

表面引发接枝聚合法制备抗蚜威分子表面印迹材料 及其分子识别与结合特性研究^{*}

程伟 高保娇^{**} 施雪军 门吉英

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 基于表面引发接枝聚合,设计与建立了一种新的分子表面印迹(MIP)方法.先使用偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(AMPS)对微米级硅胶微粒进行表面改性,制得改性硅胶AMPS-SiO₂;在酸性水溶液体系中,凭借强静电相互作用,阴离子单体对苯乙烯磺酸钠(PSSS)被结合在模板分子抗蚜威周围;改性硅胶AMPS-SiO₂表面的氨基与溶液中的过硫酸盐构成氧化还原引发体系,在硅胶微粒表面产生自由基,引发结合在模板分子周围的SSS及交联剂甲基双丙烯酸酰胺(MBA)在硅胶微粒表面发生接枝交联聚合,从而实现了抗蚜威分子的表面印迹,制得了抗蚜威分子表面印迹材料MIP-PSSS/SiO₂.以残杀威为对比物,采用静态与动态两种方法,考察研究了分子表面印迹材料MIP-PSSS/SiO₂对抗蚜威的分子识别特性与结合性能.研究表明,印迹材料MIP-PSSS/SiO₂对抗蚜威分子具有特异的识别选择性与优良的结合亲和性,相对于残杀威分子,MIP-PSSS/SiO₂对抗蚜威分子的识别选择性系数为9.373,显示出高的分子识别选择性.

关键词 分子表面印迹,表面引发接枝聚合,对苯乙烯磺酸钠,抗蚜威,分子识别

在现代农业技术中,广泛使用各种高效的杀虫剂与除草剂,而这些农药化合物一般又难于降解,结果造成了在土壤中的大量残留与累积,这些农药残留物会通过各种自然渠道转移至水体中,引起地表水和地下水的污染,对人体健康造成了极大的威胁,也对水生生物的生长带来严重危害^[1-4].因此,农药残留物已成为目前水体污染的重要污染源,设法从水环境中去除残留农药,是一项刻不容缓的环境治理课题.氨基甲酸酯类农药是目前使用的一大类杀虫剂,由于它们的杀虫性具有广谱性和高效性,因此在农业生产中的应用十分广泛,随之带来了残留量大的环境问题^[5-8].抗蚜威是农田园林中广泛使用的一种氨基甲酸酯类杀虫剂,转移至水体中的抗蚜威残留物,其毒性严重威胁着人体的健康,同时也严重破坏了水体生态平衡^[9,10].因此,发展高效便捷的技术与材料,从水质中去除氨基甲酸酯类农药,这是一项备受关注的环境治理课题.

从水介质中脱除农药残留物有若干种方法,

如化学氧化法、光催化氧化法、电化学法、生物处理法、超声波法、吸附法等多种方法,其中,采用高性能吸附剂进行吸附脱除,运行成本低,脱除效率高,需要大力发展.但是,一般的吸附剂都存在选择性不高的缺点.分子印迹聚合物(MIPs)是被精心裁制的(well-tailored)一类功能聚合物材料,其内部分布有大量模板分子的印迹空穴,这些空穴在尺寸大小、空间结构、结合位点等方面与模板分子高度地相互匹配,使得MIPs对模板分子具有特异的识别选择性与优良的结合亲和性.因此,分子印迹聚合物是识别选择性最好的固体吸附剂.

目前,以分子印迹聚合物为固体吸附剂的固相萃取技术(MISPE),已广泛地用于物质的识别、分离、纯化、浓缩富集等领域^[11-14],与此同时,在环境治理领域,分子印迹聚合物作为高性能固体吸附剂,其应用也备受关注^[15-18].本研究的目标在于制备抗蚜威分子印迹聚合物,并以此分子印迹聚合物为高性能固体吸附剂,高选择性地处理水体中的抗蚜威残留物.

^{*} 2012-10-26 收稿,2012-11-29 修稿;山西省青年科学基金(基金号 20110210215)和山西省研究生优秀创新项目(项目号 20123093)资助.

^{**} 通讯联系人,E-mail:gaobaojiao@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12342

为改进制备印迹聚合物传统方法(包埋法)的诸多缺点,本课题组在前期的研究中,致力于发展分子表面印迹方法,通过精心的分子设计,建立了“先接枝聚合-后交联印迹”的新型分子表面印迹新技术,制得了高性能的分子表面印迹聚合物,在氨基酸分子、药物分子、生物代谢分子、生物碱分子等的识别分离研究方面^[19~23],都得到了十分满意的结果.本研究则在“表面引发接枝聚合法^[24]”的基础上,以抗蚜威为模板分子,提出另一种分子表面印迹新方法:(1)在水溶液中,凭借静电相互作用,阴离子单体苯乙烯磺酸钠(SSS)先结合在模板分子抗蚜威分子周围(即凭借SSS阴离子与抗蚜威分子中质子化胺基N原子之间的静电相互作用);(2)改性硅胶微粒表面的氨基与溶液中过硫酸盐构成表面引发体系,在硅胶微粒表面产生自由基;(3)在交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)存在下,SSS及MBA发生表面引发接枝交联聚合,在硅胶微粒表面形成交联聚合物层,而抗蚜威分子则包埋于交联网络中;(4)洗去模板,在硅胶微粒表面的聚合物层中便留下了大量的抗蚜威分子印迹空穴,从而制得了抗蚜威分子表面印迹材料MIP-PSSS/SiO₂.

研究表明,本文基于“表面引发接枝聚合法”所建立的新型分子表面印迹方法,不仅制备过程简捷高效,且所制备的表面印迹材料MIP-PSSS/SiO₂对模板分子具有优良的识别选择性与结合亲和性.该新型分子表面印迹方法尚鲜见报道,具有潜在的科学与发展前景,有待于进一步发展与应用,期待在不同的科技领域产生积极的作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(120~160目,青岛海洋化工有限公司),试剂级; γ -氨丙基三甲氧基硅烷(AMPS,商品名KH-540,应城市德邦化工新材料有限公司),分析纯;对苯乙烯磺酸钠(SSS,上海康拓化工试剂厂),分析纯;过硫酸铵(天津市大茂化学试剂),分析纯;抗蚜威(pirimicarb,江苏山达化工有限公司),分析纯;残杀威(propoxur,湖南海利化工股份有限公司),分析纯; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA,上海源叶生物科技有限公司),分析纯;其它所用试剂均为市售分析纯试剂.

美国Perkin-Elmer公司的1700型傅立叶红

外光谱仪;上海精密科学仪器有限公司雷磁PHS-3C型pH计;上海尤尼柯公司UV-2602型紫外可见分光光度计;上海博迅实业有限公司医疗设备厂THZ-92C型气浴恒温振荡器;STA449型热重分析仪(德国耐驰公司),空气气氛,升温速度为10 K/min.

1.2 接枝微粒PSSS/SiO₂的制备和表征

本研究的中心内容是制备抗蚜威分子表面印迹材料MIP-PSSS/SiO₂,并研究其分子识别与结合特性.但是,为了确定印迹材料与抗蚜威分子之间的相互作用情况,本文先参照文献[24]所述的过程,制备了接枝微粒PSSS/SiO₂,先考察了微粒PSSS/SiO₂对抗蚜威分子的吸附作用:(1)使用偶联剂KH-540对硅胶微粒进行表面改性,将氨基引入硅胶微粒表面,在氨基-过硫酸铵表面引发体系作用下,单体SSS发生表面引发接枝聚合,制得接枝微粒PSSS/SiO₂;(2)使用电泳仪测定接枝微粒PSSS/SiO₂在不同pH值条件下的zeta电位,绘制zeta电位曲线;(3)测定接枝微粒PSSS/SiO₂对抗蚜威分子的等温吸附线,并分析吸附机理.

1.3 抗蚜威分子表面印迹聚合物的制备与表征

在pH=4的水溶液体系中实施抗蚜威分子的表面印迹.在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中将13.63 g单体SSS及3.94 g模板分子抗蚜威溶于70 mL蒸馏水中,使两者相互作用一段时间后,加入1.2 g改性硅胶微粒AMPS-SiO₂,再加入1.70 g交联剂MBA,搅拌并通氮气30 min,一方面排除反应体系中的空气,另一方面使体系中的阴离子单体SSS与抗蚜威分子相互之间充分发生作用.然后将体系温度升至35℃,向反应体系中加入30 mL溶有0.136 g引发剂过硫酸铵的水溶液,恒温于35℃并在搅拌条件下使接枝聚合与交联反应进行10 h(须控制接枝聚合的时间,使其不超过10 h,否则溶液中也会发生交联反应).反应结束后,将过滤得到的产物微粒在搅拌下用稀NaOH溶液反复浸泡洗涤,除去模板分子抗蚜威,真空干燥,即得抗蚜威分子表面印迹材料MIP-(PSSS-co-MBA)/SiO₂(简化为MIP-PSSS/SiO₂).为进行比较,在不加模板分子抗蚜威的条件下,采用相同步骤,也制备了非印迹微粒材料NMIP-PSSS/SiO₂.

采用KBr压片法测定印迹材料MIP-PDMC/SiO₂的红外光谱,表征其化学结构;使用扫描电子显微镜(SEM),观察印迹前后硅胶微粒的形貌变

化;采用热失重法测定表面印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 的失重度,结合改性微粒 AMPS-SiO₂ 的失重数据,测定印迹微粒 MIP-PSSS/SiO₂ 表面交链接枝共聚物的接枝度,测定结果为 18.66 g/100g,而非印迹微粒 NMIP-PSSS/SiO₂ 的接枝度为 18.43 g/100g,两者的接枝度几乎相同。

1.4 考察印迹微粒材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威分子的结合特性

1.4.1 等温结合性能的测定

分别采用静态与动态两种方法,测定表面印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对水介质中抗蚜威的结合性能.先测定 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的结合动力学行为,确定结合达到平衡的时间为 4 h,在此基础上,测定结合性能。

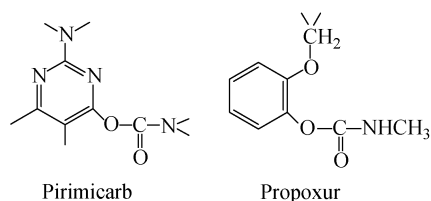
静态法测定结合性能.在 25 ℃ 的恒定温度下,将 25 mL 在 0.4 ~ 2.0 g/L 范围浓度系列变化的抗蚜威溶液中分别置于若干具塞锥形瓶中,加入准确称量的约 0.08 g 的印迹微粒材料 MIP-PSSS/SiO₂,在温振荡器中振荡 4 h,使结合达到平衡,离心分离,采用紫外分光光度法($\lambda = 313 \text{ nm}$)测定上清液中抗蚜威的平衡浓度,按照公式(1),计算 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的平衡结合量 Q_e (mg/g),并绘制平衡结合量与平衡浓度关系曲线,即等温结合线。

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中 c_0 (mg/L)、 c_e (mg/L) 分别为吸附结合前后溶液中抗蚜威的浓度; V (mL) 为吸附液体积; m (g) 为印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 的质量。

残杀威与抗蚜威一样,同属于氨基甲酸酯类杀虫剂,它们都具有六元环结构,且其分子结构与抗蚜威具有一定的相似性,故本研究选择残杀威作为对照物,考察印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的分子识别特性.两种农药的化学结构见示意图 1.依同样的方法,测定抗蚜威迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对残杀威的等温结合线,溶液中残杀威的浓度也采用紫外分光光度法($\lambda = 216 \text{ nm}$)测定。

动态法测定结合性能.室温条件下,将 1.21 g 的抗蚜威印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 装在内径为 10 mm 的玻璃管内,使填充柱的床体积 (bed volume, BV) 为 2 mL.使浓度为 1 g/L 的抗蚜威溶液以 3 BV/h 的流速逆流通过填充柱,以 1 BV 的间隔收集流出液,测定流出液中抗蚜威的浓度,绘制动态



Scheme 1 Molecular structures of pirimicarb and propoxur

结合曲线,并利用流出液的浓度与床体积数,计算 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的泄漏结合量与饱和结合量.采用同样的方法,测定并绘制抗蚜威印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对残杀威的动态结合曲线。

1.4.2 结合选择性实验

为了进一步考察印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的结合特性,进行 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威与残杀威的竞争性吸附实验.配制浓度均为 1.2 g/L 抗蚜威和残杀威的混和溶液,取 25 mL 混和溶液于具塞锥形瓶中,加入准确称量的约 0.08 g 的印迹微粒材料 MIP-PSSS/SiO₂,在恒温振荡器中振荡 4 h,使吸附达到平衡.结合平衡后离心分离,利用双波段紫外分光光度法测定上清液中两种分子的浓度及平衡结合量,按公式(2),计算两种物质的分配系数^[25,26]。

$$K_d = \frac{Q_e}{c_e} \quad (2)$$

式中 K_d (mL/g) 是某物质的分配系数; c_e (mg/mL) 是上清液中该物质的平衡浓度; Q_e (mg/g) 是该物质的平衡结合量。

由两种物质的分配系数数据,按照公式(3),计算印迹微粒材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的选择性系数。

$$k = \frac{K_d(\text{pirimicarb})}{K_d(\text{propoxur})} \quad (3)$$

式中, k 是相对于残杀威而言,印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的选择性系数, k 值数值的大小标志着印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的识别选择性^[25,26]。

1.4.3 洗脱性能的考察

将质量为 1.21 g 已饱和吸附抗蚜威的印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 填充装柱,在室温条件下,用 pH = 12 的 NaOH 稀溶液作为洗脱液,以 2 BV/h 的流速逆流通过填充柱,进行解吸实验,以 1 BV 的间隔收集洗出液,测定洗出液中抗蚜威的浓度,绘制解吸曲线,考察洗脱的难易程度。

2 结果与讨论

2.1 接枝大分子 PSSS 与抗蚜威分子间的强静电相互作用

2.1.1 接枝微粒 PSSS/SiO₂ 的 zeta 电位曲线

为了考察研究接枝聚合物 PSSS 与抗蚜威分子之间的相互作用(即为单体 SSS 与抗蚜威分子之间的相互作用),本研究使用 zeta 电位分析仪分别测定了硅胶微粒和接枝微粒 PSSS/SiO₂ 在不同 pH 条件下的 zeta 电位,测定结果示于图 1。

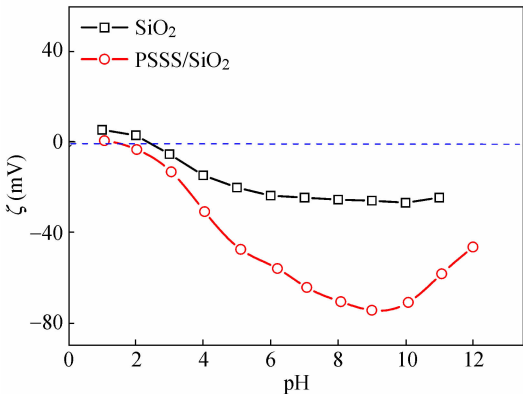


Fig. 1 Zeta potential curves of SiO₂ and PSSS/SiO₂ particles

从图 1 清楚地看到,硅胶微粒的 zeta 电位为绝对值较小的负值;而在硅胶微粒表面接枝聚合 SSS 从而形成接枝微粒 PSSS/SiO₂ 后,zeta 电位发生了实质性的变化,在很大的 pH 值范围内(pH 为 4~12 的范围内),接枝微粒 PSSS/SiO₂ 的 zeta 电位为绝对值较大的负值,意味着接枝微粒表面带有高密度的负电荷。这是由于接枝大分子 PSSS 为一种阴离子聚电解质,在水介质中侧链上的磺酸钠基团全部电离,正是这些磺酸根使微球表面携带上了高密度的负电荷。

2.1.2 接枝微粒 PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的吸附性能

图 2 分别给出了 25 ℃ 在 pH 值为 4 的溶液中,于 25 ℃ 的温度下,硅胶微粒和接枝微粒 PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的等温吸附曲线。

图 2 中清楚地显示,硅胶微粒对抗蚜威分子基本不吸附;但是,当 PSSS 接枝于硅胶微粒表面形成接枝微粒后,微粒 PSSS/SiO₂ 对抗蚜威分子产生了很强的吸附作用,吸附容量为 65.52 mg/g,表明接枝大分子 PSSS 与抗蚜威分子之间存在强相互作用,此强相互作用为静电相互作用。接枝大分子 PSSS 为阴离子聚电解质,在水溶液中全部电离,高密度的磺酸根阴离子使复合微粒 PSSS/

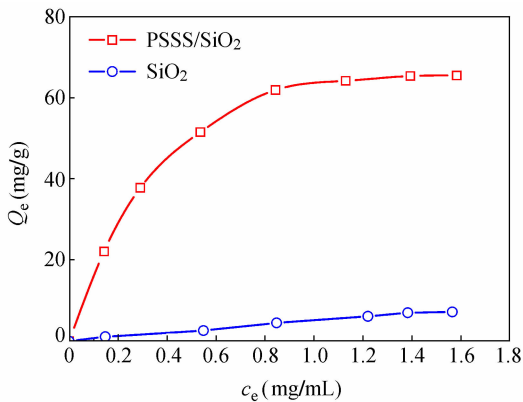


Fig. 2 Adsorption isotherms of two particles, SiO₂ and PSSS/SiO₂, for pirimicarb
Temperature: 25 ℃; pH = 4

SiO₂ 表面携带高密度的负电荷(见图 1);而抗蚜威为含氮(亚胺基与胺基)的杂环化合物,在酸性溶液中,胺基会发生质子化作用,使其分子带正电荷;因此,接枝微粒 PSSS/SiO₂ 与抗蚜威分子之间必然产生强的静电相互作用,导致了高的吸附容量。更重要的是,此实验结果同时也说明,阴离子单体 SSS 与抗蚜威分子之间也会产生强的静电相互作用,这是本文以 SSS 为功能单体制备抗蚜威分子表面印迹聚合物材料的理论基础之一。

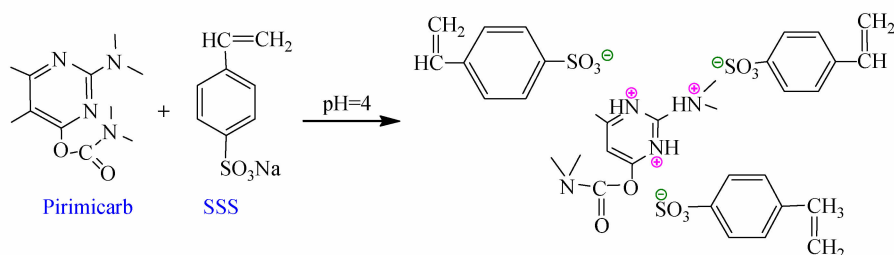
2.2 抗蚜威分子表面印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 的制备过程

在水溶液中,凭借静电相互作用,阴离子单体 SSS 首先结合在模板分子抗蚜威分子周围;改性硅胶微粒 AMPS-SiO₂ 表面的氨基与溶液中的过硫酸盐构成表面引发体系,在硅胶微粒表面产生自由基;这些自由基使交联剂 MBA 与包围在抗蚜威分子周围的单体 SSS 发生表面引发接枝及交联聚合(“表面引发接枝聚合”是本文实施分子表面印迹的又一理论基础),在硅胶微粒表面形成交联聚合物层,将抗蚜威分子包埋于交联网络中,即实现了抗蚜威分子的印迹;洗去模板后,在硅胶微粒表面的聚合物层中留下了大量的抗蚜威分子的印迹空穴,从而形成了抗蚜威分子表面印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂。上述抗蚜威分子表面印迹材料的制备过程可见示意式 2。

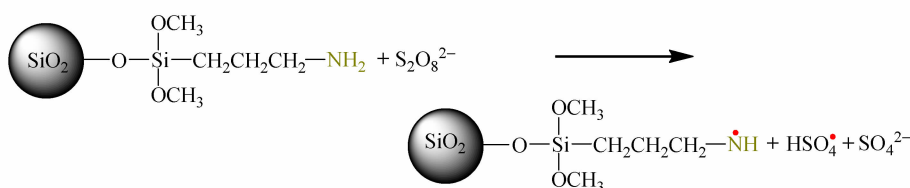
2.3 分子表面印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 的表征

2.3.1 红外光谱

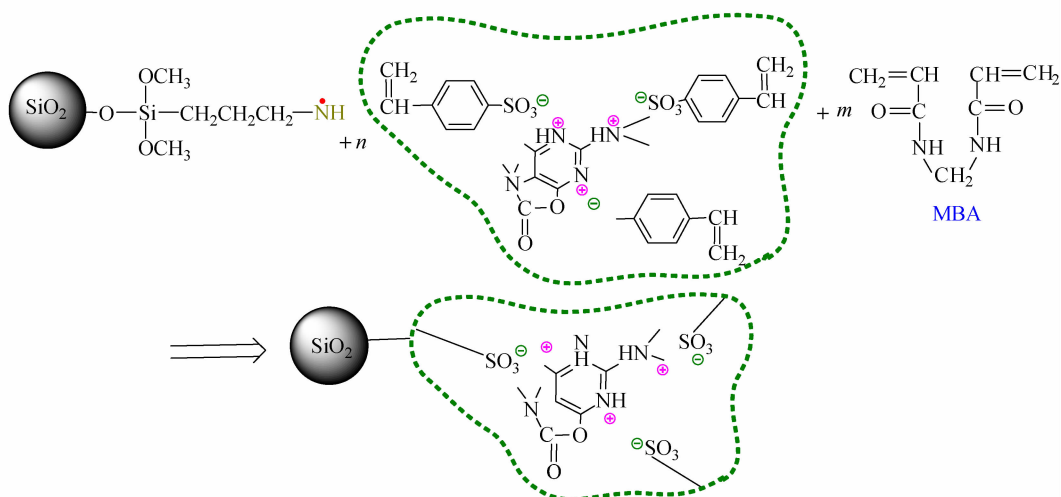
图 3 给出了硅胶微粒 SiO₂、接枝微粒 PSSS/SiO₂ 与印迹微粒 MIP-PSSS/SiO₂ 的红外光谱图。从图 3 中可以显示,与微粒 SiO₂ 相比,接枝微粒

(1) Combination of monomer SSS with template pirimicarb *via* electrostatic interaction

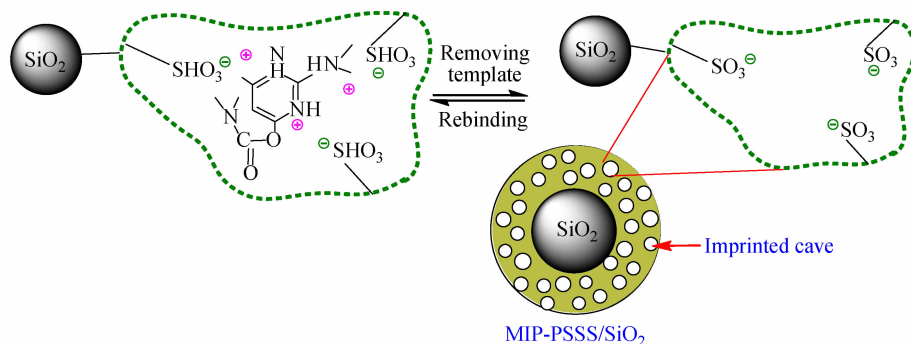
(2) Production of free radical on surfaces of modified particles



(3) Simultaneously surface-initiated graft-polymerizing of SSS and realization of imprinting pirimicarb on silican gel particles



(4) Removing template molecule pirimicarb

Scheme 2 Schematic expression of chemical reaction process to prepare MIP-PSSS/SiO₂

PSSS/SiO₂ 的红外光谱在 1010 cm⁻¹ 处出现了磺酸基—SO₃⁻ 的特征吸收峰, 674 cm⁻¹ 处出现了苯环上 C—H 键的面外弯曲振动吸收峰(苯环的其它吸收峰被硅胶的吸收所覆盖). 谱峰的上述变化充分表明 SSS 已接枝聚合在硅胶表面, 形成了接

枝微粒 PSSS/SiO₂.

在印迹微粒 MIP-PSSS/SiO₂ 的红外光谱中, 于 1010 cm⁻¹ 处也出现了磺酸基—SO₃⁻ 的特征吸收峰, 于 674 cm⁻¹ 处也出现了苯环上 C—H 键的面外弯曲振动吸收峰, 但与接枝微粒 PSSS/SiO₂

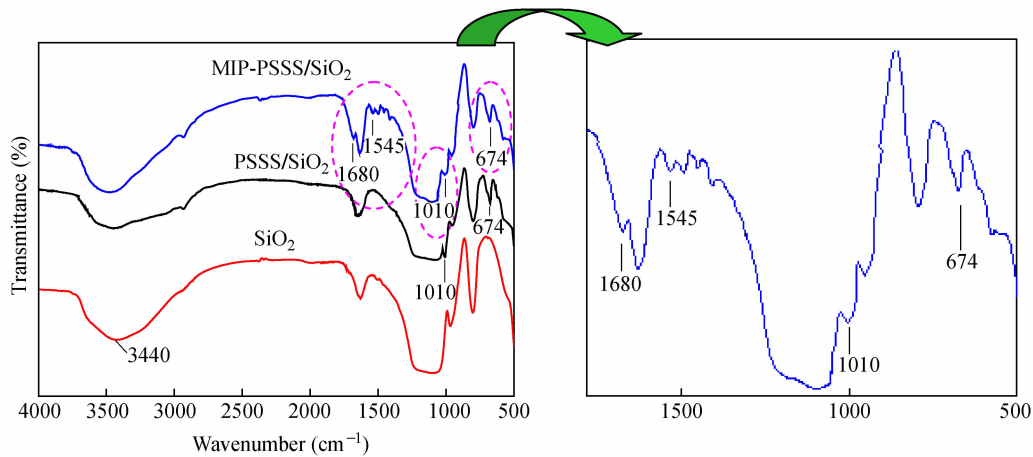


Fig. 3 Infrared spectra of three kinds of particles

相比,在 1680 cm^{-1} 与 1545 cm^{-1} 处出现了 2 个新峰,其中 1680 cm^{-1} 处的峰是酰胺羰基的伸缩振动吸收峰(酰胺 I 带), 1545 cm^{-1} 处的峰是酰胺 N—H 键的面内弯曲振动吸收峰(酰胺 II 带),这两个谱带来自于交联共聚物层中交联剂 MBA 单元.上述谱峰数据充分表明,单体 SSS 与交联剂 MBA 在硅胶表面发生了接枝交联聚合,形成了印迹聚合物层.

需要说明的是,受 SiO_2 强吸收背景的影响,接枝微粒 PSSS/SiO_2 和印迹微粒 $\text{MIP-PSSS}/\text{SiO}_2$ 的诸特征吸收都显得很弱.

2.3.2 印迹微粒的形貌

图 4(a) 和 4(b) 分别给出了 SiO_2 微粒与印迹微粒 $\text{MIP-PSSS}/\text{SiO}_2$ 的扫描电镜照片(放大倍数为 500).从图 4(a) 中看到,接枝前 SiO_2 颗粒表面比较粗糙,凹凸不平;而从图 4(b) 中看到,印迹微粒 $\text{MIP-PSSS}/\text{SiO}_2$ 表面已变得较为平滑.这是由于在实施抗蚜威分子表面印迹的过程中,在硅胶微粒表面发生了单体 SSS 与交联剂 MBA 的接枝交联聚合,形成了分布有印迹孔穴的交联聚合物层,此聚合物层的填补包覆作用,导致微粒表面变

得较为平滑.

2.4 MIP-PSSS/ SiO_2 对抗蚜威分子的结合特性

2.4.1 等温结合曲线与动态结合曲线

采用静态(batch method)与动态(column method)两种方法,使用非印迹材料 $\text{NMIP-PSSS}/\text{SiO}_2$ 和印迹材料 $\text{MIP-PSSS}/\text{SiO}_2$,分别对水溶液中的抗蚜威分子与残杀威分子进行了等温吸附实验.图 5 给出了非迹材料对两种分子的等温吸附线,图 6 则给出了印迹材料对两种分子的等温结合线.

图 5 中显示,非迹材料 $\text{NMIP-PSSS}/\text{SiO}_2$ 对抗蚜威和残杀威都具有强的吸附作用,吸附容量分别为 58.93 mg/g 和 50.64 mg/g ,残杀威的吸附容量虽然比抗蚜威的吸附容量小,但两者相差不是很大,表明非迹材料 $\text{NMIP-PSSS}/\text{SiO}_2$ 对抗蚜威和残杀威的吸附能力大致相同,基本没有选择性.

但是,图 6 却清楚地显示,经抗蚜威分子表面印迹而形成的印迹材料 $\text{MIP-PSSS}/\text{SiO}_2$,对残杀威的结合容量大为减小(最高吸附量由原 50.64 mg/g 降到 14.38 mg/g),显然,印迹材料 $\text{MIP-PSSS}/\text{SiO}_2$ 对残杀威分子基本不选择、不识别、不

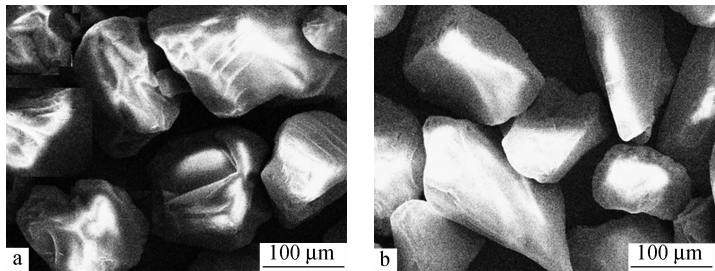


Fig. 4 SEM photographs of SiO_2 (a) and $\text{MIP-PSSS}/\text{SiO}_2$ (b)

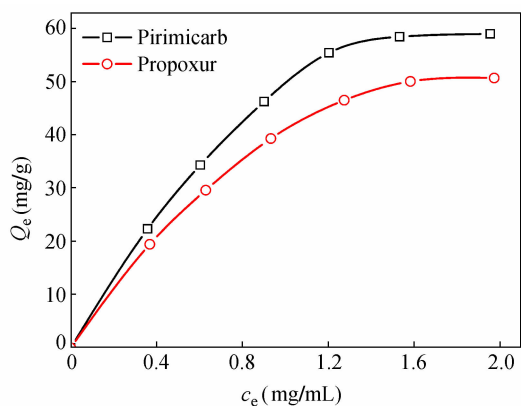


Fig. 5 Adsorption isotherms of NMIP-PSSS/SiO₂ for two kinds of pesticides
Temperature: 25 °C ; pH = 4

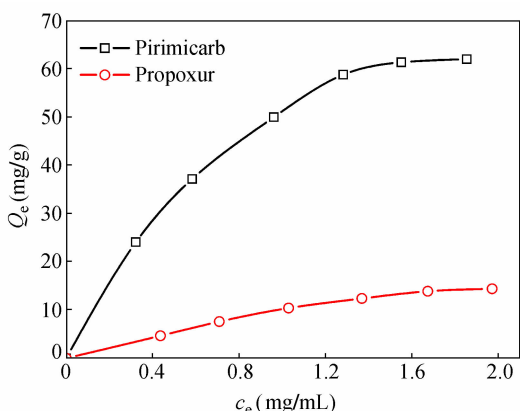


Fig. 6 Binding isotherms of MIP-PSSS/SiO₂ for two kinds of pesticides
Temperature: 25 °C ; pH = 4

结合;而对于抗蚜威分子,不但保持了原来高的结合容量,而且有所提高(最高吸附量由原 58.93 mg/g 升高至 61.94 mg/g),显示了 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威分子具有的特有的识别选择性与高度的结合亲和性. 其原因在于:印迹微粒材料 MIP-PSSS/SiO₂ 表面的聚合物薄层内,分布有大量抗蚜威分子的印迹孔穴,这些空穴在空间结构、作用位点与尺寸大小方面与抗蚜威分子是高度匹配的,与残杀威分子则是不匹配的. 因此,这些印迹空穴对抗蚜威分子具有特有的识别能力,可产生强的结合作用,导致高的结合容量;而对残杀威分子则缺乏识别性,结合能力弱,结合容量低.

图 7 给出非印迹材料 NMIP-PSSS/SiO₂ 对 2 种杀虫剂分子的动态吸附曲线,图 8 则给出印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对两种杀虫剂分子的动态结合曲线.

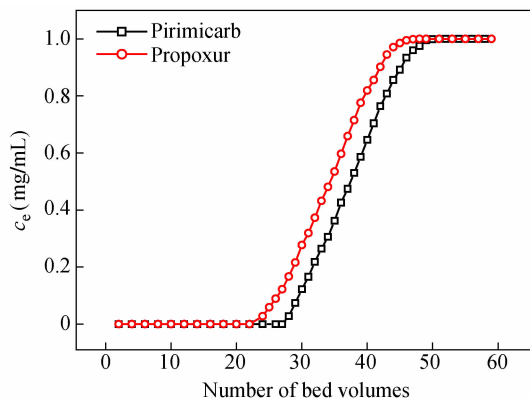


Fig. 7 Dynamic adsorption curves of NMIP-PSSS/SiO₂ for two kinds of pesticides

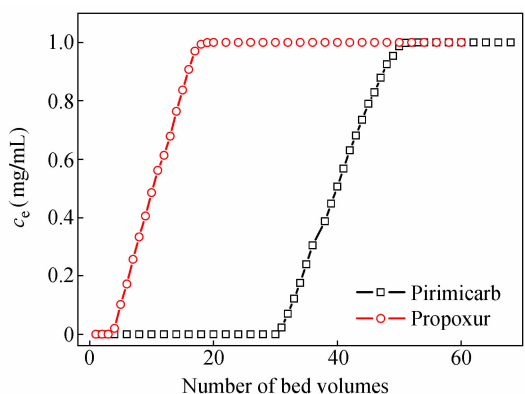


Fig. 8 Dynamic binding curves of MIP-PDMC/SiO₂ for two kinds of pesticides

由图 7 可知,对于非印迹材料 NMIP-PSSS/SiO₂ 填充柱,当溶液以 3 BV/h 的流速逆流通过填充柱时,抗蚜威溶液在 28 BV 开始泄漏,残杀威溶液在 24 BV 开始泄漏,两者十分接近,动态吸附结果又一次表明,非印迹材料 NMIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威分子的吸附基本无选择性.

从图 8 中看到,对于抗蚜威分子印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 填充柱,抗蚜威溶液的泄露曲线明显不同于残杀威溶液的泄露曲线. 残杀威溶液的泄露体积大大降低(仅为 4 BV),而抗蚜威溶液的泄露体积仍保持高的数值(31 BV),后者的数值远大于前者. 显然, MIP-PSSS/SiO₂ 对残杀威基本不选择、不识别、不结合;而对于抗蚜威,却表现出了特有的识别选择性与优良结合亲和性. 经计算,残杀威的泄露吸附量与饱和吸附量仅为 5 mg/g 与 15.49 mg/g,而抗蚜威的泄露吸附量与饱和吸附量则高达 50 mg/g 与 64.52 mg/g. 关于印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂ 对抗蚜威特有的识别选择性,下面将进一步讨论.

2.4.2 MIP-PSSS/SiO₂对抗蚜威分子的选择性系数

配制抗蚜威与残杀威浓度相同的二元混合溶液,使用抗蚜威印迹材料,进行竞争吸附实验.表1列出了两种物质的分配系数 K_d ,也列出了相对于残杀威而言,抗蚜威印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂对抗蚜威的选择性系数 k .

Table 1 Distribution coefficient and selectivity coefficient data for pirimicarb/propoxur mixed system

Adsorb material	NMIP-PSSS/SiO ₂		MIP-PSSS/SiO ₂	
	Pirimicarb	Propoxur	Pirimicarb	Propoxur
K_d (mL/g)	35.78	33.867	41.25	4.401
k	1.056		9.373	

从表1的数据可以发现,(1)相对于残杀威来说,非印迹材料对抗蚜威的选择性系数很低(1.056),这意味着非印迹材料对两种物质的吸附能力很相近,缺乏选择性;(2)相对于残杀威,抗蚜威分子印迹材料对抗蚜威的选择性系数则很高(9.373),表明其对抗蚜威具有很高的识别选择性.上述竞争性实验数据进一步清楚地揭示,印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂对模板分子抗蚜威具有特异的结合选择性.微粒 MIP-PSSS/SiO₂表面聚合物层中的大量抗蚜威分子印迹空穴,无论是空间大小还是作用位点都与残杀威不匹配,故它们不能够容纳与结合残杀威分子,却能专一性地识别与结合抗蚜威分子.

上述实验结果表明,使用本文所建立的另一种分子表面印迹新方法,可方便、简捷与高效地制备分子表面印迹材料.所制备的表面印迹材料由于印迹孔穴位于微粒表面,可以高效地识别与结

合模板分子.显然,以此类材料作为固体萃取剂,可进一步促进 MISPE 技术的发展.而且,在该表面印迹材料的结构中,由于印迹孔穴分布在硅胶微粒表面的聚合物薄层中,用洗脱液洗脱模板分子时,动力学位阻小,模板分子能迅速地被洗脱,便于印迹材料恢复再生与循环再使用.对于本研究体系,洗脱液为稀的 NaOH 水溶液,其作用是使孔穴中抗蚜威分子中的 N 原子去质子化,从而失去与抗蚜威的结合力.

3 结论

基于“表面引发接枝聚合”和“强静电相互作用”,在水溶液中使用阴离子单体 SSS,以抗蚜威为模板分子,成功地在硅胶表面实施了抗蚜威分子(杀虫剂)的表面印迹,制得了高性能的分子表面印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂.在 MIP-PSSS/SiO₂微粒表面的聚合物薄层内,分布有大量的抗蚜威分子印迹空穴,故 MIP-PSSS/SiO₂对抗蚜威分子显示出很高的识别选择性与优良的结合亲和性;而对于与抗蚜威分子化学结构具有一定相似性的残杀威,由于印迹空穴与其分子的不匹配,印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂对残杀威分子的结合容量很低,或者说基本不识别与不结合.抗蚜威分子表面印迹材料 MIP-PSSS/SiO₂是一种高性能的印迹材料,在高效地去除水介质中的农药残留物,从而净化与保护水环境方面,具有潜在的应用价值.总之,本文提出与建立的新型分子表面印迹技术,操作过程简捷方便,所制备的分子表面印迹材料性能优良,期望应用于不同的科学技术领域,促进分子印迹技术的发展.

REFERENCES

1 Zapata A, Sirtori I O, Rodríguez A, Sánchez-Pérez J A, López A, Mezcuá M, Malato S. Chem Eng J, 2010, 160(2): 447 ~ 456
2 Zapata A, Malato S, Sánchez-Pérez J A, Oller I, Maldonado M I. Catal Today, 2010, 151(1-2): 100 ~ 106
3 Foo K Y, Hameed B H. J Hazard Mater, 2010, 175(1-3): 1 ~ 11
4 Chaara D, Bruna F, Draoui K, Ulbarri M A, Barriga C, Pavlovic I. Appl Clay Sci, 2012, 58(4): 34 ~ 38
5 Zhang G W, Hu X, Pan J H. Spectrochim Acta, Part A, 2011, 78(2): 687 ~ 694
6 Wu Q H, Chang Q Y, Wua C X, Rao H A, Zeng X, Wang C, Wang Z. J Chromatogr A, 2010, 1217(11): 1773 ~ 1778
7 Zhang Q, Wu Y R, Wang L M, Hu B S, Li P W, Liu F Q. Anal Chim Acta, 2008, 625(1): 87 ~ 94
8 Bucur B, Fournier D, Danet A, Marty J L. Anal Chim Acta, 2006, 562(1): 115 ~ 121
9 Fenoll J, Ruiz E, Flores P, Vela N, Hellín P, Navarro S. J Hazard Mater, 2011, 187(1-3): 206 ~ 212
10 Wu Q H, Zhao G Y, Feng C, Wang C, Wang Z. J Chromatogr A, 2011, 1218(44): 7936 ~ 7942
11 Guan G J, Wang S S, Zhou H B, Zhang K, Liu R Y, Mei Q S, Wang S H, Zhang Z P. Anal Chim Acta, 2011, 702(2): 239 ~ 246
12 Gavrilović I, Mitchell K, Brailsford A D, Cowan D A, Kicman A T, Ansell R J. Steroids, 2011, 76(5): 478 ~ 483

- 13 Akdamar H A, Sarıözlu N Y, Özcan A A, Ersöz A, Denizli A, Say R. *Mater Sci Eng C*, 2009, 29(4): 1404 ~ 1408
- 14 Yuan Y, Wang Y Z, Huang M D, Xu R, Zeng H, Nie C, Kong J H. *Analy Chim Acta*, 2011, 695(1-2): 63 ~ 72
- 15 Dai C M, Geissen S U, Zhang Y L, Zhang Y J, Zhou X F. *Environ Pollut*, 2011, 159(6): 1660 ~ 1666
- 16 Luo X B, Zhan Y C, Huang Y N, Yang L X, Tu X M, Luo S L. *J Hazard Mater*, 2011, 187(1-3): 274 ~ 282
- 17 Krupadam R J, Khan M S, Wate S R. *Water Res*, 2010, 44(3): 681 ~ 688
- 18 Khajeh M, Heidari Z S, Sanchooli E. *Chem Eng J*, 2011, 166(3): 1158 ~ 1163
- 19 Guo Jiaofeng(郭建峰), Gao Baojiao(高保娇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (1): 48 ~ 55
- 20 Li Ding(李丁), Gao Baojiao(高保娇), Xu Wenmei(许文梅). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2011, 69(24): 3019 ~ 3027
- 21 Gao B J, Lu J H, Chen Z P, Guo J F. *Polymer*, 2009, 50(14): 3275 ~ 3284
- 22 Gao B J, Liu S Y, Li Y b. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(15): 2226 ~ 2236
- 23 Gao B J, Niu Q y, Du R k. *J Sep Sci*, 2010, 33(9): 1338 ~ 1348
- 24 Li Ding(李丁), Gao Baojiao(高保娇), Wei Xiaopeng(位霄鹏). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2011, 28(2): 154 ~ 158
- 25 Ersöz A, Say R, Denizli A. *Anal Chim Acta*, 2004, 502(1): 91 ~ 97
- 26 Say R, Ersöz A, Türk H, Denizli A. *Sep Purif Technol*, 2004, 40(1): 9 ~ 14

PREPARATION OF MOLECULARLY IMPRINTED MATERIAL OF PIRIMICARB BASED ON SURFACE-INITIATED GRAFT-POLYMERIZATION AND ITS RECOGNITION CHARACTER

Wei Cheng, Bao-jiao Gao, Xue-jun Shi, Ji-ying Men

(Chemical Engineering Department, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Based on a surface initiated graft-polymerization method, a novel surface- molecular imprinting technique is designed and founded. The coupling agent γ -aminopropyltrimethoxysilane (AMPS) was bond onto the surface of silica gel particles, and amino groups were introduced onto the surfaces of silica gel particles, obtaining the modified particles AMPS-SiO₂. In aqueous solution, the molecules of the anionic monomer sodium styrene sulfonate (SSS) were first combined around pirimicarb molecule (a pesticide) as the template molecule by right of strong electrostatic interaction. A redox initiating system was constructed by the amino groups on AMPS-SiO₂ and ammonium persulphate in the solution, and free radicals were produced on the surfaces of silica gel particles. These free radicals initiated the monomer SSS and the crosslinker *N,N'*-methylene bisacrylamide (MBA) to be graft-copolymerized and crosslinked, and the surface-imprinting of pirimicarb molecule was realized. After removing the template molecules, pirimicarb molecule surface-imprinted material MIP-PSSS/SiO₂ was obtained. Propoxur, which is another pesticide and its chemical structure is similar to that of pirimicarb to a certain degree, was used as a contrasting substance, and both static and dynamic methods were adopted to study the molecular recognition character and the binding property of MIP-PSSS/SiO₂ for pirimicarb molecule. The experiment results show that MIP-PSSS/SiO₂ have specific recognition selectivity and excellent binding affinity for pirimicarb molecules, and its selectivity coefficients for pirimicarb molecules with respect of propoxur molecules is 9.373, displaying high molecular recognition selectivity and excellent combination ability for pirimicarb.

Keywords Surface molecular imprinting, Surface-initiated graft-polymerization, Sodium *p*-styrenesulfonate, Pirimicarb, Molecular recognition