

固相萃取-液相色谱联用检测 镍电解液中的有机磷萃取剂

李亦婧¹, 周 通², 卢建波², 郑军福², 陈自江², 郭 勇^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730030;

2. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

摘要:建立了固相萃取(SPE)-高效液相色谱(HPLC)联用测定镍电解液中P204、P507和C272的分析方法。优化了萃取溶剂、SPE柱填料类型、SPE淋洗溶剂等前处理条件以及HPLC检测条件。采用C18填料的SPE柱进行固相萃取,检测方法的线性范围为0.1~100 mg/L;检出限为0.02 mg/L。加标样品回收率为68.6%~83.5%,RSD为5.5%~9.2%。该方法灵敏度高,重复性良好,操作简便快速,适用于镍电解液中3种有机磷萃取剂的检测。

关键词:固相萃取;高效液相色谱;萃取剂;电解液

中图分类号:O657.7+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0162-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.12.044

Determination of organophosphorus extracting agent in nickel electrolyte by solid phase extraction-high performance liquid chromatography

LI Yi-jin¹, ZHOU Tong², LU Jian-bo², ZHENG Jun-fu², CHEN Zi-jiang², GUO Yong^{1*}

(1. Lanzhou Institute of Chemical and Physics Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730030, China;

2. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: A solid phase extraction (SPE) coupled with high performance liquid chromatographic (HPLC) method is developed for the determination of P204, P507 and C272 in nickel electrolyte. The effects of extraction solvent, the type of SPE column, elution solvents and corresponding instrumental conditions for HPLC detection are optimized in detail. The sample is enriched and purified through a C18 solid-phase extraction column. The linear range is from 10 to 100 mg/L, the detection limit is 0.02 mg/L. The average recovery is from 68.6% - 83.5% and the RSD is from 5.5% - 9.2%. The method shows the advantages of simplicity, rapidness and sensitivity, which is suitable for the determination of the amounts of organophosphorus extracting agent in nickel electrolyte.

Key words: solid phase extraction; high performance liquid chromatography; extraction agent; nickel electrolyte

萃取分离是湿法冶金中常用的提取分离方法^[1-5]。有机磷萃取剂2-乙基己基磷酸单-2-乙基己酯(P204)、磷酸二(2-乙基己基)酯(P507)和二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸(C272)是镍湿法冶金中杂质分离的常用酸性萃取剂^[5-7]。这类萃取剂由于具有一定的极性,因此在水中溶解度较大,是镍萃取液中残留的有机物组分之一。残留的有机物在镍电解液中汇集会导致电解电流大小的改变,从而抑制金属晶核在电极表面的形成,导致电镍产品的表面长气孔及颗粒物,进而影响产品的外观质量。同时由于电解电流效率的降低,因此也增加了生产的成本。可见,镍电解液中的残留有机物不仅会影响产

品质量,还会导致资源和能源的浪费。

目前,有机磷萃取剂的检测方法主要是通过季铵盐热裂解、硅烷化、碘甲烷甲酯化或重氮甲烷甲酯化等衍生手段进行前处理后再通过气相色谱进行测定^[8-10]。以上方法操作步骤烦琐,并且部分衍生试剂有毒,容易对周围环境和实验人员身体健康造成危害。固相萃取技术(SPE)是一个基于液固两相物理萃取的过程,仅需要使用少量有机溶剂,并且操作简便,费用低,易于实现自动化及与其他分析仪器的联用,已被广泛应用于医药检验、环保、水质及食品领域中的样品前处理^[11-16]。笔者建立了无需衍生化步骤的SPE-HPLC联用检测镍电解液中P204、

收稿日期:2015-05-27

基金项目:甘肃省科技重大专项项目(143GKDC012)

作者简介:李亦婧(1989-),女,理学硕士,研究方向为分析分离材料,liyijing@licp.cas.cn;郭勇(1968-),男,理学博士,研究员,通讯联系人,guoyong@licp.cas.cn。

P507、C272的分析方法。采用C18填料的SPE柱,优化了各种前处理和HPLC检测条件,并对实际样品进行了分析检测。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

1100 series 高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司生产,配ELSD2000ES蒸发光检测器,美国奥泰科技有限公司生产;G1312A 高压溶液输送泵,安捷伦科技有限公司生产;C18 SPE Tubes, 200 mg/3 mL,月旭科技(上海)股份有限公司生产;Carb SPE Tubes, 200 mg/3 mL,月旭科技(上海)股份有限公司生产。

2-乙基己基磷酸单2-乙基己酯(P204)、磷酸二(2-乙基己基)酯(P507)、二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸(C272),工业试剂,金川公司生产; $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR,天津丰越化学品有限公司生产;甲醇,色谱纯,山东禹王有限公司生产;乙腈,色谱纯,天津科密欧化学试剂有限公司生产。

1.2 HPLC 操作条件

C18 色谱柱(50 mm × 4.6 mm, 自制);流动相: $V(\text{乙腈}):V(\text{盐水})(\text{乙酸铵水溶液 } 25 \text{ mmol/L}) = 80:20$;柱温: $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$;进样量: 30 μL ;流速: 1.0 mL/min;蒸发光检测器蒸发管温度: 115°C ;气体流速: 3 L/min。

1.3 定量方法

采用外标法以峰面积计算定量。用甲醇作溶剂,分别配制3种有机磷萃取剂质量浓度分别为

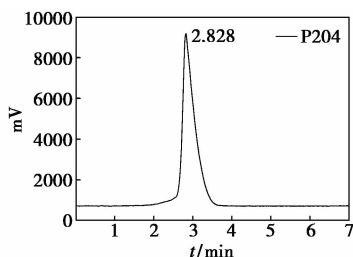


图1 P204的液相色谱图

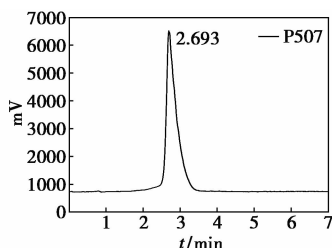


图2 P507的液相色谱图

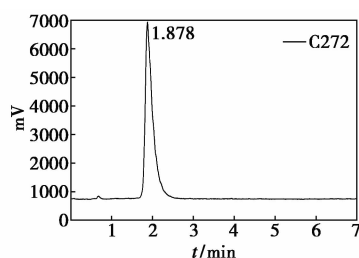


图3 C272的液相色谱图

10、30、50、70、80、100 mg/L的标准系列溶液,绘制3条标准曲线。3种有机磷萃取剂在1.2节给出的色谱条件下的HPLC图分别如图1~图3所示。

1.4 SPE 操作步骤

对选好的固相萃取柱用10 mL 甲醇进行活化,再经10 mL 硫酸镍水溶液条件化后备用。取硫酸镍为溶剂配制的加标样品,以1 mL/min的流速通过活化后的固相萃取柱,过程中要保持柱子的湿润。待水样萃取完毕,用2 mL 去离子水淋洗固相萃取柱,待没有液体流出后,继续加压以尽量除去残留的水分,然后用1 mL 洗脱剂对固相萃取柱进行解吸,解吸液流速为1 mL/min,收集解吸液并用HPLC直接进样分析。

2 结果与讨论

为达到最优的萃取效果,对影响SPE处理效率的各种因素进行考察。萃取柱及洗脱剂的选择,以绝对回收率为萃取效果的考查指标进行实验条件的确定。

2.1 萃取柱的选择

固相萃取柱中吸附剂类型对目标物的富集效果影响较大,因此选用了2种不同的吸附柱进行萃取效率比较试验。磷酸酯类物质属于弱极性到中等极性有机物,通常采用反相吸附剂进行吸附,通过目标物的碳氢键同反相吸附剂表面的官能团产生非极性的范德华力或色散力实现保留。本实验中,选取了C18柱和石墨柱2种反相柱进行萃取试验,2种柱子填料质量均为200 mg。配制3种质量浓度为30 mg/L的有机磷萃取剂加标样品,分别取10 mL的加标样,通过选取的2种吸附柱进行相同条件下的萃取。取1 mL 甲醇/乙腈混合解吸液对吸附柱进行解吸,解吸样经HPLC检测后,3种萃取剂的回收率如表1所示。石墨柱的解吸效果之所以不好,是因为石墨柱虽易于保留有机物但也易形成共吸附而难以解吸,因此,选择键合硅胶C18柱进行固相萃取。

表 1 萃取柱对回收率的影响

项目	C18 柱			石墨柱		
	P204	P507	C272	P204	P507	C272
回收率/%	81.5	83.9	72	70.1	75.5	66.4

2.2 洗脱剂的选择

由于 C18 柱为反相柱,根据相应的反相萃取溶剂洗脱强度,选用甲醇、乙腈以及不同配比的甲醇/乙腈混合液作为洗脱剂,分别对相同条件下吸附 P507 后的萃取小柱进行洗脱,结果如表 2 所示。

表 2 洗脱剂对萃取率的影响

洗脱剂	甲醇	$V(\text{甲醇}):V(\text{乙腈}) =$		乙腈
		8:2	6:4	
回收率/%	70.5	76.5	83.9	74.2

2.3 标准曲线与方法检出限

按照 1.3 所述方法测定并绘制的校准曲线如表 3 所示。结果表明,3 种有机磷萃取剂质量浓度在 1~10 mg/L 范围内线性关系较好,相关系数在 0.9 以上。利用 $MDL = 3.143 \times \sigma$ (σ 为 7 次测定值的标准偏差) 计算方法检出限,取质量浓度为 0.08 mg/L 的水样平行测定 7 次,当固相萃取 100 mL 水样时,方法的检出限为 0.065 mg/L。

表 3 方法的回归方程、相关系数

项目	保留时间/ min	线性范围/ (mg·L ⁻¹)	标准曲线	R ²
P204	3.16	10~100	$y = 36.484x - 524.58$	0.9845
P507	3.27	10~100	$y = 46.384x - 508.58$	0.9902
C272	2.85	10~100	$y = 33.085x - 517.31$	0.9799

2.4 准确度、精密度

分别在空白硫酸镍水样中加标 P204、P507、C272,得到不同质量浓度(0.5、5 mg/L)的 3 组有机磷萃取剂溶液,按上述前处理方法和色谱条件进行测定,每个质量浓度平行测 5 次,回收率和相对标准

表 4 3 种有机磷萃取剂的加标回收率和精密度

项目	浓度/(mg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
P204	0.5	77.0	8.9
	5.0	80.3	6.5
P507	0.5	75.0	9.1
	5.0	83.5	5.5
C272	0.5	68.6	9.2
	5.0	73.5	7.2

偏差如表 4 所示。由表 4 可见,样品加标回收率为 68.6%~83.5%,RSD 为 5.5%~9.2%。

2.5 实际样品测试

在以金川公司电解阴极液为基质水样中分别加标 3 种有机磷萃取剂(标量均为 5 mg/L)进行萃取实验。结果表明,P204、P507 及 C272 的回收率均值分别为 80.34%、81.5% 和 70.05% ($n = 5$),精密度(RSD)分别为 5.5%、4.9% 和 7.9%。

2.6 固相萃取柱使用寿命实验

取加标质量浓度为 5 mg/L 的 P507 样品 10 mL,用 1 支固相萃取柱按 1.4 所述方法进行样品前处理,按 1.2 所述色谱条件进行测定。对 1 支固相萃取柱进行多次重复实验,计算各次的回收率,结果如表 5 所示。结果表明,在加标水平 5 mg/L 的情况下,固相萃取柱重复使用 8 次,回收率仍可达 77.6%,变化较小。

表 5 C18 萃取小柱的重复使用次数对回收率的影响

使用次数	1	2	3	4	5	6	7	8
回收率/%	83.2	83.5	79.7	85.2	82.0	78.0	80.2	77.6

3 结论

建立了固相萃取净化、富集及高效液相色谱检测镍电解液中残留的有机磷萃取剂的方法。对于镍电解液中微量有机磷萃取剂的富集,采用 200 mg 的硅胶 C18 柱,以 $V(\text{甲醇}):V(\text{乙腈}) = 4:6$ 的混合液为洗脱剂可得到较好的萃取效果。结果表明,该方法灵敏度高,精密度和重复性好,可在实际生产中推广。

参考文献

- [1] Flett D S, 陈豫德. 湿法冶金中的溶剂萃取[J]. 湿法冶金, 1984,04:1-16.
- [2] 刘清明,余润兰,方正,等. 铜湿法冶金中的萃取剂[J]. 有色金属,2009,61(2):88-92.
- [3] Mantuano D P, Dorella G, Elias R C A, et al. Analysis of a hydro-metallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(2): 1510-1518.
- [4] Mhaske A A, Dhadke P M. Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene—a possible application to recovery from spent catalysts[J]. Hydrometallurgy, 2001, 61(2): 143-150.
- [5] 蒙延双,朱福良,张峰,等. 镍电解液用 P204 萃取除铜[J]. 有色金属(冶炼部分),2007,6:7-9.

OH^- 也有感应,当 OH^- 浓度大于 10 倍 F^- 浓度时, OH^- 会干扰测定,因此要调节试液的 pH 维持在 5 ~ 6 范围内。为解决上述 3 个问题,在电极测量中常需加入由金属络合剂、惰性电解质及 pH 缓冲液所组成的总氟离子强度调节剂 (TISAB),以消除离子强度、金属离子以及 pH 对测定结果的影响。

1.3 溶液配置方法

(1) TISAB 试剂配制^[5]:称取氯化钠 58 g,柠檬酸钠 12 g,溶于 800 mL 蒸馏水中,再加入冰醋酸 57 mL,用 6 mol/L NaOH 溶液调节 pH = 5 ~ 6,定容至 1 000 mL。

(2) 0.05 mol/L 氟化钠标准溶液的配制:使用分析天平称取优级纯氟化钠 1.05 g,溶解于去离子水中,并定容至 500 mL 容量瓶中。

(3) 样品含氟量的测定:将固体样品溶于硝酸中,移取 25 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中,定容至刻度线。然后从容量瓶中移取 10 mL 样液到比色管,加 5 mL 的 TISAB,稀释到 50 mL 刻度线,用氟离子选择电极测定电位值。

2 实验结果与讨论

2.1 标准曲线

取不同体积的 0.05 mol/L 的氟化钠标准溶液于比色管中,加 5 mL 的 TISAB,调节 pH,然后稀释到 50 mL,配成不同浓度的标准溶液,用氟离子选择电极从低浓度到高浓度逐一测定,测定的电势数值如图 1 所示。

经线性拟合得到氟离子标准曲线方程为:

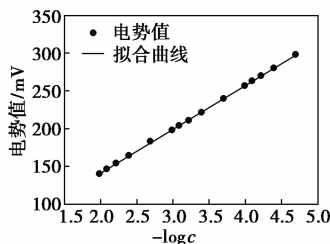


图 1 氟离子标准曲线

$y = 57.845x + 25.687$,判定系数 R^2 为 0.999 8,其中 x 为 $-\log c$, y 为所测电势。因此由所测溶液的电势值就可得到溶液的浓度。

2.2 氟化锂在硝酸中的溶解性研究

为获得较准确的测定值,需要了解氟化锂在硝酸中的溶解性,以确定用于溶解氟化锂的硝酸的浓度。

氟化锂溶于硝酸中的过程实质是强酸制弱酸的过程,在 $\text{pH} < 5$ 时,氟化氢未完全离子化,会以 HF 分子的形式存在,此反应过程离子方程式为: $\text{H}^+ + \text{LiF} \longrightarrow \text{HF} + \text{Li}^+$,因此,从离子方程式可看出,硝酸中起溶解氟化锂作用的是 H^+ 。

配置不同浓度的硝酸溶液,用氢氧化钠标准溶液标定浓度,将足量的氟化锂试剂溶解于硝酸溶液中,在恒温摇床中放置 24 h,考虑到实验进行时的气候原因,将摇床温度设定为 30°C 。由于氟化锂在水中有一定的溶解度,因此设定空白实验——将氟化锂溶解于去离子水中,测定氟化锂的溶解度。由硝酸的浓度计算出理论溶解氟化锂的量,如表 1 所示。

(上接第 164 页)

[6] 项超. 萃取法生产结晶硫酸镍的新工艺实践[J]. 冶金丛刊, 2005, 6: 28 - 29.

[7] 李立元, 陈学田. P507 萃取剂在钴、镍分离系统中的应用[J]. 世界有色金属, 1997, 10: 26 - 28.

[8] 姚文, 刘大星, 李继梅, 等. GC-MS 检测 Cyanex 272 萃取剂的研究[J]. 有色金属, 2001, 53(1): 35 - 37.

[9] 邓南圣, 田世忠, 刘赞, 等. 酸性磷酸酯的气相色谱分析[J]. 环境科学, 1997, 18(6): 68 - 70.

[10] 张瑞华. Cyanex272 的性质、合成、提纯和分析[J]. 江西科学, 2001, 19(4): 238 - 243.

[11] 孙海红, 钱叶苗, 宋相丽, 等. 固相萃取技术的应用与研究新进展[J]. 现代化工, 2011, S2: 21 - 24.

[12] 汪雨, 支辛辛, 张玲金. 利用碳纳米管固相萃取气相色谱法对水中有机氯农药和多氯联苯的测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27

(5): 493 - 496.

[13] 刘耀驰, 项伟中, 徐伟箭. 分子印迹技术在固相萃取中的应用与展望[J]. 化工学报, 2004, 55(10): 1602 - 1607.

[14] Li Y, Yang J J, Huang C N, et al. Dendrimer-functionalized mesoporous silica as a reversed-phase/anion-exchange mixed-mode sorbent for solid phase extraction of acid drugs in human urine[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1392: 28 - 36.

[15] Surma M, Wiczkowski M, Cieslik E, et al. Method development for the determination of PFOA and PFOS in honey based on the dispersive Solid Phase Extraction (d-SPE) with micro-UHPLC-MS/MS system[J]. Microchemical Journal, 2015, 121(7): 150 - 156.

[16] Guo M C, Shi T Y, Duan Y H, et al. Investigation of amino acids in wolfberry fruit (Lycium barbarum) by solid-phase extraction and liquid chromatography with precolumn derivatization[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 42(9): 84 - 90. ■