

微柱高效液相色谱法测定烟草样品中 铁钴镍铜锌锰

胡群^{1,2}, 邱晔², 马静², 杨光宇², 刘吉开¹

(1. 中科院昆明植物研究所, 昆明 650223; 2. 云南烟草科学研究院, 昆明 650106)

摘要: 研究了用 2-(2-喹啉偶氮)-5-二甲氨基酚 (QADMAP) 为柱前衍生试剂, 以 Waters Xterra™ RP₁₈ (1.0 mm×50 mm, 2.5 μm) 微柱为固定相, 72% 的甲醇 (内含 0.5% 的乙酸) 为流动相, 高效液相色谱法分离, 二极管矩阵检测器检测测定铁、钴、镍、铜、锌和锰的方法。根据信噪比 (S/N=3) 得各金属离子的检出限分别为: 铁 3 μg·L⁻¹、钴和铜 4 μg·L⁻¹、镍 2 μg·L⁻¹、锌 5 μg·L⁻¹、锰 8 μg·L⁻¹, 方法用于烟草中痕量铁、钴、镍、铜、锌和锰的测定, 相对标准偏差在 1.6%~3.8% 之间, 回收率在 93%~107% 之间, 结果满意。

关键词: 高效液相色谱法; 2-(2-喹啉偶氮)-5-二甲氨基酚; 烟草; 铁; 钴; 镍; 铜; 锌; 锰

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4020(2005)04-0235-03

MICRO-COLUMN HPLC DETERMINATION OF Fe Co Ni Cu Zn AND Mn IN TOBACCO

HU Qun^{1,2}, QIU Ye², MA Jing², YANG Guang-yu², LIU Jie-kai¹

(1. Institute of Kunming Botany, Chinese Academy of Science, Kunming 650223, China;

2. Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106, China)

Abstract: 2-(2-Quinolylazo)-5-dimethylaminophenol (QADMAP) was used as precolumn derivatizing reagent to form colored complexes with Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) in weakly acidic medium (pH 2.8~6.2). For the separation of the above-mentioned complexes, the Waters Xterra RP₁₈ micro column (1.0 mm×50 mm, 2.5 μm) was used as stationary phase, and a mixture of methanol and water (CH₃OH+H₂O=72+28 by volume, containing 0.5% by volume of acetic acid) was used as mobile phase. Optimum HPLC conditions were studied and described in detail. Array diodes were used in the determination. Detection limits (S/N=3) of these metal complexes were found to be 3 μg·L⁻¹ for Fe(III), 4 μg·L⁻¹ for Co(II), 2 μg·L⁻¹ for Ni(II), 4 μg·L⁻¹ for Cu(II), 5 μg·L⁻¹ for Zn(II) and 8 μg·L⁻¹ for Mn(II). In its application to the analysis of tobacco samples, RSD's in the range of 1.6%~3.8%, and recoveries in the range of 93%~107%, were obtained.

Keywords: HPLC; 2-(2-Quinolylazo)-5-dimethylaminophenol; Tobacco; Iron(III); Nickel(II); Cobalt(II); Copper(II); Zinc(II); Manganese(II)

近几年来高效液相色谱法在无机分析中的应用研究取得了迅速发展, 痕量金属离子与有机试剂形成稳定的有色络合物, 用高效液相色谱分离, 紫外-可见光度检测器测定金属离子, 克服了光度分析选择性差的缺点, 可实现多元素同时测定, 方法简便快速^[1~3]。目前吡啶偶氮类、噻唑及苯并噻唑偶氮类、

8-羟基喹啉类等杂环偶氮类试剂已广泛用作高效液相色谱的衍生试剂, 并用于多种无机元素的高效液相色谱测定^[4~7]。和常规高效液相色谱相比, 由于微柱高效液相色谱具有流动相消耗小, 分析时间短, 可不分流直接和质谱连用等特点, 近几年来得到了迅速发展^[8,9]。但是该技术在无机元素分析中的应用还未见报道。本文试验合成了 2-(2-喹啉偶氮)-5-二甲氨基酚 (QADMAP), 并研究了用 QADMAP 为柱前衍生试剂, Waters Xterra™ RP₁₈ (1.0 mm×50 mm, 2.5 μm) 微柱为固定相分离铁、钴、镍、铜、

收稿日期: 2004-06-16

作者简介: 胡群 (1967-), 男, 河南信阳人, 副研究员, 从事烟草化学研究工作。

锌和锰的络合物,二极管矩阵检测器检测,高效液相色谱法测定烟草中铁、钴、镍、铜、锌和锰的方法,六种元素络合物的分离只需 3.0 min,和常规高效液相色谱法相比,大大缩短了分析时间。

1 试验部分

1.1 QADMAP 的合成与鉴定

按文献[2]方法合成 QADMAP,将 0.02 mol 2-氨基喹啉溶于 350 mL 无水乙醇中,加入氨基钠 2 g,水浴加热回流 4 h。加入亚硝酸异戊酯 8 g,再回流 30 min,冰箱中冷却,制得重氮盐。向重氮盐溶液中加入 0.02 mol 间二甲氨基苯酚,在通二氧化碳条件下搅拌 0.5 h,放置过夜,减压蒸去大部分的乙醇,滤出沉淀可得粗品,粗品用 50%乙醇重结晶 2~3 次可得纯品,试剂由元素分析,红外光谱,核磁共振氢谱和质谱鉴定结构。

1.2 主要仪器与试剂

美国 Waters 高效液相色谱,包括 2690 Alliance 分离系统(四元泵及自动进样器),996(PAD)紫外二极管矩阵检测器,Millennium³² 色谱管理软件。

铁、钴、镍、铜、锌、锰标准储备液:1.000 g · L⁻¹,使用时稀释成 0.5 mg · L⁻¹标准工作液。

乙酸-乙酸钠缓冲液:0.5 mol · L⁻¹, pH 4.0。

QADMAP 溶液:1.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹,用无水乙醇配制。

甲醇为高效液相色谱专用

水为二次蒸馏水,并用 Milli-Q50 超纯水仪处理,电阻 ≥ 18 MΩ · cm。

1.3 色谱条件

Waters XterraTM RP₁₈ 色谱柱(1.0 mm × 50 mm, 2.5 μm);流动相为 72%的甲醇(内含 0.5%的乙酸),流速为 0.2 mL · min⁻¹,进样体积 5 μL。在上述色谱条件下,20 μg · L⁻¹铁、钴、镍、铜、锌、锰标准和烟草在 580 nm 波长处的色谱图见图 1。

1.4 测定方法

烟草样品烘干后粉碎至 180 μm(80 目),称取样品 0.5~2.0 g 于瓷坩锅中,于马弗炉中 500 °C 灰化,灰烬用硝酸(1+19) 5 mL 加热溶解,用氢氧化钠调 pH 至近中性,转入 25 mL 容量瓶中。加入 pH 4.0 乙酸-乙酸钠缓冲液 4 mL, 1 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ QADMAP 溶液 5.0 mL,定容至 25 mL,摇匀,放置 10 min,取 5 mL 用 0.45 μm 针头过滤器过滤,进样 5 μL 分析。

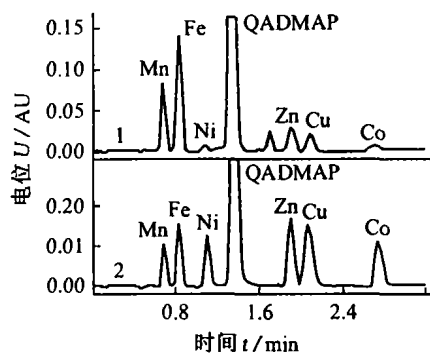


图 1 烟草样品(1)和标样(2)色谱图

Fig. 1 Chromatograms of tobacco sample (1) and standard samples (2)

2 结果与讨论

2.1 柱前衍生条件

QADMAP 与铁、钴、镍、铜、锌、锰在弱酸性介质中显色,在 pH 为 2.8~6.2 范围内络合物较稳定,试验选用 pH 4.0 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 4.0 mL 控制显色酸度。试验结果表明,1 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ QADMAP 溶液 1.0 mL 以上即可完全络合 10 μg 的铁、钴、镍、铜、锌、锰;由于实际样品中还有其它元素也会与 QADMAP 络合而消耗试剂,需加入过量的试剂,试验选用加入 5.0 mL;各元素的络合物在生成后至少可稳定 6 h。

2.2 铁、钴、镍、铜、锌、锰的定性及检测波长的选择

烟草中铁、钴、镍、铜、锌和锰均由其保留时间及二极管矩阵检测器 350~650 nm 波长扫描所得紫外光谱图与标样对照确认,由二极管矩阵检测器所记录光谱图可知,Fe-QADMAP 络合物最大吸收波长为 565 nm,Co-QADMAP 络合物最大吸收波长为 610 nm,Ni-QADMAP 络合物最大吸收波长为 585 nm,Cu-QADMAP 络合物最大吸收波长为 570 nm,Zn-QADMAP 络合物最大吸收波长为 555 nm,Mn-QADMAP 络合物最大吸收波长为 540 nm。

2.3 色谱条件

用水和甲醇为流动分离 QADMAP 与铁、钴、镍、铜、锌、锰生成的络合物,当甲醇的比例为 72% 时各络合物均可达到基线分离且分离时间短,试验选用 72% 的甲醇为流动相。QADMAP 与铁、钴、镍、铜、锌、锰生成的络合物在弱酸性条件下稳定,试验选择在流动相中含 0.5% 的乙酸。

2.4 干扰试验

在弱酸性条件下,除铁、钴、镍、铜、锌、锰外,其

他过渡元素 Cd^{2+} 、 $\text{V}(\text{V})$ 、 Pd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 也与 QADMAP 生成络合物,按试验方法,对于 $2 \mu\text{g}$ 的铁、钴、镍、铜、锌、锰,50 倍的 Cd^{2+} 、 $\text{V}(\text{V})$ 、 Pd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 10 倍的 Ag^+ 不干扰测定,方法选择性较好。

2.5 工作曲线及检出限

用峰面积定量法得工作曲线,结果见表 1,根据信噪比 $S/N=3$,算得各组分的检出限,结果见表 1。表 1 中 A 为峰面积, C 为浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

表 1 回归方程、相关系数及检出限

Tab. 1 Regression equation, correlation coefficient and detection limit

组分 Component	回归方程 Regression equation	线性范围 Linearity range ($\rho/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit ($\rho/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Fe-QADMAP	$A=5.36 \times 10^4 C + 114$	8~2 200	0.999 8	3
Co-QADMAP	$A=6.18 \times 10^4 C + 102$	10~1 500	0.999 6	4
Ni-QADMAP	$A=5.86 \times 10^4 C - 62.8$	6~1 200	0.999 7	2
Cu-QADMAP	$A=6.38 \times 10^4 C - 108$	12~1 200	0.999 4	4
Zn-QADMAP	$A=5.08 \times 10^4 C + 112$	14~1 500	0.999 8	5
Mn-QADMAP	$A=4.25 \times 10^4 C - 105$	18~2 000	0.999 8	8

2.6 样品分析

烟草样品按测定方法进行的操作,结果见表 2。

表 2 样品分析结果($n=5$)

Tab. 2 Analyt. results of the samples

组分 Component	样品($\rho/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) Name of sample				RSD (%)	回收率 Recovery (%)
	大理 (C3F)	玉溪 (C2F)	昆明 (X2F)	楚雄 (B2F)		
Fe	112	187	145	143	2.2~3.3	95~104
Co	1.48	0.96	2.32	1.65	2.1~3.8	93~105
Ni	4.55	3.18	5.65	2.37	1.8~3.2	94~106
Cu	10.2	11.5	8.63	14.3	2.3~3.5	95~105
Zn	13.6	16.4	12.5	16.2	2.1~3.4	93~107
Mn	46.2	53.2	33.1	48.2	1.6~2.6	94~105

参考文献:

- [1] Uehara N, Jinno K I, Hashimoto M, et al. Recent Application of High High-Performance Liquid Chromatography to the Analysis of Metal Complexes[J]. J Chromatogr A, 1997,789:395.
- [2] Li Z, Yang G Y, Wang B X, et al. Determination of

- Transition Metal Ions in Tobacco as Their 2-(2-Quinolinylo)-5-dimethylaminophenol Derivatives Using Reversed-phase Liquid Chromatography with UV-VIS Detection[J]. J Chromatogr A, 2002,971(1/2):243.
- [3] 程介克. 高效液相色谱-光谱法在无机离子分析中的应用[J]. 高等学校化学学报, 1995,16(4):696.
- [4] 徐学军,张华山,张传铀,等. 高效液相色谱光度法测定痕量铜、锌、铁、锰的磺化四苯基吡啶配合物[J]. 高等学校化学学报, 1990,11(9):945.
- [5] Hu Q F, Yang G Y, Yang J H, et al. Study on Determination of Iron, Cobalt, Nickel, Copper, Zinc and Manganese in Drinking Water by Solid-phase Extraction and RP-HPLC with 2-(2-Quinolinylo)-5-diethylaminophenol as Precolumn Derivatizing Reagent[J]. J Environ Monit, 2002,4(6):956.
- [6] 陈秀华,朱岩,杨建军. 离子对高效液相色谱分离及光度检测法测定 meso-四-(4-甲基-3-磺苯基)吡啶的铜、锌络合物[J]. 分析化学, 2000,28(10):1260.
- [7] Hu Q F, Yang G Y. Determination of Trace Lead, Cadmium and Mercury by On-line Column Enrichment Followed by RP-HPLC as Metal-tetra-(4-bromophenyl)-porphyrin Chelates[J]. Talanta, 2002,57:751.
- [8] 傅若农. 高效液相色谱进展(二)-微柱液相色谱近年来的发展[J]. 国外分析仪器技术与应用, 2000,(4):1.
- [9] 黄铁华. 微柱液相色谱和电化学检测法测定鼠脑微透析液中神经传递物质[J]. 分析化学, 1998,26(6):748.

2005 中国(上海)国际科学仪器、化学试剂及实验室设备展览会

由上海市科委、上海市教委、中科院上海分院及上海科学院共同主办的“2005 中国(上海)国际科学仪器、化学试剂及实验室设备展览会”(ISCL2005)将于 2005 年 5 月 25~27 日在上海展览中心举办。作为一个科研装备领域的国际性专业展会,ISCL2005 将吸引科研院所、高校、检测监督机构、医疗、制药、石化和政府管理机构的决策者、科研人员及设备采购主管到会参观,发挥其采购、考察、贸易的平台作用。

本届展会已引起国内外厂家和国际公司的积极参与。预计展商总数将超过 150 家。现已报名参展的中外厂商有安捷伦、珀金埃尔默、默克、斯百吉、赛多利斯、特莱仕、上海精科、天美科技、台雄、通微、巨贸、韩国新科、苏州艾可林等。

本届展会亮点:① 紧密配合科研装备领域的政府采购和用户单位采购,发挥展会平台作用;② 组建病毒实验室仪器设备、设施展区;③ 组织“科学器材在线交易专馆”;④ 组建实验动物设施展区;⑤ 展前开展“用户单位需求信息调查”;⑥ 现场发布招投标信息。

展会联系电话:021-52895151-138。