

离子液体 1-甲基-3-己基咪唑六氟磷酸用于 水中多环芳烃萃取的研究*

赵文岩 韩 萌 戴树桂**

(南开大学环境科学与工程学院, 天津, 300071)

摘 要 用疏水性离子液体 1-甲基-3-己基咪唑六氟磷酸作为溶剂, 液液萃取水中典型污染物多环芳烃, 用 1ml 离子液体萃取 50ml 含萘、1-甲基萘、2-氯萘、菲、芘、蒽各 $40\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 的水样, 其回收率为: 82.2%—101.2%, 相对标准偏差 ($n=4$) 为 2.4%—3.5%, 方法的检出限在 $0.05\text{—}0.43\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 范围之间, 水样中有机溶剂、盐的含量及 pH 值对萃取回收率有一定的影响. 用该方法测定了卫津河水样上述污染物的含量, 并与传统的二氯甲烷萃取相对比, 表明离子液体在水样中多环芳烃的富集方面可以取代传统的有机溶剂.

关键词 离子液体, 液液萃取, 多环芳烃.

室温离子液体作为可替代传统挥发性有机溶剂的新型绿色溶剂引起人们的广泛关注. 目前, 在液液萃取方面, 已实现了疏水性离子液体对水中金属离子的萃取^[1, 2]及用离子液体液相微萃取水中有机污染物^[3, 4], 展现出离子液体在这一领域的应用潜力.

本文尝试用疏水性离子液体 1-甲基-3-己基-咪唑六氟磷酸替代传统的有机溶剂, 萃取水中的多环芳烃 (目标提取物为萘、1-甲基萘、2-氯萘、菲、芘、蒽), 避免了传统的液液萃取中挥发性有毒有机溶剂的大量使用造成的二次污染, 及繁琐的后处理步骤. 实现了样品前处理过程的“绿色化”.

1 分析方法

1.1 离子液体的合成

离子液体 1-甲基-3-己基-咪唑六氟磷酸 [C_6MIM][PF_6] 参考文献[5]合成: 将等量 (0.2mol) 的 1-甲基咪唑与 1-溴己烷在装有冷凝管的烧瓶中混合, 磁力搅拌, 油浴加热到 140°C , 由于放热反应, 逐渐形成金黄色的粘稠溶液, 此时停止加热, 在空气中冷却搅拌 10min. 在 140°C 再次反应 10—15min, 当冷却到室温时用干燥的乙酸乙酯洗涤产物 ($[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Cl}$). 然后将六氟磷酸 (0.13mol) 缓慢地加入到 [C_6MIM] Cl (0.1mol) 的 100ml 水溶液中, 搅拌 12 h, 用水洗涤下层产物直到不再显酸性. 合成的离子液体在 80°C 的真空条件下干燥.

1.2 离子液体 (IL) 萃取

用 $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的萘、1-甲基萘、2-氯萘、菲、芘和蒽的甲醇混合标液及纯水配制成 $40\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 的水样. 取 50ml 上述水样和 1ml [C_6MIM][PF_6] 离子液体置于分液漏斗中混合, 于 25°C 下在恒温振荡器上振荡萃取 (振荡 2h 后 PAHs 在两相的分配基本可达平衡), 振荡平衡后, 取出分液漏斗静置分层, 分出下层离子液体相 (IL), 用微量注射器吸取 $10\mu\text{l}$, 高效液相色谱进行分离检测.

1.3 液相色谱分析^[6]

Waters1525 高效液相色谱仪, Waters 2475 荧光检测器, SUNIEK Kromasil C_{18} 色谱柱 ($200\text{mm}\times 4.6\text{mm}\times 5\mu\text{m}$). 流动相为乙腈: 水 = 80: 20 (V/V), 流速为 $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 为了提高芘的检测灵敏度, 采用变波长检测, 根据各待测物质的保留时间按时间程序设置荧光检测器的波长为: 0 min, λ_{ex} 280nm, λ_{em} 355nm; 9 min, λ_{ex} 250nm, λ_{em} 420nm; 12 min, λ_{ex} 280nm, λ_{em} 355nm. 色谱图如图 1 所示.

1.4 回收率的计算

离子液体与水充分振荡混合后, 有部分离子液体会与水相混合, 当 1ml [C_6MIM][PF_6] 萃取 50ml 水样, 经静置分层后, 下层离子液体相体积约为 0.7ml, 这与 [C_6MIM][PF_6] 在水相的溶解度

2004 年 10 月 26 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (20377025) ** 通讯作者

为 $0.5 \text{ g} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ (离子液体的密度为 $1.29 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ^[5]) 相吻合. 因此, 回收率的计算公式为:

$$\text{回收率} = \frac{(C_{\text{IL}} - C_{\text{IL}}^0) \times 0.7/50}{C_0}$$

式中: C_{IL} 为加标水样萃取后 IL 相中 PAHs 的浓度; C_{IL}^0 为未加标水样萃取后 IL 相中 PAHs 的浓度; C_0 为加标浓度.

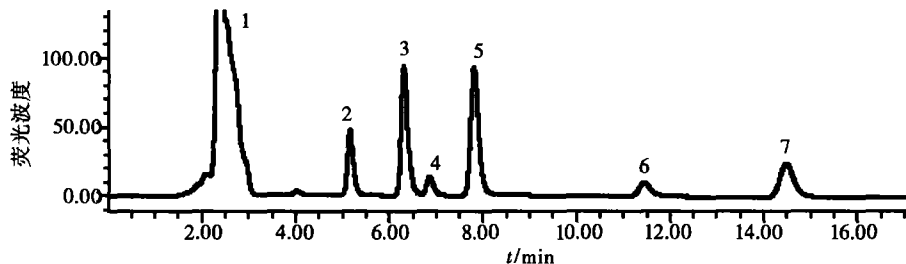


图 1 萃取后, 离子液体相的 HPLC 谱图

1. $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$; 2. 萘; 3. 1-甲基萘; 4. 2-氯萘; 5. 菲; 6. 芘; 7. 蒽

Fig. 1 The chromatograms of IL phase after extraction

2 方法的回收率、精密度及检出限

以 $1 \text{ ml} [\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 萃取加标萘、1-甲基萘、2-氯萘、菲、芘、蒽各 $40 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的混合水样, 重复萃取四次, 其回收率, 精密度及方法的检测限 ($S/N=3$) 列于表 1. 六种化合物的平均回收率在 82.2%—101.2%, 其中萘的回收率较低, 这可能与其相对较强的挥发性有关. 从回收率可以看出, IL 相中 PAHs 的含量远大于水相中的含量, 即水相中溶解态的 IL 对 PAHs 的溶解能力远小于未与水混溶的 IL, 这与 IL 在水中的溶解机制及 PAHs 与 IL 的相互作用机理有关, 还有待进一步研究.

表 1 方法的回收率、精密度及检测限

Table 1 Recoveries, reproducibility; and detection limits of the method

	萘	1-甲基萘	2-氯萘	菲	芘	蒽
平均回收率/%	82.2	90.9	94.1	101.2	88.2	87.8
相对标准偏差/% ($n=4$)	3.2	3.5	3.1	2.4	3.2	2.7
检测限/ $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ($S/N=3$)	0.15	0.05	0.40	0.06	0.43	0.17

3 有机溶剂对回收率的影响

由于 PAHs 在水中的溶解度较低, 在样品中加入有机溶剂如甲醇, 乙腈等可以防止 PAHs 在玻璃容器表面的吸附, 从而提高回收率^[7]. 在水样中加入不同浓度的甲醇观察其对 6 种 PAHs 回收率的影响, 如图 2 所示. 随着甲醇的加入, PAHs 的回收率均有提高, 甲醇加入量高于 10% 时回收率增加比较明显. 同时随着甲醇在水中含量的增加可以提高 IL 在水中的溶解量, 从而使 IL 相的体积小于 0.7 ml , 可能增加回收率的计算值.

4 盐对回收率的影响

在传统的液液萃取中, 由于盐析作用, 盐的加入通常可以提高萃取效率. 图 3 给出了不同浓度的 NaCl 对 6 种 PAHs 回收率的影响. 由图 3 可以看出, 对于萘, 1-甲基萘, 2-氯萘来说, 少量 NaCl 的加入使其回收率增加, 但 NaCl 的含量超过 5% 时, 其回收率随盐浓度的增加而降低. 相反, 对于菲, 芘, 蒽, NaCl 的少量加入使其回收率降低, 当 NaCl 的含量超过 10% 时, 其回收率随盐浓度的增加略有增加. 当水样中加入盐时, 一方面可能由于盐析作用降低了萃取物在水中的溶解度, 从而有利于在 IL 相的分配, 增加回收率; 另一方面, 具有较强水溶性的盐可以降低 IL 在水中的溶解度^[8], 而使回收的 IL 相体积增大, 降低回收率的计算值. 对上述 6 种 PAHs, 萘, 1-甲基萘, 2-氯萘在水中的溶解

度大于菲, 蒽在水中的溶解度^[9], 当加入少量的 NaCl 时, 对溶解度大的 PAHs 盐析效应起主要作用, 回收率升高, 当 NaCl 的含量进一步增加时, 盐对 IL 在水中溶解的阻碍作用占优势, 回收率降低; 对溶解度小的 PAHs 来说, 少量的 NaCl 的盐析效应不明显, 盐对 IL 在水中的阻碍起主要作用, 回收率降低, 较多 NaCl 存在时, 盐析效应占优势, 回收率略有提高. 因此盐对回收率的影响可能是上述两种作用相互竞争的结果.

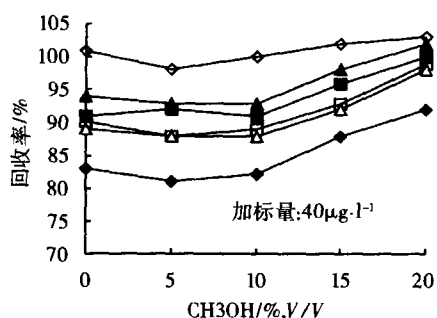


图2 水样中甲醇的含量对 PAHs 回收率的影响.
◆萘, ■1-甲基萘, ▲2-氯萘, ◇菲, □蒽, △蒾.

Fig. 2 Effect of the methanol concentration in the aqueous solution on the recoveries of PAHs.

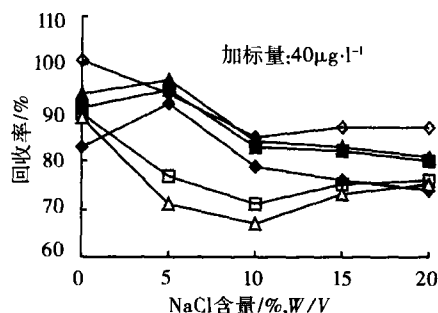


图3 水样中 NaCl 的含量对 PAHs 回收率的影响.
◆萘, ■1-甲基萘, ▲2-氯萘, ◇菲, □蒽, △蒾.

Fig. 3 Effect of the NaCl concentration in the aqueous solution on the recoveries of PAHs.

5 溶液的 pH 值对回收率的影响

分别取 pH 值为 5.0, 7.0, 9.0, 随着 pH 值升高, 对六种 PAHs 的萃取回收率均略有降低 (表 2). 这种变化趋势与 IL 与污染物的作用机理有关. IL 对 PAHs 的萃取可能主要源于 IL 的阳离子与 PAHs 的相互作用^[10], 离子液体 $[C_6MIM][PF_6]$ 在水溶液中存在下述平衡^[11]: $H^+ + PF_6^- \rightleftharpoons HPF_6$. 当溶液呈酸性时, 由于与 H^+ 作用, 溶液中 PF_6^- 数减少, 这样就减少了 PF_6^- 对咪唑阳离子的竞争作用, 有利于 IL 与 PAHs 的相互作用, 回收率增大. 相反, 溶液呈碱性时, PF_6^- 数增加, 对 IL 阳离子的竞争增强, PAHs 的回收率降低.

表2 IL 对不同 pH 值的 PAHs 溶液的萃取回收率

Table 2 Recoveries of the PAHs in different pH value solution using IL extraction

pH	萘	1-甲基萘	2-氯萘	菲	蒽	蒾
5	85.5	95.2	98.1	104.4	91.4	90.1
7	83.2	91.3	94.3	101.4	89.8	89.5
9	80.4	89.5	92.5	98.6	85.7	85.3

6 IL 萃取与液液萃取的比较

采集卫津河河水, 过 $0.45\mu m$ 滤膜, 取 50ml 水样用 1ml 的 $[C_6MIM][PF_6]$ 萃取, 同时用 50ml 二氯甲烷对其进行三次萃取, 结果列于表 3, 除了蒽, 蒾以外, 两种萃取方法对其余 4 种 PAHs 均有检出, IL 萃取对 PAHs 的检出浓度为 $0.11\text{--}0.59\mu g \cdot l^{-1}$, CH_2Cl_2 的检出浓度为 $0.15\text{--}0.42\mu g \cdot l^{-1}$. 可见两种方法具有好的相关性. 从加标 $0.5\mu g \cdot l^{-1}$ PAHs 的回收率可以看出, 对萘, 1-甲基萘, 2-氯萘, IL 萃取的加标回收率大于 CH_2Cl_2 萃取, 而 CH_2Cl_2 萃取菲, 蒽, 蒾的加标回收率较大. 虽然两种方法均能满足水样中污染物分析的要求, 但 CH_2Cl_2 液液萃取是萃取三次, 检测前要进行浓缩、定容等后处理, 且有机溶剂的用量是 IL 用量的 50 倍. 可见在操作上 IL 萃取具有一定的优势.

综上所述, 离子液体用于液液萃取水样中的多环芳烃, 基本能满足分析的要求. 与传统的有机溶剂液液萃取相比, 离子液体的用量少, 操作简单, 更重要的是可以避免挥发性有机溶剂带来的二次污染. 另外, 通过改变离子液体的阴、阳离子结构, 可以设计出满足不同分析要求的离子液体.

表 3 卫津河水样的 IL 萃取与 CH₂Cl₂ 萃取的结果比较Table 3 The results of extraction using IL and CH₂Cl₂ for weijin river water sample

		萘	1-甲基萘	2-氯萘	菲	苈	蒽
污染物含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	IL 萃取	0.34	0.54	0.59	0.11	—	—
	CH ₂ Cl ₂ 萃取	0.40	0.21	0.42	0.15	—	—
加标回收率/%	IL 萃取	93	98	104	94	86	88
	CH ₂ Cl ₂ 萃取	89	83	84	107	91	95

参 考 文 献

- [1] Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M et al. , Task - Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺ : Synthesis, Characterization, and Ex - traction Studies. *Environ. Sci. Technol.* , 2002, **36**: 2523—2529
- [2] Visser A E, Swatoski R P, Roger R D, Liquid/liquid Extraction of Metal Ions in Room Tempera - ture Ionic Liquid. *J. Separaton & Science Technology*, 2001, **36**: 785—804
- [3] Liu J F, Jiang G B, Chi Y G et al. , Use of Ionic Liquid for Liquid - phase Microextraction of Pol - ycyclic Aromatic Hydrocarbons. *An al. Chem.* , 2003, **75**: 5870—5876
- [4] Liu J F, Chi Y G, Jiang G B et al. , Ionic Liquid - based Liquid Microextraction, a New Sample E - nrichment Procedure for Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2004, **1026**: 143—147
- [5] Chun S, Dzyuba, S V, Bartsch, R A, Influence of Structural Variation in Room - Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether. *An al. Chem.* , 2001, **73**: 3737—3741
- [6] 朱利中, 沈学优, 刘勇建等, 高效液相色谱法分析水中痕量多环芳烃, 环境化学, 1999, **18** (5) : 488—493
- [7] Marce R M, Borrull F J, Solid-Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Compounds. *J. Chromat - ogr. A*, 2000, **885**: 273—290
- [8] Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M et al. , Traditional Extractions in Notraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room - temperature Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**: 3596—3604
- [9] 王连生, 多环芳烃分析技术. 南京: 南京大学出版社, 1988, 43
- [10] Holbrey J D, Reichert W M, Nieuwenhuyzen M et al, Liquid Clathrate Formation in Ionic Liquidaromatic Mixtures [J], *Chem. Commun.* , 2003, 476—477
- [11] Wei G T, Yang Z, Chen C J, Room Temperature Ionic Liquid as A Novel Medium for Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions [J], *Analytica Chimica Acta*, 2003, **488**: 183—192

THE EXTRACTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN WATER USING IONIC LIQUID 1-METHYL-3-HEXYLIMIDAZOLIUM HEXAFLUOROPHOSPHATE

ZHAO Wen-yan HAN Meng DAI Shu-gui

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300071)

ABSTRACT

In this paper, the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water were studied using hydrophobic ionic liquid 1-methyl-3-hexylimidazolium hexafluorophosphate as solvent. For extraction of 50ml water sample spiked with $40\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ each of naphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-chloronaphthalene, phenanthrene, pyrene, chrysene using 1ml ionic liquid, the recoveries, reproducibility (RSD, $n = 4$) were in the range of 82.2%—101.2%, 2.4%—3.5%, respectively, and detection limits ($S/N = 3$) of the method were between $0.05\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ and $0.43\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Study showed that the recoveries were affected by the concentration of organic solvent and salt in the aqueous solution. In addition the method was used for determination of PAHs in Weijin river comparing with CH₂Cl₂ extraction, which indicated that IL can replace organic solvent and have a broad potential in sample enrichment.

Keywords: ionic liquid, extraction, polycyclic aromatic hydrocarbons.