

新型离子液体预富集-石墨炉原子吸收法测定透析液中超痕量铅

单海霞, 李在均*

江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122

摘要 设计合成了新型室温离子液体—1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸, 并用于透析液中超痕量铅的预富集。从双硫脲作为螯合剂使透析液(1 000 mL或更大体积)中存在的铅(II)形成中性的铅-双硫脲配合物, 摒弃传统的有机萃取剂—四氯化碳, 代以1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸为绿色萃取剂来萃取铅配合物。收集含有配合物的下层离子液体相, 加入硝酸分解铅配合物从而使铅(II)进入水相, 其水溶液中的铅含量直接用石墨炉原子吸收法测定。实验表明此富集体系明显优于传统有机溶剂四氯化碳和经典离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸萃取体, 铅的一次萃取率和富集倍数分别在99%和200以上。预富集结合石墨炉原子吸收法应用于透析液中超痕量铅的测定, 结果令人满意。

关键词 室温离子液体; 1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸; 铅; 透析液; 石墨炉原子吸收法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)01-0214-04

引言

透析液在生产、包装、运输及贮藏过程中都可能受到铅的污染, 铅的浓度过高将导致病人健康损伤, 甚至中毒。因此, 监控透析液中铅含量对确保其安全性至关重要。但因透析液中铅浓度很低, 与之共存的无机盐浓度却非常高, 常规分析方法包括石墨炉原子吸收光谱法^[1]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[2]、质谱^[3]和光度法^[4, 5]都难以直接测定。为了提高分析方法的灵敏度和选择性, 各种铅的分离与富集技术被广泛研究和应用, 其中以液/液萃取最为实用^[6, 7]。近年来, 室温离子液体获得极快地发展。由于离子液体在通常情况下没有可检测到的蒸汽压, 可替代易挥发的有机溶液应用于液/液萃取, 文献中一种经典的室温离子液体—1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸已用于金属离子和有机物的萃取^[8]。然而, 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐水溶性较大, 用于溶剂萃取时富集倍数不高。尽管增加咪唑氮原子相连接烷基碳链长度可有效地降低离子液体在水中的溶解度, 但离子液体饱和溶液的表面张力将随碳原子数目的增加而大幅度下降, 使萃取过程中相分离更加困难。为了克服以上不足, 我们成功设计、合成了一种新的室温离子液体—1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸(图1所示)。经研究发现新的离子液体用于透析液中超痕量铅预富集, 具有高效、快速和环保等显著特点, 是一种较为理想的绿色工业溶剂。

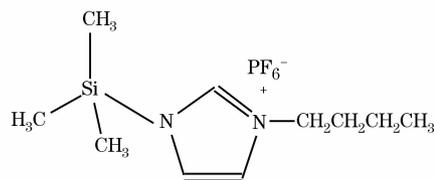


Fig. 1 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Perkin-Elmer 703 型石墨炉原子吸收分光光度计(美国, PE公司), 包括 AS-800 自动进样器及铅空心阴极灯, 氘灯校正背景。仪器工作条件: 波长: 283.3 nm; 灯电流: 10 mA; 光谱带宽: 0.17 nm; 氩气压力: 3.5 MPa, 进样量: 10 μ L, 其他条件列于表1。K-10T 型表面张力仪(德国, Kruss GmbH公司)。

铅标准溶液: 购于国家标准物质研究中心(1.0 mg \cdot mL⁻¹ 铅), 使用时以 0.2% 硝酸溶液逐级稀释成 10.0 μ g \cdot mL⁻¹ 铅的工作液。0.01% 双硫脲-丙酮溶液: 准确称量 0.1 g 固体双硫脲, 将其溶于 1 000 mL 丙酮溶液中, 储存于棕色瓶中备用。20% 盐酸羟胺溶液: 准确称量 20 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水中。实验所用试剂均为优级或分析纯, 所用水均为超纯水(购于中国华晶电子集团公司)。

收稿日期: 2006-09-16, 修订日期: 2006-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20571033, 20676052)和石家庄市科技攻关项目(05150142A)资助

作者简介: 单海霞, 女, 1982年生, 江南大学化学与材料工程学院在读硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: zaijunli@263.net

Table 1 Furnace program

| Step | Temperature/°C | Time/s | Flow/(L·min ⁻¹) |
|------|----------------|--------|-----------------------------|
| 1 | 60 | 10.0 | 3.0 |
| 2 | 85 | 15.0 | 3.0 |
| 3 | 100 | 15.0 | 3.0 |
| 4 | 100 | 5.0 | 3.0 |
| 5 | 500 | 10.0 | 3.0 |
| 6 | 500 | 5.0 | 3.0 |
| 7 | 750 | 5.0 | 3.0 |
| 8 | 750 | 3.0 | 3.0 |
| 9 | 750 | 2.0 | 0.0 |
| 10 | 2 100 | 1.2 | 0.0 |
| 11 | 2 100 | 2.0 | 0.0 |
| 12 | 2 600 | 1.0 | 3.0 |

1.2 合成 1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸

在 1 000 mL 三颈烧瓶中, 加入 200 mL 三甲基硅烷咪唑、240 mL 溴代正丁烷和 160 mL 甲苯, 开启电动搅拌器, 缓慢升温至 60 °C 并保温反应 24 h, 然后收集下层粘稠状液体, 用甲苯洗涤数次, 除去未反应原料, 得淡黄色溴化 1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑盐。将 1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑溴化盐转移至 5 000 mL 烧杯中, 加入 1 000 mL 去离子水, 开启电动搅拌器, 分批加入 337 g 六氟磷酸钾, 室温下搅拌 4 h 以上, 弃去上层水相, 用水洗涤离子液体直到溴离子检不出为止(用硝酸银溶液检查残余溴离子), 真空旋转蒸发除去水份得无色透明液体, 总产率为 65%。离子液体的组成和结构被元素分析、红外、质谱和核磁共振证实。

1.3 实验方法

在 2 000 mL 分液漏斗中, 依次加入蒸馏水 1 000 mL, 10 μg 铅标准溶液, 双硫脲-丙酮溶液 5.0 mL, 盐酸羟胺 1.0 mL 和浓氨水 2.0 mL, 摇匀。加入离子液体 5.0 mL, 剧烈摇动 5 min, 静置分层, 取下层离子液体相于 20 mL 离心管中, 加 1.0 mol·L⁻¹ 硝酸溶液 5 mL 于离子液体中反萃铅, 离心分离 3 min(2 500 r·min⁻¹), 收集上层清液用于原子吸收法测定铅。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的憎水性和表面活性

在 1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸中, 由于硅原子及另外 3 个甲基的引入增加了离子液体的憎水性, 实际测得 1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸在水中溶解度为 0.5 g·L⁻¹ (25 °C), 这一数据为经典离子液体—1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸的 1/36。良好的憎水性有利于大体积样品中微量组分的高效富集, 本课题研究中采用 5.0 mL 离子液体萃取 1 000 mL 水样中痕量铅, 其富集倍数达 200。另一方面, 离子液体作为溶剂不同于常用的分子溶剂, 它溶于水的部分分解形成有机阳离子和无机阴离子。由于咪唑阳离子具有季胺盐阳离子表面活性剂的结构, 它的水溶液表面张力越小, 表面活性越大, 萃取过程中相分离就越难。因此, 我们测定了饱和 1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸水溶液的表面张力,

结果为 65.95 N·m⁻¹, 数据显示该溶液表面活性非常低。由此可见, 新的离子液体在憎水性和表面活性方面明显优于经典离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸。

2.2 铅配合物的形成与萃取条件选择

由于离子液体不能萃取铅离子, 只能萃取憎水的有机分子或离子, 双硫脲能与铅等重金属离子发生灵敏的显色反应而被选择作为螯合剂形成中性的铅-双硫脲配合物。在 pH>9 的碱性溶液中铅-双硫脲配合物均能形成, 但在弱碱介质中因双硫脲及铅配合物难溶于水, 反应需要添加大量乙腈等有机溶剂才能完成。然而我们研究发现随着反应体系碱性增加, 试剂及配合物的水溶性明显增大。在氨水或氢氧化钠溶液中, 铅(II)和双硫脲的显色反应室温下立即完成, 形成稳定的红色配合物。为了适应较大体积中铅的富集, 氨水被选择用于控制反应和萃取体系的酸度。在 1 000 mL 的溶液中, 加入 2.0 mL 浓氨水即可达到所需要的酸度而被采用。当铅与双硫脲的显色反应完成后, 在体系中加入离子液体, 铅-双硫脲配合物迅速进入离子液体相, 水相中配合物的特征吸收迅速消失。为了考察萃取对配合物组成的影响, 铅-双硫脲配合物在水相和离子液体相中的紫外-可见吸收光谱分别被研究, 结果发现配合物吸收光谱形状非常相似, 说明萃取不影响配合物组成。此外, 配合物在离子液体中最大吸收峰波长增加了近 20 nm, 这是因离子液体与配合物相互作用所致。

2.3 离子液体用量的影响

除加入不同体积的离子液体外, 其他按实验方法操作, 用原子吸收法测定萃取前后水溶液中铅的浓度, 铅萃取率按如下公式计算: $E(\%) = (c_0 - c_1)/c_0 \times 100$ 。其中 E 为铅萃取率, c_0 和 c_1 分别表示萃取前后水相中铅浓度。结果表明当离子液体用量超过 2.5 mL 时, 铅的一次萃取率在 99% 以上, 并基本保持不变。为了获得高的萃取率, 实验中使用 5 mL 离子液体。

2.4 铅的剥离方法选择

由于铅与双硫脲显色反应是在碱性条件下形成的, 因此, 在离子液体中加入强酸可能导致铅配合物分解, 而使铅离子重新进入水相。基于以上考虑, 我们试验了磷酸、盐酸、硝酸和硫酸用于铅剥离, 结果表明以硝酸最为理想。当加入 1.0 mol·L⁻¹ 硝酸溶液超过 2 mL 时, 铅几乎被完全剥离而进入水相。因此, 本实验中采用加入 5.0 mL 硝酸溶液。

2.5 铅的饱和吸附容量

加入不同量的铅标准溶液, 其他按实验方法显色和萃取, 并测定铅的萃取率。以萃取率为纵坐标铅浓度为横坐标绘制铅量对萃取率影响曲线(见图 2)。从图 2 可以看出当铅量超过 25 μg 时, 萃取率将明显下降, 可知在本实验所确定的萃取体系铅的饱和吸附容量为 25 μg。

2.6 共存组分对铅萃取与测定的影响

在碱性条件下, 钙、镁、钾、钠等常见金属离子不能与双硫脲形成中性化合物, 因而不被萃取进入离子液体。实验表明碱金属和碱土金属元素大量存在基本上不影响铅的萃取率。尽管双硫脲在此条件还能与银、汞、镉等重金属离子反应, 形成稳定的中性配合物而被萃取。当汞和镉的量少于 100 μg 时, 它们不会影响铅的萃取率。此外, 100 mg 以上的

SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- 和 Br^- 不干扰痕量铅的萃取。由于原子吸收法有非常好的选择性, 少量重金属的存在并不影响随后铅的测定结果。

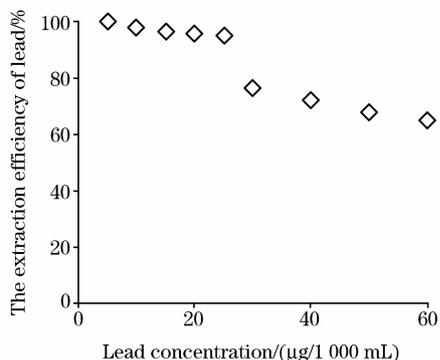


Fig. 2 Effect of amount of lead concentration on the extraction efficiencies

2.7 离子液体的循环利用

我们也研究了离子液体的重复利用。实验表明当铅的萃取与反萃次数小于 5 次时, 离子液体重复使用对铅的萃取率没有明显影响, 但当重复利用次数超过 5 次时, 铅的萃取率将变小, 直至完全丧失。这一事实是因为反萃铅时加入硝酸导致双硫脲结构的破坏, 不能再与铅反应形成稳定的配合物, 多次利用后的离子液体被丧失功效的试剂饱和, 它不能吸附溶液中的铅-双硫脲配合物。因此, 离子液体重复利用次数越多, 铅的萃取率越低。然而, 将使用后的离子液体与等体积的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液混合, 在沸水浴上加热 2 h, 离子液体中所有的试剂都被转移至水相, 离子液体又重新变成无色透明, 它的红外光谱图与使用前一致。可见, 离子液体可循环使用。

2.8 工作曲线的绘制

配制一系列铅标准溶液, 按实验方法显色、萃取与反萃, 在原子吸收光度计上测定吸光度, 以吸光度为纵坐标铅浓度为横坐标绘制工作曲线。从曲线上可知线性范围是 $0 \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅, 回归方程为: $A = 5.4 \times 10^{-3} c (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}) + 0.0005$, 相关系数 $r^2 = 0.9998$ (A 为吸光度, c 为样品中铅

浓度)。另外, 配制 11 个空白样品, 测得方法的检出限为 $1.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅, 萃取富集因数可达 200 倍以上。

2.9 透析液中铅的测定

分别取透析液 1 000 mL, 在酸度计上用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节至近中性, 然后按实验方法操作并测定吸光度, 吸光度代入回归方程计算样品中铅的含量, 重复测定 6 次取平均值, 结果列于表 2。同时, 做相应的标准加入回收实验, 铅的回收率在 $97\% \sim 102\%$, 这一数据显示方法具有较好的准确性。

Table 2 Concentration of lead in dialysis fluids

| Sample | Lead added / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) | Lead found / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) | Recovery/% |
|--------------------|--|--|------------|
| Dialysis fluid I | 0.0 | 22.5 | 102 |
| | 50.0 | 73.4 | |
| Dialysis fluid II | 0.0 | 44.7 | 99 |
| | 50.0 | 94.2 | |
| Dialysis fluid III | 0.0 | 19.8 | 100 |
| | 50.0 | 70.0 | |
| Dialysis fluid IV | 0.0 | 39.7 | 97 |
| | 50.0 | 88.3 | |
| Dialysis fluid V | 0.0 | 29.2 | 102 |
| | 50.0 | 80.3 | |

3 结 论

1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸有好的憎水性和低的表面活性, 可替代传统易挥发的有机溶剂用于液/液萃取, 在萃取效率及选择性方面明显优于传统有机溶剂; 与原子吸收/发射、光度法等光谱技术结合, 可使传统分析方法检出限下降 1~3 个数量级, 可应用于复杂体系中超痕量组分的准确测定; 对于较大体积样品中痕量组分的分离与富集, 本萃取体系不仅操作简便, 大大缩短分离与富集时间, 而且由此产生的二次污染也非常小; 1-丁基-3-三甲基硅烷咪唑六氟磷酸在憎水性和对金属配合物的萃取率优于现有的室温离子液体和传统有机溶剂, 可作为绿色工业溶剂在湿法冶金等领域获得很好地应用。

参 考 文 献

- [1] YU Jian-qiao, SHI Xiao-yong, YANG Ming-ming, et al(郁建桥, 史啸勇, 杨明明, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1711.
- [2] LÜ Shui-yuan, LI Xiao-jing, LIU Wei, et al(吕水源, 李小晶, 刘 伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1124.
- [3] Kuria Ndung'u, Sharon Hibdon, A. Russell Flegal. Talanta, 2004, 64: 258.
- [4] Li Z J, Tang J, Pan J M. Food Control, 2004, 15: 565.
- [5] WEI Qin, DU Bin, WU Dan, et al(魏 琴, 杜 斌, 吴 丹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1400.
- [6] GUO Xing-jia, XU Shu-kun, LI Xiao-zhou, et al(郭兴家, 徐叔坤, 李晓舟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1167.
- [7] XIAO Shan-mei, CHEN Jian-rong, SHEN Yu-qin(肖珊美, 陈建荣, 沈玉勤). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 955.
- [8] Naoki Hirayama, Mika Deguchi, Hitomi Kawasumi, et al. Talanta, 2005, 65: 255.

Novel Ionic Liquid as Solvent for Preconcentration of Trace Lead in Dialysis Fluids and Its Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

SHAN Hai-xia, LI Zai-jun*

College of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China

Abstract A novel room temperature ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate was designed and synthesized, and was applied to the preconcentration of ultra trace lead in a relatively large volume of dialysis fluids (such as 1 000 mL or bigger). In the present work, dithizone was employed as chelator to form a neutral lead-dithizone complex, and the ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate was used to displace CCl_4 as solvent for liquid/liquid extraction of lead complex. The ionic liquid was collected and the lead (II) was back-extracted into aqueous solution by adding nitric acid solution, and the above solution was directly applied to determine lead in the dialysis fluids by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Experiments indicated that the proposed extraction system is superior over other systems in which organic solvent such as CCl_4 or classical room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate was selected as extraction medium, and its extraction efficiency of once extraction and enrichment factor of lead was more than 99% and 200 times, respectively. The preconcentration combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry has been applied to the determination of trace lead in dialysis fluid samples with satisfactory results.

Keywords Room temperature ionic liquid; 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate; Lead; Dialysis fluid; Graphite furnace atomic absorption spectrometry

(Received Sep. 16, 2006; accepted Dec. 18, 2006)

* Corresponding author