

微波衍生-离子对高效液相色谱-磺化四苯基卟啉光度法 同时测定痕量镍、铜、锰和锌

郭 明^{1,2}, 孔 亮¹, 历 欣¹, 邹汉法¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所 国家色谱研究分析中心, 辽宁 大连 116011;
2. 大连大学化学与化工系, 辽宁 大连 116622)

摘要 :用磺化四苯基卟啉(TPPS₄)作柱前衍生试剂,在微波作用下进行衍生反应,研究了衍生和分离 Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的最佳条件。在 750 W 的微波作用下衍生反应 3 min 在 C₁₈ 柱上采用乙腈-水(体积比为 22.5:77.5)体系作流动相,四乙基溴化铵(TEABr)作离子对试剂,在 415 nm 处检测,建立了微波衍生-离子对高效液相色谱快速分离、光度检测 Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的新方法。络合物和反应试剂在 15 min 内出峰完毕。Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 和 Mn²⁺ 的检测限分别为 0.05 μg/L, 0.01 μg/L, 0.10 μg/L 和 0.40 μg/L。所建立的方法用于茶叶样品的分析测定,结果令人满意。

关键词 :微波衍生,离子对高效液相色谱,磺化四苯基卟啉,镍离子,锰离子,铜离子,锌离子,茶叶
中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2002)02-0137-03

Simultaneous Determination of Trace Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ with Microwave Derivatization/Ion-Pair High Performance Liquid Chromatography/Meso-Tetra(4-Sulfophenyl)Porphyrin Spectroscopy

GUO Ming^{1,2}, KONG Liang¹, LI Xin¹, ZOU Han-fa¹

(1. National Chromatographic R. & A. Center, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116011, China; 2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract : The best conditions for the reaction of meso-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin (TPPS₄) with Mn²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ have been investigated. A method for the fast determination of Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ has been developed: microwave derivatization at 750 W for 3 min, C₁₈ column, acetonitrile-water (22.5:77.5, volume ratio) as mobile phase with tetraethylammonium bromide (TEABr) as ion-pair reagent and detection wavelength of 415 nm. The detection limits for Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Mn²⁺ were 0.05 μg/L, 0.01 μg/L, 0.10 μg/L and 0.40 μg/L, respectively. This method has been applied to analyze the concentrations of these four metal ions in marketed tea.

Key words : microwave derivatization; ion-pair high performance liquid chromatography; meso-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin; Ni²⁺; Mn²⁺; Cu²⁺; Zn²⁺; tea

用卟啉类化合物作衍生试剂,高效液相色谱与分光光度法结合测定金属离子的研究近年来受到广泛关注^[1~4]。由于卟啉本身难溶于水,在分析水溶性试样时有一定的难度,因此人们在卟啉中加入各种基团以增加其水溶性。磺化四苯基卟啉(TPPS₄)是一种水溶性试剂,现已被用来测定水系样品中的部分金属离子^[5~7],但未见用于 Ni²⁺ 的测定。本文采用 Hg²⁺ 作催化剂,微波柱前衍生-离子对高效液相色谱法同时测定锰、镍、铜和锌离子,效果良好。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Waters 515 泵;Rheodyne 7125 型进样阀(配 20 μL 定量管);Waters 2487 双波长检测器;C₁₈ 色谱柱(5 μm, 4.6 mm i.d. × 200 mm)和 WDL-95 色谱工作站(中国科学院大连化学物理研究所国家色谱研究分析中心);HERALD RE-650D 微波炉(德国 HERALD 公司)。

TPPS₄ (日本和光纯药工业株式会社), 1.5×10^{-4} mol/L; Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 标准储备液分别用光谱纯金属溶解制成,使用时再按要求配制所需浓度的混合标准储备液(各元素的含量相同);Hg(NO₃)₂ 和四乙基溴化铵(TEABr)为分析纯试剂,水为 Millipore 超纯水。

1.2 柱前衍生化方法

取 20 μg/L 的 Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ 混合标准液 0.5 mL ~ 5.0 mL 分别置于 25 mL 棕色瓶中,再加入 Hg²⁺ 12 μg, pH 5.6 的 HAc-NaAc 缓冲液 10 mL, 1.5×10^{-4} mol/L TPPS₄ 溶液 3.0 mL, 在 750 W 微波作用下,反应 3 min, 用流动相定容。

1.3 色谱分离条件

以乙腈-水(体积比为 22.5:77.5)溶液为流动相,内含 50 mmol/L TEABr 及 10 mmol/L HAc-NaAc 溶液(pH 6.5),流速为 0.7 mL/min; 在 415 nm 处检测,进样 20 μL。

2 结果与讨论

2.1 可见吸收光谱

按衍生条件制备 Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的 TPPS₄ 络合物,其最大吸收波长分别为 414 nm, 468 nm, 422 nm 和 413 nm, TPPS₄ 的最大吸收波长为 415 nm。本实验在 415 nm 处检测。Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 和 Mn²⁺ 的检测限分别为 0.05 μg/L, 0.01 μg/L, 0.10 μg/L 和 0.40 μg/L。

2.2 柱前衍生化条件

2.2.1 pH 值及催化剂的选择

我们在实验中控制衍生反应的 pH 值为 5.6。pH 值太高不利于 Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ 与 TPPS₄ 的反应,对色谱柱也有损伤;pH 值太低不利于 Cu²⁺ 与 TPPS₄ 的反应。

Mn²⁺, Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 不用催化剂即可与 TPPS₄ 反应, Ni²⁺ 则必须在催化剂作用下才能反应。Hg²⁺ 对 Ni²⁺, Mn²⁺ 与 TPPS₄ 的反应都有催化作用,因此本文选用 Hg²⁺ 为催化剂。

2.2.2 微波反应条件的选择

取 2.0 μg/L 的 Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ 混合标准溶液 1.5 mL 于 25 mL 棕色瓶中,加入 Hg²⁺ 12 μg, pH 5.6 的 HAc-NaAc 缓冲液 10 mL, 1.5×10^{-4} mol/L TPPS₄ 溶液 3.0 mL, 在 750 W 微波作用下反应若干分钟,冷却后用流动相定容。用高效液相色谱测定峰面积和峰高,反应时间对反应程度的影响见图 1。

由图 1 可见 4 种金属离子与 TPPS₄ 在 2 min

内反应完全,本文选择反应时间为 3 min。由于微波反应能量越高,反应速度越快,因此本文选用微波炉最高挡 750 W。常规采用的沸水加热的方法至少需要 30 min ~ 40 min,由于长时间加热,溶剂损失较大,对方法的准确度影响也较大。本文用微波方法加热,节省时间约 9 成,能源也得到了节约。

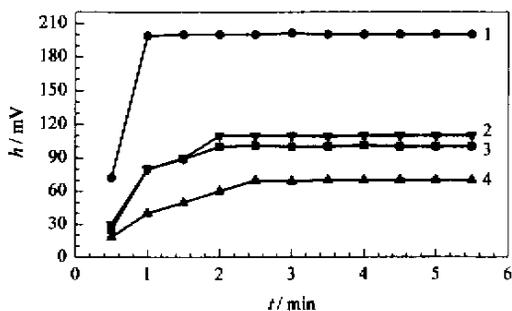


图 1 微波作用下反应时间对反应程度的影响

Fig.1 Influence of microwave derivatization time on reaction degree

1. Zn²⁺; 2. Cu²⁺; 3. Mn²⁺; 4. Ni²⁺.

2.2.3 稀释液的选择

用蒸馏水定容时峰面积容易发生变化,在进样时由于与柱内的离子对体系不一样,测定初期会产生溶剂峰,有时会影响后面组分峰的定量。但用流动相定容时无溶剂峰出现,且峰面积定量准确。

2.3 色谱条件的优化

2.3.1 流动相中乙腈体积分数的影响

流动相中乙腈体积分数的变化对络合物及 TPPS₄ 的保留值影响很大(见图 2),因此流动相的配制准确度要求很高。本文控制乙腈-水溶液的体积比为 22.5:77.5。

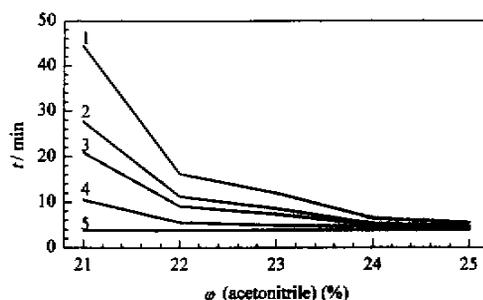


图 2 流动相中乙腈的体积分数对保留时间的影响

Fig.2 Influence of the acetonitrile volume fraction in mobile phase on retention time

1. Cu²⁺; 2. TPPS₄; 3. Ni²⁺; 4. Zn²⁺; 5. Mn²⁺.

2.3.2 流动相中离子对试剂浓度的影响

随着流动相中离子对试剂浓度的增加,各组分的保留值也随着增加,分离度增大,结果见图 3。本文选择离子对试剂 TEABr 的浓度为 50 mmol/L。

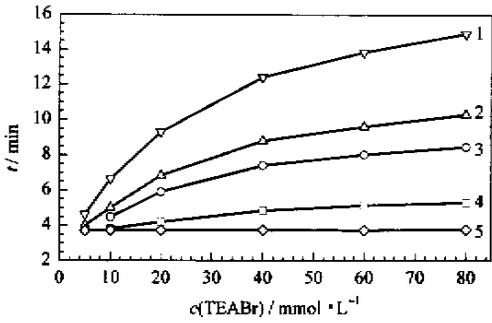


图 3 流动相中离子对试剂的浓度对保留时间的影响

Fig.3 Influence of concentration of ion-pair reagent in mobile phase on retention time

1. Cu^{2+} ; 2. TPPS_4 ; 3. Ni^{2+} ; 4. Zn^{2+} ; 5. Mn^{2+} .

2.3.3 络合物的分离图

在本文选择的条件下,络合物的分离色谱图见图 4。各组分在 15 min 内出峰完毕,峰面积重现性很好,其 RSD 小于 0.2%($n = 6$)。

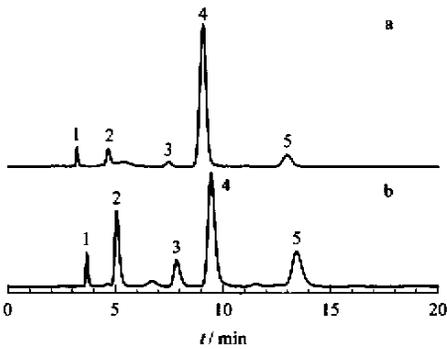


图 4 络合物及 TPPS_4 的色谱图

Fig.4 Chromatograms of complex compounds and TPPS_4

a. sample ; b. standard.

1. Mn-TPPS_4 ; 2. Zn-TPPS_4 ; 3. Ni-TPPS_4 ;
4. TPPS_4 ; 5. Cu-TPPS_4 .

2.3.4 标准工作曲线

分别以 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 4 种元素的峰面积 A 为纵坐标,相应的质量浓度 C ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标做标准工作曲线,其回归方程、相关系数及线性范围分别为 Ni^{2+} : $A = 0.1847 + 0.2730 \times 10^{-6} C$, $r = 0.9973$, $0.5 \mu\text{g/L} \sim 500.0 \mu\text{g/L}$; Cu^{2+} : $A = 0.9501 + 0.6856 \times 10^{-6} C$, $r = 0.9973$, $0.1 \mu\text{g/L} \sim 500.0 \mu\text{g/L}$; Zn^{2+} : $A = 0.9128 + 0.8745 \times 10^{-6} C$, $r = 0.9988$, $0.1 \mu\text{g/L} \sim 400.0 \mu\text{g/L}$; Mn^{2+} : $A = 0.1034 + 0.1934 \times 10^{-6} C$, $r = 0.9991$, $0.5 \mu\text{g/L} \sim 500.0 \mu\text{g/L}$ 。

2.4 样品分析

精确称取市售某品牌茶叶 2 g, 研磨成粉末后置于 100 mL 烧杯中,加入浓硝酸 20 mL 预硝化过夜。

在电炉上加热硝化,并滴加浓硝酸,在浓硝酸快蒸发分解完全时再滴加双氧水,得到透明溶液,过滤并加碱调节 pH 为 5,再定容至 100 mL。取上述滤液 4 份,按“1.2”节所述方法衍生,再按“1.3”节所述条件分析。用工作曲线计算茶叶中 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的含量 (mean \pm SD) 依次为 (0.38 ± 0.01) $\mu\text{g/g}$ (0.93 ± 0.02) $\mu\text{g/g}$ (1.96 ± 0.02) $\mu\text{g/g}$ 和 (106.6 ± 0.01) $\mu\text{g/g}$ 。样品的分离谱图见图 4-a。

2.5 回收率测定

取“2.4”节中同一样品滤液 8 份,按表 1 所示加入系列已知四元素浓度的标准溶液,然后按前述方法衍生及测定,计算各元素的回收率,结果见表 1。

表 1 回收率的测定结果 ($n = 8$)

Table 1 Results of recovery experiments ($n = 8$)

Component	Original (μg)	Added (μg)	Found (μg)	Recovery (%)	RSD (%)
Mn^{2+}	53.30	10.0	63.50	102.0	2.1
		20.0	73.60	101.5	
Zn^{2+}	9.78	5.0	15.32	110.8	3.5
		10.0	18.91	91.3	
Ni^{2+}	1.90	5.0	6.85	99.0	1.2
		10.0	11.93	100.3	
Cu^{2+}	4.66	5.0	9.61	99.0	1.7
		10.0	14.56	99.0	

参考文献:

[1] Wakui Y, Saitoh K, Suzuhi N. Chromatographia, 1986, 22(1):160
 [2] Giovannetti R, Bartocci V. J Liq Chromatogr Relat Technol, 1998, 21(17):2607
 [3] CHEN Xiu-hua, ZHU Yan, YANG Jian-jun. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(10):1260
 陈秀华,朱岩,杨建军. 分析化学, 2000, 28(10):1260
 [4] YIN Jiang-wei, WANG Guang-jian, XIAO Zhi-fang. Chinese Journal of Chromatography, 2000, 18(5):436
 尹江伟,王光建,肖志芳. 色谱, 2000, 18(5):436
 [5] XU Xue-jun, ZHANG Hua-shan, ZHANG Chuan-you, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 1990, 11(9):947
 徐学军,张华山,张传铀,等. 高等学校化学学报, 1990, 11(9):947
 [6] LEI Cheng-hong, TANG Fu-long, WANG Li-hong, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1994, 22(6):552
 雷呈宏,汤福隆,王莉红,等. 分析化学, 1994, 22(6):552
 [7] LEI Cheng-hong, TANG Fu-long, TANG Miao-rong, et al. Chinese Journal of Chromatography, 1994, 12(4):276
 雷呈宏,汤福隆,汤淼荣,等. 色谱, 1994, 12(4):276