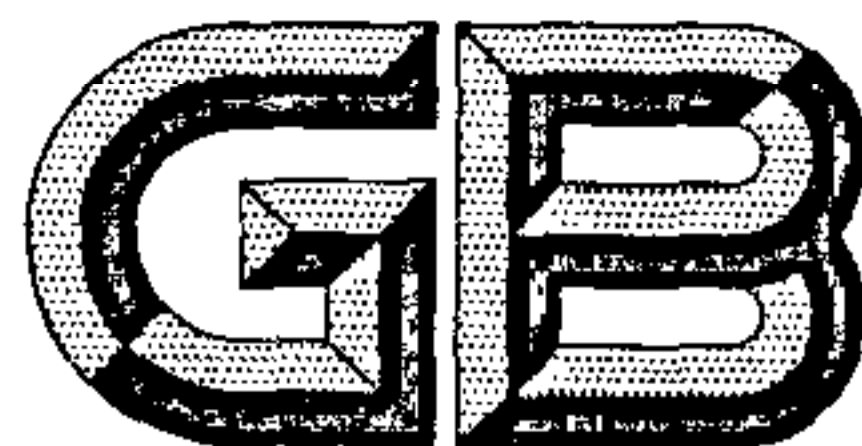


ICS 67.040
C 53



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.92—2003
代替 GB/T 12398—1990

食品中钙的测定

Determination of calcium in foods

2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

655

前 言

本标准原子吸收分光光度法对应于 ISO 6490/2《动物饲料——钙含量测定——原子吸收分光光度法》(1983 年英文版)。本标准原子吸收分光光度法与 ISO 6490/2 的一致性程度为非等效。

本标准滴定法对应于 CAC/RM 38—1970《水果与果冻中钙的测定——EDTA 滴定法》(1970 年英文版)。本标准滴定法与 CAC/RM 38 的一致性程度为非等效。

本标准代替 GB/T 12398—1990《食物中钙的测定方法》。

本标准与 GB/T 12398—1990 相比主要修改如下：

——修改了标准的中文名称，标准中文名称改为《食品中钙的测定》；

——按 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》对原标准的结构进行了修改。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准由中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所负责起草。

本标准主要起草人：周兴汉、门建华、王光亚。

原标准于 1990 年首次发布，本次为第一次修订。

食品中钙的测定

1 范围

本标准规定了用原子吸收分光光度法和滴定法测定食品中的钙。

本标准适用于各种食品中钙的测定。

本标准原子吸收分光光度法检出限为 $0.1 \mu\text{g}$, 线性范围为 $0.5 \mu\text{g} \sim 2.5 \mu\text{g}$; 滴定法线性范围为 $5 \mu\text{g} \sim 50 \mu\text{g}$ 。

原子吸收分光光度法

2 原理

试样经湿消化后, 导入原子吸收分光光度计中, 经火焰原子化后, 吸收 422.7 nm 的共振线, 其吸收量与含量成正比, 与标准系列比较定量。

3 试剂

3.1 盐酸。

3.2 硝酸。

3.2 高氯酸。

3.4 混合酸消化液: 硝酸+高氯酸=4+1。

3.5 0.5 mol/L 硝酸溶液: 量取 32 mL 硝酸, 加去离子水并稀释至 1000 mL 。

3.6 20 g/L 氧化镧溶液: 称取 23.45 g 氧化镧(纯度大于 99.99%), 现用少量水湿润再加 75 mL 盐酸于 1000 mL 容量瓶中, 加去离子水稀释至刻度。

3.7 钙标准储备溶液: 准确称取 1.2486 g 碳酸钙(纯度大于 99.99%), 加 50 mL 去离子水, 加盐酸溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 加 20 g/L 氧化镧溶液稀释至刻度。贮存于聚乙烯瓶内, 4°C 保存。此溶液每毫升相当于 $500 \mu\text{g}$ 钙。

3.8 钙标准使用液: 钙标准使用液的配制见表 1。钙标准使用液配制后, 贮存于聚乙烯瓶内, 4°C 保存。

表 1 钙标准使用液配制

元素	标准储备溶液浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)	吸取储备标准溶液量/ mL	稀释体积(容量瓶)/ mL	标准使用液浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)	稀释溶液
钙	500	5.0	100	25	20 g/L 氧化镧溶液

4 仪器与设备

所用玻璃仪器均以硫酸-重铬酸钾洗液浸泡数小时, 再用洗衣粉充分洗刷, 后用水反复冲洗, 最后用去离子水冲洗晒干或烘干, 方可使用。

4.1 实验室常用设备。

4.2 原子吸收分光光度计。

5 分析步骤

5.1 试样处理

5.1.1 试样制备

微量元素分析的试样制备过程中应特别注意防止各种污染。所用设备如电磨、绞肉机、匀浆器、打碎机等必须是不锈钢制品。所用容器必须使用玻璃或聚乙烯制品,做钙测定的试样不得用石磨研碎。鲜样(如蔬菜、水果、鲜鱼、鲜肉等)先用自来水冲洗干净后,要用去离子水充分洗净。干粉类试样(如面粉、奶粉等)取样后立即装容器密封保存,防止空气中的灰尘和水分污染。

5.1.2 试样消化

精确称取均匀干试样 0.5 g~1.5 g(湿样 2.0 g~4.0 g,饮料等液体试样 5.0 g~10.0 g)于 250 mL 高型烧杯,加混合酸消化液 20 mL~30 mL,上盖表面皿。置于电热板或沙浴上加热消化。如未消化好而酸液过少时,再补加几毫升混合酸消化液,继续加热消化,直至无色透明为止。加几毫升水,加热以除去多余的硝酸。待烧杯中液体接近 2 mL~3 mL 时,取下冷却。用 20 g/L 氧化镧溶液洗并转移于 10 mL 刻度试管中,并定容至刻度。

取与消化试样相同量的混合酸消化液,按上述操作做试剂空白试验测定。

5.2 测定

将钙标准使用液分别配制不同浓度系列的标准稀释液,见表 2,测定操作参数见表 3。

表 2 不同浓度系列标准稀释液的配制方法

元素	使用液浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)	吸取使用液量/ mL	稀释体积/ mL	标准系列浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)	稀释溶液
钙	25	1	50	0.5	20 g/L 氧化镧溶液
		2		1	
		3		1.5	
		4		2	
		6		3	

表 3 测定操作参数

元素	波长/nm	光源	火焰	标准系列浓度范围/($\mu\text{g/mL}$)	稀释溶液
钙	422.7	可见光	空气-乙炔	0.5~3.0	20 g/L 氧化镧溶液

其他实验条件:仪器狭缝、空气及乙炔的流量、灯头高度、元素灯电流等均使用的仪器说明调至最佳状态。

将消化好的试样液、试剂空白液和钙元素的标准浓度系列分别导入火焰进行测定。

6 结果计算

见式(1)。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V \times f \times 100}{m \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X——试样中元素的含量,单位为毫克每百克(mg/100 g);
- c_1 ——测定用试样液中元素的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- c_0 ——试剂空白液中元素的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V——试样定容体积,单位为毫升(mL);

f ——稀释倍数；

m ——试样质量，单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

滴定法(EDTA法)

8 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，在达到当量点时，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。

9 试剂

9.1 1.25 mol/L 氢氧化钾溶液：精确称取70.13 g 氢氧化钾，用水稀释至1 000 mL。

9.2 10 g/L 氰化钠溶液：称取1.0 g 氰化钠，用水稀释至100 mL。

9.3 0.05 mol/L 柠檬酸钠溶液：称取14.7 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，用水稀释至1 000 mL。

9.4 混合酸消化液：硝酸+高氯酸=4+1。

9.5 EDTA溶液：准确称取4.50 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠)，用水稀释至1 000 mL，贮存于聚乙烯瓶中，4℃保存。使用时稀释10倍即可。

9.6 钙标准溶液：准确称取0.124 8 g 碳酸钙(纯度大于99.99%，105℃~110℃烘干2 h)，加20 mL水及3 mL 0.5 mol/L 盐酸溶解，移入500 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，贮存于聚乙烯瓶中，4℃保存。此溶液每毫升相当于100 μg 钙。

9.7 钙红指示剂：称取0.1 g 钙红指示剂($\text{C}_{21}\text{O}_7\text{N}_2\text{SH}_{14}$)，用水稀释至100 mL，溶解后即可使用。贮存于冰箱中可保持一个半月以上。

10 仪器

所有玻璃仪器均以硫酸-重铬酸钾洗液浸泡数小时，再用洗衣粉洗刷，后用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗晒干或烘干，方可使用。

10.1 实验室常用玻璃仪器：

10.1.1 高型烧杯(250 mL)。

10.1.2 微量滴定管(1 mL或2 mL)。

10.1.3 碱式滴定管(50 mL)。

10.1.4 刻度吸管(0.5 mL~1 mL)。

10.2 电热板：1 000 W~3 000 W。

11 分析步骤

11.1 试样处理

同原子吸收分光光度法。

11.2 测定

11.2.1 标定EDTA浓度

吸取0.5 mL 钙标准溶液，以EDTA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)。

11.2.2 试样及空白滴定

分别吸取 0.1 mL~0.5 mL(根据钙的含量而定)试样消化液及空白于试管中,加 1 滴氰化钠溶液和 0.1 mL 柠檬酸钠溶液,用滴定管加 1.5 mL 1.25 mol/L 氢氧化钾溶液,加 3 滴钙红指示剂,立即以稀释 10 倍 EDTA 溶液滴定,至指示剂由紫红色变蓝为止。

12 结果计算

见式(2)。

$$X = \frac{T \times (V - V_0) \times f \times 100}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X ——试样中钙含量,单位为毫克每百克(mg/100 g);

T ——EDTA 滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——滴定试样时所用 EDTA 量,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白时所用 EDTA 量,单位为毫升(mL);

f ——试样稀释倍数;

m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过 10%。
