

DOI 10.3724/SP.J.1096.2010.00897

质子酸掺杂聚苯胺固相微萃取涂层的 电化学制备及其萃取性能

赵发琼^{* 1} 杜维¹ 王娟² 曾百肇¹

¹ (武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072) ² (湖北中烟工业有限责任公司技术研究中心, 武汉 430051)

摘 要 考察了质子酸种类对电聚合聚苯胺涂层微观结构和萃取性能的影响。在含 0.1~0.2 mol/L 苯胺的 H₂SO₄, HCl, HNO₃, HClO₄ 及 H₃PO₄ 溶液中, 用循环伏安法在铂丝表面聚合得到掺杂不同质子酸的聚苯胺固相微萃取头。用扫描电镜对所得萃取头的微观结构进行表征; 在优化条件 (0.35 g/mL NaCl, 50 ℃ 萃取 30 min) 下, 以 7 种芳环化合物为模拟分析物, 用气相色谱法测试其萃取性能。结果表明: 在 HNO₃ 和 HClO₄ 溶液中聚合得到的聚苯胺涂层具有均匀的多孔结构、平滑的膜表面和较高的萃取效率, 适于芳环化合物的高效萃取。

关键词 聚苯胺; 固相微萃取; 质子酸; 循环伏安法; 气相色谱

1 引 言

2003 年, Djazani 等^[1]率先将电化学法合成的聚苯胺 (PANI) 膜用于污水中苯酚和 4-氯苯酚的固相微萃取 (SPME)。自此之后, PANI 类 SPME 涂层的研究和应用日趋广泛^[2~13], 现已成功用于芳香胺^[2]、多环芳烃^[3]、脂肪醇^[4]、酚类化合物^[5~8]、多氯联苯^[9]、酞酸酯^[10]和苯系物^[11]等化合物的高效萃取。PANi 的电聚合过程伴随质子酸掺杂, 因此 PANi 的微观结构和电化学性能等与酸根离子类型有关^[14]。然而, 在 PANi 萃取头的电化学制备中, 质子酸类型对 PANi 萃取性能的影响研究甚少, 电聚合大多直接在经典的 H₂SO₄ 溶液中进行^[2, 3, 6~8, 10, 11]。

为了考察质子酸类型对掺杂态 PANi 微观结构和性能的影响, 从而优化制备条件, 本研究以 Pt 丝为工作电极, 用循环伏安法在不同的无机酸溶液中聚合得到纳米多孔结构的 PANi 涂层, 以扫描电镜和气相色谱法等对不同掺杂态 PANi 的表面形貌及萃取性能进行了表征, 发现在 HNO₃ 和 HClO₄ 介质中合成的 PANi 的萃取效率和耐龟裂性能明显优于经典 H₂SO₄ 溶液中得到的 PANi。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CHI660A 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司); 三电极系统: 铂丝 (Pt, 1.7 cm × 280 μm O.D.) 为工作电极, 铂棒 (2.5 cm × 0.1 cm O.D.) 为对电极, 饱和甘汞为参比电极; Quanta-200 扫描电子显微镜 (SEM, 荷兰 FEI 公司); SP-6890A 型气相色谱仪 (山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司); N2000 色谱工作站 (浙江大学智达信息工程有限公司); SE-54 毛细管柱 (30 m × 0.25 μm, 0.25 μm, 兰州中科安泰分析科技有限责任公司); 85-2A 磁力搅拌器 (金坛市荣华仪器制造有限公司); KS-1200 超声波清洗仪 (宁波海曙科生超生设备有限公司); 1 μL 微量进样器 (上海高鸽工贸有限公司)。自制固相微萃取手柄。

氯苯 (CB)、1, 2-二氯苯 (1, 2-DCB)、甲苯 (MB)、间二甲苯 (1, 3-DMB)、1, 3, 5-三甲苯 (1, 3, 5-TMB)、2-氯苯酚 (2CP)、3-甲基苯酚 (3MP) 以及苯胺 (ANi) 均为分析纯 (上海国药集团); 苯胺使用前经减压蒸馏纯化。实验用水为去离子水, 其它试剂均为分析纯。

模拟分析物标准溶液的配制: 准确称取适量上述 7 种芳环化合物, 用甲醇溶解并定容至 10 mL, 各物质的浓度为 1 g/L, 此溶液置于冰箱 (4 ℃) 中保存。每次分析时取适量标样于萃取瓶中, 加 10 mL 水和

2009-08-31 收稿; 2009-12-25 接受
本文系国家自然科学基金 (No. 20975078) 资助项目
* E-mail: fzhao@whu.edu.cn

适量 NaCl 得工作液。为防止玻璃内壁的吸附,玻璃萃取瓶和容量瓶在使用前均经酸化和硅烷化处理。

2.2 色谱条件

气化室温度 230 ℃; 检测器温度 250 ℃; 柱箱温度 60 ℃保持 1 min, 然后以 8 ℃/min 的速率程升至 180 ℃, 保持 3 min, N₂ 作载气, 线速 12~15 cm/s

2.3 PANI 涂层的电化学制备及萃取头的老化

Pt 丝使用前用 5.0 mol/L HNO₃ 和丙酮依次超声清洗 15 min, 最后用去离子水清洗并晾干。在一定浓度苯胺单体的无机酸介质中,以 50 mV/s 的扫速在 -0.1~0.9 V 电位区间内循环扫描,直至 Pt 丝工作电极表面沉积上所需厚度的 PANI 膜。将不同无机酸溶液中聚合得到的 PANI 涂层分别记为: PANI/H₂SO₄, PANI/HCl, PANI/HNO₃, PANI/HClO₄ 和 PANI/H₃PO₄。将所得萃取头用去离子水洗净,室温干燥 24 h 后,将此萃取头用高温环氧树脂胶粘在自制固相微萃取手柄上,待粘胶固化后置于气相色谱气化室进行老化: 90 ℃老化 30 min, 250 ℃老化约 2 h。根据显微镜估测,膜厚约为 60 μm。

3 结果与讨论

3.1 电聚合液组成

实验表明,对于含相同浓度苯胺 (0.1 mol/L) 的无机酸溶液 (0.5 mol/L),苯胺在 H₂SO₄ 中的聚合速度最快;其次是在 HCl 和 HNO₃ 中,但在 H₃PO₄ 和 HClO₄ 中,聚合膜的生长相当缓慢,即使循环扫描 3 h 膜厚也只有数微米。为了在相对较短的时间内得到所需的膜厚,最后确定电聚合溶液中无机酸和单体的浓度分别为: 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.1 mol/L ANI, 1.0 mol/L HCl + 0.1 mol/L ANI, 1.0 mol/L HNO₃ + 0.1 mol/L ANI, 2.0 mol/L HClO₄ + 0.2 mol/L ANI 和 2.0 mol/L H₃PO₄ + 0.2 mol/L ANI。

3.2 SPME 萃取条件优化

以 PANI/H₂SO₄ 涂层对 7 种模拟分析物的顶空 SPME 为代表,对影响萃取效率的几个重要条件 (萃取时间、萃取温度、盐浓度和搅拌速率)进行了优化。每个数据重复测定 3 次。

3.2.1 萃取时间 如图 1 所示,当萃取时间从 10 min 增加至 30 min 时,7 种被分析物的峰面积都较快增加。继续增加萃取时间,峰面积增加不明显,表明各组分在 30 min 时已基本达到萃取平衡。因此选择萃取时间为 30 min。

3.2.2 萃取温度 温度从两个方面影响萃取效率: 温度升高,待分析物在顶空气相的浓度增大,萃取量增加;同时,待分析物在涂层中的分配系数降低,萃取量减小。当萃取温度由 30 ℃升高到 50 ℃时,一方面占优势,萃取效率不断增加。而当温度继续上升时,后一方面逐渐显现,萃取效率的增长变缓,甚至有所降低 (图 2)。本实验适宜的萃取温度为 50 ℃。

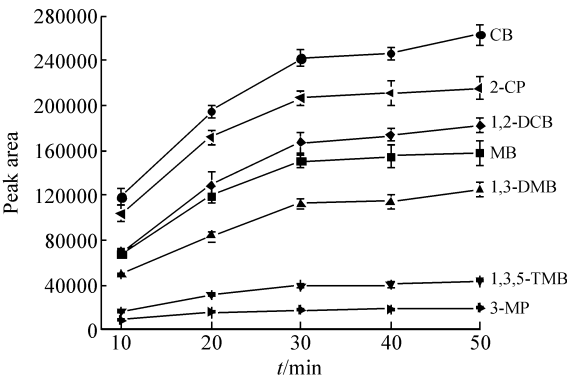


图 1 萃取时间的影响

Fig 1 Variation of GC peak areas with extraction time
NaCl 浓度 (Concentration): 0.35 g/mL; 萃取温度 (Extraction temperature): 50 ℃; 搅拌速率 (Rotale speed): 600 r/min; 分析物浓度 (Concentration of analytes): 0.2 mg/L。

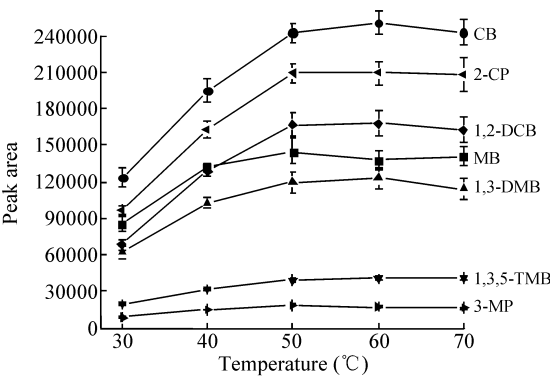


图 2 萃取温度的影响

Fig 2 Influence of extraction temperature on GC peak areas
萃取时间 (Extraction time): 30 min; 其它条件同图 1 (Other conditions are same as in Fig 1)。

3 2 3 盐效应 盐析效应可减少分析物在水中的溶解度, 使分析物在气相中的分配系数增大, 有利于顶空 SPME。实验表明, 采用饱和 NaCl 溶液 (0.35 g/mL) 能够明显提高被分析物的萃取量 (图 3)。

3 2 4 搅拌速率 搅拌速率是影响萃取效率的重要因素。搅拌能加快分析物向萃取涂层的转移, 因而可缩短到达平衡的时间。如图 4 所示, 当搅拌速率增至 600 r/min 后, 在 30 min 内萃取已达平衡。

综上所述, 优化的萃取条件为 NaCl 的浓度: 0.35 g/mL; 萃取时间: 30 min; 萃取温度: 50 ℃; 搅拌速率: 600 r/min。

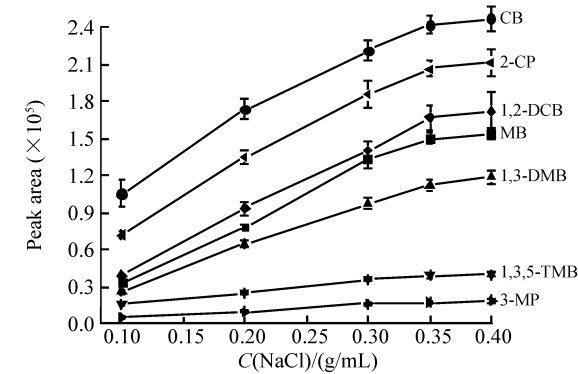


图 3 盐浓度的影响
Fig 3 Influence of NaCl concentration on extraction efficiency
萃取时间 (Extraction time): 30 min 其它条件同图 1 (Other conditions are same as in Fig 1)。

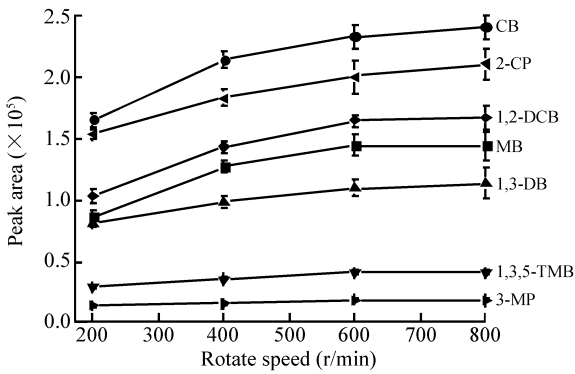


图 4 搅拌速率的影响
Fig 4 Influence of stirring rate on extraction efficiency
萃取时间 (Extraction time): 30 min 其它条件同图 1 (Other conditions are same as in Fig 1)。

3 3 解吸时间

在设定仪器条件下, 7 种模拟分析物在各种质子酸掺杂的 PANI 萃取头上解吸 3 min 均能得到最大响应信号, 将解吸 3 min 后的萃取头再在气化室进行一次空解吸, 得到的色谱图基线平稳, 表明所制备的萃取头一次解吸完全, 无记忆效应。因此各 PANI 萃取头萃取待分析物后的解吸时间确定为 3 min。

3 4 不同阴离子掺杂 PANI 涂层的固相微萃取性能及其微观结构

在上述优化条件下, 将在 2.3 条件下制备的膜厚相同的 5 种固相微萃取头用于模拟分析物 (0.2 mg/L) 的分析 (每根萃取头重复萃取 5 次), 结果如图 5 所示。PANI/HNO₃ 和 PANI/HClO₄ 对各种模拟分析物普遍表现优异的萃取能力。其中, PANI/HNO₃ 对甲苯、氯苯的萃取效率最大, 而 PANI/HClO₄ 对间二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2-二氯苯, 2-氯苯酚, 3-甲基苯酚的萃取较好。PANI/H₃PO₄ 对 7 种分析物的萃取效率最低。这显然与在不同条件下聚合的 PANI 的微观结构和掺杂酸根离子的种类有关。

图 6 显示了不同质子酸掺杂的 PANI 萃取头的 SEM 图。在 5 种无机酸中聚合得到的 PANI 基本都呈三维网状结构, 但 PANI 纤维的直径不同, 孔径也有区别。H₃PO₄ 介质中聚合得到的 PANI 纤维较短较粗, 成堆积状, 孔分布也不均匀, 因此其比表面积小, 萃取效果较差。H₂SO₄ 中聚合的 PANI 纤维在表层的堆积较多, 孔径较小, 孔数量有限, 对萃取有一定的影响。相比较而言, HCl/HNO₃ 和 HClO₄ 中聚合得到的 PANI 纤维都比较长, 膜内孔结构较丰富, 有助于萃取效率的提高。但在 HCl 中聚合得到的 PANI 纤维直径不均匀、孔径偏小。图 6 表明, PANI/

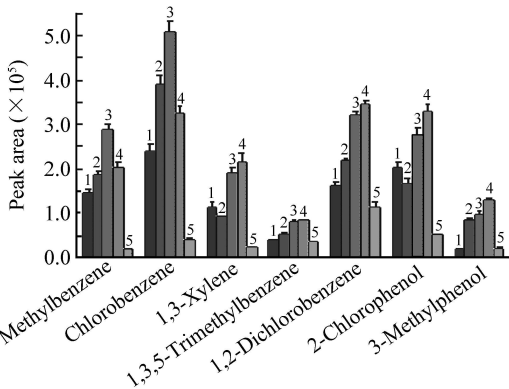


图 5 不同质子酸掺杂 PANI 的萃取效率
Fig 5 Extraction efficiency of polyaniline (PANI) doped with different inorganic acids
1. PANI/H₂SO₄; 2. PANI/HCl; 3. PANI/HNO₃; 4. PANI/HClO₄; 5. PANI/H₃PO₄

H₃PO₄ 和 PANI/H₂SO₄ 涂层易龟裂, 这可能与聚合膜中含有大量水分致使涂层在老化过程中剧烈收缩有关 (萃取头在空气中久置后用显微镜能看到其表层的球状水珠)。

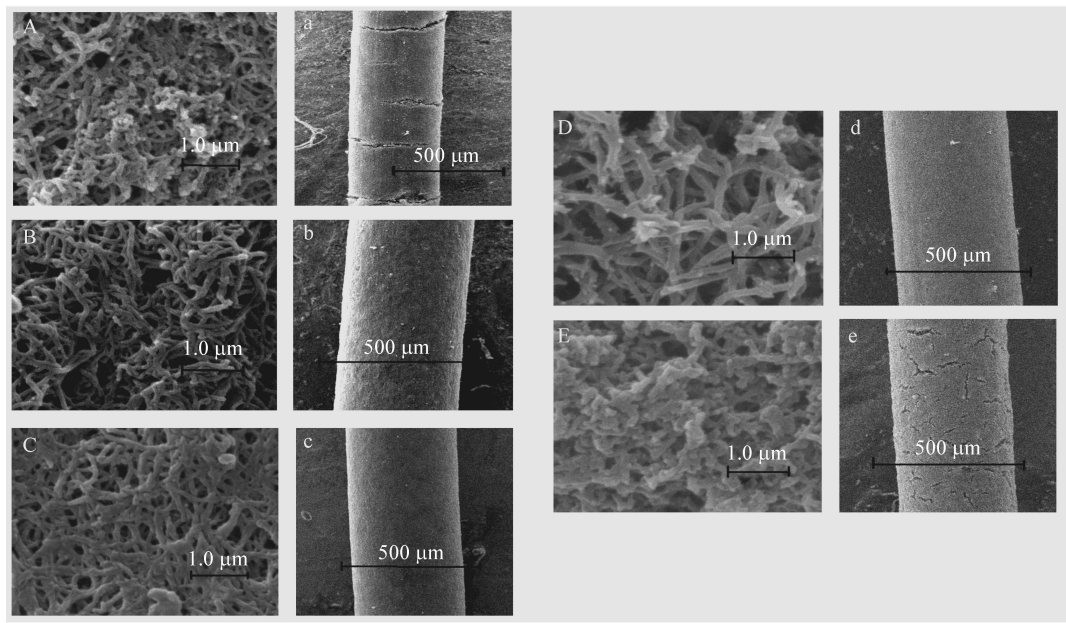


图 6 不同 PANI 萃取头的 SEM 图

Fig 6 SEM images of PANI electrodeposited in different inorganic acid solutions

A (a) ~ E (e): PANI/H₂SO₄, PANI/HCl, PANI/HNO₃, PANI/HClO₄, PANI/H₃PO₄.

4 结 论

在 HNO₃ 和 HClO₄ 溶液中通过循环伏安聚合得到的 PANI 膜呈均匀的三维多孔结构, 对芳环类化合物具有较高的萃取效率。而在 H₂SO₄, HCl 和 H₃PO₄ 中聚合得到的 PANI 膜性能相对较差。这表明电聚合介质对聚苯胺膜的结构和性能有一定影响, 改变介质种类可望得到萃取性能较好的聚苯胺涂层。

References

1 Djavan D J Bahar S *Chromatographia*, **2003**, 58(9-10): 637~ 642
2 Huang M J Tai C, Zhou Q F, Jiang G B. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1048(2): 257~ 262
3 Bagheri H, Babanezhad E, EsHaghi A. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1152(1-2): 168~ 174
4 Djavan D J Bahar S *Chromatographia*, **2004**, 59(1-2): 95~ 99
5 Huang M J Jiang G B, Cai Y Q. *J. Sep. Sci.*, **2005**, 28(16): 2218~ 2224
6 Bagheri H, Mir A, Babanezhad E. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 532(1): 89~ 95
7 Mousavi M, Noroozian E, JaliHeravi A, Mollahosseini A. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 581(1): 71~ 77
8 Du W, Zhao F Q, Zeng B Z. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(18): 3751~ 3757
9 Wang Y H, Li Y Q, Zhang J, Xu S F, Yang S G, Sun C. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 646(1): 78~ 84
10 Li X, Zhong M, Xu S F, Sun C. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1135(1): 101~ 108
11 Wang Y H, Li Y Q, Feng J F, Sun C. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 619(2): 202~ 208
12 Mehdi A, Mousavi M. *J. Sep. Sci.*, **2008**, 31: 3565~ 3572
13 Ghassempour A, Najafi N M, Mehdi A, Davarani S S H, Fallahi M, Nakhshab M. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1078(1-2): 120~ 127
14 Ghasemi S, Mousavi M, Shamsipur M. *J. Solid State Electr.*, **2008**, 12(3): 259~ 268

Electrochemical Preparation of Polyaniline Coatings Doped with Bronsted Acid for Solid Phase Microextraction and Their Extraction Capability

ZHAO Fa-Qiong^{*1}, DU Wei¹, WANG Juan², ZENG Bai-Zhao¹

¹ (College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

² (Research & Development Center, China Tobacco Hubei Industrial Co. Ltd., Wuhan 430051)

Abstract Polyaniline (PANI) coatings were prepared on the surface of platinum wires by cyclic voltammetry in 0.1–0.2 mol/L aniline solutions containing different bronsted acids (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $HClO_4$ and H_3PO_4). The microstructure of resulted fibers was characterized by SEM, and the extraction capability was estimated by gas chromatography using 7 aromatic compounds as models under selected conditions (0.35 g/mL NaCl extract 30 min under 50 °C). It was found that PANs prepared in HNO_3 and $HClO_4$ solutions exhibited uniform porous structure and their extraction efficiency was higher for all models. PANI fibers with expected extraction capability thus may be fabricated by simply selecting suitable bronsted acid as supporting electrolyte.

Keywords Polyaniline; Solid phase microextraction; Bronsted acid; Cyclic voltammetry; Gas chromatography

(Received 31 August 2009; accepted 25 December 2009)

《分析化学》电子导刊创刊

《分析化学》是中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办的科技期刊,创刊至今已 38 年。谨此向关心和支持本刊发展并做出贡献的广大读者、作者及厂商致以深深的敬意。

在信息技术、生物、纳米、能源、制药、食品等前沿领域,《分析化学》已经逐渐渗透其中并将这些领域带入了分析科学的时代。本刊通过不断地改进和创新,为科研技术、国民经济和社会发展作出了贡献,同时也促进了分析化学学科自身的迅速发展。

在信息传播快速发展的新形势下,本刊紧随形势发展的步伐,在大家共同努力下历经二个月的时间,于 2010 年 1 月 20 日《分析化学》电子导刊终于诞生了。电子导刊每月一期,内容丰富,汇集了行业前沿信息及精萃,主要栏目包括行业要闻、企业动态、阅读推荐、技术应用讲座、仪器新品、会展培训、人才招聘、品牌企业等栏目的导读和重点推荐。发行对象为从事分析化学研究领域的广大读者、专家。希望通过创建电子导刊能为您带来最新最具有影响的内容,同时加速科技信息交流,为分析仪器厂商提供新产品新技术的展示平台。

我们也寄望于广大读者,一如既往地关注本刊,您的肯定、建议和批评是我们赖以生存和不断发展的基础和动力。由于涉及内容广泛,尽管投入了极大的热情和艰苦的劳动,但难免存在很多的纰漏和不足,敬请广大读者提出宝贵意见,以利于我们在今后的办刊工作中加以改进。

《分析化学》电子期刊在线订阅开通

《分析化学》是目前国内科技期刊行业最早建立在线支付平台的网站之一。它可以不受时间、地域的限制,随时随地享受在线支付服务。基于支付宝的在线支付系统,用户可以实时、迅捷地下载所购买的期刊。用户可以更优惠的价格购买到当期的电子期刊,方便检索。具体可光临本刊网站 (<http://www.analchem.cn/article5.php?id=2769>)。