

(19) 126-130

液液连续萃取无分散 FI 在线监测系统的研究[†]赵瑞 张秀琦[✓] 刘晓军 武亚艳

(西北大学化学系, 710069, 西安; 第一作者 42 岁, 副教授)

0614.241
0657.32

摘要 研究并建立了一种液液连续萃取无分散流动注射(FI)在线监测系统。其基本思想是:在水相中的被分析物首先采用液液连续萃取的方法被分离并富集到一有机相中,然后用首次提出的无分散 FI 技术进行在线监测,使萃取分析的灵敏度得到提高。对 Zn^{2+} -双硫脲萃取体系的研究表明,在最佳实验条件下,萃取百分率可达到 88.4%;无分散在线监测的结果表明,当用 $8.8 \times 10^{-7} \text{ mol/L } Zn^{2+}$ 的标准溶液监测时,相对标准偏差为 1.3%,采样频率为 $60 \text{ 样} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

关键词 液液连续萃取; 无分散流动注射; 分光光度法; 锌; 双硫脲

分类号 O646

溶剂萃取是分析化学中最有用的分离技术之一^[1],而连续流动分析则被认为是溶剂萃取分析自动化的唯一途径^[2]。早期的无空气间隔自动溶剂萃取技术^[3~5]是通过 Skeggs 型连续流动系统实现的,后来又相继出现了一些自动连续工业萃取分析系统的报道^[6,7],而只有流动注射(FI)技术的出现才使自动溶剂萃取^[8,9]的实现更加简单而方便。Karlberg^[8]和 Thelander 等^[10]首先将 FI 技术与溶剂萃取相结合。由于它具有快速、经济、污染小、重现性好、灵敏度高等特点,因此在很多方面得到了发展和应用。但与传统的手工萃取比较,由于注入的试样塞至少要经过:①萃取前在水相载液中的分散;②萃取后有机萃取段在有机载液中的分散,使 FI 萃取分析的灵敏度一般都低于手工萃取法。为了提高自动萃取分析的灵敏度,笔者研究并建立了一种液液连续萃取无分散 FI 在线监测体系。在该体系中,通过连续萃取,被分析物与基体得到有效的分离与富集,再通过无分散流动注射在线监测,使分析的灵敏度得以提高。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

IFIS-B 型智能流动注射进样器(西安瑞科数字记录设备公司);752-紫外可见分光光度计(上海第三分析仪器厂);TYPE-3066PEN 记录仪(四川仪表厂);石英比色流通池;SA-720 型离子计(美 Orion 公司)。

四氯化碳、抗坏血酸、酒石酸钾钠、锌粒(分析纯,西安化学试剂厂);双苯基卡巴腓(分析纯,成都化学试剂厂)。

水为二次蒸馏水。

1.2 实验装置与实验过程

图 1 表示了这种液液连续萃取无分散 FI 在线监测的实验装置。样品 S 与试剂 R 混合后,经由分段器 b 分段后进入萃取圈 c 进行萃取,然后在相分离器 d 处与水相分开。此时,再用水作载液将有机样品塞带进监测器检测并记录。笔者将虚线框中的部分称之为连续萃取部分,将虚线框以下的部分称为无

[†] 优秀回国人员基金资助课题

收稿日期:1997-11-06

分散 FI 在线监测部分。

2 结果与讨论

2.1 无分散 FI 的基本原理

如前所述,一般 FI 液液萃取技术⁽⁸⁻¹⁰⁾注入的样品塞至少要经过两次分散。这两次分散是造成 FI 液液萃取技术较静态萃取灵敏度低的主要原因。为此,笔者研究并建立了如图 1 所示的液液连续萃取无分散 FI 在线监测的流路,在这里被分析的样品不是注入而是以连续流动的方式与试剂混合后(这里只有样品的稀释而无分散),再与有机相逆流混合,通过控制水相与有机相的流速比,可使被分析物达到一定程度的富集,并获得尽可能大的萃取百分率。这种液液连续萃取过程既可用于工业自动萃取,也可用于对不同浓度样品分析时的自动分离与富集。

图 1 的下半部是笔者首次提出的无分散 FI 在线监测技术。其过程是经过连续萃取,当被相分离器分离后的有机样品塞由蠕动泵引入一水相载液后,有机样品塞则以一整段形式被水相载液引入检测池,记录样品塞流过检测池时的吸光度信号。由于样品塞和载液(水)为一互不相容的两相,故可基本上消除样品塞的分散。实际上要实现这种无分散 FI 在线监测,必须满足以下 3 个条件:其一,当用水相推动有机样品塞时,必须保证有机相样品塞的整段向前推进;其二,流通池内应无有机相塞的滞流;其三,排除两相界面对样品塞吸收的影响。实验表明,选择疏水材料的流通池(如普通光学或石英玻璃),且其内径小于 2 mm 时,条件一和二都可以保证。但两界面对光的吸收则是无法消除的。排除两相界面对样品塞吸收的影响,只能通过增加有机样品塞的体积同时加快记录仪的走纸速度。这时,无分散 FI 在线监测的详细过程可描述如下。

当有机样品塞被注入水相载液时,它将以整段形式存在于聚四氟乙烯的微管道之中(如图 2 上部所示),保证了样品塞的无分散。假定流通池的容积约为 18 μL ,如果样品塞的体积为 100 μL ,则该样品塞

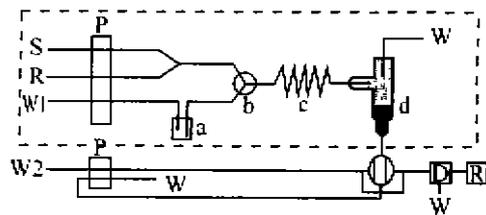


图 1 液液连续萃取无分散 FI 在线监测流路简图

Fig. 1 Schematic Diagram of Continuous Liquid-liquid Extraction Dispersion Free FI on-line Monitoring

- a 置换瓶 b 分段器 c 萃取圈
- d 相分离器 e 六通阀 D 检测器
- R 记录仪 W 废液 S 样品
- C 载液 W₁, W₂ 水 P 蠕动泵

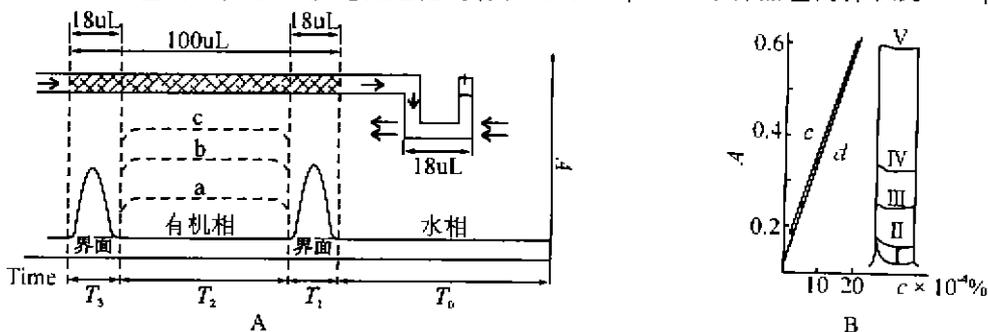


图 2 样品塞在流通池中对光的吸收过程(A)和无分散 FI 的测量信号(B)

Fig. 2 The Absorption Process of Sample Zone through Flow Cell(A) and the Signals of the Dispersion Free FI System(B)

条件: 双硫脲的浓度 I $0.2 \times 10^{-4} \%$ II $2 \times 10^{-4} \%$ III $5 \times 10^{-4} \%$
 N $10 \times 10^{-4} \%$ V $20 \times 10^{-4} \%$ C 界面的吸收 d 有机样品塞的吸收

通过流通池时,在 T_0 阶段,流过流通池的是水相,此时记录的吸收值是基线; T_1 为第一个两相界面从开始进入流通池到离开流通池光路所需要的时间,相当于 18 μL 样品塞通过流通池时的时间,此时记录的是界面对光的吸收信号(实际为水相、有机样品塞和界面吸收的加和); T_2 表示第一个界面在光路中消失后,纯样品塞在光路中通过时所用的时间,即 64 μL ($100 \mu\text{L} - 18 \mu\text{L} - 18 \mu\text{L}$) 样品通过流通池的时间,此时记录的为有机样品塞对光的吸收信号,基本为一平台; T_3 为第二个界面从开始到消失所用的时

间,其值与 T_1 相等,但形状不完全相同。如果样品塞中被分析物的浓度不断增加,则在 T_2 时间内样品对光的吸收也逐渐增加,而且其吸收值与浓度应符合朗伯—比耳定律,如图 2(A)a,b,c 所示的不同浓度样品塞吸收值。图 2(B)表示了这种无分散 FI 技术对双硫脲—四氯化碳溶液的吸光度信号记录及其与浓度的关系,与预想的结果一致。两界面的吸光度值稍大于有机样品塞的吸收,是由于样品与界面两种吸收的加和所致,但并不造成对样品测量值的影响。

2.2 连续萃取条件的选择

2.2.1 pH 的影响 以 Zn^{2+} 双硫脲体系为研究对象,在 535 nm 波长下,对液液连续萃取的最佳 pH 范围进行了选择(如图 3)。结果表明在 pH 为 5.55~7.00 的范围内,吸收达到了最大且保持不变。我们选择了微酸性条件为 pH=6.30。

2.2.2 萃取圈长度的影响 图 4 为萃取圈长度对萃取的影响,当萃取圈长度在 2.0 m 以上时,吸收达到了最大且保持不变。本实验选择的萃取圈长度为 2.5 m。

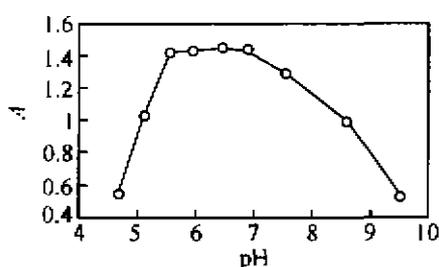


图 3 溶液酸度对萃取的影响

Fig. 3 Influence of pH on the Peak Height

条件: $C_{Zn^{2+}} = 8.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$V_{aq} : V_{or} = 6$ 萃取圈长度 2.5 m

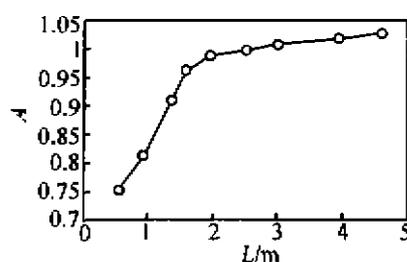


图 4 萃取圈长度对萃取的影响

Fig. 4 Influence of Extraction

Coil Length on the Peak Height

条件: $C_{Zn^{2+}} = 8.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $V_{aq} : V_{or} = 6$ pH=6.3

2.2.3 水相流速对萃取的影响 图 5 为当有机相流速保持不变时,水相流速的改变对萃取的影响。由图可见:随着水相与有机相流速比的增大,其吸收也在增大。对于两个不同长度($I = 150 \text{ cm}$, $II = 250 \text{ cm}$)的萃取圈,当水相与有机相流速比大于或等于 6 时,吸收都达到了最大,而且保持不变。

2.2.4 有机相流速对萃取的影响 图 6 为当水相流速保持不变时,有机相流速的改变对萃取的影响。结果表明:开始随着有机相流速的增加,其吸收值增大,在 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时达到最大,随后又有所降低。我们选择有机相流速为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当选择有机相与水相流速比为 1/6 时,该液液连续萃取的萃取百分率可达 88.4%。

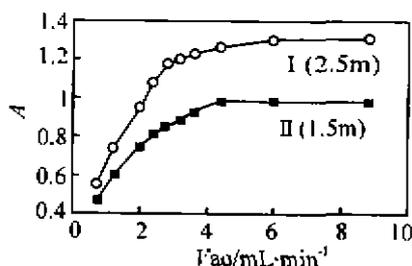


图 5 水相流速对萃取的影响

Fig. 5 Effect of Flow Rate of Aqueous Phase on Peak Height

条件: $C_{Zn^{2+}} = 1.76 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH=6.3

有机相流速 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

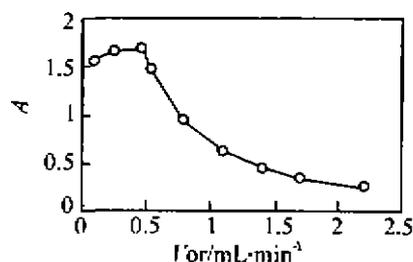


图 6 有机相流速对萃取的影响

Fig. 6 Effect of Flow Rate of Organic Phase on Peak Height

条件: $C_{Zn^{2+}} = 1.47 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH=6.3

萃取圈长度 2.5 m 水相流速 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

2.3 Zn^{2+} 的液液连续萃取无分散 FI 在线监测

2.3.1 界面对测定的影响 图 7 表示了用双硫脲萃取一定浓度的标准 Zn^{2+} 溶液,将已萃取好的 Zn^{2+} ,

双硫脲溶液在稀释成一系列的标准溶液后进行界面实验。由图可知,在被分析物的浓度较低时(萃取后产生的 $A < 0.1$),界面的吸收将大于样品塞的吸收且与样品塞浓度偏差较大(图 7 曲线 a);当 A 值大于 0.1 时,界面的吸收值实际上等于界面和样品塞吸收之和且与样品塞浓度呈线性。可见,此时界面并不影响测定,而样品塞吸收则与其浓度呈良好的线性关系(图 7 曲线 b)。

2.3.2 监测过程与结果 按 2.2 所述的实验装置与过程,设置自动连续萃取和无分散 FI 在线监测程序,在前述的萃取实验条件下,当显色剂浓度为 0.01% 时,在线监测所用载液水的流速为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,采样环体积为 $150 \mu\text{L}$, Zn^{2+} 的检出下限为 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其线性范围为 $8.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 8 为 FI 在线监测的标准曲线,其线性范围内的线性相关系数为 0.999 7。

3.3.3 无分散 FI 在线检测与常规 FI 在线检测的比较 下表为同样条件下连续萃取得到的有机样品,分别用水和四氯化碳作为载液将有机样品塞带入到检测池进行检测。实验结果表明:用水作载液时,由于它与有机样品塞的不互溶性,使得有机样品塞除了极小量的分配而外,基本没有分散存在;而用四氯化碳作载液时,有机样品塞分散严重。故用水作载液是相同条件下用有机相作载液的吸光度的大约 3 倍左右,即可将分析的灵敏度提高约 3 倍。

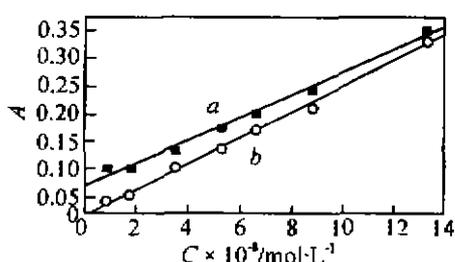


图 7 界面对测定的影响

Fig. 7 Influence of Interface on the Peak Height

条件: $V_{aq} : V_{or} = 6$

pH=6.3 萃取圈长度 2.5 m

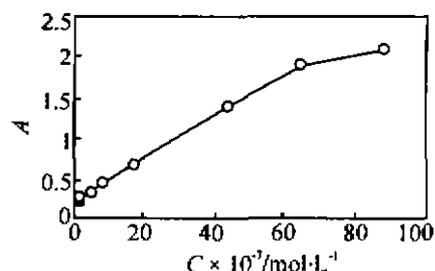


图 8 无分散 FI 在线检测结果

Fig. 8 The Results of Dispersion Free FI On-line Monitoring

条件: $V_{aq} : V_{or} = 6$ pH=6.3

萃取圈长 2.5 m 显色剂浓度 0.01%

表 1 用水作载液与用有机相作载液的比较

Tab. 1 Comparison between Aqueous Carrier and Organic Carrier

样品浓度 $\times 10^{-7} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	3.5	7	10.6	14.2	17.6
水为载液 A	0.61	0.74	0.85	0.94	1.08
四氯化碳为载液 A	0.15	0.24	0.30	0.35	0.44

2.3.4 精密性 经分析 $8.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 锌的标准溶液 7 次,其相对标准偏差为 1.3%,与一般的在线萃取的相对标准偏差一致。

参 考 文 献

- 1 Kolthoff I M, Elving P J. A Treatise on Analytical Chemistry. Part 1: Analytical Chemistry of the Elements. Vols 1~17. New York, Wiley, 1961~1980
- 2 Furman W B. Continuous Flow Analysis, Theory and Practise. New York, Marcel Dekker, 1976
- 3 Wallace V. Rapid automated analysis involving liquid-liquid extraction; atropine by a drudhomme method. Anal. Biochem., 1967, 20(3): 411~418
- 4 Kuzel N R. Automated analysis of tertiary amines, J. Pharm. Sci., 1968, 57(5): 852~855
- 5 Valentini L. Advance in automated analysis. In, Technicon International Congress. Vol. 1, New York: Mediad Inc., 1970
- 6 Sawger R, Stockwell P B, Tucker K B G. Automatic methods of solvent extraction. part 1. Continuous extraction of low concentration of non-ionic detergent from water. Analyst, 1970, 95: 879~884
- 7 Tucker R B E, Sawger R, Stockwell P B. The automatic extraction, identification and determination of quinizarin in

- hydrocarbon oils. *Analyst*, 1970, 95: 730~737
- 8 Karlbery B, Thelander S. Extraction based on the flow injection principle. part I. Description of the extraction system. *Anal. Chim. Acta.*, 1978, 98: 1~7
- 9 Ruzicka J, Hansen E. Flow injection analysis. part X. Theory, techniques and trends. *Anal. Chim. Acta.*, 1978, 99: 37~76
- 10 Bergamin F H, Medeiros I X, Reis B F. Solvent extraction in continuous flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta.*, 1978, 101: 9~16

责任编辑 叶亚丽

A Study on the Continuous Liquid-liquid Extraction Dispersion Free FI On-line Monitoring System

Zhao Rui Zhang Xiuqi Liu Xiaojun Wu Yayan

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract The system of continuous liquid-liquid extraction dispersion free FI on-line monitoring is investigated. First, the analyte in the aqueous phase is extracted and preconcentrated into the organic phase by continuous liquid-liquid extraction; then it is monitored by a dispersion free FI technique. The system acquires higher sensitivity than the conventional FI-extraction. Measurement of the Zinc indicates the efficiency of extraction is about 88.4% at a optimum condition. A routine sampling rate of 60 determinations per hour could be achieved with RSD 1.3% at the $8.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ level.

Key words continuous liquid-liquid extraction; dispersion free FI; spectrophotometry; Zinc Dithizone

(上接第 125 页)

- 4 李惠芬, 张文益, 刘庆伟. 胃肠寒痛胶囊中小檗碱含量测定. *中草药*, 1993, 24(5): 244~245
- 5 甄汉深. 薄层扫描法测定复方黄连素片中盐酸小檗碱含量. *中国中药杂志*, 1993, 2: 96~98
- 6 王慕邹, 朱敏. 黄连中生物碱的高效薄层层析测定. *药物分析杂志*, 1984, 4(1): 12~14
- 7 中华人民共和国卫生部药典委员会. *中华人民共和国药典(一部)*. 北京: 人民卫生出版社; 化学工业出版社, 1995. 437
- 8 陕西省卫生厅. 陕西省药品检验地方标准(陕卫药准字(1984)00505号). 1984. 125

责任编辑 叶亚丽

Indirect Determination of Berberine

Hydro-chloridum in Berberin Perparation by AAS

Lang Huiyun¹⁾ Xi Yingxin²⁾ Yang Deyu¹⁾ Ma Lin¹⁾ Chen Jiazhen¹⁾

(1) Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an; 2) Department of Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, 710049, Xi'an)

Abstract A new atomic absorption spectrometric method for the indirect determination of berberini hydrochloridum in berberin perparation was proposed. The method is based on which berberini hydrochloridum and $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ form a stable ion pair associate complex in citric acid medium (pH = 2.0) at normal temperature. The calibration curve is linear over the range of 0.51 mg/mL~5.80 mg/mL ($r=0.9998$), the detection limit is 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$, and the coefficient of variation is 1.5% ($n=11$), the method has been used to determine berberini hydrochloridum in the pharmaceutical preparations, and the average recovery is $(99.2 \pm 1.6) (\text{SD})\%$. In the new method, the result of determination is the same as description in Chinese Medicine Dictionary.

Key words berberini hydrochloridun; AAS; ion pair associate complex