

## 离子色谱法同时测定人发中的铜、铁、镍、锌、钴、铅

谢能咏 黄春城 傅厚墩

(江汉大学城环系, 武汉, 430010)

本文采用多组份弱酸盐混合体系为流动相, 首先对铜、铁等六种金属试验最佳分离条件。然后分析人发试样, 较为满意的分析了铜、铁、镍、锌、铅五种金属元素, 钴量很少未检出。Fe<sup>3+</sup>: 5.0—120ppm, Cu<sup>2+</sup>: 7.0—11.0ppm, Ni<sup>2+</sup>: 3.0—6.5ppm, Zn<sup>2+</sup>: 102—200ppm, Pb<sup>2+</sup>: 14—31.5ppm, 与文献值(7)基本符合。回收率: Pb<sup>2+</sup>为91.4—97.3%, Zn<sup>2+</sup>为92.5—105.5%, Cu<sup>2+</sup>为85—101.3%, Ni<sup>2+</sup>为95—107.3%, Fe<sup>3+</sup>为92.5—106.8%。

### 实验部分

(一) 主要仪器和试剂 1. 主机及主要零配件: 2010i-IC(Dionex Corp USA), 保护柱HPIC-CG-2; 分离柱HPIC-CS-2; 有机捕获柱MPIC-NG-1; 柱后显色器 PCR-1 加MR-1-2; 紫外—可见检测器UVM-2; 记录仪 D5216R-1BA。2. 淋洗液组份: 柠檬酸6mmol+草酸3mmol+醋酸 30mmol+硝酸锂1.5g/L+盐酸10mmol混合均匀, 调节pH 4.00—4.10, 加去离子水稀至 1L。3. Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>标准溶液(10μg/ml)。4. 4-(2-吡啶偶氮基)间苯二酚(PAR)4.00×10<sup>-3</sup>mol/L。

(二) 发样的预处理 将采集的人发样清洗干净, 自然晾干后, 用不锈钢剪刀剪成 1~3mm 小段, 装入瓶中。准确称取试样 1.000g, 用硝酸与高氯酸配比为 15:1 比例加入, 低温加热, 消化完全, 并几乎赶尽高氯酸烟, 加去离子水, 使之定量转入25ml容量瓶中, 待测。

(三) 色谱条件 本实验采用下列色谱条件: 淋洗液流速1.0ml/min, 显色剂流速 0.3ml/min, 进样体积50μl, 输出量程0.1Au, PAR为显色剂, 测定波长520nm。

含金属离子试样在柠檬酸-草酸-醋酸-盐酸-硝

酸锂混合组份淋洗液作用下, 根据金属离子与络合剂稳定常数差异以及金属离子电子层结构不同, 与树脂的亲合力亦不同, 经流动相不断的淋洗而一一被分离。离子进入柱后膜反应器内与 PAR 络合显色, 于520nm测定, 六种混合离子分离见图 1。利用峰高法定量分析。先要制作标准曲线如图 2 所示。

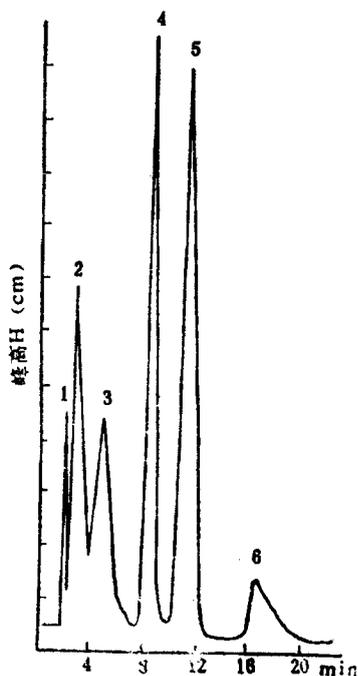


图 1 混合离子色谱图

1. Fe<sup>3+</sup>, 2. Cu<sup>2+</sup>, 3. Ni<sup>2+</sup>, 4. Zn<sup>2+</sup>,  
5. Co<sup>2+</sup>, 6. Pb<sup>2+</sup>。

### 结果与讨论

(一) 试样分析结果 湿法消化分解人发样的同时, 一定要在相同条件下进行空白试验, 并在试

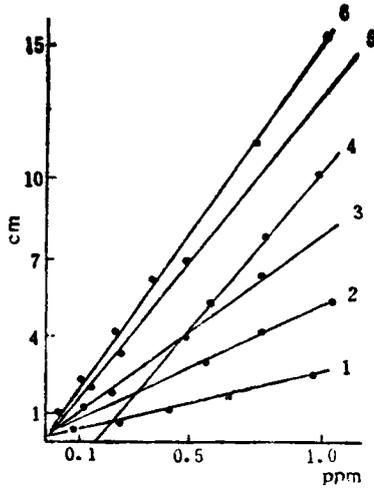


图2 金属离子标准曲线  
1.Ni<sup>2+</sup>, 2.Pb<sup>2+</sup>, 3.Cu<sup>2+</sup>, 4.Fe<sup>3+</sup>, 5.Co<sup>2+</sup>, 6.Zn<sup>2+</sup>.

样测定中扣除空白, 否则所测值要偏高。

表1 人发试样分析结果 (单位μg/g)

试样类	样号	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
男青年(28岁)	1	8.5	7.0	6.5	145.5	/
男青年(18岁)	2	120	11.0	5.0	115.5	/
女青年(20岁)	3	13.0	/	/	200.0	/
女青年(25岁)	4	5.0	10.0	5.0	168.0	/
男老(顶)	5	25.0	8.0	5.0	102.0	14.0
男老(后)	6	54.5	8.5	3.0	131.0	31.5

(二) 加入回收试验 在人发样测定的基础上, 于试液中加入已知标准金属离子, 测回收率, 数据如表2。

(三) 淋洗液组份的选择 采用CS-2柱, 按文献(10)报道, 采用柠檬酸-草酸二组份淋洗Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>等六种混合离子时, Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>色谱峰总是重叠, 后来选用6mmol柠檬酸, 3mmol草酸, 并

表2 加入回收试验

样号	Fe <sup>3+</sup>			Cu <sup>2+</sup>			Ni <sup>2+</sup>			Zn <sup>2+</sup>			Pb <sup>2+</sup>		
	A	B	X%	A	B	X%									
1	0.4	0.37	92.5	0.4	0.34	85	/	/	/	0.4	0.396	99.0	/	/	/
2	0.4	0.407	101.8	0.4	0.405	101.3	/	/	/	0.4	0.37	92.5	/	/	/
3	0.4	0.427	106.8	/	/	/	/	/	/	0.4	0.402	105.5	/	/	/
4	/	/	/	0.4	0.381	95.3	0.4	0.396	99	0.4	0.396	99.0	/	/	/
5	0.4	0.427	106.8	0.4	0.369	92.3	0.4	0.429	107.3	0.4	0.37	92.5	4.0	3.65	91.4
6	0.4	0.427	106.8	0.4	0.369	92.3	0.4	0.38	95	0.4	0.396	99.0	4.0	3.89	97.3

注 A为加入量(ppm), B为测得量(ppm), X%为回收率。

同时加入硝酸锂和醋酸, 使Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>很好地分离, 见图1所示。

(四) 酸度影响 淋洗液pH值增大, 洗脱时间可缩短。当pH<5.0时则Fe<sup>3+</sup>与Cu<sup>2+</sup>色谱峰重叠; pH<4.0洗脱时间太长。如用氢氧化锂调节pH4.00—4.05, 同时有醋酸存在, 可使六种离子保留时间由25min缩短到18min, 这可能是使亲和力强的Pb<sup>2+</sup>形成了Pb(AC)<sub>2</sub><sup>-</sup>络离子使之缩短了分离时间。经实验, 试样液中ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>和(H<sup>+</sup>)基体干扰测定, 出现负峰太大, 无法测定, 进样前试液的pH应在4.0左右才能消除负峰, 顺利而满意地分析了人发中多种金属离子, 比文献(1—9)报道的分析方法简便、快速、实用。从本文色谱条件和回收实验可知, 准确度和选择性均较好。

参 考 文 献

(1) 袁君博, 湖北环境保护, 2,42(1980).  
(2) J. F. Alder, A.J.Samuel and T.S. West,

Anal. Chim. Acta, 87, 313 (1976).

(8) E. Lanzel, J. Radioanal. Chem. 58, 347 (1981).  
(4) J.P. yurachek, G. G. Clemena and w.w. Harrison, Anal. Chem., 41, 1666(1969).  
(5) G. Chittlebroun and B.J. Steel, Anal. Chim. Acta, 119(2), 235 (1980).  
(6) J. Russell and A.Clair, ICP Int. Newal., 7(2),88(1981).  
(7) 朱小帆等, 分析化学, 11(4), 294(1983).  
(8) 江祖成, 廖振凡等, 武汉大学学报(分析化学专刊), 67(1985).  
(9) C.V. Monasterios, A.M.Jones and E. D. Salin, Anal. Chem., 58, 780(1986).  
(1) 牟世芬, 刘开禄编著, <离子色谱>, P.142, 科学出版社, 1986.

(收稿日期: 1988年12月13日)

Simultaneous Determination of Trace Cu, Fe, Ni, Zn, Co and Pb in Human Hair by Ion Chromatography  
Xie Nengyong Huang Chunheng & Fu HongDun  
Department of Urban Construction and Environmental Protection Jiangnan University  
A method was developed for the simultaneous

determination of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  by ion chromatography. A mixture of 6mmol citric acid + 3mmol oxalic acid + 30mmol acetic acid + 1.5g/L lithium nitrate and 10mmol hydrochloric acid was used as eluent with a flow rate of 1.0 ml/min, HPIC-CS-2 column was used

with a sample size of 50 $\mu$ l and UV/Vis detector. The detection reagent was  $4 \times 10^{-4}$  mol/L 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (PAR) in 3mol/L ammonium hydroxide and 1mol/L acetic acid. This method was applied to the analysis of human hair.

## 肌肉中肌苷酸的高效液相色谱测定法

都恒华 吕慧梅 罗崇延 李增华 赵厚民

(南京大学, 210009)

(江苏省理化测试中心, 南京)

肌肉中肌苷酸的含量是肌肉鲜度的一种标志。近年来肌苷酸有 Watanabe等(1)用多种酶电极法测定。Kitada等(2)用离子对色谱法测定。本文采用反相色谱法对大白鼠和小白鼠腿肌中的肌苷酸用外标法进行定量测定。

量测定, pH7.5时峰形虽好, 但对固定相不太有利, 故选用pH为7的流动相。

### 实验部分

(一) 仪器和试剂 色谱仪: 日本岛津 LC 4A, SPD-1 紫外分光检测器, C-R2A数据微处理机。色谱柱: Hypersil  $\text{C}_{18}$ , 5 $\mu$ m, 150 $\times$ 4.6mm, 匀浆自装柱。试剂: 肌苷酸、腺苷酸和肌苷均为层析纯, 其它试剂均为分析纯。肌苷酸 (IMP) 标准液: 10 $\mu$ g/ml。磷酸缓冲溶液: 40mmol/L, 用 NaOH调节至一定的pH。

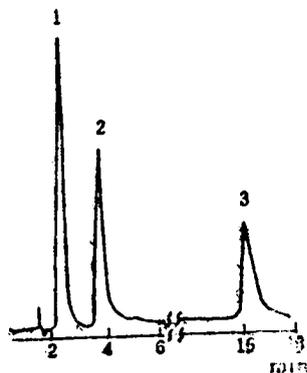


图1 IMP, AMP, INO混合溶液的色谱分离图  
色谱柱: Hypersil  $\text{C}_{18}$  150 $\times$ 4.6mm,  
流动相: 40mmol/L磷酸盐缓冲溶液,  
pH7.0,  
检测波长: 254nm。  
峰号: 1.IMP, 2.AMP, 3.INO。

(二) 样品的处理 小白鼠为昆明品系, 雌性, 幼年(1个月)20头, 中年(1年)20头, 大白鼠 Wistar种, 雌性, 幼年(72天)4头, 老年(2年)3头。参照刘望夷等(1)的样品处理法并稍加改进。将小白鼠的颈椎折断和大白鼠的头颅剪断后立即取它们的腿肌, 分别用预冷的1.15% KCl溶液清洗。取腿肌剪碎放入试管, 管用塑料布包扎紧, 在水浴上煮沸1h, 冷却后离心10min, 上清液用氯仿-苯酚饱和溶液去一次蛋白, 再用氯仿反复去蛋白, 直至氯仿与水的界面间无蛋白为止。

(二) IMP标准曲线回归方程为  $A=1.815C+1.096 \times 10^{-4}$ , 相关系数为  $r=0.9999$ 。

(三) IMP标准溶液的回收

用外标法测定IMP、AMP、INO混合溶液中IMP的浓度, 如表1所列, 回收率良好。

### 结果和讨论

表1 标准IMP溶液的回收

加入量 ( $\mu$ g/ml)	平均测定量 ( $\mu$ g/ml)	S( $\mu$ g/ml)	CV(%)	回收率 (%)
40.0	40.6	0.5	1.2	101
60.0	61.5	0.4	0.7	102

注 S为标准偏差, CV为变异系数。

(一) 分离条件的选择 用40mmol/L磷酸盐缓冲溶液作流动相, 调节不同的pH值, 在 $\text{C}_{18}$ 柱上进行分离。在pH6.0—7.5范围内, IMP、腺苷单磷酸(AMP)和肌苷(INO)都能很好分离, 而在pH7.0时如图1所示, IMP的峰形尖锐, 更有利于定