

学校编码: 10384

密级_____

学号: 22620081151530

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**整体材料为基质离子交换型固相萃取
搅拌棒的制备及其吸附性能研究**

**Study on the Preparation of Ion-exchange Coatings for Stir
Bar Sorptive Extraction Based on Monoliths and Its
Extraction Performance**

林 建 斌

指导教师姓名: 黄晓佳 副教授

专业名称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

2011 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其他方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪论	1
1.1 SBSE简介	2
1.2 SBSE原理.....	2
1.3 SBSE的涂层材料.....	3
1.4 整体材料	5
1.5 SBSE的萃取和解吸方式.....	9
1.5.1 SBSE的萃取方式	9
1.5.2 SBSE的解吸方式	9
1.6 SBSE的应用.....	9
1.6.1 环境分析.....	9
1.6.2 食品检测.....	10
1.6.3 生物分析.....	10
1.7 本文的研究目的和研究内容	11
参考文献	12
第 2 章 聚(甲基丙烯酰乙基三甲基氯化铵-二乙烯基苯)为涂层SBSE 的制备及其萃取性能研究	24
2.1 引言	24
2.2 实验部分	25
2.2.1 仪器和试剂.....	25
2.2.2 SBSE-AE的制备	25
2.2.3 标准溶液的配制.....	27
2.2.4 离子色谱分离条件.....	28
2.2.5 萃取和解吸方法.....	28

2.3 结果与讨论	28
2.3.1 SBSE-AE制备条件优化	28
2.3.2 涂层材料结构表征.....	29
2.3.3 SBSE-AE萃取条件优化	31
2.3.4 搅拌棒的最佳萃取条件.....	35
2.3.5 SBSE-AE/LD-IC/CD的有效性.....	35
2.3.6 实际水样的测定.....	37
2.4 本章小结	39
参考文献	39
第 3 章 聚（丙烯酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯）为涂层SBSE的制备及其萃取性能研究	43
3.1 引言	43
3.2 实验部分	43
3.2.1 仪器和试剂.....	43
3.2.2 SBSE-CE的制备	44
3.2.3 标准溶液的配制.....	45
3.2.4 牛奶样品处理.....	45
3.2.5 离子色谱分离条件.....	45
3.2.6 萃取和解吸方法.....	46
3.3 结果与讨论	46
3.3.1 SBSE-CE制备条件优化	46
3.3.2 搅拌棒涂层材料的结构表征.....	47
3.3.3 搅拌棒的应用条件优化.....	48
3.3.4 搅拌棒的最佳萃取条件.....	52
3.3.5 SBSE-CE/LD-IC/CD的有效性	52
3.3.6 实际牛奶样品的测定.....	54
3.4 本章小结	56
参考文献	56

第 4 章 混合型SBSE与高效液相色谱联用测定蜂蜜中硝基咪唑类化合物	61
4.1 引言	61
4.2 实验部分	62
4.2.1 仪器和试剂.....	62
4.2.2 标准溶液的配制.....	63
4.2.3 蜂蜜样品处理.....	64
4.2.4 色谱分离条件.....	64
4.3 结果与讨论	64
4.3.1 SBSE-MADB萃取条件的优化.....	64
4.3.2 SBSE-MADB最佳萃取条件.....	68
4.3.3 与其它SBSE搅拌棒的对比实验.....	68
4.3.4 SBSE-MADB/LD-HPLC/DAD的有效性.....	69
4.3.5 实际蜂蜜样品的测定.....	70
4.4 本章小结	71
参考文献	74
第 5 章 结语与展望	77
攻读硕士学位期间发表的论文和申请的专利	79
致谢	80

Table of contents

Abstract (In Chinese)	I
Abstract (In English)	III
Chapter 1 Preface	1
1.1 Introduction about SBSE	2
1.2 Theory of SBSE	2
1.3 SBSE coatings	3
1.4 Monolithic material	5
1.5 Extraction and desorption modes of SBSE	9
1.5.1 Extraction modes	9
1.5.2 Desorption modes	9
1.6 Applications of SBSE	9
1.6.1 Enviromental analysis	9
1.6.2 Food inspection.....	10
1.6.3 Biological analysis	10
1.7 Obejectives and contents of this research	11
Cited references of Chapter 1	12
Chapter 2 Preparation of stir bar sorptive extraction coating based on poly (2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride-divinylbenzene) monolithic material and research about extraction performance	24
2.1 Introduction	24
2.2 Experimentation	25
2.2.1 Equipments and reagents	25
2.2.2 Preparation of SBSE-AE.....	25
2.2.3 Preparation of standard solution	27

2.2.4 Ionic chromatographic conditions.....	28
2.2.5 Extraction and desorption mode	28
2.3 Results and discussion	28
2.3.1 Optimization of SBSE-AE preparation conditions.....	28
2.3.2 Characterization of SBSE-AE coatings	29
2.3.3 Optimization of SBSE-AE operating conditions	31
2.3.4 The optimum extraction conditions of SBSE-AE.....	35
2.3.5 Validation of the SBSE-AE/LD-IC/CD method	35
2.3.6 Analysis of commercial pure water.....	37
2.4 Summary of Chapter 2	39
Cited references of Chapter 2	39
Chapter 3 Preparation of stir bar sorptive extraction coating based on poly (acrylic acid-ethylene dimethacrylate) monolithic material and research about extraction performance.....	43
3.1 Introduction.....	43
3.2 Experimentation.....	43
3.2.1 Equipments and reagents	43
3.2.2 Preparation of SBSE-CE.....	44
3.2.3 Preparation of standard solution	45
3.2.4 Preparation of milk samples.....	45
3.2.5 Ionic chromatographic conditions.....	45
3.2.6 Extraction and desorption mode	46
3.3 Results and discussion	46
3.3.1 Optimization of SBSE-CE preparation conditions	46
3.3.2 Characterization of SBSE-CE coatings	47
3.3.3 Optimization of SBSE-CE operating conditions	48
3.3.4 The optimum extraction conditions of SBSE-CE.....	52
3.3.5 Validation of the SBSE-CE/LD-IC/CD method	52
3.3.6 Analysis of commercial milk samples	54

3.4 Summary of Chapter 3	56
Cited references of Chapter 3	56
Chapter 4 The determination of nitroimidazole residues in honey using stir bar sorptive extraction with mixed mode monolith followed by liquid chromatography	61
4.1 Introduction.....	61
4.2 Experimentation.....	62
4.2.1 Equipments and reagents	62
4.2.2 Preparation of standard solution	63
4.2.3 Preparation of honey samples	64
4.2.4 Chromatographic conditions.....	64
4.3 Results and discussion	64
4.3.1 Optimization of SBSE-MADB operating conditions	64
4.3.2 The optimum extraction conditions of SBSE-MADB	68
4.3.3 Comparison of extraction performance with other SBSE.....	68
4.3.4 Validation of SBSE-MADB/LD-HPLC/DAD	69
4.3.5 Analysis of real honey samples.....	70
4.4 Summary of Chapter 4	71
Cited references of Chapter 4	74
Chapter 5 Conclusions and perspectives	77
Published articles and applied patents	79
Acknowledgements	80

摘要

传统离子样品前处理技术主要为固相萃取 (solid-phase extraction, SPE) 和膜萃取 (membrane extraction, ME), 这两种方法存在操作繁琐、萃取效率低和成本高等不足。搅拌棒固相萃取 (stir bar sorptive extraction, SBSE) 是在固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME) 基础上发展起来的一种集萃取、富集、净化为一体的新型样品前处理技术。与传统的样品前处理方法相比, SBSE 技术具有操作简便、有机溶剂使用量少、富集倍数高和环境友好等优点, 近几年被广泛应用于各种样品中有机污染物的分析, 但还未涉及对无机离子的吸附研究。因此, 将 SBSE 技术引入到无机离子的萃取具有重要的实际应用前景。

整体材料是一种新型分离介质, 具有制备简单、通透性好和萃取容量高等优点。本文利用整体材料制备具有离子交换性质的 SBSE 涂层, 建立测定饮用水中无机阴离子和牛奶中游离态阳离子的搅拌棒固相萃取-溶剂解吸-离子色谱/电导检测 (SBSE-LD-IC/CD) 分析方法。同时利用已有的具有混合萃取模式 SBSE 萃取蜂蜜中硝基咪唑类药物残留, 并建立 SBSE-LD-HPLC/DAD 分析体系。主要的研究内容和结果包括以下几个方面:

(1) 利用“原位”聚合反应制备聚(甲基丙烯酸乙基三甲基氯化铵-二乙烯基苯)为涂层的阴离子交换型固相萃取搅拌棒 (SBSE-AE), 考察制备条件中单体/交联剂比例和交联剂用量对萃取性能的影响, 应用多种表征手段对涂层进行表征。优化 SBSE-AE 对 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 阴离子的萃取条件, 在最优萃取条件下实现了 SBSE 对无机阴离子的直接萃取。所建立的 SBSE-AE/LD-IC/CD 方法操作简便、灵敏度高、成本低和稳定性好, 对 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子线性范围为 5.0~150.0 $\mu\text{g/L}$, 对 Br^- 和 PO_4^{3-} 离子线性范围为 10.0~150.0 $\mu\text{g/L}$, 检测限 (LODs) 在 0.92~2.80 $\mu\text{g/L}$ 之间, 定量限 (LOQs) 在 3.03~9.25 $\mu\text{g/L}$ 之间, 并将所建方法成功应用于市售纯净水中无机阴离子的测定, 加标回收率为 70.0%~92.6%。

(2) 制备了以聚(丙烯酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯)为涂层的阳离子交换型固相萃取搅拌棒 (SBSE-CE), 考察制备条件中单体/交联剂比例和交联剂用量对萃取性能的影响, 应用多种表征手段对涂层进行表征。优化 SBSE-CE 对 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 阳离子的萃取条件, 在最佳萃取条件下实现 SBSE 对上述离子的有效萃取。

所建立的SBSE-CE/LD-IC/CD方法对Mg²⁺和Ca²⁺离子线性范围为1.0~200.0 μg/L, 对K⁺离子线性范围为1.0~150.0 μg/L, LODs在0.12~0.28 μg/L之间, LOQs在0.40~0.92 μg/L之间, 并将所建方法成功应用于实际牛奶样品中游离态K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺的测定, 加标回收率为71.1%~102.8%。

(3) 利用已有的聚(丙基甲基丙烯酸 3-磺酸钾-二乙烯基苯)为涂层的固相萃取搅拌棒(SBSE-MADB)萃取蜂蜜中四种硝基咪唑类物质, 优化了SBSE-MADB对甲硝唑(MTZ)、洛硝哒唑(RNZ)、二甲硝唑(DMZ)和替硝唑(TNZ)的萃取条件, 在最佳萃取条件下实现了SBSE对硝基咪唑类物质的有效萃取, 所建立的SBSE-MADB/LD-HPLC/DAD方法具有操作简便、灵敏度高和环境友好等特点, 对MTZ和RNZ线性范围为5.0~200.0 μg/kg, 对DMZ和TNZ线性范围为2.0~200.0 μg/kg, LODs在0.47~1.52 μg/kg之间, LOQs在1.54~5.00 μg/kg之间, 对实际蜂蜜的加标回收率为71.1%~114%。

关键词: 搅拌棒固相萃取; 整体材料; 聚(甲基丙烯酰乙基三甲基氯化铵-二乙烯基苯); 聚(丙烯酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯); 聚(丙基甲基丙烯酸 3-磺酸钾-二乙烯基苯); 离子色谱; 无机阴阳离子; 硝基咪唑类物质

Abstract

Traditional sample preparation technologies for inorganic ions include solid phase extraction (SPE) and membrane extraction (ME). Sometimes it is inconvenient for SPE because more steps are involved in the extraction and pre-concentration. Single use and low extractive capacity limit the application of ME. Stir bar sorptive extraction (SBSE) based on solid-phase microextraction (SPME), is a novel sample preparation technique which integrates sampling, extraction, purification and enrichment into a single step. In the past few years, SBSE has been developed rapidly and successfully applied to the trace analysis of variedly organic analytes in environmental, food and biological samples. However, little work has been carried out on the SBSE extraction of ionic species. Using SBSE to extract inorganic ions is worth being studied in order to supply a simple sample preparation for ions and also expand the application field of SBSE.

Monolithic material is a novel separation media. It possesses many advantages such as simple preparation, good permeability and high sample capacity. Based on the advantages of monolithic material, new ion-exchange SBSE coatings based on monoliths were synthesized in this research. The method combining SBSE and liquid desorption, followed by ion chromatography with electric conductivity detector (SBSE-LD-IC/CD) for the direct analysis of inorganic anions in drinking water and soluble inorganic cations in milk were developed. Another method combining SBSE and liquid desorption, followed by high performance liquid chromatography with diode array detector (SBSE-LD-HPLC/DAD) for the direct analysis of nitroimidazoles in honey samples was also developed. The main contents and results of this research are as followings:

(1) Anionic exchange stir bar sorptive extraction coating based on poly (2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride-divinylbenzene) monolithic material (SBSE-AE) was prepared by *in-situ* polymerization. The effect of preparation conditions such as ratio of functional monomer to cross-linker, content of porogen on

the extraction efficiencies were investigated in detail. The monolithic material was characterized by elemental analysis, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. The SBSE-AE extraction conditions for Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} were optimized. Then, a SBSE-AE/LD-IC/CD method for the direct analysis of inorganic anions in drinking water was developed. The method showed simplicity, high sensitivity, low cost and good stability for the extraction inorganic anions. The linearity ranges of the method for NO_3^- and SO_4^{2-} were 5.0~150.0 $\mu\text{g/L}$, for Br^- and PO_4^{3-} were 10.0~150.0 $\mu\text{g/L}$. The ranges of LODs and LOQs were 0.92~2.80 $\mu\text{g/L}$ and 3.03~9.25 $\mu\text{g/L}$, respectively. Finally, the proposed method was successfully used to detect two different trademarks of commercial pure water with acceptable recoveries in the range of 70.0 to 92.6%.

(2) Using acrylic acid as monomer, cationic exchange stir bar sorptive extraction coating based on poly (acrylic acid-ethylene dimethacrylate) monolithic material (SBSE-CE) was prepared by *in-situ* polymerization. The effect of preparation conditions such as ratio of functional monomer to cross-linker, content of porogen on the extraction efficiencies were investigated in detail. Elemental analysis, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy were used to characterize the monolithic material. The SBSE-CE extraction conditions for K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} were optimized. Then, a SBSE-CE/LD-IC/CD method for the analysis of soluble inorganic cations in milk was developed. Under the optimum conditions, the method showed simplicity, high sensitivity, low cost and good stability for the extraction inorganic cations. The linearity ranges of the method for Mg^{2+} and Ca^{2+} were 1.0~200.0 $\mu\text{g/L}$, for K^+ was 1.0~150.0 $\mu\text{g/L}$. The ranges of LODs and LOQs were 0.12~0.28 $\mu\text{g/L}$ and 0.40~0.92 $\mu\text{g/L}$, respectively. Finally, the proposed method was successfully used to detect three different trademarks of commercial milk samples with recoveries in the range of 71.1% to 102.8%.

(3) Poly (methacrylic acid-3-sulfopropyl ester potassium salt-divinylbenzene) mixed-mode monolith was used as stir bar sorptive extraction coating (SBSE-MADB) to analysis nitroimidazoles in honey samples. The SBSE-MADB extraction conditions for metronidazole (MTZ), ronidazole (RNZ), dimetridazole (DMZ) and tinidazole

(TNZ) were optimized in detail. Based on optimum extraction conditions, SBSE-MADB/LD-HPLC/DAD separation system for the effective analysis of nitroimidazoles in honey samples was developed. The linearity ranges of the method for MTZ and RNZ were 5.0~200.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, for DMZ and TNZ were 2.0~200.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The ranges of LODs and LOQs were 0.47~1.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 1.54~5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Finally, the developed method was successfully applied to the determination of nitroimidazoles in different honey samples and recoveries of spiked target compounds were in the range of 71.1 to 114%.

Keywords: stir bar sorptive extraction (SBSE); monolithic material; poly (2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride-divinylbenzene); poly (acrylic acid-ethylene dimethacrylate); poly (methacrylic acid-3-sulfopropyl ester potassium salt-divinylbenzene); inorganic anions and cations; nitroimidazoles

第1章 绪论

离子色谱法 (ion chromatography, IC) 自问世以来, 由于具有下列诸多优点, 因此在分析离子方面起着无法替代的作用。(1) 简便、快速: 通常离子色谱法对七种常见阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}) 和六种常见阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 的平均分析时间约 10 min。用高效快速分离柱对上述七种重要常见阴离子的分离只需 3 min^[1]。另外, 基于电解原理的在线淋洗液发生器的发明, 不仅避免了淋洗液与空气接触而受到污染, 而且实现了淋洗液制备的自动化。(2) 高灵敏度: 高灵敏度检测器如电导 (CD)、安培检测器的出现使离子色谱的检测限可达 $\mu g/L$ 级别, 同时高效抑制器的使用进一步降低了离子色谱分析的检测限。(3) 选择性好: 通过选择适当的分离和检测系统可实现对离子性化合物的选择性分析。如 Cl^- 无紫外吸收, 而 NO_2^- 和 NO_3^- 有较强的紫外吸收, 选用紫外-可见光检测器可方便地检测高 Cl^- 中的 NO_2^- 和 NO_3^- 。(4) 可同时分析多种离子化合物: 与光度法、原子吸收法相比, IC 的主要优点是可同时检测样品中的多种成分。只需较短的时间就可得到阴、阳离子以及样品组成的全部信息。

虽然离子色谱法具有简便、快速、准确, 可同时进行多组分测定等优点, 但是由于样品中基底成分复杂, 各种离子含量相差悬殊, 离子间易发生色谱峰重叠等问题, 而且水样若不加以前处理, 会给离子色谱系统带来严重的污染, 使某些色谱柱发生溶胀, 缩短色谱柱的寿命^[2], 因此必须对样品进行预处理, 以达到去除杂质、净化试样的作用, 同时还可对目标物质进行富集, 提高分析灵敏度, 这对于测定结果的准确性和质量控制起着至关重要的作用。

传统离子样品前处理技术主要有固相萃取 (SPE)^[3-6] 和膜萃取 (ME)^[7]。但是离子交换固相萃取存在着以下问题: 1、操作繁琐, 费时费力; 2、一些样品的复杂基体有时会较大程度地降低萃取回收率; 3、污染严重的复杂样品尤其是含有胶体或固体小颗粒的样品会不同程度地堵塞固定相的微孔结构, 引起柱容量和穿透体积的降低, 严重影响萃取效率和回收率; 4、柱体和离子交换树脂的纯度有时不够理想, 使得测定的空白难以进一步降低; 5、固定相材料的使用寿命短, SPE 无法进行多次使用, 因此增加分析成本。而膜萃取同样存在不足,

比如：1、萃取容量较低；2、膜的使用一般为一次性，造成分析成本的增加；3、进行痕量富集时消耗的时间相对较长。因此，发展新型前处理技术对于离子物质的测定具有重要的实际应用价值。

SBSE是在SPME基础上发展起来的一种集萃取、富集、净化为一体的新型样品前处理技术。与传统的样品前处理方法相比，SBSE技术具有操作简便、有机溶剂使用量少、富集倍数高和环境友好等优点，近几年被广泛应用于环境监测^[8-18]、食品检测^[19-23]和生化分析^[24-29]。

1.1 SBSE 简介

SBSE技术由Sandra等在1999年首先提出并由德国Gerstel公司商品化^[30]，SBSE的制备方法为在内封磁芯玻璃管上涂覆一层聚二甲基硅氧烷（PDMS）或套上一定厚度的PDMS硅橡胶管（其结构示意图如图1.1）。萃取时，搅拌棒在完成自身搅拌的同时实现对目标物的吸附，避免了SPME中搅拌子对目标物的竞争吸附问题。SBSE的固定相体积比Fiber-SPME和In-tube SPME的固定相体积大50倍以上，因此萃取容量相应提高，适合分析样品中痕量组分。

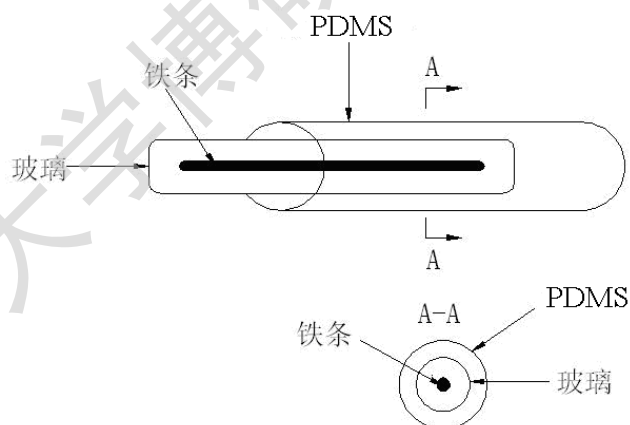


图 1.1 SBSE 搅拌棒的结构示意图

Fig.1.1 Schematics of stir bar for SBSE

1.2 SBSE 原理

SBSE的原理与SPME相同，也是基于待测物质在样品及萃取涂层中平衡分配的萃取过程^[31]。对于一个单组分的单相体系，当系统达到平衡时，涂层中所

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库