

离子液体-分散液相微萃取法萃取分离水体痕量铝离子

王永伟 (山东省临沂第十二中学, 山东临沂 276005)

摘要 [目的]研究离子液体-分散液相微萃取法萃取分离水体痕量 Al^{3+} 的最优条件。[方法]以水体中铝离子为研究对象,以 $[C_4MIM]Br$ 为萃取剂,以丙酮为分散剂,以桑色素为铝离子络合剂,建立了离子液体-分散液相微萃取法萃取分离水体铝离子的方法,并对分散液相微萃取法的试验条件进行了优化,包括溶液 pH、萃取剂与分散剂的种类与用量、萃取时间等。[结果]在最佳试验条件下,铝离子浓度在 $0.1 \sim 10.0 \mu g/mL$ 呈良好的线性关系,相关系数 $r=0.9986$,相对标准偏差(RSD)为 2.8%。[结论]该方法富集效率高、绿色环保,属于环境友好型方法,适用于水体中微量铝离子的分离分析。

关键词 离子液体; Al^{3+} ; 分散液相微萃取; 水体; ICP-OES

中图分类号 X52 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)04-0067-02

Analysis and Separation of Al^{3+} Using Ionic Liquid Dispersive Liquid Phase Micro-extraction in Water Samples

WANG Yong-wei (Linyi No. 12 Middle School of Shandong Province, Linyi, Shandong 276005)

Abstract [Objective] To study optimal conditions for separation of Al^{3+} using ionic liquid dispersive liquid phase micro-extraction in water samples. [Method] A method of ionic liquid dispersive liquid phase micro-extraction was developed for the extraction of Al^{3+} with ethidium bromide-1-butyl-3-methyl imidazole used as extraction agent, acetone as the disperse agent, morin as aluminum complexing agent. The experimental parameters were optimized, including the pH value, extraction agent and dispersing agent types and dosage, extraction time. [Result] Under the optimal experimental conditions, the aluminum concentration in the range of $0.1 \sim 10.0 \mu g/mL$ showed a good linear relationship, correlation coefficient $r = 0.9986$ with the relative standard deviation of 2.8%. [Conclusion] The method has the advantages of high enrichment efficiency and environmental protection, and is suitable for the separation and analysis of trace aluminum in water samples.

Key words Ionic liquid; Al^{3+} ; Dispersive liquid phase micro-extraction; Water sample; ICP-OES

铝一直以来被认为是无毒元素,然而近代研究表明,过量摄入铝会在人体中沉积,引起较多疾病^[1-2]。人类摄取铝的主要途径是饮用水,因此,许多国家制定了饮用水中铝的限制指标,我国《生活饮用水卫生标准》中也将铝列为饮用水水质控制指标之一,规定铝含量 $\leq 0.2 mg/L$ ^[2],但是目前我国饮用水铝超标现象严重。目前,铝离子的分析方法包括铬天青分光光度法^[3-4]、水杨基荧光酮-氯代十六烷基吡啶光度法^[5]、胶束增溶分光光度法等^[6-7],这些方法虽然操作简单、抗干扰性强,但仪器设备要求高、操作难度大,因此研究灵敏度高、选择性好、操作简便、对环境友好型的分析方法具有重要的现实意义。然而,由于水环境中铝离子的浓度较低,常规的分光光度法难以适用这一要求,因此需要借助先进的分离富集技术来提高分析方法的灵敏度和选择性^[8]。

离子液体作为一种绿色溶剂,在溶剂萃取分离金属离子方面具有极好的优势,以离子液体代替有毒、易燃、易挥发的有机溶剂,不但能够得到较高的萃取分离效率,而且对环境危害小^[9-10]。基于此,笔者以离子液体作为萃取剂,通过分散液相微萃取法进行水体中铝离子的分离,并对分散液相微萃取法的条件进行优化,评价该方法的可靠性和普适性。

1 材料与方 法

1.1 材料 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国 Varian 公司, Vista MPX 型),配 40 MHz 自激式射频发生器,中阶梯多色器系统, Vista Chip CCD 检测器,玻璃同心轴雾化器,旋流雾化室,水平炬管和蠕动进样泵。

基金项目 国家自然科学基金项目(41403005,41673007);山东省自然科学基金项目(ZR2014DL007);山东省高校科技计划项目(J15LC11)。

作者简介 王永伟(1976—),男,山东临沂人,中学一级教师,从事基础化学教学及环境分析化学研究。

收稿日期 2016-11-30

微波快速消解系统(上海屹尧微波化学技术有限公司, WX 4000 型);电子天平(瑞士 Mettler 仪器有限公司, AB265 S 型,可读性 $0.01 mg$);石英亚沸蒸馏器(江苏金坛医疗仪器厂, SYZ 550 型);电子控温加热板(上海新仪微波化学科技有限公司, ECH 1 型);聚四氟乙烯坩埚,一次性注射器,水系针式过滤器($0.22 \mu m$)。

硝酸为优级纯,甲醇、丙酮、乙腈均为 HPLC 级;二氯甲烷、溴化-1-丁基-3-甲基咪唑($[C_4MIM]Br$)为分析纯。储备液采用去离子水配制。

铝标准溶液:用 $100.0 \mu g/mL$ 标准储备液(国家标准物质中心)稀释成一系列浓度梯度的标准溶液;络合物桑色素溶液浓度为 $0.01 mmol/L$ 。

1.2 方法 准确量取 $5 mL Al^{3+}$ 标准溶液或水样,置于 $10 mL$ 具塞离心管(聚丙烯材料)中,加入 $1 mL$ 桑色素溶液,然后用稀硝酸调节溶液 pH 为 1.0。摇匀后,静置 2 min,用微量进样器快速加入 $300 \mu L [C_4MIM]Br$ 后,再向其中加入 $0.2 mL$ 丙酮溶液,振荡 20 min。溶液形成均匀乳浊液,然后在 $5000 r/min$ 离心 5 min,使离子液体沉积于管底,用微量进样器将离子液体转移至定量刻度离心管,用 $1 mol/L HNO_3$ 溶液定容,采用 ICP-OES 测定 Al^{3+} 含量。

2 结果与分析

2.1 离子液体的选取 离子液体的性质对分散液相微萃取法萃取铝离子的效率有重要影响。笔者以 3 种离子液体:1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[C_4MIM][BF_4]$)、 $[C_4MIM]Br$ 和 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[C_2MIM][PF_6]$)为萃取溶剂,在离子液体体积 $300 \mu L$,丙酮 $0.2 mL$,pH 1.0、时间 20 min 的条件下,考察 3 种离子液体对铝离子萃取效率的影响,结果见图 1。从图 1 可以看出,3 种离子液体中 $[C_4MIM]Br$ 中对铝离子的萃取具有较高的效率,

因此,选定 $[C_4MIM]Br$ 作为试验用的萃取剂。

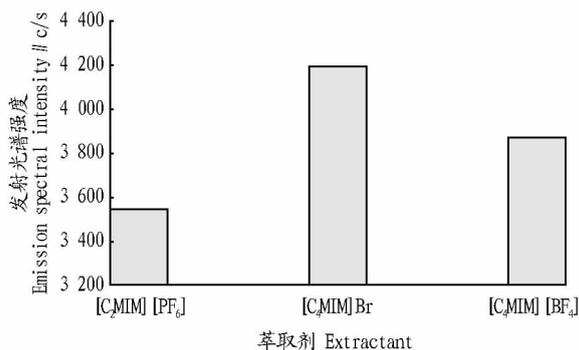


图1 离子液体萃取剂对铝离子萃取效率的影响

Fig.1 Effect of the ion liquid extractant on the extraction efficiency of Al^{3+}

2.2 萃取剂用量的测定 离子液体的体积对铝离子的萃取效率也有较大影响,选定离子液体 $[C_4MIM]Br$ 的体积分别为50、100、150、200、300、450、600 μL ,在离子液体 $[C_4MIM]Br$ 、丙酮0.2 mL、pH 1.0、时间20 min的条件下,测定铝离子的萃取效率,结果见图2。结果发现,当离子液体体积小于300 μL 时,溶液全部互溶,未有浊点出现;当体积大于300 μL 时,能够形成均匀的乳浊液。从图2可以看出,离子液体的体积为300 μL ,萃取率达到最大,因此后续试验中选择300 μL 为最佳离子液体体积。

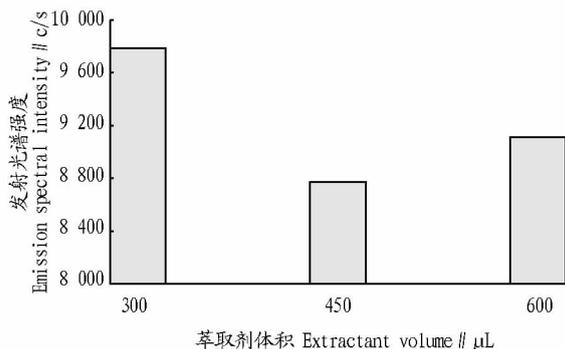


图2 萃取剂用量对铝离子萃取效率的影响

Fig.2 Effect of the amount of the ion liquid on the extraction efficiency of Al^{3+}

2.3 分散剂的选取 选择合适的分散剂,能提高和改善液体分散性能,降低液-液的界面张力,对水相和有机相均有良好亲和性。试验中,选择用甲醇、丙酮、乙腈作为分散剂,按照试验条件进行分散剂的选择。结果显示,加入丙酮存在乳浊现象,而甲醇和乙腈加入后未形成分层,溶液互溶,因此选定丙酮作为分散剂。

2.4 分散剂体积的选择 分散剂体积关系到水相和有机相之间分散的程度,笔者选取0.2、0.5、1.0、1.5 mL丙酮,在离子液体 $[C_4MIM]Br$ 300 μL 、pH 1.0、时间20 min的条件下进行优化。结果表明,溶液中加入1.0和1.5 mL丙酮后,经混合离心后,未发现溶液分层现象,而是形成了均一的溶液体系。而加入0.2和0.5 mL丙酮后,出现溶液分层现象。其中,0.2 mL丙酮溶液的萃取效率优于0.5 mL丙酮,因此丙酮

的体积选定为0.2 mL。

2.5 反应时间的选取 设定萃取时间为5、10、20、30 min,待萃取完成后,在离子液体 $[C_4MIM]Br$ 300 μL 、丙酮0.2 mL、pH 1.0的条件下进行铝离子含量分析,结果见图3。从图3可以看出,在萃取时间为20 min时,萃取具有较高的效率,因此选取20 min为最佳萃取时间。

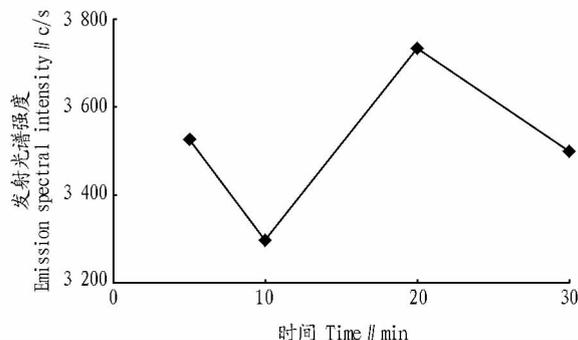


图3 萃取时间对铝离子萃取效率的影响

Fig.3 Effect of the extraction time on the extraction efficiency of Al^{3+}

2.6 pH的选取 要获取较好的萃取效率,需要选择合适的pH介质使配位反应完全,同时又有利于提高分散液相微萃取效率。笔者在离子液体 $[C_4MIM]Br$ 300 μL 、丙酮0.2 mL、时间20 min的条件下,考察了pH为0.5、1.0、2.0、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0时介质对配合物的形成反应与萃取效率的影响。从图4可以看出,溶液pH为1.0时能获得最高萃取效率。

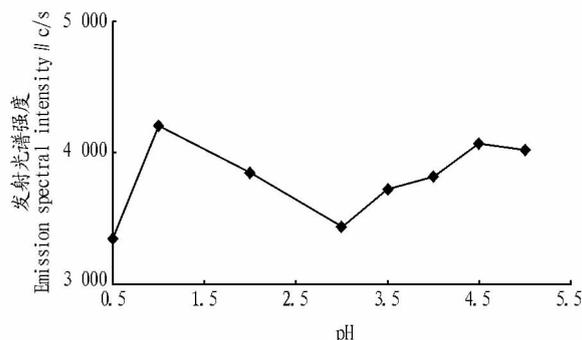


图4 pH对铝离子萃取效率的影响

Fig.4 Effect of the pH on the extraction efficiency of Al^{3+}

2.7 线性范围及检出限 配制一系列 Al^{3+} 标准溶液,在最佳试验条件下进行相关性分析。结果表明, Al^{3+} 浓度在0.1~10.0 $\mu g/mL$ 时具有良好的线性关系,相关系数为 $r = 0.9986$,相对标准偏差(RSD)为2.8%,检出限为空白值平均值信号的3倍,达6 $\mu g/L$ 。

2.8 实际样品的测定 在以上方法的最佳条件下,对4种实际水样中铝离子含量进行测定,结果见表1。

3 结论

该研究建立了以溴化-1-丁基-3-甲基咪唑 $[C_4MIM]Br$ 为萃取剂、丙酮为分散剂、桑色素为络合物的分散液相微萃取技术,并将该技术与等离子体发射光谱法联用测定水中微量铝离子,对影响铝离子萃取效率的各个试验因子进行了优化,并

(下转第155页)

3 讨论与结论

通过 PCR 扩增及 Split Marker 技术构建好基因敲除盒,利用同源重组原理及 PEG 介导法进行原生质体转化,使得 *hph* 基因取代野生型 PH-1 中的 *FGSG_03700* 基因得到预期的敲除突变体。首先,通过抗药性的初步筛选,在含有潮霉素的培养基上可以存活并生长的均为转化子。然后单独将每一个转化子培养在含有潮霉素的 TCC 培养基中,提取转化子 DNA 进行 PCR 验证以进一步确定目的突变体,采用 3 组引物进行正反筛选,同时符合 3 组引物筛选结果的被确认为敲除突变体 $\Delta FGSG_03700$ 。由于小麦赤霉菌营养体是单倍体,故敲除突变体的表型不涉及显隐性关系,可以直接表达。一般情况下,敲除突变体会有一些区别于野生型的由被敲除基因控制的表型改变。以野生型 PH-1 作为对照, $\Delta FGSG_03700$ 敲除突变体的菌落形态无显著差异;菌落的生长速度基本与野生型持平;从分生孢子对番茄侵染能力的检测结果发现:二者的侵染面积大致相同,所以 *FGSG_03700* 基因的缺失不影响小麦赤霉菌的致病力;敲除突变体的分生孢子形态没有变化,但产孢量减少,由此推断 *FGSG_03700* 基因可能与小麦赤霉菌分生孢子的生长能力有关。

该试验通过对敲除突变体的抗药性筛选以及 3 组 PCR 正反筛选,最终得到 3 个 *FGSG_03700* 基因的敲除突变体,分别为 $\Delta FGSG_03700$ 1-2、 $\Delta FGSG_03700$ 2-2、 $\Delta FGSG_03700$ 2-3。将敲除突变体和野生型菌株在表型、生长速度、孢子形态、产孢量和致病力方面进行对比,发现敲除突变体 $\Delta FGSG_03700$ 在生长过程中,菌丝的生长速度及形态与野生型没有明显区别,对以番茄为寄主的侵染能力也没有下降,分生孢子形态没有变化,但产孢量减少。由此推断 *FGSG_03700*

基因可能与小麦赤霉菌分生孢子的生长能力有关,但该基因的功能尚未完全确定。

参考文献

- [1] 姚金保,陆维忠. 中国小麦抗赤霉病育种研究进展[J]. 江苏农业学报, 2000,16(4):242-248.
- [2] 王裕中,米勒 J D. 中国小麦赤霉病菌优势种:禾谷镰刀菌产毒素能力的研究[J]. 真菌学报,1994,13(3):229-234.
- [3] DESJARDINS A E,HOHN T M. Mycotoxins in plant pathogenesis[J]. Molecular plant-microbe interactions,1997,10(2):147-152.
- [4] DESJARDINS A E,HOHN T M,MCCORMICK S P. Trichothecene biosynthesis in *Fusarium* species: Chemistry, genetics, and significance[J]. Microbiological reviews,1993,57(3):595-604.
- [5] GOSWAMI R S,KISTLER H C. Heading for disaster;*Fusarium graminearum* on cereal crops[J]. Molecular plant pathology,2004,5(6):515-525.
- [6] 张大军,邱德文,蒋传活. 禾谷镰刀菌基因组学研究进展[J]. 安徽农业科学,2009,37(17):7892-7894.
- [7] JURGENSON J E,BOWDEN R L,ZELLER K A, et al. A genetic map of *Gibberella zeae*(*Fusarium graminearum*) [J]. Genetics,2002,160(4):1451-1460.
- [8] HOU Z,XUE C,PENG Y, et al. A mitogen-activated protein kinase gene (*MGVI*) in *Fusarium graminearum* is required for female fertility, heterokaryon formation and plant infection[J]. Molecular plant-microbe interactions,2002,15(11):1119-1127.
- [9] SHIM W B,SAGARAM U S,CHOI Y E, et al. *FSRI* is essential for virulence and female fertility in *Fusarium verticillioides* and *F. graminearum* [J]. Molecular plant-microbe interactions,2006,19(19):725-733.
- [10] 吴彬. 小麦赤霉菌 *FgAC1* 基因敲除及功能研究[D]. 呼和浩特:内蒙古师范大学,2011.
- [11] GUSTIN M C,ALBERTYN J,ALEXANDER M, et al. MAP kinase pathways in the yeast *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Microbiology and molecular biology reviews,1998,62(4):1264-1300.
- [12] ZHAO X,MEHRABI R,XU J R. Mitogen-activated protein kinase pathways and fungal pathogenesis[J]. Eukaryotic cell,2007,6(10):1701-1714.
- [13] BROWN D W,CHEUNG F,PROCTOR R H, et al. Comparative analysis of 87 000 expressed sequence tags from the fumonisin-producing fungus *Fusarium verticillioides* [J]. Fungal genetics and biology,2005,42(10):848-861.
- [14] 尚德荣,宋烽,许玉艳,等. 食品中铝的风险评估研究进展[J]. 中国渔业质量与标准,2013,3(1):6-13.
- [15] 秦巧燕,贾陈忠,熊康. 铬天青 S 分光光度法测定痕量铝的研究[J]. 环境科学导刊,2007,26(2):88-90.
- [16] 邓满娥. 溴邻苯三酚红光度法测定铝[J]. 冶金分析,2002,22(3):59-60.
- [17] 白木杰. 多种饮用水水质中铝含量的测定和分析[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版),2006,24(3):441-443.
- [18] 唐辉,周发连,罗明标,等. 微量铝的析相分离富集与测定方法[J]. 分析实验室,2004,23(1):23-25.
- [19] 赵玉霞. 铍试剂Ⅲ分光光度法测定水中铝[J]. 中华预防医学杂志,2002,36(2):118-120.
- [20] PETERSEN R A,VOLLESTAD L A,FLODMARK L E W, et al. Effects of aqueous aluminium on four fish ectoparasites [J]. Science of the total environment,2006,369(1/2/3):129-138.
- [21] ROGERS R D,SEDDON K R. Ionic liquids-solvents of the future [J]. Science,2003,302(5646):792-793.
- [22] 张社利,许文静. 离子液体萃取技术在样品前处理中的应用研究[J]. 化学试剂,2012,34(6):519-522.

(上接第 68 页)

表 1 实际水样中铝离子含量的测定结果

Table 1 The determined concentration of the Al^{3+} ion in water samples

样品 Sample	铝离子浓度 Al^{3+} concentration // $\mu g/L$	SD %	RSD %
自来水 Tap-water	11.70	0.14	3.30
湖水 Lake water	18.14	0.32	11.20
沂河水 Yi River	20.35	0.10	2.60
污水 Sewage	49.74	0.25	6.30

对方法的可靠性进行了评价,结果表明,该方法适用于实际水样中痕量铝离子的分离分析。

参考文献

- [1] 段限定,吴奇,王晓昌. 自来水中残余铝的健康危害风险评价方法[J]. 华北水力水电学院学报,2007,28(5):74-76.