

胶束增敏薄层色谱法同时 测定钴(Ⅱ),镍(Ⅱ)和铜(Ⅱ)*

黄少鹏 徐金瑞 王 琼

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究在胶束作用下,钴(Ⅱ),镍(Ⅱ)和铜(Ⅱ)与PAN的金属离子配合物的薄层色谱特性,提出分离和同时测定这三种元素的胶束薄层色谱分析方法.在实际样品的测定中,具有很好的重现性和回收率.

关键词 薄层色谱,胶束溶液,表面活性剂,钴(Ⅱ),镍(Ⅱ),铜(Ⅱ),PAN

分类号 O 657.73

金属离子与有机显色剂反应生成有色配合物,用有机溶剂提取并在薄层板上展开后测定,国内外已有这方面的报道^[1~3].但展开剂都是由有机溶剂组成,由于流动相的挥发性,对操作者的身体健康有一定的影响.近年来,有以表面活性剂的胶束溶液作为展开剂,用于中草药成分和食用色素的分离与测定的报道^[4,5],而用于无机元素的只见于钴的分离测定^[6].本文采用钴(Ⅱ),镍(Ⅱ),铜(Ⅱ)等金属离子在混合胶束体系(SLS:CTMAB:Triton x-100)中,与1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)显色.然后经CCl₄萃取,由有机溶剂与混合胶束液组成的展开剂将其展开分离,并进行这三种元素的同时测定.本方法具有良好的灵敏度和选择性,应用于实际样品的测定,其重现性和回收率均佳.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津CS-9000高速薄层色谱扫描仪;岛津定量毛细管点样器(1.0 μL).硅胶H;氯仿;丙酮;丙三醇;1.3×10⁻³ mol·L⁻¹的羧甲基纤维素钠(CMC)水-乙醇溶液;1.84×10⁻⁴ mol·L⁻¹的十二烷基磺酸钠(SLS)水溶液;6.18×10⁻³ mol·L⁻¹的Triton x-100水溶液;2.74×10⁻³ mol·L⁻¹的十六烷基溴化铵(CTMAB);1.0×10⁻³ mol·L⁻¹的平平加;4.0×10⁻³ mol·L⁻¹的PAN乙醇溶液;NaAc-HAc缓冲液(pH=4.0);Co,Cu,Ni金属离子标准液.所用试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

* 本文1993-12-16收到;福建省自然科学基金资助项目

(1) 薄层色谱板的制作. 用常规抖动法铺板, 凉干, 于 $105 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 活化 0.5 h , 存放干燥器中. (2) 金属离子配合物的制备. 准确量取一定量的金属离子于分液漏斗中, 加 5.0 mL $\text{pH } 4.0$ 的缓冲液, 1.0 mL SLS, 1.0 mL Triton x-100, 2.0 mL CTMAB, 2.0 mL PAN. 摇匀振荡 2 min , 并静置 5 min , 待反应完全后, 准确加入 1.0 mL CCl_4 . 再振荡 5 min 且静置分层, 取出有机相. (3) 点样及展开. 用定量点样器 ($1.0\text{ }\mu\text{L}$) 吸取上述有机相在薄层板上点样, 以混合表面活性剂胶束体系 (SLS : Triton x-100 : 平平加 : NaAc-HAc : 丙酮 : 丙三醇 = $1 : 1 : 2 : 1 : 4 : 14 : 1$), 展开 10 cm 后取出. (4) 待薄层板上有机溶剂完全挥发后, 在 CS-9000 高速薄层扫描仪上定量扫描. 扫描参数略, 其中斑点的主要扫描条件为 $\lambda_{\text{Co}^{2+}} = 620\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ni}^{2+}} = 585\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Cu}^{2+}} = 540\text{ nm}$.

2 结果和讨论

2.1 配合物的生成及性质

在 $\text{pH } 4.0$ (PAN 呈中性) 时, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 与 PAN 生成有色的配合物, 且易于被氯仿萃取, 有色配合物十分稳定, 放置数天也不变化. 反应时加入表面活性剂增敏, 在高速薄层色谱扫描仪上扫描, 结果显示以加入 SLS 的增敏作用最显著. 结合展开的情况, 选定加入混合胶束溶液配比为 SLS : Triton x-100 : CTMAB = $1 : 1 : 2$. 此时配合物有较好的增敏效果 (吸光度增大), 又能得到较好的分离. 某些金属离子配合物的最大吸收波长见表 1.

表 1 金属离子 PAN 配合物的最大吸收波长 (nm)

PAN 配合物	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Hg^{2+}	Cr^{3+}	Ti^{4+}	Mo^{6+}	W^{3+}	空白
λ_{max}	450/620	585/535	540	560	450	450	450	450	450	465	465	468	460

据表可选 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 的测定波长分别为 620 nm , 585 nm 和 540 nm . Co^{2+} 的最大吸收波长选取 620 nm 而非 450 nm , 是因在此波长处的吸收干扰少, 而在 450 nm 的吸收干扰多.

2.2 展开剂的选择

以各种表面活性剂胶束体系作展开剂对金属离子混合配合物展开, 结果见表 2. 实验表

表 2 展开剂的选择

表面活性剂胶束展开体系							配合物 $R_f^{\text{①}}$		
SLS	Triton x-100	CTMAB	平平加	缓冲液	丙酮	丙三醇	钴(Ⅰ)	镍(Ⅰ)	铜(Ⅰ)
				4	5		0.747	0	0.85ST
3				3	9		0.717	0	0.81ST
	2			2	6		0.72T	0	0.80ST
		2		2	6		0.70T	0	0.75T
			2	2	6		0.70T	0	0.74T
2	2			4	12		0.68	0	0.83ST
2		2		4	12		分不开	0	分不开
2			2	4	12		0.55	0	0.75T

续表 2

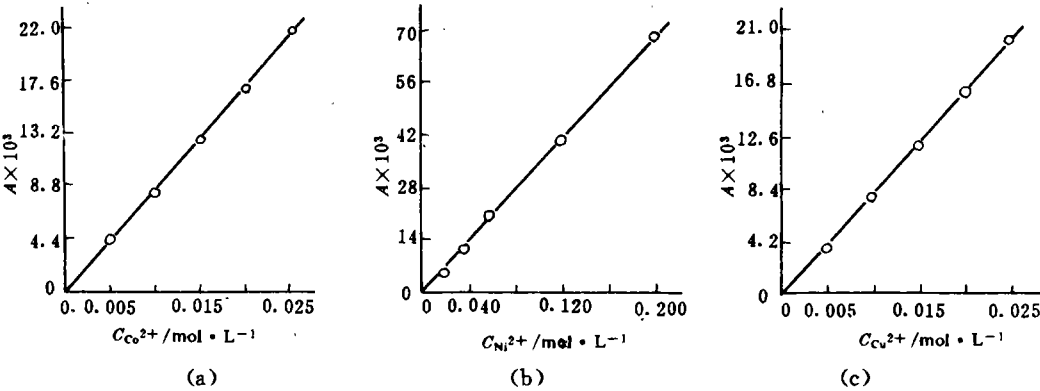
表面活性剂胶束展开体系							配合物 $R_f^{\text{①}}$		
SLS	Triton x-100	CTMAB	平平加	缓冲液	丙酮	丙三醇	钴(Ⅱ)	镍(Ⅱ)	铜(Ⅱ)
	2	2		4	12		0.70T	0	0.75T
	2		2	4	12		0.71T	0	0.76T
		2	2	4	12		0.70	0	0.77T
2	2		2	6	15		0.65	0	0.28ST
2	2	2		4	12		0.70	0	0.86T
2		2	2	6	15		0.67	0	0.80ST
	2	2	2	6	15		0.57	0	0.76
2	2	2	2	8	20		0.60T	0	0.74
1	1	2	1	4	14		0.65	0	0.78
	1	2	1	4	12		0.67	0	0.85T
1	1	2	1	4	14	1	0.60	0	0.71

① R_f 试剂空白大于 0.9, T 为拖尾, ST 为严重拖尾

明,以 SLS : Triton x-100 : CTMAB : 平平加 : NaAc-HAc : 丙三醇 = 1 : 10 : 2 : 1 : 4 : 14 : 1, 为最佳展开剂. 而加入丙三醇后使斑点更集中,同时配合物和试剂分离得更开.

2.3 工作曲线

准确配制系列金属离子混合配合物,点样、展开,并作出工作曲线. 从附图(a,b,c)可知,3 种金属离子配合物斑点面积积分 A 与金属离子浓度 C 具有良好的线性关系.



附图 工作曲线

2.4 共存离子干扰的测定

Fe^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 能与 PAN 生成有色配合物,但于展开过程中分解. Fe^{2+} 的配合物展开时,留在原点而且部分分解,将干扰 Ni^{2+} 的测定. 消除其干扰可作如下处理: (1) 加过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至 $\text{pH} > 10$; (2) 过滤后滤液加 HCl 调至 $\text{pH} = 4.0$; (3) 按实验方法再作显色,展开和测定.

对于 $1.70 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$, $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 和 $8.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ 的混合液,在不采用上述分离步骤情况下,每升溶液中各种常见离子的允许含量相对偏差小于 $\pm 5\%$ 分别为: 7.0 g Al^{3+} ; 8.5 g Pb^{2+} ; 1.5 g Ti^{4+} ; 5.0 g Mo^{6+} ; 6.0 g Cd^{2+} ; 0.02 g Hg^{2+}

(非最高允许含量); 10.0 g Ag^{2+} ; 10.0 g Zn^{2+} . 另 Fe^{2+} 对 Co^{2+} , Cu^{2+} 的允许含量为 10.0 g .

从干扰情况可以看出, 常见离子除 Fe^{2+} 以外基本不干扰本法中 Co^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的测定, 若采用上述分离方法, 则 Fe^{2+} 的干扰也可消除.

2.5 灵敏度和精密度的计算

根据对扫描定量参数的分析, 本文以薄层扫描仪能给出的面积积分为 100 时, 对应的离子含量作为本法的检测限. 用氯仿提取液中离子的浓度表示, Co^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的检测限分别为 $1.87 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $4.93 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.88 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 考虑到萃取富集效果, 实际检测限可更低. 本文做过 50 倍的稀释萃取, 萃取回收率在 98.5% 以上.

按实验方法(经 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处理)对含金属离子(M^{n+})的废液作 6 次平行测定, 结果见表 3. 本法的相对标准偏差(R_v)小于 6%.

表 3 精密度实验测定结果

C	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	\bar{X}	$R_v/(%)$
$\text{C}_{\text{Co}^{2+}} \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	7.31	8.33	7.82	7.65	7.99	8.50	7.99	9.35
$\text{C}_{\text{Ni}^{2+}} \times 10^{-6} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	4.76	4.76	4.42	4.93	4.42	14.42	4.62	0.83
$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	7.06	7.54	7.38	7.06	7.22	7.54	7.38	6.28

2.6 样品的测定

用本文的方法, 对象山牌菠萝罐头(广西, 中国粮油食品进出口公司经销)糖水中 Co^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 含量进行测定. 测定前先过滤糖水, 取滤液 4 份, 2 份未消化直接加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处理后按实验方法进行测定, 另 2 份加入 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 (5:2)$ 并加热消化后按同方法进行测定, 结果见表 4.

表 4 样品测定结果

预处理	$\text{C}_{\text{Co}^{2+}} \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{C}_{\text{Ni}^{2+}} \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
未消化	未检出	4.64	未检出
	未检出	4.76	未检出
消 化	未检出	4.59	未检出
	未检出	4.61	未检出

从测定结果可以看出, 方法的重现性好, 且对含有机物溶液中 Co^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的测定不必经消化处理, 使测定方法更为简便.

2.7 回收率的测定

以上述两份样品做回收率试验, 结果见表 5. 可以看出, 本法对实际样品测定的回收率在 98%~104% 之间.

3 结束语

实验表明, 利用表面活性剂胶束溶液, 除了使金属离子配合物的吸收增强, 方法的灵敏度得到提高外, 配合物还能与带不同电荷的表面活性剂相互作用形成离子对. 这些强度不同的离子对在类似的胶束混合体系中展开时, 其静电作用使配合物得到很好的分离. 利用这一机理, 可望开发出新的胶束增敏薄层色谱分离测定体系.

表5 回收率($\eta_{\text{回}}$)试验

试样名称	M^{2+}	$C_{\text{原}} \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{加}} \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{检}} \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\eta_{\text{回}} / (\%)$
金属废液	Co^{2+}	7.99	8.50	16.32	98.0
	Ni^{2+}	46.24	17.00	36.92	104.0
	Cu^{2+}	7.38	7.85	15.07	98.0
罐头样品	Co^{2+}	未检出	8.50	8.16	96.0
	Ni^{2+}	4.69	17.00	21.61	99.5
	Cu^{2+}	未检出	7.85	7.69	98.0

参 考 文 献

- 1 Honjo T, Honaami H, Kiba T. The separation of Iron (Ⅱ), cobalt(Ⅱ), nickel(Ⅱ), copper(Ⅱ), zinc(Ⅱ), mercury(Ⅱ), lead(Ⅱ), cadmium(Ⅱ) and palladium(Ⅱ) as their SDBM (3-mecapto-1,3-diphenyl-2-propen-1-one) complexes by thin layer chromatography on silica gel. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1978, 51(5):1559~1560
- 2 肖国瑞, 方翔. 薄层色谱法同时测血清中微量铜、铁. 色谱, 1986, 4(6):367~369
- 3 范锦鸾, 高连存, 幸福言等. $\text{Co(Ⅱ)}, \text{Ni(Ⅱ)}, \text{Cu(Ⅱ)}, \text{Fe(Ⅱ)}-5\text{-Br-PADAP}$ 配合物的薄层色谱分离. 分析化学, 1989, 17(11):1007~1010
- 4 林辉概, 戈早川. 表面活性剂用于黄酮药物的薄层色谱分离鉴定的研究. 药学学报, 1991, 26(6):471~473
- 5 戈早川, 林辉概. 胶束薄层色谱法测定食品及药用胶囊中的合成食用色素. 分析测试学报, 1993, 12(3):45~48
- 6 戈早川, 林辉概. 钴(Ⅱ)-1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚络合物的胶束薄层色谱行为研究. 分析化学, 1992, 20(12):1369~1372

Simultaneous Determination of $\text{Co(Ⅱ)}, \text{Ni(Ⅱ)}$ and Cu(Ⅱ)

by Micellar Sensitized Thin-Layer Chromatography

Huang Shaopeng Xu Jinrui Wang Qiong

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The thin-layer chromatographic characterization of metal ionic complex of $\text{Co(Ⅱ)}, \text{Ni(Ⅱ)}$ or Cu(Ⅱ) with PAN was studied under micellar sensitization. Based on which the authors proposed the method of thin-layer chromatographic analysis for the separation and the simultaneous determination of these 3 elements. The method shows a very good recurrence and recovery ratio in actual sample determination.

Keywords thin-layer chromatography, micellar solution, surfactants, cobalt ions, nickel ions, copper ions, PAN