

文章编号: 1000-5013(2008)04-0571-04

浊点萃取-分光光度法测定水中痕量镍

薛秀玲¹, 樊国峰², 陈虹丽¹, 蔡 韵¹

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院; 2. 华侨大学 环境保护设计研究所, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用十二烷基硫酸钠(SDS)和 Triton X-100 的混合表面活性剂,以 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)为络合剂,加入电解质 NaCl 溶液,通过紫外-可见分光光度法测定水中痕量镍。在室温下,考察影响浊点萃取、分离和富集金属离子镍的影响因素及适宜的反应条件。结果表明,在饱和 NaCl 的加入量为 5.5 mL,体积分数为 0.1% 的 PAN 加入量为 0.125 mL,SDS 和 Triton X-100 的摩尔比在 0.38 ~ 1.39 时,所形成的体系对 Ni^{2+} -PAN 络合物具有较好的萃取效果。最佳条件下,方法的线性范围为 0.1 ~ 1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,相关系数 $R^2 = 0.9998$,检测限为 18.9 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,镍的加标回收率达 97% ~ 99%,相对标准偏差为 2% ~ 4%。

关键词: 浊点萃取; 镍; 混合表面活性剂; 分光光度法

中图分类号: O 657.3

文献标识码: A

浊点萃取作为一种新兴的分离富集技术,在生物大分子分离纯化、有机小分子分离测定及金属离子分离富集等方面得到广泛的应用^[1-3]。该方法大都采用单一表面活性剂,通过向非离子表面活性剂溶液中加入电解质,或阴离子表面活性剂中加入酸的方法,促进分相过程。但这一过程往往时间较长,当表面活性剂浊点较高时,此方法将受到限制^[4]。有研究表明,使用混合表面活性剂可以在一定范围内控制浊点温度^[5],在室温下即可快速实现相分离,且操作简单,萃取率高。本文以浊点萃取-分光光度计为检测手段,建立简单、快速的测定痕量镍的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DK-S24 型电热恒温水浴锅(上海精密实验设备有限公司),800B 型离心机(上海安亭科学仪器厂),UV-2102PC 型紫外-可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司),752 型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司)。Triton X-100(分析纯,进口分装),十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯,Biosharp 公司);1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)、硫酸镍、氯化钠、无水乙醇(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 吸收波长的选择 取不同体积,质量浓度为 0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 镍标准液于 10 mL 具塞离心管中,加入适量 PAN。显色后,依次加入适量 SDS 和 Triton X-100,定容至 5 mL,静置 10 min。以试剂空白为参比,在紫外-可见分光光度计上对体系进行谱图扫描,确定 Ni^{2+} -PAN-SDS-Triton X-100 混合体系的最大吸收波长,如图 1 所示。由图 1 可知,该络合物混合体系有双吸收峰,分别在 531 nm 和 570 nm 处,随 Ni^{2+} 质量浓度的递增,其吸光值线性增加。因此,选择 570 nm 作为实验体系的测定波长。

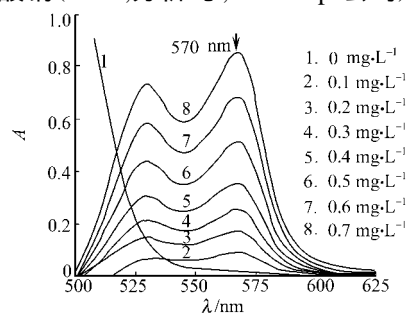


图1 体系的吸收光谱图

Fig. 1 Absorption spectra of complex system

收稿日期: 2008-01-02

作者简介: 薛秀玲(1975-),女,讲师,博士,主要从事环境分析化学的研究。E-mail:xiulingxue@163.com.

基金项目: 福建省青年人才创新基金资助项目(2005J029); 国务院侨办科研基金资助项目(05QJR05); 华侨大学高层次人才引进人才科研启动项目(05BS304)

1.2.2 浊点萃取方法 取适量质量浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 镍标准液于 10 mL 具塞离心管中,加入适量 PAN. 显色后,依次加入适量 SDS 和 Triton X-100,静置片刻,加入 5 mL 饱和 NaCl 溶液,混匀,用超纯水定容到 10 mL ,摇匀.以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 5 min ,使表面活性剂相与水相分离,富集于上层.用自制取样器取出表面活性剂富集相,用超纯水定容至 5 mL ,紫外可见分光光度计测定.

1.2.3 分析指标 萃取率(η)是测定浊点萃取后,表面活性剂富集相的吸光度 A_s 和标准液的吸光度 A_n 的比值.相体积比(ϕ)即分离富集后,表面活性剂富集相体积(V_s)和水相体积(V_w)的比值.

2 结果与讨论

2.1 影响浊点萃取的因素

2.1.1 NaCl 用量 无机盐对离子型表面活性剂和对非离子型表面活性剂的作用不同^[6-7].实验选择了与离子型表面活性剂 SDS 所带电荷相反的无机盐(反离子) NaCl,考察不同 NaCl 用量 $V(\text{NaCl})$ 对浊点萃取效果(萃取率(η)和相体积比(ϕ))的影响,如图 2 所示.图 2 中, Ni 的质量浓度为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PAN 的质量浓度为 $5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Triton X-100 的体积分数为 1.0% , SDS 的体积分数为 0.15% .

由图 2 可知,随着饱和 NaCl 溶液的量逐渐增加,萃取率呈上升趋势,而相体积比则逐渐下降.当 NaCl 溶液的用量达到 5.5 mL ,萃取率达最大值并出现平台,相体积比达到最小值,也出现平台.表明,体系中加入 NaCl 不仅可以降低浊点,缩小相体积,还可以提高萃取效率.若体系中继续增加 NaCl 的量,表面活性剂相则会出现絮状体.究其原因可能是,NaCl 溶液的用量过高,使得表面活性剂胶束浓度随之增加,最终形成固相沉淀下来^[8].因此,实验选择饱和 NaCl 的加入量为 5.5 mL .

2.2.2 PAN 用量 理论上, PAN 质量浓度越大,显色速度越快.实验考察体系中加入不同量的 PAN 用量 $V(\text{PAN})$ 对浊点萃取效果的影响,结果如图 3 所示.图 3 中, PAN 体积分数为 0.1% ,其他条件同

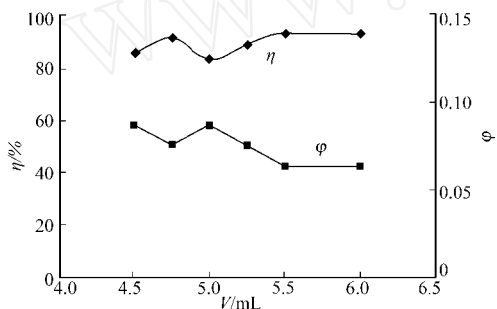


图 2 NaCl 用量对浊点萃取效果的影响

Fig. 2 Effect of NaCl on cloud point extraction of Ni

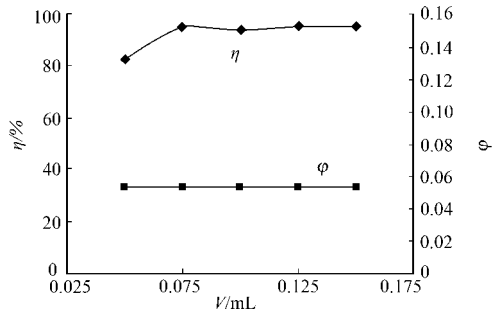


图 3 PAN 用量对浊点萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of PAN on cloud point extraction of Ni

上.由图 3 可知, Ni^{2+} -PAN 络合物的萃取率随着 PAN 加入量的增加而增加.当 PAN 的加入量达到 0.125 mL 时,萃取率达到最大值,再增加 PAN 的用量,萃取率反而略降低.这是因为 PAN 量过少,络合反应不完全;而 PAN 用量过多, PAN 可能会与络合物争夺表面活性剂的萃取空间,进而影响萃取率.因此,选择体积分数为 0.1% 的 PAN 的加入量为 0.125 mL .图 3 表明, PAN 用量对相体积比无任何影响,主要是因为增加 PAN 的量并不会使表面活性剂相发生变化.

2.2.3 SDS 用量 实验发现,仅用 Triton X-100 浊点萃取 Ni^{2+} ,萃取率低、浊点高,但加入适量 SDS,则可在室温下进行.实验考察了 SDS 和 Triton X-100 比例对浊点萃取效果的影响,结果如图 4 所示.图 4 中,固定 Triton X-100 的用量,改变 SDS 用量 $V(\text{SDS})$, SDS 的体积分数为 5% ,其他参数同上.从图 4 可知,当 SDS 用量在 $0.2 \sim 0.3 \text{ mL}$ 范围内,萃取率增加,且在 0.3 mL 时达到最大值;随后,当 SDS 用量继续增加,萃取率反而下降.

从结构上考虑,离子型与非离子型表面活性剂分子之间的相互作用,主要是极性头之间的离子-偶极子相互作用.对离子型和非离子型表面活性剂混合溶液进行电导测量时发现,离子型表面活性剂中只要有少量非离子型表面活性剂存在,即可使其 CMC(临界胶束浓度)大为降低.这是因为它们在水溶液中形成了混合胶团,非离子型表面活性剂分子“插入”离子型表面活性剂的表面活性离子之间,使得离子

型表面活性剂“离子头”之间的电性斥力减弱,亦即胶团表面的电荷密度减少. 加上两种表面活性剂分子碳氢链间的疏水相互作用,其 CMC 值降低,在混合溶液中易形成胶团^[7],萃取率也随之增加.

若 SDS 用量过高,由于产生多余的胶团,将表面活性高的 Triton X-100 加溶于胶团中,于是 Triton X-100 的活度下降,表面张力上升,CMC 值变大^[9],造成萃取率下降. 由于 SDS 样品的体积分数低,变化量很小,相体积比基本上不随 SDS 使用量的变化而改变. 实验选择加入 0.3 mL 体积分数为 5 % 的 SDS 溶液.

2.2.4 SDS 和 Triton X-100 配比 胶束化的过程,实际是表面活性剂的单分子形成聚合体的过程. 两种不同类型的表面活性剂的混合液中,当总浓度超过 CMC 值时,两种组分胶束必将重新组合,形成两者的混合胶束,每个胶束中表面活性剂的单分子数在不同比例下均有变化^[11]. SDS-Triton X-100 是阴离子-非离子表面活性剂形成的混合胶束,一方面表现为阴离子表面活性剂对非离子表面活性剂的增溶作用;另一方面,两种胶束必然重新组合,表现为浊点萃取过程中不同的实验现象.

固定 SDS 和 Triton X-100 的总量为 1.05 %,考察 SDS 和 Triton X-100 的比例(物质的量比 x)对浊点萃取效果的影响,结果如图 5 所示. 图 5 中的参数同上.

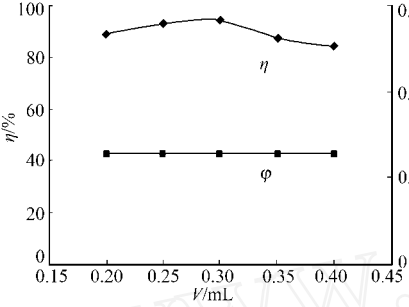


图 4 SDS 用量对浊点萃取效果的影响
Fig. 4 Effect of SDS on cloud point extraction of Ni

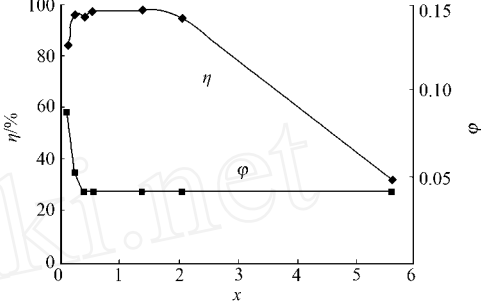


图 5 SDS/ Triton X-100 配比对浊点萃取效果的影响
Fig. 5 Effect of SDS/ Triton X-100 on cloud point extraction of Ni

由图 5 可知,当 SDS 和 Triton X-100 的物质的量比(x)小于 0.38 时,萃取率较低,且相体积比较大;当 x 为 0.38 ~ 1.39 时,萃取率达 97 %,且保持稳定,此时相体积也较小;而当 x 大于 2.04 时,发现部分络合物残留于水相中,表面活性剂相与水相难以分层,萃取效率下降. 这是因为, Triton X-100 或 SDS 的量继续增加,会改变胶团的相互作用形式,可被认为是混合胶团相与单一表面活性剂过量的胶团相共存,影响了相分离效果^[10]. 因此, SDS 和 Triton X-100 的量比 x 选择为 0.38 ~ 1.39,所形成的体系对 Ni^{2+} -PAN 络合物具有较好的萃取效果.

2.3 工作曲线及回收率

在最佳实验条件下,方法的线性范围为 0.1 ~ 1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,线性回归方程为 $y = 0.8252x$,相关系数 $R^2 = 0.9998$,具有很好的线性相关性. 方法检测限(MDL)的测定参照文[11],计算得方法的检测限 MDL 值为 18.9 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,加标浓度(12.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)小于 5 倍的 MDL 值为 94.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

为验证该法的可行性,以自来水为基底,在最佳实验条件下,分别选择线性范围的低、中、高质量浓度的 Ni^{2+} 进行基底加标实验,考察方法的精密度. 结果表明,镍的加标回收率高达 97 % ~ 99 %,相对标准偏差为 2 % ~ 4 %,说明自来水基底无干扰,该实验方法具有可行性.

3 结束语

SDS 和 Triton X-100 组成的混合表面活性剂,在 NaCl 存在时,所形成体系在室温下对 Ni^{2+} -PAN 络合物有很好的萃取效果. 浊点萃取方法的实验操作快速简单,表面活性剂相稀释后可直接用分光光度法测定,也适用于和其他分析仪器如 AAS, ICP 等联用,用于水样和其他样品中痕量镍的测定.

参考文献:

[1] PALEOLOGOS E K, GIOKAS D L, KARAYANNIS M I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction

- [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(5): 426-436.
- [2] LI J L, CHEN B H. Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 263: 625-632.
- [3] GIOKAS D L, EKSPERIANDOVA L P, BLANK A B, et al. Comparison and evaluation of cloud point extraction and low-temperature directed crystallization as preconcentration tools for the determination of trace elements in environmental samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 505: 51-58.
- [4] CHEN J, TAO K C. Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 434: 325.
- [5] MINUTH T, THOMMES J, KULA M R. Extraction of cholesterol oxidase from *Nocardia rhodochrous* using a nonionic surfactant-based aqueous two-phase system [J]. Biotechnol Appl Biochem, 1995, 23: 107-110.
- [6] 赵国玺, 朱涉瑶. 表面活性剂作用原理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 264.
- [7] CLESIA C N, MARCO A A. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration [J]. Talanta, 2003, 61: 759-768.
- [8] CASERO I, SICILIA D, RUBIO S, et al. Acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds [J]. Anal Chem, 1999, 71: 4519-4526.
- [9] 赵国玺. 表面活性剂物理化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1984: 268-270.
- [10] 戚文彬. 表面活性剂与分析化学 [M]. 北京: 中国计量出版社, 1988: 167-168.
- [11] BERGER W, MCCARTY H, SMITH R K. Environmental laboratory data evaluation [M]. Schenectady: Genium Publishing Corporation, 1996: 2-11.

Determination of Trace Nickel in Water by UV-Visible Spectrophotometry after Cloud Point Extraction

XUE Xiu-ling¹, FAN Guo-feng², CHEN Hong-li¹, CAI Yun¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University;

2. Environmental Protection & Design Institute, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Cloud point extraction with Triton X-100 and sodium dodecyl sulfate (SDS) as mixed surfactants, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as chelating reagent and NaCl electrolyte for pre-concentrating trace levels of nickel, which as a prior step to its spectrophotometric determination has been studied in this paper. The parameters affecting the separation phase and detection process were investigated, and the optimal conditions at room temperature were followed: 5.5 mL of saturated NaCl, 0.125 mL of 0.1% PAN, the ratio of SDS and Triton X-100 were between 0.38 and 1.39. Under the optimum experimental conditions, calibration curve was linear in the range of $0.1 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with $R^2 = 0.9998$, and the detection limits is $18.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The spiked recovery of nickel were 97% ~ 99%. The relative standard deviation (RSD, $n=4$) was in the range of 2% ~ 4%.

Keywords: cloud point extraction; nickel; mixed surfactants; ultraviolet-visible spectrophotometry

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 陈国华)