

低压离子色谱分离-化学发光在线检测过渡金属离子

周光明¹, 刘 玲¹, 杨光明¹, 张新申²

(1. 西南师范大学化学化工学院, 重庆 400715; 2. 四川大学轻工与食品学院, 四川 成都 610065)

摘要 研究了低压离子色谱(LPIC)分离-柱后鲁米诺化学发光(CL)检测方法,并分离测定了 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等5种过渡金属离子。以草酸-柠檬酸混合溶液作为洗脱液,Luminol- H_2O_2 - M^{n+} 作为化学发光检测体系,对过渡金属离子进行在线检测。测定的线性范围分别为($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$): Co^{2+} 0.001~0.1; Cu^{2+} 0.1~6; Mn^{2+} 0.06~4; Fe^{2+} 0.03~5; Cr^{3+} 0.025~1。检测限分别为($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): Co^{2+} 0.85; Cu^{2+} 85; Mn^{2+} 42; Fe^{2+} 21; Cr^{3+} 20。利用此法测定了维生素 B_{12} 中 Co^{2+} 以及人发样中 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 等离子的含量,结果与原子吸收法所测值基本吻合。

关键词 低压离子色谱;化学发光;在线检测;过渡金属离子

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-871X(2002)03-0265-04

On-Line Determination of Transitional Metal Ions by Low-Pressure Ion Chromatography with Chemiluminescence Detection

ZHOU Guang-ming¹, LIU Ling¹, YANG Guang-ming¹, ZHANG Xin-shen²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Normal University, Chongqing 400715, China;

2. College of Light Industry and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The separation and determination of five transitional metal ions, Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} and Cr^{3+} by low-pressure ion chromatography with chemiluminescence detection were investigated for the first time. The separation was carried out on a C_3 ion chromatographic column by using a step gradient elution with the mobile phase of oxalic acid-citric acid solution. The five transitional metal ions could be separated simultaneously. Luminol- H_2O_2 - M^{n+} system was used as the flow injection chemiluminescence analytical system. Under the optimum conditions with $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ luminol, $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 and $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, the linear ranges ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) for Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} and Cr^{3+} were 0.001-0.1, 0.1-6, 0.06-4, 0.03-5 and 0.025-1 respectively; the detection limit ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) for Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} and Cr^{3+} were 0.85, 85, 42, 21 and 20. The present method is simple, rapid, accurate and has been successfully applied to detect Co^{2+} in vitamin B_{12} and Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} and Cr^{3+} in human hair sample with satisfactory results, which were in good agreement with those from atomic absorption spectrometry.

Key words: low-pressure ion chromatography; chemiluminescence; on-line determination; transitional metal ion

金属离子的化学发光分析主要是利用金属离子对化学发光反应的催化或抑制作用来实现的^[1]。此方法灵敏度高,仪器简单,受到广泛的应用。然而在同一条件下,许多金属离子可以催化或抑制同一体系的化学发光反应,给选择性地测定某些离子带来困难,从而限制了其实际应用。虽然用掩蔽等方法可克服某些干扰^[2],但多数物质的分析须先采用分离手段。自从将高效液相色谱与鲁米诺化学发光

体系联用检测了20多种金属离子后,高效液相色谱及离子色谱的高效分离与化学发光高灵敏度检测的结合在近年来显示了巨大的应用潜力^[3~5]。然而,由于这些仪器的柱前压常常为30 MPa~40 MPa,必须配有价格昂贵的高压泵。为此,我们用近年来国内成功开发的低压离子色谱仪取代传统的离子色谱及高效液相色谱,即用低压泵取代了高压泵,实现了低压高效,明显减少了高压操作时的泄漏、堵塞等

问题,且仪器结构明显简单化,操作简单,维修、使用都十分方便^[6-8]。

本文以草酸-柠檬酸混合溶液为淋洗液,采用梯度淋洗方法,结合化学发光技术,实现了对 Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的在线分离及检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

BPCL 超微弱发光测量仪(中国科学院生物物理研究所研制); C_3 低压阳离子分离柱(5 mm i.d. \times 40 mm)(四川大学轻工与食品学院研制);WYX-402 型原子吸收分光光度计(沈阳分析仪器厂)。

鲁米诺溶液:将固体鲁米诺(进口分装)加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中,配制成 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 鲁米诺储备液,使用时用 NaOH 溶液逐级稀释。

H_2O_2 溶液:由 30% H_2O_2 (重庆东方试剂厂)稀释而成。

洗脱液母液($0.0075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸- $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸):称柠檬酸 1.576 g,草酸 1.261 g,溶于 950 mL 水中,摇匀,加固体 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.15 g,用水定量至 1 000 mL。

金属离子标准溶液:分别准确称取 1.186 3 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.259 7 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.678 3 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1.333 1 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶解定容后均配成 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金属离子标准溶液;称取 1.750 6 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 5 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸配制成 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁(II)离子标准溶液;实验所用试剂除注明外均为分析纯,水为二次去离子水。

1.2 实验方法

将 BPCL 超微弱发光测量仪进行改装,让盘管式流通池正对检测窗,流动注射进样。 C_3 低压离子色谱柱与 BPCL 测量仪连接。按图 1 所示流程连接仪器。将一定体积的过渡金属离子的标准溶液或样

品溶液通过进样阀注入色谱柱,草酸-柠檬酸混合溶液作洗脱剂,流出液与碱性鲁米诺溶液、过氧化氢溶液混合,催化发光。BPCL 测量仪通过计算机自动采集处理数据,根据得到的发光强度进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 化学发光检测部分

2.1.1 氢氧化钠浓度的影响 鲁米诺需在碱性条件下发光,而且不同的 NaOH 浓度下,各种金属离子对鲁米诺- H_2O_2 发光体系的催化效果不同,如图 2 所示。可以看出,对于不同金属离子而言,所需要的最佳 NaOH 浓度不同。实验时,考虑到需要采用弱有机酸作淋洗液,为使柱后反应的碱度能达到化学发光所需的数值,选用了 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH。

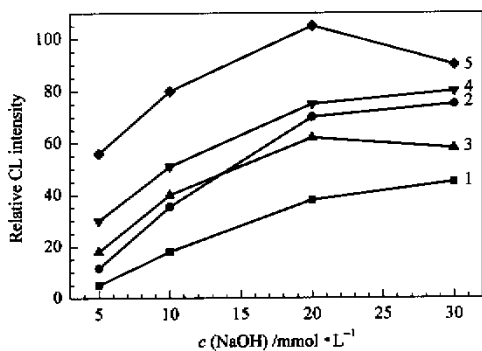


图 2 NaOH 浓度对化学发光检测的影响
Fig.2 Effect of NaOH concentration on CL detection
1. Co^{2+} ; 2. Fe^{2+} ; 3. Cu^{2+} ; 4. Mn^{2+} ; 5. Cr^{3+} .

2.1.2 鲁米诺浓度的影响 实验考察了鲁米诺浓度($0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)对发光强度的影响,结果如图 3。发现各金属离子达到最大发光强度时的鲁米诺浓度并不一致。比较后,选择 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为鲁米诺溶液的最适浓度。

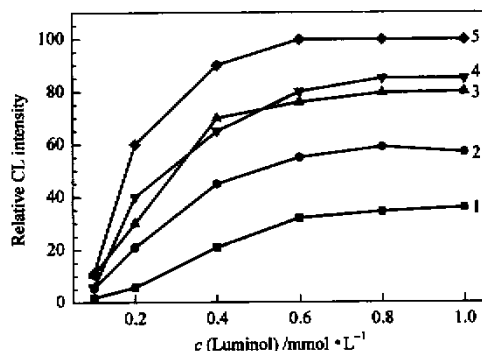


图 3 鲁米诺浓度对化学发光检测的影响
Fig.3 Effect of luminol concentration on CL detection
1. Cu^{2+} ; 2. Mn^{2+} ; 3. Fe^{2+} ; 4. Cr^{3+} ; 5. Co^{2+} .

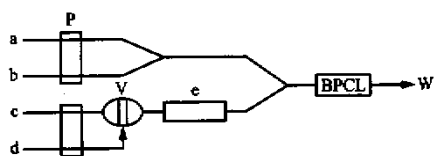


图 1 低压离子色谱分离-化学发光在线检测流程图
Fig.1 Flow diagram for the determination with on-line chemiluminescence (CL) detection combined with low-pressure ion chromatographic separation

P: peristaltic pump; BPCL: ultra-weak luminescence analyzer; W: waste; V: injection valve; a: luminol solution; b: H_2O_2 solution; c: oxalic-citric acid elution; d: sample; e: C_3 separation column.

2.1.3 过氧化氢浓度的影响 实验考察了 H_2O_2 浓度 ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 对发光强度的影响。结果如图 4。发现各离子所对应的发光强度在达到一最大发光值后, 普遍随 H_2O_2 浓度的增大而减小。比较后, 选择了 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为 H_2O_2 溶液的最适浓度。

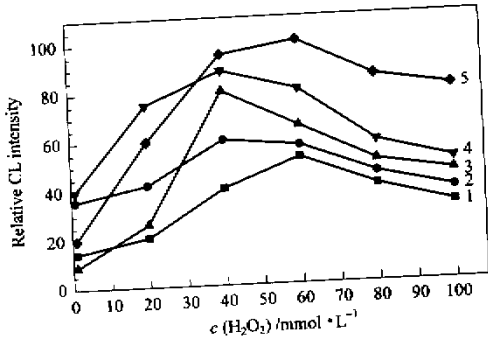


图 4 H_2O_2 浓度对化学发光检测的影响

Fig. 4 Effect of H_2O_2 concentration on CL detection

1. Cu^{2+} ; 2. Mn^{2+} ; 3. Fe^{2+} ; 4. Cr^{3+} ; 5. Co^{2+} .

2.2 分离部分

2.2.1 洗脱液的选择 洗脱液的选择应与化学发光检测相适应, 所选择的洗脱液既要有较好的分离效果, 又不能对化学发光试剂有抑制作用。草酸、柠檬酸、酒石酸、乳酸等有机弱酸是低压离子色谱分离过渡金属离子最常用的洗脱液。我们分别试验了这些有机酸, 发现对于过渡金属离子来说, 草酸-柠檬酸混合溶液既可以很好地分离被测组分, 而且对化学发光的抑制作用较小。

2.2.2 洗脱液浓度对保留时间的影响及洗脱方式的选择 在实验中, 洗脱液浓度分别选用母液的 1/4, 1/2, 3/4 和 1 倍对 5 种过渡金属离子进行过柱洗脱, 得到保留时间与洗脱液浓度之间的关系如表 1 所示。从表 1 可以看出, 如果想完全分离上述 5 种离子, 洗脱方式最好采用梯度淋洗。即先用 1/4 母液浓度的洗脱液依次洗脱 Cu^{2+} , Cr^{3+} 和 Co^{2+} , 进样后 2 min 人工换用 1/2 母液浓度的洗脱液依次洗脱 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} 。

表 1 5 种金属离子的保留时间与洗脱液浓度之间的关系

Table 1 The relation of retention times of five metal ions and eluent concentrations

Eluent concentration*	t_R/s				
	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
1/4	43	160	251	—	—
1/2	37	80	120	462	659
3/4	34	68	106	282	345
1	27	50	89	129	173

* The original solution was $0.0075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ citric acid- $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ oxalic acid.

综上所述, 最终选定的实验条件为: 分别采用 1/4 及 1/2 母液浓度的柠檬酸-草酸溶液进行梯度洗脱, 选择 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 鲁米诺, $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 作为柱后反应液。在以上条件下, 对 5 种过渡金属离子的混合溶液进行在线分离检测, 得到色谱分离图如图 5 所示。可以看出, 5 种过渡金属离子的色谱峰分离很完全。

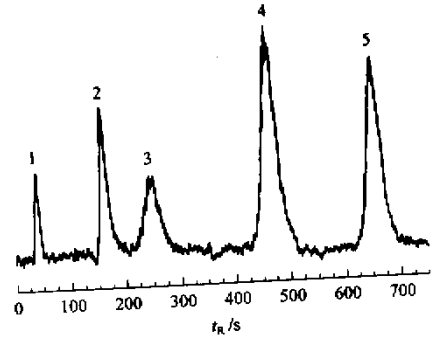


图 5 过渡金属离子的色谱分离图

Fig. 5 Chromatogram of transitional metal ions

1. Cu^{2+} ; 2. Cr^{3+} ; 3. Co^{2+} ; 4. Fe^{2+} ; 5. Mn^{2+} .

2.3 检测限、标准曲线及线性范围

在选定的最佳条件下, 配制不同质量浓度的各种金属离子的混合标样, 经 C_3 低压离子色谱柱分离, 化学发光检测后得到一系列色谱峰。结果表明, 在一定范围内, 各金属离子的质量浓度与发光强度成良好的线性关系。作出各离子相应的工作曲线, 求得线性回归方程和相关系数 r 。根据 IUPAC 的建议 ($S/N=2$), 可算出上述 5 种过渡金属离子的检测限。具体结果见表 2。

表 2 各过渡金属离子的线性范围及检测限

Table 2 Linear ranges and detection limits of transitional metal ions

Ion	Linear range ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Correlation coefficient	Detection limit ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cu^{2+}	0.1-6	0.990 2	85
Cr^{3+}	0.025-1	0.997 0	20
Co^{2+}	0.001-0.1	0.998 8	0.85
Fe^{2+}	0.03-5	0.999 4	21
Mn^{2+}	0.06-4	0.999 3	42

2.4 干扰研究

通过对多种离子的干扰行为进行研究, 发现 Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , MoO_4^- , WO_4^{2-} 和 VO_3^- 等阴离子及碱金属、碱土金属阳离子在此色谱柱上没有保留, 过渡金属阳离子是主要的干扰源。在本文所选条件下, 分别考察了 100 倍量的 Zn^{2+} , Pb^{2+} , 500 倍量的 Cd^{2+} , Ni^{2+} , 200 倍量的 Hg^{2+} , Pd^{2+} 等过渡金属离子在此色谱柱上

的保留,发现它们在 Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的保留时间处没有出峰现象,对 5 种金属离子的测定没有干扰。然而当样品中某些组分含量过高时,会干扰相邻出峰组分的测定,如 100 倍的铬就会干扰 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜的测定等。可用稀释样品的方法来消除干扰。

3 实际样品分析

3.1 片剂维生素 B_{12} 中钴含量的测定

准确称取 10 片维生素 B_{12} 药片(维生素 B_{12} 的标示量为 0.025 mg/片),质量为 1.4932 g ,研细,混匀。准确称取适量研细的样品于 100 mL 烧杯中,加少量浓硝酸溶解后,用 NaOH 调至微酸性。然后定量转移至 100 mL 容量瓶中,定容,取适量中段滤液作分析液。按实验步骤进行分离检测,从工作曲线求得试样中 Co^{2+} 的含量,分析结果见表 3。原子分光光度法(AAS)所测值也列于表 3 中。

表 3 两种方法对实际样品的分析结果

Table 3 The analytical results of real samples by two methods

Sample	This method	AAS
Co^{2+} in tablet vitamin B_{12}	6.89	7.30
Cu^{2+} in human hair	9.02	10.40
Mn^{2+} in human hair	0.64	0.61
Co^{2+} in human hair	0.75	0.68
Cr^{3+} in human hair	0.24	0.20
Fe^{2+} in human hair	15.60	17.40

AAS: atomic absorption spectrometry.

3.2 人发中铜、锰、钴、铬、铁含量的测定

用不锈钢剪刀小心将发样剪断,用 30%(质量分数)洗衣粉浸泡发样 30 min,不断搅拌,然后用水漂洗干净,自然晾干。取 1.000 g 灰化处理,以 1 mL

$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶解后,转移至 50 mL 的容量瓶中,加水至刻度线。稀释若干倍,按实验步骤进行分离检测,结果见表 3。AAS 所测值也见表 3。

综上所述,本文建立的过渡金属离子的低压离子色谱分离-化学发光分析新方法选择性好,用于分析实际样品,所得结果令人满意。

参考文献:

- [1] ZHANG Zhu-jun, LÜ Jiu-ru, ZHANG Xin-rong. Chemical Reagents, 1987, (3): 149
章竹君,吕九如,张新荣. 化学试剂, 1987, (3): 149
- [2] ZHANG Zhu-jun, LÜ Jiu-ru. Chemistry, 1984, (5): 25
章竹君,吕九如. 化学通报, 1984 (5) 25
- [3] Al-Tamrah S A, Townshend A, Wheatley A R. Analyst, 1987, 112: 883
- [4] Koerner P J Jr, Nieman T A. Mikrochim Acta, 1987, 2 (1-3): 79
- [5] ZHANG Xin-xiang, CHENG Jie-ke, ZENG Yun-e. Chemical Journal of Chinese Universities, 1993, 14(12): 1653
张新祥,程介克,曾云鹤. 高等学校化学学报, 1993, 14 (12): 1653
- [6] Zhang X S, Jing X P. J Chromatogr A, 1994, 671: 23
- [7] ZHANG Xin-shen. Ion Chromatography Analysis and Application. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1986. 110
张新申. 离子色谱分析和应用. 成都:四川科技出版社, 1986. 110
- [8] TAO Xiao-qiu, ZHANG Xin-shen. Journal of Chengdu University of Science and Technology, 1996, 9(4): 18
陶晓秋,张新申. 成都科技大学学报, 1996, 9(4): 18

书 讯

由化学工业出版社出版的《分析化学手册》第六(液相色谱)分册,由国家色谱研究分析中心张玉奎等专家主编。书中收录了大量实用性很强的参数、数据和图谱,涉及化学、化工、地矿、石油、冶金、环保、农林畜牧、轻工、食品、医药、临床、国防、刑侦、商检、生命科学、高新技术等各个领域,并对各种分析方法的基本原理、分析仪器、样品处理、分析技术与方法开发、分析结果的计量与表达、实验室规范化等作了简要的介绍,是色谱科技工作者的重要案头工具书。

定价 105 元,邮资按 10% 另收。

欲购者请与化学工业出版社邮购部联系,电话 (010) 64918013,邮编:100029,地址:北京朝阳区惠新里 3 号,或与大连化物所国家色谱研究分析中心孙生才联系,电话 (0411) 3675879,邮编:116012,地址:大连市中山路 161 号。