

原子吸收光谱法检测市售功能饮料中锌钠钾离子含量 ——推荐一个仪器分析基础型设计实验

鹿成龙, 赵子菡, 王国安, 路庆明, 张斌*, 徐晓文*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 功能饮料是一类具有保健作用的饮品, 通过调整饮料中天然营养素的成分和含量, 以适应某些特殊人群的营养需求。饮料中成分含量是否达标直接关系到民众的健康生活, 也是国家食品质量监测工作的重要一环。基于山东大学化学与化工学院仪器分析实验课程, 学生自主设计实验方案, 教师审阅指导监督, 联系密切关乎健康的实际问题强化和拓展了实验学习的意义和应用价值——借助原子吸收光谱法对市售功能饮料中锌钠钾离子含量进行检测, 并与包装上标明的参考离子含量对比, 鉴定其是否存在食品质量问题。本实验能充分发挥学生主观能动性, 让学生在实践中加强理论知识学习、提高实操能力、深化对原子吸收光谱法的理解和应用。该实验充分体现了理论源于实践、理论指导实践, 灵活运用课程中掌握的知识解决实际问题, 使学生切身体会到化学与生活密切联系。

关键词: 仪器分析; 设计实验; 原子吸收; 功能饮料; 离子含量

中图分类号: G64; O6

Determination of Zinc/Sodium/Potassium Ion Contents in Commercial Energy Drinks Using Atomic Absorption Spectrometry: Basic Design Experiment for Instrumental Analysis

Chenglong Lu, Zihan Zhao, Guoan Wang, Qingming Lu, Bin Zhang*, Xiaowen Xu*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: Energy drinks produce various health effects. Adjusting the composition and content of the natural nutrients in drinks can enable them to meet the nutritional needs of special groups of people. The quality of ingredients in beverages is directly related to the health of the people that consume them, and it is also an important part of the national food quality monitoring work. Based on the instrumental analysis experimental course of the School of Chemistry and Chemical Engineering of Shandong University, students independently designed experimental plans while teachers reviewed, guided, and supervised them. Their plans, which were closely associated with practical problems related to health, aimed to strengthen and expand the significance and application value of experimental learning. With the help of atomic absorption spectroscopy, they determined the zinc/sodium/potassium ion contents in commercially available energy drinks. The determined contents were tested and compared with the reference content marked on the package to determine whether there was any food quality problem with the drinks. The experiment conducted by the students completely supported their subjective initiative, enabling them to strengthen their theoretical knowledge learning, improve their practical ability, and deepen their understanding and application of atomic absorption spectroscopy in practice. This experiment fully reflected that theory and practice informed each other and allowed students to flexibly exploit the knowledge they gained in the course to solve practical problems, enabling them to intimately experience the close connection between life and chemistry.

收稿: 2023-04-07; 录用: 2023-04-28; 网络发表: 2023-05-18

*通讯作者, Emails: binzhang68@sdu.edu.cn (张斌); xuxw@sdu.edu.cn (徐晓文)

基金资助: 山东大学教育教学改革研究项目(2021Y234); “基础学科拔尖学生培养计划”研究课题(20180212)

Key Words: Instrumental analysis; Design experiment; Atomic Absorption Spectrometry; Energy drinks; Ion contents

仪器分析课程涉及化学、物理、数学、计算机等多门学科,是高等学校化学化工、环境、材料、医药、生命科学等专业必修的重要基础课程之一,因其应用性强、覆盖面广而越来越受到高校师生的重视。仪器分析实验是把仪器分析理论过渡到实践的桥梁,是仪器分析课程中重要的实践性教学环节,实验课程质量的高低直接影响该课程的学习效果^[1]。因此高质量仪器分析实验课程的开展对于学生仪器分析理论知识的掌握及其应用具有十分重要的作用。通过实验,学生不仅能够了解仪器构造、进行仪器测试操作,还可以将仪器分析课上所学到的理论知识同具体的实践相结合,巩固所学的理论知识,加深对知识的理解^[2]。

在仪器分析实验课程中,设计实验是基于仪器特点和功能,让学生自主拟定题目、内容、分析对象及表征方法的实验环节,目的是充分发挥学生主观能动性,培养学生灵活运用所学知识自主设计实验方案、解决生活中实际问题的能力,并能够在方案设计和实施过程中锻炼学生的创新能力和团队协作能力,培养学生综合设计的思维模式^[3]。同时,设计实验还能够使学生获得“学有所用”的感受,提升学生对理论课程学习的兴趣和热情,通过文献调研、方案设计、思考总结、凝练创新等让学生提前感受科研状态,从原有的“手把手教”转变为“敢于思考、敢于上手、敢于探索”的理念^[4]。在设计实验完成后,要求将实验报告仿照科研论文的形式进行整理,阐明研究背景、实验内容和主要结论,让学生初步了解科研论文的写作思路与架构,为以后的科研道路打下基础。

1 背景介绍

饮料是人们生活中不可或缺的食品之一。21世纪以来,我国经济不断发展,人民生活质量不断提高,越来越多的人开始关注健康养生。功能饮料作为一种具有保健作用的饮品日益受到人们的关注与青睐。相较于普通的饮料,功能饮料通过调节其中天然营养素的成分和含量,具有快速补充运动消耗的微量元素、为人体提供大量能量的作用^[5]。通常,这类饮料的包装上会标示出阳离子的种类和含量。然而,市售的功能饮料种类繁多,号称能补充各种人体所需微量元素和天然有机物的饮品不断涌出,其标明的阳离子含量是否真实直接关系到消费者的消费权益和身体健康。因此对功能饮料中阳离子种类和含量的鉴定与检测是值得研究和探讨的,同时也能为人们购买符合自己营养需求的功能饮品提供一定的参考意见。

基于文献调研,人体内电解质含有锌、钠、钾等多种阳离子,每种离子都具有相应功能,离子含量过高或过低都不利于身体健康^[6]。锌是人体必需的微量元素之一,在体内的总含量为2.5 g左右,人体缺锌时,会引起食欲减退、味觉和嗅觉丧失、伤口愈合缓慢等症状。钠是细胞外液的主要阳离子,其主要功能是维持体液的正常渗透压及酸碱平衡,并具有维持肌肉、神经的应激性作用^[7]。钾是细胞内液的主要阳离子,在蛋白质和糖的代谢、维持心肌和神经肌肉正常的应激性、维持酸碱平衡等方面起重要作用^[8]。人体运动过程中会产生电解质流失,且流失速度很快^[9]。功能性运动饮料中含有与人体体液相似的电解质成分,饮用后能迅速被人体吸收,从而及时补充因大量运动出汗所损失的水分和电解质(盐分),使体液恢复平衡状态。然而,市售的功能性运动饮料质量参差不齐,电解质含量不达标的饮品难以发挥理想的平衡体液的作用,甚至可能对人体健康产生较大的负面影响^[6]。通过测定饮料中锌、钠、钾离子的含量,在一定程度上能够鉴定出部分市售功能饮料是否存在质量问题,从而为人们选择安全的、高质量的保健饮品提供理论依据和指导建议。

基于仪器分析理论课程中讲述的原子吸收光谱法——一种基于待测元素的基态原子蒸气对共振吸收线吸收作用进行灵敏准确地测定金属离子含量的方法,以及仪器分析实验课程中学生对仪器结构和仪器操作的基本掌握,为使学生能灵活运用所学的理论课程知识以解决实际生产生活中的问题,本设计实验将题目布置给学生,充分发挥学生的主观能动性,让学生自主选择不同品牌的市售功能

饮料, 调研人体体液内离子类型及含量的相关文献, 设计实验方案, 通过火焰原子吸收光谱法检测市售功能饮料中的锌钠钾离子含量, 并与包装上标明的参考离子含量对比, 初步鉴别不同品牌饮品质量的优劣, 进而对功能饮料的高质量选购给出理论参考和指导意义。

2 实验目的

- (1) 学习原子吸收光谱法的基本原理, 掌握定量分析的基本依据——Lambert-Beer定律。
- (2) 了解原子吸收分光光度计的基本结构并掌握其操作方法。
- (3) 学习使用工作曲线法测定未知溶液浓度并测定功能饮料中锌、钠、钾的含量。
- (4) 了解人体体液中电解质的种类和含量, 了解各种离子对维持人体正常功能的重要作用。
- (5) 认识原子吸收光谱法在实际生产中的应用, 体会化学与生活的紧密联系。

3 实验部分

3.1 实验原理

原子吸收光谱法主要用于定量分析, 其基本依据是: 将一束特定波长的光照射到待测原子的基态原子蒸气中, 原子蒸气对这一波长的光产生吸收, 未被吸收的光则透射过去。在一定的浓度范围内, 入射光强(I_0)、透射光强(I_t)和被测元素的浓度(c)之间符合Lambert-Beer定律:

$$I_t = I_0 \times 10^{-abc} \quad \text{或} \quad A = \lg(I_0/I_t)$$

式中, A 为原子吸收分光光度计所测吸光度, a 为被测组分对某一波长光的吸收系数, b 为光通过的火焰的长度。根据这一定量关系可以测定未知溶液中某一元素的含量。

样品溶液经雾化器(常用同心型气动雾化器, 以空气为载气)以气溶胶形式喷入雾化室与燃气及助燃气均匀混合, 然后吹进燃烧器。在雾化室中因气体扩散膨胀而使压力降低, 部分雾滴可能挥发、聚结或附着器壁后凝成大的液滴作为废液而排出, 被吹进燃烧器的只是那些较细的雾滴。样品中的分析物在火焰的作用下蒸发并转变为气态原子, 决定原子化效率的主要因素是被测元素的性质和火焰的性质。待测元素的原子化过程受共存元素的影响较小, 这是火焰原子吸收法干扰较少的重要原因之一^[10]。

本设计实验采用火焰原子吸收光谱法, 基于测定的锌、钠、钾离子标准系列溶液吸光度值绘制工作曲线, 通过测定市售功能饮料A和B稀释液的吸光度值, 在工作曲线上查找到锌、钠、钾离子的浓度, 进而由已知的溶液稀释倍数求出饮料中对应种类电解质的含量。

3.2 实验仪器与试剂

仪器: TAS-990型原子吸收分光光度计(配有锌、钠、钾空心阴极灯)(北京普析通用仪器)。

试剂: 锌粒、无水硫酸钠、氯化钾, 以上试剂均为分析纯; 硝酸溶液(分析纯的浓硝酸配成的1:1水溶液)、氯化锶溶液($0.0400 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)、功能饮料A、功能饮料B。

3.3 实验操作

3.3.1 锌含量测定

(1) 锌离子标准溶液的配制: 在分析天平上称取锌粒 0.1250 g , 在 50 mL 小烧杯中加入适量硝酸溶液溶解, 转移至 500 mL 的容量瓶中定容。取定容后的硝酸锌溶液 2.50 mL , 转移至 250 mL 的容量瓶中定容。得到浓度为 $2.500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锌离子标准溶液。

(2) 饮料A的稀释: 取样品 2.50 mL 转移至 25 mL 的容量瓶中, 定容。取稀释的样品溶液 10.00 mL 加入到 25 mL 的比色管中, 加入 1.00 mL 硝酸溶液、 1.00 mL 氯化锶溶液, 用去离子水定容。饮料A共稀释25倍。

(3) 饮料B的稀释: 取样品 2.50 mL 转移至 25 mL 的比色管中, 加入 1.00 mL 硝酸溶液、 1.00 mL 氯化锶溶液, 加去离子水定容。饮料B共稀释10倍。

(4) 锌离子工作曲线的绘制：取5支25 mL的比色管，分别加入 Zn^{2+} 标准溶液1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL。再各自加入1.00 mL硝酸溶液、1.00 mL氯化锶溶液，用去离子水定容，得到具有一定浓度梯度的锌离子标准系列溶液(表1)。在原子吸收分光光度计上测定标准系列溶液的吸光度值并绘制工作曲线。

表1 锌、钠、钾离子标准系列溶液配制

序号	$V_{\text{锌/钠/钾离子标准溶液/mL}}$	$V_{\text{硝酸/mL}}$	$V_{\text{氯化锶/mL}}$
1	1.00	1.00	1.00
2	2.00	1.00	1.00
3	3.00	1.00	1.00
4	4.00	1.00	1.00
5	5.00	1.00	1.00

(5) 饮料A和B锌含量的测定：在分光光度计上测定饮料A和B稀释液的吸光度值，并在工作曲线上查找到 Zn^{2+} 的含量，根据稀释倍数求算饮料A和B样品液中锌的含量。

3.3.2 钠含量测定

(1) 钠离子标准溶液的配制：在分析天平上称取无水硫酸钠0.3862 g，在50 mL小烧杯中加入适量去离子水溶解，转移至500 mL的容量瓶中定容。取定容后的硫酸钠溶液2.50 mL，转移至250 mL的容量瓶中定容，得到浓度为 $2.500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钠离子标准溶液。

(2) 饮料A的稀释：取样品2.50 mL转移至250 mL的容量瓶中，定容。取稀释的样品溶液1.00 mL加入到25 mL的比色管中，加入1.00 mL硝酸溶液、1.00 mL氯化锶溶液，用去离子水定容。饮料A共稀释2500倍。

(3) 饮料B的稀释：取样品2.50 mL转移至250 mL的容量瓶中，定容。取稀释的样品溶液2.00 mL加入到25 mL的比色管中，加入1.00 mL硝酸溶液、1.00 mL氯化锶溶液，用去离子水定容。饮料B共稀释1250倍。

(4) 钠离子工作曲线的绘制及饮料A和B钠含量的测定操作步骤同“3.3.1 锌含量测定”(表1)。

3.3.3 钾含量测定

(1) 钾离子标准溶液的配制：在分析天平上称取氯化钾0.2383 g，在50 mL小烧杯中加入适量去离子水溶解，转移至500 mL的容量瓶中定容。取定容后的氯化钾溶液2.50 mL，转移至250 mL的容量瓶中定容，得到浓度为 $2.500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钾离子标准溶液。

(2) 饮料A的稀释：取样品2.50 mL转移至25 mL比色管中，加入1.00 mL硝酸溶液、1.00 mL氯化锶溶液，用去离子水定容。饮料A共稀释10倍。

(3) 饮料B的稀释：取样品2.50 mL转移至250 mL的容量瓶中，定容。取稀释的样品溶液5.00 mL加入到25 mL的比色管中，加入1.00 mL硝酸溶液、1.00 mL氯化锶溶液，用去离子水定容。饮料B共稀释500倍。

(4) 钾离子工作曲线的绘制及饮料A和B钾含量的测定操作步骤同“3.3.1 锌含量测定”(表1)。

4 实验结果与讨论分析

4.1 锌、钠、钾离子工作曲线的绘制

为了绘制三种阳离子的工作曲线用于标定功能饮料中锌、钠、钾的含量，在火焰原子吸收分光光度计上分别测定具有一定浓度梯度的标准系列溶液的吸光度值，进而对所测得的数据进行线性拟合得到线性方程的数学表达式。每种离子标准系列溶液的浓度及其对应吸光度值记录请见表2。需要

说明的是,离子标准系列溶液的浓度范围及梯度是在仪器分析实验课程中优化好的,在此范围内吸光度与浓度具有较好的线性关系,所以未做浓度范围及梯度的筛选和优化实验。

表2 锌、钠、钾离子溶液浓度与吸光度分析数据

序号	Zn ²⁺ /Na ⁺ /K ⁺ 溶液浓度 $c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Zn ²⁺ 溶液 A	Na ⁺ 溶液 A	K ⁺ 溶液 A
1	0.100	0.173	0.143	0.061
2	0.200	0.236	0.195	0.113
3	0.300	0.286	0.269	0.154
4	0.400	0.344	0.311	0.202
5	0.500	0.401	0.376	0.254

根据上述表格中的数据,分别以三种阳离子标准系列溶液的吸光度值 A 为横坐标,以离子的浓度 $c(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为纵坐标绘制工作曲线(图1)。借助数据处理软件Origin对表2中的数据拟合,得到三种阳离子工作曲线的数学表达式及其相关系数 R^2 (表3)。

由表3中相关系数 R^2 的数据可知,本实验中锌、钠、钾离子浓度在 $0.100\text{--}0.500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内时,吸光度 A 与离子浓度 c 具有良好的线性关系,拟合曲线的相关系数均在0.99以上,因此工作曲线的数学表达式较为接近实际情况,可用于标定未知溶液的离子浓度。

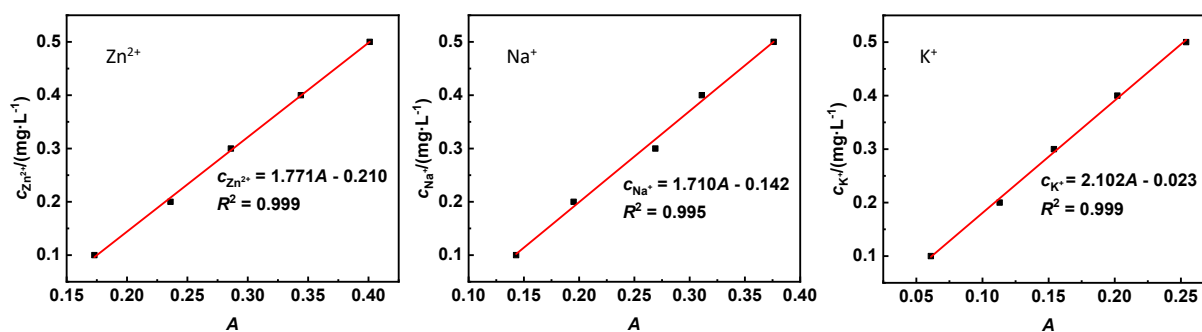


图1 锌、钠、钾离子的工作曲线

表3 锌、钠、钾离子的工作曲线及相关系数 R^2

阳离子种类	工作曲线	相关系数 R^2
Zn ²⁺	$c = 1.771A - 0.210$	0.999
Na ⁺	$c = 1.710A - 0.142$	0.995
K ⁺	$c = 2.102A - 0.023$	0.999

4.2 样品中锌、钠、钾含量的检测

基于以上三种离子标准系列溶液吸光度的测定结果,进而对功能饮料A和B稀释液进行测定,两种功能饮料各三种不同稀释倍数的稀释液吸光度值如表4所示。

将各稀释液的吸光度测定数据代入相应的离子工作曲线数学表达式可以计算其锌、钠、钾离子的浓度,通过已知的稀释倍数与稀释液中离子的浓度相乘进一步求出功能饮料A和B样品液中锌、钠、钾的含量,详细数据如表4所示。

表4 功能饮料稀释液的吸光度、浓度、稀释倍数及样品液的浓度

功能饮料	阳离子种类	稀释液A	稀释液浓度 $c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	溶液稀释倍数	样品液浓度 $c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
A	Zn^{2+}	0.235	0.206	25	5.15
	Na^{+}	0.343	0.444	2500	1110
	K^{+}	0.125	0.233	10	2.33
B	Zn^{2+}	未检出	未检出	10	未检出
	Na^{+}	0.0.214	0.223	1250	278.75
	K^{+}	0.133	0.250	500	125

4.3 结果讨论

表5展示了本实验检测的两种功能饮料外包装上标明的参考锌钠钾离子含量,通过与表4中的检出数据对比可知,两者均存在部分离子含量标明不真实的情况。对饮料A,锌的检出含量与参考含量接近,外包装标示的锌含量基本真实;钾的检出含量略高于参考含量;钠的检出含量为 $1110\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,参考含量为 $90\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,钠含量严重超标,存在较大的产品质量问题。对饮料B,锌的含量甚微无法检出,确如外包装所示饮料中不含锌;钾含量也在标明含量范围之内;钠的检出含量为 $278.75\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,参考含量为 $400\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,钠含量偏低,同样存在产品质量不达标情况。

根据以上的分析结果,本实验中检测的两种品牌的功能饮料均存在不同程度的质量问题,长期饮用该饮品非但不能起到保健作用,反而可能会对身体健康造成一定负面作用,故不建议选购。

表5 功能饮料A和B外包装标明的参考锌、钠、钾离子含量

功能饮料	锌离子含量 $c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	钠离子含量 $c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	钾离子含量 $c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
A	6	90	0
B	0	400	50–200

5 实验注意事项

- (1) 饮料A和B要进行过滤处理,以除去其中的不溶性杂质,避免堵塞原子分光光度计的毛细管。
- (2) 测定不同品牌功能饮料中的阳离子含量时,可先参考外包装标明的离子含量初步确定样品的稀释倍数,测定吸光度值,然后对稀释倍数做进一步小范围调整使其吸光度值在工作曲线的线性范围内。
- (3) 最后一次稀释的样品中要加入与标准溶液中等量的氯化锶和硝酸,避免溶液中存在的无机阴离子的干扰,同时将形成难溶物中的待测金属元素释放出以提高灵敏度。

6 实验教学组织建议

本设计实验可安排两名同学为一组,分为以下四个阶段开展:1) 课前准备环节,学生回顾原子吸收光谱法的基本原理及原子吸收分光光度计的操作方法,查阅人体体液电解质类型、含量及其作用的相关文献,选定待检测的市售功能饮料和阳离子种类,自主设计实验方案。2) 方案讨论环节,学生将设计的实验方案提前一周递交教师,教师审阅评估其可行性,与学生展开讨论并对实验方案做出适当的调整和优化。3) 实验操作环节,教师讲解原子吸收分光光度计的操作方法及注意事项,学生参照设计的方案开展实验并根据实际情况对方案做出微调。本环节可以设置4个学时。4) 论文提交环节,教师可提供几种期刊论文模板,学生自由选择其中一种并将实验报告整理为论文形式提交,教师总结学生论文写作中出现的问题,点评本次实验成果。

7 实验拓展思考

采用原子吸收光谱法能够快速地对样品进行微量元素的检测和质量鉴别研究, 该法具有方便、快捷、准确等优点, 有一定可靠性和实用性, 具有广阔的应用前景。引导学生思考: 1) 测定结果与成分表中的给出结果有一致情况, 也有差异情况, 还有哪种仪器分析方法能够对测定结果进行佐证? 鼓励学生通过另一种仪器分析手段对结果进行检验, 比如离子交换色谱-紫外检测器联用法^[1], 离子色谱法^[12], 离子选择性电极法^[13]等。2) 如测定结果是可靠的, 相比于自来水中锌、钠、钾离子含量, 运动饮料中掺杂的这些离子含量要高出多少? 本实验可拓展至检测生活中饮用水的锌、钠、钾含量并与饮料中的离子含量进行比较。

8 结语

通过本次设计实验, 学生灵活运用所学知识自主设计可行实验方案, 解决生活中实际问题的能力得到提升, 让学生所学的知识不再只停留在课本上, 更能够应用到实际生活中。在开展设计实验的过程中, 提高了学生的实践操作能力, 培养了学生团队协作、合作分工的能力以及综合设计实验的开放思维模式, 在运用所学知识解决问题过程中加深了学生对相关知识进一步的理解以及分析问题、解决问题的能力, 并且在解答与自身生活紧密相关实际问题的结果中提升了学生学习仪器分析的热情。设计实验论文撰写也让学生了解和认识了科研论文写作的规范和要求, 为以后的科研道路打下了基础。

参 考 文 献

- [1] 韩晓江, 王涛. 广州化工, **2022**, 50 (11), 219.
- [2] 肖寒霜, 朱仲良, 许新华, 祝全敬, 王晓岗. 实验室科学, **2022**, 25 (1), 168.
- [3] 胡万群, 张万群, 邵伟, 杨凯平, 李维维, 孙晴, 朱平平. 大学化学, **2021**, 36 (3), 2011003.
- [4] 王小燕, 戴冬梅, 刘润泽, 卜弘凯, 王彦杰, 李会平, 李明华, 高洪涛. 大学化学, **2022**, 37 (5), 2111041.
- [5] 高原. 灌篮, **2021**, No. 3, 118.
- [6] 周瑶瑶, 龙江爱, 王颖, 王茜, 王瑞, 王豪婧, 马睿彤, 檀林玉, 马思齐, 李琰, 等. 大学化学, **2023**, 38 (2), 154.
- [7] 王思. 食品安全质量检测学报, **2020**, 11 (21), 7758.
- [8] 吴一凡, 玉应香, 郭成成, 常翠青. 中国医学科学院学报, **2021**, 43 (6), 928.
- [9] 叶逸坤. 运动精品, **2019**, 38 (10), 92.
- [10] 张晓丽, 江崇球, 吴波. 仪器分析实验. 北京: 化学工业出版社, 2015: 67-71.
- [11] 吴家钰, 王勇, 李泳谊, 施超欧. 离子交换与吸附, **2021**, 37 (1), 88.
- [12] 石丽丽. 化工设计通讯, **2018**, 44 (1), 75.
- [13] 王敬涛, 崔天放. 沈阳化工学院学报, **2001**, 15 (1), 50.