

高效液相色谱——高灵敏催化光度法测定钛

Highly Sensitive Catalytic Determination of Ti with HPLC Detection

覃诚真 蒋若舟 莫琪 蒋治良

Qin Chengzhen Jiang Yuozhou Mo Qi Jiang Zhiliang

(广西师范大学 桂林三里店 541004)

(Guangxi Normal University, Sanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 在 100°C 稀硝酸介质中及活化剂联吡啶存在条件下,痕量钛(IV)对过氧化氢氧化甲基橙褪色这一缓慢反应具有很强的催化作用。用自来水冷却中止反应,采用高效液相色谱检测甲基橙浓度的变化,建立了一个测定 0.8 ng/mL~60 ng/mL 钛的高效液相色谱新方法,并用于试样分析。

关键词 催化反应 高效液相色谱 钛 甲基橙

Abstract Under the conditions of 0.03 mol/L HNO_3 - 5.0×10^{-4} mol/L 2, 2'-bipyridine (as an activator) at 100°C, Ti(IV) had strong catalytic effect on the decolour reaction between methyl orange and H_2O_2 . The UV-detector for HPLC was chosen to monitor the changes in concentration of methyl orange in the reaction system. A novel catalytic reaction-HPLC method for the determination of 0.8 ng/mL~60 ng/mL Ti was described by the fixed-reaction time procedure. Titanium in human hair samples was analysed with good results.

Key words catalytic reaction, high efficiency liquid chromatography, Ti, methyl orange

经过 20 多年的研究发展,高效液相色谱已成为一种高效快速分离分析手段。与有机高效液相色谱相比较,无机高效液相色谱分析的发展比较缓慢。近年来,由于各种键合型离子交换材料及反相色谱固定相的迅速发展,通用型多功能高灵敏检测器的研制及联用技术的应用,为无机高效液相色谱的发展开拓了广阔的前景^[1~5]。目前,金属络合物的高效液相色谱研究仍是无机高效液相色谱分析的主流和最为活跃的研究方向。与柱前柱后衍生的金属络合物高效液相色谱分析不同^[3~8],本研究企图将高灵敏选择性催化体系与高效液相色谱技术^[9]结合起来,建立一类新的无机高效液相色谱分析技术。本文首次报道了一个测定痕量稀有金属钛的催化反应——高效液相色谱新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Waters 501型高效液相色谱仪; Waters 745型

记录仪; Waters UV-481型紫外—可见分光光度检测器; C_{18} 柱(10 μm , 150 mm \times 4.6 mm i. d., 北京分析仪器厂) 流动相: 甲醇与水的体积比为 80: 20, 流速 0.8 mL/min, 检测波长 505 nm, 峰面积定量, JY-501B型超级恒温水槽(上海实验教学仪器厂)

钛(IV)标准溶液(1 mg/mL): 准确称取光谱纯 TiO_2 0.1668 g 于 100 mL 烧杯中,加入约 5 g 硫酸铵及 10 mL 浓硫酸,加热溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。然后用二次蒸馏水逐稀释至所需浓度 1.00×10^{-4} mol/L 甲基橙; 30% H_2O_2 ; 0.5 mol/L HNO_3 ; 0.05 mol/L 2, 2'-联吡啶(20%乙醇)溶液。

1.2 实验方法

于一支 25 mL 比色管中,分别加入 0.50 mL 1.00×10^{-4} mol/L 甲基橙, 0.60 mL 0.5 mol/L HNO_3 , 1.0 mL 0.05 mol/L 2, 2'-联吡啶及 0.50 mL 30% H_2O_2 溶液,用水稀释至 10 mL 刻度,混匀,取此液 10 μL 注入色谱柱,在保留时间 1.7 min 处有一甲基橙的色谱峰,记录其峰面积 A_i 。然后,将此管置沸水中加热 10 min,用自来水冷却,再取 10 μL 注入

1996-06-07 收稿, 1996-10-02 修回。

色谱柱中,记录其峰面积 A_b 。于另一支 25 mL 比色管中,分别加入 0.50 mL 1.00×10^{-4} mol/L 甲基橙、0.60 mL 0.50 mol/L HNO_3 、1.0 mL 0.005 mol/L 2, 2'-联吡啶及一定量钛 (IV),用水稀释至 10^{μ} L,混匀,置沸水中加热 10 min,冷却,取 10^{μ} L 注入色谱柱,记录其峰面积 A_c 。计算 $\lg A_i / A_b$ 和 $\lg A_i / A_c$ 值。

2 结果与讨论

甲基橙是一种常见的酸碱指示剂,已用于痕量铁、碘、砷、锑的催化光度分析^[10],亚硝酸盐和铁的光化学分析^[10-12]及流动注射分析^[13],亚硝酸盐、锰、抗坏血酸的催化反应——示波极谱分析^[14-16],铁的光化学伏安分析^[17]。图 1 表明,在活化剂 2, 2'-联吡啶存在下的 100°C 的 0.03 mol/L HNO_3 介质中,痕量钛 (IV) 对 H_2O_2 氧化甲基橙这一缓慢褪色反应具有很强的催化作用:

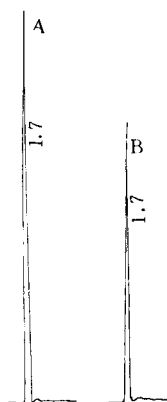
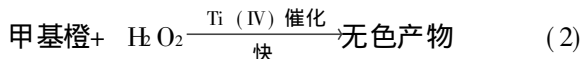
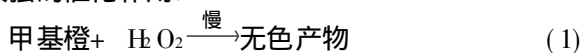


图 1 甲基橙的色谱峰

Fig. 1 The chromatographic peak for methyl orange
A 非催化反应 Uncatalysed reaction; B 催化反应 Catalytic reaction (10 ng/mL Ti)

参考文献 [18], 导出以下关系式:

$$\lg C_i / C_b = k_b \cdot t \quad (3)$$

$$\lg C_i / C_c = (k_b + k_c \cdot C_{Ti})t \quad (4)$$

式中 C_i 为反应时间 $t = 0$ min 时甲基橙的浓度, C_b 和 C_c 分别为非催化体系和催化体系于 t min 时甲基橙的浓度。由于甲基橙可采用高效液相色谱紫外—可见光检测器检测 (图 2), 即峰面积 A 与其浓度 C 成正比, $A = k' C$ 故由 (3) 和 (4) 式得:

$$\lg A_i / A_b = k_b \cdot t \quad (5)$$

$$\lg A_i / A_c = (k_b + k_c \cdot C_{Ti})t \quad (6)$$

$$\lg A_b / A_c = (k_c t) C_{Ti} \quad (7)$$

(7) 式表明,在其它条件一定时, $\lg A_b / A_c$ 值与钛浓度成正比。

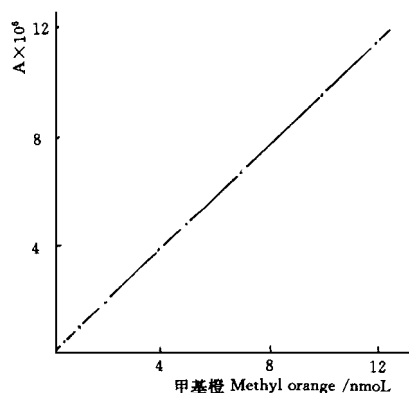


图 2 峰面积与甲基橙量的关系

Fig. 2 Relationship between peak area and methyl orange amount

2.1 条件选择

采用单变量变换法分别研究了 HNO_3 、2, 2'-联吡啶、甲基橙及 H_2O_2 浓度、反应温度和时间对 $\lg A_i / A_b$ 和 $\lg A_i / A_c$ 值的影响。实验结果表明,选取 0.03 mol/L HNO_3 — 5.0×10^{-4} mol/L 2, 2'-联吡啶— 5.0×10^{-6} mol/L 甲基橙—1.5% H_2O_2 — 100°C —10 min, $\lg A_i / A_c$ 值较大,空白即 $\lg A_i / A_b$ 值较小,测定范围较宽,分析时间较短。

2.2 干扰试验

按实验方法进行试验,相对误差 $\leq \pm 5\%$,考察了 20 多种常见离子对测定 30 ng/mL 钛的影响。结果表明,5000 倍的 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 As^{3+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} , 1000 倍的 Mo^{6+} 、 W^{6+} 、 Ni^{2+} 、 I^- 、 S^{2-} , 40 倍的 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Sn^{2+} , 50 倍的 Te^{4+} 、 V^{5+} 等不干扰测定。 Fe^{3+} 、 Se^{4+} 产生正干扰,参考文献 [19],取一定量 Ti (IV) 与 Fe^{3+} 、 Se^{4+} 于 60 mL 分液漏斗中,加入 1% N_{1923} 溶液 5 mL,萃取 5 min,分层后弃去水相,将有机相转移至 50 mL 烧杯中,用 HNO_3 — HClO_4 分解至透明,并蒸发至近干,冷却后用水浸取,并移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,取 1 mL 试液于比色管中,按实验方法测定钛,其回收率为 95.0% 时 Fe^{3+} 和 Se^{4+} 的允许量分别为 1500 倍和 1000 倍。

2.3 工作曲线

在选定条件下,钛浓度在 0.8 ng/mL~60 ng/mL 范围内与 $\lg A_b / A_c$ 值呈良好线性关系。本法的检出限为 0.25 ng/mL。对 10 ng/mL 和 30 ng/mL 钛分别平行测定 10 次,求得其相对标准偏差 (RSD) 分别为 3.6% 和 1.4%。

表 1 发样分析结果

Table 1 Analytical results for titanium in human hair

样品 Sample	单次测定值 Single determination values ($\mu\text{g/g}$)					平均值 Mean value ($\mu\text{g/g}$)	相对标准 偏差 RSD (%)	示波极谱法 Oscillopolarography ($\mu\text{g/g}$)
1	3.80	3.82	3.85	3.86	3.87	3.84	0.76	3.78
2	4.00	4.10	4.10	4.15	4.20	4.09	1.9	4.00
3	5.15	5.20	5.27	5.27	5.29	5.24	1.1	5.20

2.4 人发中钛的分析

在离枕部头皮 2 mm 处剪取一定量头发置烧杯中, 加入一定量 3% 的中性洗涤剂洗涤 30 min, 用水洗至无泡沫, 再分别用蒸馏水, 二次蒸馏水各洗 3 次, 淋干, 于 80°C 烘干。称取 0.5000 g~ 1.0000 g 发样于 50 mL 烧杯中, 用 HNO_3 - HClO_4 消解完全, 并蒸至近干。用 10 mL 二次蒸馏水浸取, 并转移至 60 mL 分液漏斗中, 按分离法萃取 Ti (IV), 按实验方法测定 Ti (IV), 结果 (表 1) 与示波极谱法一致。

本研究探索了一条痕量无机物高效液相色谱分析的新途径, 建立了一个测定钛的高效液相色谱新方法, 为高效液相色谱研究高灵敏催化反应奠定了基础。

参考文献

- Schwed G. Chromatographic method in inorganic analysis. Heiderberg Huthing verlag, 1981.
- Saitoh K. Liquid chromatography of metal complexes. Bunseki kagaku, 1986, 35 (11): 895.
- 程介克. 高效液相色谱法测定贵金属元素专题报告. 第二届全国贵金属分析学术会议, 昆明, 1988.
- 李崇英, 范必威. 离子对高效液相色谱在无机分析中的应用. 分析实验室, 1989, 8 (3): 44.
- 程介克, 刘锦春. 无机色谱分析. 分析实验室, 1989, 8 (4): 18.
- Dorsey J G et al. Liquid chromatography of theory and methodology. Anal Chem., 1994, 66: 500R.
- 程介克, 刘绮萍, 刘锦春. 铂族金属的高效液相色谱分析. 分析化学, 1994, 22: 630.

- 胡奇志等. 硼-姜黄素络合物的高效液相色谱研究及应用. 分析化学, 1995, 23: 314.
- 蒋治良, 刘旭红, 梁爱惠. 铜 (II) - 固绿-亚磷酸催化体系的高效液相色谱研究及应用. 中南五省色谱分析学术会议, 桂林, 1996.
- 陈四箴. 动力学方法概况. 分析化学, 1978, 6: 42.
- 门瑞芝, 刘士斌, 马晓梅. 光动力学法测定亚硝酸盐和硝酸盐. 分析化学, 1992, 20: 455.
- Kharlamov I P, Dodin E I, Mantsevich A D. A photokinetic method for the determination of iron by means of methyl orange. Zh. Analit. Khim., 1967, 22: 371.
- 柳仁民等. 光化学反应在流动注射分析中的应用. 分析化学, 1994, 22: 1241.
- Jiang Zhiliang, Qin Haichuo, Wu Daqiang. Catalytic kinetic determination of ultratrace amounts of nitrite with detection by linear Scan voltammetry at a DME. Talanta, 1992, 39: 1239.
- 蒋治良, 唐国顺, 牛雪梅. 茶叶中微量元素锰的催化-示波极谱分析. 中国茶叶, 1993, 15 (2): 28.
- Jiang Zhiliang, Liang Aihui. Catalytic kinetic determination of trace amounts of ascorbic acid with single-sweep oscillopolarography. Anal. Chim. Acta., 1993, 278: 53.
- 蒋治良, 王盛杰. 铁 (III) - 草酸-甲基橙光化学体系的伏安法研究及应用. 化学世界, 1996, 37 (3): 156.
- Jiang Zhiliang. A novel and highly sensitive catalytic method with oscillopolarographic detection for the determination of ultratrace amounts of iridium. Talanta, 1992, 39: 1317.
- 张天乐, 倪嘉缙, 李德谦. 伯胺 N_{1923} 从 H_2SO_4 溶液中萃取 Ti (IV) 的研究. 稀有金属, 1988, 12: 241.

(责任编辑: 邓大玉 蒋汉明)