

离子色谱法检测玉米中钾钠镁钙铵的方法研究

Study on Determination of Potassium, Sodium, Magnesium, Calcium and Ammonium in Corns by Ion Chromatography

董 瑞, 韦冬萍, 丁昊冬, 彭淑女, 胡荣宗

(厦门大学化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

DONG Rui, WEI Dong-ping, DING Hao-dong, PENG Shu-nü, HU Rong-zong

(The Key Laboratory of Analytical Science of Ministry of Education, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

玉米中所含的许多矿物质都是人体重要的营养物质。如钠、钾可以调节细胞和血液的容量；钾还参与蛋白质、碳水化合物的代谢，帮助活化某些酶类^[1]；镁是心脏健康的必要元素^[2]，对维持神经系统健康有重要的作用；钙对人体的神经系统和骨骼健康等有特殊的功能。因此，检测玉米中 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 的含量，对玉米的营养评价有着重要的意义。

1 材料与 方法

1.1 仪器和试剂

美国戴安 ICS-1500 型离子色谱仪；AS50 型进样阀；CS12A 分离柱；DZS-3 阳离子抑制器（自制）；DS6 型电导检测器；美国 Baird ICP-2070 型电感耦合等离子体扫描式发射光谱仪；电化学中和器（自制）；恒电流直流电源（自制）；超声波清洗器。

硝酸为优级纯；过氧化氢，氯化钠，氯化铵，氯化钾，碳酸钙为分析纯；玉米为超市购得玉米粉；所有溶液用 18M 超纯水配制。

1.2 标准溶液的配制

Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 标准溶液：分别称取干燥的样品配制。

Mg^{2+} 标准溶液：采用国家标准物质中心的 100mg/L 镁元素单元标准物质。

1.3 色谱条件

淋洗液：20 mmol/L $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ；流速：1.00 ml/min；进样量：25 μl ；柱温：35 $^\circ\text{C}$ ；电导池温度：

35 $^\circ\text{C}$ ；抑制电流：80 mA。

1.4 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 的测定

称取 1.000 g 在 70 $^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 的玉米粉于烧杯中，加入 3.00 ml 硝酸，于 70 $^\circ\text{C}$ 水浴中预消解 10 min，后升高水浴温度至近沸。颗粒消失后冷却到 70 $^\circ\text{C}$ ，加入 2.00 ml 过氧化氢，在 70 $^\circ\text{C}$ 的水浴中反应 10 min，升温至近沸，至消解液剩余 1~2 ml 后，冷却，转入 100 ml 容量瓶定容，用孔径 0.45 μm 超滤膜抽滤。以 1.0 ml/min 的速度通过电化学中和器，弃去开始的 2 ml，收集 10 ml 中和液用 1.3 的条件进行离子色谱测定。空白同上处理。

1.5 Na^+ , NH_4^+ 的测定

称取 1.000 g 玉米粉样品于烧杯中，加入 5~10 ml 超纯水，置于超声波清洗仪中萃取 5 min。静置后取上清液转入 100 ml 容量瓶定容。用孔径 0.45 μm 超滤膜抽滤，使用离子色谱仪进行测定。空白同样处理。

2 结 果

2.1 线性关系及检出限

在设定的色谱条件下测定 0.05~0.4 mg/L 的 Na^+ 标准溶液组，0.5~4 mg/L 的 NH_4^+ 标准溶液组，5~40 mg/L 的 K^+ 标准溶液组，0.625~5 mg/L 的 Mg^{2+} 标准溶液组及 0.25~2 mg/L 的 Ca^{2+} 标准溶液组，分别得到线性回归方程及相关系数 R^2 ：

$$\text{Na}^+ : y = 2345.4x - 52.261, R^2 = 0.9987$$

$$\text{NH}_4^+ : y = 1885.6x + 21.499, R^2 = 0.9996$$

收稿日期：2006-09-21

基金项目：国家自然科学基金资助项目（No. 20527005）

作者简介：董瑞（1982-），男，硕士研究生，通讯作者：胡荣宗，E-mail: rzhu@jingxian.xmu.edu.cn

中图分类号：R151.3

文献标识码：B

文章编号：0512-7955（2007）03-0300-02

$$K^+ : y = 783.78x + 71.178, R^2=0.9992$$

$$Mg^{2+} : y = 955.82x - 14.27, R^2=0.9997$$

$$Ca^{2+} : y = 438.87x + 10.457, R^2=0.9991$$

检测限分别为：1.28, 3.32, 3.83, 3.14, 6.84 μg/L。

2.2 精密度

按照 1.4 所述的方法处理样品，日内平行测定 5 次，连续测定 5 d，得到各种离子的日内精密度和日间精密度分别为：Na⁺：0.67%，4.67%；NH₄⁺：5.50%，3.85%；K⁺：1.94%，2.89%；Mg²⁺：1.22%，3.77%；Ca²⁺：3.38%，2.28%。

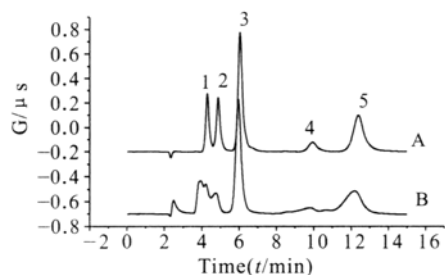
2.3 回收率

称取 1.000g 样品 16 份。8 份用来做 K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 的回收率：2 份一组分为 4 组，其中 1 组不加标，另 4 组分别加低，中，高三种浓度的标准。另外 8 份用做 Na⁺, NH₄⁺ 的回收率。五种离子平均回收率分别为 Na⁺：92.9%；NH₄⁺：94.1%；K⁺：97.0%；Mg²⁺：101.7%；Ca²⁺：94.3%。

3 讨论

消解使样品中的 K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 转化为溶液形态，使用电化学中和器将消解液从较强酸性转化为中性。由于 Na⁺ 含量过低，蛋白质消解会产生 NH₄⁺^[3]，因此这两种离子使用水萃取的方法提取。

3.1 电化学中和



A: neutral B: acidic
1. Na⁺, 2. NH₄⁺, 3. K⁺, 4. Mg²⁺, 5. Ca²⁺

Fig. 1 Comparison of the chromatogram charts of acidic sample and after neutralization

消解液定容后有较强的酸性 (pH < 1)，再加稀释则待测离子浓度过低，加碱中和则会引进大量

的阳离子，因此我们根据电渗析和电迁移原理研制了电化学中和器。消解溶液通过电化学中和器的中和室，阴极室电解水产生的 OH⁻ 迁移至中和室中和 H⁺；而消解液中与 H⁺ 等电量的对离子 NO₃⁻ 迁移到阳极室随废液排出。经测定，消解液经电化学中和后 pH 由 1 变为 5~6，且溶液体积基本无损失。经电化学中和前后样品的离子色谱图如图 1 所示。图中 B 为酸性样品色谱图，A 为中和后色谱图。

3.2 与原子发射光谱法的比较 (表 1)

为了检验本方法，用电感耦合等离子原子发射光谱法 (AES) 检测样品，和本方法比较。Na⁺ 与 NH₄⁺ 无法用原子发射光谱法检测，所以仅比较了 K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 三种离子。可以看出，本方法所得的结果与用原子发射光谱法的测定结果相近。

Table 1 The comparison of IC and AES

	Ion chromatography (mg/L)	Atom emission spectrum (mg/L)
K ⁺	17.70	19.60
Mg ²⁺	2.45	2.430
Ca ²⁺	0.78	0.780

3.4 不同样品的比较 (表 2)

Table 2 The results of 3 kinds of corns (mg/g)

Cations	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺
Sample 1	1.69	0.245	0.0782	0.0254	0.00700
Sample 2	1.03	0.167	0.0444	0.0245	0.00192
Sample 3	1.19	0.119	0.0527	0.0250	0.00355

我们检测了市场上广东、福建、山东生产的 3 种玉米粉。结果表明，由于其产地生长条件不同，其 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 含量也不同。

关键词：消解；电化学中和；超声波萃取；元素
Key words: digestion; corn; minerals; electrochemical neutralization

[参考文献]

- [1] 陈全. 钠钾的生理功能 [J]. 广东微量元素科学, 2000, 7: 37.
- [2] 易理求. 镁离子与心脏 [J]. 综合临床医学, 1994, 10: 178 - 179.
- [3] 吕伟仙, 葛滢, 吴建之. 等植物中硝态氮、氨态氮、总氮测定方法的比较研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 2: 204 - 206.