

分析与监测

离子液体萃取分光光度法测定水中四环素类抗生素

王 晰¹, 马春宏², 朱 红³, 王 良³, 姜大雨³, 闫永胜²

(1. 吉林农业工程职业技术学院 食品工程系, 吉林 四平 136000; 2. 江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013; 3. 吉林师范大学 化学学院, 吉林 四平 136000)

摘要: 以疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim]PF₆) 替代挥发性有机溶剂萃取分离水中的四环素类抗生素, 在 pH 值为 6.5 时, 金属离子 Al(III) 能与四环素类抗生素 (TCs) 形成稳定的配合物, [Bmim]PF₆ 能够高效萃取该配合物, 可用光度法直接测定, 最大吸收波长为 380 nm, 方法灵敏度高, TCs-Al(III) 配合物摩尔吸光系数达到 1.38×10^6 L/(mol·cm), 一次萃取率达 97.2%, 分配系数达到 174。实测某鱼塘水样, 加标回收率在 81.25% ~ 93.66% 之间, RSD ≤ 4.25%, 该方法可用于环境水样中四环素类抗生素残留的分析, 简便、快速、无毒、无污染。

关键词: 疏水性离子液体; 萃取; 四环素类抗生素; 分光光度法

中图分类号: TU991 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2010)08-0090-04

Determination of Tetracycline Antibiotics by Ionic Liquid Extraction and Spectrophotometry

WANG Xi¹, MA Chun-hong², ZHU Hong³, WANG Liang³, JIANG Da-yu³,
YAN Yong-sheng²

(1. Department of Food Engineering, Jilin Agriculture Engineering Polytechnic College, Siping 136000, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 3. School of Chemistry, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: As a substitute of traditional volatile organic solvent, the hydrophobic ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim]PF₆) was used to extract tetracyclines antibiotics (TCs). Aluminum ion and TCs form a stable complex at pH 6.5, and [Bmim]PF₆ can extract the complex effectively. In the ionic liquid phase, the complex has high absorbance with the maximum wave of 380 nm, the apparent molar absorptivity is 1.38×10^6 L/(mol·cm), the extraction yield can reach over 97.2% by one stage extraction, and the partition coefficient is 174. In actual determination of TCs in fish pond water sample, the recovery with standard addition is between 81.25% and 93.66%, and the relative standard deviation is equal to or less than 4.25%. This method is suitable for determining the trace TCs residue in water sample with the merits, such as simple and fast operation, non toxicity and non pollution.

Key words: hydrophobic ionic liquid; extraction; tetracycline antibiotics; spectrophotometry

离子液体是一种新型绿色溶剂^[1,2], 具有溶解性好、无毒、无污染的优势, 在萃取分离中有广泛的

应用^[3,4],离子液体用于抗生素的分离已有报道,So-to 等^[5]用 1-甲基-3-辛基咪唑四氟硼酸盐([Omim]BF₄),从水溶液中提取了抗生素阿莫西林和氨苄西林,刘庆芬等^[6]利用离子液体双水相体系对青霉素进行萃取分离研究。而离子液体用于萃取分离四环素类(TCs)抗生素目前还未见报道。

四环素(TC)、土霉素(OTC)、金霉素(CTC)能与 Al(III)离子形成稳定的配合物^[7,8],且其配合物光谱特征相似,均在 380 nm 处有最大吸收峰,故可将其当成一种物质,测其总含量^[9]。笔者以疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆)为萃取剂,建立了光度法萃取分离环境水样中 TCs 抗生素的新体系,考察 pH 值、相比、时间等因素对萃取效果的影响。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2550 型紫外-可见分光光度计,离心机,SHA-C 型恒温振荡器,PHS-3C 型精密酸度计,SK5200H 型超声波清洗机。

四环素(TC)、土霉素(OTC)、金霉素(CTC)(中国药品生物制品检定所,化学对照品,纯度分别为 97.5%、98.2%、95.3%);1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆)(上海成捷化学有限公司,纯度为 97%)。乙酸乙酯、Al(NO₃)₃(天津市富宇精细化工有限公司)。试验用水均为二次蒸馏水。

1.2 试验方法与计算方法

取一定量的 TC、OTC、CTC 混合标准溶液,三种抗生素的质量浓度均为 0.1%,于分液漏斗中加入质量浓度为 0.3% 的 Al(NO₃)₃ 溶液,充分混合、振荡,静置 30 min,再加入 2 mL [Bmim]PF₆ 溶液,在室温下于恒温振荡器中进行振荡萃取,15 min 后配合物在两相的分配基本达到平衡,取出分液漏斗,静置分层,分离两相,在离子液体相加入乙酸乙酯(EA)定容至 5 mL,用 UV-Vis 光度计分别测定水相和离子液体相中配合物的吸收光谱,代入回归方程计算出浓度,求出分配系数 D 和萃取率 E 。

分配系数 D 为被萃取的物质在两相中质量浓度之比,萃取率 E 为被萃取的物质在离子液体相的量与被萃取物质总量之比:

$$D = C_{IL} / C_w \quad (1)$$

$$E = C_{IL} \cdot V_{IL} / (C_0 \cdot V_0) \quad (2)$$

式中 C_{IL} 、 C_w ——分别表示萃取后 TCs 在离子液体

相和水相中的浓度

C_0 、 V_0 ——分别为萃取前水相的浓度和体积

V_{IL} ——加入离子液体的体积

按试验方法萃取 TCs 分配系数为 174,一次萃取率达到 97.2%。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

用紫外可见分光光度计在 300 ~ 500 nm 范围内,以试剂空白作参比,测定水相 TCs 抗生素在 355 nm 处有最大吸收峰,与 Al(III)生成组成比为 1:1 的稳定 TCs-Al(III)配合物后,最大吸收波长在 382 nm 处,吸收峰红移了 27 nm,萃取后离子液体相在 380 nm 处有最大吸收,由于离子液体在 300 ~ 500 nm 处无最大吸收,说明 TCs-Al(III)配合物已经萃取到离子液体相,并且从吸收光谱图(见图 1)中可以看出,TCs-Al(III)配合物在水相与在离子液体相吸收峰位置只有微小的变化(2 nm),说明萃取不影响 TCs-Al(III)配合物的形成。

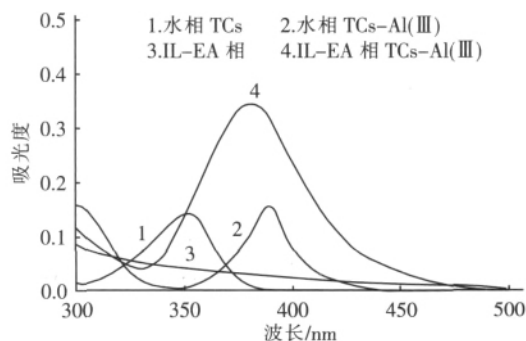


图 1 吸收光谱图

Fig. 1 Absorption spectrum

2.2 pH 值对萃取率的影响

试验考察了不同的 pH 值对三种配合物形成的影响(见图 2)。

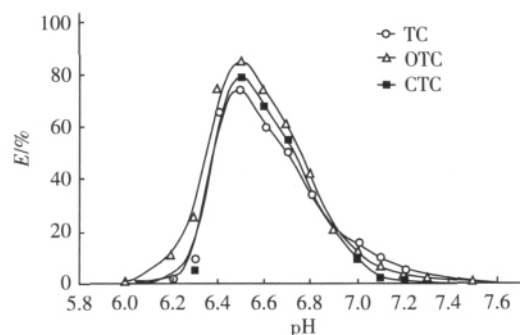


图 2 pH 值对萃取率的影响

Fig. 2 Effect of pH on extraction rate

pH 值是影响萃取率的重要因素,TC、OTC、CTC 在弱酸性条件下易于与金属离子 Al(III) 形成配合物。结果表明,随着 pH 值的增大,三种配合物的萃取率逐渐增大,当 pH 值为 6.5 时萃取率均最大且恒定,此时 TC、OTC、CTC 主要以配合物的形式存在,体系疏水性最好,易于萃取至离子液体相。

2.3 萃取时间对萃取效率的影响

以 [Bmim]PF₆ 为萃取剂萃取 TCs-Al(III) 配合物,不同萃取时间对 TC、OTC、CTC 配合物萃取率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,随着萃取时间的增加,TC、OTC、CTC 与 Al(III) 配合物的萃取率也随之加大,当萃取时间超过 15 min 时萃取率几乎不变,说明在 15 min 时达到萃取平衡,此时萃取率最大,故在试验中选择萃取时间为 15 min。

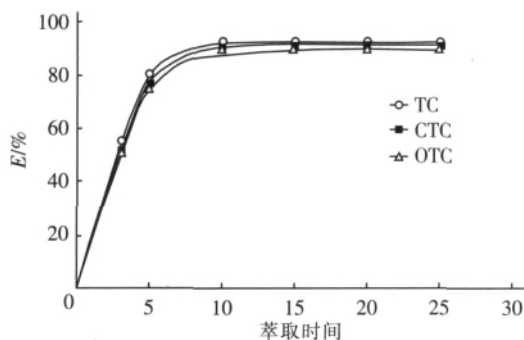


图 3 萃取时间对萃取率的影响

Fig. 3 Effect of extraction time on extraction rate

2.4 相比对萃取率的影响

改变离子液体 [Bmim]PF₆ 与水相的相比,分别为 (1:5)、(2:5)、(3:5)、(4:5),考察相比对萃取率的影响,结果表明,当 [Bmim]PF₆ 与水相之比为 1:5 时体系吸光度最大,继续增大萃取剂用量后体系吸光度无明显变化,故试验选择相比为 1:5。

2.5 共存物质对萃取率的影响

在优化试验条件下,对 2 mL 的 TC、OTC、CTC 质量浓度均为 0.1% 的 TCs 溶液的多种共存成分进行考察(相对误差 ≤ ±5%),试验结果表明:Na⁺、Cl⁻、K⁺、Sn²⁺、Pb²⁺、SO₄²⁻、Mn²⁺ (500 倍),Cu²⁺、Fe²⁺、Mg²⁺ (20 倍),氯霉素 (200 倍),青霉素、庆大霉素、红霉素 (50 倍) 等共存物质的存在,不影响配合物的形成,对萃取行为和测定亦无干扰。

2.6 方法的检出限和线性范围

分别吸取不同体积的 TCs 标准工作液 (TC、OTC、

CTC 的质量浓度均为 0.1%) 于 100 mL 烧杯中,在优化条件下进行萃取,绘制工作曲线,其回归方程为 $A = 0.1178 + 0.1244c$, $r = 0.9996$,线性范围为 0.3 ~ 3.6 μg/mL,摩尔吸光系数为 1.38×10^6 L/(mol·cm),对空白试液测定 11 次,以空白试液的 3 倍标准偏差除以工作曲线的斜率得出检出限^[10]为 0.09 μg/mL。

3 样品测定

取某鱼塘水样 10 mL,以 [Bmim]PF₆ 为萃取剂进行萃取分离,并做加标回收试验,加标物为 TC,结果见表 1。

表 1 样品中四环素类 (TCs) 抗生素总含量的测定结果

Tab. 1 Determination results of TCs in water samples

样品	测定值 / (μg·L ⁻¹)	加标量 / (μg·L ⁻¹)	回收量 / (μg·L ⁻¹)	回收率 / %	相对标准 偏差 /%
1	75.6	50.0	117.6	93.66	1.84
2	76.1	50.0	102.5	81.25	4.25
3	73.2	50.0	110.5	89.69	2.34

4 结论

离子液体 [Bmim]PF₆ 是一种良好的萃取剂,对 TCs-Al(III) 配合物有良好的萃取性能,该配合物吸收光谱相似,可用分光光度法分析测定。

优化的试验条件为:以 [Bmim]PF₆ 为萃取剂,相比为 1:5,pH 为 6.5,萃取时间为 15 min,在此条件下一次萃取率达 97.2%,分配系数为 174。

实测了某鱼塘水 3 个样品,加标回收率为 81.25% ~ 93.66%,RSD 为 1.84% ~ 4.25%,该方法适用于环境水样中四环素类抗生素残留的分析,无毒、无污染。

参考文献:

- [1] Seddon K R. Ionic liquids for clean technology [J]. J Chem Technol Biotechnol, 1997, 68:351-356.
- [2] Brennecke J F, Maginn E J. Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing [J]. Am Inst Chem Eng, 2001, 47(11):2384-2389.
- [3] 程德红,陈旭伟,舒杨,等. 离子液体 1-丁基-3-三甲基硅咪唑六氟磷酸盐萃取细胞色素 C [J]. 分析化学, 2008, 36(9):1187-1190.
- [4] 谢洪学,何丽君,伍艳,等. 基于离子液体的液相微萃取-高效液相色谱法测定水中有机磷农药 [J]. 分析化学, 2007, 35(2):187-190.

(下转第 97 页)

量大、检测时间长等缺点 ,进行了一系列的优化。优化之后的方法并不影响原方法的准确度、精密度及检出限(0.5 $\mu\text{g/L}$) ,并可同时处理多个水样 ,大大节省了检测时间 ;另外 ,由于有机溶剂和其他药剂用量的下降 ,检测成本也得到了有效控制。

参考文献 :

- [1] 许后效. 环境中的 N - 亚硝基化合物 [M]. 北京 : 科学出版社 ,1988.
- [2] Mitch William A ,Sedlak David L. Formation of N - nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination [J]. Environ Sci Technol 2002 ,36(4) :588 - 595.
- [3] GJB 533. 19—88 ,潜艇舱室空气 45 种组分检测方法 肌氨酸钠 二甲胺含量的测定 铜试剂吸光度法 [S].
- [4] Siddiqi Z M ,Pathania D. Rapid ,selective and direct spectrophotometric determination of aliphatic amines with m-dinitrobenzene [J]. Talanta ,2004 ,60: 1191 - 1203.
- [5] Timm Maike ,Jorgensen Bo M. Simultaneous determination of ammonia , dimethylamine , trimethylamine and trimethylamine - N - oxide in fish extracts by capillary electrophoresis with indirect UV-detection [J]. Food Chem 2002 ,76:509 - 518.
- [6] Meseguer Lloret S ,Molins Legua C ,Verdú Andrés J ,et al. Sensitive determination of aliphatic amines in water by high-performance liquid chromatography with chemi-

luminescence detection [J]. J Chromatogr A ,2004 , 1035:75 - 82.

- [7] Margarita Rodriguez Lopez ,Maria Jose Gonzalez Alvarez ,Arturo J Miranda Ordieres *et al.* Determination of dimethylamine in groundwater by liquid chromatography and precolumn derivatization with 9 - fluorenylmethylchloroformate [J]. J Chromatogr A ,1996 ,721:231 - 239.
- [8] HG/T 2971—1999 ,工业甲胺水溶液试验方法 [S].
- [9] Sacher Frank ,Lenz Steffen ,Brauch Heinz-Jürgen. Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography - mass spectrometry after derivatization with 2,4 - dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl chloride [J]. J Chromatogr A ,1997 ,764:85 - 93.
- [10] Wells Robert J. Recent advances in non-silylation derivatization techniques for gas Chromatography [J]. J Chromatogr A ,1999 ,843:1 - 18.
- [11] Zhao Yuan-Yuan ,Cai Ling-Shuang ,Jing Zhi-Zhong ,*et al.* Determination of aliphatic amines using N - succinimidyl benzoate as a new derivatization reagent in gas chromatography combined with solid-phase microextraction [J]. J Chromatogr A 2003 ,1021:175 - 181.

E - mail :yangleite@ 126. com

zhonglinchen@ hit. edu. cn

收稿日期 :2009 - 10 - 25

(上接第 92 页)

- [5] Soto A ,Are A ,Khoshkbarch M K. Partitioning of antibiotics in a two-liquid phase system formed by water and a room temperature ionic liquid [J]. Sep Purif Technol , 2005 ,44(3) :242 - 246.
- [6] 刘庆芬 ,胡雪生 ,王玉红 ,等. 离子液体双水相萃取分离青霉素 [J]. 科学通报 ,2005 ,50(8) :756 - 759.
- [7] 卢继新 ,李娟 ,张贵珠 ,等. 用钼(钼)络合物法测定四环素类抗生素的研究 [J]. 分析试验室 ,1997 ,16(6) :47 - 49.
- [8] 江虹 ,刘绍璞 ,胡小莉 ,等. 稀土与四环素类抗生素络合物的光度法研究 [J]. 分析化学 ,2003 ,31(10) :

1207 - 1211.

- [9] 王良 ,闫永胜 ,朱文帅 ,等. 离子液体溶剂浮选 - 光度法测定水中痕量四环素类抗生素 [J]. 分析化学 , 2009 ,37(1) :72 - 76.
- [10] 崔玉理 ,宋学省. 高碘酸钾氧化亮绿显色反应催化光度法测定岩矿和阳极泥中痕量钨 [J]. 冶金分析 , 2007 ,27(12) :60 - 62.

E - mail :jlspmch@ 163. com

收稿日期 :2009 - 09 - 23