

离子色谱法测定白酒中钠、钾、镁、钙离子含量的研究

卢中明, 沈才洪, 张宿义, 余 峰

(泸州老窖股份有限公司, 四川 泸州 646000)

摘 要: 采用离子色谱法, 选择 20 mmol/L 甲烷磺酸为淋洗液、流速 1.0 mL/min, 同时测定白酒中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 阳离子的含量。结果表明, 该方法具有方法简便、精密度高、快速准确的特点。

关键词: 检测方法; 离子色谱法; 白酒; 测定; 阳离子

中图分类号: O657.75; TS261.7; TS262.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2009)12-0035-03

Study on the Measurement of the Content of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} in Liquor by Ion Chromatography

LU Zhong-ming, SHEN Cai-hong, ZHANG Su-yi and YU Feng

(Luzhou Laojiao Co.Ltd., Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: The content of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} in liquor was measured simultaneously by ion chromatography with 20 mmol/L methanesulfonic acid used as eluent (flow rate was 1.0 mL/min). The experimental results showed that such method had the advantages including simple operation, high accuracy, and rapid measurement. (Tran. by YUE Yang)

Key words: detection method; ion chromatography; liquor; measurement; positive ion

白酒中钠、钾、镁、钙等阳离子的含量与白酒的质量直接相关,如镁、钙离子含量过高,白酒产品在货架期容易出现沉淀。因此,白酒中阳离子含量的测定对于白酒质量控制十分重要。目前,测定的方法较多,主要有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、X 射线荧光分析法、电位滴定法和离子色谱法等。前述几种方法大多不能同时测定多种离子,有的方法样品前处理复杂,操作繁琐,测定时间较长,应用离子色谱法测定白酒中的钠、钾、镁、钙等阳离子具有分析速度快、灵敏度高、选择性好、能实现多组分同时分离定量等特点。

1 材料与方法

1.1 材料

试剂: Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 标准储备液浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$ (购自美国); 甲烷磺酸 (购自美国); 实验用水电阻率小于 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{CM}$ 。

仪器: Dionex ICS-90 离子色谱仪; Chromelen 变色龙色谱工作站; IonPac CS12A 阳离子分离柱 (4 mm $\times$ 250 mm); IonPac CS12A 阳离子保护柱 (4 mm $\times$ 50 mm); 抑制型电导检测器; Millipore Direct-Q3 超纯水器; N-E-VAP111 氮吹仪; SEP-PAK C_{18} 萃取柱; 0.2 μm 微孔滤膜

过滤器。

1.2 方法

1.2.1 方法原理

样品中待测的阳离子,经过阳离子交换柱时,流动相淋洗液将样品中的离子从分离柱中洗脱下来。样品中各种离子的洗脱顺序和保留时间取决于离子对树脂的亲合力、淋洗液、柱长和流速。由于电导率与样品中被测离子的浓度呈正比,所以通过电导检测器测量电导,可以确定样品中待测离子的浓度。

1.2.2 实验条件

淋洗液 (甲烷磺酸): 20 mmol/L; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 25 μL , 以峰面积定量。

1.2.3 标准曲线

配制阳离子混合标准溶液系列,浓度见表 1。以峰面积对标准浓度作图,绘制标准曲线。

表 1 钠、钾、镁、钙混合标准溶液配制 (mg/L)

阳离子	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Na^+	2.0	4.0	8.0	16	32
K^+	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
Mg^{2+}	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
Ca^{2+}	2.0	4.0	8.0	16	32

收稿日期: 2009-09-14

作者简介: 卢中明 (1975-), 男, 工程师, 工程学士、国家级白酒评委, 参与 GB/T 10345《白酒分析方法》等国家标准的起草, 完成科研项目 10 余项, 发表论文 20 余篇。

1.2.4 酒样测定

取酒样 25 mL 于 50 mL 烧杯中,置于水浴中氮气吹至近干,用超纯水稀释定容至 25 mL,经 0.2 μm 微孔滤膜过滤,除去颗粒物,再用 SEP-PAK C_{18} 柱过滤后,直接进样。

通过记录酒样中各阳离子的峰面积值,在标准曲线上查出被测酒样中的钠、钾、镁、钙的含量。

2 结果与分析

2.1 色谱谱图

在实验条件下,测定混合标准溶液,得到混合标准溶液的色谱谱图,见图 1;测定白酒样品,得到色谱谱图,见图 2。

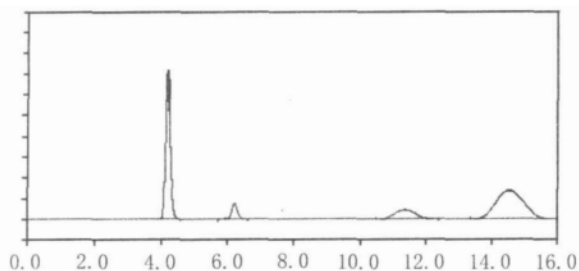


图 1 混合标准溶液的色谱谱图

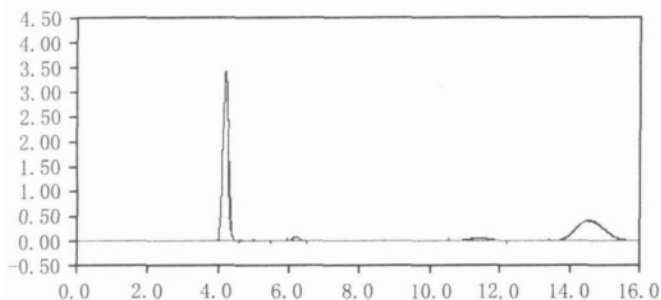


图 2 白酒样品的色谱谱图

2.2 检出限与线性关系

2.2.1 检出限

配制标准溶液:钠 0.25 mg/L、钾 0.10 mg/L、镁 0.10 mg/L、钙 0.25 mg/L,分别测定 7 次,计算出各离子的均值和标准偏差,再按公式(1)计算出方法的检出限。由单侧 t 分布表查出,当置信水平为 99%,自由度 $f=7-1=6$ 时, $t=3.14$,方法检出限为标准偏差乘以 t 值。即:

$$MDL = S \times t_{(n-1,0.01)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 3.14 \quad (1)$$

式中:MDL——检出限;

S ——样品标准偏差;

$t_{(n-1,0.01)}$ ——置信水平为 99%,自由度为 6 时, $t=3.14$;

x_i ——样品测定值;

$\bar{x}$ ——样品测定平均值;

n ——测定次数。

分别计算出各阳离子方法的检出限,结果见表 2。

表 2 各阳离子的方法检出限

项目	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
测定值 (mg/L)	0.238	0.108	0.096	0.259
	0.255	0.097	0.113	0.240
	0.261	0.111	0.105	0.262
	0.242	0.104	0.112	0.234
	0.246	0.116	0.094	0.254
	0.263	0.103	0.107	0.246
平均值 (mg/L)	0.252	0.095	0.108	0.255
	0.251	0.105	0.105	0.250
S	0.0095	0.0075	0.0074	0.0103
MDL (mg/L)	0.03	0.02	0.02	0.03

2.2.2 线性关系

对表 1 所配制阳离子混合标准溶液系列重复测定 6 次,取峰面积平均值,结果见表 3。以阳离子的浓度(X)对色谱峰面积(Y)作回归分析,绘制工作曲线,结果见图 3,求出线性回归方程、相关系数及线性范围,结果见表 4。

2.3 精密度与回收率

2.3.1 精密度实验

在白酒样品中加入一定量的混合标准溶液,在实验条件下,重复测定 10 次。再按公式(2)计算出相对标准偏差,结果见表 5。

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:RSD——相对标准偏差;

S ——样品标准偏差;

x_i ——样品测定值;

表 3 混合标准溶液峰面积测定值

Na^+		K^+		Mg^{2+}		Ca^{2+}	
浓度 (mg/L)	峰面积平均值 ($\mu\text{s} \cdot \text{min}$)	浓度 (mg/L)	峰面积平均值 ($\mu\text{s} \cdot \text{min}$)	浓度 (mg/L)	峰面积平均值 ($\mu\text{s} \cdot \text{min}$)	浓度 (mg/L)	峰面积平均值 ($\mu\text{s} \cdot \text{min}$)
2.0	0.2089	0.5	0.0280	0.5	0.0264	2.0	0.1652
4.0	0.3704	1.0	0.0450	1.0	0.0726	4.0	0.3544
8.0	0.7689	2.0	0.1039	2.0	0.1995	8.0	0.8245
16	1.4039	4.0	0.1856	4.0	0.3736	16	1.6842
32	2.8788	8.0	0.4199	8.0	0.8206	32	3.2045

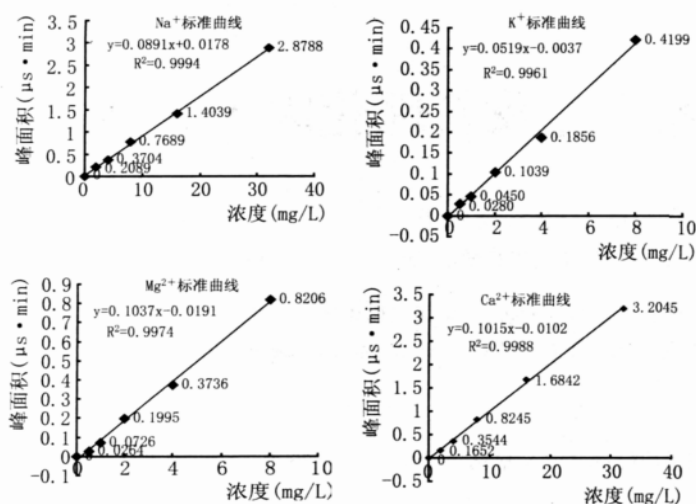


图3 各阳离子标准曲线

表4 钠、钾、镁、钙离子线性范围

阳离子	线性范围 (mg/L)	线性回归方程	相关系数
Na ⁺	2.0~32	$Y=0.0891x+0.0178$	0.9994
K ⁺	0.5~8.0	$Y=0.0519x-0.0037$	0.9961
Mg ²⁺	0.5~8.0	$Y=0.1037x-0.0191$	0.9974
Ca ²⁺	2.0~32	$Y=0.1015x-0.0102$	0.9988

表5 精密度实验结果

阳离子	测定值 (mg/L)					平均值 (mg/L)	S	RSD (%)
Na ⁺	14.78	15.02	15.23	14.97	15.13	15.05	0.1852	1.23
	14.85	15.34	15.07	14.89	15.25			
K ⁺	3.05	2.91	3.12	3.00	3.07	3.02	0.0653	2.16
	2.99	2.98	3.02	3.10	2.96			
Mg ²⁺	3.95	4.11	4.07	4.10	3.93	4.03	0.0731	1.81
	4.09	4.03	3.99	3.92	4.07			
Ca ²⁺	9.96	10.08	10.20	9.87	10.16	10.10	0.1347	1.33
	10.05	10.27	10.18	9.95	10.23			

 $\bar{x}$ ——样品测定平均值;

n——测定次数。

Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺测定结果的相对标准偏差分别为1.23%、1.60%、2.16%、1.81%、1.33%。因此,本方法精密度较高。

2.3.2 回收率实验

按实验方法对白酒样品进行测定,再分别加入一定量的Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺标准溶液,根据公式(3)计算出回收率。

$$P=(C_2-C_1)/C_3 \times 100\% \quad (3)$$

式中:P——加标回收率;

C₁——试样浓度;

C₂——加标试样浓度,即加标试样测定平均值;

C₃——加标量。

进行加标回收实验,10次回收率实验结果见表6。

表6 加标回收实验结果 (mg/L)

阳离子	试样测定值 C ₁	加标量 C ₃	加标试样测定 平均值 C ₂	回收率 P (%)
Na ⁺	7.68	20	28.54	104.3
K ⁺	0.42	2.0	2.31	94.5
Mg ²⁺	0.57	2.0	2.63	103.0
Ca ²⁺	4.78	10	14.59	98.1

Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的加标回收率分别为104.3%、97.2%、94.5%、103.0%、98.1%,说明本方法的准确度较高。

3 结论

用离子色谱法测定白酒中的钠、钾、镁、钙等阳离子,具有方法灵敏、快速准确、进样量少、样品前处理简单等优点,可用于白酒的质量分析和常规检测。

参考文献:

- [1] 牟世芬,刘克纳.离子色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2000.

酿酒科技杂志社邮购书刊

书刊名	邮购价	书刊名	邮购价
《酿酒科技精选(1980~1985)》	20元/册	《酿酒科技》2008年合订本	200元/套
《酿酒科技》2000年合订本	65元/册	《酿酒科技》2009年合订本	230元/套
《酿酒科技》2001年合订本	70元/册	《酿酒科技》2010年(月刊)	180元/年
《酿酒科技》2002年合订本	75元/册	《世界蒸馏酒的风味》	6元/册
《酿酒科技》2003年合订本	80元/册	《中国酒曲》	35元/册
《酿酒科技》2004年合订本	80元/册	《酿酒科技》世纪光盘(1980~2000年)	380元/套
《酿酒科技》2005年合订本	120元/套	《白酒的品评》	26.5元/册
《酿酒科技》2006年合订本	150元/套	《中国名酒鉴赏》	64元/册
《酿酒科技》2007年合订本	190元/套		

需订阅以上书刊者,请直接汇款到本社邮购。地址:贵州省贵阳市沙冲中路58号(550007);电话:(0851)5796163;传真:(0851)5776394;联系人:吴萍。