

加电中空纤维膜萃取-离子色谱法测定乙酸丁酯中的无机阴离子

胡真真^{1,2} 王雷¹ 姚超英³ 朱岩^{*1} 张培敏¹

¹(浙江大学西溪校区化学系, 杭州 310028) ²(浙江大学医学院附属儿童医院, 杭州 310003)

³(杭州职业技术学院化工系, 杭州 310018)

摘要 以去离子水为萃取剂,通过加电膜萃取装置萃取了乙酸丁酯中的无机阴离子。在 600 V 直流电压作用下,乙酸丁酯中的 4 种无机阴离子经中空纤维膜膜孔进入膜内的去离子水中,采用离子色谱对萃取液进行分析。最佳萃取条件为:施加电压 600 V; 搅拌速度 600 r/min; 萃取时间 5 min。应用本方法测定乙酸丁酯样品,4 种无机阴离子的线性范围为 0.01~1.0 mg/L; 加标回收率为 95%~105%; 检出限为 0.001~0.050 mg/L。实验表明,加电中空纤维膜萃取-离子色谱法快速有效。

关键词 无机阴离子; 乙酸丁酯; 加电中空纤维膜萃取; 离子色谱

1 引言

近年来,中空纤维膜萃取技术作为一种样品前处理方法,被广泛应用于环境分析、药物分析以及食品和饮料检测等领域^[1~4]。中空纤维膜萃取技术具有样品无需处理即可直接进样,对分析物具有预富集作用,基体消除,成本低廉,易与气相色谱、高效液相色谱和离子色谱联用等优点^[5~7]。但分析物穿透中空纤维膜膜孔内支撑液膜的运输机理是基于被动扩散,因此,常常需要 30~60 min 才能达到萃取平衡。

为了克服传统中空纤维膜萃取技术耗时的缺点,2005 年, Pedersen-Bjergaard 和 Rasmussen 首次提出了加电中空纤维膜萃取的新型样品前处理方法^[8]。在 5 min 内,碱性药物在 300 V 直流电压的作用下能够成功穿过一层薄薄的有机液膜,进入到 30 μ L 接收相中。与传统基于被动扩散的膜萃取技术相比,电力迁移在加电中空纤维膜萃取中起到了主导作用,因此在很短的时间内就能取得良好的萃取效果。随后, Pedersen-Bjergaard 小组又将这种方法应用于更多种类的碱性药物、酸性药物、肽类和氯酚类物质的萃取^[9~16],建立了加电中空纤维膜萃取过程的理论模型^[17],并考察了影响加电中空纤维膜萃取效率的参数^[18~20]。Basheer 等^[21]采用加电中空纤维膜萃取技术,从羊水、血清、口红和尿样中萃取了 Pb^{2+} 。

目前,加电中空纤维膜萃取技术一直应用于液-液-液三相萃取体系。本实验将加电中空纤维膜萃取应用于液-液两相萃取体系。本研究组曾采用在线中空纤维膜萃取-离子色谱法测定了乙酸乙酯中的无机阴离子^[7],但该方法的萃取时间长达 30 min,并且使用了柱切换技术,装置复杂、操作繁琐、仪器成本高。本实验采用加电中空纤维膜萃取技术,仅需要 5 min 即可完成萃取,并且装置简单、操作简便,成功应用于乙酸丁酯样品中无机阴离子的测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

DW-P303-0.1ACD8 高压直流电源(天津市东文高压电源厂); 99-2 型磁力搅拌器(上海志威电器有限公司); DX-120 离子色谱仪(美国 Dionex 公司), 配备 ASRS Ultra II-4mm 抑制器; IonPac[®] AG12A 保护柱(50 mm $\times$ 4 mm)和 IonPac[®] AS12A 分离柱(200 mm $\times$ 4 mm, 美国 Dionex 公司); N2000 色谱工作站(浙江大学智能信息工程研究所)。

Na_2CO_3 (基准试剂, 北京化学试剂研究所); NaHCO_3 (分析纯, 上海虹光化工厂); 乙酸丁酯(分析纯, 上海市申翔化学试剂有限公司); 聚丙烯中空纤维膜(膜内径 420 μm , 膜壁厚 50 μm , 膜孔径 0.1~0.2 μm , 杭

2010-11-17 收稿; 2011-01-17 接受

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 20775070, J0830413), 浙江省自然科学基金(Nos. R4080124, Y4090104, Y4090078)资助

* E-mail: hwliu@pku.edu.cn

州浙大泓泉环境工程有限公司)。NaCl、NaBr、NaNO₃ 和 Na₂SO₄ (分析纯,上海振兴化工厂)。所需溶液都采用二次去离子水(18.2 MΩ·cm)配制。

2.2 实验方法

加电中空纤维膜萃取装置如图 1 所示。将长 15 cm 的聚丙烯中空纤维膜一端与针头相连,另一端与特氟龙管相连。正极通过特氟龙管上的小孔插入到中空纤维膜的内部,并使用 AB 胶将正极固定在特氟龙管上,堵住小孔,从而避免接收相渗漏。将针头、负极和特氟龙管固定在样品瓶盖上。正负极均为铂丝,分别与高压直流电源正负极相连。

萃取过程如下:用注射器向中空纤维膜内注入去离子水,再将中空纤维膜连同负极一起放入 8 mL 样品中,开启高压直流电源和磁力搅拌器,开始萃取。萃取完成后,关闭电源和磁力搅拌器,使用注射器将中空纤维膜内的接收相排出收集,并定容至 100 μL,采用离子色谱进行分析。

2.3 色谱条件

淋洗液为 2.50 mmol/L Na₂CO₃-0.30 mmol/L NaHCO₃ 混合液,流速为 1.00 mL/min,进样量为 25 μL,抑制器电流为 50 mA。

3 结果与讨论

3.1 本方法与传统中空纤维膜萃取的比较

为了比较加电中空纤维膜萃取与传统中空纤维膜萃取方法对乙酸丁酯中无机阴离子的萃取效果,本研究以去离子水为萃取剂,萃取了 1.00 mg/L Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的加标乙酸丁酯样品,萃取时间均为 10 min,磁力搅拌速度均为 600 r/min,比较结果如图 2 所示。使用加电中空纤维膜萃取法,在 600 V 电压的作用下,4 种无机阴离子的萃取效率均优于传统的中空纤维膜萃取法,且 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的萃取效果提高了 7~10 倍。因此,与基于被动扩散的传统中空纤维膜萃取方法相比,基于电力迁移的加电中空纤维膜萃取方法具有更高的萃取效率。

3.2 萃取条件的优化实验

以 1.00 mg/L Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的加标乙酸丁酯样品为例,以峰面积为参照,考察了施加电压、搅拌速度和萃取时间等因素对萃取效果的影响。

3.2.1 施加电压对萃取效果的影响

由图 3 可见,4 种阴离子的峰面积均随着施加电压的增加而增大。NO₃⁻ 的峰面积在施加电压达到 400 V 后保持平稳;Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的峰面积在 600 V 时达到最大;Br⁻ 的峰面积在 500 V 时达到最大,之后略有降低。其原因可能是随着施加电压的增加,电力迁移效果增强,萃取效率提高;但电压增加到一定程度会产生热量,并且电压加大正负极水的电解作用加剧产生气泡,影响了传质过程,从而影响了萃取效果。综合考虑,本实验选取 600 V 作为最佳施加电压。

3.2.2 搅拌速度对萃取效果的影响 由图 4 可知,随着搅拌速度的增加,Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的峰面积先增加后减小。这可能是由于随着转速的增加,阴离子更加容易接近中空纤维膜;但转速增加到一定程度后,溶液中开始有气泡产生,从而影响了传质,导致萃取效率降低。磁力搅拌速度对 Br⁻ 和 NO₃⁻ 萃取效果

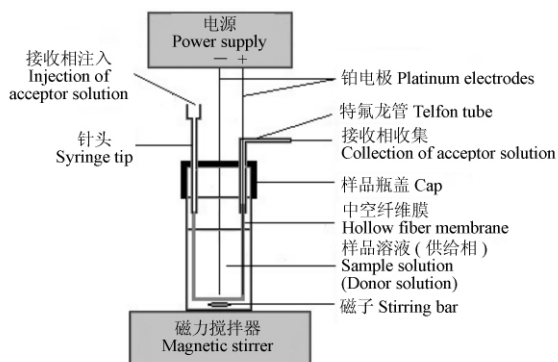


图 1 加电中空纤维膜萃取装置结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electromembrane extractor

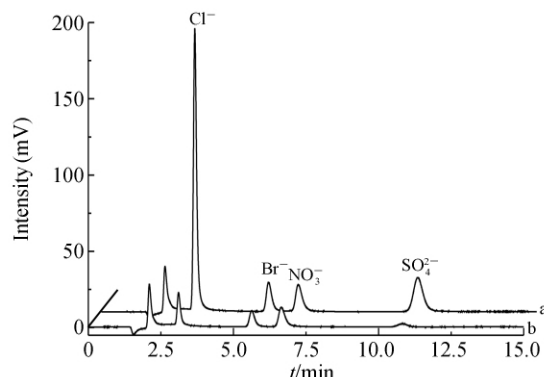


图 2 加电中空纤维膜萃取(a)与传统中空纤维膜萃取(b)效果的比较

Fig. 2 Comparison of electromembrane extraction (a) and conventional hollow fiber membrane extraction (b)

的影响较小。本研究采用的最佳的搅拌速度为 600 r/min。

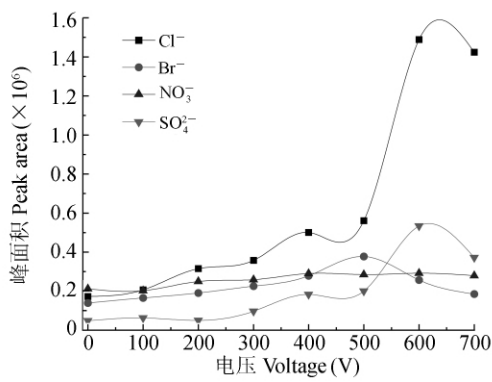


图 3 施加电压对萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of applied voltage on extraction efficiency

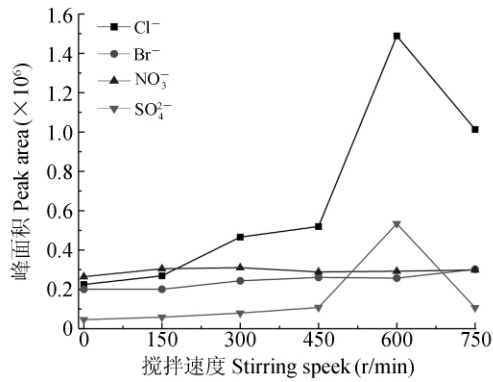


图 4 搅拌速度对萃取效果的影响

Fig. 4 Effect of stirring speed on extraction efficiency

3.2.3 萃取时间对萃取效果的影响 实验表明, Br^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的峰面积约在 5 min 达到最大; Cl^- 的峰面积在 10 min 达到最大, 之后随着萃取时间的增加峰面积反而降低 (图 5)。这可能是由于随着萃取时间的增加, 4 种阴离子在萃取液中已达到饱和; 萃取时间再增加, 4 种阴离子便被反萃取至乙酸丁酯中; 施加电压高达 600 V, 过长的萃取时间会产生热量, 影响了传质过程, 导致萃取效率的降低。因此, 最佳的萃取时间为 5 min。

3.3 检出限、线性范围、重现性

在最佳条件下, 考察了本方法的检出限、线性范围 (通过扣除基体空白的方式进行测定) 及重现性 (相对标准偏差, 用 1.00 mg/L 的加标乙酸丁酯溶液重复进样 6 次求得), 结果如表 1 所示。可能是由于配制的乙酸丁酯溶液及施加电压的不稳定性, SO_4^{2-} 的相对标准偏差略高于其它离子。

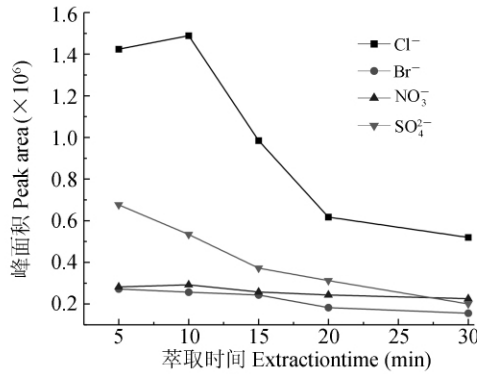


图 5 萃取时间对萃取效果的影响

Fig. 5 Effect of extraction time on extraction efficiency

表 1 线性范围、重现性及检出限

Table 1 Linear range, reproducibility and limits of detection

阴离子 Anions	相对标准偏差 RSD (%, n = 6)	线性范围 Linear range (mg/L)	线性相关系数 Correlation coefficient (r)	检出限 LOD (mg/L)	阴离子 Anions	相对标准偏差 RSD (%, n = 6)	线性范围 Linear range (mg/L)	线性相关系数 Correlation coefficient (r)	检出限 LOD (mg/L)
Cl^-	10.61	0.01~1	0.9976	0.001	Br^-	7.63	0.05~1	0.9990	0.050
NO_3^-	3.50	0.01~1	0.9997	0.004	SO_4^{2-}	13.59	0.01~0.5	0.9998	0.002

3.4 实际样品分析

在最佳实验条件下, 测定了 3 个批次的乙酸丁酯实际样品, 测定结果及加标回收率如表 2 和图 6 所示。乙酸丁酯样品均检测出 Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 未检出 Br^- 。本方法装置简单, 操作简便, 快速有效。

表 2 实际样品测定结果

Table 2 Analysis results of real sample

批次 Batch	阴离子 Anions	测定值 Found (mg/L)	加标量 Spiked (mg/L)	回收率 Recovery (%, mean±RSD, n=3)
20070903	Cl^-	0.235±0.004	0.200	102±7
	Br^-	ND	0.200	97±2
	NO_3^-	0.020±0.004	0.020	100±3
	SO_4^{2-}	0.029±0.002	0.020	97±8

续表 2(Continued to Table 2)

批次 Batch	阴离子 Anions	测定值 Found (mg/L)	加标量 Spiked (mg/L)	回收率 Recovery (%, mean±RSD, n=3)
20071209	Cl ⁻	0.220±0.004	0.200	105±6
	Br ⁻	ND	0.200	98±2
	NO ₃ ⁻	0.018±0.003	0.020	98±4
	SO ₄ ²⁻	0.030±0.004	0.020	97±8
20081226	Cl ⁻	0.238±0.005	0.200	103±6
	Br ⁻	ND	0.200	95±3
	NO ₃ ⁻	0.024±0.003	0.020	96±3
	SO ₄ ²⁻	0.020±0.005	0.020	95±7

ND: 未检出 (Not detectable)

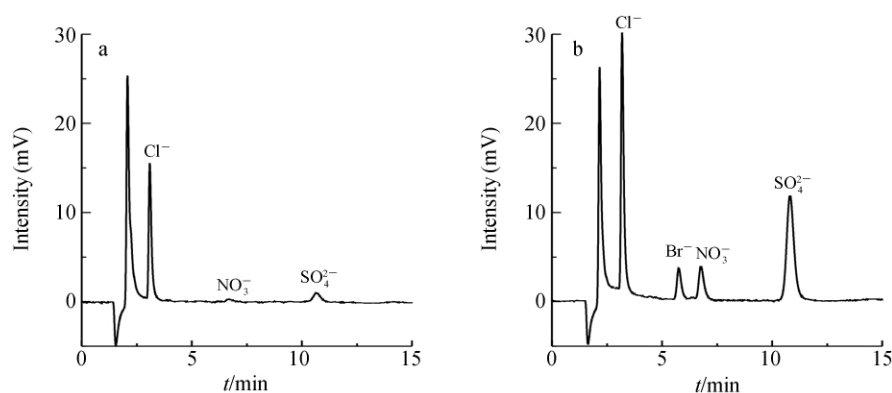


图 6 实际样品(a)及其加标 0.200mg/L(b)色谱图

Fig. 6 Chromatograms of real sample (a) and sample spiked at 0.200 mg/L (b)

References

- Hou L, Lee H K. *Anal. Chem.*, **2003**, 75(11): 2784~2789
- Hou L, Wen X J, Tu C H, Lee H K. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 979(1-2): 163~169
- Reubsæet J, Loftheim H, Gjelstad A. *J. Sep. Sci.*, **2005**, 28(11): 1204~1210
- Gonzalez-Penas E, Leache C, Viscarret M, de Obanos A P, Araguas C, de Cerain A L. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1025(2): 163~168
- Kuosmanen K, Hyotylainen T, Hartonen K, Riekkola M L. *Analyst*, **2003**, 128(5): 434~439
- Wang X Y, Mitra S. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1068(2): 237~242
- Hu Z Z, Zhong Y Y, Fan Y C, Zhu Y. *Chinese Chem. Lett.*, **2009**, 20(12): 1498~1501
- Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen K E. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1109(2): 183~190
- Gjelstad A, Rasmussen K E, Pedersen-Bjergaard S. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1124(1-2): 29~34
- Balchen M, Gjelstad A, Rasmussen K E, Pedersen-Bjergaard S. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1152(1-2): 220~225
- Gjelstad A, Andersen T M, Rasmussen K E, Pedersen-Bjergaard S. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1157(1-2): 38~45
- Balchen M, Reubsæet L, Pedersen-Bjergaard S. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1194(2): 143~149
- Balchen M, Halvorsen T G, Reubsæet L, Pedersen-Bjergaard S. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(41): 6900~6905
- Gjelstad A, Rasmussen K E, Pedersen-Bjergaard S. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 393(3): 921~928
- Kjelsen I, Gjelstad A, Rasmussen K E, Pedersen-Bjergaard S. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1180(1-2): 1~9
- Eibak L, Gjelstad A, Rasmussen K E, Pedersen-Bjergaard S. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(31): 5050~5056
- Gjelstad A, Rasmussen K E, Pedersen-Bjergaard S. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1174(1-2): 104~111
- Lee J, Khalilian F, Bagheri H, Lee H K. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(45): 7687~7693
- Middelthon-Bruer T M, Gjelstad A, Rasmussen K E, Pedersen-Bjergaard S. *J. Sep. Sci.*, **2008**, 31(4): 753~759
- Balchen M, Jensen H, Reubsæet L, Pedersen-Bjergaard S. *J. Sep. Sci.*, **2010**, 33(11): 1665~1672
- Basheer C, Tan S H, Lee H K. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1213(1): 14~18

Determination of Inorganic Anions in *n*-Butyl Acetate by Ion Chromatography with Electromembrane Extraction Method

HU Zhen-Zhen^{1,2}, WANG Lei¹, YAO Chao-Ying³, ZHU Yan^{*1}, ZHANG Pei-Min^{*1}

¹(Department of Chemistry, Xixi Campus, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

²(The Children's Hospital Zhejiang University School of Medicine, Hangzhou 310003)

³(Department of Chemical Engineering, Hangzhou Vocational & Technical College, Hangzhou 310018)

Abstract An electromembrane extractor was set up to extract inorganic anions from *n*-butyl acetate using deionized water. Four inorganic anions in *n*-butyl acetate migrated through the pores of a polypropylene hollow fiber membrane, and were transported into deionized water inside the lumen of the hollow fiber by the application of 600 V d. c. Then the acceptor solution was analyzed by ion chromatography. The optimal extraction conditions were 600 V of applied voltage, 600 r/min of stirring speed and 5 min of extraction time. The procedure was applied to analyze inorganic anions in real *n*-butyl acetate sample with recoveries in the range of 95%—105%, which corresponded to linear range of 0.01—1 mg/L and detection limits (LOD) of 0.001—0.050 mg/L. The experimental results demonstrate that the proposed method is fast and effective.

Keywords Inorganic anions; *n*-Butyl acetate; Electromembrane extraction; Ion chromatography

(Received 17 November 2010; accepted 17 January 2011)

2011 年冶金及材料分析检测人员培训通知

为提高我国分析检测人员的技术能力,确保实验室向社会提供检测结果的准确性和可靠性,中国金属学会分析测试分会协同钢铁研究总院分析测试培训中心将于 2011 年在北京·钢铁研究总院举办四期包含拉伸试验、XRF、ICP、火花光谱、金相分析以及冶金材料化学成分分析测量不确定度评定等共十二个班次的“冶金及材料分析检测技术培训班”,并分别在上海、北京、成都和广州举办四期“金属材料拉伸试验方法国家标准(GB/T 228.1-2010)培训班”。培训班讲师均为全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)指定技术的考核及培训大纲编写组专家、冶金及材料检测相关标准主要起草人,其中金属材料拉伸试验方法国家标准培训班特邀 GB/T 228 的主要起草人钢铁研究总院高怡斐教授、梁新邦教授担任主讲老师。同时培训中心常年举办力学测试、金相检测、光谱分析、化学湿法分析等相关技术一对一的师徒培训,并为冶金及材料领域实验室提供覆盖全专业的检测人员现场培训服务和实验室认可咨询服务。欢迎登录网站或电话垂询。

钢铁研究总院分析测试培训中心 中国金属学会分析测试分会秘书处

地址:北京市海淀区学院南路 76 号 14 信箱

邮编:100081

网址:www.yejinfenxi.cn; www.nacis-cn.com

E-mail: training@analysis.org.cn

电话:010-62183362, 62182652, 62183851

传真:010-62182652, 62182584