

监测分析

反相-高效液相色谱法测定钴和铜*

王顺荣 李洪海 邓 刚**

(中国科学院环境化学研究所)

高效液相色谱法 (HPLC) 在有机分析中已有广泛的应用, 在无机分析方面近年来也引起关注^[1-3]。许多研究者试图将 HPLC 应用于金属离子的分离测定, 对许多类型的金属螯合物进行了研究。二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDC) 是一种通用型螯合剂, 可以和许多重金属离子作用, 生成稳定的螯合物, 在紫外区有特征吸收, 因此用此类螯合物有可能实现多元素的分离测定。Heizmann 等^[4]曾用硅胶柱, 探讨了镉 (II)、镍 (II)、铜 (II)、汞 (II) 等 DDC 螯合物的分离, 但稳定性差。Hutchins 等^[5]则在反相色谱柱上, 用甲醇-乙腈-水为洗脱液, 分离了数种 DDC 金属螯合物, 给出了人工合成电镀液的色谱图。Schwedt^[6]报道了用 Lichrosorb RP-8 柱分离这类螯合物。对于影响金属螯合物色谱分离的各种因素报道的尚不多, 而实际应用则更少。

本工作采用 Lichrosorb RP-18 反相色谱柱, 对钴 (II)、镍 (II)、铜 (II)、汞 (II) 等 DDC 螯合物的分离条件进行了探讨, 认为在甲醇-水流动相中加入适量乙醇, 可以改善分辨率, 缩短保留时间。通过选择检测器的紫外波长, 可以提高铜和钴的灵敏度和方法的选择性。

铜和钴是人体必需的微量元素, 但摄入量过多也能产生危害。据报道铜过量有致毒作用而钴过量则有致变和致癌作用。因此在环保工作中, 此两种元素是常测项目。我们用 HPLC 方法对一些环境样品中的铜和钴

进行了测定, 并用标准参考物质煤飞灰和胡荽叶验证了方法。实验结果表明, 本方法准确、灵敏、快速、重现性好。钴和铜的最低检出限为 1 ng, 对于含铜量为 5.6 ppm 的茶叶进行 9 次测定, 标准偏差为 0.14, 变异系数为 2.5%, 回收率为 96%。

实 验 部 分

一、仪器

HPLC 仪器由下列部分组成:

FR-30 恒流泵 (西德 KNAUER), UVIDE C-100 型紫外分光检测器 (日本分光)。进样阀 (美国 Rheodyne)。

二、试剂

1. 甲醇 分析纯, 重蒸。
2. 乙醇 分析纯, 重蒸。
3. 二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDC, 分析纯), 1% 水溶液。
4. 柠檬酸钠 20% 水溶液。
5. 氯仿 分析纯。
6. 钴、铜标准溶液 称取一定量纯金属溶于硝酸, 配成每 ml 含 0.1 mg 的钴、铜标准溶液, 低浓度的以此稀释。
7. DDC 金属螯合物的制备 取一定量钴、镍、铜、汞等金属溶液于 100 ml 烧杯中, 加 5 ml pH 为 5.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液

* 本文曾在 1985 年中国化学会召开的全国化学分析及分离方法学术讨论会上宣读, 江桂斌同志参加了部分工作。

** 现在北京铀矿地质研究所。

及 1 ml 1% DDC 溶液,将生成的沉淀过滤,洗涤.沉淀用氯仿重结晶,制得金属螯合物纯品.

所用水为蒸馏、交换二次处理水.

三、色谱条件

色谱柱 250 mm × 4.6 mm 不锈钢柱,填充 Lichrosorb RP-18 (5 μ m, 用湿法高压装填).

流动相 甲醇-水-乙醇 (85:15:0.8).

流速 0.85 ml/min.

柱温 20—23°C.

纸速 5 mm/min

检测波长 254 或 285 nm.

进样体积 10 μ l.

标准色谱图见图 1.

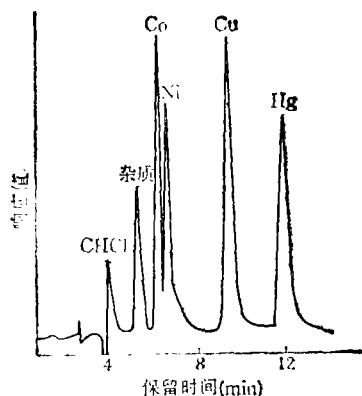


图 1 DDC 金属螯合物的色谱图

四、操作步骤

1. 标准曲线的绘制

取一定量钴和铜标准溶液,放在 60ml 分液漏斗中,加 5 ml 20% 柠檬酸钠溶液,以百里酚蓝为指示剂,用 0.1 mol 氢氧化钠溶液调节 pH 至溶液变蓝色.加入 1 ml 1% DDC 溶液.水相总体积为 20 ml.加入 1 ml 氯仿萃取 1 min,将有机相转入小样品瓶中.再加 1 ml 氯仿于水相中,萃取 1 min.合并两次氯仿萃取液.用微量注射器进样 10 μ l 至色谱柱上,在 285 nm 波长处测定,以峰高定量.以

钴和铜的含量对峰高作图,绘制标准曲线见图 2.

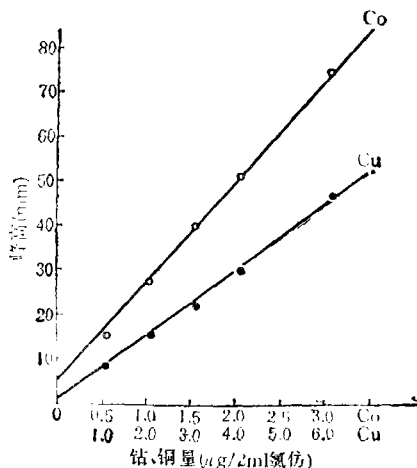


图 2 钴和铜的标准曲线

2. 样品的处理

(1) 废水样 取澄清水样 50 ml,按标准曲线操作步骤测定,由测得钴、铜的峰高,在标准曲线上查得钴、铜量,计算水样中钴、铜含量.

(2) 煤飞灰 准确称取煤飞灰 0.25g,放在高压釜的聚四氟乙烯坩埚中,加 3 ml 硝酸及 3 ml 氢氟酸.密封后在 180°C 加热 6h.冷却后取出坩埚,再放在低温电炉上,补加氢氟酸赶硅.残渣用水溶解,溶液转入 25 ml 容量瓶中,以水稀释至刻度.取 2 ml 溶液按标准曲线操作步骤进行测定.

(3) 胡荽叶 称取 0.1 g 样品放在高压釜的聚四氟乙烯坩埚中,加 3 ml 硝酸及 3 ml 氢氟酸,密封后在 180°C 加热 6 h,冷却后取出坩埚,赶去氢氟酸,加水溶解残渣,溶液转入分液漏斗,按标准曲线操作步骤测定钴和铜.

(4) 茶叶 称取 0.2 g 茶叶于 100 ml 三角瓶中,加 8 ml 硝酸及 2 ml 高氯酸,加热至高氯酸冒浓烟.冷却后以水稀释,溶液转入 60 ml 分液漏斗中,按标准曲线操作步骤进行测定.

结 果 和 讨 论

一、流动相的选择

1. 甲醇-水流动相体系对分离的影响

甲醇和水混合液是反相 HPLC 中常用的洗脱液, 甲醇的比例增加, 可降低保留时间同时也影响分辨率。选择好甲醇和水的适当比例是提高分辨率的关键。实验结果列于表 1, 从表 1 可看出甲醇含量变化在 $\pm 3\%$ 时即显著影响金属螯合物的分辨率和保留值。对所试各组金属螯合物的分离, 都在甲醇和水的比例为 85:15 时有较好的结果, 但 Ni/Cu 和 Cu/Hg 的分辨率较大, 分析时间需要 20 min。

表 1 甲醇-水洗脱液对分离的影响

甲醇-水 比例	分 辨 率				分析时间 (min)
	杂质/Co	Co/Ni	Ni/Cu	Cu/Hg	
95:5	0	0.88	2.5	1.8	8
90:10	0.82	0.90	4.0	2.5	10
87:13	0.88	0.81	3.8	2.7	12
85:15	2.0	0.95	5.5	4.2	20
82:18	3.4	0.42	5.5	4.9	22

色谱条件: 流速, 0.65 ml/min; 检测波长, 254 nm

2. 甲醇-水-乙醇三元体系流动相对分离的影响

在甲醇-水流动相中加入乙醇, 使极性降低加快样品流出, 但乙醇的粘度大, 不利于快速传质, 影响分离。在甲醇-水 (85:15) 中增加乙醇量, 保留时间缩短, 分辨率也受影响。当乙醇用量为 0.8% 时, 螯合物的保留时间和各分辨率较合适。Co/Ni, Ni/Cu, Cu/Hg 的分辨率分别为 0.95, 4.3, 3.4, 分析时间为 16 min。因此采用甲醇-水-乙醇的比例为 85:15:0.8 为洗脱液分离螯合物。

二、其他色谱条件的选择

改变洗脱液流速, 当流速为 1.0 ml/min 时, Co/Ni 分辨率为 0.87, 分析时间为 10 min, 减小流速, 分辨率虽增大, 但分析时间较长。当流速为 0.85 ml/min 时, 分离结果

较合适。温度的变化对 Co/Ni 的分辨率影响较显著, 以 20—23℃ 的温度范围分离为好。

三、其他元素的 DDC 螯合物色谱行为及对铜、钴测定的影响

将铁、锌、镉和铅的 DDC 螯合物在所试条件下进行分离, 发现除在杂质峰位置与镍相同保留时间处有峰出现外, 未见有其他色谱峰, 这影响了镍的定量。

在实际样品中, 铁的含量都比较高, 不仅会影响色谱柱的性能, 同时还干扰钴的测定。在 pH 9 时加入柠檬酸钠溶液, 可以掩蔽铁 (III) 和锰 (II) 以消除干扰^[7]。其它如锌、镉、铅等含量大时, 在镍的保留时间处呈现一强峰, 干扰钴的测定, 但一般样品中这些元素的含量都不高。从镍、钴、铜 DDC 螯合物的紫外吸收曲线看 (见图 3), 在 285 nm 处, 镍的吸收最小, 用此波长检测可以削减镍的干扰。

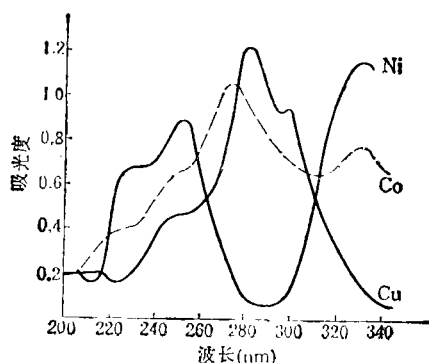


图 3 铜、钴、镍-DDC 螯合物的吸收曲线

四、分离过程的重现性

用同一份标准混合样, 测定七次, 所得结果列于表 2。从此结果可以看出, 本方法分离测定系统的重现性较好。

五、回收率和精密度

对几种样品进行标准加入试验, 所得结果见表 3。

选用茶叶样品进行 9 次测定, 结果为: 5.60, 5.40, 5.80, 5.75, 5.50, 5.60, 5.40, 5.55,

表 2 钴、铜-DDC螯合物分离测定重现性试验结果

元素 (μg)	测得峰高 (mm)	平均值 (mm)	标准偏差 (mm)	变异系数 (%)
Co (12.5)	67.0 66.0 65.0 66.5 66.5 65.5 64.0	65.8	± 1.1	1.6
Cu (12.5)	21.0 21.5 22.0 21.0 20.0 21.5 20.5	21.1	± 0.7	3.2

表 3 回收率试验结果

样品	加入标准量 (μg)		测得值(μg)		回收率(%)	
	Co	Cu	Co	Cu	Co	Cu
株洲冶炼 厂污水	1.5	3.0	1.4	3.1	94	103
茶叶	0.5	1.0	0.47	0.96	94	96
维生素 B ₁₂	1.0	1.0	0.96	1.04	96	104

表 4 各种样品中钴和铜的测定结果

样品名称	样 品 量	测得值(ppm)		标准值(ppm)	
		Co	Cu	Co	Cu
煤 飞 灰 (环化 82201)	250mg	33.0	49.5	33.2 ± 2.8	53 ± 4
胡 荽 叶 (NIES SRM No. 1)	100mg	25.0	12.5	23 ± 3	12 ± 1
污 水	50ml	< 0.002	32	—	—
茶 叶	200mg	< 0.25	5.6	—	—
维生素B ₁₂	1.0ml	$1.0 \mu\text{g/ml}$	—	—	—

5.50 ppm, 平均值为 5.6 ppm; 标准偏差为 ± 0.14 ; 变异系数为 2.5%。

六、标准参考物质及其它样品中钴、铜测定的结果

用本方法分析了环化所研制的标准参考物质煤飞灰及日本标准参考物质胡荽叶中的钴和铜,测得结果和各标样的标准值相符合。还用本法测定了污水、茶叶等样品中的钴和铜,结果见表 4。

本工作得到陈荣莉、金秀兰同志的帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Schwedt, G., *Chromatographia*, 12(9), 613(1979).
- [2] 傅承光 左本成, 分析化学, 9(6), 737(1981).
- [3] 铃木信男 斎藤紘一, 化学の领域, 增刊, 127(1983).
- [4] Heizmann, P. and Ballschmitter, K., *J. Chromatogr.*, 137, 153(1977).
- [5] Hutchins, S. R., Haddad, P. R. and Dilli, S., *J. Chromatogr.*, 252, 185(1982).
- [6] Schwedt, G., *Chromatographia*, 11(3), 145(1978).
- [7] Sandell, E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, pp. 446—447, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.

• 环境信息 •

用放射性碳确定大气污染物

据美国国家标准局科学家提出的报告,用始于某一年代的放射性碳可确定含碳污染物是否属于天然产生的或人为造成的。来自固定源抑或来自游动源。分析工作者只要测定碳-14 和碳-12 便可得知。测定方法是用离子迴旋共振质谱仪,该方法用微量

样品就可取得可靠的数据。

仲氏摘译自 *Environ. Sci. Technol.*,
21(6), 517 (1987)。