

# 英蓝渗析离子色谱法测定维他命果汁中的钙

欧阳云<sup>1</sup>, 容晓文<sup>2</sup>

(1.湖南省桂阳县疾病预防控制中心; 2.瑞士万通中国有限公司)

**摘要:**建立英蓝渗析离子色谱法测定维他命果汁中钙的方法。样品用去离子水稀释, 通过英蓝渗析直接进入离子色谱系统分析。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 0.902% ~1.39%。加标回收率为 97.9%~104.5%。方法与国标原子吸收分光光度法进行可行性对比试验( $t=0.321$ ,  $p>0.5$ ), 二者之间无显著性差异, 本法简单易行、快速、基体干扰少。适用于检测含钙的维他命果汁饮料。

**关键词:** 英蓝渗析; 离子色谱; 维他命果汁; 钙

## Determination of Calcium in Vitamin Juice by Online-dialysis and Ion Chromatography

OUYANG Yun<sup>1</sup>, RONG Xiao Wen<sup>2</sup>

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

2.Metrohm China Ltd.,Guangzhou ,510070)

**Abstract:** The method for determination the calcium in vitamin juice by online dialysis ion chromatography is established.Vitamin is diluted in pure water,and then directly determined by online dialysis-IC。The Correlation coefficient was 0.9999 in 1mg/L-5mg/L; The RSD of peak area was 0.902%-1.39%( $n=7$ ).The recovery rate was 97.9%-104.5%. This method is featured by accurate,quick,simple,good reproducible and high automatic.

**Key words:**Online dialysis; ion chromatography;vitamin juice; Calcium

钙是人体所不可或缺的营养素之一, 对人体的生长与发育, 疾病与健康、衰老与死亡起重要作用, 钙是人体内最丰富的矿物质, 参与人体整个生命过程。每天摄入钙量足够, 才能维持人体正常的新陈代谢, 增强人体对生活环境的适应力。含钙的维他命果汁是人体中钙的比较好的补充来源, 食品饮料中主要添加以丙酸钙做为钙的来源, 具有防腐和提供钙源作用。目前测定钙首选原子吸收光谱法<sup>[1]</sup>, 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。滴定法(EDTA 法)<sup>[1]</sup>虽然经典成熟, 不要求高级设备, 但操作过程烦琐、耗时。具有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<sup>[2]</sup>, 为此建立离子色谱法测定维他命果汁中钙的方法, 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 仪器与设备

**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; C18 固相萃取柱; 0.45 $\mu$ m 的滤膜; Direct-Q<sup>TM</sup>5 超纯水器。ZEE nit700 原子吸收分光光度计。

#### 1.2 试剂

钙标准溶液 1000mg/L:Fluka; 2, 6-吡啶二羧酸: aladdin; 硝酸: 优级纯, 国药集团; 电阻率大于 18.25M $\Omega$

**作者简介:** 欧阳云, 1971 年, 男, 本科, 理化检验副主任技师; 主要从事理化检验及仪器分析, 64406366@qq.com 13786556082。

**通讯联系人:** 容晓文, 广州先烈中路 80 号汇华商贸大厦 2910, 邮编: 510070

超纯水。

### 1.3 色谱条件

色谱柱: Metrosep C 4 150 (150mm×4 mm) + Metrosep C 4 Guard/4 阳离子柱保护柱; 淋洗液: 1.7mmol/L 硝酸+0.05mmol/L 2, 6-吡啶二羧酸+10%乙腈; 流速: 1mL/min; 压力 7.5Mpa; 柱温 25℃; 进样体积: 10μL, 非抑制电导检测器。

### 1.4 样品前处理

取样品用加入 2mmol/L 硝酸根据含量适当稀释混合, 摇匀, 通过瑞士万通英蓝超滤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(150mm×4 mm)色谱柱的离子交换功能基为磺酸盐, 与 Metrosep C 3 150(150mm×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(150mm×4 mm); 钙的出峰时间在 25min 左右, 分析周期长, 而且峰形对称型差, 有拖尾现象; Metrosep C 4 150(150mm×4 mm)用 1.7mmol/L HNO<sub>3</sub>; 钙的出峰时间在 13min 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

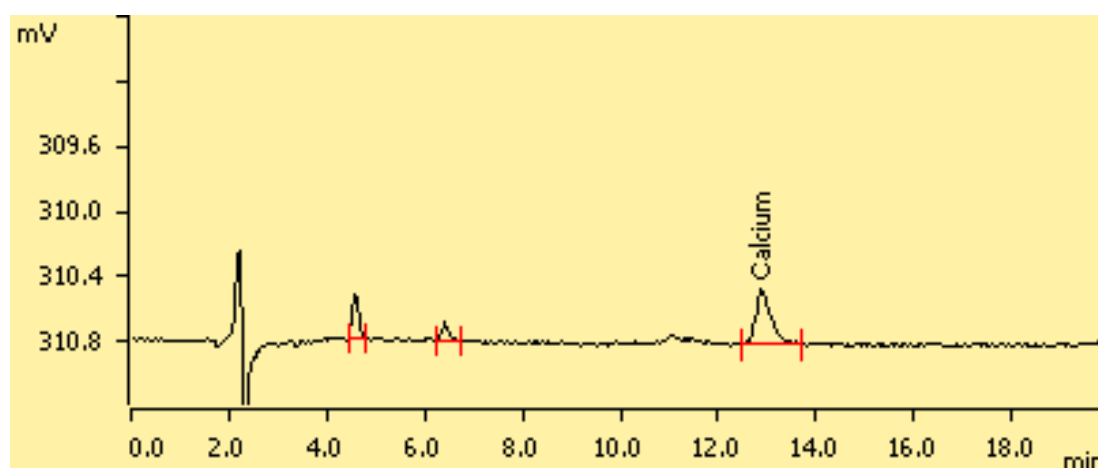


图 1 样品溶液分离 Metrosep C 4 250 柱色谱图

### 2.2 淋洗液条件的选择

为了防止钙、镁离子的互相干扰, 提前分离出钙离子峰, 淋洗液固定选择 1.7mmol/L 硝酸+10%乙腈、2, 6-吡啶二羧酸分别从 0.01mmol/L、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10mmol/L 配制, 从峰形、出峰时间上选择, 最终选定 1.7mmol/L 硝酸+0.05mmol/L 2, 6-吡啶二羧酸+10%乙腈作为淋洗液<sup>[3]</sup>。见图 2, 图 3。

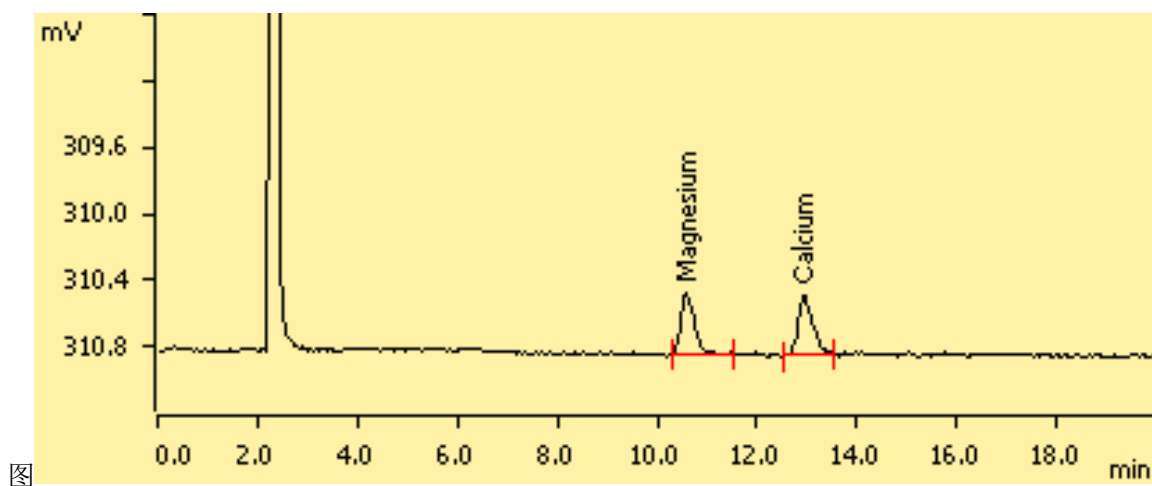


图 2 不加 2, 6-吡啶二羧酸分离色谱图

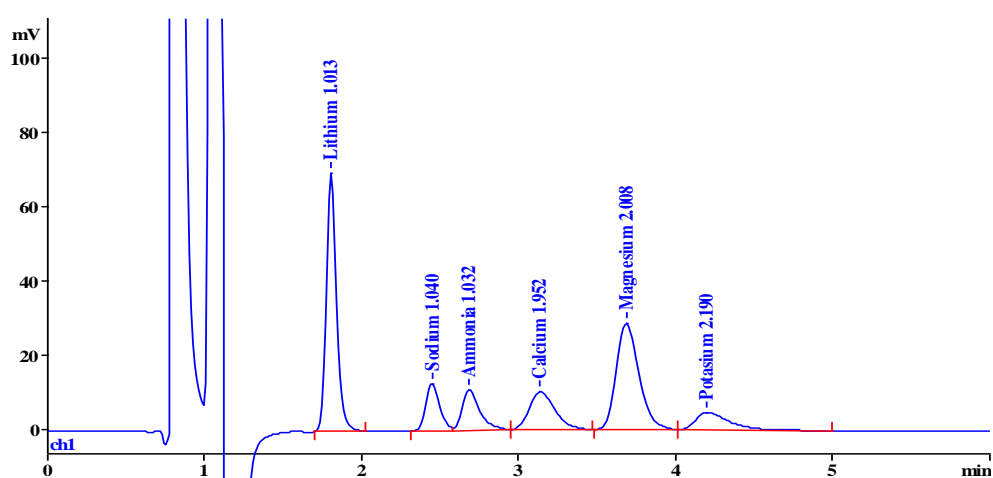


图 3 加 2, 6-吡啶二羧酸分离色谱图

## 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 2mmol/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 3 为纯水稀释的色谱图，图 4 为 2mmol/L 硝酸稀释的色谱。

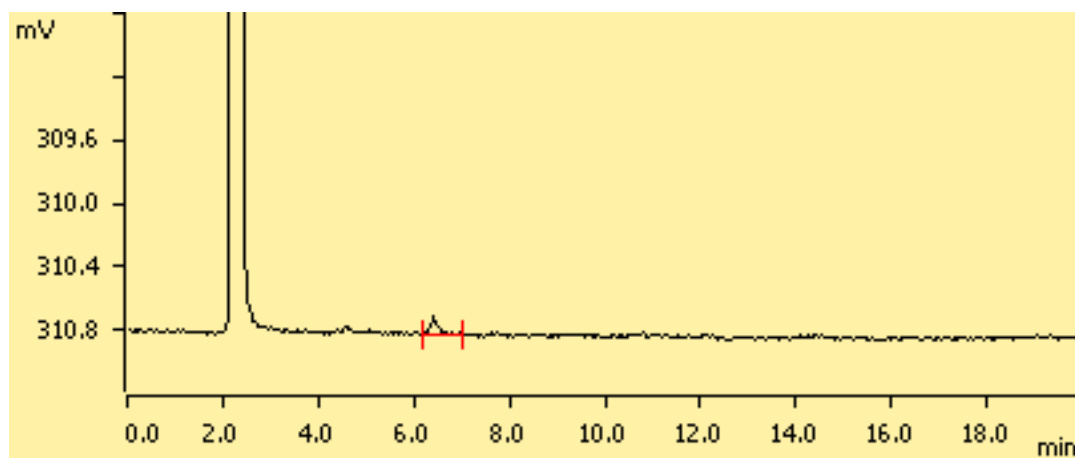


图 4 纯水稀释

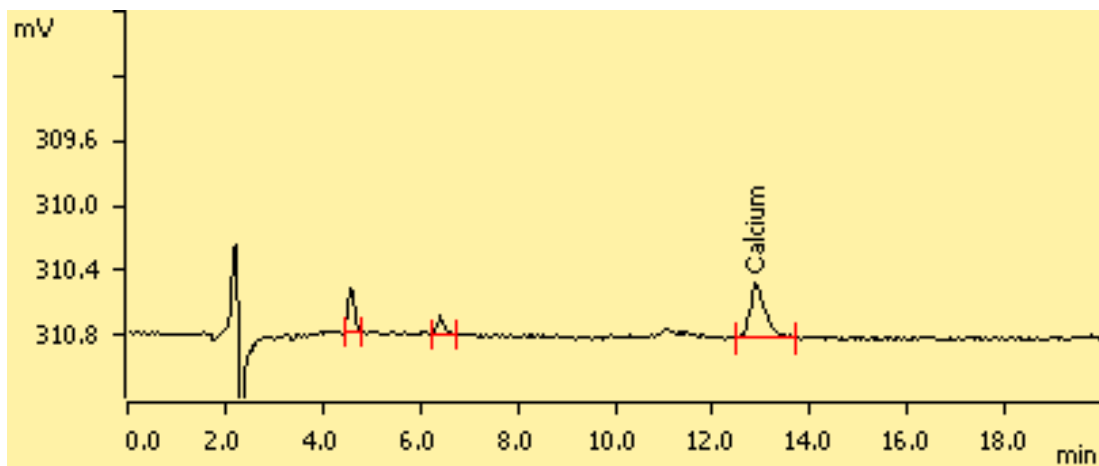


图 5 2mmol/L 硝酸稀释

## 2.4 线性范围、检出限

分别配制 1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0mg/L、4.0mg/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，以质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性回归，绘制标准曲线，检出限以三倍（ $s/n=3$ ）的信噪比，软件自动计算。结果见表 1。

表 1 钙线性方程、相关系数和检出限

样品	回归方程	线性范围	r	检出限
钙	$\rho=4.77470 \times 10^{-3}S-1.61907 \times 10^{-3}$	1~5mg/L	0.999972	1.4 $\mu$ g/L

S—测量峰面积

## 2.5 样品分析及回收率实验、精密度试验

对样品中含 60.6 mg/100ml 钙的样品制备液，经 0.45 $\mu$ m 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。对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，结果见表 2。

表 2 样品测量结果的加标回收率和精密度试验（n=7）

样品	测定浓度 (mg/100ml)	加标量 (mg/L)	稀释倍数	回收浓度 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
样本 1	60.6	-	200	-	-	0.902
样本 2	111.2	400.0	400	418.0	104.5%	1.04
样本 3	84.7	600.0	400	597.0	99.5%	1.74
样本 4	171.0	800.0	1000	783.0	97.9%	2.39

## 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 食品中钙的测定第一法，原子吸收分光光度法测定，比较两种测定果汁中钙方法的优缺点。认为离子色谱法更加优越于原子吸收测定分析果汁的钙。两种方法对 8 份样品同时测定，结果见表 3。

表 3 两种方法测定果汁中钙含量（mg/L）

检测方法	1	2	3	4	5	6	7	8	F	P	F 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			

对两组结果进行方差分析。方差齐性检验，从 F 看，数据的 F 为  $0.0000443 < 4.60011 (F_{crit})$ ，从 p 看，p 值为  $0.994775 > 0.05$ ，说明两组数据没有显著的差异。按照 0.05 的检验水准认为两组来自总体方差是相等的。两种方法组间变异和组内变异比较，拒绝  $H_0$ ，认为两种测定方法得到的结果差别没有统计学意义。说明两种方法测定的样品结果一致。

### 3 结论

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维他命果汁中的钙的测定方法进行探讨。测定表明，该方法简单易行，结果准确，回收率好，灵敏度高。

### 参考文献

- [1] 蒋炜，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，2011，9：326—327。
- [2] 食品卫生检验方法理化部分（一）【M】GB/T5009.91—2003 655—660。
- [3] 王宇昕；于泓离子色谱法测定水果和饮料中  $Na^{+}$ 、 $NH_4^{+}$ 、 $K^{+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的含量 材料物理与化学 (专业) 博士论文 2000 年度