

采用原位聚合法制备耐有机溶剂的 固相微萃取涂层

吴芳^{1,2}, 陆万平², 刘薇², 张兰²

(1. 福建医科大学 药学院, 福建 福州 350108;

2. 福州大学 食品安全与检测教育部重点实验室, 福建 福州 350002)

摘要: 在引发剂偶氮二异丁腈、三元致孔剂(1,4-丁二醇、环己醇和水)存在条件下,将具有活性双键的单体 1-十六碳烯与三元交联剂三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)原位共聚在石英纤维表面,得到新型的聚(1-十六碳烯-co- TMPTMA)固相微萃取(SPME)涂层纤维.对制备涂层的耐有机溶剂性能、耐酸碱性能、机械性能、重现性及其萃取性能进行全面的考察.结果表明:当与液相色谱联用时,涂层具有良好的耐有机溶剂性、稳定性和萃取性能.

关键词: 固相微萃取;有机聚合物;涂层;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯;1-十六碳烯

中图分类号: O 657.32

文献标志码: A

固相微萃取(SPME)是一种集萃取、浓缩、解吸和进样于一体的样品前处理技术,与气相色谱(GC)、液相色谱(LC)等技术联用可实现对复杂样品的快速分离分析^[1-2]. SPME-LC 联用通常采用有机溶剂解吸分析物,因而对涂层材料提出更高的要求,即涂层能在甲醇、乙腈等常用的强极性有机溶剂中稳定存在,不发生溶解、溶胀或脱落的现象.现有的商品化涂层如聚丙烯酸酯(PA)、聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(PDMS-DVB),聚乙二醇-碳分子筛(CW-TPR)等,很难在不同测定条件下同时满足这些要求,因而成为制约 SPME-LC 发展的一大瓶颈.目前,发展大容量、稳定性好、解析吸附快速的涂层材料仍是 SPME-LC 技术发展的重要方向^[3].有机聚合物整体材料以其优异的性能^[4-5]越来越为广大研究者所青睐,近年来,将其作为萃取介质用于制备 SPME 涂层也见诸报道^[6-12].本文制备一种耐受有机溶剂的聚甲基丙烯酸酯有机聚合物新型固相微萃取(SPME)涂层材料,并对涂层的性能进行分析评价.

1 实验部分

1.1 化学试剂

三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA),使用前用活性炭固相萃取柱过滤;1-十六碳烯, γ -甲基丙烯酸氧丙基三甲氧基硅烷(γ -MAPS),1,4-丁二醇,环己醇,均购自 Alfa Aesar(天津)化学有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,经重结晶后使用,(天津福晨化学试剂厂);甲醇、丙酮均为色谱纯;农药标准品(美国 Sigma 公司);所有实验用水均为经 Milli-Q 型化系统(美国 Bedford Millipore 公司)制得的超纯水.除非特别说明,其他所用试剂均为分析纯.

1.2 仪器及色谱条件

Agilent 1100 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 科技公司):包括在线脱气装置、四元泵、六通阀进样器及紫外可变波长检测器;农药分析采用 C8 色谱柱(150 mm \times 4.6 mm,5 μ m,美国 Agilent 科技公司);固相微萃取-液相色谱联用接口(美国 Supelco 公司);5,25 μ L 液相进样针(上海高鸽工贸有限公司).

收稿日期: 2012-10-11

通信作者: 吴芳(1975-),女,讲师,主要从事样品前处理的研究. E-mail: fuzhouwf@126.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21105012);福建医科大学青年教师科研基金资助项目(FJGXQ04025)

司);环境扫描电镜仪(荷兰飞利浦公司);DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(河南巩义予华仪器有限责任公司);HGC-24A 型氮吹仪(福建厦门精艺兴业科技有限公司)。

1.3 有机聚合物 SPME 涂层的制备

首先对纤维表面进行硅烷化处理^[13], 然后进行聚合制备涂层。

聚合反应如下: 分别取 210 μL 的交联剂 TMPTMA, 315 μL 的反应功能单体 1-十六碳烯, 加入 6 mg 的引发剂 AIBN, 三元致孔剂环己醇, 1,4-丁二醇和水(650 μL 的环己醇, 227 μL 的 1,4-丁二醇, 98 μL 的水), 超声 15 min 使其充分溶解混匀, 氮吹 15 min 脱氧, 所得混合物转移至 1.5 mL 的样品瓶中。将硅烷化处理的纤维插入样品瓶中, 密封后置于恒温水浴箱内, 于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 24 h。反应结束后, 拔出纤维并浸入甲醇溶液中以去除多余的致孔剂、功能单体及反应产生的一些低聚物, 最后用二次水冲洗并晾干备用。

三元致孔剂是惰性溶剂, 对功能单体、交联剂和引发剂是良性溶剂, 对共聚物为非良性溶剂。在聚合过程中, 由于惰性溶剂的存在, 共聚物内产生相分离, 最终使涂层固定相具有多孔结构^[14]。

1.4 涂层性能的表征

涂层的微观形态结构是影响涂层性能的重要因素, 利用扫描电镜观察自制的聚(1-hexadecene-co-TMPTMA)SPME 涂层表面和断面的形貌, 并对萃取涂层的耐有机溶剂性能、耐酸碱性能、机械性能、重现性及其萃取性能进行考察。

2 结果与讨论

2.1 涂层形貌观察

用环境扫描电镜(SEM)详细考察聚(1-hexadecene-co-TMPTMA)SPME 涂层的表面和断面形貌, 结果如图 1 所示。

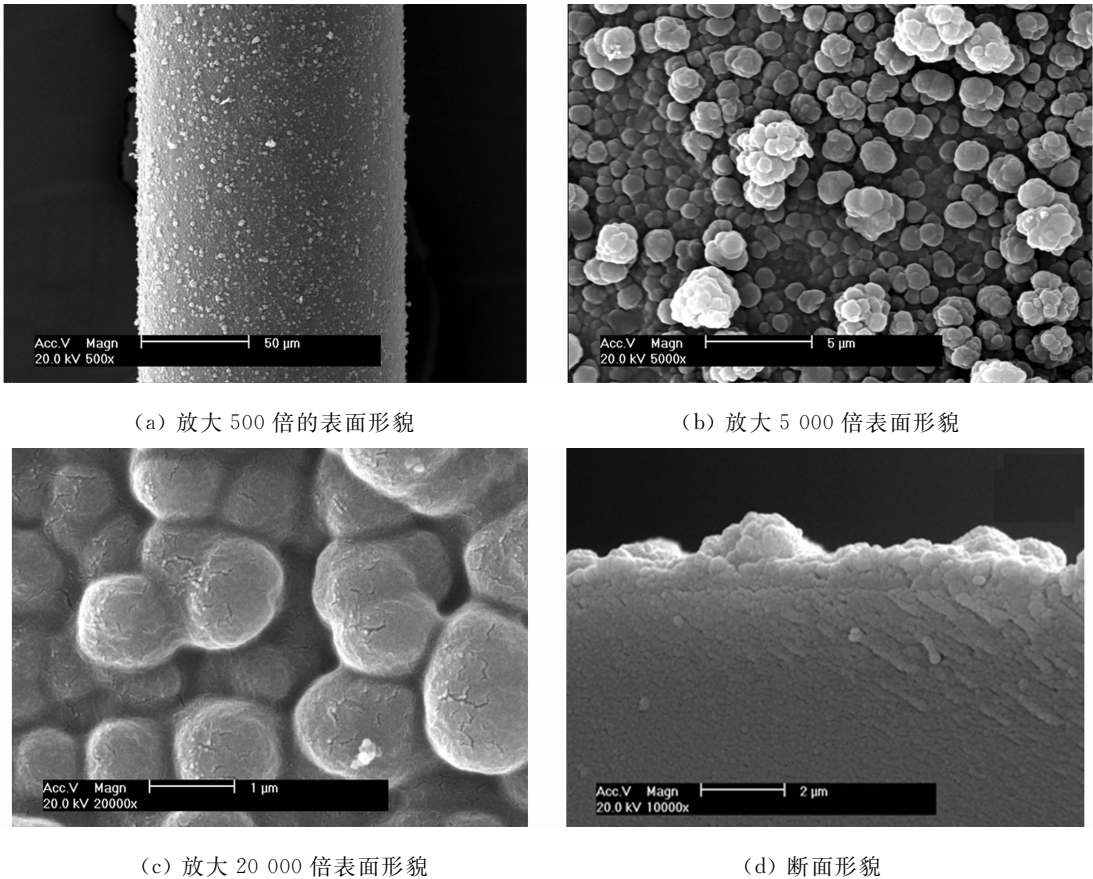


图 1 有机聚合物 SPME 涂层的扫描电镜图

Fig. 1 SEM micrographs of the organic polymer SPME coating fiber

从图 1(a)可知:涂层表面粗糙不平,均匀分布大量的小突起.从图 1(b)进一步观察发现:涂层表面遍布聚合物小球,小球间有纳米级小孔隙(图 1(c)).

由聚合物小球聚集形成大小约 $2\sim4\text{ }\mu\text{m}$ 的小突起(或称为“簇”),“簇”与“簇”之间有大小不等的微米级大孔隙(图 1(b)),聚合物小球及“簇”共同形成涂层的三维多孔结构.这种多孔结构中,纳米级小孔显著增大涂层的表面积,可提高涂层的萃取容量,从而有更低的检测灵敏度.同时,微米级大孔隙使涂层有良好的通透性,保证了快速的传质速率,不会导致过长的萃取或解吸时间,有利于实际应用.

由图 1(d)可知:涂层与纤维基底结合紧密.这应该得益于纤维表面的硅烷化处理.实验中使用的硅烷化试剂 γ -MAPS 具有烷氧基和烯基双官能团,纤维表面硅烷化处理时,烷氧基与纤维表面的硅羟基发生反应,使纤维表面键合上带烯基的官能团.该官能团在聚合时参与反应,因而使聚合物涂层通过共价键与纤维紧密连接,形成一个“整体”^[15].这种键合作用可使涂层具有强的耐有机溶剂特性和机械性能,能有限避免涂层在萃取、解吸过程中脱落,大大提高涂层的稳定性.

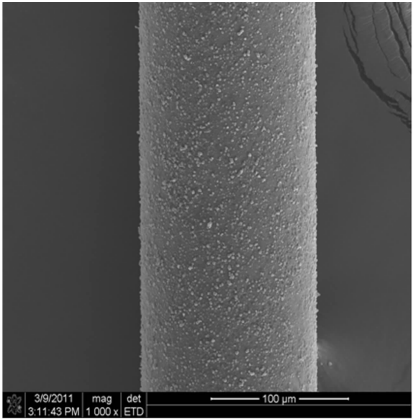
2.2 涂层耐有机溶剂性能

将自制的涂层纤维分别置于甲醇、乙腈、丙酮、二氯甲烷和正己烷等常用的有机溶剂中浸泡 2 h,以考察自制有机聚合物涂层的耐有机溶剂性能.结果表明:浸泡后,纤维仍能在 SPME 装置的保护套管内伸缩自如,肉眼也未观察到涂层有脱落的迹象,初步说明涂层在有机溶剂中无明显溶胀.

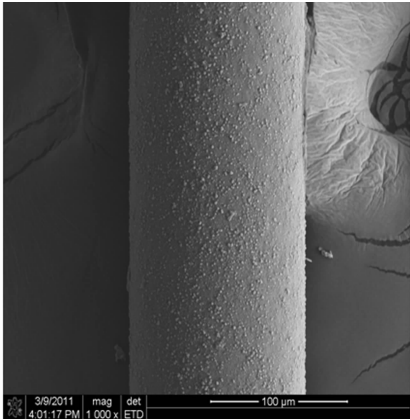
用扫描电镜进一步观察不同有机溶剂浸泡下涂层的表面形貌,如图 2 所示.由图 2 可知:浸泡前后,涂层表面无明显变化,说明涂层具有良好的耐有机溶剂性能.这种特性源自该聚合物涂层独特的结构.即涂层制备采用三元交联剂 TMPTMA,因此涂层呈高度交联的三维网状结构,涂层本身不易溶于有机溶剂,而且涂层与纤维之间存在很强的化学键,使涂层不易于脱落.

2.3 涂层的机械强度

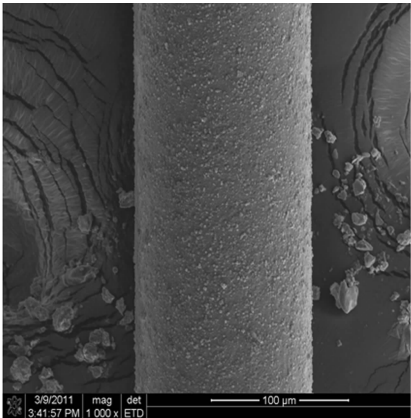
涂层的机械强度对涂层寿命有直接影响.将制备的聚合物涂层分别置于纯水、乙腈和 pH=2 的盐酸溶液中,超声处理 30 min(300 W,40 kHz)后,用扫描电镜观察涂层表面形貌,结果如图 3 所示.



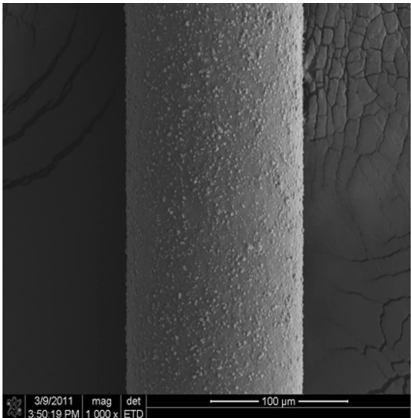
(a) 无浸泡



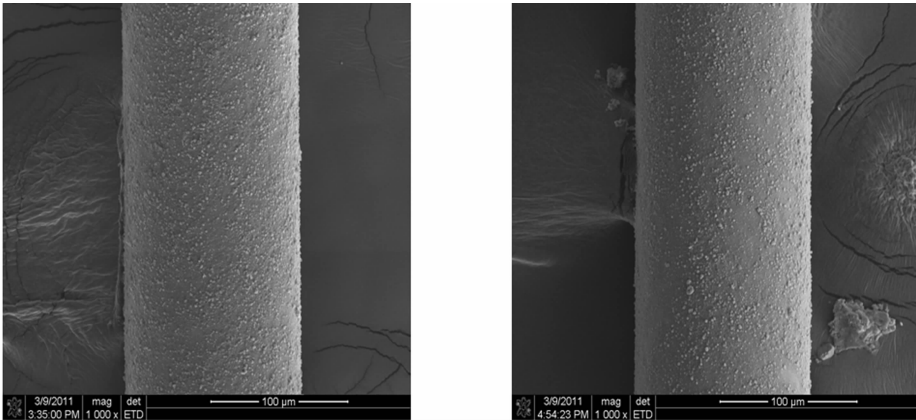
(b) 乙腈



(c) 甲醇



(d) 丙酮

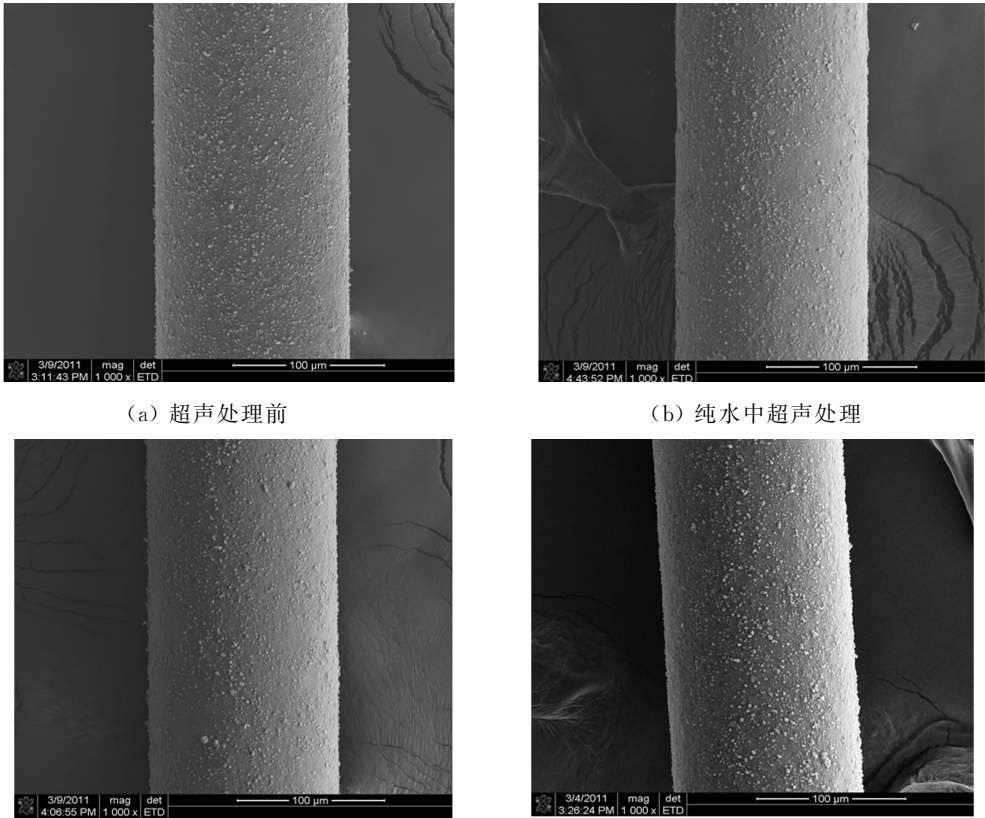


(e) 二氯甲烷 (f) 正己烷

图 2 不同有机溶剂浸泡下有机聚合物 SPME 涂层的扫描电镜图

Fig. 2 SEM micrographs of the organic polymer SPME coating fiber dipping in different organic solvent

由图 3 可知:涂层表面无明显变化,说明超声处理并未造成涂层的脱落.这同样得益于该聚合物涂层高度交联的三维网状结构,以及涂层与纤维之间强的化学键作用.



(a) 超声处理前 (b) 纯水中超声处理 (c) 乙醇中超声处理 (d) 盐酸中超声处理

图 3 有机聚合物 SPME 涂层的扫描电镜图

Fig. 3 SEM micrographs of the organic polymer SPME coating fiber

2.4 农药萃取性能考察

用自制的涂层纤维对农药混合溶液进行萃取后用高效液相色谱(HPLC)检测,然后将农药混合溶液不经萃取直接用 HPLC 检测(进样量为 10 μL),所得色谱图进行比较,结果如图 4 所示.

由图 4 可知:在 0.1 μg · mL⁻¹的农药标准品溶液直接进样时,几乎无响应;而相同浓度的溶液经萃取后则有较高的响应,且响应与直接进样 20 μg · mL⁻¹标准品溶液时相当,说明自制涂层对农药有较高的富集效率.

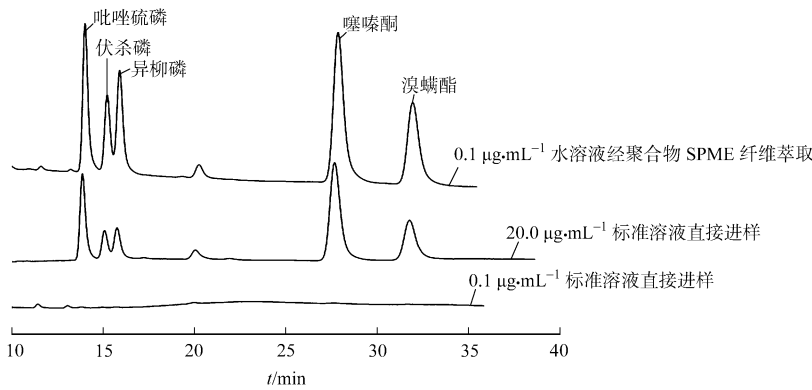


图 4 萃取前后农药的 HPLC 色谱图比较

Fig. 4 HPLC chromatograms of pesticides before and after extraction

2.5 涂层的重现性和稳定性

用同根萃取纤维连续 5 次萃取进样,考察根内涂层的萃取重现性. 结果表明:5 次平行实验峰面积的相对标准偏差(RSD)在 7.0%~10.8%之间. 从不同批次的纤维中任选一根进行萃取实验,考察不同根纤维间的重现性,峰面积的 RSD 从 4.9% 到 13.3%. 结果表明:自制聚合物涂层重现性良好. 此外,在 6 个月内,用涂层进行 120 次萃取,萃取效率无明显变化,说明自制涂层有较长的使用寿命(商品化涂层的使用寿命一般为 70~140 次).

2.6 涂层 pH 值耐受性

涂层的应用有时会受到 pH 值的限制,大部分商品化涂层的 pH 值适用范围为 2~11,部分涂层如 CW/DVB 纤维 pH 值适用范围为 2~9. 为考察纤维的 pH 值耐受性,将纤维涂层分别置于 pH=2 的盐酸和 pH=12 的 NaOH 溶液浸泡 2 h,然后对农药标准品溶液进行萃取,比较浸泡前后的萃取结果,结果如图 5 所示. 由图 5 可知:经强酸、强碱溶液浸泡后,自制聚合物涂层的萃取能力没有明显的改变,说明该涂层的 pH 值适用范围为 2~12.

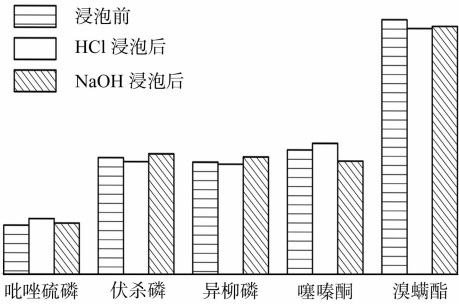


图 5 强酸和强碱处理对农药信号的影响

Fig. 5 Effect of strong acid-base treatment on pesticides singals

3 结束语

采用原位聚合技术制备新型的有机聚合物 SPME 涂层. 该涂层呈三维多孔结构,以化学键与纤维基底紧密结合,具有良好的有机溶剂耐受性、pH 值耐受性、机械性能和萃取性能,重现性好,稳定性高. 涂层的各种特性表明,其在 SPME-LC 研究中有较高的应用价值,若能结合其他萃取技术如固相微萃取搅拌棒、管内固相微萃取,将会有更广阔的应用前景.

参考文献:

[1] ZHANG Zhou-yao, YANG M J, PAWLISZYN J. Solid-Phase Microextraction: A solvent-free alternative for sample preparation[J]. Anal Chem, 1994, 66(17): 844A-854A.

[2] ALPENDURADA M de F. Solid-phase microextraction: A promising technique for sample preparation in environmental analysis[J]. J Chromatogr A, 2000, 889(1/2): 3-14.

[3] DUAN Chun-feng, SHEN Zheng, WU Da-peng, et al. Recent developments in solid-phase microextraction for on-site sampling and sample preparation[J]. Trends Anal Chem, 2011, 30(10): 1568-1574.

[4] EELTINK S, HERRERO-MARTINEZ J M, ROZING G P, et al. Tailoring the morphology of methacrylate ester-based monoliths for optimum efficiency in liquid chromatography[J]. Anal Chem, 2005, 77(22): 7342-7347.

[5] CANTÓ-MIRAPÉIX A, HERRERO-MARTÍNEZ J M, MONGAY-FERNÁNDEZ C, et al. Preparation and evaluation of butyl acrylate-based monolithic columns for CEC using ammonium peroxodisulfate as a chemical initiator[J]. Electrophoresis, 2008, 29(18): 3858-3865.

- [6] FAN Yi, FENG Yu-qi, ZHANG Jian-tao, et al. Poly (methacrylic acid-ethylene glycol dimethacrylate) monolith in-tube solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography and analysis of amphetamines in urine samples[J]. J Chromatogr A, 2005, 1074(1/2): 9-16.
- [7] WEN Yi, ZHANG Min, ZHAO Qun, et al. Monitoring of five sulfonamide antibacterial residues in milk by in-tube solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(22): 8468-8473.
- [8] WEN Yi, WANG Ying, FENG Yu-qi. Simultaneous residue monitoring of four tetracycline antibiotics in fish muscle by in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography[J]. Talanta, 2006, 70(1): 153-159.
- [9] ZHENG Ming-ming, RUAN Ge-deng, FENG Yu-qi. Evaluating polymer monolith in-tube solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry for reliable quantification and confirmation of quinolone antibacterials in edible animal food[J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(44): 7510-7519.
- [10] XU Hui, WANG Shu-yu, ZHANG Gan-bing, et al. A novel solid-phase microextraction method based on polymer monolith frit combining with high-performance liquid chromatography for determination of aldehydes in biological samples[J]. Anal Chim Acta, 2011, 690(1): 86-93.
- [11] WEN Yi, ZHOU Bin-sheng, XU Ying, et al. Analysis of estrogens in environmental waters using polymer monolith in-polyether ether ketone tube solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2006, 1133(1/2): 21-28.
- [12] LIU Lu, CHENG Jing, MATSADIQ G, et al. Novel polymer monolith microextraction using a poly-(methyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) monolith and its application to the determination of polychlorinated biphenyls in water samples[J]. Chemosphere, 2011, 83(10): 1307-1312.
- [13] DONG Jing, OU Jun-jie, DONG Xiao-li, et al. Preparation and evaluation of rigid porous polyacrylamide-based strong cation-exchange monolithic columns for capillary electrochromatography[J]. J Sep Sci, 2007, 30(17): 2986-2992.
- [14] 徐溢, 张晓凤, 张剑, 等. 原位聚合阴离子交换型固相萃取(SPE)微柱[J]. 应用化学, 2006, 23(2): 144-148.
- [15] LU Ming-hua, FENG Qiang, LU Qiao-mei, et al. Preparation and evaluation of the highly cross-linked poly(1-hexadecene-co-trimethylolpropane trimethacrylate) monolithic column for capillary electrochromatography[J]. Electrophoresis, 2009, 30(20): 3540-3547.

Preparation of a Novel Solvent-Resistant Coating for Solid Phase Microextraction by In-Situ Copolymerization

WU Fang^{1,2}, LU Wan-ping², LIU Wei², ZHANG Lan²

(1. College of Pharmacy, Fujian Medical University, Fuzhou 350108, China;

2. Key Laboratory of Analysis and Detection for Food Safety, Ministry of Education, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: In the presence of AIBN initiator and ternary porogenic solvent (cyclohexanol/1,4-butanediol/water), 1-hexadecene monomer and trimethylolpropane trimethacrylate were polymerized in-situ on the surface of quartz fibre, thus a novel poly(1-hexadecene-co-trimethylolpropane trimethacrylate) coating for solid phase microextraction was obtained. Properties of this as-prepared coating such as solvent resistant, acid-base resistant, mechanical property, reproducibility and extraction efficiency were thoroughly investigated. The obtained results showed the coating displayed good solvent resistant, stability and extraction efficiency when coupling with HPLC.

Keywords: solid phase microextraction; organic polymer; coating; trimethylolpropane trimethacrylate; 1-hexadecene

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 熊兴泉)