

英蓝渗析离子色谱法直接测定饮料中的钙

欧阳云¹, 容晓文², 宁红卫¹

(1. 湖南省桂阳县疾病预防控制中心, 湖南桂阳 424400; 2. 瑞士万通中国有限公司技术支援主任, 广州 510000)

[摘要] 目的: 建立英蓝渗析离子色谱直接测定饮料中钙的方法。方法: 采用 Metrosep C 4 150 阳离子交换柱, 压力 7.5 MPa; 柱温 25℃, 流速为 1 ml/min, 淋洗液为 1.7 mmol/L 硝酸 + 0.05 mmol/L 2,6-吡啶二羧酸 + 10% 乙腈, 非抑制电导法检测。结果: 在该色谱条件下, 15 min 内完成钙的分析; 在 1 mg/L ~ 5 mg/L 范围内线性关系良好 ($r=0.9999$); 样品峰面积的 RSD ($n=7$) 为 0.90% ~ 1.39%; 加标回收率为 97.9% ~ 104.5%。与国标测定方法进行比较, 差异无统计学意义 ($F=0.000044, p>0.5$)。结论: 该方法适用于饮料中钙的检测。

[关键词] 英蓝渗析; 离子色谱; 饮料; 钙

[中图分类号] [文献标识码] A [文章编号] 1004-8685(2013)01--03

Inline ion chromatography for determination of calcium in drinks

OU Yang - yun¹, RONG Xiao - wen², NING Hong - wei¹

(1. Guiyang Center for Disease Prevention and Control, Hunan 424400 China;

2.)

Technical support officer, Metrohm China Limited, Guangdong Guangzhou 510000 China

[Abstract] **Objective:** A quantitative analysis was developed for calcium in drinks using the inline dialysis-IC combined with hydrophobic cation-exchange separation. **Methods:** The metrosep C 4 150 cation exchange column was used for separation. The pressure was 7.5 MPa. The column temperature was 25℃. The eluent consisted of 1.7 mmol/L nitric acid, 0.05 mmol/L 2,6-Pyridinedicarboxylic acid and 10% acetonitrile, and the flow rate was 1 ml/min. Non-suppressed conductivity was used in the detection. **Results:** The total run time was 15 min. A good linearity ($r=0.9999$) was obtained in the range of 1 to 5 mg/L. The RSDs ($n=7$) of the method were 0.90% ~ 1.39% and the recoveries were 97.9% - 104.5%. There was no significant difference between the method and the atomic absorption spectrophotometry ($F=0.000044, P>0.5$). **Conclusion:** The proposed method is applicable to detection of calcium in drinks.

[Key words] Online dialysis; Ion chromatography; Vitamin juice; Calcium

钙是人体不可或缺的营养素之一, 对人体的生长与发育起重要作用, 钙是人体内最丰富的矿物质, 参与整个生命过程。钙量足够, 才能维持正常的新陈代谢, 增强人体对生活环境的适应力。饮料主要添加丙酸钙, 具有防腐和提供钙源作用。目前食品中钙的测定方法有多种^[1-3], 首选原子吸收光谱法^[4], 但是样品需经消化处理后方能测定, 而且检测过程易受污染^[5-7]。滴定法(EDTA法)^[8]虽然经典成熟, 不要求高级设备, 但操作过程烦琐、耗时。因英蓝渗析超滤系统的离子色谱仪对肮脏样品有自动净化处理功能, 为此建立离子色谱法测定饮料中钙的方法, 样品稀释后直接进样测定, 测量结果满意。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

1.1.1 Metrohm-881型离子色谱仪、Metrohm-858自动进样器(瑞士万通), 配有色谱柱恒温箱、智能电导检测器、智能低脉冲串联式双活塞往复泵、电子六通进样阀、双通道化学抑制泵, 色谱工作站, 英蓝超滤渗析系统; 0.45 μm 的滤膜; Direct-Q™5超纯水器。ZEE nit700原子吸收分光光度计。

1.2 主要试剂

钙标准溶液 1000 mg/L : Fluka; 2,6-吡啶二羧酸: aladdin; 硝酸: 优级纯, 国药集团; 电阻率大于 18.25 MΩ超纯水。

1.3 色谱条件

色谱柱: Metrosep C 4 150 (150 mm × 4 mm) +

【作者简介】 欧阳云(1971-), 男, 本科, 副主任技师, 主要从事理化检验及仪器分析。

Metrosep C 4 Guard/4 阳离子柱保护柱;淋洗液: 1.7 mmol/L硝酸 + 0.05 mmol/L 2,6-吡啶二羧酸 + 10% 乙腈;流速: 1 ml/min;压力 7.5 MPa;柱温 25℃;进样体积: 10 μl,非抑制电导检测器。

1.4 样品前处理

根据样品中钙的含量,用 2 mmol/L 硝酸适当稀释混合,摇匀,取样置于样品管中,经英蓝渗析系统直接取样进入离子色谱柱分析。

2 结果与分析

2.1 色谱柱的选择

Metrosep C 4 150(150 mm × 4 mm) 色谱柱的离子交换功能基为磺酸盐,与 Metrosep C 3 150(150 mm × 4 mm)相比,二种色谱柱淋洗条件均为硝酸 + 2,6-吡啶二羧酸,但是 Metrosep C 3 150(150 mm × 4 mm);钙的出峰时间在 25 min 左右,分析周期长,而且峰形对称型差,有拖尾现象;Metrosep C 4 150(150 mm × 4 mm)用 1.7 mmol/L HNO₃ + 2,6-吡啶二羧酸;钙的出峰时间在 13 min 左右,而且峰形对称,分析周期短。所以选用 Metrosep C 4 150 柱(见图 1)。

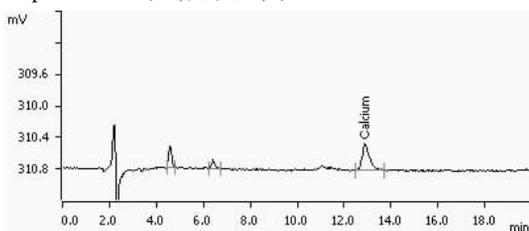


图 1 钙标准溶液的离子色谱图

2.2 淋洗液条件的选择

为了防止钙、镁离子的互相干扰,完全分离钙镁离子峰,按色谱柱基本淋洗液固定选择 1.7 mmol/L 硝酸, 2,6-吡啶二羧酸从 0.01 mmol/L、0.02 mmol/L、0.03 mmol/L、0.04 mmol/L、0.05 mmol/L、0.06 mmol/L、配制,乙腈从 2.5%、5.0%、7.5%、10%、12.5%、15% 配制,从峰形、出峰时间上看选择,最终选定 1.7 mmol/L 硝酸 + 0.05 mmol/L 2,6-吡啶二羧酸 + 10% 乙腈作为淋洗液(见图 2,图 3)。

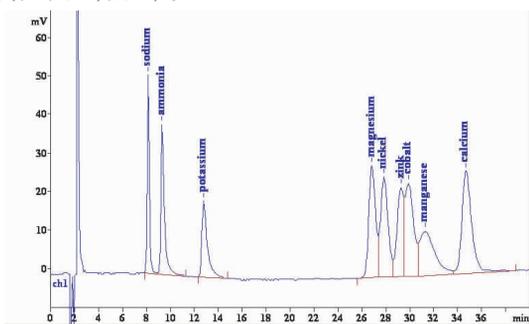


图 2 不加 2,6-吡啶二羧酸分离色谱图

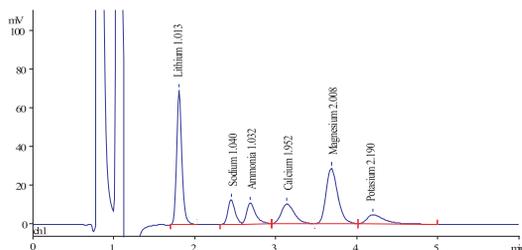


图 3 加 2,6-吡啶二羧酸分离色谱图

2.3 样品前处理的选择

2.3.1 样品处理方法的对比 样品分别用超纯水和 2 mmol/L 硝酸稀释,从色谱图中可见,同样样品硝酸稀释的方式灵敏度更好。图 4 为纯水稀释的色谱图,图 5 为 2 mmol/L 硝酸稀释的色谱图。

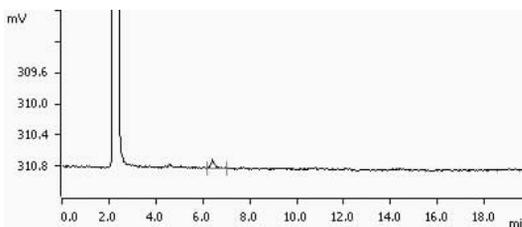


图 4 纯水稀释的色谱图

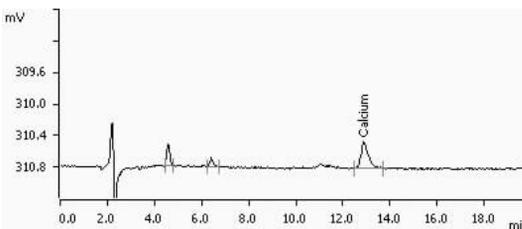


图 5 2 mmol/L 硝酸稀释的色谱图

2.4 线性范围、检出限

分别配制 1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L、5.0 mg/L 的钙标准溶液,按选定的条件进行检测,然后直接由软件计算分析,结果表明,在 1.0 mg/L ~ 5.0 mg/L 浓度范围内,回归方程为 $\rho = 4.77470 \times 10^{-3} S - 1.61907 \times 10^{-3}$,相关系数为 0.99997,检出限以 3 倍信噪比由软件自动计算得 1.4 μg/L。

2.5 方法回收率实验和精密度试验及样品分析结果

对样品中含 60.6 mg/100 ml 钙的样品制备液,经 0.45 μm 的滤膜过滤后进入色谱柱分析,根据样品的色谱峰面积大小由软件直接计算出含量。取另样品进行三水平的加标回收试验。每个添加水平测定 7 次,精密度由软件自动分析计算。手动计算回收率,结果在 0.90% ~ 1.39% 间。

2.6 两种方法测定结果的比较

样品经消化处理后,按国家标准 GB/T5009.92 - 2003^[9] 食品中钙的测定第一法,原子吸收分光光度法测定,比较两种测定饮料中钙方法的优缺点。两种方法对 8 份样品同时测定,结果见表 1。对两组结果进行统计分析,差异无统计学意义。

表 1 两种方法测定饮料中钙含量(mg/L)

检测方法	1	2	3	4	5	6	7	8	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i> crit
离子色谱法	60.6	111.2	85.2	171.0	68.4	75.4	62.8	71.9	0.0000444	0.9947	4.600
原子吸收法	59.7	112.9	84.7	172.6	69.0	74.9	61.6	72.1			

3 讨论

丙酸钙在硝酸的作用下分解成离子态,2,6-吡啶二羧酸对钙、镁离子起络合作用,具有稳定钙、镁离子,且形成的络合物在淋洗液作用下,钙离子的移动速度大于镁离子的移动速度,形成对称色谱峰,提前出峰的作用,从而加快分析速度且有效避免基体复杂、干扰性大的缺点。本文对离子色谱法测定饮料中的钙测定方法进行探讨。取样经适宜稀释后,直接测定,测定结果表明,该方法简单易行,结果准确,回收率好,灵敏度高。

[参考文献]

- [1] 梁宝爱. 食品中防腐剂丙酸钠、丙酸钙检测方法的研究[J]. 现代仪器, 2009, 15(4): 34-36, 52.
- [2] 高嵘, 赵晶. 食品中丙酸钠、丙酸钙测定方法的改进[J]. 海峡预防医学杂志, 2012, 18(2): 52-53
- [3] 满都呼, 乌尼尔, 高娃等. 乳饮料中游离钙含量检测方法的研究[J]. 中国食品工业, 2011, (9): 61.
- [4] GB 5413.21-2010. 婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定[S].
- [5] GB/T 27404-2008. 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
- [6] 周君. 连续光源原子吸收光谱法测定婴幼儿奶粉中的微量元素[J]. 科技创新导报, 2011, (20): 74.
- [7] 毕淑云, 孙艳涛, 刘何萍等. 奶粉中钙、铁、锌的火焰原子吸收分光光度法研究[J]. 长春师范学院学报(自然科学版), 2009, 28(3): 32-34.
- [8] GB/T5009.120-2003. 食品卫生检验方法 理化部分[S].
- [9] GB/T5009.92-2003. 食品中钙的测定[S].

(收稿日期: 2012-07-11)