

疏水性离子液体萃取-原子吸收光谱法分离分析微量金

吴俊, 傅昊, 李冰健, 朱霞石*

扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002

摘要 以 N-甲基咪唑和溴代正丁烷及六氟磷酸铵合成了疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim][PF₆])。运用该离子液体分离富集分析了微量金。以火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 为分析检测手段, 探讨了离子液体萃取预富集微量金的条件。实验结果表明: 金的浓度在 0.40~16.00 μg·mL⁻¹ 范围内与吸光度成线性关系, 线性方程为 $A=0.00763c+0.07387$ ($c: \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), $r=0.9991$, 检测限为 0.072 μg·mL⁻¹。该法用于样品测定结果令人满意。

关键词 金; 离子液体; 萃取; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0260-03

引言

金是一种重要的贵金属, 在工业和经济活动中应用广泛。常用于测定金的方法有火焰原子吸收光谱法 (FAAS)^[1], 电热原子吸收光谱法 (ETAAS)^[2,3], 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES 法)^[4] 等。为了降低检出限和减少基体干扰, 上述测定方法中大部分都需要对样品进行预分离富集。这些分离富集方法包括液液萃取法^[5]、固相萃取法^[6-10]、电沉积^[11,12] 等。液/液萃取是一种比较方便简单的分离富集技术, 但使用萃取剂多为易挥发、易燃和有毒的物质, 会对人体和环境带来一定的危害。室温离子液体是近年来出现的一种新兴的环保型萃取剂, 在分离和富集痕量金属离子方面起着重要作用^[13]。

金属离子的萃取分离是基于不同金属离子所形成的化合物在互不相溶的两相中分配比的差异, 使有些金属离子从水相进入有机相而达到与其他金属离子分离的目的。以离子液体代替有毒、易燃、易挥发的有机溶剂用于金属离子的萃取分离, 不但可以得到较高的萃取分离效率, 而且绿色环保。在用离子液体作溶剂的金属离子的萃取过程中, 关键是如何使金属离子形成疏水基团而进入离子液体相。使用各种有机或无机萃取剂对金属离子进行萃取^[14]。Visser^[15] 等合成了可有效萃取水中 Hg(II) 和 Cd(II) 的功能性离子液体。但使用疏水性离子液体对于金的萃取研究还未见报道。

常用的分离富集金(III)的方法是通过加入螯合剂和金

(III)形成螯合物分离富集金(III)。本文无需加入螯合剂, 直接以疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim][PF₆]) 富集分离分析微量金(III)。以火焰原子吸收为分析检测手段。该实验检测方便, 灵敏度高, 测定结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AASzeenit700 原子吸收光谱仪 (德国), pHs-25 型酸度计 (江苏), 傅里叶变换红外光谱仪 (德国), 飞鸽牌高速离心机, 电子天平 (北京), 磁力搅拌器 (上海)。

Table 1 Parameter of AAS

仪器参数		原子化器	
灵敏线/nm	242.8	燃助比(乙炔-空气)	0.075
狭缝宽度/nm	1.2	燃气流量/(L·h ⁻¹)	45
空心阴极灯灯电流/mA	5.0	燃烧头高度/mm	5

采用 1.00 mg·mL⁻¹ 金溶液储备液, 根据实验需要稀释至所需浓度; N-甲基咪唑 (法国 Alfa Aesar); 溴代正丁烷, 六氟磷酸铵 (上海邦成化工有限公司)。

实验所用试剂均为分析纯, 所用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 离子液体的合成^[16,17]

在 250 mL 三口烧瓶中, 加入 16.4 g (0.2 mol) N-甲基

收稿日期: 2010-02-16, 修订日期: 2010-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20875082) 资助

作者简介: 吴俊, 1976 年生, 扬州大学化学化工学院实验师 e-mail: junwu@yzu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: xszhu@yzu.edu.cn

咪唑和 27.4 g (0.2 mol) 溴代正丁烷, 于 70 °C 下搅拌反应 200 min, 得到淡黄色蜡状的溴化 1-丁基-3-甲基咪唑 [Bmim][Br]。将上述产物溶于 200 mL 水中, 加入 32.6 g (0.2 mol) NH_4PF_6 , 室温下搅拌 4 h。溶液分为两层, 分去水层后, 离子液体相依次用水和乙醚洗涤 3 次 (20 mL $\times$ 3)。在 80 °C 下真空干燥 24 h, 得到无色油状离子液体 [Bmim][PF₆]。

1.2.2 萃取方法

取一支 5 mL 的离心管, 向其中依次加入一定量的金的标准溶液, 0.2 mol $\cdot$ L⁻¹ 的 HCl 0.3 mL, 再加入离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 0.7 mL, 定容至 5 mL, 用力摇匀。用同样的方法做一份不加离子液体的试剂参比。摇匀, 用高速离心机, 以 3 500 r $\cdot$ min⁻¹ 的速度离心 6 min, 分离出上层水相, 定容至 5.0 mL, 用火焰原子吸收测其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的合成与表征

按照 1.2.1 的方法合成出离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim][PF₆])。

图 1 是 [Bmim][PF₆] 的红外光谱。图中 3 171 和 3 125 cm⁻¹ 是咪唑环上的 C—H 伸缩振动峰, 2 967 与 2 877 cm⁻¹ 是咪唑侧链上 CH₃—和—CH₂—的伸缩振动峰, 1 572 与 1 466 cm⁻¹ 是咪唑环的骨架振动, 1 169 cm⁻¹ 是咪唑环 C—H 面内弯曲振动峰, 其中 881 cm⁻¹ 是 P—F 的伸缩振动峰。图谱显示的特征峰与文献一致^[18]。

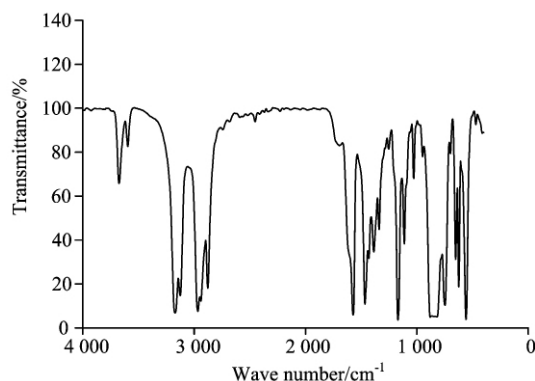


Fig 1 FTIR spectrum of [Bmim][PF₆]

2.2 萃取条件的优化

2.2.1 离子液体用量对萃取的影响

由图 2 可见, 向体系中逐渐增加离子液体的用量, 萃取率呈上升渐缓趋势。综合经济与实用角度考虑, 本实验确定离子液体的最佳用量为 0.7 mL。

2.2.2 pH 对萃取的影响

随着体系酸度的改变, 萃取率发生了变化。所以反应过程中应控制好体系的酸度。本实验考察了不同 pH 对萃取率的影响 (图 3)。实验结果表明: pH 0.0~8.0 时, 体系能定量萃取金, 萃取率大于 95%。本实验选用体系 pH 2.0。

2.2.3 平衡时间和离心时间的影响

研究了平衡时间和离心时间对萃取率的影响。结果表明, 所需平衡时间很短, 溶液定容后摇匀, 就可以离心分离了。在 3 500 r $\cdot$ min⁻¹ 转速下, 离心时间大于 3 min, 金就完全被萃取出来, 本实验选择离心 6 min。

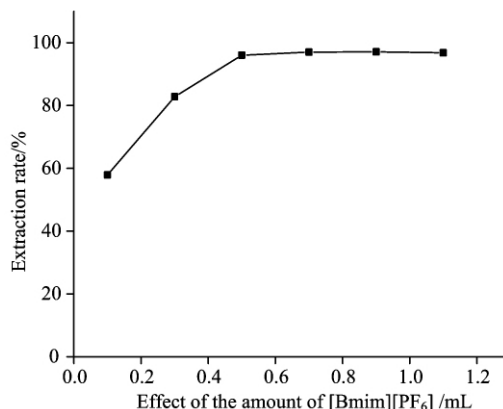


Fig 2 Effect of the amount of [Bmim][PF₆]

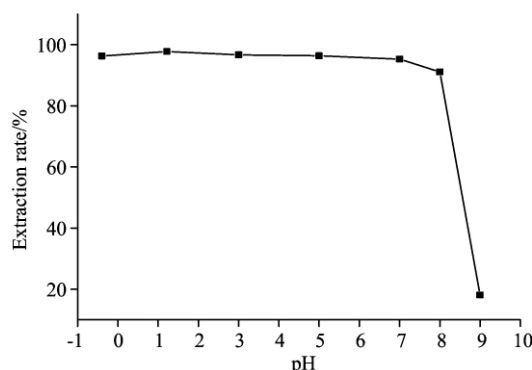


Fig 3 Effect of pH

2.2.4 干扰离子的影响

本实验考察了常见离子对于测定的干扰。发现 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ (<500 倍) 无干扰; Cr(VI), Cu²⁺, Cd²⁺ (<200 倍) 无干扰; 草酸, 酒石酸 (<20 倍) 无干扰; Ca²⁺ (<50 倍) 无干扰; Ag⁺ (<75 倍) 无干扰。

2.2.5 工作曲线

在最佳条件下, 金的浓度在 0.40~16.0 μg $\cdot$ mL⁻¹ 范围内与吸光度成线性关系。线性方程为 $A = 0.00763c + 0.07387$, $r = 0.9991$, 检测限为 0.0723 μg $\cdot$ mL⁻¹ ($D = \frac{3 \times s}{k}$)。

2.2.6 样品测定

本实验中测定了标准水样及合成水样中金含量, 测定结果分别如表 2 和表 3 所示。

Table 2 Determinations of standard sample

标准样品	参考值 /(μg $\cdot$ mL ⁻¹)	测得值 /(μg $\cdot$ mL ⁻¹)	回收率 /%	RSD /%
GBW08620	100.0	98.9	98.9	1.1

3 结 论

本实验测定了疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[Bmim][PF₆]对微量金的萃取性能,建立了室温离子液体-火焰原子吸收光谱分离分析微量金的方法。实验方便快捷,测定结果准确令人满意。

References

- [1] Liang P, Zhao E, Ding Q, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2008, 63: 714.
- [2] Lopez-Garcia I, Campillo N, Arnau-Jerez I, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2003, 58: 1715.
- [3] Kagaya Shigehiro, Takata Daisuke, Yoshimori Torajiro, et al. Talanta, 2010, 80: 1364.
- [4] Wu Y W, Jiang Z C, Hu B, et al. Talanta, 2004, 63: 585.
- [5] Shamsipur M, Ramezani M. Talanta, 2008, 75: 294.
- [6] Chakrapani G, Mahanta P L, Murty D S R, et al. Talanta, 2001, 53: 1139.
- [7] Zhang S M, Pu Q S, Liu P, et al. Anal. Chim. Acta, 2002, 452: 223.
- [8] Yu M, Sun D, Huang R, et al. Anal. Chim. Acta, 2003, 479: 225.
- [9] Pohl P, Prusisz B. Microchim. Acta, 2005, 150: 159.
- [10] Senturk H B, Gundogdu A, Bulut V N, et al. J. Hazard. Mater., 2007, 149: 317.
- [11] Komarek J, Houserova P. Spectrochim. Acta Part B, 2003, 58: 1525.
- [12] Konecna M, Komarek J. Spectrochim. Acta Part B, 2007, 62: 283.
- [13] Srncik M, Kogelnig D, Stojanovic A, et al. Applied Radiation and Isotopes, 2009, 67(12): 2146.
- [14] SHEN Xing-hai, XU Chao, LIU Xin-qi, et al(沈兴海, 徐超, 刘新起, 等). Journal of Nuclear and Radiochemistry(核化学与放射化学), 2006, 28(3): 129.
- [15] Visser A E, Swatloski R P, Griffin S T, et al. Sep. Sci. Technol., 2001, 36(526): 785.
- [16] CAI Yue-qin, PENG Yan-qing, SONG Gong-hua, et al(蔡月琴, 彭延庆, 宋恭华, 等). Chemical Reagents(化学试剂), 2005, 27(1): 1.
- [17] ZHAO Feng-yun, WANG Jian-ying, LIU Hong-jie, et al(赵风云, 王建英, 刘洪杰, 等). Chemical Reagents(化学试剂), 2007, 29(4): 229.
- [18] LU Ze-xiang, YUAN Xia, WU Jian, et al(卢泽湘, 袁霞, 吴剑, 等). Chemical World(化学世界), 2005, 46(3): 148.

Hydrophobic Ionic Liquid Extraction-Flame Atomic Absorption Spectrophotometry for Separation/Analysis Trace Gold

WU Jun, FU Hao, LI Bin-jian, ZHU Xia-shi*

School of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China

Abstract In the present paper, the hydrophobicity ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C4mim][PF₆]) was synthesized with 1-methylimidazole and butylbromide and equimolar ammonium hexafluorophosphate, which was applied to preconcentration for trace gold. The factors which may affect preconcentration of gold were investigated. The experimental results showed that the absorbance was linear when the concentration of gold was in the range of 0.40~16.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, with linear equation $A = 0.00763c + 0.07387$ ($c: \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), correlation coefficient $r = 0.9991$, and detection limit 0.072 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The method was applied to the determination of trace gold in water samples satisfactorily.

Keywords Gold; Ionic liquid; Extraction; Flame atomic absorption spectrometry

* Corresponding author

(Received Feb. 16, 2010; accepted May 18, 2010)