

苯丙共聚物 – 聚硅氧烷复合固相微萃取涂层的制备及性能研究

申书昌¹, 付 双¹, 王文波¹, 肖忠峰¹, 张维冰²

(1. 齐齐哈尔大学 化学化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116011)

摘 要: 合成了苯乙烯 – 丙烯酸乙酯共聚物, 以此聚合物与甲基聚硅氧烷色谱固定液混合作为固相微萃取头涂层。通过热分析手段考察了该涂层的热稳定性, 涂层使用温度可达 280 ℃。使用微量进样器和不锈钢毛细管, 自制了 SPME 装置。使用该涂层萃取分析了水中氯苯系化合物, 各标准样品质量浓度在 0 ~ 20 µg/L 内与色谱峰面积呈良好线性关系 ($r = 0.9674 \sim 0.9934$), 检出限为 0.28 ~ 0.64 ng/L, 相对标准偏差为 5.4% ~ 7.7%, 加标回收率为 91% ~ 99%。将自制涂层与商品涂层 (PDMS、PA) 进行了比较, 结果表明苯丙聚合物 – 甲基聚硅氧烷复合涂层对氯苯系化合物具有优良的吸附特性。在固相微萃取研究和应用中, 提供了新的吸附物质和色谱固定液与石英纤维结合的新途径。

关键词: 固相微萃取; 苯丙共聚物 – 甲基聚硅氧烷复合涂层; 氯苯系物; 色谱

中图分类号: O657.71; O658.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2006)01-0012-04

Preparation and Investigation of Solid Phase Microextraction Complex Coating of Phenylethylenethyl Acrylate Copolymer and Polymethylsiloxane

SHEN Shu-chang¹, FU Shuang¹, WANG Wen-bo¹, XIAO Zhong-feng¹, ZHANG Weibing²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116011, China)

Abstract Phenylethylene-ethyl acrylate copolymer was synthesized. The copolymer was combined with polymethylsiloxane to prepare SPME extraction coatings. The thermostability of the coating was investigated by thermal analysis, and the maximum sustainable temperature for the coating was as high as 280 ℃. The SPME equipment was custom-made using microinjector and stainless steel capillary columns. The coating was used to detect and analyze chlorobenzenes in water. In 0 ~ 20 µg/L, the linear relationship between the contents of the standard samples and their areas was good. The correlation coefficients (r) were in the range of 0.9674 ~ 0.9934. The detection limits were in the range of 0.28 ~ 0.64 ng/L, with relative standard deviations ranging from 5.4% to 7.7%. The average recoveries in spiking experiments were in the range of 91% ~ 99%. In comparison of the complex coating with commercial coating (PDMS and PA), the experimental results indicated that the complex coating had superior sorption capacity for chlorobenzenes. The present study a new adsorbent and a procedure to combine GC stationary liquid with quartz fibre, which will be useful for further SPME research and applications.

Key words Solid phase microextraction; Phenylethylenethyl acrylate copolymer; polymethylsiloxane complex coating; Chlorobenzene; Chromatography

固相微萃取 (SPME) 是一种新型的样品前处理技术, 该技术具有操作简便、无需有机溶剂、萃取速度快、灵敏度高、适应性好、便于实现自动化等优点^[1,2]。SPME 涂层源于气相色谱固定液, 而适用于 SPME 涂层的固定液数量有限^[3~5]。目前, 商品化的 SPME 涂层只有美国 Supelco 公司生产的涂有聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚丙烯酸酯 (PA) 和聚乙二醇 2 万 (PEG 20M) 3 种单一吸附质及 4 种部分交联的

收稿日期: 2004-10-08 修回日期: 2005-08-05

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (B01-03)

作者简介: 申书昌 (1961-), 男, 黑龙江海拉尔人, 教授, Tel: 0452-2738202 E-mail: ssc196110@163.com

复合固相涂层材料。SPME 涂层极性不同, 应用范围不同。新型 SPME 涂层、涂层与纤维的结合方法、改进 SPME 装置及 SPME 技术的应用等研究工作具有重要意义, 引起了专业工作者的重视^[6~12]。本实验以苯乙烯和丙烯酸乙酯为单体, 通过聚合反应制备苯丙聚合物, 并将此聚合物与气相色谱固定液 (SE-30)混合制成复合 SPME 涂层。这种复合涂层, 降低了单一苯丙聚合物涂层或 SE-30 涂层表面张力, 分子间不易聚集成滴, 增强了 SE-30 涂层与纤维的结合力。复合涂层使用温度可达 280 ℃。实验中, 用微量进样器、不锈钢毛细管和石英纤维装配成 SPME 装置, 制备方法简单、价格低廉, 通过对水中氯苯系化合物的萃取实验^[7~9], 表明了该涂层的适用性较强。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-122 气相色谱仪、电子捕获检测器 (上海分析仪器总厂), CDM C-4A 色谱数据处理机 (上海计算技术研究所), 聚合反应装置 (自己组装), Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 PE 公司), 热分析仪 (美国 PE 公司, Pyris Diamond TG/DTA), 石英纤维 (100 μm , 武汉邮科所), 5 μL 微量注射器, 不锈钢毛细管 (内径 0.47 μm 、0.72 μm , 赤山制管厂), 4 mL 具塞顶空瓶, 商品固相微萃取头: 100 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、85 μm 聚丙烯酸酯 (PA) 涂层 (Supelco 公司); 苯乙烯、丙烯酸乙酯、过氧化苯甲酰、甲苯、甲醇、正己烷、浓硫酸、氯仿、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯、六氯苯 (以上试剂均为分析纯), 色谱固定液: SE-30 有机皂土、DC-200 101 白色硅烷化担体。

1.2 聚合物的合成

单体 (苯乙烯和丙烯酸乙酯) 和引发剂 (过氧化苯甲酰) 精制后, 将一定量溶剂 (甲苯)、引发剂 (引发剂 (g) 与单体 (kg) 比例为 3:1) 及 1/4 单体混合物 (苯乙烯 (kg) 与丙烯酸乙酯 (kg) 比例为 3.1:1) 一同加入反应瓶中, 通氮气保护, 控制温度, 回流反应。通过滴液漏斗将余下的 3/4 单体混合物在 1 h 滴完, 反应结束后, 得到的聚合物在 60 ℃ 条件下减压蒸出溶剂和剩余单体。反应瓶中聚合物用正己烷溶解, 再用甲醇使其沉淀析出, 弃去正己烷和甲醇, 将胶状物干燥, 备用。

1.3 聚合物结构及热稳定性实验

1.3.1 聚合物结构测定 将聚合物在盐片上涂膜, 用 IR 法测定其结构及单体的质量分数。

1.3.2 热分析 在室温至 400 ℃ 范围内, 以 5 ℃/min 升温速率将苯丙聚合物和甲基聚硅氧烷混合物进行热分析, 得到 TG、DTG、DTA 曲线。

1.3.3 涂层热状态实验 将涂有苯丙聚合物和甲基聚硅氧烷混合物涂层的石英纤维倒挂于电热鼓风干燥箱中, 从室温开始, 每升温 5 ℃, 观察涂层的状态, 直至涂层状态发生改变停止升温。

1.4 SPME 装置的研制

1.4.1 萃取头的制备 取 5 cm 石英纤维浸泡在浓硫酸中, 除去石英纤维表面的树脂, 用水洗净晾干。将聚苯乙烯丙烯酸乙酯与 SE-30 按质量比 2:1 混合于烧杯中, 用氯仿和甲苯混合溶剂溶解, 调整到一定的粘度后, 转移至具塞小瓶中。将已处理好的石英纤维通过不锈钢小孔伸入小瓶, 将粘稠液体涂渍到纤维表面上, 经多次涂渍达到所需长度及厚度, 自然干燥后, 在红外灯下继续除去溶剂, 用显微镜观察厚度及均匀状况。用特种粘合剂将涂制好复合涂层的石英纤维与细不锈钢管牢固结合, 制成萃取头。

1.4.2 SPME 装置的组装 将微量进样器内芯取出, 去掉进入汽化室部分的不锈钢外套管, 再将玻璃内不锈钢套管取出, 在 3.5 μL 刻度处断开玻璃管, 后部分弃掉。将内径为 0.72 μm 的不锈钢套管插入玻璃管内, 并用粘合剂固定好, 不锈钢管外露 4 cm, 把带有萃取头的不锈钢内管穿入套管中, 安装好紧固密封螺帽, 防止漏气。玻璃内不锈钢套管的外露部分便是石英纤维进样保护套。

1.5 应用实验

1.5.1 标准溶液配制 将 1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯、六氯苯用重蒸蒸馏水均配成 0.2 mg/L 的混合溶液。

1.5.2 色谱条件 色谱柱: 2 m $\times$ 2 mm i.d. 玻璃柱, 内填充 2% 有机皂土 + 2% DC-200/101 白色硅烷

化担体 (0.15~ 0.18 mm); 柱温: 126 ℃; 检测器温度: 170 ℃; 汽化室温度: 170 ℃; 载气(N₂): 40 mL/min

1.5.3 萃取及色谱分析 取一定量含氯苯系物标准溶液于顶空瓶中, 加水至 4 mL, 使各氯苯系物含量为 0.4 8 12 16 20 μg/L, 密封好。然后将萃取头插入瓶内, 伸出萃取头进入液相中进行, 在转子转速为 1 000 r/min 电磁搅拌下萃取 35 min, 取出萃取头立即在气相色谱中解吸分析。

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构

经 IR 法测定, 在 1 739.82 cm⁻¹ (即 C=O 伸缩振动) 及 1 160 cm⁻¹ (ν_{C-O}) 有两个强吸收峰, 且在 3 450 cm⁻¹ 附近有一个弱谱带 (C=O 伸缩振动倍频), 说明存在酯基。在 3 100~ 3 000 cm⁻¹ 范围内出现的一组谱峰 (苯环 ν_{C-H}) 及在 1 600~ 1 500 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰 (π₆ 共轭体系的 ν_{C=C} 谱带) 证明有苯环的存在。且在 760 cm⁻¹ 及 699 cm⁻¹ 处出现的 2 个吸收峰说明是苯的单取代。因此聚合物中含有苯乙烯和丙烯酸乙酯, 且苯乙烯的质量分数为 70.5%。

2.2 涂层的使用温度及寿命

将涂有苯丙聚合物、SE-30 苯丙聚合物与 SE-30 混合物的石英纤维挂在电热鼓风干燥器中升温观察, 只涂有苯丙聚合物的涂层在 190 ℃ 出现聚滴, SE-30 涂层在 180 ℃ 时出现聚滴, 并且易于脱落, 苯丙聚合物与 SE-30 复合涂层在 300 ℃ 时出现聚滴。实验发现, 苯丙聚合物与 SE-30 质量比为 2:1 的复合涂层易于涂渍、热稳定性最好、不易脱落。复合涂层的热分析曲线表明样品在 330 ℃ 时才出现分解现象。因此本复合涂层最高使用温度确定为 280 ℃。将此萃取头插入 280 ℃ 色谱气化室内, 使用空柱 (长 0.6 m、柱温 280 ℃) 观察基线, 基线平直, 涂层完好无损。

在萃取条件及色谱分析条件下, 涂层使用 120 次尚未脱落, 表面完好。

2.3 响应值与质量浓度的关系

水中氯苯系化合物 SPME 萃取色谱分析色谱图见图 1。实验得知, 对于同一浓度的氯苯系化合物, 萃取 30~ 40 min, 其响应值比较稳定, 在此平衡时间内, 不会对方法的准确度和精密度带来大的影响。在平衡为 35 min, 考察了色谱峰面积 (A) 与质量浓度 (ρ, μg/L) 的线性关系。各氯苯系化合物的质量浓度在 0~ 20 μg/L 范围内, 标准曲线方程分别为: 1,3,5-三氯苯, A₁ = 21.277 ρ₁ + 0.834 2, r = 0.988 6; 1,2,4-三氯苯, A₂ = 19.324 ρ₂ + 1.412 3, r = 0.983 6; 1,2,3,5-四氯苯, A₃ = 42.364 ρ₃ + 0.567 9, r = 0.994 0; 1,2,4,5-四氯苯, A₄ = 29.498 ρ₄ + 1.002 3, r = 0.988 9; 1,2,3-三氯苯, A₅ = 30.316 ρ₅ + 0.687 3, r = 0.994 8; 1,2,3,4-四氯苯, A₆ = 37.687 ρ₆ + 0.772 4, r = 0.994 7; 五氯苯 A₇ = 75.265 ρ₇ + 0.421 6, r = 0.993 4; 六氯苯, A₈ = 81.343 ρ₈ + 0.415 2, r = 0.995 7。

2.4 精密度、检出限和回收率

取重蒸蒸馏水做萃取空白试验 (空白为零), 再进行加标试验, 萃取条件不变, 平行实验 7 次, 测试萃取分析方法精密度、检出限和回收率, 结果列于表 1。

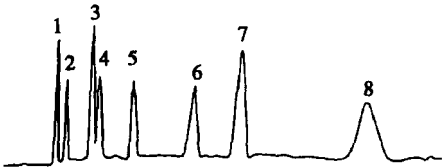


图 1 复合涂层萃取氯苯系物色谱图
Fig. 1 Chromatogram of chlorobenzenes extracted by the complex coating
1. 1,3,5-三氯苯 (1,3,5-TCB); 2. 1,2,4-三氯苯 (1,2,4-TCB); 3. 1,2,3,5-四氯苯 (1,2,3,5-TCB); 4. 1,2,4,5-四氯苯 (1,2,4,5-TCB); 5. 1,2,3-三氯苯 (1,2,3-TrCB); 6. 1,2,3,4-四氯苯 (1,2,3,4-TCB); 7. 五氯苯 (PCB); 8. 六氯苯 (CHB)

表 1 方法精密度、检出限和回收率
Table 1 Precision, detection limit and recovery (n = 7)

Compound	Added	Found	RSD	Detection limit	Recovery
	ρ _A / (μg • L ⁻¹)	ρ _F / (μg • L ⁻¹)	s _r / %	ρ / (ng • L ⁻¹)	R / %
1,3,5-TrCB (1,3,5-三氯苯)	10.0	9.26	6.3	0.32	93
1,2,4-TrCB (1,2,4-三氯苯)	10.0	9.23	6.8	0.44	92
1,2,3,5-TCB (1,2,3,5-四氯苯)	10.0	9.35	6.2	0.28	94
1,2,4,5-TCB (1,2,4,5-四氯苯)	10.0	9.28	7.7	0.64	93
1,2,3-TrCB (1,2,3-三氯苯)	10.0	9.42	7.5	0.45	94

(续表 1)

Compound	Added	Found	RSD	Detection limit	Recovery
	$\rho_A / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_F / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_r / \%$	$\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	$R / \%$
1 2 3 4-TCB(1 2 3, 4四氯苯)	10 0	9 78	6 8	0. 47	85
PCB(五氯苯)	10 0	9 68	5 4	0. 36	97
CHB(六氯苯)	10 0	9 73	5 9	0. 55	97

2. 5 与商品萃取头比较

将自制萃取头与商品萃取头 PDM S(100 μm)和 PA(85 μm)对水中氯苯系化合物(质量浓度分别为 10 $\mu\text{g/L}$)萃取效果进行比较, 色谱分析条件及萃取方法见 1. 5. 2节和 1. 5. 3节。色谱峰面积测定值见表 2。由表 2可见, 由于自制涂层中含有苯环, 所以比 PDM S及 PA 涂层对氯代芳烃具有更强的吸附能力。

表 2 涂层比较
Table 2 Coating comparison

Compound	Complex coating 50 μm , Selfmade	Commodity coating	
		PDM S(100 μm)	PA (85 μm)
1 3 5-TCB(1, 3, 5三氯苯)	21. 5	18 4	9 6
1 2 4-TCB(1, 2 4三氯苯)	19. 6	16 3	11 7
1 2 3, 5-TCB(1 2 3, 5四氯苯)	42. 6	30 3	20 2
1 2 4, 5-TCB(1 2 4, 5四氯苯)	29. 4	25 7	19 5
1 2 3-TCB(1, 2 3三氯苯)	30. 4	30 6	20 4
1 2 3, 4-TCB(1 2 3, 4四氯苯)	38. 0	34 2	23 3
PCB(五氯苯)	75. 1	60 4	48 9
CHB(六氯苯)	81. 5	65 8	50 2

2. 6 自制 SPME 装置的特点

自制固相微萃取装置见图 2。该装置结构简单, 价格低廉。通过应用性能考察实验, 表明了自制的 SPME 装置能够很好与气相色谱仪联用, 并且萃取头状态稳定、耐用, 便于新涂层的性能研究实验。Supelco 公司生产的 SPME 装置, 价格较高, 在使用中, 弹簧内萃取头后部的金属丝在推拉时易弯曲折断, 涂层也经常出现脱落现象。

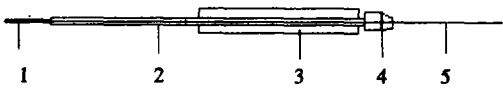


图 2 自制固相微萃取装置
Fig. 2 Custom - made SPME setup
1. coating 2. stainless steel liner 3. glass
liner 4. gasket 5. stainless steel innertube

参考文献:

[1] ARHUR C L, PAWLISZYN J [J]. Anal Chem, 1990, 62: 215- 2148

[2] LOUCH D, MOTLAGH S, PAWLISZYN J [J]. Anal Chem, 1992, 64: 1187- 1199.

[3] MA Jiping, WANG Hanwen, GUAN Yafeng [J]. Chinses Journal of Chrom atogapaphy(马继平, 王涵文, 关亚风. [J]. 色谱), 2002, 20(3): 202- 206

[4] WEI Lin ing, OU Q ingy, LIANG Bing [J]. Journal of Instrum ental Analysis(魏黎明, 欧庆瑜, 梁冰. [J]. 分析测试学报), 2004, 23(5): 17- 20

[5] ZHANG Daoning, WU Caiying, AI Fei [J]. Chinses Journal of Chrom atography(张道宁, 吴采樱, 艾飞. [J]. 色谱), 1999, 17(1): 10- 13

[6] ZHANG Xiaoyong, LI Y an, CA I Wen jun [J]. Journal of Instrum ental Analysis(张晓永, 李岩, 蔡文君. [J]. 分析测试学报), 2000, 19(4): 78- 80

[7] YANG Hongbin [J]. Physical Tesing and Chem ical Analysis Part B: Chem ical Analysis(杨红斌. [J]. 理化检验), 1999, 35(3): 103- 105.

[8] SHEN Shuchang, WANG Wenbo, AN Hong *et al.* [J]. Chinese Journal of Analytical Chem istry(申书昌, 王文波, 安红, 等. [J]. 分析化学), 2004, 32(8): 1121.

[9] YANG M in, ZENG Zhaom i, QIU Wen li *et al.* [J]. Chem ical Journal of Chinese Universities(杨敏, 曾昭睿, 仇文丽, 等. [J]. 高等学校化学学报), 2003, 24(4): 615- 617.

[10] CHEN Meng, YUAN Dongxing, XU Pengxiang *et al.* [J]. Journal of Analytical Science(陈猛, 袁东星, 许鹏翔, 等. [J]. 分析科学学报), 2002, 18(5): 429- 435.

[11] WU J, MULLET T W M, PAWL ISZYN. [J]. J Anal Chem, 2002, 74(18): 4855.

[12] XU Yi, FU Yujie [J]. Chinese Journal of Chrom atography(徐溢, 付钰洁. [J]. 色谱), 2004, 22(5): 528- 534