

Determination of Atrazine in Water by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography—Capillary Gas Chromatography Li Zhangwan, West China University of Medical Sciences, Chengdu, 610044 K. Grob, Kantonales Labor CH—8030 Zurich, Switzerland

A fully automated method is reported for the determination of atrazine in water by HPLC-GC.

ODS LC column was used for the enrichment of atrazine from 10ml of water. The mobile phase was 40:60 water:methanol+5% n-propanol. Concurrent solvent evaporation technique was used to transfer the HPLC eluant to the capillary GC. The evaporation temperature was 112°C, and the detection limit of the method is around 3—5ppt.

铑、铱的2-巯基苯并噻唑配合物的高效液相色谱分析

李玲颖 李道荣

(南开大学化学系, 天津, 30071)

2-巯基苯并噻唑 (MBT) 是贵金属的萃取剂⁽¹⁾, 它们的配合物吸收波长完全重叠, 无法用光度法测定单一贵金属。所有贵金属的MBT配合物均能为CHCl₃定量萃取, 萃取液非常稳定。我们利用HPLC高选择性的特点, 分离测定了Rh-Ir, 解决了Rh, Ir难于分离这一难题。除Ag外, 其它贵金属及常见贱金属不干扰。

实验部分

(一) 主要仪器和试剂

日本岛津LC-4A型高效液相色谱仪、SPD-1型分光光度计, C-R1B数据处理机, R-112M记录仪, UV-240型分光光度计, 250×φ4.6mm 5μm SiO₂填充柱及相同规格的一CN和一C₆H₅填充柱, 150×φ4.6mm 5μm C-18填充柱。

Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅲ)标准溶液: 准确称取光谱纯(NH₄)₃RhCl₆、(NH₄)₃IrCl₆溶于6mol/L HCl, 配制100μg/ml的标准溶液。同样配制Pd(Ⅱ)、Pt(Ⅳ)、Ru(Ⅳ)、Os(Ⅳ)、Au(Ⅲ)、Ag(Ⅰ)的100μg/ml标准溶液。

0.5% 2-巯基苯并噻唑 (MBT) 乙醇溶液, 其它试剂均为GR或AR, 二次重蒸去离子水 (G5过滤)。

(二) 配合物的制备

于25ml比色管中分别取Rh, Ir, Au, Ag,

Pd, Pt, Ru, Os的标准溶液0.5ml, 各加5ml 6mol/LHCl, 5mlMBT乙醇溶液, 沸水浴加热80min。冷却后加5ml CHCl₃, 机械振荡15min, 用5ml 6mol/L HCl洗涤有机相1~2次。

(三) 实验方法

吸取Rh, Ir各含20μg/ml的上述MBT配合物的CHCl₃溶液10μl, 注入SiO₂色谱柱上。用CHCl₃-CCl₄(25:75 V/V), 在流速1.5ml/min下淋洗, 流出液在354nm检测。

结果与讨论

(一) 检测波长的选择

吸取Rh(Ⅲ)标液10μg, Ir(Ⅲ)标液20μg, 按配合物制备方法, 分别用10mlCHCl₃萃取。以试剂空白为参比, 用UV-240分光光度计测Rh, Ir的吸收光谱见图1。由图可知λ_{max}(Rh) = 351nm, λ_{max}(Ir) = 358nm。本文采用354nm作为液相色谱检测波长。以后又与液相色谱方法对照, 在不同波长下分别测定Rh, Ir配合物的峰面积, 在CHCl₃-CCl₄淋洗液介质中二者的最大吸收分别移至332nm及354nm。因为Ir配合物灵敏度较低, 因此从Ir考虑仍以354nm作为检测波长, 此时对Rh的灵敏度有些牺牲。Au, Ag, Pd, Pt, Ru, Os配合物的CHCl₃萃取液吸收光谱, 在354nm处也有很大吸收(图略)。

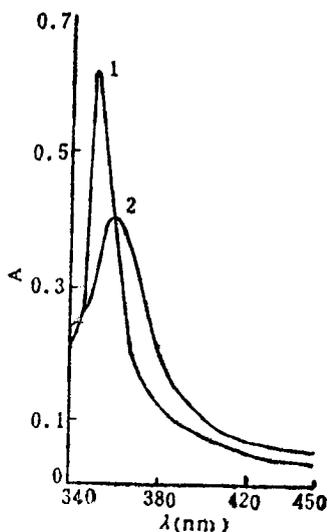


图 1 Rh, Ir配合物的吸收光谱
1. Rh, 2. Ir.

(二) 固定相及流动相的选择

1. 用C-18为固定相作反相液相色谱, 以纯 CHCl_3 为流动相, 所有8个贵金属配合物均出峰, 但峰严重重叠不能分开。在流动相 CHCl_3 中加入少许甲醇亦不能分开, 甲醇比例大到一定程度多数配合物不出峰。如以 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 90:10$ 为流动相, 只有1个Ag配合物出峰, 故此法可作为贵金属存在下选择性测定Ag的方法。本文未作详细研究。

2. 由于Rh, Ir配合物在反相色谱中不能分离, 因此试验了正相硅胶色谱, 以极性较强的 CHCl_3 为流动相, 8个配合物均有流出峰, 但峰严重重叠。在 CHCl_3 中逐渐增加 CCl_4 , 配合物峰的保留时间也逐渐增加, Rh-Ir的分离度 R_s 也不断增加。而Pd, Pt, Ru, Os, Au配合物峰因不被洗脱而消失, 这是因为 CHCl_3 是极性而 CHCl_4 是非极性, 淋洗液中增加 CCl_4 极性即不足, 不能将这些配合物洗脱。当 $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4 = 25:75$ 时, Ag, Rh, Ir的分离如图2, 在Ag不存在情况下Rh, Ir的分离如图3。对比二图知Ag严重干扰Rh的测定, 如Ag存在应预先沉淀分离。测定时Rh用 $t = 2.14\text{min}$ 的峰。还试验了 $-\text{CN}$ 和 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 色谱柱, 均未获得很好分离。

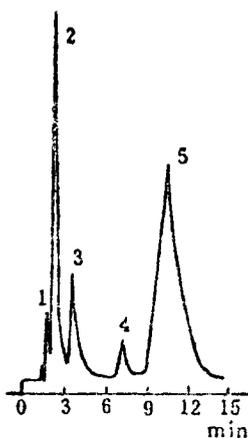


图 2 Rh, Ir, Ag色谱图
1. Ag, 2. Rh, 3. Rh, 4. Ir,
5. 试剂。Ag $10\mu\text{g}/\text{ml}$,
Rh, Ir $20\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

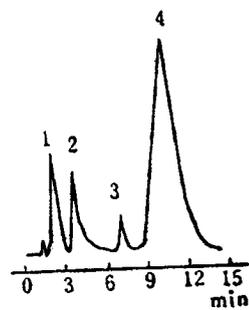


图 3 Rh, Ir色谱图
1. Rh(2.14min), 2. Rh
(3.63min), 3. Ir(7.35min),
4. 试剂。

3. MBT试剂用量: 以Rh为代表, 取 $50\mu\text{g}$ 加入不同量MBT。随着MBT体积的不断增大, Rh第一个峰的峰面积呈线性增加。至 $\text{MBT} = 1.5\text{ml}$ 后, 峰面积即恒定不变, 实验采用 5ml MBT。实验说明在固定的实验条件下, Rh第一个峰面积是可定量的。

4. 酸度对配合物影响: 取固定量Rh, Ir, 加入不同量 $6\text{mol}/\text{L}$ HCl 制备配合物, 从峰面积变化看, Rh只需 1ml HCl, Ir需 3ml HCl, 即可达到最大且恒定的峰面积, 实验采用 5ml $6\text{mol}/\text{L}$ HCl。

5. 加热时间的影响: 制备配合物时, Rh需加热 40min , Ir需加热 80min 才能获得最大且恒定的峰面积。故采用沸水浴加热 80min 。

6. 淋洗液流速的选择: 以Rh的两个峰为准, 计算分离度 R_s 与流速的关系。实验结果流速对 R_s 无影响。但流速增加, 保留时间缩短, 但压力增大, 综合二者采用流速 $1.5\text{ml}/\text{min}$ 。

7. 标准曲线的绘制: 以峰面积 (Rh用第一个峰) 为纵坐标, Rh或Ir的离子浓度为横坐标, 获得Rh和Ir的标准曲线如图4。由图中曲线得知Rh, Ir的最低检测限分

别为50ng和100ng。

8. 方法的精密密度：在相同条件下，进样4次(10μl)的变异系数以峰面积计算，结果见表1。Rh, Ir测定的变异系数分别为1.8%和1.2%。

9. 共存贵金属的干扰情况：一般常见的非贵金属离子，如 Fe、Co、Ni等，在制备配合物萃取过程中不能被萃取而分离⁽²⁾，故对 Rh, Ir 测定不干扰。在图2、3色谱图中，

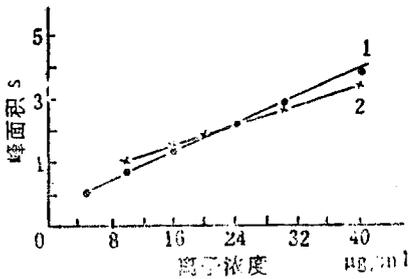


图 4 Rh, Ir的标准曲线

样品 峰面积 编号	Rh(III)		Ir(III)	
	峰面积	变异系数 %	峰面积	变异系数 %
1	2.45 × 10 ⁴	1.8	1.83 × 10 ⁴	1.2
2	2.56 × 10 ⁴		1.81 × 10 ⁴	
3	2.52 × 10 ⁴		1.80 × 10 ⁴	
4	2.51 × 10 ⁴		1.85 × 10 ⁴	
变异系数 %	1.8		1.2	

已知用 CHCl₃:CCl₄ = 25:75 为流动相时，Ag对Rh的测定有干扰，而其它贵金属没有

表 2 贵金属的干扰情况 (Rh, Ir各为100μg)

测定离子 回收率%	Rh(III)	Ir(III)
共存离子		
100μgPd(II)	97	100
50μgPt(IV)	93	100
50μgRu(IV)	101	100
100μgAu(III)	100	100
100μgOs(IV)	100	100
50μgAg(I)	498	100

流出峰，故不干扰Rh, Ir的测定，下面进一步从Rh, Ir在贵金属存在下的回收率，验证贵金属的干扰情况，见表2。

参 考 文 献

- (1) 蔡树型、黄超, <贵金属分析>, 冶金工业出版社, 150页, 1984.
- (2) A. Diamantatos, Anal. Chim. Acta, 67, 317 (1973).

(收稿日期: 1989年3月15日)

The Determination of the 2-Mercaptobenzothiazole Complexes of Rhodium and Iridium by HPLC *Li Lingying and Li Daoyong, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071*

The separation of 2-mercaptobenzothiazole complexes has been investigated by HPLC on SiO₂ and -C₁₈, -CN and -C₆H₅ bonded stationary phases. The best separation was realized on SiO₂ column, with CHCl₃-CCl₄ (25:75) as the mobile phase at a flow rate of 1.5 ml/min and the complexes were detected with a UV detector at 354 nm. The lowest detection limits of Rh and Ir were 50ng and 100ng respectively. The coefficients of variation of four replicates were 1.8% for Rh and 1.2% for Ir.

· 简 讯 ·

辽宁省筹备成立省色谱学会

辽宁省色谱学会筹委会第一次会议于1990年2月23日在沈阳药学院召开。

中科院学部委员、中国色谱学会理事长卢佩章教授代表中国色谱学会向筹委会发来贺信，沈阳药学院靳瑞征院长等领导出席会议并讲话。色谱杂志编辑部方树华同志应邀参加会议。沈阳、大连等地区的13位同志出席会议。讨论通过“辽宁省色谱学会章程(草案)”。经民主协商推选卢佩章先生任名誉理事长。张玉奎研究员、孙毓庆教授和王延琮副教授任筹委会正、副主任委员和秘书长。

会议对省色谱学会的申报、理事会人选、经费来源和学术活动安排等问题进行了认真研究和部署。与会同志一致认为成立辽宁省色谱学会的条件已经成熟。大家对办好省色谱学会充满了信心。

(吕世峰供稿)