

尿样中草酸根的离子色谱分析研究

裘一珠¹,张培敏²,张佑球²

(1.浙江金甬腈纶有限公司,浙江 宁波 315200;2.浙江大学西溪校区化学系,浙江 杭州 310028)

摘要:建立了离子色谱分析测定尿样中草酸根的方法.该方法具有灵敏度高、选择性好、简捷等优点.草酸根在流速为1.5 ml/min,浓度为1 mmol/L的 Na_2CO_3 溶液淋洗液中通过Dionex AS4A-SC分离柱后得到很好的检测,检测限为0.003 $\mu\text{g/ml}$,峰高、峰面积的变异系数分别为0.15%和0.91%.线性范围在2~100 $\mu\text{g/ml}$,峰面积的线性回归系数为0.9996,回收率为102.0%左右.用该法对人体尿样进行分析测定时取得了满意的结果.

关键词:草酸根;离子色谱;电导检测

中图分类号:0657.7

文献标识码:A

文章编号:1008-7680(2002)02-0005-03

人体尿液中草酸根的含量由于能够指示尿结石,因此,检测人体尿样中的草酸根含量具有现实意义^[1].

对尿样中草酸根的检测,前人已经做了较多的工作,主要用电渗析和电泳联用^[2]、萃取光度法^[3]、催化荧光测定法^[4]、高效液相色谱法^[5,6]等进行测定.用无水氯化钙沉淀尿液中草酸,所得沉淀用 $\text{pH}=6.86$ 的磷酸缓冲溶液洗涤,并溶于 HCl 中.为保护色谱柱,需加入一定 NH_3 ,调 $\text{pH}=2$,离心分离,取上层清液,再用 ^{14}C 草酸测回收率为82%~95%;取上层清液注入液相色谱柱分析测定,色谱溶剂为 $\text{pH}=2$ 的磷酸缓冲溶液,流速为2 ml/min,35 s后出现草酸峰,检测波长为211 nm^[5].本文通过对常规阴离子与草酸根的分离子检测,建立了离子色谱分离-电导检测草酸根的分析方法.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器:Dionex DX-100离子色谱仪配电导检测器;

试剂:分析纯的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 SO_4^{2-} ,碳酸钠为分析纯试剂.

1.2 实验条件

Dionex AS4A-SC (4 mm)分离柱,抑制器电流为50 mA;

淋洗液:1.0 mmol/L的 Na_2CO_3 溶液;流速:1.5 ml/min;进样量:50 μl .

1.3 实验方法

将人体尿样放在离心机里离心,取上层清液,然后经0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液作为样品溶

收稿日期:2002-03-04

作者简介:裘一珠(1963-),女,浙江宁波人,浙江金甬腈纶有限公司工程师,从事质检工作.

液直接进离子色谱仪进行检测。

2 结果与讨论

离子保留时间顺序为 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} ，而草酸根的保留时间与 SO_4^{2-} 相近，所以我们只考虑 $C_2O_4^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 之间的分辨率。

2.1 分离条件的优化

为了使草酸根与常规阴离子能够较好的分离，我们对离子色谱分离柱进行了优化。常规阴离子的标准样品的分离情况见表 1。

表 1 不同分离柱与保留时间、分辨率的关系

分离柱	SO_4^{2-} 保留时间(min)	$C_2O_4^{2-}$ 保留时间(min)	分辨率 R
Dionex AS4A-SC 分离柱	8.287	10.670	1.9587
YSA8 型分离柱	18.603	22.270	1.5322
Allsep A-2 Anion (7u) 分离柱	6.553	7.720	0.9078

从表 1 可得，DionexAS4A-SC 的分离柱对草酸根离子和硫酸根离子的分离最好，而且保留时间比较短，因此选用了 Dionex 公司的 AS4A-SC 分离柱对草酸根进行检测分析。

2.2 流动相 Na_2CO_3 溶液浓度的优化

在使用 AS4A-SC 分离柱时，不同淋洗液浓度对草酸根与硫酸根离子的分辨率和保留时间的关系见表 2。

表 2 Na_2CO_3 溶液浓度与保留时间、分辨率的关系

Na_2CO_3 浓度 (mmol/L)	$C_2O_4^{2-}$ 保留时间 (min)	SO_4^{2-} 保留时间 (min)	分辨率 R
1	10.670	8.287	1.9587
2	4.987	3.987	1.3957
3	5.003	5.803	1.1057
4	5.420	6.420	0.9537

从实验结果分析， Na_2CO_3 溶液浓度为 1.0 mmol/L 时的保留时间不是很大，且与硫酸根离子的分辨率较高，符合分离要求，故淋洗液中 Na_2CO_3 溶液浓度为 1.0 mmol/L 较为适宜。故选择此淋洗液对草酸根进行测定。

2.3 重现性、检测下限

对草酸根试样连续进样 11 次，考察其检测重现性，峰高和峰面积的变异系数分别为 0.15% 和 0.91%，重现性很好。 $C_2O_4^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 样品色谱图见图 1。

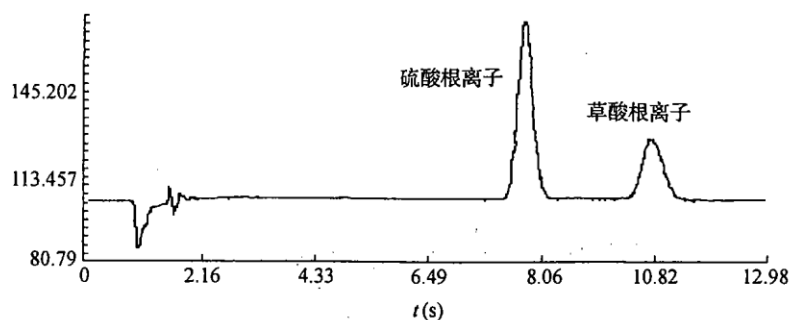
在测定条件下， $S/N = 3.0$ 时， $C_2O_4^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 的电导检测下限为 0.003 $\mu g/ml$ 。

2.4 线性关系

在测定条件下，对浓度为 2 - 100 $\mu g/ml$ 的草酸根，其峰面积的线性相关系数为 0.9996，线性很好。

2.5 干扰

对于 $pK_a > 7$ 的不电离或弱电离物质，由于它们几乎没有电导值，不会干扰测定。而常规的无机阴离子在该分析中能与草酸根较好的分离。对常规阴离子最大不干扰浓度进行测定，结果见表 3。在相当大的浓度范围内，除了一定浓度的硫酸根对 $C_2O_4^{2-}$ 有影响外，其余常规阴离子对 $C_2O_4^{2-}$ 的测定几乎没有影响。

图1 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 标准样品色谱图(5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)表3 常规阴离子对 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 测定的最大不干扰浓度

阴离子	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	柠檬酸 $^-$
最大不干扰浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)	> 10000	> 10000	> 10000	> 10000	1000	100	> 10000	> 10000

2.6 回收率实验

将人体尿样过滤,稀释 50 倍,测其 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的含量.然后在同样的条件下加入 2.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准样品,测其回收率.回收率在 101.1% ~ 102.7% 左右,结果见表 4,尿样样品色谱见图 2.

表4 回收率实验($n = 5$)

试样编号 Sample	尿样样品中 草酸根含量 $\mu\text{g}/\text{ml}$	每次加入标量 Standard added $\mu\text{g}/\text{ml}$	尿样加标实测值和尿样 样品中实际含量之差 $\mu\text{g}/\text{ml}$	回收率 (峰面积)/%
1	6.193	2.50	2.532	101.3
2	6.189	2.50	2.528	101.1
3	6.224	2.50	2.563	102.5
4	6.221	2.50	2.560	102.4
5	6.228	2.50	2.567	102.7

3 结 论

从以上结果可以知道,采用 Dionex AS4A-SC 分离柱在 DX-100 离子色谱仪能够快速、方便地对 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 进行测定.该方法具有灵敏度高、选择性好、简捷等优点,可用于实际样品的测定.

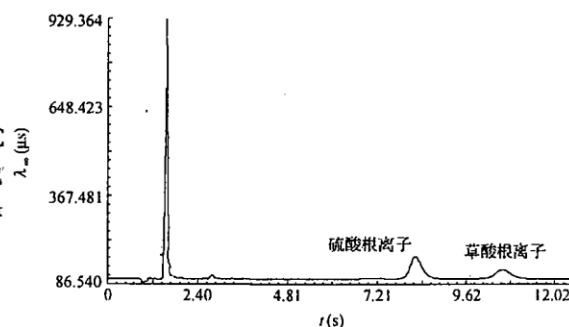


图2 尿样色谱图

参考文献:

- [1] 章思规.实用精细化学品手册(有机卷)[M].北京:化学工业出版社,1996.
- [2] Fu C C, Wang L X, Fang Y Z. Determination of oxalic in urine by co-electroosmotic capillary electrophoresis with amperometric detection[J]. Talanta, 1999, 50(5): 953 - 958.
- [3] 沈友.碘-四氯化碳萃取光度法间接测定痕量草酸根[J].光谱学与光谱分析, 1998, 18(6): 756 - 758.
- [4] 冯素玲,李彬,樊静,等.食品及生物样品中痕量草酸的荧光动力学测定[J].分析化学, 1997, 25(11): 1274 - 1277.
- [5] Ierwekh J E, Deake E, Gregory J, et al. Assay of urinary oxalate: six methodologies compared[J]. Clin Chem. 1983, 11: 1977 - 1980.
- [6] Gu G, Lin C K. Separation of anionic and cationic compounds of biomedical interest by high-performance liquid chromatography on porous graphitic carbon[J]. J. Chromatogr, 1990, 515: 183 - 192.

(下转第 12 页)

(上接第 7 页)

Determination of oxalate in urine with ion chromatography

QIU Yi-zhu¹, ZHANG Pei-min², ZHANG You-qiu²

(1. Zhejiang Jinyong Acrylic Fibre Co. Ltd., Ningbo 315200, China;

2. Chemical Department, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: An ion chromatography system for the determination of oxalate in urine was described. Oxalate is separated by Ionpac AS₄SC column with eluent 1 mmol/L Na₂CO₃ at flow of 1.5 ml/min. The detection limit was 0.003 µg/ml (S/N = 3.0) and The correlation coefficient of oxalate is 0.9996. The relative standard deviation are 0.15% for retention time and 0.91% for area, Common inorganic ion and organic acids did not interfere. The recovery was 102.0% for area. The method was simple, rapid, reliable and inexpensive.

Key words: oxalate; ion chromatography; suppressed conductivity detection