

# CPVA 微球表面接枝对羟基苯磺酸钠及其对茶碱的吸附研究

吕振艳, 王吉, 马媛, 门吉英\*

(中北大学化学与化工学院, 山西太原 030051)

**摘要:**通过分子设计将2-氯乙基异氰酸酯(CIC)键合至聚乙烯醇微球(CPVA)表面制得CPVA-CIC,再将对羟基苯磺酸钠(HSS)固载于CPVA-CIC上制得功能微球CPVA-HSS。通过红外光谱(FI-TR)、扫描电子显微镜(SEM)及Zeta电位仪对功能微球进行表征,并考察主要因素对接枝微球固载量的影响,探索功能微球CPVA-HSS对茶碱分子的吸附性能及吸附机理。结果表明,通过CIC改性,阴离子单体HSS成功固载于基质CPVA表面,形成功能微球CPVA-HSS。CPVA-HSS对茶碱吸附5h达到平衡,凭借其强的静电相互作用,pH5时在水溶液中吸附容量可达60 mg/g,随着温度的降低吸附量升高,而随介质盐度的增大吸附容量降低。功能微球的重复使用性较好。

**关键词:**交联聚乙烯醇微球;对羟基苯磺酸钠;接枝微球;茶碱;2-氯乙基异氰酸酯

中图分类号:O631.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)03-0130-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.024

## Grafting of sodium p-hydroxybenzene sulfonate on surface of CPVA microspheres and its adsorption for theophylline

LV Zhen-yan, WANG Ji, MA Yuan, MEN Ji-ying\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:**Through molecular design, 2-chloroethyl isocyanate (CIC) is bonded onto the surface of polyvinyl alcohol microspheres (CPVA) to obtain CPVA-CIC. Sodium p-hydroxybenzene sulfonate (HSS) is solidly loaded on CPVA-CIC to produce CPVA-HSS functional microspheres, which are characterized by means of infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and zeta potential. The effects of main factors on the loading capacity of the grafted microspheres are examined and investigated. The adsorption performance and mechanism of CPVA-HSS for theophylline molecules are explored. Experimental results indicate that through CIC modification, HSS anionic monomer is successfully solidified on the surface of CPVA substrate to form CPVA-HSS. The adsorption of CPVA-HSS for theophylline has reached equilibrium in 5 h. Thanks to its strong electrostatic interaction, CPVA-HSS's adsorption capacity can reach 60 mg·g<sup>-1</sup> in an aqueous solution with a pH of 5. The adsorption capacity of CPVA-HSS increases with the decrease of temperature, and declines with the increase of medium salinity. CPVA-HSS functional microspheres exhibit good reusability.

**Key words:** cross-linked polyvinyl alcohol microspheres; sodium p-hydroxybenzene sulfonate; grafted microspheres; theophylline; 2-chloroethyl isocyanate

咖啡因是存在于茶叶、咖啡、可可等植物中的一种生物碱,有刺激呼吸系统与神经中枢系统的功能,临床主要用作中枢兴奋药,对心血管系统具有正性作用,还能促进胃酸分泌、利尿及治疗偏头痛等疾病<sup>[1]</sup>,具有重要的药用价值。目前咖啡因的获取方式主要是从天然作物中提取或人工合成<sup>[2-3]</sup>,传统的提取方法有水提法<sup>[4]</sup>和升华法<sup>[5]</sup>,目前比较常用的提取方法有有机溶剂提取法<sup>[6]</sup>、吸附法<sup>[7]</sup>、微波法<sup>[8]</sup>、大孔树脂吸附层析法<sup>[9]</sup>、超临界CO<sub>2</sub>萃取

法<sup>[10]</sup>、固相萃取<sup>[11]</sup>等方法。其中,吸附法由于操作简单、低成本、去除效率高等优点被广泛应用。

交联聚乙烯醇(CPVA)微球是一种生物相容性聚合物微球,且表面含有大量羟基,易于改性<sup>[12]</sup>。笔者通过分子设计在CPVA微球表面接枝阴离子单体HSS,形成富含聚阴离子的功能性接枝微球CPVA-HSS,凭借该功能微球与咖啡因之间的强静电相互作用吸附咖啡因,从而实现高效提取物质中的咖啡因;并重点考察了投料量、pH、温度、盐度等

收稿日期:2023-05-15;修回日期:2024-01-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21805249);山西省回国留学人员科研项目(2020-100);中北大学第18届研究科技立项项目(20221829)

作者简介:吕振艳(2000-),女,硕士生,研究方向为功能高分子材料的设计与研究,m17635373898@163.com;门吉英(1981-),女,博士,教授,研究方向为功能高分子材料的设计与研究,通讯联系人,menjiying@nuc.edu.cn。

主要因素对 HSS 固载量及微球吸附性能的影响,研究了吸附动力学和等温线,以获得最佳的咖啡因分离提纯条件。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇(PVA,聚合度 2200)、对羟基苯磺酸钠(HSS),上海康拓化工试剂厂生产;戊二醛 50%、司班 60(Span 60)、2-正丁胺、2-氯乙基异氰酸酯(CIC)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL),均为分析纯,麦克林试剂生产。

傅里叶变换红外光谱仪(FI-TR,1700,美国);扫描电子显微镜(SEM,SU-1500,日本);紫外分光光度计(UV-2602,美国);Zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano-Z,英国);气浴恒温振荡器(THZ-92C,上海)。

### 1.2 功能微球 CPVA-HSS 的制备与表征

#### 1.2.1 CPVA 微球的制备

在反相悬浮体系中制备 CPVA 微球,以溶有分散剂 0.36 g Span 60 的 40 mL 液体石蜡构成连续相油相,溶有 18 mL PVA 和 2 mL 戊二醛的水溶液作为分散相水相<sup>[12-13]</sup>,盐酸为催化剂,65℃反应 6 h 反相悬浮聚合制得平均粒径为 120 μm 交联 CPVA 微球。

#### 1.2.2 CPVA-CIC 微球的制备

将 0.5 g CPVA 微球在 10 mL DMF 中浸泡溶胀 10 h,于 65℃下通氮气 30 min 后,加入 2-氯乙基异氰酸酯 1.5 mL,并继续搅拌 10 min,滴加 2 滴催化剂 DBTDL,65℃下进行反应;在反应过程中每隔 0.5 h 取 1 次样,采用正丁胺滴定法测定微球反应终点<sup>[14]</sup>,经测定,3 h 达到反应终点,然后停止反应,过滤,用蒸馏水多次洗涤,真空干燥至恒重,得到在 CPVA 微球表面键合 2-氯乙基异氰酸酯的 CPVA-CIC 微球;再采用氧氮燃烧-佛尔哈德滴定法测定 CPVA-CIC 微球表面 Cl<sup>-</sup>的含量<sup>[15]</sup>。

#### 1.2.3 功能微球 CPVA-HSS 的制备与表征

在装有搅拌器、冷凝管的三口瓶中,将 0.4 g CPVA-CIC 微球溶胀于 20 mL DMF 中 12 h,通氮气,加入 0.54 g 缚酸剂 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、0.62 g 对羟基苯磺酸钠;当温度升到 65℃时,加入 0.55 g 催化剂 KI 反应 10 h,过滤反应液,真空干燥至恒重,得到功能微球 CPVA-HSS。采用电导滴定法测定微球表面 HSS 的固载量<sup>[13]</sup>,考察投料量与温度对固载量的影响,

采用 FI-TR、SEM、Zeta 电位对功能微球 CPVA-HSS 进行表征。

### 1.3 CPVA-HSS 微球对茶碱的吸附性能研究

#### 1.3.1 动力学曲线的测定

分别称取质量为 0.05 g 功能微球 CPVA-HSS 加入至装有 20 mL 质量浓度为 1.6 mg/mL 的茶碱溶液中,20℃气浴恒温振荡器振荡,隔一定时间取样,按照式(1)计算 CPVA-HSS 对茶碱的吸附量,绘制吸附量(Q<sub>t</sub>)~时间(t)的吸附动力学曲线。

$$Q_t = [V(C_0 - C_t)]/m \quad (1)$$

式中:Q<sub>t</sub>为功能微球 CPVA-HSS 对茶碱的吸附量,mg/g;V为茶碱溶液的体积,mL;C<sub>0</sub>为溶液中茶碱的初始质量浓度,mg/mL;C<sub>t</sub>为t时间溶液中茶碱的质量浓度,mg/mL;m为功能微球 CPVA-HSS 的质量,g。

#### 1.3.2 不同条件下的等温吸附曲线的测定

配制 0.4~1.6 mg/mL 质量浓度系列变化的茶碱溶液,考察不同介质、pH、温度、盐度下微球 CPVA-HSS 或 CPVA 对茶碱的吸附性能,按照式(2)计算平衡吸附量,并绘制不同条件下平衡吸附量(C<sub>e</sub>)~平衡质量浓度(Q<sub>e</sub>)的等温吸附曲线。

$$Q_e = [V(C_0 - C_e)]/m \quad (2)$$

式中:C<sub>e</sub>为平衡时茶碱的质量浓度,mg/mL;Q<sub>e</sub>为平衡时的吸附量,mg/g。

#### 1.3.3 CPVA-HSS 微球的重复利用率测定

取 0.5 g 被茶碱饱和吸附的功能微球于装有 100 mL 氢氧化钠溶液的锥形瓶中进行解析实验,20℃下恒温振荡 6 h,取上清液,采用紫外分光光度法测定上清液中茶碱的浓度,过滤微球,恒温干燥至恒重,再按照 1.3.2 中的步骤进行吸附实验,重复上述吸附-解析实验 6 次,测定功能微球的重复使用性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备 CPVA-HSS 的化学反应过程

#### 2.1.1 CPVA-CIC 微球的化学反应过程

—NCO 是一个极性基团,由于氧原子电负性很强,因此—NCO 上的碳原子呈正电性,氮原子呈电负性,碳原子便成为亲电中心,因此,该反应是由羟基化合物分子中的亲核中心攻击—N=C=O 中正电性很强的碳原子而引起的。

有机锡化合物的催化作用主要是有机锡化合物与—NCO 基团产生配位而使—NCO 极化,使 2-氯

乙基异氰酸酯分子中带正电荷的碳原子更加活泼<sup>[16]</sup>,易受到聚合物的端羟基攻击,即有机锡先与—NCO 反应形成中间体,从而降低活化能,有利于—OH 的进攻。CPVA 微球表面键合 CIC 的反应机理如图 1 所示。

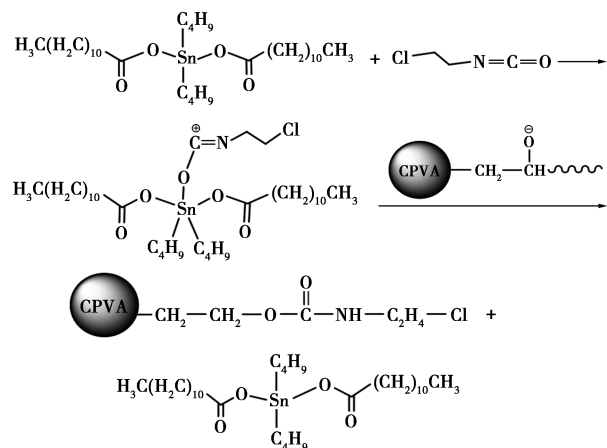


图 1 CPVA 微球表面键合 CIC 的反应机理

### 2.1.2 CPVA-HSS 微球的化学反应过程

键合了 CIC 的 CPVA-CIC 微球与对羟基苯磺酸钠的反应为亲核取代反应<sup>[17]</sup>,具体反应过程见图 2。对羟基苯磺酸钠中苯环上的 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为吸电子基团,使氧负离子的稳定性增加,亲核性增加,因 CPVA-CIC 微球中酰胺键与醚键的吸电子作用使碳原子呈正电性,在 KI 存在下对羟基苯磺酸钠中羟基迅速转变为氧负离子,氧负离子进攻碳正离子,脱掉盐酸小分子,最后生成功能微球。

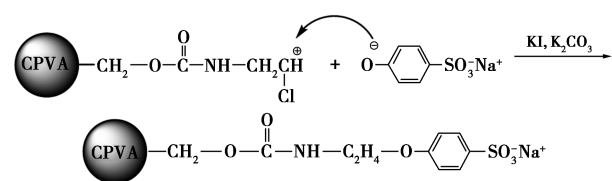


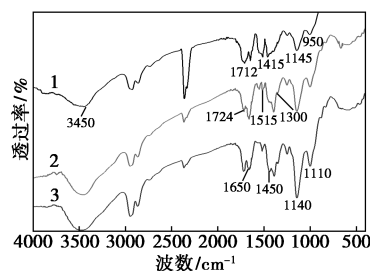
图 2 微球 CPVA-CIC 与对羟基苯磺酸钠的反应机理

## 2.2 材料表征

### 2.2.1 红外光谱分析

CPVA、CPVA-CIC、CPVA-HSS 的红外光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在 CPVA 微球的红外谱图中,950 cm<sup>-1</sup> 处为甲基的面外弯曲振动吸收峰,1 145 cm<sup>-1</sup> 处为醚键 C—O—C 的特征吸收峰,1 415 cm<sup>-1</sup> 处为主链上亚甲基—CH<sub>2</sub>—的弯曲振动吸收峰,1 712 cm<sup>-1</sup> 处的峰为戊二醛醛基的 C=O 键特征吸收峰,3 450 cm<sup>-1</sup> 处为醇羟基的特征吸收峰<sup>[18]</sup>,表明聚乙烯醇与戊二醛交联生成 CPVA 微球;对比 CPVA 的红外光谱,微球 CPVA-CIC 的

外光谱中不仅具有原来 CPVA 微球的红外吸收峰,还在 1 515 cm<sup>-1</sup> 处出现了仲酰胺的 N—H 键吸收峰,1 300 cm<sup>-1</sup> 处出现 C—N 键吸收峰,1 724 cm<sup>-1</sup> 处出现酰胺碳氧双键吸收峰,故 2-氯乙基异氰酸酯成功键合到了 CPVA 微球表面;在 CPVA-HSS 的红外光谱中,出现了对羟基苯磺酸钠分子中苯环的特征吸收峰(1 650 cm<sup>-1</sup> 和 1 450 cm<sup>-1</sup> 处),在 1 140 cm<sup>-1</sup> 和 1 110 cm<sup>-1</sup> 处出现了磺酸基—SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的特征吸收峰,结果表明, HSS 已成功固载到 CPVA-CIC 表面,即 CPVA-HSS 被成功制备。

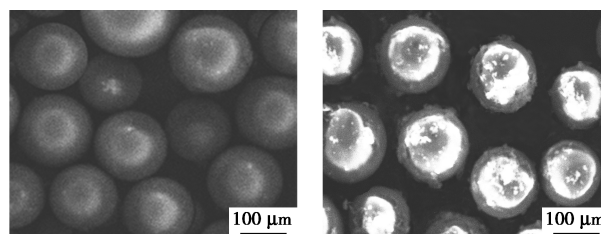


1—CPVA;2—CPVA-CIC;3—CPVA-HSS

图 3 CPVA、CPVA-CIC、CPVA-HSS 的红外光谱图

### 2.2.2 SEM 分析

CPVA 和 CPVA-HSS 微球的形貌和微观结构如图 4 所示。从图 4 中可以看出,CPVA 微球的球形度良好,粒径较均匀且表面光滑,平均粒径为 120 μm 左右;而固载对羟基苯磺酸钠后,CPVA-HSS 微球的球形度、粒径变化不大,但表面明显变得粗糙,这是因为大量 HSS 固载在 CPVA 表面形成枝层,导致 CPVA 微球表面不再光滑。



(a) CPVA (b) CPVA-HSS

图 4 CPVA 和 CPVA-HSS 的 SEM 图

### 2.2.3 Zeta 电位分析

CPVA 和 CPVA-HSS 微球在不同 pH 下的 Zeta 电位如图 5 所示。从图 5 中可以看出,交联微球 CPVA 的 Zeta 电位为绝对值很小的负值,微球 CPVA 基本不带电荷;在 CPVA 微球表面固载对羟基苯磺酸钠形成功能微球 CPVA-HSS 后,Zeta 电位出现很大的变化,在很大的 pH 范围内,功能微球

CPVA-HSS 的 Zeta 电位为绝对值较大的负值,意味着功能微球 CPVA-HSS 表面带有高密度的负电荷<sup>[19]</sup>。这是由于对羟基苯磺酸钠是一种阴离子单体,在水溶液中磺酸钠基团发生电离作用,使 CPVA-HSS 微球表面带上高密度的负电荷。

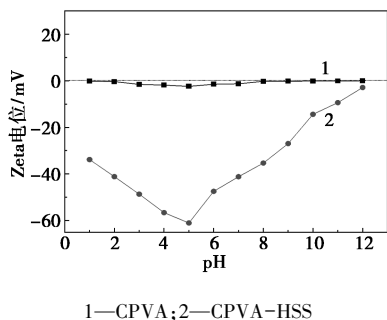


图5 CPVA 和 CPVA-HSS 的 Zeta 电位图

## 2.2.4 CPVA-HSS 表面 HSS 固载量的测定

### (1) 投料量对固载量的影响

投料量对对羟基苯磺酸钠在 CPVA 微球表面固载量的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出,随着对羟基苯磺酸钠羟基与微球 CPVA-CIC 的氯离子摩尔比 $[n(\text{OH}) : n(\text{Cl}^-)]$ 的增加,固载量增加。当 $n(\text{OH}) : n(\text{Cl}^-) < 1.2$ ,投料比增加,固载量增加较快; $n(\text{OH}) : n(\text{Cl}^-) > 1.2$ 时,投料比增加,固载量几乎不变。这是由于在投料比小于 1.2 时,CPVA-CIC 微球还未反应完全,固载量随投料量增加而增加;当投料比等于 1.2 时,CPVA 微球表面氯反应趋于饱和,固载量达到  $15 \text{ g}/(100 \text{ g})$ ,因此投料量继续增加固载量变化不大。

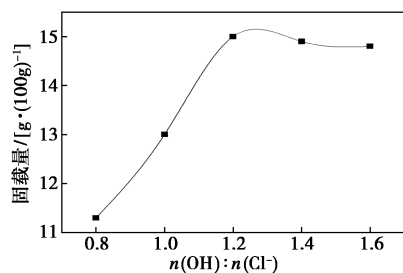


图6 投料量对 CPVA-HSS 固载量的影响

### (2) 温度对固载量的影响

温度对固载量的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,温度低于  $65^\circ\text{C}$  时,随着温度的升高,反应速率加快,固载量迅速增大,在  $65^\circ\text{C}$  时固载量达到  $17 \text{ g}/(100 \text{ g})$ ,但因为聚合反应的速率太快,短时间内在 CPVA-CIC 微球表面迅速形成了聚合物阻隔层<sup>[20]</sup>,阻止了接枝聚合反应继续进行,导致固载量降低,且微球在长时间加热过程中容易出现破

损,导致固载率相应降低,因此反应适宜温度选择  $65^\circ\text{C}$ 。

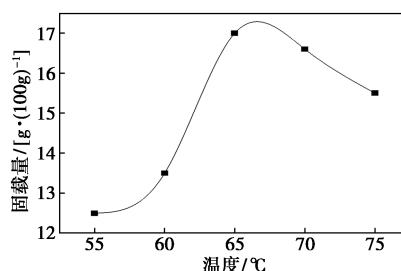


图7 温度对 CPVA-HSS 固载量的影响

## 2.3 CPVA-HSS 对茶碱的吸附行为

### 2.3.1 吸附动力学曲线

功能微球 CPVA-HSS 吸附茶碱的吸附动力学曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出,随着时间延长,功能微球 CPVA-HSS 对茶碱分子的吸附量逐渐增加,于 5 h 达到吸附平衡。

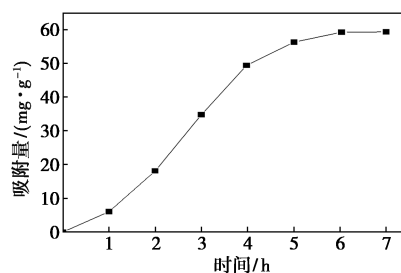
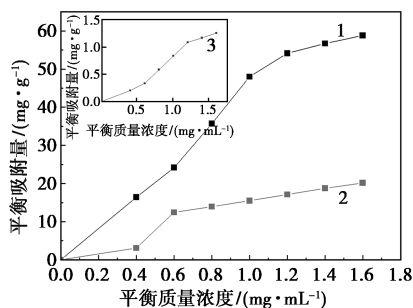


图8 功能微球 CPVA-HSS 对茶碱的吸附动力学曲线

### 2.3.2 介质对吸附量的影响及吸附机理分析

不同介质下,CPVA-HSS 与 CPVA 微球对茶碱的等温吸附线如图 9 所示。从图 9 中可以看出,在水溶液中,交联 CPVA 微球对茶碱的吸附量较低,且较低质量浓度就达到吸附平衡,其平衡吸附量为  $16 \text{ mg}/\text{g}$ ,表明 CPVA 微球与茶碱分子之间的相互作用力较弱,而功能微球 CPVA-HSS 对茶碱的吸附量随质量浓度的增大逐渐升高,最大吸附量达到  $60 \text{ mg}/\text{g}$ ,表明功能微球与茶碱分子之间有很强的相互作用力;在乙醇溶液中,功能微球 CPVA-HSS 对茶碱分子吸附量很低,最大吸附量仅达到  $1.2 \text{ mg}/\text{g}$ ,表明功能微球与茶碱之间的相互作用力很小。这是因为茶碱分子在酸性水溶液中会质子化,使其分子带正电,而功能微球 CPVA-HSS 表面携带高密度的负电荷,微球与茶碱之间会产生强烈的静电相互作用,导致了很强的吸附作用;而在乙醇溶剂中,茶碱分子不会质子化,功能微球 CPVA-HSS 表面的苯磺酸钠也不会电离,因此功能微球 CPVA-HSS

只能通过范德华力吸附茶碱分子<sup>[21]</sup>;而 CPVA 微球对茶碱分子的吸附也是仅凭范德华力,因此吸附效果较差。

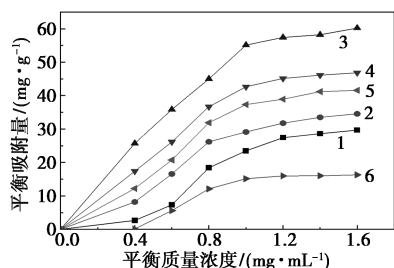


1—CPVA/水;2—CPVA-HSS/水;3—CPVA-HSS/乙醇

图 9 CPVA 与 CPVA-HSS 微球对茶碱的吸附

### 2.3.3 pH 对吸附量的影响

不同 pH 下微球对茶碱的吸附等温线如图 10 所示。从图 10 中可以看出, pH=5.0 时, 吸附容量达到 60 mg/g, 这与 Zeta 电位的结果(图 5)相一致。强酸条件下, 微球表面的磺酸根被 H<sup>+</sup> 包围, 减弱了其 与茶碱的相互作用<sup>[22]</sup>, 而碱性条件下茶碱的质子化减弱, 导致吸附量降低。

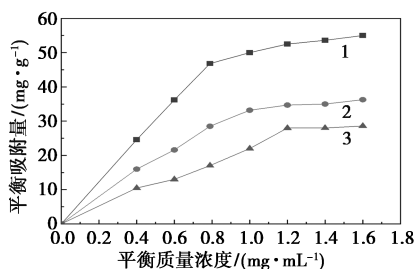


1—pH=1;2—pH=3;3—pH=5;4—pH=5;5—pH=7;6—pH=9

图 10 不同 pH 下 CPVA-HSS 微球对茶碱的吸附等温线

### 2.3.4 温度对吸附量的影响

不同温度下 CPVA-HSS 对茶碱的吸附等温线如图 11 所示。从图 11 中可以看出, 功能微球



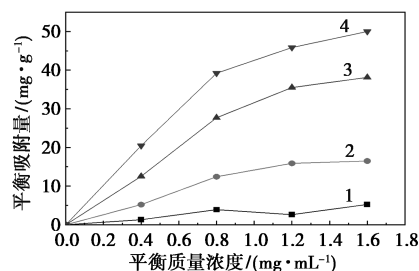
1—20°C;2—30°C;3—40°C

图 11 不同温度 CPVA-HSS 微球对茶碱的吸附等温线

CPVA-HSS 对茶碱的吸附容量随着温度的升高而下降, 20°C 时吸附量最大, 达到 55 mg/g。其原因在于 CPVA-HSS 与茶碱的吸附主要是静电相互作用, 静电相互作用引起的吸附为典型的物理吸附, 而在热力学上, 物理吸附一般是放热过程, 升高温度将不利于吸附作用进行<sup>[18]</sup>, 因此功能微球对茶碱的吸附容量随着温度的升高而下降。

### 2.3.5 盐度对吸附量的影响

不同盐度下, 功能微球 CPVA-HSS 对茶碱的等温吸附线如图 12 所示。从图 12 中可以看出, CPVA-HSS 对茶碱的吸附容量随着水溶液中 NaCl 质量分数的增大而下降, 盐度为 2.5% 时吸附量最大, 达到 50 mg/g。这是由于电解质离子对功能微球与茶碱之间的静电相互作用会产生屏蔽作用<sup>[23]</sup>, 导致功能微球对茶碱的吸附量下降。



1—2.5%;2—5.0%;3—7.5%;4—10%

图 12 不同盐度 CPVA-HSS 微球对茶碱的吸附等温线

### 2.3.6 重复使用性

由氢氧化钠溶液洗脱后测定的微球重复使用性能如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 经过 3 次解析后, 吸附量为 51 mg/g, 解析率为 94.4%, 功能微球表现出良好的重复使用效果; 第 4 次解析以后吸附量降低较多, 这是由于 CPVA-HSS 微球在 NaOH 溶液中震荡时间长、反复真空干燥导致其表面 HSS 的负电基团向内或蜷缩, 不容易跟带正电的茶碱静电吸附。

表 1 CPVA-HSS 微球对茶碱的重复使用性能

循环次数	1	2	3	4	5	6
平衡吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	54.0	53.1	52.0	51.0	48.6	45.5

## 3 结论

利用具有生物相容性的 CPVA 微球为基质, 通过大分子反应将 2-氯乙基异氰酸酯键合至 CPVA 微球表面制得 CPVA-CIC, 进一步通过大分子反应

将对羟基苯磺酸钠固载于 CPVA-CIC 上制得功能微球 CPVA-HSS。接枝反应中最佳的投料摩尔比为  $n(\text{OH}) : n(\text{Cl}^-) = 1.2$ , 最佳的反应温度为  $65^\circ\text{C}$ , CPVA-CIC 微球表面 HSS 的固载量达到  $17 \text{ g}/(100 \text{ g})$ 。凭借静电相互作用, 接枝微球 CPVA-HSS 吸附茶碱分子 5 h 时达到平衡, 随着温度的降低, CPVA-HSS 对茶碱的吸附量增加, 在  $\text{pH} = 5$ 、温度为  $20^\circ\text{C}$  时 CPVA-HSS 对茶碱的吸附量最大, 达到  $60 \text{ mg}/\text{g}$ ; 除此之外, 盐度越大, 其对功能微球和茶碱相互作用的屏蔽程度越大, 吸附量越低; 通过多次吸附-解析实验发现, 3 次解析后微球的吸附量为  $51 \text{ mg}/\text{g}$ , 解析率为  $94.4\%$ , 说明其重复利用性能良好。

### 参考文献

- [1] 吴以龙, 王康, 武增才, 等. 高效液相色谱法测定与比较 5 种不同提取方法提取的茶叶咖啡因[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(3): 195-200.
- [2] 查玉琴, 付映林, 王杰, 等. 茶叶中咖啡因的提取方法[J]. 广东化工, 2020, 47(3): 97, 107.
- [3] Casarin F, Dourado C S, Sousa L S, *et al.* Optimized synthesis of molecularly imprinted hybrid polymer by factorial design for selective caffeine extraction in surface water[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2021, 32(9): 1789-1801.
- [4] Andre Serna-Jimenez J, Sofia Torres-Valenzuela T, Mejia-Aramgo G. Evaluation and comparison in caffeine extraction under green conditions: Solvent selection and ultrasound-assisted process[J]. Journal of Food Process Engineering, 2022, 45(11): e14157.
- [5] 张玉竹, 陈凯旋, 唐建城, 等. 直接升华法从茶叶中提取咖啡因[J]. 成都工业学院学报, 2018, 21(2): 54-57, 89.
- [6] Ghoraba Z, Aibaghi B, Soleymn pour A. Ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction and determination of caffeine and theophylline in human plasma and cocoa powder[J]. Chemical Papers, 2022, 76(9): 5487-5496.
- [7] Bouhcain B, Carrillo-Pena D, El M F, *et al.* Removal of emerging contaminants as diclofenac and caffeine using activated carbon obtained from argan fruit shells[J]. Applied Sciences-Basel, 2022, 12(6): 2922.
- [8] Koturevic B, Admadkevoc B, Jpvampvic J. Isothermal green microwave-assisted extraction of caffeine from guarana: A kinetic study[J]. Green Processing and Synthesis, 2017, 6(6): 555-563.
- [9] Yang Y, Dong Z, Wang Y, *et al.* Adsorption behavior of the L-theanine onto cation exchange resin ZGSPC106Na and D001SD[J]. Foods, 2022, 11(22): 3625.
- [10] Vandeponeele A, Draue M, Piot C, *et al.* Supercritical carbon dioxide in presence of water for the valorization of spent coffee grounds: Optimization by response surface methodology and investigation of caffeine extraction mechanism[J]. Foods, 2022, 11(24): 4089.
- [11] Ulusoy H I, Yilmaz E, Soylok M. Magnetic solid phase extraction of trace paracetamol and caffeine in synthetic urine and wastewater samples by a using core shell hybrid material consisting of graphene oxide/multiwalled carbon nanotube/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  [J]. Microchemical Journal, 2019, 145: 843-851.
- [12] 刘帅. 甲基丙烯酸改性聚乙烯醇微球的制备及其吸附性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
- [13] 陈涛, 史楠, 高保娇. 阴离子聚电解质接枝微球 CPVA-g-PSSS 的制备及其对碱性蛋白吸附特性的研究[J]. 高分子学报, 2015, (11): 1353-1362.
- [14] 周春苗. 热塑性聚氨酯基木塑复合材料的制备、性能与应用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2020.
- [15] 乔宗文. 亲水链段对磺化聚砜质子交换膜性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(4): 49-54.
- [16] 马晓阳, 吴允铭, 杨兴亮, 等. 几种重金属对丙烯酸聚氨酯体系反应速率的影响[J]. 热固性树脂, 2022, 37(4): 15-18.
- [17] Zhu Y, Manthiram A. Synthesis and characterization of polysulfone-containing sulfonated side chains for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(18): 7481-7487.
- [18] 门吉英. 用功能聚合物微球构建 pH 敏感及 pH 敏感-时滞双重型结肠定位释药体系的研究[D]. 太原: 中北大学, 2013.
- [19] 张正国. 高性能肌酐吸附材料的制备及吸附特性研究[D]. 太原: 中北大学, 2012.
- [20] 王晓华, 高保娇, 雷海波. 功能接枝微粒 PVI-SiO<sub>2</sub> 的制备及其吸附特性初探[J]. 功能高分子学报, 2012, 25(2): 127-134.
- [21] 门吉英, 高保娇, 陈志萍, 等. 5-氟尿嘧啶分子表面印迹微球 MIP-PSSS/CPVA 的制备及其体外结肠定位释药特性研究[J]. 化学学报, 2012, 70(21): 2273-2280.
- [22] Qian W C, Luo X P, Wang X, *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 157: 300-306.
- [23] 师红星. 磺酸型功能微球的制备及其对阳离子染料吸附性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2021. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>