

三(8-羟基喹啉根)合铝(Ⅲ)配合物的萃取和高效液相色谱分析

唐英 黄静** 邹公伟* 史坚 毕树平

南京大学化学化工学院, 南京 210093)

Al 与 8-羟基喹啉反应生成的黄色三(8-羟基喹啉根)合铝(Ⅲ)配合物, 用氯仿萃取, 在 C_8 烷基键合固定相上, 以甲醇-乙酸乙酯-水(体积比 40: 20: 40)为流动相, 于 390 nm 处测定。拟定了金属配合物的萃取-高效液相色谱法, 对萃取条件和萃取百分率, 色谱分离条件进行了研究。进行了饮用水中总 Al 的含量 $10 \sim 700 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的测定, 讨论了测定的灵敏度、选择性和重现性。

关键词: 铝 8-羟基喹啉 萃取 高效液相色谱
分类号: O614.3

0 前言

铝的生态学效应及其对人类健康的作用是近年来引人注目的一个课题^[1~3]。环境水中铝的成分分析和形态分析受到普遍关注^[4~6]。铝与有机试剂的配合反应形成显色配合物, 由于这类配合物在水相中相对稳定而在有机溶剂中有较大的溶解度, 可以经萃取浓缩后进行反相高效液相色谱分析。Haddad^[7]等人报告了金属 8-羟基喹啉配合物的反相高效液相色谱法, 由于体系和试剂空白的干扰, 测定的灵敏度不高, 体系要求使用非金属材料。Mastowska^[8]等进行了铁、钴、铝和铬等金属乙酰丙酮配合物的分离, 讨论了烷基键合相碳链长短和流动相溶剂强度对分离的影响。Koneko 等^[9]利用二羟基代偶氮苯配合物的形成, 反相离子对高效液相色谱分析透析病人血清中 $6 \sim 201 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铝。

本文利用 Al 与 8-羟基喹啉反应生成的黄色三(8-羟基喹啉根)合铝(Ⅲ)配合物^[10], 用氯仿萃取后, 进行高效液相色谱分析。对金属配合物的萃取-高效液相色谱方法, 包括萃取条件和萃取百分率, 色谱分离条件, 样品测定的灵敏度、选择性和重现性等方面进行了研究。报告了饮用水样品中铝含量的分析的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器 LC-8A-高效液相色谱仪, 配有 SPD-6AV 紫外-可见分光光度检测器, C-R4A 色谱处理机。

试剂: 标准品 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$, 乳酸锂, 本室制备, 其它试剂均为分析纯, 水为石英亚沸蒸馏器二次蒸馏水。

铝标准溶液: 准确称取 1g 金属铝(纯度 99.99%, 上海化学试剂采购供应站分装厂), 加

收稿日期 2000-03-06。收修改稿日期: 2000-03-29。

国家自然科学基金资助项目(No. 49831005、2977013)。

* 通讯联系人。

第一作者 唐英, 女, 36 岁, 讲师, 重庆师范专科学校访问学者 研究方向: 色谱分析和环境分析。

50 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液, 加热溶解, 冷却后转移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。实验中分别稀释成 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铝标准溶液。

1.2 标准样品 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ 的制备^[10]

8-羟基喹啉在醋酸缓冲液 ($\text{pH} \sim 6$) 中, 将铝定量地沉淀, 在 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥后, 就能以该形式称量沉淀, 进行重量分析。所得沉淀为三 (8-羟基喹啉根) 合铝(III) 配合物 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$, 铝与 8-羟基喹啉的摩尔比为 1:3, 换算因子 $\text{Al}/\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 = 0.05873$, 不含过量试剂, 且组成恒定, 可作为色谱标准品。

1.3 铝与 8-羟基喹啉的配合反应和配合物的氯仿萃取

取含铝量已知的标准溶液加水至 50 mL 或水样 50 mL 置于 100 mL 分液漏斗中, 加入 1.0 mL HAc-NaAc 缓冲溶液 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.8$), 1.5 mL 8-羟基喹啉的乙酸溶液 (0.145%), 然后用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三甲基胺基甲烷 (tris) 溶液调节 pH 至 8.5, 用氯仿 5 mL 分两次萃取, 萃取液经滤纸过滤至 10 mL 比色管中, 用氯仿稀释至 5 mL 刻度。

1.4 饮用水中测定铝的高效液相色谱分析

饮用水中测定铝的高效液相色谱分析的实验条件和典型的色谱图示于图 1。色谱柱为 PC8-10, $\phi 4 \text{ mm} \times 250 \text{ cm}$ 不锈钢柱, 内装 C_8 烷基键合固定相, $10 \mu\text{m}$ 。流动相为甲醇、乙酸乙酯和水的混合溶液 (体积比 40:20:40), 内含 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸锂和 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA。流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。检测器波长为 390 nm。按 2.3 节方法用 8-羟基喹啉萃取饮用水中的铝, 注入水样的氯仿萃取液 $10 \mu\text{L}$, 完成色谱分析。用外标法计算测定结果。

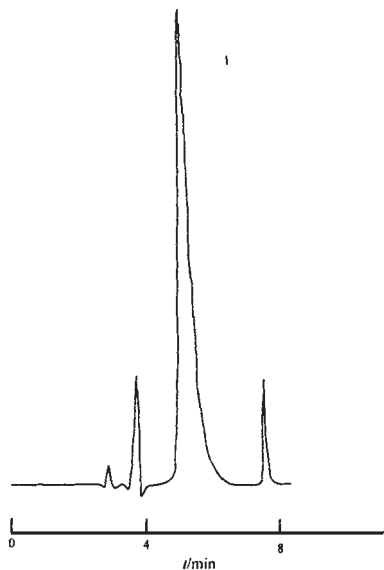


图 1 水样测定的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of water sample

Column: PC8-10; Sample: 50 mL tap water boiled with aluminum vessel, extracted into 5 mL chloroform; Sample volume: $5 \mu\text{L}$; Mobile phase: methyl alcohol: ethyl acetate: water = 40:20:40 (v/v), containing lithium lactate $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, EDTA $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; Flow rate: $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; Detector: UV, 390 nm; Peak: 1, $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$; other peaks, unspecified.

2 结果和讨论

2.1 检测波长的选择

紫外分光光度法测定三 (8-羟基喹啉根) 合铝(III) 配合物的吸收曲线表明, 该化合物在 390 nm 处仍有较大的吸收, 且可避开过量 8-羟基喹啉试剂、其它有机化合物和其它金属-8-羟基喹啉配合物的干扰。

2.2 铝的萃取条件和萃取百分率

当 50 mL 水样中铝含量在 $1 \sim 30 \mu\text{g}$ 范围内, 加入过量 6 倍以上的 8-羟基喹啉时 (试剂和缓冲溶液总体积约为 13 mL), 用 5 mL 氯仿分两次萃取即可萃取完全。取标准铝溶液按 2.3 节实验条件进行萃取, 用纯甲醇作流动相进行高效液相色谱测定, 测得标准铝溶液的萃取百分率, 结果列于表 1。

2.3 三 (8-羟基喹啉根) 合铝(III) 配合物的反相高效液相色谱分析

2.3.1 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ 标准品的色谱响应的线性范围

表 1 标准铝溶液的萃取百分率

Table 1 Extraction Rate of Standard Aluminum Solution

Al/ μg	extraction rate / %	average / %
5	106.8	97.7 $\pm$ 5.58
10	94.9	
15	92.9	
20	99.6	
25	94.2	

配制一系列铝含量为 1~30 μg 的三 (8- 羟基喹啉根) 合铝(Ⅲ)配合物标准品的 5mL 氯仿溶液,按 2.4 节色谱条件分别进样,得到的色谱峰面积与铝含量有良好的线性关系。色谱峰面积 A 与三 (8- 羟基喹啉根) 合铝(Ⅲ)的量 m 关系的回归方程为:

$A = -4966 + 6382 m$, 相关系数 $r = 0.9995$

由此可见,线性关系相当精确。

2.3.2 水样中铝含量的测定

取水样 50mL,按 2.3 和 2.4 节所拟定的金属配合物萃取 - 高效液相色谱法测定了几种饮用水中铝含量,测定结果列于表 2。

表 2 饮用水中铝含量的高效液相色谱分析结果

Table 2 Aluminum Content in Drinking Water

No.	sample name	Al/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	reproducibility
1	tap water	55	CV = 7.1%, $n = 11$
2	tap water boiled with aluminum vessel	164	
3	tap water boiled 20 minutes with aluminum vessel	516	
4	tap water boiled 2 hours with aluminum vessel	653	CV = 2.0%, $n = 5$
5	mineral water (SE)	20	
6	pure water (CL)	21	
7	pure water (KT)	56	

表 2 中,除重现性试验外,均取两次测定结果的平均值。用铝锅煮沸的自来水中铝含量随煮沸时间增加而有显著增加,表明铝质炊具的使用导致人体摄入铝量增加。

2.3.3 干扰试验

取含铝 1 μg 的标准溶液,加入干扰离子后稀释至 50mL,按 2.3 节的方法用氯仿萃取后进样 10 μL ,从色谱响应判断干扰情况。测得各离子的干扰倍数为:Fe,1 倍;Co,2 倍;Ni 和 EDTA,均为 3 倍;Zn,20 倍;Cu、Ca 和酒石酸,均为 50 倍;Mg,1 倍;F,200 倍;柠檬酸,500 倍。

由于各种金属离子的 8- 羟基喹啉配合物的形成、萃取和紫外吸收的存在差异,而饮用水中它们存在的量不可能大,故饮用水样品中铝的测定无明显干扰。

2.3.4 方法的准确度、精密度和重现性试验

表 2 中部分水样测定报告了重现性数据。相对偏差符合分析要求。

取含量已测定的水样 50mL 3 份,分别加入不同量的铝标准溶液,按前述方法萃取后分析,取三次色谱测定的平均值,计算加标回收率,结果列于表 3。能满足饮用水中铝的测定的要求。

3 结 论

金属配合物的形成和萃取,对于发展高灵敏度检测和去除杂质干扰的金属成分高效液相

色谱法有重要作用。本文拟定了金属配合物萃取 - 高效液相色谱测定饮用水中铝的含量的方法。测定条件是以合成三 (8- 羟基喹啉根) 合铝(Ⅲ)配合物作为标准品,将铝与 8- 羟基喹啉配合物的氯仿萃取液,在 C_8 烷基键合固定相上,以甲醇 - 乙酸乙酯 - 水 (体积比 40: 20: 40) 为流动相,于 390nm 处检测。萃取百分率 97.7%,标准品测定的线性范围好,饮用水中 $20 \sim 700 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铝含量测定的结果,重现性和加样回收率均符合痕量分析的要求。

表 3 铝锅刚好煮沸的自来水样品的加标回收试验

Table 3 Recovery of Tap Water Boiled with Aluminum Vessel

No.	Al in sample/ μg	Al added/ μg	Al determined/ μg	recovery / %
1	8.18	3.00	10.76	96.23
2	8.18	7.00	16.24	107.03
3	8.18	15.00	23.14	99.82

参 考 文 献

- [1] Lewis T. E. *Environmental Chemistry and Toxicity of Aluminium*, Michigan LEWIS Publishers Inc: Chelsea, **1989**.
- [2] Marx J. *Science*, **1996**, **274**, 177.
- [3] ZHANG Fu-Ping(章福平), BI Shu-Ping(毕树平) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16** (3), 395.
- [4] CHEN Gang(陈 刚), CHEN Yu(陈 瑜), BI Shu-Ping(毕树平), ZOU Gong-Wei(邹公伟) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**, 127.
- [5] LEI Jian-Ping(雷建平), CHEN Yu(陈 瑜), GAN Ning(干 宁), ZOU Gong-Wei(邹公伟), BI Shu-Ping(毕树平) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16** (1), 13.
- [6] Barnes R. B. *Chemical Geology*, **1975**, **15**, 177.
- [7] Haddad P. R., Valeenuwat S. *J. High Res. Chromatogr. Comm.*, **1986**, **9**, 127.
- [8] Mastowska J., Starzynski S. *Chromatographia*, **1989**, **28**, 519.
- [9] Koneko E., Hoshino H., Yotsyanagi T. *Anal. Chem.*, **1991**, **63**, 2219.
- [10] Classen A., Bastings L. *Analyst*, **1967**, **92**, 614.

Extraction and HPLC Analysis of Tri(8-quinolinolato)aluminum

TANG Ying HUANG Jing ZOU Gong-Wei SHI Jian BI Shu-Ping
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Tri(8-quinolinolato)aluminum (Ⅲ), a yellow coordinate, produced from reaction of aluminum with 8-Hydroxyquinoline, has been extracted with chloroform and determined with HPLC using PC-8 alkyl bonded phase and UV detector detecting at 390 nm. The mobile phase is a mixture of methyl alcohol and ethyl acetate and water(40: 20: 20, v/v). As a HPLC method of metal coordinate, the conditions of extraction, extraction efficiency and chromatographic separation conditions have been discussed. The contents of aluminum in drinking water were determined in a range of $20 \sim 700 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The sensitivity, selectivity and reproducibility of determination are satisfactory.

Keywords: aluminum 8-Hydroxyquinoline extraction HPLC