

2-(2-喹啉偶氮)-5-二乙氨基苯胺固相萃取光度法测定痕量钡的研究

仲一卉^{1,2}, 黄齐林^{1,2}, 章新¹, 黄章杰², 胡秋芬², 杨光宇^{2*}

1. 玉溪师范学院化学与环境科学系, 云南 玉溪 653100
2. 云南大学化学系, 云南 昆明 650091

摘要 根据2-(2-喹啉偶氮)-5-二乙氨基苯胺(QADEAA)与钡的显色反应及MCI-GEL反相固相萃取小柱对显色络合物的固相萃取, 建立了一种测定痕量钡的方法。在0.2~2.0 mol·L⁻¹的盐酸介质中, 溴化十六烷基三甲胺(CTMAB)存在下, QADEAA与钡反应生成2:1稳定络合物, 该络合物可被MCI-GEL反相固相萃取小柱萃取富集, 富集的络合物用丙酮洗脱后用光度法测定, 在丙酮介质中体系 $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.37 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。钡含量在0.01~1.5 mg·L⁻¹内符合比尔定律, 方法用于痕量钡的测定, 结果令人满意。

关键词 2-(2-喹啉偶氮)-5-二乙氨基苯胺; 钡; 固相萃取; 光度法

中图分类号: O614.1; O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)02-0360-04

引言

由于具有无可替代的催化活性和选择性, 钡在现代工业中得到了广泛应用, 并且钡的环境行为也越来越引起人们的注意, 因此痕量钡的测定具有重要意义; 分光光度法是测定钡最主要的方法之一^[1-3], 但分光光度法测定痕量钡时需富集。和溶剂萃取技术相比, 固相萃取具有富集倍数高、环境污染小、不易乳化和节省时间等优点。我们研究过反相键合硅胶固相萃取在痕量金属元素分析中的应用, 但是反相键合硅胶适用的pH范围窄, 一般只能在pH为2~8范围内使用, 特殊键合硅胶适用pH范围可达1~12。限制了反相固相萃取的使用范围, 如: 有一些在酸性或碱性介质中显色的高灵敏、高选择性的显色体系不能用该方法富集^[4-7]。

MCI GEL反相精细分离填料是在三菱化学Diaion和Sepabeads大孔吸附树脂基础上设计的色谱分离材料, 该材料和反相键合硅胶具有相似的保留行为, 但可在酸性和碱性介质中均可使用; 目前该材料已广泛地用于天然产物和发酵产物的分离, 但用于无机元素的分离和富集还从未报道过^[8-10]。为了满足酸性或碱性条件下显色络合物的固相萃取富集, 扩大反相固相萃取的应用范围; 我们研究了2-(2-喹啉偶氮)-5-二乙氨基苯胺(QADEAA)与钡在盐酸介质中的显色反应和MCI GEL反相固相萃取柱对显色络合物的固相萃

取, 取得了满意结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

UV-160A型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司), 容积为0.5 mL的1 cm半微量比色皿; pH S-2型酸度计(上海第三分析仪器厂)。

日本三菱MCI-GEL CHP20型反相精细分离填料, 粒度37~75 μm , 平均粒度55 μm , 比表面积520 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (购于

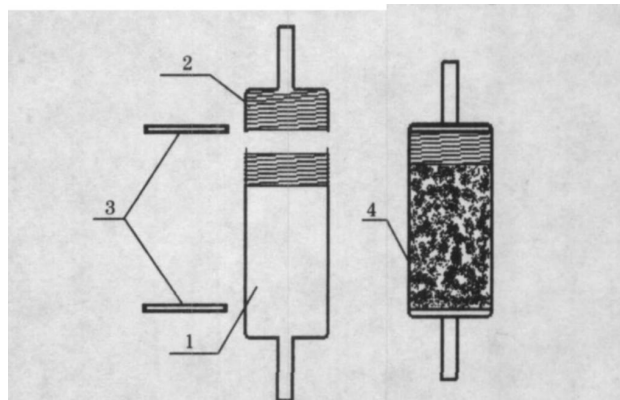


Fig 1 MCI GEL SPE cartridge

- 1: Tube to fill in resin; 2: Screw cap for sealing the tube;
- 3: Sieve plate; 4: MCI GEL resin

收稿日期: 2005-11-10, 修订日期: 2006-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20471051), 云南省自然科学基金项目(05E024M)和云南省中青年学术带头人培养基金项目(2004PY01-32)资助

作者简介: 仲一卉, 女, 1974年生, 玉溪师范学院化学与环境科学系讲师

e-mail: huqiufena@163.com

* 通讯联系人

北京慧德易科技有限公司)。固相萃取柱(7×30 mm)见图 1。在装填管的一端装上筛板,装入反相填料并压实,然后在另一端装上筛板,拧紧柱帽就装好。

钼标准溶液:称取光谱纯的钼 0.100 g 于 100 mL 烧杯中,加王水 10 mL 溶解,加热蒸发至近干,再加入浓盐酸 3 mL,蒸发至近干,再反复添加 3 mL 浓盐酸二次,然后用 10% 的盐酸溶解残渣,定容到 100 mL,得含钼 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 储备液,使用时稀释成 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准工作液; $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液; CTMAB 溶液: 1%, 用 20% 乙醇配制; QADEAA 溶液按文献^[7]的方法合成,使用时用 95% 的乙醇配制成 0.1% 的溶液。

1.2 实验方法

取适量标样或样品溶液(总含钼 < 3 μg)于 100 mL 比色管中,加入 2 mL CTMAB 溶液, 10 mL $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液, 5 mL QADEAA 溶液,用水稀释到刻度,充分摇匀,放置 10 min,显色液以 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过固相萃取小柱;富集完后小柱脱水,以 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速用 2.0 mL 丙酮洗脱,洗脱液准确调制体积为 2.0 mL,然后以试剂空白为参比,用 1 cm 比色皿,于 615 nm 处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

吸收曲线见图 2,配合物经固相萃取,用丙酮洗脱后在丙酮介质中最大吸收为 615 nm,试剂空白最大吸收为 460 nm, $\Delta\lambda = 155 \text{ nm}$,体系对比度较大。

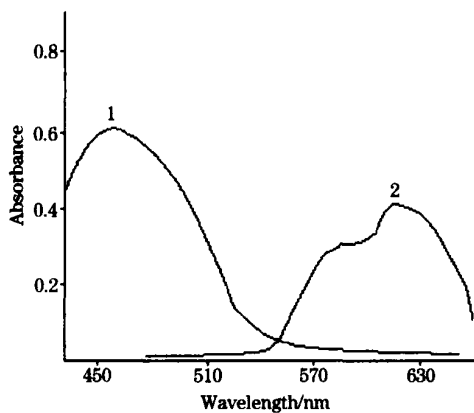


Fig 2 Absorption spectra

1: Reagent blank against water;

2: Color system against reagent blank

2.2 显色酸度的影响

实验表明:钼与 QADEAA 在酸性介质中显色,试验了盐酸、硫酸、硝酸、磷酸和高氯酸对显色反应的影响,效果以盐酸最好,因此实验选用盐酸控制酸度,盐酸的浓度在 $0.2 \sim 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内吸光度最大且稳定,因此实验选择加入 10 mL 浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸控制最终显色液中盐酸的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 显色剂的用量

试验表明,0.1% 的 QADEAA 用量在 4~8 mL 内吸光

度最大且稳定,实验选用 5 mL。

2.4 表面活性剂的选择及用量

试验了乳化剂-OP, CTMAB, Triton X-100, CPB, SDS 和吐温等表面活性剂对体系的增效作用,效果以 CTMAB 最好,无 CTMAB 存在时体系不稳定,体系易生成沉淀,在 CTMAB 存在下,体系溶解性大大增加,增加了体系的稳定性,而且灵敏度也有一定提高;无 CTMAB 存在时,体系 ϵ 仅为 $8.65 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,在 CTMAD 存在下,体系 ϵ 达 $1.37 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。CTMAB 用量在 1~4 mL 内吸光度均稳定,实验选用 2 mL。

2.5 显色温度及体系的稳定性

显色反应在室温下迅速进行,放置 8 min 后吸光度可达到稳定,显色反应完全后体系至少可稳定 8 h;显色产物经固相萃取后在丙酮介质中至少可稳定 20 h 以上。

2.6 固相萃取条件

MCI GEL 系填料是在三菱化学 Diaion 和 Sepabeads 大孔吸附树脂基础上设计改造的,它包括离子交换树脂和可用在反相色谱方面的无官能团的聚合物为基体的树脂和其它产品。可分为 CQK, CQA 离子交换树脂系列, CHP 疏水反应树脂系列以及 CQP 以聚羟基甲基丙烯酸酯为基体的尺寸排斥色谱树脂系列,本实验选用的反相色谱分离用 CHP 树脂系列是以聚苯乙烯和二乙烯基共聚物或聚甲基丙烯酸酯为基体的聚合物。和反相键合硅胶具有相似的保留行为,但是和反相键合硅胶相比具备 pH 适用范围广,在酸性和碱性条件下使用寿命长、可在较强酸度下反复使用等特点。

CHP 树脂对无机离子与试剂生成的络合物的萃取可用疏水缔合原理解释,QADEAA 与钼生成的胶束络合物具有一定的疏水性,以水溶液通过小柱时能富集在柱上,改用少量溶解强度大的溶剂(丙酮、乙醇、乙腈和四氢呋喃等)洗脱就能把络合物洗下而达到富集,小柱活化和样品富集的流速均为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品(显色液)以 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速通过小柱,过小柱后的流出液为无色,而且流出液经浓缩后再测定没有钼检出,说明生成的络合物能完全保留在小柱上。测定了小柱的萃取容量,小柱对钼的最大富集量为 56 mg,在本实验条件下,由于本实验中钼含量仅为微克级,因此不会超过小柱的萃取容量。过完柱后即可用洗脱剂洗脱小柱上富集的络合物。试验了用不同洗脱剂洗脱小柱上富集的络合物,用四氢呋喃 1.5 mL、丙酮 1.8 mL、乙腈 5.0 mL、乙醇 5.5 mL、甲醇 6.0 mL 都能使络合物完全洗下,用四氢呋喃和丙酮为洗脱剂都具有较高的富集倍数,但是四氢呋喃价格贵、对塑料腐蚀性很强且毒性大,故实验选用丙酮为洗脱剂,实验表明以 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速用 2.0 mL 左右的丙酮可把小柱上富集的络合物完全洗下,实验选用 2.0 mL 洗脱。

2.7 工作曲线

在选定实验条件下,钼浓度在 $0.01 \sim 1.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内符合比尔定律,线性回归方程为 $A = 1.315c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) + 0.0276$, ($r = 0.9992$),从回归方程可算出摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.37 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.8 共存离子的影响

对于 $1.0 \mu\text{g} \text{ Pd}^{2+}$ 相对误差为 $\pm 5\%$,下列微量离子不

干扰(以 mg 计): NH_4^+ , Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- (10); Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al (), B (), AsO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (2); SiO_3^{2-} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ce (), Cr^{3+} (2); Cr (), Mo (), Pb^{2+} (0.5); V (), Zn^{2+} , W (), Ti (), Sb () (0.2); Pt (), Th (), Au (), Fe^{3+} , Sn (), (0.01); Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ir (), Hg^{2+} , Bi () (0.05); Rh (), Ag^+ , Co^{2+} (0.002); NaF (100); 酒石酸, 柠檬酸(50); EDTA(30), 5% 的柠檬酸 5 mL 可掩蔽 0.5 mg 的铜, 0.2 mg 的镍、钴, 10% 的氟化钠 5 mL 可掩蔽 10 mg Fe^{3+} , 体系选择性较好。

2.9 络合物组成的测定

由摩尔比法和等摩尔连续变化法可测得络合物中 Pd^{2+} 与 QADEAA 摩尔比 1: 2。

3 样品分析

称取氰化渣样品 0.2 g 于聚四氟乙烯微波消化瓶中, 加入 1 mL 浓硝酸和 3 mL 浓盐酸, 于微波消化炉中用 800 W 的功率消解 10 min; 消解完后于电热板上加热蒸发到近干, 用 10 mL 1% 的盐酸溶解残渣, 转入 50 mL 比色管中, 加入 5% 的柠檬酸 5 mL 和 10% 的氟化钠 5 mL 掩蔽铜、钴、镍和铁, 用 5% 氢氧化钠调 pH 约为 3.5, 然后按实验方法显色测定, 并用原子吸收法作对照, 结果见表 1。

清洁水样取用盐酸酸化, 加入 5% 的柠檬酸 5 mL 和 10% 的氟化钠 5 mL 掩蔽铜、钴、镍和铁, 再用 5% 氢氧化钠调 pH 约为 3.5, 按实验方法测定, 工业废水按文献^[11]的方

法消化, 加入 5% 的柠檬酸 5 mL 和 10% 的氟化钠 5 mL 掩蔽铜、钴、镍和铁, 再用 5% 氢氧化钠调 pH 约为 3.5 后按实验方法测定, 并用原子吸收法作对照, 结果见表 1。

也有用其他方法测定微量钯^[12]。

4 结 论

(1) 本实验选用 QADEAA 为钯的显色剂, 体系摩尔吸光系数达 $1.37 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是杂环偶氮类试剂中对钯灵敏度较高的试剂之一; 体系对比度达 155 nm, 对比度较大, 在测定波长处试剂空白基本无吸收; 而且用柠檬酸和氟化钠掩蔽后大部分常见元素不干扰测定, 体系具有一定的选择性。(2) 本方法采用 MCI GEL CHP 树脂固相萃取, 该树脂和反相键合硅胶具有相似的保留行为, 但是和反相键合硅胶相比具备 pH 适用范围广, 可在较强酸度下反复使用等特点, 使一些在酸性或碱性条件下稳定的显色体系可用固相萃取富集, 大大扩大了反相固相萃取的应用范围, 而且该材料已有工业化生产, 容易获得, 方法易推广应用。(3) 本方法富集倍数达 50 倍, 大大高于溶剂萃取, 通过高倍数富集使方法的分析灵敏度大大提高, 可用于低含量样品中钯的测定。固相萃取还具有有机溶剂消耗少, 不会乳化的特点; 采用丙酮为洗脱剂, 由于丙酮毒性小, 符合绿色化学的要求。该方法的建立为难分解、低含量的样品中痕量钯的测定提供了方法。

Table 1 Determination results of sample

试样	测定值	AAS 法	RSD/ % (n= 5)	回收率/ % (Adding Pd^{2+} 0.2 μg)
氰化渣	8.22/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	8.64/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3.1	92
河水	6.28/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	5.56/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.5	88
工业废水	35.6/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	37.1/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.8	94

参 考 文 献

- [1] YANG Xiang-zhen (杨乡珍). Chinese Journal of Geology Laboratory(地质实验室), 1992, 8(1): 42.
- [2] DONG Hu+ru, LÜ Kun(董慧茹, 吕 琨). Chinese Journal of Physical Testing and Chemical Analysis(Chemical Analysis, Part B)(理化检验·化学分册), 1998, 34(6): 277.
- [3] HU Qiu-fen, HUANG Zhang-jie, DONG Xue-chang, et al. Turkish Journal of Chemistry, 2005, 29(2): 261.
- [4] YANG Bo, ZHOU Li-qiong, YIN Jia-yuan(羊 波, 周丽琼, 尹家元). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1110.
- [5] WANG Lin, HU Qiu-fen, YANG Guang-yu, et al(王 琳, 胡秋芬, 杨光宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 187.
- [6] TAI Xi, HU Qiu-fen, YANG Guang-yu, et al(台 希, 胡秋芬, 杨光宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 125.
- [7] Yang Guangyu, Huang Zhangjie, Hu Qiufen, et al. Talanta, 2002, 58(3): 511.
- [8] Amarowicz R, Shahidi F. Food Research International, 1996, 29(1): 71.
- [9] Froytlog C, Slimestad R, Andersen M. Journal of Chromatography A, 1998, 825(1): 89.
- [10] LÜ Jie-li, YANG Zhong-han, YUAN Ke(吕洁丽, 杨中汉, 袁 珂). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 2005, 28(3): 239.
- [11] Edited by Chinese Environment Protection Agency(国家环保局编). Analysis Method for Monitoring Water and Waste Water, Third Edition

tion(水和废水监测分析方法·第3版). Beijing: Chinese Environmental Science Press(北京:中国环境科学出版社), 1989. 21.

[12] FANG Yi-wen, DONG Xin-fa, XUE Liang, et al(方奕文, 董新法, 薛亮, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1912.

Study on Solid Phase Extraction and Spectrophotometric Determination of Palladium with MCI-GEL Resin

ZHONG Yi-hui^{1, 2}, HUANG Qi-lin^{1, 2}, ZHANG Xin¹, HUANG Zhang-ji², HU Qi-feng², YANG Guang-yu^{2*}

1. Department of Chemistry, Yuxi Teacher's College, Yuxi 653100, China

2. Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China

Abstract Based on the color reaction of 2-(2-quinolinyloxy)-5-diethylaminoaniline (QADEAA) with palladium(II) and the solid phase extraction of its colored complex with MCI-GEL reversed phase cartridge, a new method for the determination of trace palladium was established. In the presence of 0.2-2.0 mol · L⁻¹ of hydrochloric acid solution and CTMAB medium, QADEAA reacts with palladium(II) to form a stable 2:1 complex. The colored complex can be enriched by MCI-GEL reversed phase cartridge, and the retained chelates was then eluted by acetone. The eluant was determined by spectrophotometry at 615 nm. Beer's law is obeyed in the range of 0.01-1.5 mg · L⁻¹. This method was applied to the determination of palladium with good results.

Keywords 2-(2-quinolinyloxy)-5-diethylaminoaniline; Palladium; Solid phase extraction; Spectrophotometry

(Received Nov. 10, 2005; accepted Mar. 20, 2006)

* Corresponding author