

黄原酸盐的高效液相色谱分离和测定研究^①

周春山^②巴尔 A^③施威特 G^③

(中南工业大学)

(德国克劳斯塔尔工业大学)

摘 要

文内提出了三种用于黄原酸盐混合物分离和测定的高效液相色谱方法,对黄原酸盐的色谱行为、各种方法的特点及应用范围进行了较详细的讨论;还提出了一个从黄原酸盐混合物复杂的色谱峰测定单个黄原酸盐的计算方法。各黄原酸盐的最低检测极限为0.15~2.0ng。

关键词: 黄原酸盐, 双黄原酸, 捕收剂, 液相色谱

1 前言

黄原酸盐属于烷氧基二硫代甲酸盐类化合物,在选矿界俗称“黄药”,通常由二硫化碳同相应烷氧基钠(钾)溶液反应制备^[1]。从1925年由Keller^[2]引入矿物浮选以来,已经广泛应用于硫化矿的浮选^[3]。近年来,又在化纤、杀虫剂、机油添加剂、防火剂和防腐剂等生产领域获得了成功的应用^[4]。

由于黄原酸盐对选矿及上述工业的重要作用,从混合物中分离和测定黄原酸盐便具有重要意义。然而,适应这种需要而被研究过的各种分析方法,包括重量法^[5]、容量法^[6,7]、电导法^[8]、电位法^[9]、极谱法^[10]和分光光度法^[11]等,都只针对二硫代甲酸根官能团而没有考虑烷基部分的差别。因此,只适于黄原酸盐总量的测定,而不适于对混合物中单个黄原酸盐成分的鉴定和测定。本世纪七十年代中期,Hasty^[12,13]率先将高效液相色谱法引入黄原酸盐的测定,其实质为先将黄原酸盐氧化成双黄原酸,然后注入色谱系统进行测定。该法虽能鉴别带不同烷基链的黄原酸盐;但双黄原酸盐

的制备却很复杂,以致很难找到一个实际可行的定量计算方法。此外双黄原酸的低溶解度以及将过量氧化剂引入色谱柱所造成的柱寿命缩短,也进一步限制了这种方法的推广应用。

本文提出三种适于鉴定和测定黄原酸盐混合物中单个黄原酸盐的高效液相色谱方法:a.柱前氧化反相色谱法;b.柱前络合反相色谱法;c.柱前氧化正相(吸附)色谱法。它们都属于柱前衍生,其中有的方法是在我们以前工作的基础上进一步完善和扩大应用研究后形成的^[14]。

2 实验

2.1 试剂和仪器

黄原酸盐标准由工业品级按文献^[15]所述方法提纯制备,其他化学试剂均为分析纯试剂。所用色谱移动相溶液,如甲醇和正己烷,为色谱级,使用前经脱气处理。

主要仪器包括高压泵 Series 400,紫外光检测器 LC-85B,积分仪 LC-100 Laboratory,均由Perkin-Elmer制造。方法a、b所

①于1990年11月3日收到

②博士;③教授

用色谱柱为 HS-5, C18(5 μm), 4.6 $\times$ 150mm (Perkin-Elmer); 方法 C 则用 LiChrosorb-Diol(5 μm), 4.6 $\times$ 250mm (Merck 公司)。

2.2 分析程序

方法 a: 先将黄原酸盐溶于水, 用含 0.010mol/l 碘的 KI 溶液(含 0.20mol/l KI)氧化样品。再将所生成的双黄原酸用正己烷萃取; 取 6 μl 萃取液注入色谱系统(固定相 RP18), 用甲醇-水(90:10)溶液为移动相, 借助紫外分光光度计在 240nm 检测、作色谱图。

方法 b: 将黄原酸盐溶于甲醇-水(80:20)混合溶液中, 加入适量氯化亚铜固体粉末, 充分搅拌至 Cu(I)-黄原酸盐络合反应完全。溶液经 0.45 μm 微孔滤纸过滤, 然后取 6 μl 样品注入色谱体系(固定相为 RP18), 用含 0.1% 盐酸羟胺的甲醇-水(90:10)溶液为移动相, 用紫外分光光度计在 301nm 检测、作色谱图。

方法 c: 用正己烷为移动相, 采用 LiChrosorb-Diol 色谱柱制取色谱图。样品柱前处理方法同方法 a。

使其电荷部分屏蔽, 极性减弱, 疏水性增强。这样, 这些分子在常见固定相如 RP18 及 Diol 上就有适中的吸附力。同时, 由于分子基团和分子间碳原子数差别增大而有利于色谱分离。

方法 a 采用碘氧化法, 所得双黄原酸用正己烷萃入有机相, 较好地解决了双黄原酸的溶解度问题。采用甲醇-水溶液为移动相, 使色谱峰既保持较高的灵敏度, 又具有较好的分辨能力, 见图 1。

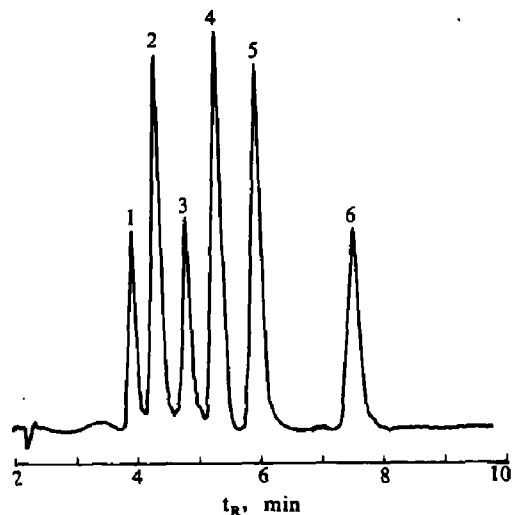


图 1 黄原酸盐混合物色谱图 (方法 a)

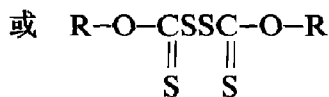
测定条件: 波长 240nm; 色谱柱 RP18, 150 $\times$ 4.6mm (5 μm); 移动相, 甲醇-水 (90:10); 流速 1.0ml/min. 氧化前各黄原酸盐浓度 ($\times 10^{-5}\text{mol/l}$): Na-Etx (乙基黄原酸钠) 0.60, Na-Ipx (异丙基黄原酸钠) 0.70, K-Ibx (异丁基黄原酸钾) 0.80。各色谱峰所代表的化合物为, 1—(Etx) $_2$; 2—Etx-Ipx; 3—(Ipx) $_2$; 4—Etx-Ipx; 5—Ipx-Ibx; 6—(Ibx) $_2$

因为黄原酸根易与亲硫元素, 如重金属离子(特别是 Cu^{2+})形成很稳定的络合物, 在用方法 a 测定重金属矿石浮选溶液时, 既生成双黄原酸, 又生成金属络合物, 使色谱峰更加复杂和不能进行分离、测定。鉴于这种情况, 我们决定改用 Cu(I)-黄原酸络合物法(方法 b)。它在衍生反应后, 只生成 Cu(I)-黄原酸络合物。图 2 便是三种黄原酸盐与 Cu(I)所成 6 种络合物的色谱图。比较图 1 图 2, 可见方法 b

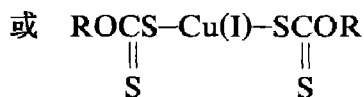
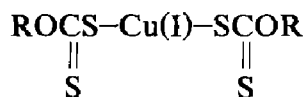
3 结果和讨论

3.1 柱前衍生和色谱体系的选择

由于黄原酸根有较强的极性, 在高效液相色谱系统中的吸附和分离都有一定的困难。故采用柱前衍生, 分别将其氧化为双黄原酸(方法 a、c)



和制成金属络合物(方法 b)



具有稍短的保留时间,但仍能保持较好的分辨率。

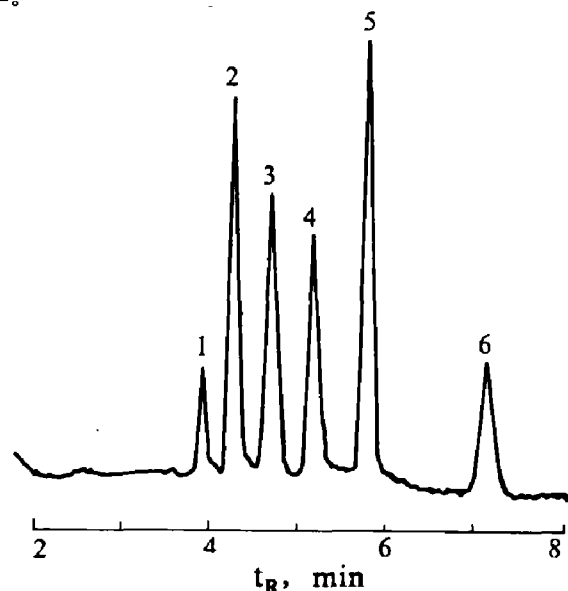


图2 黄原酸盐混合物色谱图 (方法 b)

测定条件: 波长 301nm, 其余同图 1。络合前各黄原酸盐浓度 ($\times 10^{-5} \text{ mol/l}$): Na-Etx 0.50, Na-Ipx 0.70, K-Ibx 0.60。各色谱峰所代表的化合物: 1—(Etx) $_2$ Cu; 2—Etx-Cu-Ipx; 3—(Ipx) $_2$ Cu; 4—Etx-Cu-Ibx; 5—Ipx-Cu-Ibx; 6—(Ibx) $_2$ Cu

方法 a、b 一般可达 2ng 以上的检测极限,但在浮选吸附机理研究及环境保护分析中,却希望有更低的检测极限;同时,烷基碳原子数大于 6 的黄原酸盐在上述两种体系中的

保留时间往往在 30min 以上,致使分析周期太长。采用方法 c 的色谱体系,则可以较好地解决这两个问题。图 3 便是用这种方法测得的双黄原酸色谱图。

3.2 色谱特点

上述三种色谱方法分属于反相色谱和正相(吸附)色谱两种类型体系。其中,黄原酸盐衍生物的保留时间有着完全相反的增减顺序,见表 1。该表的反相色谱流动速度为 1.0ml/min,正相色谱为 0.6ml/min。保留时间有差别的原因在于:反相色谱中所使用的固定相 RP18 是非极性的,移动相是极性的。其烷基碳链较短、即极性较强的黄原酸衍生物首先从色谱柱上被淋洗下来,而烷基碳链较长、极性较弱的黄原酸衍生物则在较晚的时候被淋洗下来。正相色谱中的情况则刚好相反,其固定相为极性物质,移动相是非极性溶剂。根据同样的相似相溶原理,烷基碳链较长,即极性较弱的衍生物最先从柱子上被淋洗下来,烷基碳链较短的衍生物则稍后被淋洗下来。

因此,黄原酸衍生物的保留时间 t_R 可以其碳原子数 x 的函数进行描述。亦即可据表 1 的数据,分别得到下列三个线性回归方程及其相应的相关系数 γ_i

表 1 色谱体系和保留时间

衍生物形式	C 原子数	保留时间 t_R , min		
		双黄原酸反相色谱 (方法 a)	Cu (I) 络合物反相色谱 (方法 b)	双黄原酸正相色谱 (方法 c)
Etx-Etx	4	4.00	3.81	7.20
Etx-Ipx	5	4.42	4.16	6.86
Ipx-Ipx	6	4.91	4.60	6.52
Etx-Ibx	6	5.41	5.09	6.62
Ipx-Ibx	7	6.09	5.71	6.31
Ibx-Ibx	8	7.72	7.14	6.14
Amx-Amx	10			6.18
Etx-Ocx	10			6.24
Ipx-Ocx	11			6.00
Ocx-Ocx	16			5.57

* 方法 b 的衍生物形式为 Etx-Cu-Etx, Etx-Cu-Ipx...

Amx 为辛基黄原酸根; 其余各缩写符号的意义同前

$$\begin{aligned} t_{R(a)} &= -0.041 + 0.911x, & r_A &= 0.9595 \\ t_{R(b)} &= 0.159 + 0.821x, & r_B &= 0.9589 \\ t_{R(c)} &= 7.3578 - 0.1197x, & r_C &= 0.9279 \end{aligned} \quad (1)$$

当黄原酸盐混合物被氧化时, 有形成非对称双黄原酸的强烈趋势。因此, 所得到的不只是这些黄原酸各自形成的、碳链对称的色谱峰, 而且伴有交错形成的非对称碳链的色谱峰。如图 1 和图 2 的 2、4、5 峰和图 3 的 2、3、5 峰。将事先分别制得的对称双黄原酸或对称 Cu(I)-黄原酸络合物混合后, 立即注入色谱系统, 最初虽然可以得到如图 4 所示只含对称峰的色谱图, 但放置数小时后则一部分对称衍生物会自动转化为非对称衍生物(如图 1-3)。这是因为短碳链黄原酸根很容易同长碳链

黄原酸根形成非对称双黄原酸或铜络合物, 这些非对称衍生物比短碳链对称衍生物更难溶于水, 因而较稳定。

至于两类衍生物的时间稳定性, 以铜络合物的较好, 双黄原酸的稍差。前者在络合后 90 min, 峰高仅降低约 5%。后者的氧化产物放置 90 min 后, 峰高降低约 13%。因此, 只要在反应后相对短的时间内进行测定, 灵敏度并无明显降低。

3.3 分析结果计算

无论是借助双黄原酸或金属络化物, 都因形成不对称化合物而使色谱图变得很复杂。同时, 在同一混合物测定中, 各色谱峰高(或面积)也因测定的条件变化而变化。在这种情况下, 只根据对称化合物或非对称化合物来计算分析结果显然是不准确的。

因此本文提出一个加权相加的校准测量和

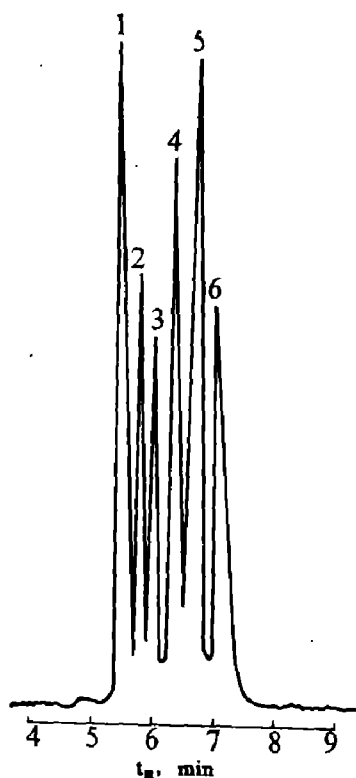


图 3 黄原酸盐混合物色谱图 (方法 c)

测定条件: 色谱柱 LiChsorb-Diol, $250 \times 4.6 \text{ mm} (5 \mu\text{m})$; 移动相, 正己烷; 0.6 ml/min , 波长 254 nm 。各黄原酸盐的浓度 ($\times 10^{-5} \text{ mol/l}$): K-Ocx(辛基黄原酸钾), 0.3; Na-Ipx, 0.30; Na-Etx, 0.30。各色谱峰表示的化合物: 1—(Ocx)₂; 2—Ipx-Ocx; 3—Etx-Ocx; 4—(Ipx)₂; 5—Etx-Ipx; 6—(Etx)₂

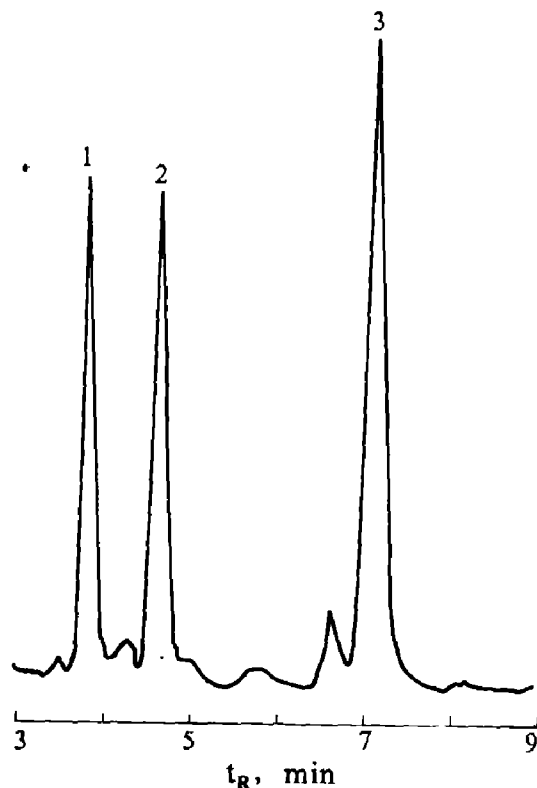


图 4 对称双黄原酸色谱图

测定方法及条件同图 1。各黄原酸盐浓度 ($\times 10^{-5} \text{ mol/l}$): Na-Etx 0.40, Na-Ipx 0.4, K-Ibx 0.50。各色谱峰表示的化合物: 1—(Etx)₂; 2—(Ipx)₂; 3—(Ibx)₂

为了证实上述方法的可靠性, 采用人工合成样品及数理统计进行检验。结果列于表 3, 一致性用 F-检验, 显著水平 α 取 0.10, F_{a-b} 、 F_{b-c} 和 F_{a-c} 表示由实验结果算得的方法 a、b 间, b、c 间及 a、c 间的 F 值。系统误差也用 F-检验, Q_G/f_G 表示分组 (方法) 因素的方差估计值, Q_E/f_E 表示实验效应方差估计值, f_G 和 f_E 为相应的自由度。由表可见, 实验所得的 F 值均小于相应的临界 F 值, 故可认为三种方法对于黄原酸盐的测定具有一致性, 各法之间也不存在系统误差。

这些方法是为浮选过程的吸附机理及选矿工艺优化研究而建立的, 已用实际浮选溶液进行了考察。图 5、6、7 分别为硫化铜矿浮选后溶液借助方法 b、铅锌矿浮选后溶液借助方法 a、及铅锌矿浮选后溶液借助方法 c 所得的色谱图。部分实验结果见表 4。这些色谱图和实验数据表明, 三种方法均适于黄原酸盐的实际分离和测定, 而且一致性很好。

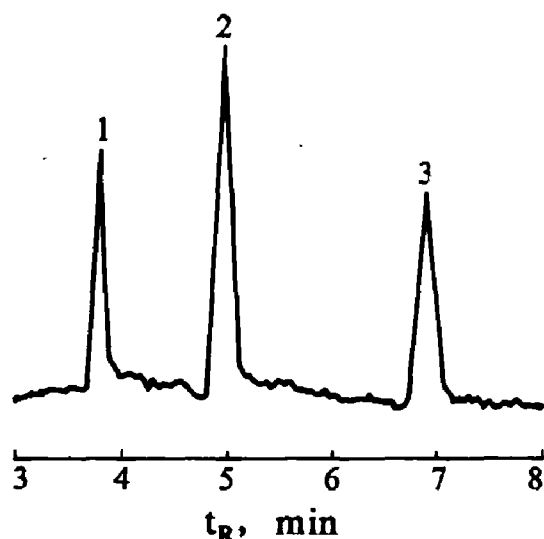


图 5 硫化铜矿浮选液中乙黄原酸钠和异丁黄原酸钾的测定

测定方法及条件: 同图 1. 黄原酸盐浓度 ($\times 10^{-5} \text{ mol/l}$): Na-Etx, 0.12; K-Ibx, 0.15; 1—(Etx) $_2$; 2—Etx-Ibx; 3—(Ibx) $_2$

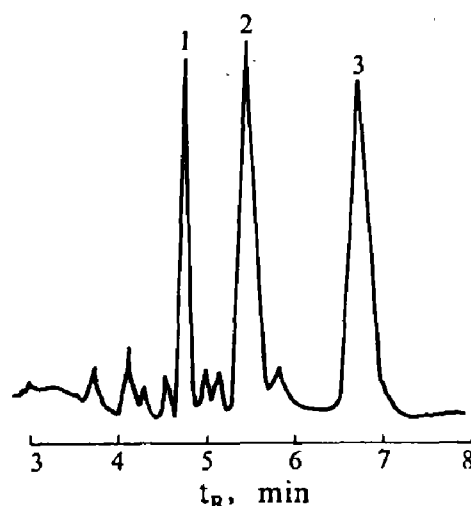


图 6 铅锌硫化矿浮选液中异丙黄原酸钠和异丁黄原酸钾的测定

测定方法及条件: 同图 1. 黄原酸盐浓度 ($\times 10^{-5} \text{ mol/l}$): Na-Ipx, 0.21; K-Ibx, 0.25; 1—(Ipx) $_2$; 2—Ipx-Ibx; 3—(Ibx) $_2$



图 7 铅锌硫化矿浮选液中乙黄原酸钠和戊黄原酸钾的测定

测定方法及条件: 同图 3. 测定结果: Na-Etx $0.23 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$; K-Amx $0.39 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 1—(Etx) $_2$; 2—Etx-Amx; 3—(Amx) $_2$

表4 矿物浮选溶液中的黄原酸盐测定结果

样 品		硫化铜矿浮选液						铅锌硫化物浮选液					
测定成份		Na-Etx			K-Amx			Na-Etx			K-Ibx		
方 法		a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
测定结果 ($\times 10^{-5} \text{mol/l}$)		1.21	1.17	1.23	0.83	0.81	0.85	1.53	1.51	1.54	1.48	1.49	1.50
		1.18	1.17	1.21	0.80	0.87	0.84	1.50	1.49	1.55	1.50	1.53	1.54
		1.24	1.19	1.25	0.79	0.78	0.84	1.51	1.49	1.51	1.54	1.50	1.53
		1.05	1.03	1.00	0.51	0.50	0.51	1.23	1.20	1.18	1.20	1.18	1.23
		1.01	1.03	1.04	0.49	0.48	0.49	1.19	1.23	1.24	1.21	1.21	1.24
		1.02	1.01	1.00	0.53	0.49	0.53	1.18	1.21	1.25	1.25	1.21	1.22
		0.64	0.61	0.60	0.33	0.31	0.34	0.74	0.72	0.71	0.71	0.74	0.70
		0.59	0.63	0.64	0.31	0.30	0.31	0.71	0.73	0.75	0.68	0.71	0.75
		0.61	0.57	0.61	0.33	0.34	0.30	0.69	0.71	0.70	0.75	0.69	0.71
		0.31	0.30	0.31	0.14	0.14	0.14	0.41	0.45	0.41	0.38	0.37	0.39
		0.29	0.31	0.28	0.15	0.15	0.14	0.39	0.40	0.37	0.35	0.37	0.41
		0.28	0.29	0.28	0.15	0.14	0.13	0.40	0.38	0.37	0.34	0.35	0.37

参 考 文 献

- Schubert H. Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, 2nd edn. Leipzig: VFB Deutscher Verlag, 1977, 215-216
- Keller C H. US Patent 1.544.216, (1925)
- 胡为柏等. 浮选. 北京: 冶金工业出版社, 1983, 35
- Rao S R. *et al.* Soc. Mining Engineers. Sept. 1963, 243
- Majumdar K K. Sci. and. Res. 1952, 11B: 260
- Verma K K. *et al.* Fresenius Z. Anal. Chem. 1975, 274: 126
- Srivasta A. J. Indian Chem Soc, 1975, 53: 214
- Oktawiec M. Chem. Abstr. 1966, 65: 1836
- Maurice M. J. Anal. Chim. Acta.. 1956, 14: 583
- Bond A M. *et al.* Anal. Chim. Acta.. 1976, 84: 37
- Winter G. Inorg. Nucl. Chem. Lett.. 1975, 11: 113
- Hasty R A. Analyst, 1976, 101: 828
- Hasty R A. Analyst, 1977, 102: 519
- Zhou C. Dissertation. TU Clausthal, 1989
- 北京矿冶研究总院, 有机浮选药剂分析. 北京: 冶金工业出版社, 1987, 87