

Co 和 Cu 等六种金属离子的 HPLC 同时测定法^{*}

魏 宇 曦

(泉州市国家商品检验局, 泉州 362000)

摘要 研究 Co, Cu, Cr, Ga, Fe 和 In 等六种金属离子的螯合条件, 以及高效液相色谱(HPLC)的同时测定方法. 实验采用 8-羟基喹啉作螯合剂, 反相氰基柱作固定相, 甲醇-水作流动相. 考察螯合剂、有机改进剂和流动相等对实验测定结果的影响, 探讨 C₁₈ 柱、氰基柱、C₆H₅ 柱的保留行为, 并优化色谱分析条件. 结果表明: 在甲醇体积分数为 0.44, 8-羟基喹啉浓度为 0.001 mol · L⁻¹, NaAc-HAc 缓冲液浓度为 0.05 mol · L⁻¹ 的最佳流动相体系中, 工作曲线线性良好, 回收率达到 97% ~ 102%. 可应用于污水及其它样品中金属离子的同时测定.

关键词 高效液相色谱, 氰基柱, 8-羟基喹啉, 金属离子, 同时测定

分类号 O 652. 63

氰基柱是一种中等极性的色谱柱, 可应用于正相和反相的高效液相色谱分离分析, 在反相色谱中有利于极性化合物的分离^[1]. 8-羟基喹啉是 HPLC 分析中常用的螯合剂^[2,3], 但在反相氰基柱上的分离分析未见报道. 本文采用甲醇-水作为流动相, 8-羟基喹啉作螯合剂, 探讨了 Co 和 Cu 等六种金属离子的 8-羟基喹啉螯合物在反相氰基柱上的保留行为. 对比它们在 C₁₈ 柱, C₆H₅ 柱上的色谱差别, 优化了色谱分析条件. 该法应用于污水中 Cu, Ga, Fe 和 In 等金属离子的同时测定, 得到较满意的结果.

1 实验部分

1.1 仪器

Waters 高效液相色谱仪, Waters 486 可变波长检测器, SSC-922 色谱数据处理机, YWC-CN 色谱柱(4.0 mm × 250 mm), 超声波除气装置, 微孔膜溶剂过滤装置, TOD HM-20E 酸度计, UV-240 紫外光度检测仪.

1.2 试剂

Co 和 Cu 等六种金属离子的标准溶液(按常规方法配制, 使用时稀释); 2.0 mol · L⁻¹ NaAc-HAc 缓冲溶液(pH4.5); 0.01 mol · L⁻¹ 8-羟基喹啉甲醇溶液; 甲醇(经提纯); CHCl₃ (AR 级), CH₂Cl₂ (AR 级), N-二甲基甲酰胺(DMF, AR 级), 三乙胺, 二次蒸馏水.

1.3 实验方法

移取一定量的试样于 10 mL 的容量瓶中,加入 1.00 mL 的 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 8-羟基喹啉甲醇溶液、1.00 mL 的 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液和 5 mL 甲醇,用二次蒸馏水定容.以甲醇-水作为流动相,调节流动相流速为 $1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.待系统平衡后,取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 试样,由进样阀进样,在 254 nm 处进行扫描测定.

2 结果与讨论

2.1 流动相中不含有 8-羟基喹啉

2.1.1 甲醇的体积分数对 R 值的影响 改变流动相中甲醇体积分数(φ),测定 Co, Cr 等金属离子在反相 C₁₈ 柱上的保留值 R . 结果发现, R 值随着 φ 的减少而增大. 这说明作为反相色谱分析中的流动相, 调节其中甲醇的比例, 能够改变组分在柱上的保留时间. 所以, 当只考虑甲醇体积分数(φ)时, 选 φ 在 $0.50 \sim 0.55$ 之间为宜. 此时, 出峰较好, 且峰不重叠.

2.1.2 有机改进剂对 R 值的影响 采用 CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF 等几种常见的有机溶剂, 作为第二有机改进剂. 当 φ 为 0.55 时, 加入体积分数(φ)为 0.05 的有机改进剂, 考察其对 R 值的影响. 结果发现, 当流动相中加入有机改进剂时, 可以改变金属离子的保留时间, 改善了分离效果. 其中, 以 DMF 的效果最好.

2.2 流动相中含有 8-羟基喹啉

2.2.1 8-羟基喹啉浓度对 R 值的影响 当流动相的 φ 为 0.55 时, 考察 8-羟基喹啉浓度(C)对 R 值的影响. 当 C 为 $0.001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Co, Cu, Fe 的 R 值分别为 $0.62, 0.73, 0.98$; 而当 C 为 $0.002\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Co, Cu, Fe 的 R 值分别为 $0.93, 0.99, 1.49$. 结果表明, R 值随 8-羟基喹啉的浓度(C)的增大而增大. 但由于 8-羟基喹啉在紫外区也有较大的吸收, 因此, 8-羟基喹啉的浓度也不应过大. 通过流动相中含有 8-羟基喹啉与不含有 8-羟基喹啉的情况比较发现, 含有 8-羟基喹啉对峰形有所改善. 例如, Cu 在不含有 8-羟基喹啉时, 无明显的峰形; 而加入了 8-羟基喹啉后, 就出现了较好的峰形. 在含有 8-羟基喹啉的流动相体系中, 发现 Cu, Fe 的峰前, 还出现了一个较大的杂质峰, 即出现双峰现象. 而且, 此两个的杂质峰的出现时间基本一致. 此现象可认为, 是由于金属螯合物的离解而引起的. 比较两种 8-羟基喹啉的浓度所得到的谱图发现, 当 8-羟基喹啉的浓度为 $0.001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 所得谱图杂峰较少, 负峰较小, 基线也较平. 故在流动相中, 8-羟基喹啉的浓度为 $0.001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的效果最好.

2.2.2 缓冲溶液浓度对 R 值的影响 流动相中加入 8-羟基喹啉后, 虽然使峰形有所改善, 但杂质的存在仍对分离有较大的影响. 因此, 在流动相中加入一定量的 $2.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 的缓冲溶液, 利用其中的 NaAc 来阻止螯合

表 1 缓冲溶液浓度对 R 的影响

$C / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.005	0.010	0.050
R_{Cu}	0.59	0.63	0.53
R_{Ga}	0.63	0.69	0.57
R_{Fe}	0.76	0.79	0.68

物的离解, 以期降低杂质峰的影响, 改善分离效果. 缓冲溶液浓度(C)对螯合物的影响如表 1 所示. 由试验可知, 当加入缓冲溶液后, 杂峰明显变小变少. 当 C 为 $0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cu, Fe 的杂峰变得很小, 消除上述的双峰现象, 而且空白峰也很小. 由此, 证实了缓冲溶液中 NaAc 抑制了螯合物的离解. 但加入缓冲溶液的量, 应该根据所分析的离子不同, 与其它试

验条件协同考虑.

2.2.3 流动相中 pH 值对 R 值的影响 用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三乙胺溶液调节流动相中的 pH 值, 分别考察 pH 值对 R 值的影响. 当 pH 为 4.75 时, Co, Cu, Cr 的 R 值分别为 1.12, 1.36, 2.10; 而当 pH 为 5.80 时, Co, Cu, Cr 的 R 值分别为 0.89, 1.39, 1.44. 由此可知, Co, Cr 离子的 R 值随流动相中 pH 值的上升而下降, 而 Cu 的 R 值则变化不大. 试验表明, 在 pH 值为 4.75~5.80 的范围内, 此 3 个离子可获得较好的分离. 所以, 当流动相中加入缓冲溶液时, 也就应该使 pH 值调节在此范围内为宜.

2.2.4 甲醇体积分数对 R 值的影响 为了获得最好的分离效果, 还必须对有关条件进行综合试验, 以选择最佳的流动相体系. 当 C 为 $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, φ 对 R 值的影响列于表 2.

由表 2 可知, 当 φ 在 0.44~0.45 之间时, 上述各离子不但具有较大的 R 值, 而且间距也较大, 在反相羧基柱上可获得较好的分离效果.

因此, 最佳流动相体系的组成: φ 为 0.44, C 为 $0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, C 为 $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 采用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三乙胺溶液调节流动相 pH 为 5.51. 在上述最佳流动相体系中, 进行 Co, Cu, Cr, Ga, Fe 和 In 等六种金属离子的同时测定, 所得色谱分离谱图如图 1 所示.

2.3 工作曲线的测定

在最佳的流动相体系条件下, 测定各种标准金属离子的峰面积(A), 并对其浓度(C_M)作工作曲线, 如图 2 所示. 从图中可知, 所得的工作曲线具有较好的线性关系.

表 2 甲醇体积分数对 R 的影响

φ	0.60	0.55	0.50	0.45	0.44
R_{Co}	0.34	0.64	1.08	1.12	1.39
R_{Cu}	0.43	0.71	1.12	1.30	1.67
R_{Cr}	0.51	0.79	1.24	1.35	2.00
R_{Ga}	0.57	0.81	1.26	1.49	2.24
R_{Fe}	0.68	0.98	1.56	2.63	2.96
R_{In}	0.92	1.24	2.22	2.96	3.72

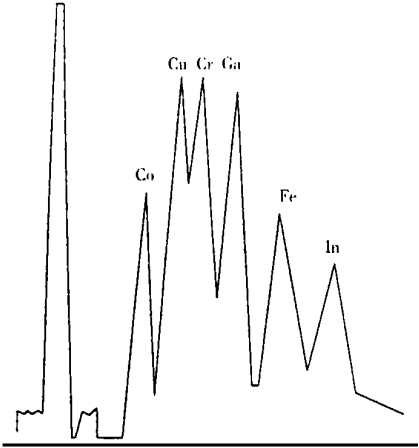


图 1 Co, Cu, Cr, Ga, Fe, In 的色谱分离图

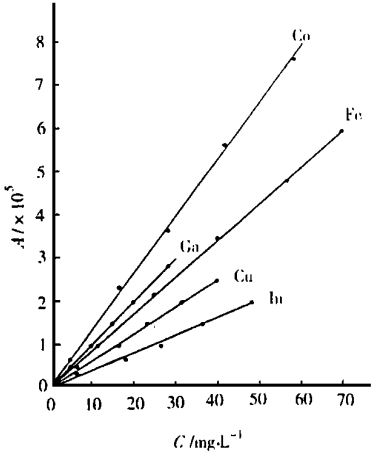


图 2 Co, Fe, Cu 和 In 工作曲线

2.4 污水中金属离子含量的测定

吸取 5.00 mL 污水试样, 加入 1.0 mL 的 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 8-羟基喹啉和 1.00 mL 的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液, 用甲醇定容至 10.0 mL. 然后, 按上述的最佳流动相体系中进行测定, 测定结果如表 3 所示(η 为回收率).

表 3 污水中 Cu, Ga, Fe 和 In 离子浓度(C_M)测定结果

项目	样品 1 [#]				样品 2 [#]			
	Cu	Ga	Fe	In	Cu	Ga	Fe	In
$C_M/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	7. 84	7. 46	16. 73	10. 14	8. 70	6. 97	12. 64	8. 98
$\eta/(%)$	97. 0	101. 2	102. 0	97. 2	102. 8	98. 0	98. 0	97. 2

3 结束语

(1) 金属离子的 8-羟基喹啉螯合物在反相氰基柱上的保留时间、出峰顺序, 与其在 C_{18} , C_6H_5 色谱柱有所不同. 说明, 这与色谱柱的极性有关, 可能存在着氰基柱对本文所研究的金属离子的络合作用有所不同; (2) 金属离子的 8-羟基喹啉螯合物的保留行为, 随着流动相体系的色谱分离条件的不同而不同; (3) 将金属离子色谱分离的最佳流动相体系的组成, 应用于污水样品的测定, 获得较满意的结果. 但是上述所涉及的机理, 尚有待于进一步的深入研究.

本文得到厦门大学化学系阮源萍老师的热心指导, 特此致谢.

参 考 文 献

1 张孝松. 铁、钴、镍的 2-(6 溴-2-苯并噻唑偶氮)-5-二乙氨基苯酚螯合物的高效液相色谱研究. 分析化学, 1991, 19(1): 66~ 69

2 Laiumen L H T, Eijarvi E, Kenakala T. Determination of cobalt chromiun and vanadiun as 8-hydrox-quinoline complexes by high performance liquid chromatography. Analyst, 1984, 109: 699 ~ 701

3 阮源萍, 刘文远, 田小强等. 反相高效液相色谱分离分析钴、 钴、 铝、 铜及钡. 厦门大学学报(自然科学版), 1995, 4(4): 582~ 587

Simultaneous Determination of the Metallic Co, Cu, Cr, Ga, Fe and In Ions by High Performance Liquid Chromatography

Wei Yuxi

(Municipal Bureau of Commodity Inspection & Testing. , 362011, Q uanzhou)

Abstract A study is made on chelating condition of metallic Co, Cu, Cr, Ga, Fe and In ions and on determination by their high performance chromatography(HPLC). With 8-hydroxyl quinoline as chelating agent and antiphase cyano column as stationary phase and methanol-water as mobile phase, the author investigates the effects of chelating agent and organic improver and mobile phase on the results of experiment and determination; and inquires into the retention behaviour of C_{18} column and cyano column and C_6H_6 column; and optimizes condition of chromatographic analysis. In the optimal mobile phase system with a methanol volume fraction of 0. 44 and a 8-hydroxyl quinoline of $0. 001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and a NaAc-HAc buffer solution of $0. 05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the result shows a working curve with good linearity and a recovery ratio approaching 97% ~ 102%. The method of HPLC can be applied to the simultaneous determination of the metallic ions in sewage and other specimens.

Keywords high performance liquid chromatography(HPLC), cyano column, 8-hydroxyl quinoline, metallic ions, simultaneous determination

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net