

[补充信息]

一种新型的用于萃取铷的冠醚功能化磁性固相纳米材料

付 华, 陈慧媛, 宋维君, 赵 云✉

青海大学化工学院, 西宁 810016

[Supplementary Information]

A Novel Crown-ether-functionalized Magnetic Solid-phase Nanomaterial for Extracting Rubidium

FU Hua, CHEN Huiyuan, SONG Weijun, ZHAO Yun✉

College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China

实验试剂与仪器

本实验中用到的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3-氨丙基三乙氧基硅烷、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、4'-羧基苯并-18-冠 6-醚、氯化铵从阿拉丁试剂有限公司购买。柠檬酸三钠从上海浩然试剂有限公司购买。乙二醇从天津市凯信化学工业有限公司购买。无水乙酸钠从烟台市双双化工有限公司购买。无水乙醇从天津市凯通化学试剂有限公司购买。二甲基硅油、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾从天津市大茂化学试剂厂购买。氢氧化钠从天津市恒兴化学试剂制造有限公司购买。氨水从成都金山化学试剂有限公司购买。氯化铷从玛雅试剂有限公司购买。

表面形貌测试采用日本 JEOL 公司的 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜(SEM)及 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)。超顺磁性测试采用美国 Quantum Design 公司 PPMS-9T (EC-II) 综合物性测试系统(PPMS)。X 射线衍射图谱分析采用德国布鲁克公司 D8 FOCUS 型 X 射线衍射(XRD)仪。采用美国 Perkin Eimer 公司 Spectrum BX-II 型傅里叶变换红外光谱(IR)仪测定样品 IR 图。元素分析测试采用日本 JEOL 公司 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜配套的能量色散 X 射线光谱(EDS)仪, 以及美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Thermo ESCALAB 250Xi 型多功能 X 射线光电子能谱(XPS)仪。采用日本岛津公司 AA6300C 原子吸收分光光度计(GFAAS)测定溶液中 Rb^+ 浓度。采用美国奥豪斯仪器有限公司 STARTER 3100 酸度计测定溶液 pH 值。样品洗涤时采用美国 Thmorgan 公司 VM200 涡旋振荡仪使固液充分混匀以保证洗涤效果。萃取操作时, 在金坛市华城冠力实验仪器厂 SHA-B 型摇床上振荡, 增强萃取颗粒的分散性, 有助于萃取的顺利进行。

制备冠醚功能化磁性固相纳米萃取剂(CFE)的实验步骤

(1)磁核 Fe_3O_4 纳米微球的制备

用典型的溶剂热法合成磁核材料 Fe_3O_4 纳米微球。称取 1.362 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.579 g 的柠檬酸三钠溶解于 70 mL 乙二醇中, 室温下、转速 250 r/min 下, 磁力搅拌 30 min, 之后加入 7.086 g 无水乙酸钠, 继续室温搅拌 30 min, 待其形成均匀的悬浮溶液后, 转入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,

在真空干燥箱中 200 °C 下反应 10 h。反应结束后, 通过磁铁分离得到 Fe₃O₄ 纳米微球的初产品, 再先后用乙醇和超纯水洗涤 5 次, 每次洗涤涡旋震荡使其充分混匀, 每次均用磁铁分离产物, 最终得到的黑色固体粉末在 50 °C 下真空干燥 12 h。

(2) Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ 中间产物的制备

乙醇、去离子水、3-氨丙基三乙氧基硅烷按照 8: 1: 1 如 1 700 μL:212 μL:212 μL 的比例用移液枪精确的加入到 25 mL 茄式烧瓶中, 摇匀后加入几滴 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液, 室温下磁力搅拌 4 h, 完成水解反应。之后, 加入 0.1 g Fe₃O₄ 与 5 mL 无水乙醇, 在茄式烧瓶上安装冷凝装置, 放入到盛有二甲基硅油的集热式恒温加热器中, 磁力搅拌下, 80 °C 恒温回流 2 h。反应完成后, 产物自然冷却至室温, 磁分离得到 Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ 初产品, 上部澄清溶液倒出。再先后用乙醇和超纯水洗涤 5 次, 每次洗涤涡旋震荡使其充分混匀, 每次均用磁铁分离产物。最终得到的黑色固体粉末在 50 °C 下真空干燥 12 h。

(3) CFE 的制备

0.1 g Fe₃O₄@SiO₂-NH₂、0.1 g 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC)催化剂、50 mL pH 为 5 的磷酸盐缓冲液(PBS)加入 250 mL 三口烧瓶, 安装冷凝管, 用反口塞和封口膜将连接处和瓶口封紧后, 超声除氧 10 min, 再氮气置换 20 min 后, 油浴升温至 55 °C, 磁力搅拌下, 恒温反应 3 h。活化反应后, 称取 0.05 g 4'-羧基苯并-18-冠-6-醚溶于 50 mL PH 为 5 的 PBS 溶液中, 超声除氧 10 min 后用注射器注入三口烧瓶中, 在氮气保护下, 55 °C 继续反应 24 h。得到的产物用磁铁分离后依次用超纯水、无水乙醇洗涤数次, 在 50 °C 下真空干燥 12 h, 得黑色粉末状产物 CFE。

不同 pH 下 CFE 萃取 Rb⁺ 的实验步骤

用磷酸二氢钾、磷酸氢二钾和水配制 pH 分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 的缓冲溶液, 用氢氧化钠溶液校正 pH。用氯化铵、氨水和水配制 pH 分别为 8.0、9.0、10.0、10.5、11.0、11.5、12.0、12.5、13.0、13.5、14.0 的缓冲溶液, 用盐酸溶液来校正 pH。pH 值由酸度计测定。配制 100 μg/mL 的铷标准溶液。

取 10 mL 试管, 将 50 mg CFE、1 mL 铷标准溶液、4 mL 缓冲液加入试管, 室温下, 摇床上振荡 30 min, 完成对 Rb⁺ 的萃取。之后磁分离, 将分离出来的上清液移至一个 10 mL 容量瓶中。用 1 mL 对应 pH 的缓冲液对固相淋洗, 重复三次, 磁分离出的上清液移入同一容量瓶中, 用对应 pH 的缓冲溶液定容至 10 mL。最后, 使用 1 mL 甲酸对固相洗脱, 重复三次。磁分离出的上清液移入同一容量瓶中, 逐滴加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 调 pH 至相对应的 pH 条件, 并以该条件缓冲溶液定容至 10 mL。再用原子吸收分光光度仪测定该容量瓶中溶液中的铷浓度。Rb⁺ 的萃取量采用式(1)计算。萃取率采用式(2)计算。

$$Q_{\text{pH}} = \frac{V_1 \times C_1 - V_2 \times C_2}{m_{\text{CFE}}} \quad (1)$$

$$E_{\text{pH}} = \frac{V_1 \times C_1 - V_2 \times C_2}{V_1 \times C_1}$$

(2)

式中, Q_{pH} 为不同 pH 时的萃取量, $\mu\text{g/g}$; V_1 为加入的铷标液的体积, mL ; C_1 为铷标液的浓度, $\mu\text{g/mL}$; V_2 为用容量瓶定容的体积, mL ; C_2 表示原子吸收分光光度仪测定的容量瓶中的铷浓度, $\mu\text{g/mL}$; m_{CFE} 为 CFE 的用量, g ; E_{pH} 为不同 pH 时的萃取率, %。