

甲基官能化介孔固相微萃取涂层的合成与表征

饶红红¹ 杜新贞^{*,1,2} 王雪梅¹ 薛林科¹

(¹ 西北师范大学化学化工学院, ² 省部共建生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 采用一步法在碱性条件下以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,用正硅酸乙酯(TEOS)和甲基三甲氧基硅烷(MTMS)直接缩合制备了甲基改性的无机/有机介孔复合材料(Me-MCM-41),并用红外光谱(FTIR)、小角 X 射线衍射(SAXRD)、热重分析(TGA)、透射电镜(TEM)和氮气吸附-脱附等方法对样品进行了表征。结果表明,甲基成功键合至介孔材料孔道表面形成了无机/有机介孔复合体,该复合体不仅保持了 MCM-41 高度有序的二维六方孔道结构,而且还具有较强的疏水性、较高的热稳定性,以及较大的比表面积、孔容和孔径。该材料作为固相微萃取的涂层与高效液相色谱联用对邻苯二甲酸二丁酯(DBP)具有较高的萃取效率。

关键词: 介孔二氧化硅; 无机/有机介孔复合材料; 合成与表征; 固相微萃取

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0483-06

Synthesis and Characterization of Methyl-Functionalized Mesoporous Silica Using as Solid-Phase Microextraction Fiber Coating

RAO Hong-Hong¹ DU Xin-Zhen^{*,1,2} WANG Xue-Mei¹ XUE Lin-Ke¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University,

²Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials Ministry of Education, Lanzhou 730070)

Abstract: A single-step synthesis of highly ordered methyl-functionalized MCM-41 (Me-MCM-41) mesoporous silica was performed by using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the template and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica source under alkaline conditions. The samples were characterized by FTIR, SAXRD, TGA, TEM and N₂ adsorption-desorption. The results showed that the organic-inorganic hybrid materials still preserve a desirable two-dimensional *P6mm* hexagonal structure and have strong hydrophobicity, high thermal stability, large specific surface area and pore volume. Higher extraction efficiency of dibutyl phthalate (DBP) is obtained using Me-MCM-41 as solid-phase microextraction fiber coating.

Key words: mesoporous silicas; organic-inorganic hybrid materials; synthesis and characterization; solid-phase microextraction

固相微萃取(SPME)是 20 世纪 90 年代初新发展起来的集采样、富集、进样于一体的无溶剂萃取技术,该方法具有萃取过程简便快捷、溶剂用量少或不用溶剂等优点,使痕量分析的检出限下降了多个数量级,因此被广泛应用到环境分析和药品检测等许多领域^[1]。SPME 的“核心”部位是萃取头,萃取

头上涂层材料的性质决定了 SPME 的萃取容量、灵敏度和选择性,最终决定 SPME 的分析结果。目前,除了常用商品化的聚合物涂层材料外,对各种特性涂层材料的开发研究是 SPME 技术的研究热点。而介孔材料具有开放性孔道结构,窄的孔径分布及很高的比表面积和孔容,可用作 SPME 的萃取涂层^[2-3]。

收稿日期:2009-08-12。收修改稿日期:2009-12-16。

国家自然科学基金(No.20575053)和甘肃省自然科学基金(No.3ZS051-A25-011-022)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Duxz@nwnu.edu.cn

第一作者: 饶红红, 女, 30 岁, 博士研究生, 讲师; 研究方向: 环境分析化学。

M41S 是 Mobil 公司于 1992 年首次报道的全硅系列介孔材料^[4,5],它的出现引起了化学、材料、物理等不同领域科研工作者的热切关注。其中 MCM-41 由于具有均匀规整的六边形孔道结构、在介孔系列材料中孔径相对较小,具有良好的长程周期性和稳定的骨架等特征而成为 M41S 家族中最具代表性的一员。但由于纯硅 MCM-41 骨架呈中性,缺乏催化活性位和离子交换能力,因此研究的热点集中在通过对其进行修饰或改性处理,制备诸多新型功能化介孔复合体来拓展此类材料的应用范围^[6]。目前,对介孔材料进行化学修饰的方法通常有两种:后嫁接法(两步法)^[7]和共缩聚法(一步法)^[8]。通过这两种方法,多种官能化的 MCM-41 系列介孔材料已被相继合成^[9-21]。随着研究的深入,人们发现与两步法相比,用一步法得到的介孔复合体因在均一体系中合成而具有表面修饰率高、有机官能团分布均匀等优点。

本文采用一步合成法在碱性条件下将甲基键合至 MCM-41 孔道表面,采用酸/醇萃取脱除模板剂,运用多种表征手段对合成的复合材料进行表征,并初步尝试了甲基修饰的介孔二氧化硅复合体作为 SPME 涂层与 HPLC 联用对常用增塑剂邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的萃取富集,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 试剂

正硅酸乙酯(TEOS,分析纯,上海试剂总厂),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,中国医药上海化学试剂公司),甲基三甲氧基硅烷(MTMS,分析纯,Fluka),氢氧化钠(分析纯,天津化学试剂二厂),无水乙醇(分析纯,天津化学试剂二厂),盐酸(化学纯,甘肃长兴化学试剂厂),邻苯二甲酸二丁酯(DBP,色谱纯,北京化工厂),准确称取 DBP 用甲醇配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液,然后用超纯水稀释配制不同浓度的标准溶液。甲醇(色谱纯,天津光复精细化工研究所),材料制备和色谱实验用水分别为去离子水和超纯水。

1.2 Me-MCM-41 和 MCM-41 的合成

将 2.2 g 表面活性剂 CTAB 和 1.0 g NaOH 加入到 117.00 mL 去离子水中,在室温下搅拌至 CTAB 完全溶解,在剧烈搅拌下逐滴加入 TEOS(10.10 mL)和 MTMS (0.72 mL) 的混合溶液 (其中 $n_{\text{MTMS}}/(n_{\text{MTMS}} +$

$n_{\text{TEOS}})=10\%$),继续反应 2 h 后,移入聚四氟乙烯衬垫的反应釜中,在 100 °C 静置晶化 24 h 后过滤,再用去离子水洗涤至中性,80 °C 真空干燥 10 h 得白色粉末 CTAB-I-Me-MCM-41。取 1.0 g 上述样品加入到含浓 HCl(3.50 mL)的无水乙醇(100.00 mL)中,70 °C 搅拌萃取回流 6 h,用来除去模板剂 CTAB,得到的混合物进行抽滤,并用无水乙醇反复冲洗至中性,80 °C 真空干燥 8 h 即得产物 I-Me-MCM-41。按照相同的方法,调节 $n_{\text{MTMS}}/(n_{\text{MTMS}} + n_{\text{TEOS}})$ 为 15% 和 23%,所得材料分别记为 II-Me-MCM-41 和 III-Me-MCM-41。在其他条件都不变的情况下,用 11.14 mL TEOS 代替 TEOS 和 MTMS 的混合物合成了 CTAB-MCM-41,部分样品在马弗炉中 550 °C 条件下焙烧 5 h 以完全去除模板剂,得到 MCM-41。

1.3 样品表征

用美国 Digilab FTS3000 型 FTIR 仪测定样品的红外光谱;用 X'Pert/PRO(电压:40 kV,电流:60 mA,扫描范围 $2\theta=1.8^\circ \sim 10^\circ$)分析样品的孔道结构;样品的热稳定性用日本 Shimadzu DT-40 型热分析仪进行测定(温度范围:20~750 °C,升温速度:10 °C·min⁻¹,氮气流);样品的孔道形貌用 JEM-1011 型显微镜观察;用 Micromeritics ASAP2010 型自动比表面积和空隙率测定仪测定样品的氮气吸附-脱附曲线,测定前样品在 150 °C 氮气气氛中脱气 6 h。比表面积按照 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算,孔容及孔径分布按照 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算。

1.4 复合体作为 SPME 涂层可行性的评价

介孔涂层材料对 DBP 的萃取分离性能的评价在美国 Waters-600E 高效液相色谱仪上进行。分析色谱柱为 Waters 5 μm C18 柱(150 mm×4.6 mm);检测器用 Waters 2487 双波长紫外检测器;N2000 色谱工作站(浙江大学);自制 SPME 装置,其中 SPME-HPLC 接口由六通阀和解析室组成(加拿大 Supelco 公司)。SPME 萃取头由 1 μL 微量进样器改制而成,色谱分析流动相为甲醇/水溶液(体积比为 70:30),流速 1 mL·min⁻¹,检测波长为 254 nm。

2 结果与讨论

2.1 FTIR光谱

图 1 是 MCM-41(a)、I-Me-MCM-41(b)和 CTAB-I-Me-MCM-41(c)的红外光谱图。在 3 个样品中,Si-O-Si 的对称和不对称振动均出现在 1080、800 和 450

cm^{-1} 附近。模板剂 CTAB 中 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩和弯曲振动峰分别出现在图 1(c) 中的 2856 、 2926 和 1488 cm^{-1} 处, $-\text{CH}_3$ 在 2982 cm^{-1} 附近的吸收峰被 $-\text{CH}_2-$ 在 2926 cm^{-1} 的强吸收峰掩盖;而在图 1(a) 和 1(b) 中这些峰几乎消失,表明酸/醇萃取或焙烧可以有效除去模板剂。另外,模板剂除去后 $-\text{CH}_3$ 在 2982 cm^{-1} 附近的吸收峰出现在图 1(b) 中,说明甲基被成功键合到了介孔骨架上。

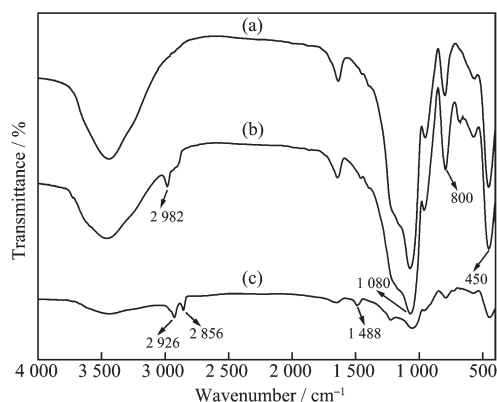


图1 MCM-41(a)、I-Me-MCM-41(b)、CTAB-I-Me-MCM-41(c)的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectra of MCM-41(a), I-Me-MCM-41(b) and CTAB-I-Me-MCM-41(c)

2.2 SAXRD

图 2 是合成样品 MCM-41(a)、I-Me-MCM-41(b)、II-Me-MCM-41(c) 和 III-Me-MCM-41(d) 的 SAXRD 图谱。结果表明所有的样品都出现了(100)、(110)、(200) 和(210)四个晶面的衍射峰,与文献报道的纯 MCM-41 分子筛的 SAXRD 谱峰相同^[4],这说明所得样品都具有典型的二维六方介孔结构。此外,随着 $n_{\text{MIMS}}/(n_{\text{MIMS}}+n_{\text{TEOS}})$ 比值逐渐增大,(100)衍射峰对应的晶面间距 d_{100} 值略有降低(见表 1),与文献^[20]的报道相一致;同时伴随着各衍射峰的 2θ 角略有增大,这是由于甲基接枝在介孔材料的孔道内引起孔径变小造成的(与后面的氮气吸附-脱附表征结果相一致),同时也表明材料的有序度随着甲基偶联剂在总硅源

表 1 各样品的 d_{100}^a 和 a_0^b 值

Table 1 d_{100} and a_0 values of various samples

Sample	d_{100} / nm	a_0 / nm
MCM-41	4.14	4.78
I-Me-MCM-41	3.93	4.54
II-Me-MCM-41	3.85	4.45
III-Me-MCM-41	3.70	4.27

^a d_{100} , (100) interplanar spacing; ^b a_0 , unit cell

length= $d_{100} \times 2/\sqrt{3}$.

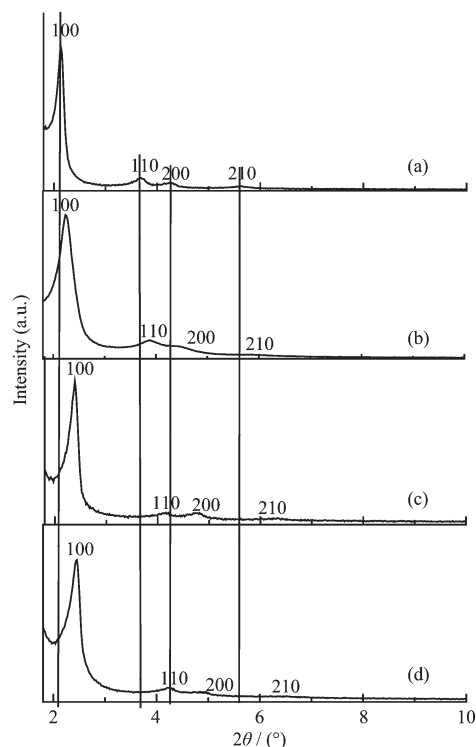


图2 MCM-41(a)、I-Me-MCM-41(b)、II-Me-MCM-41(c)和 III-Me-MCM-41(d)的 SAXRD 图

Fig.2 SAXRD patterns of MCM-41(a), I-Me-MCM-41(b), II-Me-MCM-41(c) and III-Me-MCM-41(d)

中所占比例的增大略有降低,但各个峰的强度以及相应的峰型并没有发生明显变化,证明甲基改性后的材料仍然保持了较好的有序结构,且萃取或焙烧脱模对介孔结构的形成影响不大。

2.3 TEM

透射电镜技术可用来进一步观察所得材料的孔道结构特征。图 3 是 MCM-41(a)、I-Me-MCM-41(b) 和 III-Me-MCM-41(c) 的透射电镜照片。在垂直于孔轴方向(图 3a 和 3b 中)可观察到材料孔道的长程有序性,而在平行于孔轴方向(图 3c 中)可观察到孔道的六方排列结构。结合 XRD 表征结果,进一步证明虽然 $n_{\text{MIMS}}/(n_{\text{MIMS}}+n_{\text{TEOS}})$ 高达 23%,甲基改性后的材料仍然保持了 MCM-41 的典型特征,具有高度有序的二维六方孔道结构。

2.4 N_2 吸附-脱附实验

图 4 是 MCM-41 (a)、I-Me-MCM-41 (b)、II-Me-MCM-41(c) 和 III-Me-MCM-41(d) 的 N_2 吸附-脱附等温线。图中 (a) 的吸附-脱附等温线的形状呈 Langmuir IV 型(IUPAC),在相对压力 p/p_0 在 0.2~0.3 之间出现了一个明显的突跃,这是介孔结构存在的标志之一。此外,吸附等温线和脱附等温线基本重

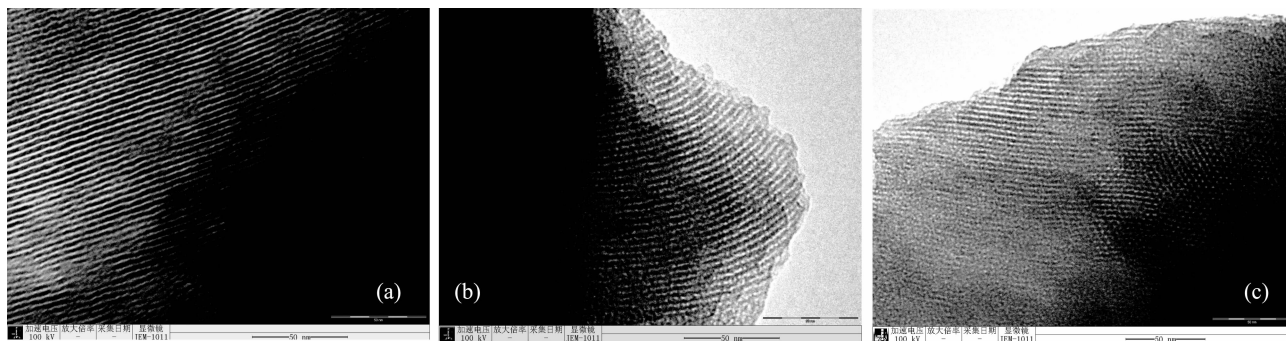


图 3 MCM-41(a)、I-Me-MCM-41(b)和 III-Me-MCM-41(c)的 TEM 图

Fig.3 TEM images of MCM-41(a), I-Me-MCM-41(b) and III-Me-MCM-41(c)

合,滞后环不明显,表明样品孔道结构较规则。甲基改性后的样品(b)、(c)、(d)与(a)的等温线形状相似,为典型的IV型等温线,表明甲基改性的 MCM-41 仍具有较好的介孔结构,只是随着反应混合物中 $n_{\text{MTMS}}/(n_{\text{MTMS}}+n_{\text{TEOS}})$ 的逐渐增大,样品毛细管凝聚阶段逐渐向低分压段移动,吸附突跃也逐渐变得平缓,这是由于接枝引起孔径小幅收缩所致,与表 2 所示的根据 BJH 模型计算出各样品的孔径大小相符。另外,从表 2 中的数据可以看出,所得样品的 BET 比表面积和孔容也随着反应混合物中 MTMS 在总硅源中所占比例的增大而逐渐减小,进一步证明甲基已接

枝到了材料孔道内表面且改性后的材料依然保持了 MCM-41 特征的纳米尺寸孔道、较大的比表面积和孔容。

2.5 TG 分析

图 5 是 MCM-41 (a)、I-Me-MCM-41 (b)、II-Me-MCM-41(c)和 III-Me-MCM-41(d)的热重曲线。在 20~120℃之间各样品都有不同程度的失重,这是由于样品孔道内部及表面存在的物理吸附水受热汽化的缘故。甲基改性后的 b、c、d 在此区间的失重大于 a,可解释为 a 是煅烧脱模,而 b、c、d 为酸/醇脱模使得样品上的物理吸附水没有完全除尽。随温度升高, a 在 120~750℃的温度区间未出现明显的失重信号,这说明纯硅基的 MCM-41 具有很高的热稳定性。样品 b、c、d 在 120~260℃的温度区间基本上没有失重,说明嫁接进孔道的有机物能耐受较高的温度,且模板剂被萃取得比较干净。然而,在 260~600℃之间尤其是 480℃以后, b、c、d 的 TG 曲线上产生了显著的失重信号,而且随着反应混合物中 $n_{\text{MTMS}}/(n_{\text{MTMS}}+n_{\text{TEOS}})$ 的逐渐增大,样品的失重比例也在逐渐

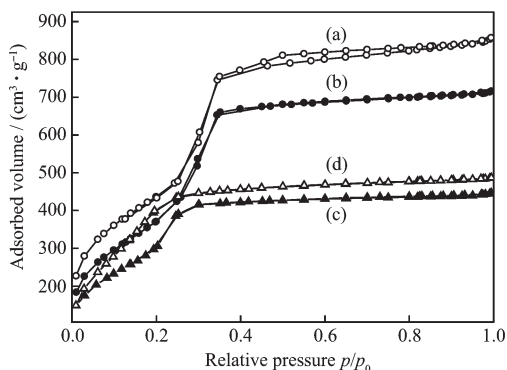
图 4 MCM-41(a)、I-Me-MCM-41(b)、II-Me-MCM-41(c)和 III-Me-MCM-41(d)的 N₂ 吸附-脱附等温线Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms of MCM-41(a), I-Me-MCM-41(b), II-Me-MCM-41(c) and III-Me-MCM-41(d)

表 2 各样品的孔道结构参数

Table 2 Textural parameters of various samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size (BJH) / nm
MCM-41	1 296.8	1.02	2.785
I-Me-MCM-41	1 227.3	0.98	2.641
II-Me-MCM-41	1 156.9	0.89	2.534
III-Me-MCM-41	1 071.3	0.72	2.338

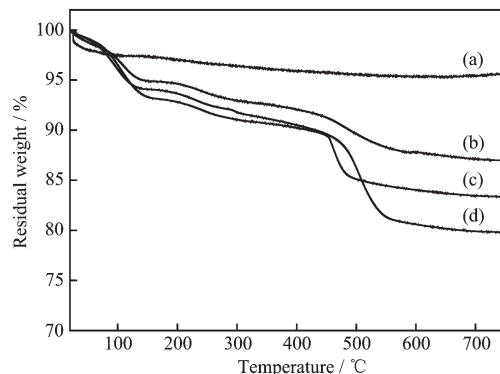


图 5 MCM-41(a)、I-Me-MCM-41(b)、II-Me-MCM-41(c)和 III-Me-MCM-41(d)的热重曲线

Fig.5 TG curves of MCM-41(a), I-Me-MCM-41(b), II-Me-MCM-41(c) and III-Me-MCM-41(d)

增大,这是由于甲基官能团的氧化分解造成的,与文献^[22]的报道相一致。以上数据说明甲基已被成功嫁接到 MCM-41 表面,且改性后的材料仍然具有较高的热稳定性。此外,通过不同样品在相同温度区间失重比例的不同可得知 MTMS 在总硅源中所占的比例越大,所得样品的有机键含量也就越高,从而使介孔二氧化硅表面的 Si-OH 数量越少,最终导致甲基改性后材料的疏水性按照 b、c、d 的顺序显著增强了。

结合样品的其它表征结果,说明甲基改性后的 Me-MCM-41 不仅保持了 MCM-41 的高度有序的二维六方结构,具有较大的比表面积、孔容和孔径,而且还具有较强的疏水性和较高的热稳定性,这为该材料作为固相微萃取的涂层与高效液相色谱联用吸附环境水样中的有机污染物奠定了坚实的基础。

2.6 Me-MCM-41 作为 SPME 涂层的应用

萃取容量的大小是评价介孔材料作为固相微萃取涂层优劣性的最直接因素。图 6 是将实验得到的不同介孔材料作为 SPME 涂层与高效液相色谱联用,在相同操作条件(萃取时间、解吸时间、温度、搅拌速率)下对 DBP 的萃取分离行为。从图中可看出,与未键合的纯硅基 MCM-41 相比,甲基改性后的 Me-MCM-41 具有更高的萃取容量,且萃取容量随着反应混合物中 $n_{\text{MTMS}}/(n_{\text{MTMS}}+n_{\text{TEOS}})$ 增大而逐渐升高。在待分析物的浓度为 $1.0 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, I-Me-MCM-41、II-Me-MCM-41 和 III-Me-MCM-41 对 DBP 的最大吸附峰面积分别是 MCM-41 对 DBP 吸附峰面积的 3、4.2 和 6.6 倍,说明高键含量的 Me-MCM-41 因具有较强的疏水性对 DBP 具有更高的萃取效率,可作为 SPME 的高效萃取涂层。此外,用 III-Me-MCM-41 作为 SPME 涂层与 HPLC 联用法对 DMP、DEP、DBP 和 DOP 进行萃取,得到该方法的线性范围和检出限

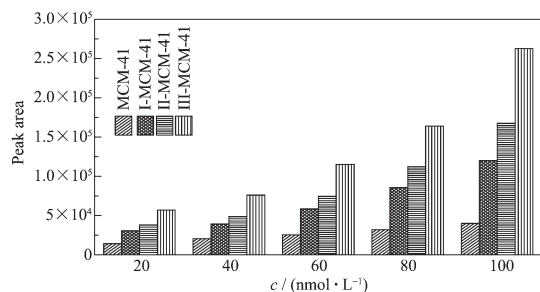


图6 不同介孔复合体作为 SPME 涂层对 DBP 的萃取容量

Fig.6 Extraction capacity of different mesoporous hybrids as SPME fibers to DBP

列于表 3,结果表明合成的介孔 SPME 涂层对邻苯二甲酸酯类化合物具有很高的富集效率。

表 3 方法的线性范围和检出限

Table 3 Linear range and limits of detection of the method

Phthalate esters	Linear range / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Limits of detection / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
DMP	$7.06 \times 10^{-3} \sim 500$	2.35
DEP	$6.25 \times 10^{-3} \sim 500$	2.08
DBP	$5.67 \times 10^{-3} \sim 500$	1.89
DOP	$5.01 \times 10^{-3} \sim 500$	1.67

3 结 论

(1) 采用一步法成功合成了甲基改性的无机/有机介孔复合体 Me-MCM-41。表征结果表明, Me-MCM-41 仍然保持了高度有序的二维六方孔道结构,且具有较大的比表面积、孔径、孔容和较强的疏水性。

(2) 将合成的 Me-MCM-41 作为 SPME 涂层与未键合的纯 MCM-41 相比对 DBP 具有更高的萃取效率。初步说明 Me-MCM-41 可作为 SPME 高效萃取涂层。

(3) 硅烷偶联剂在总硅源中占的物质的量比越大,所合成杂化复合体的有机键含量越高,复合体作为 SPME 涂层对 DBP 的萃取容量也就越大,说明作为高效介孔 SPME 涂层材料,除了拥有较高的比表面积外,还应具有高的有机键含量以增强涂层的疏水性,这对高效介孔 SPME 涂层复合体的合成具有较好的指导意义。

参考文献:

- [1] Arthur C L, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1990**,**62**(19):2145-2148
- [2] Hou J G, Ma Q, Du X Z, et al. *Talanta*, **2004**,**62**:241-246
- [3] Du X Z, Wang Y R, Tao X J, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, **543**:9-16
- [4] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**:10834-10843
- [5] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710-712
- [6] Doadrio J C, Sousa E M B, Izquierdo-Barba I, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**,**16**:462-466
- [7] Liu J, Shin Y S, Nie Z M, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**:8328-8339

- [8] Stein A, Melde B J, Schroden R C. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**: 1403-1419
- [9] Zhang C, Zhou W, Liu S X. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**: 24319-24325
- [10] Huh S, Wiench J W, Yoo J C, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**: 4247-4256
- [11] Igarashi N, Hashimoto K, Tatsumi T J. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:3631-3636
- [12] Yokoi T, Yoshitake H, Tatsumi T J. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**:951-957
- [13] Zhao X S, Lu G Q. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**:1556-1561
- [14] Hall S R, Fowler C E, Lebeaub B, et al. *Chem. Commun.*, **1999**,**2**:201-202
- [15] Kruk M, Asefa T, Coombs N, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**:3452-3457
- [16] Moller K, Bein T, Fischer R X. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:665-673
- [17] Burkett S L, Sims S D, Mann S. *Chem. Commun.*, **1996**,**11**: 1367-1368
- [18] Fowler C E, Burkett S L, Mann S. *Chem. Commun.*, **1997**, **18**:1769-1770
- [19] LIU Cai-Hua(刘彩华), WANG Wen-Juan(王雯娟), YANG Jian-Guo(杨建国), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2008**,**23**(1):171-174
- [20] GONG Yan-Jun(巩雁军), LI Zhi-Hong(李志宏), WU Dong(吴东), et al. *J. Fuel. Chem. Technol. (Ranliao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**29**:36-39
- [21] LI Jian-Fang(李健芳), WU Xiao-Jin(吴晓金), MENG Chang-Gong(孟长功), et al. *Chem. Res. Appl. (Huaxue Yanjiu & Yingyong)*, **2008**,**20**(7):916-918
- [22] NIE Chun-Fa(聂春发), SUO Ji-Shuan(索继栓). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(6):641-646