

离子色谱法快速同时测定营养药物中微量铜、锰、锌

吴介达 吕 伟

(同济大学化学系 同济大学测试中心 上海 200092)

提要 在 HPLC-CS5 阳离子分离柱上选用 5.0×10^{-2} mol/L 草酸 (pH 为 5.24) 作淋洗液分离了微量 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 离子, 用 4-(2-吡啶偶氮基) 间苯二酚作显色剂在 520nm 处连续检测, 方法快速、简便、准确。本法用于施尔康片中微量 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的测定, 结果令人满意。

关键词 离子色谱, 快速分析, 铜、锰、锌, 施尔康片剂

1 前言

铜、锰、锌是人体必需的微量元素^[1], 缺乏这些元素容易引起疾病, 人体主要从食品和药物中补充它们。测定铜、锰、锌常用的方法是分光光度法和原子吸收法, 不足之处是不能同时进行测定。离子色谱法具有快速、灵敏、选择性好和同时测定多组分的优点^[2], 在许多领域中已得到广泛应用, 但用于药物中微量铜、锰、锌的同时测定尚未见报道。本文提出快速同时测定铜、锰、锌的离子色谱分析方法, 用于测定实际样品, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

美国 Dionex 2020i 型离子色谱仪, 紫外-可见光度检测器(带柱后反应器), 阳离子保护柱 HPIC-CG5 ($\phi 3\text{mm} \times 50\text{mm}$), 阳离子分离柱 HPIC-CS5 ($\phi 3\text{mm} \times 250\text{mm}$), SP4270 积分仪。草酸、氢氧化锂、4-(2-吡啶偶氮基) 间苯二酚 (PAR), 醋酸-氨水缓冲溶液等均用分析纯试剂配制。 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 离子标准溶液均配成 1.00mg/mL 贮备液, 使用前稀至所需浓度。去离子水电导值小于 $1.0 \mu\text{S}$ 。

2.2 色谱条件

淋洗液: 5×10^{-4} mol/L 草酸 (pH 5.24), 流速: 1.0ml/min; 显色剂 PAR: 4×10^{-4} mol/L (3mol/L 氨水和 1mol/L 醋酸, pH 10.0), 流速: 0.5ml/min; 紫外-可见光度检测波长: 520nm, 输出范围: 0.2AUFS; 进样体积 50 μL ; SP4270 积分仪, 纸速: 0.25cm/min; 外标法峰高定量。

2.3 样品处理

施尔康片 (Theragra-M), 以片为单位, 置于 30mL 瓷坩埚中灼烧灰化后, 加 1:1 盐酸 5mL 溶解残

渣, 转入烧杯中加 90mL 去离子水浸泡 1h, 过滤, 定容于 100mL 容量瓶中备用。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择

在 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -PAR-HAc- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中, Cu、Mn 和 Zn 的螯合物分别于 510、516 和 520 处吸收最强, 而在此波长范围内试剂本身的吸收甚微, 其最大吸收在 410nm 处, $\Delta\lambda = 100\text{nm}$ 左右, 本文选择检测波长为 520nm。表 1 所载为在此检测波长, 选用淋洗液 5×10^{-2} mol/L 草酸不同 pH 值对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} (占表上、中、下) 离子 (浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的 t_R (min) 和峰高 (cm) 值的影响。

表 1 不同 pH 值淋洗液对保留时间和离子峰高的影响

pH 值	4.64	4.84	5.24	5.64	6.04	6.44	6.84	7.24
t_R	3.29	3.29	3.29	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27
峰高	13.20	13.05	12.65	12.30	11.70	11.36	9.88	8.38
t_R	5.08	4.96	4.80	4.73	4.70	4.64	4.60	4.57
峰高	11.58	11.75	12.51	12.90	12.90	12.90	12.60	12.38
t_R	10.34	10.21	10.05	9.93	9.89	9.89	9.85	9.80
峰高	5.85	5.95	6.10	6.30	6.31	6.40	6.31	6.25

表 2 不同浓度淋洗液对 t_R 值和离子 (5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 峰高的影响

草酸浓度 $\times 10^{-2}$ (mol/L)		4	5	6	7
Cu^{2+}	t_R (min)	3.60	3.29	3.11	2.86
	峰高 (cm)	11.66	12.65	12.82	12.35
Mn^{2+}	t_R (min)	6.43	4.80	4.12	3.57
	峰高 (cm)	8.53	12.51	13.30	14.33
Zn^{2+}	t_R (min)	12.61	10.05	8.76	7.24
	峰高 (cm)	4.90	6.10	6.70	7.31

表 3 4×10^{-4} mol/L PAR 流量对离子峰高的影响

PAR 流量 (mL/min)	0.20	0.35	0.50	0.60	0.75	0.90
Cu^{2+}	4.20	5.80	6.45	6.10	6.00	5.87
Mn^{2+}	2.90	5.27	5.60	5.87	6.27	5.90
Zn^{2+}	3.60	3.80	4.00	3.30	3.07	2.72

从表中数据可知,淋洗液 pH 值的变化对三者 t_R 的影响并不很大, t_R 值最长的 Zn^{2+} 离子仅减少 0.54min;而对三者峰高的影响则各不相同。淋洗液 pH 值增加, Cu^{2+} 离子峰高值降低了 4.82cm, Mn^{2+} 离子峰高值增加了 0.80cm, 而 Zn^{2+} 离子峰高值则先上升再略有降低。综合考虑, 本文选用淋洗液 pH 值为 5.24 较合适。表 2 是淋洗液浓度 (pH 均为 5.24) 变化对三者 t_R 值和峰高值的影响。从表中数据可知, 淋洗液浓度增加, 三者 t_R 均呈减小趋势, Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的峰高值随淋洗液浓度增加呈上升趋势, 而 Cu^{2+} 离子峰高在 $7 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 时反而降低, 这是因为 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 离子的 t_R 值因淋洗液浓度增加而减小, 使分离度变差而引起的。综合考虑选用 $5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 草酸为淋洗液较合适, 11 分钟左右即可完成一次测定。在上述色谱条件下, 显色剂 PAR 的浓度和流量对三者峰高值有一定的影响, 试验表明 $4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 浓度响应值最高。表 3 是该显色剂浓度条件下, 不同流量对三者 (离子浓度: $2.5 \mu\text{g/mL}$) 峰高 (cm) 的影响。从表中数据可知, 显色剂流量在 0.5 ~ 0.6 mL/min 时, 可以保证与各离子显色反应完全, 选用流量为 0.5 mL/min。

3.2 共存离子的影响

共存离子干扰试验表明, 采用阳离子分离柱, 样品中阴离子不保留, 不干扰测定。PAR 能与很多阳离子形成络合物, 以下各离子: Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $Sn(I)$ 、 $Sn(IV)$ 、 $Fe(I)$ 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 在阳离子分离柱上因 t_R 值不同以及受显色剂条件限制不干扰测定, Pb^{2+} 离子浓度大于 $20 \mu\text{g/mL}$ 时因其 t_R 值与 Cu^{2+} 的 t_R 值相近, 由于重叠而干扰 Cu^{2+} 离子的定量, 而与 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的 t_R 值相差较大, 不

影响测定。

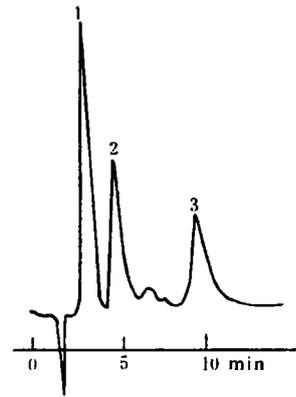


图1 样品色谱图(1. Cu, 2. Mn, 3. Zn)

3.3 工作曲线与检测限

Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 离子在 $0 \sim 2.5 \mu\text{g/mL}$ 浓度范围内均有良好的线性关系, 它们的线性回归方程和相关系数分别为: $y = -0.125 + 2.622x$, $r = 0.9992$; $y = -0.2632 + 2.1416x$, $r = 0.9990$; $y = 0.0024 + 1.1112x$, $r = 0.9995$, 根据信噪比 $S/N = 2$, Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的检测限分别为 $8 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$, $1.8 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL}$ 和 $2.3 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL}$ 。

3.4 样品分析结果

用本文拟定的色谱条件测定样品的色谱图见图 1。样品测定结果及在样品中加入已知量的 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 离子标准溶液, 按样品处理方法处理后进行回收率试验, 结果见表 4。

参考文献

- 1 孔祥瑞编著. 必需微量元素的营养、生理及临床意义. 合肥, 安徽科学技术出版社, 1982
- 2 牟世芬、刘开录编著. 离子色谱. 北京: 科学出版社, 1986

表4 样品分析结果及回收率

样品中被测离子	测定值 (mg/片)						相对偏差	相对标准偏差 (%)	测定平均值 (mg/片)	加入量 (mg)	测得总量 (mg)	回收率 (%)
Cu^{2+}	1.90	1.91	1.90	1.89	1.88	1.87	0.0148	0.78	1.89	1.00	2.88	99.0
Mn^{2+}	0.96	0.95	0.97	0.98	0.97	0.98	0.01	1.03	0.97	1.00	1.94	97.0
Zn^{2+}	1.46	1.45	1.45	1.47	1.47	1.48	0.0126	0.86	1.46	1.00	2.43	97.0

Rapid Determination of Trace Cu, Mn and Zn in Medicine by Ion Chromatography (IC)

Wu Jieda and Lü Wei

(Department of Chemistry, Tongji University, Analysis and Test Centre, Tongji University, Shanghai, 200092)

A simple, rapid and accurate quantitative method for the determination of trace Cu, Mn and Zn in Theragran-M by IC is described. The analysis was performed on an HPIC-CS5 column and completed in less than 11 minutes. The eluent was $5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ oxalic acid (pH 5.24). The detection limits were $8 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$, $1.8 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL}$ and $2.3 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL}$ and the recoveries were 99.0%, 97.0% and 97.0% for Cu, Mn and Zn, respectively.

Key words Ion chromatography, copper, manganese, zinc, theragran-M