

高效液相色谱法测定茶叶和土壤中的氟

李华斌 徐向荣 彭 安

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 建立了测定氟的高效液相色谱法, 并通过加入三乙胺使 $F^- - La^{3+}$ -茜素羧络合剂体系更稳定。C₁₈柱, 甲醇-水(18:82)作流动相, 流速为1ml/min, 检测波长为566nm。本法线性范围为0.010—1.0 $\mu g/ml$, 相关系数为0.9991, 检出限为1ng/ml。用于茶叶和土壤样品测定时, 相对标准偏差为4.6%—7.3%, 加标回收率为91%—104%。

关键词 氟, 高效液相色谱法, 茶叶, 土壤。

Determination of Fluoride in Tea and Soil by High Performance Liquid Chromatography

Li Huabin Xu Xiangrong Peng An

(State Key Lab. of Environ. Aquatic Chem., Research Center for Eco-Environ. Sci., Chinese Academy of Sci., Beijing 100085)

Abstract A method for the determination of fluoride by high performance liquid chromatography has been established. The $F^- - La^{3+}$ -Alizarin complexon chelate becomes more stable by adding triethylamine. The chromatographic conditions are column, Shim-Pack CLC-ODS; mobile phase, methanol-water(18:82); flow rate, 1 ml/min; detection wavelength, 566 nm. The linear range is from 0.010 $\mu g/ml$ to 1.0 $\mu g/ml$ with a correlation coefficient of 0.9991. The detection limit of fluoride is 1ng/ml. The method has been applied to the analysis of tea and soil. The RSD is in the range of 4.6%—7.3% and the recovery is from 91% to 104%.

Keywords fluoride, high performance liquid chromatography, tea, soil.

常见用于测定微量氟的方法主要有离子选择电极法^[1,2]和分光光度法^[3,4], 但在灵敏度和选择性方面尚待提高。离子色谱法对阴离子的分析是一种突破, 但是也存在一些局限性, 样品基体效应大, 预处理繁琐, 难以分析 F^- 、弱酸根和活泼阴离子^[5]。虽然近年来, 高效液相色谱-光度法已在金属离子的测定中得到广泛的研究, 实现一机多用^[6-8], 但很少用于无机阴离子的测定。本文首次用多元配合物建立了 F^- 的HPLC分析法, 有高的灵敏度和好的选择性, 并用于茶叶和土壤中的氟的测定。

1 实验部分

1.1 仪器

日本岛津(Shimadzu) LC-64型高效液相色谱仪, 包括SPD-6AV紫外可见分光光度检测器, C-R3A色谱数据处理机, SCL-6A系统控制器, CTO-6A柱箱。色谱柱为 Shim-pack CLO-ODS, 150mm × 6.0mm, 5 μm 。岛津UV-260紫外可见分光光度计。

1.2 试剂

1000 $\mu g/ml$ F^- 的氟化钠贮备液, 临用时用水逐级稀释为所需浓度。0.002 mol/L 茜素羧络合剂溶液。0.002 mol/L 硝酸镧溶液。混合显色剂溶液: 2.5 ml

HAc-NaAc 缓冲液(pH4.3), 10 ml 丙酮, 5ml 0.002 mol/L 茜素羧络合剂溶液, 5ml 0.002 mol/L 硝酸镧溶液, 混匀。所用试剂为分析纯或优级纯。实验用水去离子重蒸水。流动相经过滤、脱气后使用。

1.3 实验方法

(1) 显色反应 取适量含 F^- 溶液于10ml容量瓶中, 加入4.0ml混合显色剂, 混匀。10min后, 加入1.0ml三乙胺, 加水至刻度线, 混匀。进样前, 经0.45 μm 滤膜过滤。

(2) 色谱分析条件 Shim-pack CLO-ODS柱, 流动相为甲醇-水(18:82), 流速为1ml/min, 室温, 检测波长为566nm, 进样量为5 μl , 峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 $F^- - La^{3+}$ -茜素羧络合剂体系的稳定性

在研究 $F^- - La^{3+}$ -茜素羧络合剂体系的色谱行为时, 首先遇到的问题就是所形成的络合物在溶液中不够稳定, 虽在制备时加了丙酮, 但稳定时间只有1h。 $F^- - La^{3+}$ -茜素羧络合剂分子上, 尚有一个水分子同

La³⁺ 配位. 如果该水分子被烷基胺或芳香胺之类的疏水性配位体取代, 则络合物的溶解性、稳定性和最大吸收波长等将发生改变^[9,10]. 为了解决该络合体系的稳定性, 本实验加入乙腈、N,N-二甲基苯胺、三乙胺等有机试剂进行试验. 在无 F⁻ 时, 加入乙腈, 混合显色剂立即产生沉淀; 有 F⁻ 存在时, 加入乙腈, 不产生沉淀; 在混合显色剂和乙腈中加入 F⁻, 沉淀溶解. 在显色体系中加入乙腈, 未解决稳定性问题. 在显色时, 加入 N,N-二甲基苯胺, 络合物水溶性减弱, 样液不均匀. 加入三乙胺后, 络合物在溶液中很稳定, 在色谱分离过程中也稳定. 但是在混合显色剂中先加入三乙胺, 再加入 F⁻ 溶液, 不产生蓝色, F⁻ 浓度增大, 仍不产生蓝色. 因此, 试剂加入顺序应为, F⁻ 溶液加混合显色剂, 混匀, 10min 后, 加入 1.0ml 三乙胺, 然后加水至刻度.

2.2 固定相的选择

试验了 C₁₈ 柱和氟基柱. 氟基柱分离效果不好, 选用 Shim-pack CLC-ODS 柱.

2.3 流动相及流速的选择

试验了甲醇-水、甲醇-水-乙腈、甲醇-乙腈-HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH = 4.3) 等体系, 按不同比例混合作流动相, 结合分离情况及保留时间, 改变流速. 选甲醇-水 (18 : 82) 作流动相, 流速为 1 ml/min.

2.4 检测波长的选择

在 200nm—700nm 波长内, 分别对含 F⁻、混合显色剂、F⁻-La³⁺-茜素氨羧络合剂 (含三乙胺) 的溶液扫描. 该络合物在 271.8nm 和 566.0nm 有吸收峰. 若在 271.8nm 检测, 试剂峰面积太大. 因此, 选择 566.0nm 作为检测波长.

所选条件下的色谱图, 如图 1 所示.

2.5 线性范围、检出限及精密度

氟浓度在 0.010—1.0μg/ml 范围内, 与峰面积呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9991. 在所选色谱条件下, 以基线噪声的 2 倍所相当的氟的浓度为检出限, 即 1 ng/ml. 8 次平行测定氟浓度为 0.10μg/ml 的标准溶液, 相对标准偏差为 1.9%.

2.6 样品测定

测定了茶叶中的可利用氟和土壤中的可溶性氟. 样品处理方法如下:

茶叶: 准确称取过 40 目筛的茶叶样品 0.1g 于

100ml 烧杯中, 加 40ml 100 的去离子重蒸水, 浸泡 30min, 过滤, 定容为 50ml.

土壤: 准确称取过 40 目筛的土壤样品 5g 于 250ml 锥形瓶中, 加 40ml 100 的去离子重蒸水后于振荡器上充分振荡浸取 2.5h, 过滤, 定容为 50ml.

取 4ml 样品液于 10ml 容量瓶中, 经显色后色谱测定. 不同样品测定结果见表 1 和表 2.

表 1 方法的精密度

样品	测定次数	平均氟含量/μg · g ⁻¹	相对标准偏差/ %
茶叶	8	148	4.6
土壤	8	4.81	7.3

表 2 方法的回收率

样品	原样品中氟量/μg	加入氟量/μg	回收率/ %
茶 1	1.36	1.00	98
茶 2	1.21	1.00	104
茶 3	0.85	1.00	101
茶 4	0.98	1.00	93
茶 5	1.14	1.00	99
茶 6	0.72	1.00	95
土壤 1	1.56	2.00	92
土壤 2	2.13	2.00	101
土壤 3	1.98	2.00	97
土壤 4	2.48	2.00	99
土壤 5	1.65	2.00	91
土壤 6	1.83	2.00	103

从表 1 和表 2 可见, 测定茶叶和土壤中可溶性氟的相对标准偏差为 4.6%—7.3%, 回收率为 91%—104%.

参 考 文 献

1 Yu Guangqian, Wei Honglian, Li Xinquan et al. · Determination of trace fluoride in hair by dissolving method. Chin. J. of Endemiology, 1996, 15(5): 304—305

2 Lin Shaobin, Wang Qian, Chen Changjie et al. · Determination of fluoride in foods by microdiffusion and fluoride-specific electrode. J. of Hygiene Research, 1995, 24(2): 111—113

3 He Rongheng, Xiu Huanhong. Spectrophotometric determination of trace fluoride based on the inhibitory effect on the formation of trinary complex. Chin. J. Environ. Sci. (HUANJING KEXUE), 1996, 17(4): 64—66

4 Yamamura SS, Wade MA, Sikes JH. Direct spectrophotometric fluoride determination. Anal. Chem., 1962, 34(10): 1308—1312

5 Guan Fuyu. Separation and determination of ions by high-performance capillary electrophoresis. Chin. J. of Anal. Chem., 1995, 23(1): 111—116

6 Yuan Youxian. Progress in determination of metal complex by high-performance liquid chromatography-photometry. Chin. J. of Anal. Chem., 1990, 18(1): 87—96

7 Cheng Jieke, Zhang Xinxiang. Progress in determination of metal by high-performance liquid chromatography-photometry. Chin. J. of Anal. Chem., 1990, 18(9): 878—886

8 Cheng Jieke. Determination of trace amounts of metal by high-performance liquid chromatography-spectrophotometry. Chem. J. of Chin. Universities, 1995, 16(5): 696—703

9 Cheng Guozhen, Huang Xianzhi, Liu Wenyan et al. · Ultra-visible spectrophotometry (second volume). Beijing: Atomic energy publishing house, 1987: 150—151

10 Cheng KL et al. · A handbook of organic analytical reagents (Chinese edition). Beijing: Geology publishing house, 1985: 195—196

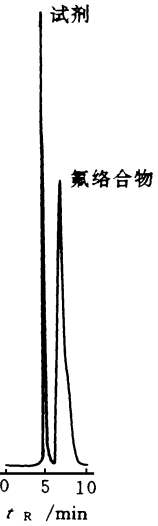


图 1 F⁻ 标准溶液相谱图