

食物中钙的测定方法

一、原子吸收光谱分光光度计法

1.原理

每种元素的原子能够吸收其特定波长的光能，而吸收的能量值与该光路中该元素的原子数目成正比。用特定波长的光照射这些原子，测量该波长的光被吸收的程度，用标准溶液制成校正曲线。根据被吸收的光量求出被测元素的含量。

2.适用范围

依据中华人民共和国国家标准，钙：GB12396-90。适用于所有食品及保健品中元素含量的测定，其元素含量在 1mg/kg 浓度以上。

3.仪器

原子吸收光谱分光光度计

4.试剂

(1) 硝酸 (GB) 高氯酸 (GB)

(2) 混合酸消化液：硝酸+高氯酸 按 4: 1 混合

(3) 0.01mol/L 8-羟基喹啉溶液：

A. 配制 1mol 盐酸 (GB) 溶液

B. 称 1 克 8-羟基喹啉,用 1mol 盐酸定溶至 10mL

C. 将上述溶液倒入容量瓶,定溶至 1000mL。

(4) 1%镧溶液：称量 11.725 克 La₂O₃ (纯度为 99.99%)，加 25mL 盐酸 (GB)，使之溶解，用去离子水定溶至 1000mL，即成。

(5) 去离子水：(K Ω) 80 万以上。

(6) 国家标准物质研究中心提供的标准贮备液：钙标准溶液，标准液浓度均为 1000 μ g/mL

(7) 标准质控物：国家标准物质研究中心提供的猪肝粉，室温干燥保存。

(8) 标准储备液配制：吸取以上钙标准溶液 0.25mL,移入 10 mL 容量瓶中,然后用稀释用溶液(镧或 8-羟基喹啉)定容至 10 mL。标准溶液须放聚乙烯瓶内，4℃冰箱保存

5.操作步骤

5.1 样品制备：每种样品采集的总重量不得少于 1.5Kg，样品须打碎混匀后再称重。鲜样（如：蔬菜、水果、鲜鱼等）应先用清水冲洗干净后，再用去离子水充分洗净，凉干后打碎称重。所有样品应放在塑料瓶或玻璃瓶中 4℃或室温保存。

5.2 样品消化：准确称取样品干样(0.3-0.7g 左右),湿样(1.0g 左右),饮料等其他液体样品 (1.0-2.0g 左右),然后将其放入 50mL 消化管中,加混酸 15mL 左右,过夜。次日,将消化管放入消化炉中,消化开始时可将温度调低(约 130℃左右),然后逐步将温度调高(最终调至 200℃左右)进行消化,一直消化到样品冒白烟并使之变成无色或黄绿色为止。若样品未消化好可再加几毫升混酸,直到消化完全。消化完后,待凉,再加 5mL 去离子水,继续加热,直到消化管中的液体约剩 2mL 左右,取下,放凉,然后转移至 10mL 试管中,再用去离子水冲洗消化管 2-3 次,并最终定溶至 10mL。

样品进行消化时,应同时进行空白消化。

5.3 测定：将标准储备液配置成不同浓度系列的标准稀释液,以备上机使用。

不同浓度系列标准稀释液的配制

上海洪纪仪器设备有限公司

元素	储备液浓度 $\mu\text{g/mL}$	吸取量 mL	稀释体积 mL	标准系列浓度 $\mu\text{g/mL}$	稀释用溶液
Ca	25	1.0	25	1.0	1%镧溶液 或 8-羟基喹啉溶液
		3.0		3.0	
		5.0		5.0	

实验条件：测定钙的波长为 422.7nm 仪器狭缝为 0.5nm，灯位置、及电流等均按仪器使用说明调制至最佳状态，然后点火准备测定，首先，以各标准系列绘制标准曲线，然后逐一测定空白及样品，样品及空白均应先用 8-羟基喹啉或 1%镧溶液稀释后上机测定。

6. 计算

根据仪器测定出的数据，代入公式进行计算。

$$(c-c_0) \times V \times f \times 100$$

$$X \text{ (mg/100g)} = \frac{\text{-----}}{m \times 1000}$$

式中：

c----测定样品中元素的浓度 mg/L

c₀---空白值

V----样品定溶体积 mL

f----稀释倍数

m----取样量 g（固体重量为 g，液体为 mL）

钙的最低检出限为 0.1 $\mu\text{g/mL}$

7. 注意事项

样品处理要防止污染，所用器皿均应使用塑料或玻璃制品，使用的试管器皿均应在使用前泡酸，并用去离子水冲洗干净，干燥后使用。样品消化时 注意酸不要烧干，以免发生危险。

二、 滴定法（EDTA 法）

1 原理

钙与氨羧络合剂能定量地形成金属络合物，其稳定性较钙与指示剂所形成的络合物为强。在适当的 pH 值范围内，以氨羧络合剂 EDTA 滴定，在达到定量点时，EDTA 就自指示剂络合物中夺取钙离子，使溶液呈现游离指示剂的颜色（终点）。根据 EDTA 络合剂用量，可计算钙的含量。

2. 仪器

(1) 微量滴定管（1-2mL）

(2) 碱式滴定管（50mL）

(3) 刻度吸管（0.5-1mL）

(4) 试管

上海洪纪仪器设备有限公司

3. 试剂

- (1) 硝酸 (GB) 高氯酸 (GB)
- (2) 混合酸消化液: 硝酸+高氯酸 按 4: 1 混合
- (3) 25mol/L 氢氧化钾溶液: 称取 71.13 克氢氧化钾, 用去离子水定容至 1000mL
- (4) 1%氰化钠溶液: 称取 1.0 克氰化钠, 用去离子水定容至 100mL
- (5) 0.05 mol/L 柠檬酸钠溶液: 称取 14.7 克柠檬酸钠, 用去离子水定容至 1000mL
- (6) EDTA 溶液: 称取 4.50 克 EDTA(乙二胺四乙酸二钠), 用去离子水定容至 1000mL 使用时稀释 10 倍即可。
- (7) 钙红指示剂: 称取 0.1 克钙红指示剂, 用去离子水使其溶解并定容至 100mL, 此指示剂在 4℃冰箱中可保存 1 个月。
- (8) 去离子水: (K Ω) 80 万以上

以上试剂均需使用优级纯试剂, 并放 4℃保存

- (9) 氨羧络合剂为乙二胺四乙酸的二钠盐
- (10) 国家标准物质研究中心: 钙标准溶液浓度为 1000 μ g/mL
- (11) 钙标准储备液配制: 取 10mL 标准溶液, 移入 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容至 100mL

4. 操作步骤

(1) 标定 EDTA 浓度: 取 0.5mL 钙标准储备液, 用 EDTA 溶液滴定, 标定其 EDTA 的浓度, 根据滴定结果计算出每毫升 EDTA 相当于钙的毫克数, 即滴定度 T

(2) 样品及空白滴定: 吸取 0.1mL 样品消化液及空白液于试管中, 加 1 滴氰化钠溶液和 0.1mL 柠檬酸钠溶液, 用滴定管加 1.5mL 氢氧化钾溶液, 再加 3 滴钙红指示剂, 立即以稀释 10 倍的 EDTA 溶液滴定, 直到指示剂由紫变蓝为止。

5. 计算:

$$X \text{ (mg/100g)} = \frac{T \times (V - V_0) \times f \times 100}{m}$$

式中: T---EDTA 滴定度 mg/mL

V---滴定样品时所用 EDTA 量 mL

V₀---滴定空白时所用 EDTA 量 mL

v---样品定溶体积 mL

f---稀释倍数

m---取样量 g (固体重量为 g, 液体为 mL)

本方法的检测范围为: 5-50 μ g

6. 注意事项

样品处理要防止污染, 所用器皿均应使用塑料或玻璃制品, 使用的试管器皿均应在使用前泡酸, 并用去离子水冲洗干净, 干燥后使用。样品消化时 注意酸不要烧干, 以免发生危险。加指示剂后, 不要等太久, 最好加后立即。加氰化钠和柠檬酸钠目的是除去其他离子的干扰。滴定时的 pH 为 12~24。