

化工技术

邻氨基酚分子印迹聚合物的 制备及识别性能研究

罗汝新 霍景娥 程亚群 范顺利

(河南师范大学化学与环境科学学院,河南省环境污染控制重点实验室,
淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室,新乡 453007)

摘要 以 α -甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,在乙腈溶液中合成了邻氨基酚的分子印迹聚合物。通过静态平衡吸附实验和选择性实验研究了印迹聚合物的吸附能力和选择特性。采用 Scatchard 模型评价了印迹聚合物的结合特性。结果表明,该印迹聚合物对邻氨基酚具有较高的亲和性和特异性识别能力。

关键词 邻氨基酚 分子印迹聚合物 识别性能

中图法分类号 TQ243.19; **文献标志码** B

邻氨基酚是一种重要的化工原料,在有机合成、金属测定、生物等领域有着广泛的应用^[1-3]。然而,由于其对人体和环境均存在诸多不良影响,因此建立一种高效快速的邻氨基酚分离富集和检测方法具有重要意义。分子印迹聚合物 MIP (Molecularly imprinted polymer) 兼具环境适应能力强、稳定性好、可重复使用、操作简便等优点,广泛应用于固相萃取、传感器、色谱、模拟酶催化等领域^[4-7],在选择性分离富集、快速检测等方面显示出独特的优势。

现以邻氨基酚为模板分子, α -甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,采用沉淀聚合法合成了 MIP。通过静态平衡吸附实验研究了 MIP 对模板分子邻氨基酚的特异性吸附性能,并采用 Scatchard 模型评价了印迹聚合物的结合特性;选取几种结构类似物进行了选择性吸附实验,进一步研究了 MIP 的分子识别特性。并为下一步复杂环境中邻氨基酚的分离富集和检测奠定了基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻氨基酚(天津市科密欧化学试剂开发中心);乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA,百灵威公司); α -甲基丙烯酸(MAA,上海阿拉丁试剂公司);偶氮二异丁腈(AIBN,天津市化工研究所);苯酚,邻苯二酚,邻硝基酚,对氨基酚,乙腈,冰乙酸,甲醇。所用试剂均为分析纯。

T6 新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);DKZ—1 型电热恒温振荡水槽(上海精宏实验设备有限公司)。

1.2 分子印迹聚合物的制备

依参考文献[8]的方法:模板分子,功能单体和交联剂的摩尔比为 1:4:20,在乙腈中制备。

1.3 邻氨基酚印迹聚合物的性能研究

1.3.1 印迹聚合物的静态吸附实验

称取 MIP 及 NIP 各 10 份(20 mg)于 12.5 mL 具塞玻璃管中,加入已知初始浓度的邻氨基酚的乙腈溶液(0.3 ~ 3.0 mmol/L)5 mL,在室温下振荡 12 h,过滤,收集滤液。用乙腈将其稀释定容至合适的浓度,于 239 nm 处检测其吸光度,根据吸附前后浓度变化计算聚合物的吸附量 Q ,平行测定 3 次后取

2012 年 8 月 2 日收到

河南省基础与前沿技术

研究计划项目(092300410238)资助

第一作者简介:范顺利(1966—),男,教授。研究方向:环境分析化学。E-mail:shunlifan@163.com。

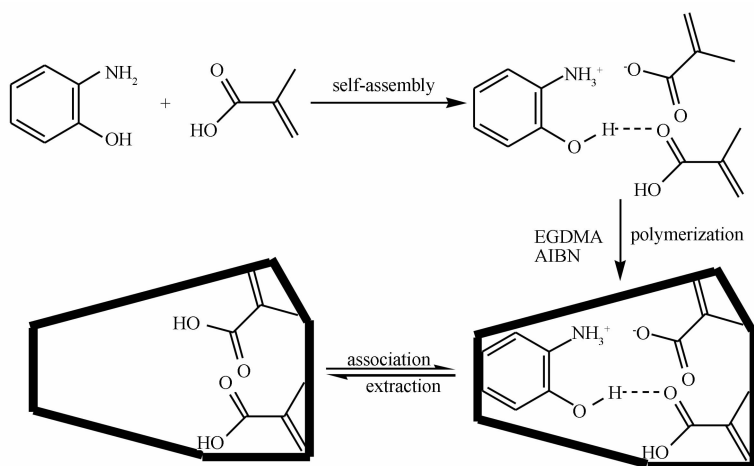


图1 邻氨基酚分子印迹聚合物的聚合
反应原理示意图

平均值。其中吸附量可由公式(1)计算。

$$Q = (C_0 - C)V/W \quad (1)$$

式(1)中, C_0 (mmol/L) 为邻氨基酚的初始浓度, C (mmol/L) 为吸附后邻氨基酚的浓度, V (mL) 为溶液的体积, W (g) 为聚合物的质量。

1.3.2 印迹聚合物的解吸附与再吸附实验

将8份20 mg 吸附过模板分子邻氨基酚的MIP分别置于10 mL离心管中,加入5 mL体积比为9:1的甲醇-乙酸溶液,分别超声5、10、20、30、40、60、90、120 min后,离心。取上清液,旋转蒸除溶剂,用乙腈稀释定容,在239 nm处测吸光度,计算出对应的浓度。根据解吸附前后溶液浓度的变化,计算MIP对邻氨基酚的剩余单位吸附量 Q_r 。将解吸附后的MIP用甲醇洗至中性,弃去上清液,将其置于55℃真空干燥箱中干燥至恒重,反复进行针对模板分子邻氨基酚的静态吸附实验^[9]。

1.3.3 印迹聚合物的选择性吸附实验

选取与邻氨基酚结构相似的苯酚、邻苯二酚、邻硝基酚、对氨基酚为底物,准确配置3.0 mmol/L的乙腈溶液。采用静态吸附法,依据吸附前后溶液中底物浓度的变化,分别计算MIP和NIP对各底物的平衡吸附量。

2 结果与讨论

2.1 模板分子与功能单体的作用机理

邻氨基酚是含有一个羟基和一个氨基的酚类化合物,为了使功能单体与邻氨基酚自组装形成超分子复合物,选用带有羧酸基团的MAA作为功能单体。邻氨基酚和MAA充分接触后,MAA上的羧基可以与邻氨基酚上的氨基和羟基分别形成离子键和氢键,产生非共价作用进行自组装排列。由此可以推断邻氨基酚分子印迹聚合物的制备和选择性识别作用如图1所示。

2.2 印迹聚合物的吸附等温线及Scatchard分析

邻氨基酚浓度在0.3~3.0 mmol/L范围内,MIP和NIP的吸附等温线如图2所示。可以看出,在所考察的浓度范围内,MIP对邻氨基酚的吸附量始终高于NIP,且两者之间的差距随底物浓度的增加而增加。这表明MIP对邻氨基酚具有特异性识别能力,可通过离子键、氢键的作用和空间匹配来完成吸附,而NIP内则不具备特异选择性的结合位点,其主要依靠聚合物表面的非特异性吸附,吸附能力相对较弱。

分子印迹研究中常用Scatchard模型评价印迹聚合物的结合特性^[10]。Scatchard方程为

$$Q/C = (Q_{\max} - Q)/K_D \quad (2)$$

式(2)中 Q 为MIP对模板分子的吸附量($\mu\text{mol/g}$), C 为模板分子的平衡浓度(mmL), $Q_{\max}$ 为结合位点的最大表观结合量($\mu\text{mol/g}$), K_D 为结合位点的平衡解离常数(mmL)。以 Q 为 X 轴, Q/C 为 Y

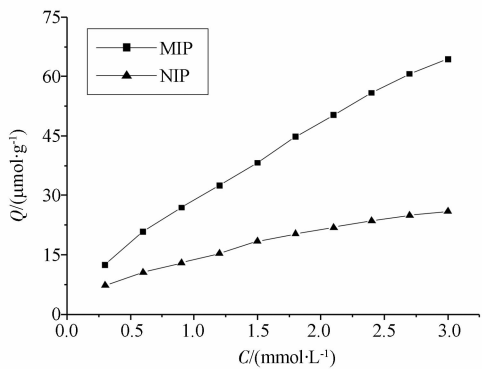


图2 MIP 和 NIP 的吸附等温线

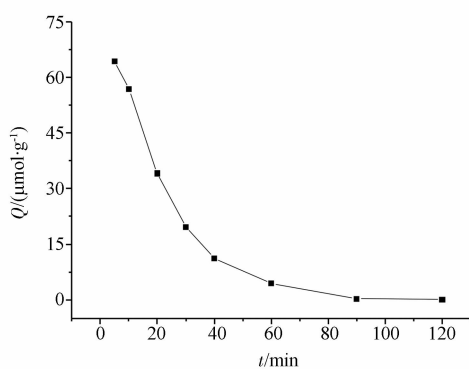


图4 MIP 的解吸附曲线

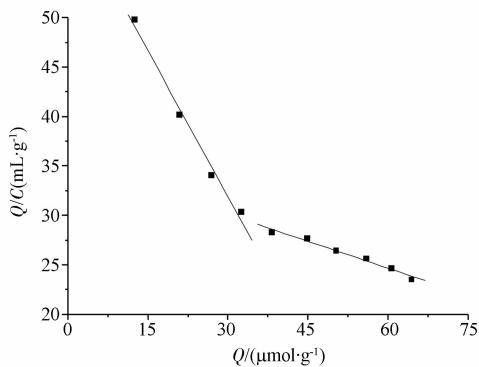


图3 MIP 的 Scatchard 曲线

轴作图。

由图3可知,在实验浓度范围内, Q/C 与 Q 呈非线性关系,但在低浓度和高浓度范围内可分别进行良好的线性拟合,线性方程分别为: $Q/C = 61.38 - 0.98Q$ 及 $Q/C = 35.55 - 0.18Q$ 。表明在低浓度范围内主要为离子键作用,为亲和力较高的结合位点($K_{D1} = 1.02\text{ mmol/L}$, $Q_{\text{max}1} = 62.61\text{ }\mu\text{mol/g}$);高浓度范围内主要为氢键作用,为亲和力较低的结合位点($K_{D2} = 5.56\text{ mmol/L}$, $Q_{\text{max}2} = 197.66\text{ }\mu\text{mol/g}$)。

2.3 印迹聚合物的解吸附与再吸附性能

以剩余单位吸附量 Q_t 对解吸附时间 t 作图,得到邻氨基酚分子印迹聚合物的动态解吸附曲线,如图4所示。可以看出,随着解吸附时间的延长,剩余单位吸附量逐渐减少,至60 min时,解吸附量已达到93.2%,至90 min时,邻氨基酚模板分子几乎已经完全被解吸附。将解吸附后的分子印迹聚合物再次进行静态吸附,反复实验5次后,单位吸附量 Q 仍能达到 $55\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上,体现分子印迹聚合物可

重复使用的优点。

2.4 印迹聚合物对不同底物的识别性能

为进一步证实印迹聚合物对邻氨基酚的特异性吸附,选取了邻氨基酚的结构类似物苯酚、邻苯二酚、邻硝基酚和对氨基酚,采用静态平衡吸附实验,观察MIP和NIP对不同底物的结合能力,结果见表1。为了比较印迹效果,定义印迹因子IF,选择性 α ,由公式(3)和式(4)计算^[11]:

$$IF = Q_{\text{MIP}}/Q_{\text{NIP}} \tag{3}$$

$$\alpha = (Q_{\text{MIP}} - Q_{\text{NIP}})/Q_{\text{NIP}} \tag{4}$$

其中 Q_{MIP} 为印迹聚合物对底物的吸附量, Q_{NIP} 为非印迹聚合物对底物的吸附量。

由表1可知,在这些结构类似物中,MIP对苯酚的吸附量最大,其次为邻苯二酚,吸附较弱的是邻硝基酚和对氨基酚,但均小于对模板分子邻氨基酚的吸附量。这进一步证实了MIP的印迹孔穴与模板分子邻氨基酚的专一匹配程度很好,因而表现出最大的吸附量及良好的选择性。

在几种结构类似物中,聚合物对苯酚的吸附量最高,这可能是由于苯酚分子的体积较小,因而较易进入聚合物的孔穴中,但MIP和NIP对其吸附量差别不大,表现不出特异性吸附。聚合物对邻苯二酚的吸附量次之,或许是由于邻苯二酚中含有两个—OH,与聚合物表面的—COOH有较多形成氢键的机会,但其与聚合物的印迹空穴空间匹配程度不佳,故其吸附量还是明显小于模板分子邻氨基酚。另两种结构类似物邻硝基酚和对氨基酚,由于不能和印迹聚合物的孔穴大小和官能基团相匹配,导

致吸附量很低。

表 1 MIP 和 NIP 对不同底物的吸附量及选择因子

Substrates	$Q_{\text{MIP}}/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$Q_{\text{NIP}}/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	IF	α
邻氨基酚	64.4	25.97	2.48	1.48
苯酚	49.06	38.63	1.27	0.27
邻苯二酚	40.94	23.08	1.77	0.77
邻硝基酚	25.23	19.26	1.31	0.31
对氨基酚	28.74	20.81	1.38	0.38

3 结论

本文以邻氨基酚为模板分子,α-甲基丙烯酸为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,采用沉淀聚合的方法聚合了邻氨基酚分子印迹聚合物。研究表明,该分子印迹聚合物对邻氨基酚具有良好的吸附性能和选择性。并为邻氨基酚印迹聚合物在复杂环境中的分离、检测应用奠定了良好的理论基础。

参 考 文 献

1 Wen X, Bakali J E, Deprez-Poulain R, *et al.* Efficient propylphosphonic anhydride (® T3P) mediated synthesis of benzothiazoles, benzoxazoles and benzimidazoles. *Tetrahedron Lett*, 2012; 53: 2440—2443

2 孙登明,游永俐. 利用协同催化效应萃取催化光度法测定痕量铬. *光谱学与光谱分析*, 2004;24(12):1643—1645

3 Li X, Zhan Z, Zhang S, *et al.* Enzyme enhanced quantitative determination of multiple DNA targets based on capillary electrophoresis. *J Chromatogr A*, 2009;1216:2567—2573

4 李小红,曹玉华,高婀娜. 分子印迹固相萃取牛奶中甲胺磷. *分析试验室*, 2009;28(6):5—8

5 Xiong Y, Zhou H J, Zhang Z J, *et al.* Flow-injection chemiluminescence sensor for determination of isoniazid in urine sample based on molecularly imprinted polymer. *Spectrochim Acta A*, 2007; 66: 341—346

6 Denderz N, Lehotay J, Cizmarik J, *et al.* Thermodynamic study of molecularly imprinted polymer used as the stationary phase in high performance liquid chromatography. *J Chromatogr A*, 2012;1235: 77—83

7 Abbate V, Bassindale A R, Brandstadt K F, *et al.* Biomimetic catalysis at silicon centre using molecularly imprinted polymers. *J Catal*, 2011;284:68—76

8 张 玉,陈恒军,钱国良,等. 克百威分子印迹聚合物的合成及其性能评价. *分析测试学报*, 2010;29(10):993—998

9 殷晓佳,彭 艳,许贯虹,等. 炔雌醇类似物分子印迹聚合物的制备及性能研究. *化学研究与应用*, 2010;22(1):73—77

10 Zhang W C, Zhang H T, Zhang Q, *et al.* Molecularly imprinted polymers prepared by precipitation polymerization and used for inducing crystallization of oleanolic acid in supercritical CO₂. *Sep Purif Technol*, 2011;81: 411—417

11 Schwarz L J, Danylec B, Harris S J, *et al.* Preparation of molecularly imprinted polymers for the selective recognition of the bioactive polyphenol, (E)-resveratrol. *J Chromatogr A*, 2011; 1218: 2189—2195

Preparation of Molecularly Imprinted Polymer and Its Recognition Property for O-Aminophenol

LUO Ru-xin, HUO Jing-e, CHENG Ya-qun, FAN Shun-li

(College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education, Xinxiang 453007, P. R. China)

[Abstract] An O-aminophenol molecularly imprinted polymer (MIP) was prepared successfully by using methacrylic acid (MAA) as functional monomer and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinker in acetonitrile. The adsorption ability and selectivity of MIP were investigated by static equilibrium adsorption experiment and selectivity experiment. Scatchard analysis was employed to evaluate the binding properties of MIP. The results indicate that the MIP had high affinity and special molecule recognition properties toward o-aminophenol.

[Key words] O-aminophenol molecularly imprinted polymer recognition property