

胶束增溶(增敏)络合体系的高效 液相色谱研究*

VII. 用 Me-TAMB-TritonX-100 体系 HPLC 法测定天然水中的铜、钴

袁有宪 王跃军

(中国水产科学院黄海水产研究所, 青岛, 266003)

提要 本文用高效液相色谱法(HPLC)研究了铜、钴-TAMB-Triton X-100体系。用氨基全多孔硅胶硅烷化键合相 YWG-CN 柱和甲醇-水(45:55, V/V; 含有 10% 1mol/L pH = 3.0 的 HAc-NaAc 缓冲液和 6.7×10^{-3} mol/L KCl) 流动相, 分离了铜、钴的 TAMB 络合物, 而其他显色离子不干扰测定。结合本文设计的螯合树脂 D401 预浓集装置, 应用该体系同时测定天然水中铜、钴含量, 结果令人满意。

用表面活性剂作增溶剂、非水溶性吡啶偶氮类试剂用于高效液相色谱法(HPLC), 测定痕量金属元素已收到了良好的效果^[1,6-8]。噻唑偶氮类试剂也是一类重要的分析试剂^[2,3], 同样, 在表面活性剂存在下, 具有良好的分析性能, 但由于可与众多的金属离子作用, 其分光光度法的选择性欠佳。本文试图研究非离子表面活性剂存在下, 金属-2-(2-噻唑偶氮)-5-二甲氨基-苯甲酸(TAMB)^[12]显色体系的 HPLC 的分离条件。实验结果表明, 用国产氨基全多孔硅胶硅烷化键合相色谱柱和含有盐的甲醇-水溶液流动相, 成功地分离了铜、钴-TAMB 络合物, 并研究了其分析性能。

为将所拟方法应用于天然水中痕量铜、钴的测定, 本文还设计了一种简易可行的离子交换预浓集装置。选用国产螯合树脂 D401, 参考有关文献^[4,5], 研究了浓集条件。螯合树脂已应用于海水中重金属离子的浓集测定^[4,5,11]。本文用所拟方法和螯合树脂交换浓集技术测定了海水、井水和自来水中的痕量铜、钴, 获得了满意结果。

一、实验部分

1. 仪器装置及主要试剂

(1) 由 Gilson 302 高压柱塞泵和 801 测压装置(法国), 装有 Gilson 8 μ l 流动吸收池的 722 光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂), Gilson N₂ 记录仪, 带 100 μ l 采样环的 Rheodyne 7125 进样阀(美国), 氨基全多孔硅胶硅烷化键合相 YWG-CN 10 μ m 4.6 ×

* 国家自然科学基金资助项目。
收稿日期: 1988年9月21日。

200mm 色谱柱(中国科学院大连化学物理研究所产)组装高效液相色谱系统。

(2) 将 D401 螯合树脂(南开大学化工厂产)按文献^[4]处理,装入内径 0.8cm,长 15cm 的玻璃柱中,柱两端填装玻璃棉塞。由 YSV-I 型多功能进样阀^[10](中国水产科学院黄海研究所产), Gilson Minipuls 2 蠕动泵及内径为 0.5cm 的聚四氟乙烯管道组成离子交换预浓集装置(图 1)。进样交换管道端带有 5 μ m 的不锈钢滤头。

(3) 铜、钴标准溶液按常规法配成 1000 μ g/L 贮备液; 0.01% TAMB (天津化学试剂研究所产) 甲醇溶液; 1mol/L HAc-NaAc 缓冲液, pH = 3.0; 5.0% (W/V) Triton X-100 水溶液(Rohm-Maas)。流动相为含有 6.7×10^{-3} mol/L KCl 和 10% (V/V) HAc-NaAc 缓冲液的 45% 甲醇溶液。

所用试剂均为分析纯或以上,水为一次蒸馏水经混床去离子交换处理。

2. 实验方法

(1) 水样预浓集方法 取天然水样 500ml (1000ml), 加 50ml (100ml) HAc-NaAc 缓冲液 (pH6.0, 1mol/L), 摇匀,按图 1 (实线)所示流路图进样交换浓集,进样完毕后,用适量去离子水洗涤容器及管壁三次。转多功能进样阀至洗脱位(图 1 虚线),用 1.5mol/L HNO₃ 洗脱,收集 15ml 流出液,用 1.5mol/L NaOH 中和至近中性,稀释至 20ml,待测。

(2) 铜、钴的测定方法 在 10ml 比色管中,加入 1.00ml 含铜、钴各 40 μ g/L 的标准样品 (6.00 ml 浓集水样),加 1.5ml pH3.0 的 HAc-NaAc 缓冲液,0.5 ml Triton X-100 溶液,1.0ml TAMB,摇匀,放置 45min。用 1ml 注射器取显色溶液进样,流动相流

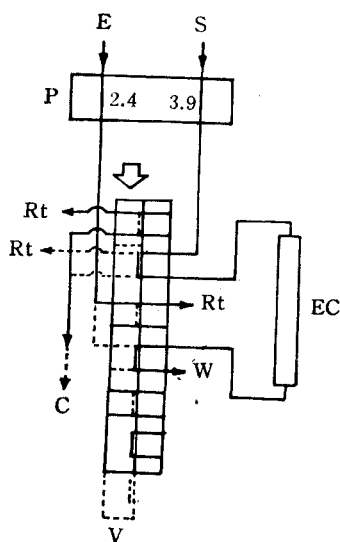


图 1 离子交换预浓集装置

Fig. 1 Schematic diagram of the ion exchange preconcentration device

进样交换浓集(实线);洗脱(虚线)。P. 蠕动泵; V. 多功能进样阀; EC. 离子交换柱; E. 洗脱液; S. 样品; Rt. 返回原瓶; C. 收集液; W. 废液。

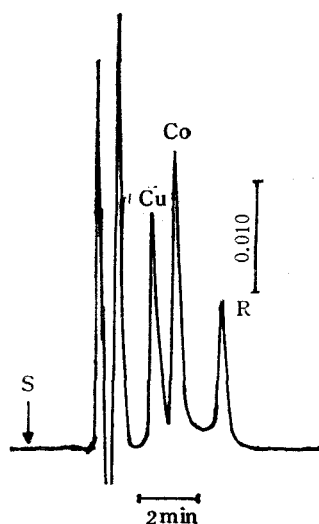


图 2 铜、钴络合物及试剂的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of copper, cobalt complexes and reagent

Cu, Co 各 80 μ g/L; 色谱条件见正文。

速为 1.1ml/min, 检测波长为 630nm, 记录仪满刻度 (AUFS) 为 0.10A, 记录色谱图(图 2), 以峰高对浓度作工作曲线。

二、结果与讨论

1. 络合物的形成条件及检测波长

参照文献[12]的研究结果, Cu-TAMB 和 Co-TAMB 络合物在 40% 甲醇水溶液中形成 pH 分别为 2.8—5.8 和 3.3—5.2。本文用 TritonX-100 作增溶剂, pH 范围略有展宽, 分别为 2.5—6.0, 2.0—4.0。最大吸收波长 λ_{\max} 为 634、612nm, 在 634 和 612nm 中间值检测时, 铜的灵敏度略低, 故选用 630nm 为检测波长。TritonX-100 用量 0.3ml 以上, 试剂 0.8ml 以上, 可得到最大峰值。本文选用 0.5 和 1.0ml。

2. 色谱条件的选择

(1) 甲醇浓度对 k' 值的影响 实验结果表明(图 3), 流动相中甲醇浓度高于 70% 时, 络合物几乎在色谱柱中无保留。随甲醇浓度的减少, k' 值增大; 当甲醇 $< 45\%$ 时, 铜、钴络合物峰分离情况良好。

(2) KCl 的浓度对 k' 值的影响 在流动相中不加盐, 试剂及络合物较难流出色谱柱, 随 KCl 的加入, k' 值逐渐减小。当 KCl 的浓度 $> 2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 时, 络合物峰将先于试剂峰出现(图 4)。选用 $6.7 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ KCl。当改加与 KCl 相同浓度的盐 NH_4Cl , NaCl , KBr , KI , KNO_3 时, 得到的结果基本一致。这与前文^[9]研究过的, 不同

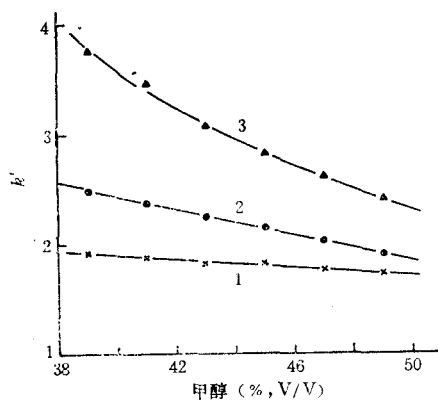


图 3 甲醇浓度与 k' 值的关系

Fig. 3 Relationship between content of methanol and k'

1. Cu 络合物; 2. Co 络合物; 3. 试剂; 其他条件同正文。图 4 同。

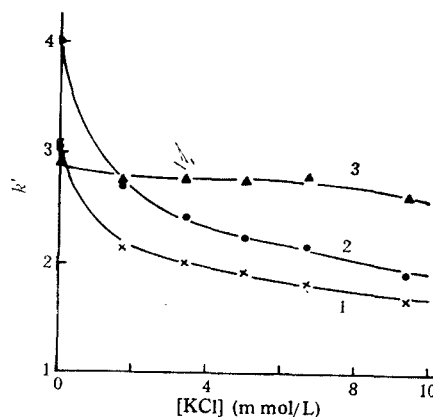


图 4 KCl 用量与 k' 的关系

Fig. 4 Relationship between contents of KCl and k'

盐对 Me-5-Br-PADAT-SLS 色谱体系有不同影响的结果不同。可认为是流动相离子强度的增加的结果, 而不同阴阳离子相互作用的因素影响较小。

(3) 流动相中缓冲液用量对 k' 值的影响 实验表明, 在流动相中加入 pH3.0 HAc-NaAc 缓冲液, 会加速络合物及试剂的流出, 并使色谱峰陡峭, 灵敏度提高。加入量

为 10% 左右为佳。加入不同 pH 值的缓冲液则影响较小。

3. 共存离子的影响

在 pH4 的 40% 甲醇介质中, TAMB 可与铜、钴、镍、铁、镓、钡和钒等离子形成络合物^[12]。在本文选用的非离子表面活性剂增溶介质中,除上述显色离子外,还有锰、锆、钪、铋、钛,共十一种离子可显色。可见,用分光光度法测定这些离子时,相互干扰,难于消除。实验表明(表 1),在色谱体系中,其他 9 种离子存在,均无色谱峰出现,不干扰铜、钴的测定。方法具有良好的选择性。但这些离子可耗去部分试剂,故实际应用时,应注意有足够的试剂存在。

表 1 共存离子的干扰 (60 μ g/L Cu, 40 μ g/L Co; λ , 615nm)

Tab. 1 Influences of coexistent metal ions (60 μ g/L Cu, 40 μ g/L Co; λ , 615nm)

| 共存离子 | 加入浓度 (mg/L) | 色谱峰高 ($A \times 10^3$) | |
|---------|----------------|--------------------------|------|
| | | Cu | Co |
| — | — | 12.5 | 17.5 |
| Fe(III) | 1.00 | 12.0 | 干扰 |
| | 0.15 | 12.0 | 17.5 |
| Ni(II) | 0.75 | 干扰 | 17.0 |
| | 0.07 | 13.0 | 17.5 |
| V(V) | 0.75 | 干扰 | 17.5 |
| | 0.50 | 12.5 | 17.5 |
| Pd(II) | 0.35 | 12.5 | 17.5 |
| Ti(IV) | 0.55 | 13.0 | 17.0 |
| Bi(III) | 0.50 | 13.0 | 17.5 |
| Ga(III) | 0.80 | 13.0 | 17.0 |
| Zr(IV) | 0.25 | 12.0 | 干扰 |
| | 0.20 | 12.5 | 17.5 |
| Sc(III) | 2.00 | 12.5 | 干扰 |
| | 1.50 | 12.5 | 17.5 |

4. 标准曲线、精密度与检出限

标准曲线的线性范围铜钴均为 0—160 μ g/L。对 60 μ g/L Cu 和 40 μ g/L Co 测定的相对标准偏差 ($n = 9$) 分别为 0.72% 和 0.87%。检出限 ($S/N = 3$) 为 1.68 和 1.33 μ g/L。

三、分析应用

由于天然水中铜、钴的浓度很低,不经富集,难于准确测定。本文选用螯合树脂离子交换预浓集技术预浓集铜、钴。参照文献[4,5],对图 1 所示装置进行洗脱实验,用 1.5mol/L HNO₃ 洗提到 15ml,即可 100% 洗脱。取天然水样分别按实验方法中(1),(2)步骤进行,结果见表 2,回收率为 92—112%。

表 2 水样分析结果

Tab. 2 Analysis of water samples

| 水 样 (ml) | 加入量 ($\mu\text{g/L}$) | | 测得量 ($\mu\text{g/L}$) | | 回收率(%) | |
|-----------------|-------------------------|-----|-------------------------|-------------|--------|-----|
| | Cu | Co | Cu | Co | Cu | Co |
| 燕儿岛海水 (1000) | 0 | 0 | 0.9,1.2,1.4 | 0.6,0.6,0.4 | — | — |
| | 2.5 | 2.5 | 3.7,3.2 | 3.0,3.3 | 92 | 108 |
| 太平角海水 (500) | 0 | 0 | 2.1,2.0 | 0.6,0.7 | — | — |
| | 2.5 | 2.5 | 5.0,4.1 | 3.5,3.4 | 100 | 112 |
| 本所井水 (1000) | 0 | 0 | 1.4,1.3 | 0.4,0.7 | — | — |
| | 2.5 | 2.5 | 3.7,4.1 | 3.0,3.1 | 100 | 100 |
| 青岛自来水 (500) | 0 | 0 | 2.9,2.6 | 0.5,0.8 | — | — |
| | 2.5 | 2.5 | 5.1,5.2 | 3.3,3.2 | 96 | 104 |

参 考 文 献

- [1] 王跃军,袁有宪,1989.胶束增溶(增敏)络合体系的高效液相色谱研究 V. Fe, Co, Pd-3,5-diBr-PADAP-SDS 体系. 分析化学 17(11): 971—974.
- [2] 刘毅平,郑用熙,1987.十年来,噻唑偶氮染料及其在分析化学中应用的进展. 化学试剂 9(1): 3;21—28.
- [3] 张光,张小玲,1988.噻唑偶氮类试剂的进展. 分析实验室 7(8): 35—46.
- [4] 周志瑞,毛雪琴,刘少军,1980. 401 螯合树脂-原子吸收法测定天然水中铜、锌、镉、锰、铁. 化学试剂 5: 26—29,34.
- [5] 周志瑞,徐宏亮,庄向平,1984. 401 螯合树脂富集-原子吸收法测定海盐中微量重金属元素. 分析化学 12(6): 519—522.
- [6] 袁有宪,1986.胶束增溶络合体系的高效液相色谱研究 I. Co-PAN-Triton X-100 离子对色谱法. 分析化学 14(6): 426—430.
- [7] 袁有宪,王跃军,1988.胶束增溶(增敏)络合体系的高效液相色谱研究——镍-PAN-Triton X-100 体系的反相离子对色谱法. 科学通报 33(11): 833—836.
- [8] 袁有宪,王跃军,1989. 胶束增溶(增敏)络合体系的高效液相色谱研究 III. Cu, Fe, Ni, Co-3,5-diBr-PADAP-Triton X-100 体系的离子对色谱. 分析化学 17(6): 515—519.
- [9] 袁有宪,王跃军,1989.胶束增溶(增敏)络合体系的高效液相色谱研究 VI. 铁、钴、钨的 5-Br-PADAT-SLS 体系 HPLC 测定. 海洋水产研究(待发表).
- [10] 袁有宪,彭涛,王学贵,1987.多功能进样阀. 中国专利号 ZL86204525.8.
- [11] Kingston, H. M., I. L. Barnes, T. J. Brady and T. C. Rains, 1978. Separation of Eight Transition Elements from Alkali and Alkaline Earth Elements in Esuarine and Seawater with Chelating Resin and Their Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.* 50(14): 2064—2070.
- [12] Furukawa, M., 1982. Syntheses and Spectrophotometric Studies of 2-(2-Thiazolylazo)- and 2-(2-Benzolylazo)-5-dimethylaminobenzoic Acids as Analytical Reagents; Determination of Nickel. *Anal. Chim. Acta* 140(1): 281—289.

HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY OF MICELLE- SOLUBILIZED COMPLEXES

VII. DETERMINATION OF COPPER AND COBALT IN NATURAL WATER WITH TAMB-Triton X-100

Yuan Youxian and Wang Yuejun

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Qingdao, 266003)

ABSTRACT

In this paper, the system of Cu,Co-2-(2-thiazolyazo)-5-dimethylaminobenzoic acid (TAMB)-Triton X-100 is investigated by high-performance liquid chromatography (HPLC). The micellar complexes Cu-TAMB and Co-TAMB could be formed in the presence of Triton X-100 and in the medium of pH 3.0 HAc-NaAc, and separated by using YWG-CN 10 μm 4.6 \times 200 mm column and methanol/water (45/55, V/V) containing 10% (V/V) 1 mol/L of HAc-NaAc Buffer and 6.7×10^{-3} mol/L KCl as mobile phase. The coexistent metal ions coloured do not interfere with the determination of copper and cobalt. The calibration curves are linear in the range 0—160 $\mu\text{g/L}$ of both copper and cobalt, and detection limits are 1.68 and 1.33 $\mu\text{g/L}$ (S/N=3), respectively. The variation coefficients were 0.72% and 0.87% for determination of 60 $\mu\text{g/L}$ Cu and 40 $\mu\text{g/L}$ Co standard solutions. Together with the ion exchange device designed in this paper, the method was applied to simultaneous determination of copper and cobalt in natural water with satisfactory results.