

# 离子色谱法测定水果和饮料中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 的含量

王宇昕<sup>1</sup>, 于泓<sup>2</sup>

(1. 东北农业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨

150030 2. 哈尔滨师范大学化学系, 黑龙江 哈尔滨

150080)

**摘 要:** 采用非抑制型离子色谱法测定了水果(苹果、梨)以及饮料(运动型饮料、绿茶、水蜜桃汁、胡萝卜汁和胡萝卜橙汁)中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的含量, 其中一价阳离子以吡啶-2, 6-二羧酸为淋洗液测定, 二价阳离子以吡啶-2, 6-二羧酸 + 乙二胺 + 草酸为淋洗液测定。分析结果表明: 几种离子的线性关系良好, 检测限为 0.011~0.195 mg/L, 相对标准偏差在 0.125%~1.65% 之间。该方法简单、快捷, 结果准确、可靠。

**关键词:** 水果; 饮料; 离子色谱法; 阳离子

Determination of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in Fruits and Juice by Ion Chromatography

WANG Yu-xin<sup>1</sup>, YU Hong<sup>2</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

2. Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

**Abstract:** The amount of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  in fruits (apple, pear) and juice (sports water, green tea, pear juice, carrot juice and carrot and orange juice) were respectively separated and detected by non-suppressed ion chromatography. And pyridine-2, 6-dicarboxylic acid was used as mobile phase to separate monovalent cations and pyridine-2, 6-dicarboxylic-ethylenediamine-oxalic acid was used as mobile phase to separate divalent cations. The analysis results showed that the common cations linear relationship was good, with detection limits 0.011~0.195 mg/L and the relative standard deviation among 0.125%~1.65%. This method was of advantages of simple, fast and the results were accurate and reliable.

**Key words:** fruits; juice; ion chromatography; cation

中图分类号: 0657

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)02-0347-03

近些年, 随着人们生活水平的提高, 不但各种水果丰富了人们的餐桌, 各式各样富含营养元素、微量元素的饮品也逐渐成为人们的“新宠”。不论水果还是饮品中都富含  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等离子。对于人体来讲, 这些离子的含量保持在一定的生理浓度范围内, 可保证电解质平衡, 对人体的生长和正常发育都非常重要。人们可通过吸收食品中上述离子适当补充这些微量元素和营养元素, 所以有必要对食品中这些元素的含量进行测定。目前测定这些离子的方法很多, 主要有原子吸收光谱法<sup>[1]</sup>、原子荧光光谱法、X 荧光光谱法<sup>[2]</sup>、火焰原子发射法<sup>[3]</sup>、电位滴定法、分光光度法<sup>[4]</sup>和离子色谱法<sup>[5-6]</sup>等。前述几种方法大多不能同时分析多种离子, 有时样品前处理复杂, 操作繁琐, 测定时间较长, 而离子色谱法则分析速度快、灵敏, 能同时分离分析多种离子。离子色谱可分为非抑

制型离子色谱法和抑制型离子色谱法, 二者比较, 前者的洗脱液直接进入电导池检测, 方法简单, 易于操作, 路径短, 色谱峰尖锐, 分辨率较好; 并且可选用多种淋洗液, 为充分发挥色谱的分离分析能力提供可能。目前国内未见有关非抑制型离子色谱法测定水果、饮料中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  离子含量的报道。本实验分别选用吡啶-2, 6-二羧酸和吡啶-2, 6-二羧酸-乙二胺-草酸为淋洗液, 建立离子色谱法测定水果中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  离子含量的方法, 以期测定食品中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的含量提供了一种有效方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和试剂

HIC-6A 型离子色谱仪(配有 CDD-6A 电导检测器、

收稿日期: 2006-06-27

作者简介: 王宇昕(1978-), 女, 硕士, 主要从事仪器分析的研究。E-mail: wyxin0612@126.com

SIL-6B 自动进样器、C-R5A 色谱处理机、CTO-6AS 色谱柱温箱、LP-6A 输液泵) 日本岛津公司; 150mm × 5.0mm i.d. Shim-pack IC-C1 阳离子交换柱 SHB-B95 型循环水多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; pH-3C 型酸度计 上海精密科学仪器有限公司; HJ-3 恒温磁力搅拌器 江苏金城镇金华仪器厂。

吡啶-2, 6-二羧酸、氯化锂、氯化钠、氯化铵、硝酸钾、无水乙二胺、草酸、硝酸钙、硝酸镁、氯化镍、氯化锌、硝酸钴、硝酸镉、氯化锰、氢氧化钠、盐酸、氯化钾以上试剂均为分析纯。去离子水电导率小于  $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

## 1.2 色谱条件

测定  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$  离子时, 淋洗液为  $1.5\text{mmol/L}$  的吡啶-2, 6-二羧酸溶液; 流速  $1.0\text{ml}/\text{min}$ ; 进样量  $20\mu\text{l}$ ; 检测器灵敏度  $8\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

测定  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  离子时, 淋洗液为  $0.25\text{mmol/L}$  乙二胺- $0.50\text{mmol/L}$  草酸- $0.001\text{mmol/L}$  吡啶-2, 6-二羧酸溶液 ( $\text{pH}4.00$ ); 流速  $1.0\text{ml}/\text{min}$ ; 进样量  $20\mu\text{l}$ ; 检测器灵敏度  $4\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

## 1.3 方法

### 1.3.1 标准溶液的配制

用去离子水配制标准溶液和淋洗液。

### 1.3.2 样品前处理

对于市售饮料, 无需前处理, 直接用去离子水稀释适当倍数, 经  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后待测。对于水果, 去皮, 取可食用部分用研钵捣成浆状, 加水煮沸  $5\text{min}$  左右, 放凉定容至  $100\text{ml}$ , 放置过夜。布氏漏斗过滤, 滤液经  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后待测。

### 1.3.3 回收率实验溶液的配制

样品前处理同上, 在样品中加入各阳离子标准溶液, 定容备用。

## 2 结果与分析

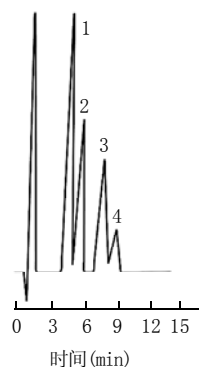
### 2.1 色谱条件的选择

#### 2.1.1 分离 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{K}^+$ 离子的色谱条件

用不同浓度的吡啶-2, 6-二羧酸作淋洗液, 分别测定  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{K}^+$  四种离子的保留时间。随着淋洗液中吡啶-2, 6-二羧酸浓度的增大, 淋洗液的洗脱能力增强,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{K}^+$  四种离子的保留时间均缩短。当吡啶-2, 6-二羧酸浓度为  $1.5\text{mmol/L}$  时, 分离效果最好, 各种离子的保留时间也适当。标准样品见图 1。

#### 2.1.2 分离 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 离子的色谱条件

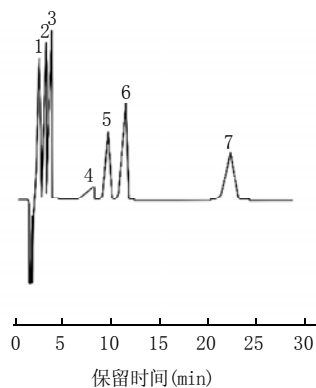
分别考察了淋洗液中吡啶-2, 6-二羧酸浓度、乙二胺浓度、草酸浓度以及溶液  $\text{pH}$  对各种离子保留行为的影响。



1.  $\text{Li}^+$ ; 2.  $\text{Na}^+$ ; 3.  $\text{NH}_4^+$ ; 4.  $\text{K}^+$ 。

图 1 一价阳离子标准样品色谱图

Fig.1 Chromatogram of standard sample for monovalent cations



1.  $\text{Ni}^{2+}$ ; 2.  $\text{Zn}^{2+}$ ; 3.  $\text{Co}^{2+}$ ; 4.  $\text{Cd}^{2+}$ ; 5.  $\text{Mn}^{2+}$ ; 6.  $\text{Mg}^{2+}$ ; 7.  $\text{Ca}^{2+}$ 。

图 2 二价阳离子标准样品色谱图

Fig.2 Chromatogram of standard sample for polyvalent cations

结果表明: 随着淋洗液中吡啶-2, 6-二羧酸浓度、乙二胺浓度、草酸浓度以及溶液  $\text{pH}$  的增加, 各种离子的保留时间均有所减少, 甚至有时会出现淋洗顺序交错现象。综合考虑淋洗液中各因素对金属离子保留时间的影响, 实验选择  $0.25\text{mmol/L}$  乙二胺- $0.50\text{mmol/L}$  草酸- $0.001\text{mmol/L}$  吡啶-2, 6-二羧酸溶液 ( $\text{pH}4.00$ ) 作淋洗液, 实现了过渡金属和碱土金属离子的同时分离, 标准样品色谱图见图 2。

### 2.2 定量参数

表 1 定量参数

Table 1 Quantity parameters

离子	检出限( $\text{mg}/\text{L}$ )	线性范围( $\text{mg}/\text{L}$ )	相关性 $r(n=5)$	相对标准偏差( $n=5, \%$ )
$\text{Na}^+$	0.039	0.039~30	0.9999	0.35
$\text{NH}_4^+$	0.053	0.053~30	0.9998	0.48
$\text{K}^+$	0.130	0.130~30	0.9998	0.12
$\text{Zn}^{2+}$	0.027	0.027~20	0.9806	1.27
$\text{Mg}^{2+}$	0.048	0.048~40	0.9904	0.79
$\text{Ca}^{2+}$	0.195	0.195~50	0.9990	1.65

配制一系列不同浓度的混合标准溶液, 分别在上述

表2 碱金属离子和铵离子样品分析及回收率

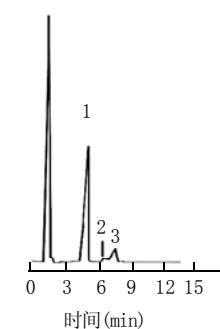
Table 2 Results and recoveries of alkali metals, ammonium ion in samples

离子	运动饮料(mg/L)	绿茶(mg/L)	水蜜桃汁(mg/L)	苹果(mg/g)	梨(mg/g)	本底(mg/L)	添加量(mg/L)	结果(mg/L)	回收率(%)
Na <sup>+</sup>	335.00	158.00	201.50	0.011	0.021	335.00	5.00	340.08	101.60
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5.50	5.00	8.65	0.029	0.033	5.50	5.00	10.60	101.20
K <sup>+</sup>	140.00	44.40	2.00	1.074	1.250	140.00	5.00	145.10	101.90

注：回收率为运动型饮料样品加标测定值。

表3 Zn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 样品分析及回收率Table 3 Results and recoveries of Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> in samples

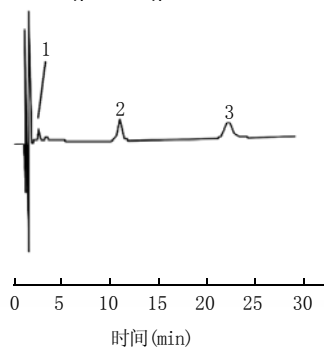
离子	胡萝卜汁				胡萝卜橙汁			
	本底(mg/L)	加入量(mg/L)	结果(mg/L)	回收率(%)	本底(mg/L)	加入量(mg/L)	结果(mg/L)	回收率(%)
Zn <sup>2+</sup>	19.00	1.00	20.11	111.00	19.00	1.00	20.04	104.00
Mg <sup>2+</sup>	26.50	1.00	27.49	99.00	52.00	1.00	53.02	102.00
Ca <sup>2+</sup>	129.10	1.00	130.15	105.00	161.50	2.00	163.43	96.50



1. Na<sup>+</sup>; 2. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 3. K<sup>+</sup>。

图3 绿茶样品色谱图

Fig.3 Chromatogram of green tea water sample



1. Zn<sup>2+</sup>; 2. Mg<sup>2+</sup>; 3. Ca<sup>2+</sup>。

图4 胡萝卜汁样品色谱图

Fig.4 Chromatogram of carrot juice sample

色谱条件下进行分析,得到相对标准偏差、线性范围和检出限(S/N=3)等定量参数,见表1。

### 2.3 样品分析

按实验方法测定,根据保留时间进行定性,采用标准加入法检验方法的回收率。样品的分析结果分别见表2和表3。以绿茶样品和胡萝卜汁样品为例,色谱图分别见图3和图4。

### 参考文献:

- [1] 张秀香,王旭珍.原子吸收光谱法测定茶水和茶叶中的微量元素[J].烟台师范学院学报:自然科学版,2000,16(3):189-193.
- [2] 邱林友.X射线荧光测定饮料中的Ca、Mg、Fe和Zn[J].计量技术,1997(7):25-26.
- [3] 王秀敏,陈彦昌,谷俊涛,等.火焰原子发射光谱法测定枣汁饮料中钾和钠[J].分析试验室,2004,23(8):75-77.
- [4] 刘兴容,周学东,张萍.市售饮料pH值、缓冲能力、钙、磷、氟含量的测定及意义[J].泸州医学院学报,2001,24(2):112-114.
- [5] 郭岩.乌龙茶中浸出碱金属和碱土金属离子的离子色谱分析[J].现代科学仪器,2002(6):20-21.
- [6] TRIFIRO A, SACCANI G, ZANOTTI A, et al. Determination of cations in fruit juices and purées by ion chromatography[J]. J Chromatogr A, 1996, 739(1/2):175-181.