

度呈线性关系,相关系数 $\gamma=0.9996$,图 1 为 Al^{3+} 的色谱图,从图计算^[2],最低检测限 $<1 \times 10^{-9} \text{g/ml}$ (不用浓缩柱,进样量 $400 \mu\text{l}$)。

(三)精密度的

取 $1 \times 10^{-7} \text{g/ml}$ Al^{3+} 标准溶液,连续进样 12 次,测试精密度,结果如表 1。

(四)回收率及干扰情况

水样分析,回收率在 95~104% 之间,抗干扰能

表 1 精密度试验

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	n	δ_{n-1}	CV%
峰高 (mm)	105	106	104	104	104	106	104	105	105	104	106	105	12	0.839	0.8

表 2 水样中 Al^{3+} 离子的测定

	No. 1 自来水	No. 2 自来水	No. 1 酸雨	No. 2 酸雨
峰高(mm)	10.1	15.2	20.5	20.2
分析结果 (10^{-9}g/ml)	10.0	15.1	20.4	20.1

参 考 文 献

- [1] 牟世芬、刘开录,《离子色谱》,科学出版社,北京,P. 143,1986.
- [2] 张新申,《高效液相色谱分析》,学术期刊出版社,北京,P. 72,1990.

力明显优于比色法和流动注射法, Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Cu^{2+} 分别为 $50 \mu\text{g/ml}$ 、 $50 \mu\text{g/ml}$ 及 $100 \mu\text{g/ml}$ 时,对 $1 \mu\text{g/ml}$ Al^{3+} 测定无干扰,且可直接测定 pH 1 的试液。

(五)水分析中的应用

不需使用浓缩柱浓缩,可直接测定自来水及酸雨试样中的 Al^{3+} 离子,分析结果如表 2。

(收稿日期:1992 年 12 月 29 日,修回日期:93 年 2 月 18 日)

Analysis of Trace Aluminium in Water Solution by Low Pressure Ion Chromatography Zhang Xinshen and Jiang Xiaoping, Leather Department, Chengdu University of Science and Technology, 610065

This paper describes an analytical method of aluminium in water solution by low pressure ion chromatography. CAS is used as a developer. Detection limit is as low as $1 \times 10^{-9} \text{g/ml}$. Operating pressure is only $1.96 \sim 2.94 \times 10^5 \text{Pa}$.

反相离子对色谱法(安培检测器)测定水中 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

辛梅华 黄仲一 徐金瑞

(华侨大学应用化学系,泉州,362011)

无机硫阴离子的测定有碘量法^[1],分光光度法^[2]和离子色谱法^[3,4],但前两者操作繁琐、准确率低,后者因流动相通常具有较强的酸碱性或盐浓度,对色谱系统有腐蚀问题,也影响到柱效、柱寿命、测定重现性和应用范围等^[5]。离子对色谱法可克服这些不足之处,近年来得到了迅速发展,但已报道的用于测定无机硫阴离子时均采用间接光度检测^[5-8],选择性差且灵敏度较低。本文提出了用动态涂渍反相离子对色谱法(安培检测器)测定环境水样中 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的最佳条件,方法具有快速、灵敏、选择性高、线性宽等优点。

实 验 部 分

(一)仪器 岛津液相色谱仪 LC-6A 系列,附有 SIL-6A 自动进样器、L-ECD-6A 电化学检测器(安培型),C-R3A 数据处理装置,Shim-pack CLC ODS 柱,PHS-2 型酸度计。

(二)试剂 标准溶液用 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制成 1mg/ml 的阴离子储备液,日配一次,用时稀释至所需浓度。试剂均为分析纯以上,水为二次重蒸水。

(三)色谱条件 流动相为 0.04mol/L 磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)缓冲溶液(pH 5.0),内含 2.0mmol/L

四丁基溴化铵 (TBABr)、0.025mmol/L EDTA · 2Na、10%甲醇,用5号砂芯漏斗过滤,脱气,流速1.0ml/min;柱温40℃;电位+0.9V,衰减7;进样量20μl;以峰高定量。

结果与讨论

(一)氧化电位的选择 在0.1—0.9V电位范围中随电位增加,(NH₂)₂CS、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻峰高增大,但超过0.9V,背景电流也增大,故本实验选择氧化电位+0.9V作为工作电位。

(二)缓冲体系及pH对色谱分离的影响 以TBABr作对离子试剂,分别用0.04mol/L苯甲酸钠、柠檬酸三铵、醋酸钠、NaH₂PO₄缓冲溶液,调节pH为5.0进行试验,结果对SO₃²⁻、S₂O₃²⁻的洗脱能力按上述顺序递减,而对(NH₂)₂CS的影响几乎一样。从分离度和背景噪音考虑,本实验选用NaH₂PO₄缓冲体系,考虑到电化学分析通常要求离子强度维持在0.01—0.1mol/L水平,故选择NaH₂PO₄浓度为0.04mol/L。用H₃PO₄或NaOH溶液调节NaH₂PO₄缓冲体系的酸度,试验了pH对容量因子*k'*的影响,结果表明(NH₂)₂CS、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻的*k'*随pH增大而减小,但pH≤3.5,S₂O₃²⁻分成两个峰,pH>6.0,S₂O₃²⁻与SO₃²⁻开始部分重叠。本实验选择pH为5.0。

(三)离子对试剂及其用量对色谱分离的影响 分别用四乙基溴化铵、四丁基碘化铵、十六烷基三甲基溴化铵、TBABr作为离子对试剂,在0.04mol/L NaH₂PO₄缓冲溶液中(pH 5.0)进行实验,结果表明,选择TBABr(2.0mmol/L)作为离子对试剂时,背景干扰小,分离好,保留时间短,柱再生快。TBABr浓度对*k'*的影响如图1。

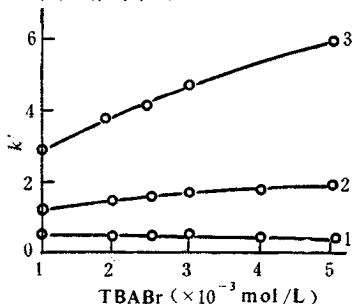


图1 离子对浓度对*k'*的影响

实验条件如图2,1.(NH₂)₂CS,2.SO₃²⁻,3.S₂O₃²⁻。

根据以上实验所选的最佳色谱条件测得三组分标准色谱图如图2,(NH₂)₂CS、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻在15分钟内达到分离。

(四)线性范围和检测限 如图3所示,线性范

围分别是(NH₂)₂CS 0—60μg/ml、S₂O₃²⁻ 0—40μg · ml⁻¹、SO₃²⁻ 0—60μg/ml;检测限(S/N=2)依次为0.12,0.16,0.42μg/L;对(NH₂)₂CS 20μg/ml、S₂O₃²⁻ 20μg/ml、SO₃²⁻ 32μg/ml的混合标准溶液进行10次测定,结果变异系数分别为2.8%、1.7%、0.47%。

(六)干扰离子 在(NH₂)₂CS、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻的混和溶液中分别加入M₂O₄²⁻、SCN⁻、SO₄²⁻、C₂O₄²⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻、Cl⁻、Br⁻等离子进行测定,结果证明以上离子均不干扰。

(七)湖水测定 取湖水经5号砂芯漏斗过滤,按图2条件直接进样分析,三次测定结果的平均值如表1所示。

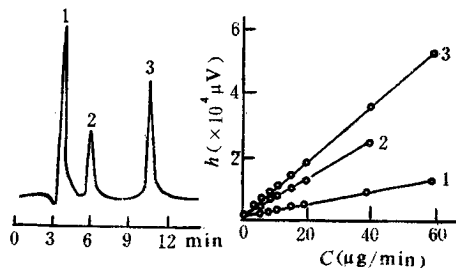


图2(左) (NH₂)₂CS、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻的色谱图

Shim-pack CLC-ODS柱,检测器ECD(+0.9V),柱温40℃;流动相:TBABr 2.0mmol/L+NaH₂PO₄ 0.04mol/L+EDTA · 2Na 0.025mmol/L+CH₃OH 10%,pH 5.0,流速1ml/min;衰减7;纸速5mm/min;进样量20μl.峰:1.(NH₂)₂CS,2.SO₃²⁻,3.S₂O₃²⁻。

图3(右) 线性关系曲线

1.SO₃²⁻,2.S₂O₃²⁻;3.(NH₂)₂CS。

表1 样品含量测定(μg/ml)

样品	(NH ₂) ₂ CS	SO ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
湖水1号	0.112	2.042	0.183
湖水2号	0.131	2.325	0.122

参考文献

- (1) 张代仁等,分析测试通报,6(2),57(1987).
- (2) 王孝榕,分析化学,15(1),21(1987).
- (3) 吴雄伟等,色谱,6(5),319(1988).
- (4) 贾忠江等,分析化学,18(7),628(1990).
- (5) 刘文远等,福建省第三届色谱会文集,P.1,1990.
- (6) 李喜来,第七次全国色谱会文集,昌平,503,1989.
- (7) 雷志洪等,色谱,7(1),44(1989).
- (8) R. Steudel,G. Holdt et al., J. Chromatogr., 475, 44 (1989).

(收稿日期:1991年11月23日,修回日期:92年3月17日)

Determination of (NH₂)₂CS, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ by Dynamically Coated Ion Pair Reversed-Phase High

Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Amperometric Detection *Xin Meihua, Huang Zhongyi and Xu Jinrui, Department of Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou, 362011*

A method for the determination of inorganic sulfur anions was developed by ion-pair reversed-phase HPLC with amperometric detection. The optimal chromatographic conditions for the separation and determination of $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ have been obtained. This is a fast, sensitive and highly selective method with wide linearity.

●来稿摘登●

几种适宜于稗草中脱落酸薄层色谱分离和鉴定的展开剂
施跃峰 黄文彩

(浙江省农科院微生物研究所, 杭州, 310021)

脱落酸(ABA)是一种重要的植物内源激素,它的鉴定一般采用仪器分析,或通过几种不同展开剂下与标准 ABA 薄层色谱比较进行^[1]。其中仪器分析法需要较高的植物提取液 一般最后一步也需经薄层色谱纯化^[3],因此,ABA 鉴定的关键在于薄层色谱的分离效果。而决定硅胶薄层色谱分离效果的主要因素是合适展开剂的选择。本文以新鲜稗草为材料,经分析比较,筛选出几种适宜于稗草 ABA 硅胶薄层色谱的展开剂,报道如下:

材料与方 法

(一)实验材料 稗草样品为采集于海南岛的未结子新鲜稗草;柱色谱用硅胶:采用青岛海洋化工厂生产的硅胶 H;薄层色谱预制板,硅胶 GF₂₅₄,江苏福山生化试剂厂产;高效薄层色谱预制板, MERCK 公司产 Art. 5562 DC-Alurolle Kieselgel 60 F₂₅₄。

表 1 ABA 不同展开剂时的 R_f 值及与杂质的分离效果

编号	展开剂组成	ABA 的 R _f 值	分离效果
1	甲苯-乙酸乙酯-乙酸(40:5:2)	0.65	组分基本分开,无色素干涉
2	甲苯-乙酸乙酯-甲酸(50:5:2)	0.61	有色素干涉
3	甲醇-氯仿(1:10)	0.49	组分基本分开,无色素干涉
4	甲醇-1,2-二氯乙烷(1:10)	0.46	与色素基本分开,有杂组分干涉
5	二氯甲烷-乙酸乙酯-甲酸(60:40:1)	0.75	有色素干涉
6	正丁醇-异丙醇-浓氨水-水(2:6:1:2)	0.56	有少量色素干涉
7	正丁醇-异丙醇-浓氨水-水(6:2:1:2)	0.42	有色素干涉
8	异丙醇-浓氨水-水(10:1:1)	0.72	与杂组分、色素均分开
9	正丁醇-浓氨水-水(86:1:14)	0.62	有少量色素干涉
10	苯-乙酸乙酯-乙酸(30:5:2)	0.74	与杂组分,色素均分开
11	苯-乙酸乙酯-甲酸(40:5:2)	0.65	未与杂组分完全分开
12	氯仿-乙酸乙酯-甲酸(12:8:1)	0.47	未与色素分开
13	氯仿-乙酸乙酯-乙酸(5:4:1)	0.40	未与色素分开
14	苯-正丁醇-乙酸(80:15:5)	0.37	与杂组分基本分开,无色素干涉
15	苯-甲醇(9:1)	0.54	未与杂组分、色素分开

(二)样品预处理 稗草样品经溶剂萃取浓缩后^[2],上 1.5cm×20cm 硅胶 H 干柱,以苯-乙酸乙酯-乙酸(50:3:1)混合液洗脱。洗脱液分步收集,经以苯-乙酸乙酯-乙酸(30:5:2)为展开剂的高效薄层检测,254nm 紫外光显迹检查,合并富含 R_f ≈ 0.74 斑点,对白菜种子萌发及幼根生长具有抑制活

性的各收集管^[2],用于展开剂摸索。

(三)分离效果考察 各展开剂层析,ABA、杂组分和色素的分离效果,通过 254nm 紫外光下显迹,观察比较确定。色素在层析板上的位置,由紫外显迹结合日光下肉眼观察确定。ABA 斑点的位置由标准 ABA 平行层析确定。 (下转 360 页)

表3 高离子浓度时各离子对于式(1)的线性参数及其对应浓度范围

离子	C	A	B	交换前浓度(mol/L)	平衡浓度(mol/L)
Ag(I)	0.986	-0.383	1.78	$6.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-2} - 1.8 \times 10^{-4}$
Co(II)	0.992	0.968	1.71	$4.0 \times 10^{-2} - 5.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2} - 3.0 \times 10^{-4}$
Ni(II)	0.988	1.00	1.59	$4.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2} - 7.5 \times 10^{-4}$
Zn(II)	0.993	1.09	1.58	$6.0 \times 10^{-2} - 4.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-2} - 1.2 \times 10^{-1}$
Cd(II)	0.989	1.47	1.35	$5.0 \times 10^{-2} - 5.0 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-2} - 3.0 \times 10^{-1}$
Cu(II)	0.993	-1.48	1.62	$4.0 \times 10^{-2} - 4.0 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-2} - 3.0 \times 10^{-1}$
Pb(II)	0.967	-1.73	1.64	$4.0 \times 10^{-2} - 5.0 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2} - 4.2 \times 10^{-4}$
Fe(III)	0.990	-1.60	1.56	$2.5 \times 10^{-2} - 3.7 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-3} - 1.5 \times 10^{-4}$
Bi(III)	0.997	-2.27	1.64	$3.3 \times 10^{-2} - 2.7 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3} - 1.4 \times 10^{-5}$
Al(III)	0.988	0.547	1.50	$3.2 \times 10^{-2} - 3.2 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3} - 5.7 \times 10^{-6}$
Th(IV)	0.998	-0.853	1.11	$4.0 \times 10^{-2} - 5.0 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-2} - 9.0 \times 10^{-6}$

注:微机处理高浓度范围的数据, C为线性回归系数。

参考文献

[1] O. D. Bonner, J. Phys. Chem., 58,318(1954).
 [2] 陶祖贻,化学通报, No. 7,12(1988).
 [3] W. C. Banman, J. Eichorn, J. Am. Chem. Soc., 69, 2830(1947).
 [4] H. P. Gregor, J. Am. Chem. Soc., 73,642(1951).
 [5] 耿信笃,西北大学学报(自然科学版),17(4),38(1987).
 [6] 殷伯海、李铸、赵明仁,《分析化学中的分离和富集》,西北大学编印, P. 152,1984.

(收稿日期:1992年5月19日,修回日期:8月5日)

The Relation between the Partition Coefficient and the Concentration of Exchanged Ion in Ion

Exchange Chromatography Song Zhenghua, Instrumental Analysis Research Center, Northwest University, Xi'an, 710069

In this paper, the exchange behaviour between the different metal ions and a strong acidic cation exchange resin is discussed. It is found that all the partition coefficients (D) vary with the concentration of different metal ions in solution and have their own maximum values ranging from 10^{-2} to 10^{-5} mol/L. The plots of $\log D$ versus pM show a similar shape of parabola.

(上接388页)

结果与讨论

参考各种植物来源 ABA 薄层色谱展开剂的有关文献资料,经硅胶薄层色谱考察,筛选出15种对稗草 ABA 有一定分离效果的溶剂系统,然后在高效薄层色谱上进一步分析比较,结果见表1。由表1可清楚地看出,对稗草 ABA 的高效薄层色谱分离,以1、3、8、10和14号溶剂系统较好,尤其是其中的8号和10号,不仅能将 ABA 与其他组分分开,而且展开后,斑点数目多,ABA 斑点圆整清楚,ABA 与其他组分间 R_f 差值大于0.05,是五种中最好的。

植物提取液经硅胶 H 干柱层析分离,能除去大部分的色素和杂组分,因此,上面筛得的薄层色谱展开剂,与本文报道的样品预处理方法相结合,对其他植物来源 ABA 的分离和鉴定,也应具有一定的参考价值。

参考文献

[1] 施跃峰等,杂草学报,5(3),25(1991).

[2] 黄玉国,植物学报,29(3),283(1987).
 [3] J. R. Hillman, "Isolation of Plant Growth Substances" Cambridge University Press, P. 197 1978.
 (收稿日期:1992年5月7日,修回日期:7月22日)

The Suitable Developing Solvents of Silica Gel Thin-Layer Chromatography (TLC) for Separating and Identifying Abscisic Acid (ABA) in Barnyard Grass Shi Yuefeng and Huang Wencai, Institute of Microbiology, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou, 310021

Five groups of suitable developing solvents of silica gel TLC for separating and identifying the ABA in Barnyard grass are reported. They are toluene-ethyl acetate-acetic acid glacial (40:5:2), benzene-ethyl acetate-glacial acetic acid (30:5:2), 2-propanol-ammonia solution-water (10:1:1), benzene-n-butanol-glacial acetic acid (80:15:5) and methanol-chloroform (1:10).