

# 紫外光度检测离子色谱法测定高浓度氯离子 样品中的痕量溴、碘离子

吕 伟

吴介达

(同济大学测试中心, 上海, 200992) (同济大学化学系, 上海, 200992)

离子色谱法分析痕量卤离子, 一般用电导或安培检测器检测(1, 2)。在阴离子色谱分离中, 因氯离子在溴离子前被洗脱, 当用电导检测含较高浓度氯离子样品中痕量溴、碘离子时, 很宽的氯峰会干扰后面溴峰的定量效果。消除氯离子干扰常用的方法是稀释, 但稀释后样品中低含量组分往往就无法测出。本文用日本岛津UV-365型紫外分光光度计, 研究了氯、溴、碘三种离子的紫外吸收特性。利用氯离子在紫外区仅有极弱的吸收, 而溴、碘离子具有较强吸收的选择性特点, 对含较高浓度氯离子的样品, 不需化学前处理经HPIC-AS<sub>3</sub>柱分离后, 在Dionex紫外检测器波长215nm处, 采用直接紫外光度检测的方法即可消除较高浓度氯离子对其后被测离子峰的干扰。本法用于化学试剂氯化钾质量指标中污染杂质溴、碘离子的检测, 比文献(3)规定的半定量方法简便、快速、准确。

## 实 验 部 分

(一) 仪器 Dionex-2020i 型离子色谱仪; Dionex紫外检测器; 电导检测器和SP4270型积分仪; 日本岛津UV-365型紫外分光光度计。

(二) 试剂 1. 氯、溴、碘离子储备液: 用优级纯氯化钠、分析纯溴化钾和碘化钾分别配制成含氯、溴、碘离子为 $2.8 \times 10^{-2}$  mol/L、 $1.25 \times 10^{-2}$  mol/L和 $7.9 \times 10^{-3}$  mol/L的水溶液, 冷冻保存。2. 淋洗液:  $5.2 \times 10^{-3}$  mol/L 碳酸钠水溶液。3. 再生液:  $1.25 \times 10^{-2}$  mol/L 硫酸水溶液。4. 去离子水: 电导值小于 $1.0 \mu\text{S}$ 。

(三) 色谱条件: 保护柱 HPIC-AG<sub>3</sub>( $0.3 \times 5$  cm), 分离柱 HPIC-AS<sub>3</sub>( $0.3 \times 25$  cm), 阴离子微膜抑制器(AMMS); 淋洗液流速: 1.2 ml/min, 进样量: 50  $\mu\text{l}$ , Dionex 紫外光度检测器的进口与 AMMS 的出口连接; 波长: 215 nm, 输出范围: 0.02 AU, 电导检测器输出范围: 3  $\mu\text{S}$ , 再生液流速: 1.2 ml/min, 积分仪纸速: 0.25 cm/min, 保留时间

定, 性外标法峰高定量。

(四) 样品处理 1. 工业级氯化钾(上海振兴化工厂提供), 2. 基准氯化钾(同济大学科技开发公司提供), 称取一定量的样品, 溶于少量水中, 稀释至1升即可直接进样。

## 结 果 与 讨 论

(一) 氯、溴、碘离子紫外吸收特征 为确定氯、溴、碘三种离子在紫外区的吸收波长, 在岛津UV-365型紫外分光光度计上以400 nm/min扫描速度, 在190—300 nm间进行扫描。通过实验发现, 在200—220 nm间, 氯离子浓度低于 $8.5 \times 10^{-3}$  mol/L时无吸收, 当浓度在 $8.5 \times 10^{-3}$ — $2.8 \times 10^{-2}$  mol/L时仅有极弱的吸收, 而 $6.25 \times 10^{-3}$  mol/L的溴离子在此波长范围有较强的吸收,  $3.95 \times 10^{-3}$  mol/L的碘离子在210—240 nm间也有较强的吸收。上述实验结果说明氯、溴、碘离子在240 nm以上均无吸收。由于Dionex的紫外检测器波长选择是非常连续的, 在紫外区仅有215、254、310和330四个波长可供选择。本文以此为依据, 用阴离子柱分离三者后, 在Dionex紫外检测器波长215 nm处进行直接紫外光度检测, 用这种方式不需预分离即可消除较高浓度氯离子的干扰, 实现在较高浓度氯离子样品中痕量溴、碘离子的同时检测。

(二) 色谱分离条件的选择 因碘离子疏水性较强, 用亲水性的AS<sub>3</sub>阴离子柱对快速洗脱碘离子较合适。要在尽量短的时间内洗脱保留的碘离子, 又要使较高浓度氯峰后的痕量溴峰不被掩盖, 本文固定氯离子浓度 $8.5 \times 10^{-3}$  mol/L(避免柱子超负荷), 溴、碘离子浓度分别为 $6.25 \times 10^{-3}$  mol/L和 $3.95 \times 10^{-3}$  mol/L。在AS<sub>3</sub>柱上考察了不同浓度配比Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>的淋洗液, 以不同流速通过分离柱时对氯、溴、碘三种离子的分离度、峰形、灵敏度和保留时间的影响。实验结果表明, 以 $5.2 \times 10^{-3}$  mol/L的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作淋洗液流速为1.2 ml/min

min时,三者分离效果最理想。直接紫外检测结果,氯离子未出峰,溴、碘离子的峰高和保留时间分别为5.3cm(3.29min)和8.4cm(13.99min),16min内可完成一次痕量溴、碘离子的同时测定。

**(三) 直接紫外光度检测与电导检测方式的比较** 用电导检测器3μs档测定痕量氯、溴、碘离子时,其浓度分别在 $0-1.4 \times 10^{-4}$ 、 $6.25 \times 10^{-5}$ 、 $3.95 \times 10^{-5}$  mol/L之间时,各曲线线性关系良好。紫外光度检测上述浓度溴、碘离子的工作曲线见图1,曲线相关系数分别为0.9978(Br<sup>-</sup>)和0.9991(I<sup>-</sup>)。紫外检测器和电导检测器的规格及适用范围见表1。

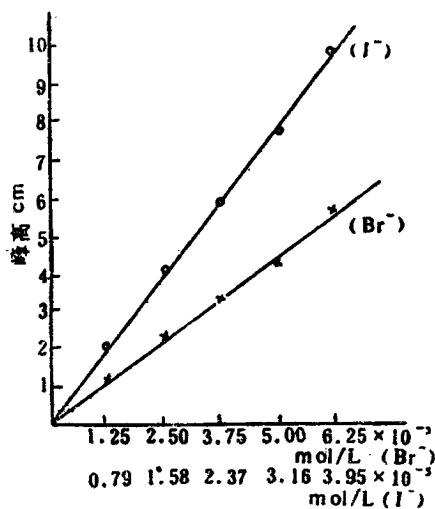


图1 Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>的工作曲线

表1 紫外检测器和电导检测器适用范围比较<sup>(4)</sup>

参数	类型	检测器池体积(μl)	响应值	检测极限	线性动态范围
电导(抑制法)	选择性	2	$2 \times 10^5 \mu\text{s cm}^3/\text{g}$	$3 \times 10^{-10}$	$2 \times 10^4$
紫外	选择性	8	$4 \times 10^5 \text{ODV} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$	$10^{-10}$	$10^5$

实验结果表明,电导检测 $2.8 \times 10^{-2}$  mol/L氯离子时,很宽的氯峰洗脱的时间长达2分多钟,严重影响溴峰的检测(见图2),而采用直接紫外光度检测可消除干扰并提高了溴、碘离子的检测灵敏度(见图3)。在 $2.8 \times 10^{-2}$  mol/L氯离子浓度的样品中加入溴、碘离子分别为 $6.25 \times 10^{-5}$ 和 $3.95 \times 10^{-5}$  mol/L,即三种离子浓度比达20000:1:1时,直接紫外检测溴、碘离子的峰高分别为0.15cm和0.30cm,基线噪声小于0.05cm。紫外光度法比抑制电导法操作方便,不用再生柱,选择性好,不需

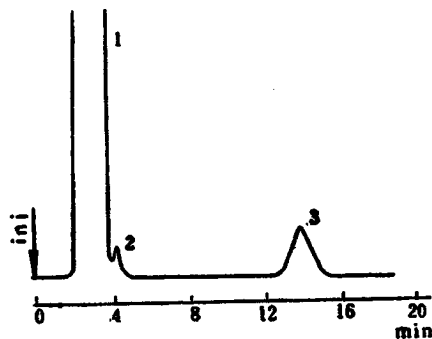


图2 抑制型电导检测色谱图

色谱条件见正文。

峰: 1. Cl<sup>-</sup>( $2.8 \times 10^{-2}$  mol/L), 2. Br<sup>-</sup>( $6.25 \times 10^{-5}$  mol/L), 3. I<sup>-</sup>( $3.95 \times 10^{-5}$  mol/L)。

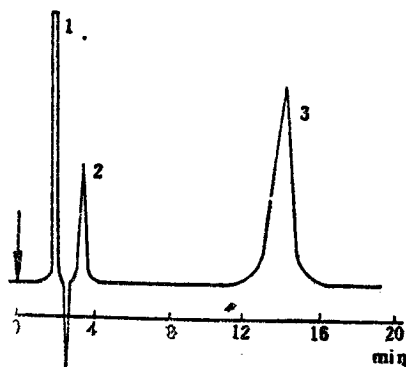


图3 紫外检测色谱图

波长: 215nm, 输出范围: 0.02AU,

色谱条件同图2(见正文)。

化学预分离即可消除 $2.8 \times 10^{-2}$  mol/L氯离子的干扰。

**(四) 标准回收试验和样品分析结果** 回收率试验和样品分析结果是令人满意的(见表2)。工

表2 回收率试验

被测离子	加入量 ( $\times 10^{-5}$ mol/L)	测得量 ( $\times 10^{-5}$ mol/L)	平均值 ( $\times 10^{-5}$ mol/L)	回收率 (%)
1	Br <sup>-</sup>	2.524 2.523 2.528 2.530	2.523	101.1
	I <sup>-</sup>	1.549 1.549 1.549 1.551 1.552	1.550	98.35
2	Br <sup>-</sup>	2.563 2.563 2.569 2.569 2.569	2.567	102.7
	I <sup>-</sup>	1.592 1.592 1.592 1.593 1.596	1.594	101.1

业级氯化钾中溴离子含量为  $1.95 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 其它均未检测出。

### 参 考 文 献

- (1) R. D. Rocklin, and E. L. Johnson, *Anal. Chem.*, 55, 4(1983).
- (2) C. Y. Wang, S. D. Bunday and J. G. Tarter, *Anal. Chem.*, 55, 1617(1983).
- (3) 中华人民共和国石油化学工业部, 中华人民共和国国家标准 GB1266-77, 国家标准计量局发布, 1977.
- (4) 牟世芬, 刘开录, <离子色谱>, 科学出版社, 北京, P.184, 1986.

(收稿日期: 1989年5月7日)

Determination of Trace Bromide and Iodide in High-Concentration Chloride by Ion Chromatography with Ultraviolet Detector *Lu Wei and Wu Jiada, Analysis and Test Centre, Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai, 200092*

Direct monitoring bromide and iodide in high-concentration chloride by IC has been realized—based on the fact that chloride can not be detected at the wavelength ranged 200 to 220nm. The calibration curves for bromide and iodide were linear over the range of  $(-6.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$  and  $(-3.95 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$  respectively. The recoveries of 101.1%—102.7% for bromide and 98.35%—101.1% for iodide were obtained.

## 中药中有机酸的离子色谱分析(1)

### ——麻黄中微量苹果酸、草酸的测定

吕 伟

(同济大学测试中心, 上海, 200092)

沈祖明 陈建伟

(上海市天山中医医院)

离子色谱法是分析有机酸的一种极为有效的方法。人们在寻找新药的过程中, 已在有机羧酸化合物中发现了许多新苗头(1, 2)。目前国内外关于中药中有机酸的离子色谱分析方面的报道极少, 用离子色谱法测定麻黄中的苹果酸和草酸也未见报道。本文提出在HPIC-AS3阴离子分离柱上用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH作流动相, 分离麻黄样品溶液中的苹果酸和草酸的色谱条件, 建立了一个简便、快速、准确的分析中药中苹果酸和草酸的离子色谱方法。为医学界研究中药中有机酸的含量提供了一种快速的分析手段。

### 实 验 部 分

(一) 仪器与试剂 Dionex-2020i型离子色谱仪, 电导检测器, SP4270型积分仪。标准品苹果酸(化学纯, 含量不少于99.0%, 上海试剂二厂)和草酸(分析纯, 含量不少于99.8%, 广东汕头红卫化工厂); 碳酸钠、氢氧化钠和硫酸均为分析纯; 水为去离子水, 电导值小于1.0 $\mu\text{S}$ 。

(二) 样品预处理 样品草麻黄(*Ephedra sinica stapf* 内蒙古), 用少量去离子水冲洗数次, 红外灯下干燥, 干燥器中放置24h。准确称

取5.000g样品于1000ml有柄磁坩锅中, 加500ml去离子水, 盖上表面皿浸泡0.5h。于控温电热板上加热煮沸后, 调节电热板温度使其保持微沸状态0.5h, 趁热过滤, 用去离子水定容于1000ml容量瓶中。

(三) 色谱条件 保护柱: 二根HPIC-AG3(3mm $\times$ 50mm)串联, 分离柱: HPIC-AS3(3mm $\times$ 250mm); 阴离子微膜抑制器AMMS(Dionex); 淋洗液:  $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3 / 8.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L NaOH}$ 水溶液, 流速: 1.1ml/min; 进样量: 50 $\mu\text{l}$ ; 再生液:  $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液, 流速: 1.5ml/min; 检测器输出范围: 10 $\mu\text{S}$ ; 积分仪纸速: 0.25cm/min。

(四) 标准曲线的制作 准确称取标准品苹果酸和草酸, 用水配成1mg/ml的标准储备液。再按稀释法配制苹果酸浓度分别为10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{g/ml}$ 的标准系列; 草酸浓度分别为5, 10, 15, 20, 25, 30 $\mu\text{g/ml}$ 的标准系列。在上述色谱条件下, 将测得的峰高与对应的浓度作图, 工作曲线如图1所示。苹果酸在10—50 $\mu\text{g/ml}$ 浓度范围内, 峰高与浓度呈良好线性关系(相关系数 $r=0.9996$ ), 草酸在5—30 $\mu\text{g/ml}$ 范围内, 峰高与浓度呈良好线性关系