

## 聚苯乙烯-丙烯酸丁酯新型固相微萃取吸附质的研究与应用

薛红艳, 申书昌, 王文波, 安 红

(齐齐哈尔大学化学化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

**摘要** 合成了苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物, 研究了此聚合物作为固相微萃取吸附质的性能。用顶空萃取法对水中低级芳烃化合物进行了萃取实验, 考察了此高聚物涂层的热稳定性及单体比例与萃取率的关系。将自制涂层与商品聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层对低级芳烃化合物的萃取效果进行了比较。

**关键词** 苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物, 固相微萃取, 吸附质, 萃取效率

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-871X(2003)03-0285-03

## Styrene-Butyl Acrylate Copolymer as Solid Phase Microextraction Adsorbent and Its Applications

XUE Hongyan, SHEN Shuchang, WANG Wenbo, AN Hong

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

**Abstract**: Styrene-butyl acrylate copolymer was synthesized and its behaviors as solid phase microextraction (SPME) adsorbent were studied. The thermal stability of the polymer coating and the relationship between the styrene ratio and the extraction efficiency were investigated. The styrene-butyl acrylate copolymer coating was found to perform better than the commercial polydimethylsiloxane (PDMS) coating in extracting aromatics.

**Key words**: styrene-butyl acrylate copolymer; solid phase microextraction; adsorbent; extraction efficiency

众多分析工作者的研究使固相微萃取(SPME)技术得到了一定的发展及应用<sup>[1~4]</sup>。基本的固相微萃取是通过石英纤维头表面涂渍的高分子层对样品中的有机分子进行萃取和预富集, 然后在气相色谱(GC)进样器中直接进行热解吸, 使样品预处理过程大为简化, 提高了分析速度及灵敏度。SPME技术与其他仪器联用也有报道<sup>[5,6]</sup>。目前, 美国Supelco公司生产的商品化的SPME-GC联用装置中的SPME涂层为聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚丙烯酸酯(PA)和聚乙二醇(PEG20M)3种单一吸附质及4种部分交联的复合固相涂层材料。SPME装置的结构特点使得石英纤维易碎, 一旦纤维破碎或折断, 整个萃取头便作废了。另一方面, 商品涂层的极性不同, 应用范围也不同。因此, 分析工作者们仍在不断进行新型涂层、替代石英纤维的材料以及自行制备SPME装置等研究工作。目前, 非商品化的涂层已经有10种左右, 它们的涂渍方法、应用性能及萃取机理仍在研究探讨之中<sup>[7~10]</sup>。本实验以苯乙烯和丙烯酸丁酯为单体, 通过聚合反应制备作为

SPME涂层的聚合物, 并将此聚合物涂渍到石英纤维上, 用微量注射器改装成SPME装置, 并对其进行应用实验。通过调整聚合物中苯乙烯和丙烯酸丁酯的比例, 可以获得与石英纤维具有结合力强、不易脱落、耐高温的高弹性聚合物。对一些单环芳烃化合物的萃取实验结果表明, 自制SPME装置能够很好地与GC联用。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

GC-122气相色谱仪、火焰离子化检测器(上海分析仪器总厂)、CDMC-4A色谱数据处理机(上海计算技术研究所)、聚合反应装置(自组装)、显微镜(江南光学仪器厂)、电热恒温水浴锅、Spectrum One傅里叶变换红外光谱仪(美国PE公司)、30 μm PDMS涂层SPME装置(Supelco公司)、石英纤维(100 μm, 武汉邮电科学研究所)、5 μL微量注射器、磁力热搅拌器、125 mL具塞顶空瓶、苯乙烯、丙烯酸丁酯、过氧化苯甲酰、甲醇、甲苯、苯、二甲苯、氯化

收稿日期: 2002-08-02

作者简介: 薛红艳, 女, 1965年生, 硕士研究生。

通讯联系人: 申书昌, Tel: (0452)2738202, E-mail: ssc196110@163.com.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(批准编号: B01-03)。

钠、浓硫酸、氢氧化钠、氯仿、正己烷(均为分析纯);实验用水为重蒸馏水。

## 1.2 萃取实验

**1.2.1 单体和引发剂的精制** 苯乙烯和丙烯酸丁酯分别用 50 g/L NaOH 水溶液洗至中性,干燥后减压蒸馏,于 0.005 MPa 下收集沸点为 60 °C 的馏分,备用。引发剂(过氧化苯甲酰)用氯仿溶解后,再用甲醇使其析出,过滤、洗涤、真空干燥,备用。

**1.2.2 苯乙烯-丙烯酸丁酯聚合反应** 首先,将一定量溶剂(按溶剂总体积与单体总体积比为 1:1 的比例)引发剂(按  $m(\text{引发剂}):m(\text{单体})=3:1000$ )及单体混合物( $m(\text{苯乙烯}):m(\text{丙烯酸丁酯})=3.1:1$ )总量的 1/4 一同加入到反应瓶中,安装好回流冷凝器,通氮气保护,在不断搅拌下开始反应(控制反应温度在 70 °C)。余下的单体混合物倒入滴液漏斗中,以一定的滴加速度滴加,使其在 1 h 滴加完毕,然后再反应一定时间。减压到 0.005 MPa,在 60 °C 下蒸出溶剂和剩余单体。用正己烷溶解反应瓶中的聚合物,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。

**1.2.3 聚合物结构测试** 取一定量的聚合物,用乙醚溶解,涂于 KBr 盐片上,干燥,待乙醚完全挥发后,进行红外光谱检测,由此,计算苯乙烯和丙烯酸丁酯的物质的量比(即摩尔比)。

**1.2.4 萃取头的制备** 取 15 cm 长石英纤维,用浓硫酸除去石英纤维表面的聚酯保护层。将处理好的石英纤维插入 0.25 kg/L 聚合物甲苯溶液中,反复涂渍,制成 1 cm 长、50  $\mu\text{m}$  厚的涂层(涂层的厚度用显微镜观测)。

**1.2.5 自制 SPME 装置** 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  $\mu\text{L}$  刻度处切断玻璃管,后边部分弃掉,再将玻璃管内不锈钢套管安装上,把涂渍好的石英纤维穿入不锈钢套管中,安装好紧固密封螺帽,松紧度适中,使纤维能在套管中伸缩,但不能漏气。玻璃管内不锈钢套管的外露部分便是石英纤维进样保护套。自制固相微萃取装置见图 1。

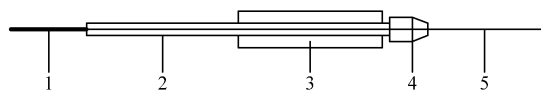


图 1 自制固相微萃取装置

Fig. 1 SPME device made in this work

1. coating; 2. stainless steel liner; 3. glass liner;  
4. gasket; 5. quartz fiber.

**1.2.6 萃取头涂层耐温性能试验** 在气相色谱仪中安装一根 0.6 m 长的空色谱柱,使用 FID,将 FID 的温度设置为 280 °C,汽化室初始温度设置为 100

°C,待仪器稳定后,将石英纤维涂层插入汽化室,以 5 °C/min 的升温速率升至 300 °C,观察记录仪上色谱峰基线变化情况。

**1.2.7 萃取实验** (1)标准溶液配制:用甲醇配制 100 mL 混合标准储备液,其中含苯 10 g/L,甲苯 10 g/L,二甲苯 10 g/L。取标准储备液 1 mL,用水定容至 1000 mL,得混合标准液。(2)色谱分析条件:色谱柱 2 m  $\times$  2 mm i.d. 不锈钢柱管内填充 Chromosorb 101(80~100 目),汽化室温度 220 °C,检测器温度 220 °C,柱温 210 °C,衰减比 1,灵敏度  $10^{10}$ ,载气( $\text{N}_2$ )流速 30 mL/min,氢气流速( $\text{H}_2$ )40 mL/min,空气流速 300 mL/min。(3)标准曲线制作:分别取标准液 4, 8, 12, 16 和 20 mL 于顶空瓶中,加水及 30 g 氯化钠至 100 mL。将顶空瓶放到恒温水浴中,在磁力搅拌下,保温 60 min,然后将萃取头穿过密封胶塞置于瓶内进行萃取,20 min 后取出萃取头,立即在气相色谱中解吸分析。根据色谱峰高和顶空瓶中各组分的浓度分别作标准曲线。(4)样品分析:取样品 100 mL 于顶空瓶中,加入 30 g 氯化钠,以下操作同标准曲线制作。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物中单体比例与萃取效率的关系

作为固相微萃取的聚合物既要在物理化学性能方面达到要求,同时应该对被测组分有良好的萃取能力,苯乙烯与丙烯酸丁酯比例不同使涂层对芳烃化合物的萃取效率不同,为此,实验中考察了聚合物中苯乙烯含量与被萃取物色谱峰高的关系。

由图 2 可见,苯乙烯含量增加,萃取芳烃的色谱峰高增加,符合“相似相溶原理”。当苯乙烯含量达到 79.5%(质量分数)时,色谱峰高达到最大值,此时的苯乙烯与丙烯酸丁酯的比例为最佳。苯乙烯含量较低时,聚合物呈粘流状态,升温时流动性增加,故不适合于作萃取涂层。苯乙烯含量大于 79.5% 时,聚合物对于芳烃萃取量开始下降。这是因为苯乙烯含量增加,聚合物的硬度和脆性增加,当其含量大于 87.0% 时,在常温下聚合物已近似玻璃状态,非常坚硬,难以制备涂层。实验中,聚合物的结构及苯乙烯和丙烯酸丁酯的物质的量比均采用红外光谱法测定,经测定苯乙烯和丙烯酸丁酯的物质的量比为 3.8:1 时最适合。

### 2.2 涂层的耐温性

对苯乙烯-丙烯酸丁酯聚合物作萃取涂层的耐温性能进行了考察。苯乙烯含量为 56.0%~87.0% 的聚合物涂层,在 100~290 °C 汽化室中,色谱峰基线平稳,没有出现涂层分解产物峰。把涂层

从汽化室中取出后,观察涂层状态也无变化,红外光谱测定其结构也无变化。当升温达 300 ℃ 时,基线开始漂移,为此没有继续升温,以免吸附质涂层脱落,在气谱仪进样口。

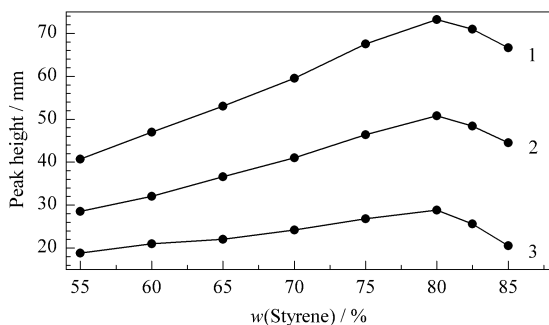


图2 吸附质中苯乙烯质量分数与低级芳烃萃取量的关系

Fig.2 The relationship between mass fraction of phenylethylene in adsorbent and extraction amount

1. benzene; 2. toluene; 3. xylene.

### 2.3 线性关系与检测限

以色谱峰高( $H$ )对顶空瓶中苯、甲苯、二甲苯标准质量浓度( $C$ , mg/L)作标准曲线,在3种组分的质量浓度为0.4~2.0 mg/L时, $H_{\text{苯}} = 0.098 + 0.458C_{\text{苯}}$ ,  $r_{\text{苯}} = 0.962$ ;  $H_{\text{甲苯}} = 0.098 + 0.462C_{\text{甲苯}}$ ,  $r_{\text{甲苯}} = 0.967$ ;  $H_{\text{二甲苯}} = 0.125 + 0.316C_{\text{二甲苯}}$ ,  $r_{\text{二甲苯}} = 0.973$ 。根据  $S/N = 2$ , 确定最低检出限:苯为0.04 mg/L, 甲苯为0.06 mg/L, 二甲苯为0.12 mg/L。

### 2.4 样品测试结果及回收率

取3个样品(齐齐哈尔市劳动湖水样(1<sup>#</sup>)、嫩江水样(2<sup>#</sup>)及地下水样(3<sup>#</sup>))分别进行测定,每个样品测定3次。测定结果(mg/L):苯,1<sup>#</sup>0.26, 2<sup>#</sup>0.08, 3<sup>#</sup>未检出;甲苯,1<sup>#</sup>0.38, 2<sup>#</sup>0.16, 3<sup>#</sup>未检出;二甲苯,1<sup>#</sup>0.42, 2<sup>#</sup>0.14, 3<sup>#</sup>未检出。

在6个100 mL顶空瓶中分别加入1<sup>#</sup>样品,再分别加入一定量的标准溶液,用水稀释至100 mL,测定加标回收率,结果见表1。

表1 回收率实验结果( $n = 6$ )  
Table 1 Results of recoveries( $n = 6$ )

Compound	Added/(mg/L)	Found/(mg/L)	Recovery/%	RSD/%
Benzene	0.20	0.18	90.0	5.44
	1.60	1.45	90.6	4.17
Toluene	0.14	0.13	92.9	5.24
	1.60	1.51	94.4	4.03
Xylene	0.12	0.11	91.7	6.23
	1.60	1.58	98.8	4.28

### 2.5 与商品PDMS涂层的比较

制备与商品PDMS相同涂层厚度(30  $\mu\text{m}$ )及长度(1 cm)的苯乙烯丙烯酸丁酯聚合物的涂层。取含有苯、甲苯、二甲苯各1.0 mg/L的水溶液100 mL,

在相同条件下对两种涂层进行测定。根据色谱峰高变化了解涂层对3种组分的萃取情况及重现性。结果见图3。

从测定结果可见,两种涂层色谱峰高测量的精密密度相近,但本实验自制涂层对苯、甲苯、二甲苯的萃取量均高于商品PDMS涂层,尤其对甲苯、二甲苯测量更具优势。根据该聚合物的结构可以推断,该涂层对其他有机化合物(酚类、醇类、酯类)也将具有吸附性,这些工作正在进行。

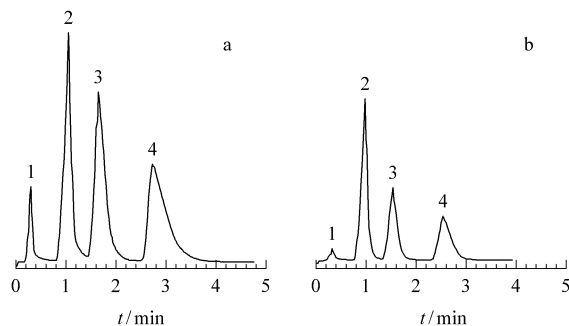


图3 自制吸附质(a)和商品PDMS(b)对芳烃化合物的萃取  
Fig.3 Chromatograms of arenes extracted by the coating made in this work (a) and commercial PDMS coating (b)

Peak height (RSD): 1. solvent; 2. benzene (a. 71.4 mm (4.03%); b. 51.3 mm (4.26%)); 3. toluene (a. 50.2 mm (3.57%); b. 25.4 mm (3.61%)); 4. xylene (a. 28.9 mm (2.76%); b. 15.6 mm (2.68%)).

### 参考文献:

- [1] Liu Jiyan, Jiang Guibin. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1999, 27(10): 1226  
刘稷燕, 江桂斌. 分析化学, 1999, 27(10): 1226
- [2] Lei Xiaoling, Wang Junde. Chinese Journal of Chromatography, 2002, 20(3): 210  
雷晓玲, 王俊德. 色谱, 2002, 20(3): 210
- [3] Wang Yiru, Wang Xiaoru, Lee F S C. Chinese Journal of Chromatography, 1999, 17(5): 424  
王翊如, 王小如, Lee F S C. 色谱, 1999, 17(5): 424
- [4] Liu Honghe, Li Yuanqian, Sun Chengjun. Chinese Journal of Chromatography, 2002, 20(1): 90  
刘红河, 黎源倩, 孙成均. 色谱, 2002, 20(1): 90
- [5] Deng Hua, Zhu Pengling. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001, 29(5): 601  
邓华, 朱彭龄. 分析化学, 2001, 29(5): 601
- [6] Fan Yi, Feng Yuqi, Da Shilu. Chinese Journal of Chromatography, 2001, 19(6): 497  
范毅, 冯钰, 达世禄. 色谱, 2001, 19(6): 497
- [7] Zhang Daoning, Wu Caiying, Ai Fei. Chinese Journal of Chromatography, 1999, 17(1): 10  
张道宁, 吴采樱, 艾飞. 色谱, 1999, 17(1): 10
- [8] Huang Minjia, You Jing, Liang Bing, Ou Qingyu. Chinese Journal of Chromatography, 2001, 19(4): 314  
黄炯嘉, 游静, 梁冰, 欧庆瑜. 色谱, 2001, 19(4): 314
- [9] Yang Min, Wang Yilong, Zeng Zhaorui, Zhou Ying. Chinese Journal of Chromatography, 2002, 20(3): 202  
杨敏, 王一龙, 曾昭睿, 周莹. 色谱, 2002, 20(3): 202
- [10] Wang Zhenyu. Chinese Journal of Chromatography, 1999, 17(3): 280  
王震宇. 色谱, 1999, 17(3): 280