

X 射线荧光光谱法快速分析苹果酸·柠檬酸钙中的总钙

熊 敏

云南省分析测试中心, 云南 昆明 650051

摘 要 文章以粉末压片法制样, 顺序式单道 X 射线荧光光谱仪测定苹果酸·柠檬酸钙中的总钙, 方法快速准确简捷, 完成一个样品制备和分析只需 10 min; 文章还进行了火焰原子吸收光谱法的对比试验, 阐述了两法各自的特点。

主题词 X 射线荧光光谱法; 火焰原子吸收光谱法; 苹果酸·柠檬酸钙
中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)11-2157-02

引 言

苹果酸·柠檬酸钙中的钙含量为 22%~28%, 是近年来较为流行的补钙品, 快速准确测定其含量对控制生产工艺流程十分重要, 通常的分析方法为酸溶解, EDTA 络合滴定法测定^[1], 由于有机物干扰多, EDTA 络合滴定法无法观察终点, 或终点误差太大, 致使测定无法进行或误差太大。本文以粉末压片法制样, 顺序式单道 X 射线荧光光谱仪测定苹果酸钙·柠檬酸钙中的总钙, 还试验了火焰原子吸收光谱法, 该法测定范围通常为 μg 级, 标准曲线的线性范围不是太宽, 对于样品中高含量钙的测定不能使用常规的标准曲线法确定含量, 只能先大体确定一下其含量范围, 再采用紧密内插法可测得准确的结果, 由于原子吸收法是有损测定, 溶解样品过程较长^[2], 且紧密内插法手续相对繁琐, 满足不了高速分析的需求。在 X 射线荧光光谱法中, 采用粉末压片法制样^[3], 已定值的苹果酸·柠檬酸钙样品作标准曲线能克服基体干扰, 完成一个样品制备测定只需 10 min, 可满足高速分析的需求。

1 试验部分

1.1 X 射线荧光光谱法

1.1.1 仪器和设备

ARL 8420⁺ 顺序式单道 X 射线荧光光谱仪(瑞士 ARL 公司); 磨样机: 德国 Fritsch 00.502 型; 压片机: 日本理学 TM50 型; X 射线荧光光谱仪测定条件见表 1。

1.1.2 标样及样品的制备

选用不同含量的苹果酸·柠檬酸钙标样做标列, 以聚乙烯做衬底, 上层撒上已过 100 目筛的苹果酸·柠檬酸钙样

品, 在压片机上进行压制, 压力为 30 Mpa, 保压时间为 1 min, 制成样片。

Table 1 X ray fluorescence spectrum working condition

分析线	晶体	探测器	管电压/kV	管电流/mA	积分时间/s
Ca	PET	FPC	50	50	10

1.1.3 样品的分析

运用随机软件指令编程, 测定标样的强度值, 绘制标准曲线; 运用随机软件指令测定样品质量百分数。

1.2 火焰原子吸收法

1.2.1 仪器

VARIAN SpectrAA 220FS 原子吸收光谱仪, 原子吸收光谱仪测定条件见表 2。

1.2.2 试剂

Ca 标准溶液, 光谱纯 CaCO_3 配制成 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 溶液, 并逐级稀释到所需浓度范围; $\text{HCl}(1+1)$; $\text{SrNO}_3\ 200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液。

1.2.3 实验方法

称取样品 0.1 g 于 100 mL 烧杯中, 加少量水润湿, 加 4 mL $\text{HCl}(1+1)$ 于电热板上低温加热煮沸至溶解完全, 取下转移至 100 mL 容量瓶中, 水稀至刻度摇匀, 再稀释 10 倍, 加 HCl 至酸度(2+98), 加 SrNO_3 溶液 2 mL 水稀至刻度, 摇匀。原子吸收光谱标准曲线法可大体确定一下其浓度范围, 再采用紧密内插法每个标列之间间隔取为 $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 则可准确测定 Ca 的浓度, 测定时的工作条件见表 2。

Table 2 Spectrum working condition

元素	波长 /nm	灯电流 /mA	狭缝 /nm	空气流量 /(L·min ⁻¹)	乙炔流量 /(L·min ⁻¹)
Ca	422.7	3.5	0.5	13.5	2.0

2 结果与讨论

2.1 X 射线荧光光谱法中样品粒度的影响

在测定过程中发现, 样品的粒度对分析结果影响不大, 对同一样品进行了粒度效应试验, 结果表明, 粒度大于 100 目, 能得到稳定的结果。

2.2 精密度试验

取同一个苹果酸·柠檬酸钙样品, 压制 11 个样片, X 射线荧光光谱法重复测定 11 次, 相对标准偏差为 0.78% ~ 1.07%。

取同一个苹果酸·柠檬酸钙样品, 火焰原子吸收光谱法重复测定 11 次, 相对标准偏差为 0.80% ~ 1.11%。

2.3 准确度试验

按分析步骤, 对不同样品进行测定, 其结果见表 3。

3 结 论

火焰原子吸收法和 X 射线荧光光谱法均可得到准确结

果, 满足常规分析的需要。但原子吸收法是有损测定, 溶解样品过程较长, 且紧密内插法手续相对繁琐, 满足不了高速分析的需求, 而 X 射线荧光光谱法具有样片制作速度快测定操作周期短, 分析结果可靠, 完全能满足高速分析的需要。本文用 X 射线荧光光谱法测定样品中 Ca 的含量, 这是一项很有意义的工作。X 射线荧光光谱法在其他领域也有重要的应用, 可参阅文献[4, 5]。

Table 3 Results of sample analysis(Ca/ %) and RSD/ % (n= 11) by AAS and XRF methods

测定次数	火焰原子吸收法测定值		X 射线荧光光谱法测定值	
	CCM1	CCM2	CCM1	CCM2
1	20.00	22.10	20.52	22.76
2	20.36	22.50	20.04	22.28
3	20.10	22.43	20.51	22.40
4	20.54	22.11	20.00	22.55
5	20.05	22.40	20.06	22.41
6	20.54	22.10	20.14	22.65
7	20.39	22.50	20.12	22.28
8	20.00	22.43	20.53	22.70
9	20.03	22.11	20.13	22.65
10	20.01	22.43	20.53	22.73
11	20.00	22.40	20.53	22.63
平均值	20.18	22.32	20.30	22.55
RSD	1.11	0.80	1.07	0.78

参 考 文 献

- [1] LING Guangting, et al(凌关庭, 等). Handbook of Food Additive(食品添加剂手册·下册). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1989. 353, 364.
- [2] CAO Deju, HUANG Xiangming(曹德菊, 黄祥明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(4): 622.
- [3] GU Songhai, SONG Yi(谷松海, 宋义). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 400.
- [4] HAN Xiaoyuan, ZHUO Shangjun, WANG Peiling(韩小元, 卓尚军, 王佩玲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 159.
- [5] HAN Xiaoyuan, ZHUO Shangjun, WANG Peiling(韩小元, 卓尚军, 王佩玲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 353.

Determination of Calcium in Calcium Citrate and Calcium Malate by X-Ray Fluorescence Spectrum

XIONG Min

Analytic and Testing Center of Yunnan Province, Kunming 650051, China

Abstract Sample was pressed into a thin piece by a press machine. Sequential single channel X-ray fluorescence spectrum was used to determine the calcium content in calcium citrate and calcium malate. The whole process of sample preparation and determination takes only 10 minutes. In the present paper the determination of the calcium content in calcium citrate and calcium malate was studied. The result was compared with that of FAAS. The characteristics of the two methods were described respectively.

Keywords X-ray fluorescence spectrum; Flame atomic absorption spectrometry; Malate·calcium citrate

(Received Dec. 16, 2005; accepted Mar. 18, 2006)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>