

5, 10, 15, 20-四(3-溴-4-磺酸苯基)卟啉高效液 相色谱法测定河水中微量钴、铜、锌^{*}

许 峰 应 玲 胡 斌 陈建荣

汤福隆

(浙江师范大学化学系 金华 321004)

(杭州大学化学系 杭州 310028)

摘要 研究了新合成的显色剂 5,10,15,20-四(3-溴-4-磺酸苯基)卟啉与 Co(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)形成配合物离子的反应,在 ZORBAX ODS 柱上,用含 20mmol/L 乙酸-乙酸钠(pH 6.0)和 10mmol/L 四乙基碘化铵的乙腈-水(27:73, V/V)流动相洗脱,在 420nm 波长下检测。Co(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)螯合物在 9min 内获得完全分离,检测限分别为 0.2ng, 0.05ng 和 0.09ng。该方法已用于河水样中钴、锌、铜的测定。

关键词 高效液相色谱,显色剂,钴、铜、锌螯合物,水分析

1 前 言

超高灵敏度显色剂卟啉已被广泛用于光度法测定微量过渡金属离子中^[1,2],但由于生成的有色螯合物与显色剂吸收峰相近,测定时存在干扰较严重的缺点。高效液相色谱法(HPLC)能有效地分离生成的螯合物,且受干扰少。TMPyP^[3]、T(4-HP)P^[4]、TPPS₄^[5]等卟啉现已用于 HPLC 法测定金属离子中。本文用新合成半制备提纯的水溶性 5,10,15,20-四(3-溴-4-磺酸苯基)卟啉[T(3-BrP)PS₄]与 Co(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)离子柱前衍生生成配合物离子,再与流动相中的四乙基碘化铵(TEA·I)对离子生成中性离子对,在 ODS 柱上分离获得成功,有关该试剂的 HPLC 研究尚未见文献报道。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

岛津 LC-6A 色谱仪,配有 SPD-6AV 紫外可见分光光度检测器,7125 进样阀(带 20 μ L 定量管),C-R3A 数据处理机,杜邦 ZORBAX ODS 色谱柱(5 μ m, 4.6mm i. d. \times 150mm)。PE Lambda 17 紫外可见分光光度计。pHs-2 型酸度计。

自制的 T(3-BrP)PS₄ 经元素分析符合分子式 C₄₄H₂₆O₁₂S₄Br₄N₄^[6],再依本文色谱条件按比例放大,用半制备色谱柱 Shim-pack ODS (15 μ m, 20mm i. d. \times 250mm)提纯,纯度 99%(面积归一化法),稀至 2.5 \times 10⁻³mol/L。10 μ g/mL 金属离子标准溶液由高纯钴、铜、锌配成。缓冲溶液分别是 HAC-NaAc 体系(pH 3.0~6.0)和硼砂-NaOH 体系(pH 7.0~9.0)。Milli-Q Plus 超纯水。其余试剂均为 AR 级。

2.2 色谱条件

流动相为 27:73 (V/V) 的乙腈-水,含有 pH 6.0 HAC-NaAc 缓冲液 20mmol/L 和 TEA·I 10 mmol/L。用前经超声脱气。流速 1.0mL/min,检测波长 420nm,柱温 40 $^{\circ}$ C,检测器灵敏度 0.002 AUFS。进样量 20 μ L。

3 结果与讨论

3.1 柱前衍生条件试验

于 10mL 比色管内加 0~2.0 μ g 金属离子,当卟啉试剂用量为 2.5~7mL, pH 范围为 5~7 以及沸水浴中加热时间在 12min 以上时,Co(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)螯合物的峰面积 A 均处在最大值范围。故本文选择卟啉用量 4.0mL, pH6.0 的缓冲溶液 2mL,沸水浴中的反应时间 15min。生成的螯合物放置 24h 内, A 值稳定无变化。

3.2 色谱分离条件试验

检测波长 pH 6.0 时 T(3-BrP)PS₄ 半制备液以及 Co(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的卟啉螯合物的最大吸收波长分别是 413、424、413 和 422nm,吸收峰非常相近。选择检测波长为 420nm。

流动相中乙腈含量的影响 如图 1 所示,乙腈:水=27:73 时,各组分达基线分离。

流动相对离子含量的影响 如图 2 所示。选择 TEA·I 浓度为 10mmol/L 时,保留时间较短且分离最佳。

流动相酸度的影响 流动相酸度会影响卟啉试剂的离解形式和生成的离子对的平衡移动。实验发现 pH 值愈高,组分的峰形愈好,保留时间愈短,且柱效愈高。在 ODS 柱正常使用的酸度范围内,本文

* 省自然科学基金和分析测试基金资助项目
本文收稿日期:1993年10月3日,修回日期:1993年12月13日

选择 pH 6.0 的 HAc-NaAc 缓冲液,浓度为 20mmol/L 时能有效地分离各组分。

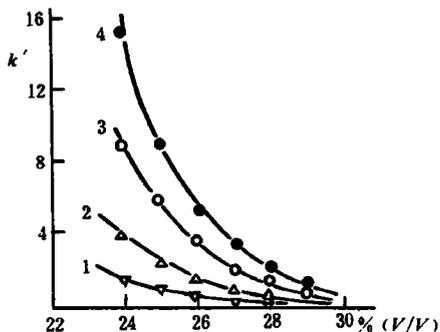


图1 流动相中乙醇含量对容量因子的影响
1. Co, 2. Zn, 3. T(3-BrP)PS₄, 4. Cu.

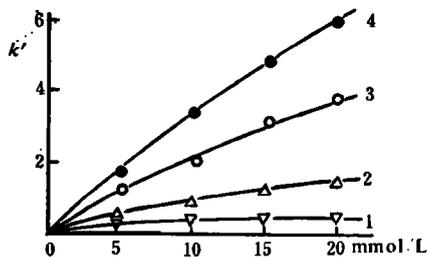


图2 流动相中 TEA·I 含量对容量因子的影响
1. Co, 2. Zn, 3. T(3-BrP)PS₄, 4. Cu.

螯合物的色谱图 见图 3,各组分在 9min 内获得基线分离。

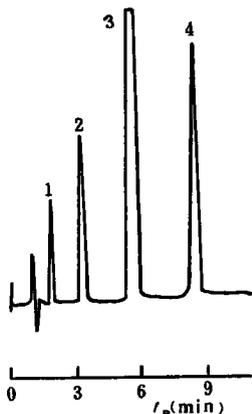


图3 卟啉及螯合物的 HPLC 图

色谱条件见正文。1. Co, 2. Zn, 3. T(3-BrP)PS₄, 4. Cu.

工作曲线 如图 4 所示,钴、铜、锌的工作曲线均通过原点,线性关系良好。

干扰离子的影响 试验表明 I A、II A 金属离子不生成螯合物, Cd(II)、Cr(III)、Mn(II) 在本文酸度下不生成螯合物或生成螯合物而未出峰; Ni(II)、Fe(II)、Fe(III)、Ag(I) 螯合物的容量因子与卟啉的容量因子很相近, 不干扰测定; Pb(II) 螯合物容

量因子与 Zn(II) 相近, 会影响 Zn(II) 的测定准确度, 但在一般试样中 Pb 含量很低, 仍可采用本法。常见的阴离子, 如 Cl⁻、F⁻、Br⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、S²⁻、CO₃²⁻、ClO₄⁻ 等, 均不干扰测定。

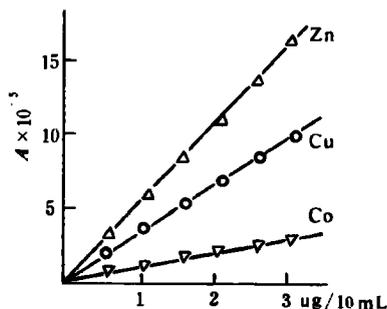


图4 工作曲线

3.3 样品测定

用经 5% HNO₃ 处理过的聚乙烯瓶采集婺江水样, 经 0.45 μm 滤膜过滤, 取 1.0 mL 于 10 mL 比色管中, 按柱前衍生条件显色直接进行色谱分析, 并以原子吸收光度法作对照测试, 结果一致。同时将过滤水样做加标回收试验, 回收率为 94~104%。结果如表 1 所示。按二倍信噪比计算检测限分别是 0.2 ng 钴、0.09 ng 铜、0.05 ng 锌。

表1 天然水样分析结果

元素 (AAS 结果)	本法结果 (μg/mL)	5mL 水样 平均值 (μg)	标准加入量 (μg)	测定回收量 (μg)	回收率 (%)
Co	0.027	0.13	0.50	0.51	102
	(0.025)		1.00	0.99	99
Cu	0.065	0.32	0.50	0.47	94
	(0.060)		1.00	0.97	97
Zn	0.083	0.41	0.50	0.52	104
	(0.085)		1.00	1.02	102

综上所述, T(3-BrP)PS₄ 水溶性好, 纯度高, 对钴、铜、锌有较高检测灵敏度, 很有应用前景。

参考文献

- 1 Tabata M, Tanaka M. Anal Lett. 1980;13(A6):427
- 2 童沈阳, 孙国斌. 化学试剂, 1987;9(1):29
- 3 五十岚淑郎, 中野充, 四ツ柳隆夫. 分析化学(日), 1983;32(1):67
- 4 五十岚淑郎, 橋本孝司, 松本好広等. 分析化学(日), 1983;32(10):591
- 5 徐学军, 张华山, 张传铀等. 高等学校化学学报, 1990;11(9):947
- 6 汤福隆, 王莉红, 陈秀华等. 化学试剂, 1993;15(4):199

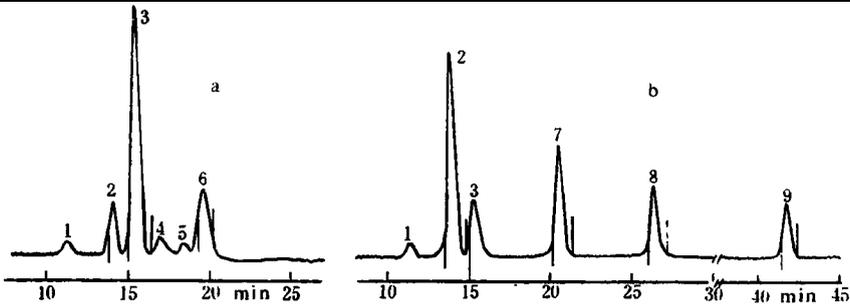


图 1 实际样品色谱图

1. 纤维二糖, 2. 葡萄糖, 3. 木糖, 4. 半乳糖, 5. 阿拉伯糖, 6. 甘露糖, 7. 酒精, 8. 正戊醇(内标), 9. 木糖醇。

关键词 高效液相色谱, 单糖, 植物纤维素, 光纤维素

1980;6

参 考 文 献

2 吴东儒. 糖类的生物化学. 北京: 高等教育出版社,

1 天津轻工业学院. 工业发酵分析. 北京: 轻工业出版社,

1987;843

High Performance Liquid Chromatographic Analysis of Plant Monosaccharides

Wu Weizhi, Luo Lian and Yu Shiyuan

(Analytical Center, Nanjing Forestry University, Nanjing, 210037)

Monosaccharides, including glucose, xylose, galactose, arabinose and mannose, are structure units of plant cellulose and hemicellulose. Optimal separation of them was achieved by a Bio-Rad Aminex HPX-87P column at 85 C eluted with degassed water at 0.6mL./min. Sample pretreatment was performed with lead acetate or lead nitrate, and no sugar loss was observed. Quantitative analysis was conducted with *n*-pentanol as the internal standard or with external standard method. Experiments over a year suggested that this method could provide a simple and accurate analysis for monosaccharides present in pulping waste liquor, lignocellulosic hydrolysates and plant extractives.

Key words high performance liquid chromatography. monosaccharides. plant cellulose, hemicellulose



(上接第 209 页)

Separation and Determination of Trace Cobalt, Copper and Zinc with 5,10,15,20-Tetra (3-Bromo-4-Sulphophenyl) Porphine in Water Samples by High Performance Liquid Chromatography

Xu Feng, Ying Ling, Hu Bing, Chen Jianrong and Tang Fulong*

(Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, 321004)

(* Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou, 310028)

In this paper, the chelating reactions of a new synthetic chromogenic reagent, 5,10,15,20-tetra (3-bromo-4-sulphophenyl) porphine with Co(II), Cu(II), Zn(II) to form complex ions have been studied. The chelates were separated on a ZORBAX ODS column (5µm, 4.6mm i. d. × 150mm) and eluted within 9 minutes with 27% acetonitrile-water (V/V) containing 20mmol/L acetic acid-sodium acetate buffer (pH 6.0) and 10mmol/L tetraethylammonium iodide, and detected at 420nm. The detection limits are 0.2ng, 0.09ng and 0.05ng for Co, Cu and Zn, respectively. The method has been used to determine trace Co(II), Cu(II) and Zn(II) in natural water samples with satisfactory results.

Key words high performance liquid chromatography, chromogenic reagent, cobalt, copper and zinc chelates, water analysis