

文章编号:1673-1689(2008)05-0091-04

## 不同前处理方法测定啤酒中钠、钾、钙和镁含量的比较研究

李鹏飞<sup>1,2</sup>, 李小莉<sup>1,2</sup>, 李崎<sup>\*1,2</sup>, 顾国贤<sup>1,2</sup>

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 分别采用干法消化法、湿法消化法和微波消解法 3 种不同的处理方法处理啤酒样品, 测定其中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  4 种主要无机离子含量。结果表明: 3 种样品处理方法在测定啤酒中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  时, 相对标准偏差均在 6% 以内。其中微波消解较干法消化和湿法消化均有更好的精密度和准确度, 并且具有快速、简便、节省试剂、消解完全、空白值低、污染少等特点。但是各处理方法之间差异不显著 ( $P > 0.05$ ), 不同消化方法的样品前处理对啤酒中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的测定影响较小。为样品预处理方法的选择提供了参考数据, 也为进一步研究啤酒中无机离子的含量打下了基础。

**关键词:** 干法消化; 湿法消化; 微波消解; 啤酒

中图分类号: TS 262.5

文献标识码: A

## A Comparative Study on Determination of $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Mg}^{2+}$ in Beer by Different Pre-treatment Methods

LI Peng-fei<sup>1,2</sup>, LI Xiao-li<sup>1,2</sup>, LI Qi<sup>\*1,2</sup>, GU Guo-xian<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Three kinds of methods, which were dry digestion, hydrodigestion and microwave-assisted digestion, were applied to digest beer for analyzing  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . The results showed that the tested RSD of the samples was less than 6%. The precision and accuracy of microwave-assisted digestion was better than that of dry digestion and hydrodigestion. The method was a simple, rapid, reagent-saving, complete, low blank value method compared to the dry digestion and hydrodigestion. However, there was not prominent difference among three methods ( $P > 0.05$ ). The results with different digestive methods among different brand beers were little changed. The results presented here provided as the reference data for the further studies.

**Key words:** Dry digestion; hydrodigestion; microwave-assisted digestion; Beer

收稿日期: 2008-07-07.

基金项目: 国家“十一五”重大科技支撑专项(2007BAK+36B01).

作者简介: 李鹏飞(1983-), 男, 河南许昌人, 发酵工程硕士研究生.

\* 通讯作者: 李崎(1971-), 女, 上海人, 工学博士, 教授. 主要从事酿酒工程研究. Email: liqi@jiangnan.edu.cn

啤酒中含有多种人体必需的无机离子,如钠、钾、钙和镁等等,同时这些无机离子也是啤酒中的风味物质,适量无机离子的存在会赋予啤酒以醇厚感,使啤酒口感较为柔和<sup>[1]</sup>。啤酒中的无机离子主要来自于原料,包括大麦和米等原辅料以及酿造用水,在啤酒生产过程如制麦、糖化、发酵及清洗时易于带入啤酒,对产品质量产生明显影响,而如果加以控制和利用,则对成品啤酒质量将产生重要的作用。因此,啤酒中无机离子的检测是必须的。

火焰原子吸收光谱法(FAAS)因具有较好的灵敏度、精确度和选择性等优点而成为目前测定无机离子的最有效的技术之一。传统用法是啤酒直接进样,该方法虽然简单快捷,但测定结果容易受啤酒中的糖含量与测量温度的影响<sup>[3]</sup>。因为糖的含量太高,难于气化彻底,容易在气化室中大量沉积,进一步影响气化的效果,严重时还可能引起气化室火焰熄灭,通过影响含糖啤酒的温度,从而影响粘度,使测定结果失真。因此,不少学者提出了各种啤酒的预处理方法<sup>[4-5]</sup>,如干法消化法和湿法消化法,这两种都是较为常见的样品处理方法。近几年,微波消解技术得到了较快的发展<sup>[6-7]</sup>,应用微波消解法来处理样品也日益成为样品处理方法之一,它具有省试剂、空白低,可防止易挥发组分的损失等特点。本文探讨了应用不同的样品前处理手段结合FAAS测定啤酒中常见的金属离子的方法,为样品预处理方法的选择提供了重要的参考。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

SpectrAA 220 型火焰原子吸收分光光度计(美国 Varian 公司制);Na、K、Ca 和 Mg 空心阴极灯(威格拉斯有限公司制);MARS 微波消解仪(美国 CEM 公司制),附 RTP2300 Plus 温控;SX-4-10 型马弗炉(上海洪纪设备仪器公司制)。

钠、钾、钙和镁标准液:质量浓度均为 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的国家标准溶液(国家化学试剂质检中心提供),测定前再从中配制标准系列工作液。

氯化锶、氧化镧、硝酸、高氯酸和过氧化氢均为分析纯;市购啤酒样品;实验过程中所有的水均为超纯水。

### 1.2 仪器工作参数选择

采用火焰原子吸收光谱法测定钠、钾、钙和镁,其测试条件见表 1。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 干法消化 准确吸取除气后的啤酒样品 2

mL 置于 50 mL 的经(1:1 质量比) $\text{HNO}_3$  浸泡 48 h 的瓷坩埚中,将坩埚放在控温电炉上进行低温炭化,直至冒烟至尽。若发现炭化不完全,可沿坩埚壁滴加几滴浓  $\text{HNO}_3$  帮助炭化。将炭化好的样品放入马弗炉中,550  $^\circ\text{C}$  保持 6 h,使样品完全灰化。冷却后,先用 1 mL(1:1 质量比) $\text{HNO}_3$  溶解,移入 50 mL 容量瓶中并定容。同时做好样品空白。

表 1 仪器的工作条件

Tab. 1 Operating conditions of FAAS

离子种类	波长 $\lambda/\text{nm}$	灯电流 强度/ mA	光谱 宽度/ nm	乙炔 流量/ (L/min)	空气 流量/ (L/min)	测量 时间/ s
Na	589.0	2.0	0.2	1.0	5.0	2.0
K	766.5	1.0	0.5	1.0	5.0	2.0
Ca	422.7	1.0	0.5	1.0	5.0	2.0
Mg	285.2	2.0	0.5	1.0	5.0	2.0

1.3.2 湿法消化 准确吸取除气后的啤酒样品 2 mL 置于玻璃消化仪中,加入浓硝酸和高氯酸按体积比 4:1 组成的混合酸 20 mL,放置过夜后,加热保持微沸回流消化 40 min,然后撤去回流装置,蒸发直至冒白烟,消化液呈无色透明或略带黄色,同时注意避免炭化,冷却后用超纯水溶解并定容到 50 mL 容量瓶中。同时做好样品空白。

1.3.3 微波消解 准确量取除气后啤酒样品 2 mL 置于聚四氟乙烯消解罐中,加浓  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  按体积比 5:1 组成的混合酸 4 mL,轻微振荡混匀,静置 5 min 后加入 5 mL 水,然后放入微波消解仪中按表 2 中的升温程序进行消解。消解完毕后冷却至室温,取出内罐将消解液转移并定容到 50 mL 容量瓶中,溶液呈澄清淡黄色。同时做好样品空白。

表 2 微波消解温控程序

Tab. 2 Degree control for microwave digestion

阶段	功率/ W	升温 时间/min	温度/ $^\circ\text{C}$	保温 时间/min
1	600	5	100	3
2	600	5	150	5
3	600	5	170	5

1.3.4 配制系列标准溶液 为准确定量,测定钠和钾时需加入氯化锶溶液作为释放剂,测定钙和镁时加入氧化镧溶液作为释放剂,具体配置方法如下:

用移液管分别吸取含有  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  离子的混合标准溶液(质量浓度均为 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 0.00, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00 mL 置于 25 mL 的容量瓶中,用 1.00 g/L 的氯化锶和质量分数 1% 的  $\text{HNO}_3$  作为溶剂定容并作为测量时的空白液。此标准系列溶液中含 4 种离子的质量浓度分别为 0.50, 1.00, 2.00,

4.00  $\mu\text{g/mL}$ 。钙镁标准溶液的配制方法同上,只需换用 1.50 g/L 的氧化镧和质量分数 1% 的  $\text{HNO}_3$  作为溶剂定容,并作为测量时的空白液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解液的选择

为了选取较佳的消解试剂,实验中分别考察了  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  (体积比 5:1) 以及  $\text{HNO}_3$  与  $\text{HClO}_4$  (体积比 5:1) 3 种消解液的效果。结果表明:其他条件相同时,按设定温控程序完成后,以  $\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  (体积比 5:1) 作为消解液的效果较好,溶液较为清澈透明,而其他两种消解液所对应的溶液略显浑浊。所以选择  $\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  (体积比 5:1) 作为消解试剂。

### 2.2 微波消解液添加量的选择

在其他条件相同的情况下,在 4 个高压罐中分别加入 2.00, 4.00, 6.00 和 8.00 mL 的  $\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  (体积比 5:1) 消解液,实验发现当消解液添加量在 4 mL 以上时,罐中的样品液澄清,显示已消解彻底。因此本实验选择添加 4 mL  $\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  (体积比 5:1) 消解液。

### 2.3 工作曲线的绘制和检出限

按照上述仪器工作条件分别测定空白、标准系列工作溶液和样品溶液。以吸光度  $A$  对质量浓度  $C$  ( $\mu\text{g/mL}$ ) 作一元线性回归。另外,对空白溶液连续测定 15 次,分别记录每种离子在各自波长下积

分 5 s 的吸光值,计算其检测限,结果如表 3 所示。

表 3 线性回归方程和检出限

Tab. 3 Linear regression equation and detection limits

离子种类	线性回归方程	相关系数 $R^2$	检出限/ ( $\mu\text{g/mL}$ )
Na	$A = 0.774C - 0.0100$	0.9998	0.0018
K	$A = 1.3860C + 0.0033$	1.0000	0.0024
Ca	$A = 0.0236C + 0.0009$	0.9999	0.0030
Mg	$A = 0.8179C + 0.0302$	0.9998	0.0029

### 2.4 精密度实验

准确移除除气后样品 2 mL,采用 3 种前处理方法处理样品,分别平行 7 次测定啤酒中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量,测定结果见表 4。

由表 4 可以得出,以上 3 种样品处理方法均有较好的测定精密度,相对标准偏差均在 6% 以内,而结果的准确度因所采用消解方法而有所不同。其中,微波消解的精密度明显好于干法消化和湿法消化,原因可能是微波消解处理样品时,整个体系是密封的,外界环境对其影响比较小。而湿法消化在处理样品时,需要用较多的混合酸,即引入体系中的误差相应较大,因此,对应样品结果精密度相对略差。

### 2.5 准确度实验

准确移取 2.4 中所述除气后的样品 2 mL,进行 3 种方法的加标回收率实验,样品平行测定 6 次,测定结果见表 5。

表 4 三种消化方法的样品测定结果

Tab. 4 The results of samples digested by three kinds of methods

消化方式	Na		K		Ca		Mg	
	平均值/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	RSD/ %						
干法消化	97.04	2.47	107.24	3.02	14.07	2.14	53.58	2.64
湿法消化	101.23	5.62	114.39	4.83	15.36	2.75	54.17	3.47
微波消解	98.68	2.01	110.73	1.94	13.88	1.67	56.22	2.09

表 5 三种消化方法的回收率比较

Tab. 5 Comparison of recoveries from three kinds of methods

消化方式	本底值/( $\mu\text{g/mL}$ )				添加量/( $\mu\text{g/mL}$ )				回收率/%			
	Na	K	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg
干法消化	97.04	107.24	14.07	53.58					92.57	93.77	93.62	104.26
湿法消化	101.23	114.39	15.36	54.17	80.00	90.00	15.00	50.00	105.29	92.83	107.94	95.77
微波消解	98.68	110.73	13.88	55.22					96.44	102.48	100.75	98.63

由表 5 可知,采用干法消化、湿法消化和微波消解 3 种不同样品前处理方法测定  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的加标回收率均在 92.57%~107.94% 之间,测定值在标准值的不确定度允许范围内;其中微波消解对应的加标回收率为 96.44%~102.48%

之间,较其他两种处理方法有较高的准确度。

### 2.6 不同前处理方法测定不同啤酒样品结果的比较

选择 3 种不同品牌的市售啤酒,分别按上述 3 种实验方法进行操作,每个样品平行测定 6 次,取平均值,其测定结果见表 6。

表6 不同消化方式处理测定不同品牌啤酒中离子含量的结果

Tab. 6 Determination results with different digestive methods in different brand beers

μg/mL

消化 方式	1#				2#				3#			
	Na	K	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg
干法消化	87.78	102.78	14.85	57.32	85.90	88.15	11.10	49.93	130.40	96.53	13.20	67.93
湿法消化	114.85	123.45	15.25	57.85	109.23	102.20	12.88	50.78	159.85	138.45	14.30	68.90
微波消解	98.90	118.43	13.32	59.74	94.15	97.18	10.85	51.14	148.40	124.67	12.96	69.37

由表6中数据可以看出,3种样品前处理方法处理同一啤酒样品测得的结果相近,对于Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>和Ca<sup>2+</sup>,湿法消化样品处理方法对应的结果较其他两种样品处理方法测定结果均略微偏高。而Mg<sup>2+</sup>则是微波消解处理方法对应的测定结果稍高,但是经检验各处理方法之间差异不显著(P>0.05)。这表明对于不同品牌的啤酒样品,测定Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>含量,采用哪种消化方法对样品的测定结果影响不大。另外,所测4种离子中的Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>,在啤酒中含量相对较为丰富,所以适度饮用啤酒可以补充身体中的常量元素。

### 3 结 语

干灰化法的特点是操作相对简单,适合于大批量的样品分析,并且炭化时需用酸的量较少,灰化过程产生污染小。但是在炭化处理和550℃下灰化处理所需时间太长,并且高温容易造成部分挥发元素损失,例如Hg、As和Se等。

湿法消化的特点是消解用仪器设备简单,不易

损失金属元素,所需时间也短,处理方法简单。但缺点是在处理过程中需使用大量的混合酸,产生大量的酸雾,对环境污染大,且易产生爆沸,因此试剂空白值偏高,较容易引起误差,精密度相对略低。

微波消解是近几年发展较快的技术之一,其特点是:第一,样品消解完全。由于样品处理过程是在一个密闭容器内,加入较为合适量的混合酸,并控制微波加热时间,这可使在无污染和无损失的情况下达到完全分解。第二,节省时间。由于样品和酸的反应是在瞬间吸收微波辐射能量后即产生的,消除了热量传导过程中能量的损失,因而样品分解所需时间比其他两种方法大大减少。第三,简单无污染。只需把所测样品及酸加入消解罐中,设定好微波消解的条件即可进行样品处理;另外,由于消解过程在封闭容器里进行,因此不会发生酸雾对环境的污染,同时具有省试剂、空白低,可防止易挥发组分的损失。因此,微波消解是目前样品前处理较先进和较理想的方法,值得大力提倡和推广。

### 参考文献(References):

- [1] 管敦仪. 啤酒工业手册[M]. 修订版. 北京: 轻工业出版社, 1998: 143-146.
- [2] 李兴革. 浅淡水中无机离子对啤酒酿造的影响[J]. 酿酒, 1999, 134(5): 51-52.  
LI Xing-ge. Effect of inorganic ions to beer brewing[J]. *Liquor Making*, 1999, 134(5): 51-52.
- [3] 柳治敏, 李进, 李明训. 原子吸收分光光度计测铁过程中的有关问题[J]. 酿酒科技, 2002, 113(5): 72-731.  
LIU Zhi-min, LI Jin, ZHANG Ming-xun. Discussion on the problems in the determination of iron ions by atomic absorption spectrophotometer method[J]. *Liquor-making Science & Technology*, 2002, 113(5): 72-731. (in Chinese)
- [4] Matusiewicz H, Kopras M. Methods for improving the sensitivity in atom trapping flame atomic absorption spectrometry: analytical scheme for the direct determination of trace elements in beer[J]. *J Anal At Spectrom*, 1997(12):1287-1291.
- [5] 焦更生, 党民团, 刘秉智. 微波消解-原子吸收法测定啤酒中的微量铝[J]. 分析实验室, 2008, 27(4): 33-35.  
JIAO Geng-sheng, DANG Min-tuan, LIU Bing-zhi. Determination of aluminium in beer by microwave digest-atomic absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27(4): 33-35. (in Chinese)
- [6] 范华均, 李攻科, 栾伟, 等. 微波溶样-石墨炉原子吸收光谱法测定大蒜中的镉铬铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(9): 1123.  
FAN Hua-jun, LI Gong-ke, LUAN Wei. Determination of cadmium, chromium and lead in lycoris radiata with microwave digestion technique by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(9): 1123. (in Chinese)
- [7] 李仕辉, 郭金波. 微波消解技术与应用[J]. 科技资讯, 2007, 33: 227.  
LI Shi-hui, GUO Jin-bo. The microwave-assisted digestion technology and application[J]. *Science & Technology Information*, 2007, 33: 227. (in Chinese)

(责任编辑:秦和平)