

还原性负离子的间接荧光检测离子色谱法

陈巧珍* 胡克季
(复旦大学分析测试中心 上海 200433)

摘要: 采用了4价铈柱后反应和3价铈荧光检测的离子色谱法分离维生素C、亚硝酸根、硫代硫酸根、亚硫酸根、草酸根和碘离子6种还原性负离子。同时也给出了使用这种方法的一些最佳条件。

关键词: 离子色谱; 柱后反应; 间接荧光检测; 还原性负离子

中图分类号: O657.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-3757(1999)01-0015-04

还原性负离子的检测在食品、饮料、温泉水、药物分析以及医学上有重要的应用。例如测量果汁和饮料的维生素C、温泉水中的含硫化合物、食品中的碘离子以及饮用水和地表水中的亚硝酸盐;在医学上可以通过测量尿液中草酸的含量来诊断泌尿系统中的结石病^[1]。采用常规的离子色谱检测上述还原负离子时,其灵敏度很差^[2,3],同时也有很多干扰信号。最近,Miura等人^[4,5]报导了用离子色谱法分离维生素C、 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等还原性负离子。在他们的实验中采用含碘的柱后反应液,柱后反应的生成物用紫外-可见光度检测器来探测。

我们利用前面所述的负离子具有的很强的还原特性,通过柱后反应,将柱后反应液中的4价铈还原成3价铈。3价铈具有特殊的荧光特性,当用某种特定波长的紫外光激发3价铈时,3价铈能发射某种特定波长的紫外荧光。把4价铈柱后反应和3价铈荧光检测应用到离子色谱中能够更加灵敏地检测上述还原性负离子,而且干扰物质少,具有更好的选择性。本文给出了使用这种方法的一些最佳的实验条件。

1 实验部分

1.1 仪器

LC-10AP型双活塞进样泵(日本岛津公司); TSK gel IC Anion-PW型分离柱(日本东洋曹达公司); LC-9A型双活塞柱后反应液输送泵(日本岛津公司);直径为0.5 mm、长度为1.5 m的反应管

(自制); RF-10AXL型荧光检测器(日本岛津公司); U-135型记录仪(日本岛津公司)。

1.2 样品和试剂

样品是用含有维生素C、亚硝酸根、亚硫酸根、草酸根、硫代硫酸根和碘离子6种还原性负离子的物质配制的混合液,其中维生素C和硫代硫酸钠的浓度为 5×10^{-5} mol/L;亚硫酸氢钠的浓度为 1×10^{-4} mol/L;草酸、亚硝酸钠和碘化钾的浓度为 1.5×10^{-4} mol/L。由于上述样品在低浓度下非常容易被氧化,因此需要预先将上述物质溶入去氧水中配制成浓度分别为0.1 mol/L的溶液。在硫代硫酸钠溶液中还需加入少量的碳酸钠作为稳定剂。进样前将上述6种预先配制好的溶液适量混合并稀释到前面所述的浓度。淋洗液是碳酸钠溶液,浓度范围为 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ mol/L。柱后反应液为硫酸铈溶解在硫酸之后的稀释液。实验中采用了不同浓度的柱后反应液,其中硫酸铈的浓度范围为 $0.5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ mol/L,硫酸的浓度范围为0.08~0.5 mol/L。实验中所用的水经过两次蒸馏,然后用Milli-Q II型去离子水装置去掉水中的离子。所有化学试剂均为分析纯。

1.3 色谱条件

样品的进样量为20 μL 和100 μL 。淋洗液经过孔径为0.2 μm 的薄膜过滤器过滤。淋洗液的流速为0.5 mL/min,柱后反应液的流速为1.0~3.0 mL/min。样品溶液经过分离柱分离之后,通过一个T型管和柱后反应液混合,然后流入反应管。在反

* 通讯联系人。

收稿日期: 1998-09-04; 收到修改稿日期: 1998-10-08。

应管内,经过分离的 6 种负离子将柱后反应液中的四价铈还原成 3 价铈。用荧光检测器探测 3 价铈时,选用的激发光的波长为 250 nm, 3 价铈的荧光发射的波长为 350 nm。

2 结果和讨论

2. 1 淋洗液浓度对保留时间的影响

表 1 保留时间(min) 和淋洗液浓度之间的关系

Table 1 The relationship between the retention time of the anions and the concentration of eluent

样 品	淋洗液浓度(10 ⁻³ mol/L)				
	1	2	3	4	5
H ₂ As [*]	4. 7	3. 7	3. 3	3. 1	3. 0
NO ₂ ⁻	8. 1	5. 7	5. 1	4. 7	4. 4
SO ₃ ²⁻	27. 8	12. 4	8. 3	6. 7	5. 6
C ₂ O ₄ ²⁻	33. 8	13. 7	9. 7	7. 6	6. 5
S ₂ O ₃ ²⁻	53. 7	22. 6	14. 5	11. 1	9. 2
I ⁻	34. 0	21. 1	17. 9	15. 3	14. 1

* H₂As 表示维生素 C

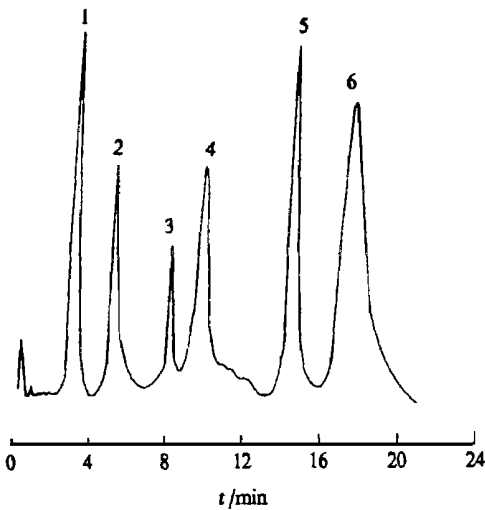


图 1 六种还原性负离子混合溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of L- ascorbic acid, nitrite, sulfite, oxalate, thiosulfate and iodide in a mixture

1. 维生素 C 2. 亚硝酸根 3. 亚硫酸根 4. 草酸根
5. 硫代硫酸根 6. 碘离子

2. 2 柱后反应液中硫酸铈和硫酸浓度的选择

为了确定柱后反应液中硫酸铈和硫酸的最佳浓度,实验中采用了含有不同浓度的硫酸铈和硫酸的柱后反应液。样品为硫代硫酸钠溶液。淋洗液是浓度为 3×10^{-3} mol/ 的碳酸钠溶液。荧光检测器的激

6 种负离子的保留时间和淋洗液浓度之间的关系如表 1 所示。从表 1 中可以发现,如果要想完全分离上述 6 种负离子,淋洗液可以选择浓度为 3×10^{-3} mol/L 的碳酸钠溶液。图 1 是淋洗液浓度为 3×10^{-3} mol/L 时 6 种负离子的色谱图。由图 1 可以看出上述 6 种负离子的色谱峰基本上已经被分开了。

发光波长为 250 nm, 荧光发射的探测波长为 350 nm。图 2 给出了硫代硫酸根负离子色谱峰的高度随硫酸铈浓度变化的关系。A 和 B 分别表示浓度为

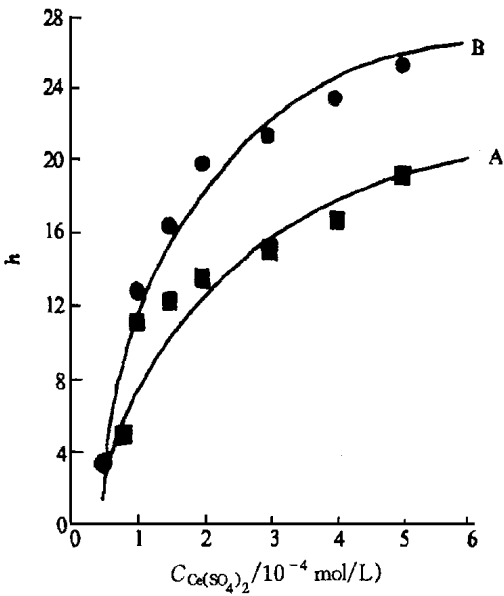


图 2 色谱峰的高度随硫酸铈浓度变化的关系

Fig. 2 Relationship between the peak- height and the concentration of cerium (IV)

5×10^{-5} mol/L 和 1.5×10^{-5} mol/L 的样品, 它们的进样量分别为 20 μ L 和 100 μ L, 测量时柱后反应液中硫酸的浓度分别保持在 0.2 mol/L 和 0.3 mol/L,

柱后反应液的流速为 1.0 mL/min。从图 2 可以看出, 色谱峰的高度开始随着柱后反应液中硫酸铈浓度的增加而迅速增加。当硫酸铈的浓度达到某一值后, 色谱峰的高度相对地增加得比较慢了。对于样品 A 和样品 B, 这个转折点分别为 1×10^{-4} mol/L 和 2×10^{-4} mol/L 的硫酸铈浓度。

图 3 是色谱峰的高度随硫酸浓度变化的关系。样品 A 和样品 B 中的硫代硫酸钠的浓度以及进样量都和图 2 相同, 测量时柱后反应液中硫酸铈的浓度分别为 1.5×10^{-4} mol/L 和 3×10^{-4} mol/L。柱后反应液的流速亦为 1.0 mL/min。如图 3 所示, 随着硫酸浓度的增加, 硫代硫酸根负离子色谱峰的高度开始随着硫酸浓度的增加而急剧增加。当硫酸的浓度增加到某一值以后, 色谱峰的高度的增加亦渐渐趋于饱和。对于样品 A 和样品 B, 硫酸浓度转折点分别为 0.18 mol/L 和 0.3 mol/L。

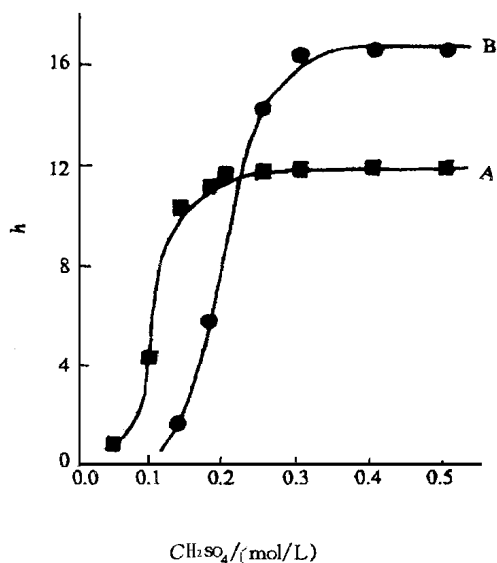


图 3 色谱峰的高度随硫酸浓度变化的关系

Fig. 3 Relationship between the peak-height and the concentration of sulfuric acid

2.3 柱后反应液的流速对峰高的影响

图 4 是色谱峰的高度随柱后反应液的流速变化的关系。样品为 1.5×10^{-5} mol/L 硫代硫酸钠溶液, 进样量为 100 μ L。柱后反应液中硫酸铈和硫酸的浓度分别为 1×10^{-4} mol/L 和 0.18 mol/L, 对应于硫代硫酸钠浓度为 5×10^{-5} mol/L、进样量为 20 μ L 时转折点处的硫酸铈和硫酸的浓度。随柱后反应液流速的增加, 硫代硫酸根负离子色谱峰的高度

急剧增加。当柱后反应液的流速增加到 2.5 mL/min 以后, 色谱峰高度的增加才渐趋变缓。

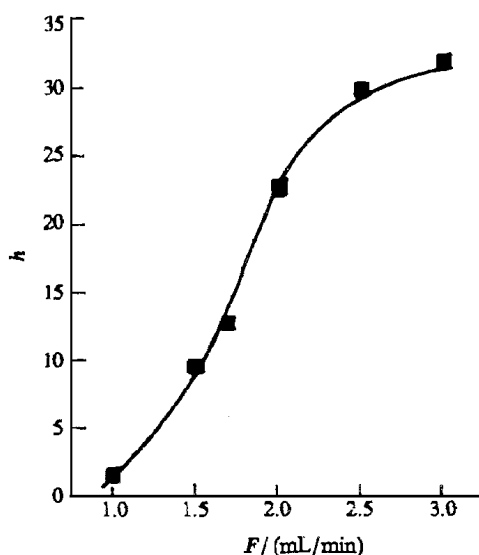


图 4 色谱峰的高度随柱后反应液的流速变化的关系

Fig. 4 Relationship between the peak-height and the flow rate of the postcolumn reaction solution

色谱峰的高度随柱后反应液中硫酸铈和硫酸的浓度以及随柱后反应液的流速变化的关系都说明柱后反应液中四价铈的浓度必须适度过量, 使得待测物能与柱后反应液中的四价铈充分发生反应。而这种反应又必须在适当的酸度下进行, 所以柱后反应液中也必须含有适量浓度的硫酸。当待测物含量增加时, 必须相应地增加柱后反应液中硫酸铈和硫酸的浓度, 或者相应地增加柱后反应液的流速。当进样量为 20 μ L、样品浓度为 5×10^{-5} mol/L 时, 柱后反应液中硫酸铈和硫酸的最佳浓度可以分别选择在 $(1 \sim 1.5) \times 10^{-5}$ mol/L 和 $(0.18 \sim 0.2)$ mol/L 之间。当进样量为 100 μ L、样品浓度为 1.5×10^{-5} mol/L 时, 柱后反应液中硫酸铈和硫酸的浓度则应增加到 $(2 \sim 3) \times 10^{-5}$ mol/L 和 $(0.3 \sim 0.4)$ mol/L 之间。

2.4 干扰试验

对多达 30 余种物质进行了试验。结果表明对于浓度为 1×10^{-4} mol/L 的镁、钙、铵、锌、镉、铅、铜和锰等阳离子; 氟、氯、溴、硫酸根、硝酸根、磷酸根、溴酸根、碘酸根和高氯酸根等阴离子以及甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、苹果酸、丙二酸、酒石酸、苯甲酸、马来酸、甲醛、乙醛和蔗糖等有机物在保留时间为 $(0 \sim 20)$ min 的范围内本方法均未检测出它们的色谱信号, 因而不会对测定还原性负离子产生干扰。

致谢: 本项工作得到日本东海大学国际交流项目经费的资助, 作者在此表示感谢。

参考文献

- [1] 牟世芬, 刘开录. 离子色谱[M]. 北京: 科学出版社, 1986, 288 ~ 289.
- [2] Weidenauer M, Hoffmann P, Lieser K H. Separation of inorganic sulfur anions with ion-exchange and ion-pair chromatography[J].

Fresenius Z Anal Chem., 1988, 331(3~4): 372~375.

[3] Ono A. Determination of sulfur anions in leaching solution of blast-furnace slags by ion-exchange chromatography[J]. Bunseki Kagaku, 1986, 35(5): 476~481.

[4] Miura Y, Tsubamoto M, Koh T. Ion chromatographic determination of sulfide, sulfite and thiosulfate in mixtures by means of their post-column reaction with iodine[J]. Anal Sci., 1994, 10(4): 595~600.

[5] Miura Y, Maruyama T, Koh T. Ion chromatographic determination of l-ascorbic acid, sulfide, sulfite and thiosulfate using a cation-exchanger of low crosslinking[J]. Anal Sci., 1995, 11(4): 617~621.

Ion Chromatography of Some Reducing Anions Using Their Postcolumn Reactions with Cerium(IV) and Fluorescence Detection of Cerium(III)

CHEN Qiaozhen HU Keji

(Center of Analysis and Measurement, Fudan University Shanghai 200433)

Abstract: An ion chromatographic method using cerium(IV) postcolumn reaction and cerium(III) fluorescence detection was employed to separate the anions of L- ascorbic acid, nitrite, sulfite, oxalate, thiosulfate and iodide in their mixtures. Some conditions for separating and determining above six species have been established. Using a 3×10^{-3} mol/L carbonate eluent, these anions could be separated completely. The effects of the concentrations of cerium(IV) and sulfuric acid in the postcolumn reaction solution and the flow rate of the postcolumn reaction solution on the chromatographic peak-height were also tested.

Key Words: ion chromatography; cerium(IV) postcolumn reaction; cerium(III) fluorescence detection; reducing anion

Classifying: O657. 7