

HQS柱前衍生反相HPLC测定痕量钯

张华山 杨左军 程介克

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

郑志全

(青海教育学院化学系, 西宁 810008)

摘要 本文采用HQS作柱前衍生试剂, 在ODS柱上, 以甲醇—水(38:62, V/V)为流动相(pH5.6), 4.5min内测定痕量Pd。共存离子允许量大, 具有很好的选择性, 流动相组成简单。当SNR为3时, 检出限为1.4ng/ml。方法用于直接测定矿石中的痕量钯, 结果准确和简便快速。

主题词 高效液相色谱法 钯 痕量分析

分类号 O 658.1

Reversed-phase High Performance Liquid Chromatographic Determination of Trace Palladium Using 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid as Precolumn Derivative Reagent

Zhang Huashan, Yang Zuojun and Cheng Jieke

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Zheng Zhiqian

(Department of Chemistry, Qinghai Education College, Xining 810008)

Abstract The determination of trace amount palladium by reversed-phase high performance liquid chromatography (HPLC) using 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid as precolumn derivative reagent is investigated. The mobile phase is methanol-water (38:62, v/v) containing 10 m mol/L pH 5.6 acetate buffer solution without pair-ion reagent. The detection wavelength is set at 395 nm. The Pd complex can be determined on ODS column within 4.5 min. The detection limit is 1.4 ng/ml when the ratio of signal to noise is 3. The foreign ions do not interfere the determination of palladium. This method is simple, sensitive and selective. It has been applied to the determination of trace amount palladium in ore.

Subject words High performance liquid chromatography, Palladium, Trace analysis

1994年1月18日收稿, 本工作属国家科学基金资助课题

1 前 言

近年来，高效液相色谱用于分离测定无机离子的研究发展较快，用于分离测定贵金属的研究增多。吡啶偶氮间苯二酚^[1]，吡啶偶氮萘酚^[2]，3,5-二溴吡啶偶氮间二乙氯基酚^[3]，6-甲基苯并噻唑间二乙氨基酚^[4]，噻唑偶氮间苯二酚^[5]，8-羟基喹啉^[6]，铜试剂^[7]，β-二酮^[8]和四苯基磺酸卟啉^[9]等类试剂都曾作为柱前衍生试剂用于高效液相色谱分离测定钯，但选择性不好，灵敏度较低，操作复杂及流动相组成多。为了克服这些问题，本文以8羟基喹啉与磺酸(HQS)为柱前衍生试剂对HPLC分离测定钯进行了研究。因HQS水溶性好，与Pd(II)生成的螯合物比其它金属离子稳定，以甲醇—水为流动相，在ODS柱上，除Pd(II)-HQS螯合物外，其它金属离子不产生色谱峰，4.7min时，Pd(II)-HQS螯合物出峰，检测波长395nm，选择性很好，测定下限为1.4ng/ml，进样20μl，绝对检出限28pg，灵敏度超过同类衍生试剂，用于矿样分析，结果很好。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂：①LC-10型高效液相色谱仪（日本分析工业公司）配有UV-Vis 3702检测器和Chromatorcorder(II)数据处理系统，②UV-3000型分光光度计（日本岛津），③ODS色谱柱，④雷磁25型酸度计（上海分析仪器厂），⑤甲醇(A.R.)，⑥8-羟基喹啉-5-磺酸(HQS)，0.05%水溶液，⑦Pd(II)标准溶液：用王水溶解光谱纯钯配成，贮备液0.1mg/ml，操作液10μg/ml和1μg/ml，⑧流动相：含10m mol/L pH5.6的乙酸—乙酸钠缓冲溶液的甲醇—水(38:62, v/v)溶液，5号砂芯漏斗过滤，然后超声脱气15min。其余试剂均为分析纯，二次蒸馏水。

2.2 Pd(II)-HQS螯合物衍生方法：吸取10μg Pd(II)于25ml容量瓶中，加入pH5.6的乙酸—乙酸钠缓冲溶液5ml，0.05%的HQS 4ml，100℃水浴中加热10min，冷却，用水稀释至刻度，进行色谱分析。

2.3 色谱方法：色谱柱先用流动相平衡30min，检测波长定在395nm，灵敏度设在0.02AUFS，流动相流速为1.0ml/min，进样20μl 由色谱峰面积(A)确定金属离子浓度。

3 结果与讨论

3.1 检测波长：在弱酸介质中加热，Pd(II)与HQS生成稳定的螯合物，其吸收峰为395nm， $\epsilon_{395} = 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，本文选择色谱检测波长395nm。

3.2 柱前螯合物衍生条件：实验发现，在100℃沸水浴中加热Pd(II)-HQS 5 min，pH 4.5~6.5，螯合完全。选择pH5.6为螯合物衍生适宜pH，0.05%HQS用量4ml，Pd(II)-HQS螯合物色谱峰面积恒定。制成的螯合物至少稳定48 h。

3.3 Pd(II)-HQS螯合物的色谱条件及行为：通过实验，比较了乙腈—水，丙酮—水和甲醇—水体系，发现甲醇—水体系最好，图1是流动相中甲醇含量对Pd(II)-HQS螯合物保留值的影响，随流动相中甲醇含量增加，保留值迅速减少，甲醇含量太大时，螯合物色谱峰与进样峰重叠，太少时，螯合物保留时间长，峰形宽，灵敏度降低，甲醇与水比例在36:68至40:60时，螯合物峰形尖锐对称，保留时间4.7min，本文选择38:62的甲醇—水为最佳比例。

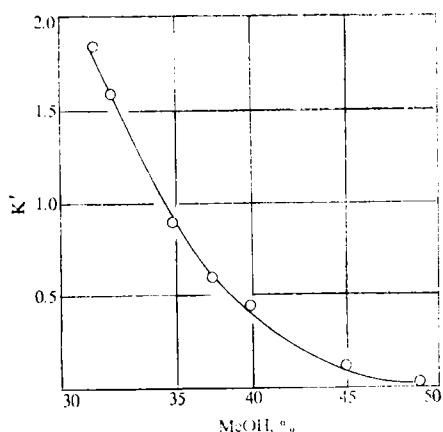


图 1 甲醇含量的影响
 Fig. 1 Influence of the content of alcohol
 (流动相: 含10m mol/L pH5.6乙酸—乙酸钠缓冲溶液
 不同比例甲醇—水溶液; ODS色谱柱)

实验表明, 当流动相pH值在4.0~6.5, 对螯合物保留值有一定影响(图2), 选pH5.6为最佳酸度。缓冲溶液浓度对螯合物保留影响较小, 为保持足够的pH缓冲能力, 采用10m mol/L pH5.6乙酸—乙酸钠缓冲溶液。实验表明, 流动相流速1.0ml/min最好。

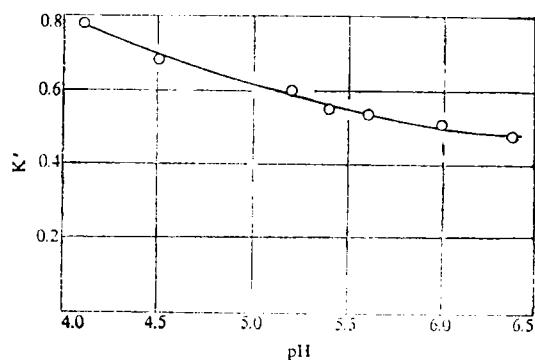


图 2 pH 的影响
 Fig. 2 Influence of pH
 (流动相: 含不同 pH 的乙酸—乙酸钠缓冲溶
 液的甲醇—水(38:62, v/v) 溶液)

关于对离子试剂四丁基溴化铵的影响研究发现, 流动相中无对离子试剂存在, 只有Pd(II)-HQS螯合物出峰; 有对离子试剂存在, Fe(II)、Co(II)、Al(II)、Pd(II)的HQS螯合物出峰。为选择性地定量测定Pd(II), 流动相中不加四丁基溴化铵。最后确定流动相为含有10m mol/L pH5.6的乙酸—乙酸钠缓冲溶液的甲醇—水(38:62, v/v)溶液。体系简单、测定快速, 易于反相色谱测定微量Pd。

3.4 色谱图及重现性: 分离钯螯合物的色谱图见图3。多次实验表明, Pd(II)-HQS螯合物保留时间和峰面积都有很好的重现性。

3.5 共存离子的影响: 取2 μ g Pd(II)于25mL体积中, 在最佳色谱条件下, 试验了常见元素的干扰情况, 发现500倍的Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II), 150倍的Cu(II)、Rh(II)、Ru(II)、Os(VI), 100倍的Ir(IV)、Pt(II)、Pt(IV)、Hg(II)、Cd(II)、Pb(IV)、Zn(II)、Pb(II)、In(III)、Ga(III)、Al(III)、Mo(VI)、Mn(II)、W(VI)等多种元素不干扰测定, 上述金属离子的干扰允许量均未做到最大限量, 表明本法具有很高的选择性。

3.6 工作曲线: 按实验方法绘制Pd(II)的工作曲线, 回归方程为 $C_{Pd(II)} = 1.41 \times 10^{-5} A + 6.5 \times 10^{-7} (\mu\text{g/mL})$, $r = 0.9996$, 当信噪比(SNR)为3时, 以工作曲线上查得Pd(II)的检出下限为1.4ng/mL, 这样20 μ L, 绝对检出限28pg, 灵敏度超过同类衍生试剂。

3.7 样品分析: 称取2.0000g 硫化镍矿样品, 用10~20mL王水溶解后, 加热至近干, 加

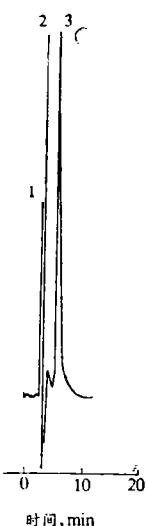


图 3 色谱图

Fig. 3 Chromatographic curves

(流动相：含有10m mol/L pH5.6的乙酸—乙酸钠缓冲溶液的甲醇—水(38:62v/v)溶液；ODS柱；检测波长，395nm；流速1.0ml/min；进样20μl；检测灵敏度0.02AUFS；Pd(II)：10μg/25ml；1.进样峰；2.HQS；3.Pd)

10ml HCl以驱赶HNO₃，加入10% NaCl 10滴，继续加热近干，稍冷，加少量水，过滤，残渣用0.5ml/L HCl洗6～8次，滤液及洗涤液收集到50ml容量瓶中，用水稀释到刻度。取样液5.0ml于25ml容量瓶中，加入饱和草酸溶液1ml，以防止Fe(II)水解，再按实验部分制备Pd(I)—HQS螯合物和进行色谱分离测定。分析结果见下表。

	参考标准值, g/t	本法测定值	平均值
硫化镍矿*	7.52	7.60; 7.53; 7.56; 7.41; 7.63	7.54

* 昆明贵金属研究所提供样品及数据

参 考 文 献

- 1 Watanabe E., Nakajima H., Ebina T., Hoshino H., Yotsuyanagi T., Bunseki Kagaku, 1983, 32, 469
- 2 Basova E.M., Bol'shova T.A., Ivanov V.M., Morozova N.B., Zh. Anal. Khim., 1989, 44(4), 680
- 3 Yuan Youxian, Wang Yuejin, Talanta, 1989, 36(7), 777
- 4 刘绮萍、王园朝、刘锦春、程介克, 分析化学, 1992, 20(9), 1088
- 5 Liu Qiping, Zhang Huashan, Cheng Jieke, Talanta, 1991, 38(6), 669
- 6 Wenclawiak B., Bichamann F., Bunseki Kagaku, 1984, 33, 1267
- 7 Mueller B.J., Lovett R.J., Anal. Chem., 1987, 59, 1405
- 8 Gurira R.C., Carry P.W., J. Chrom. Sci., 1982, 20, 461
- 9 Xu Xuejun, Zhang Huashan, Cheng Jieke, Anal. Chem., 1991, 63(2), 2529