

2, 4 - 二氯苯氧乙酸磁性印迹聚合物的制备与吸附性能*

徐莉¹, 徐小艳², 许志锋³, 黄健文¹

(1. 华南农业大学材料与能源学院, 广东 广州 510642;

2. 华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642;

3. 衡阳师范学院化学与材料科学系, 湖南 衡阳 421008)

摘要: 以2, 4-二氯苯氧乙酸(2, 4-D)为模板分子, 甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, Fe_3O_4 为磁性载体, 采用乳液聚合方法制备了相应的磁性分子印迹聚合物(Mag-MIPs)。采用透射电镜(TEM)、热重分析(TG)等对Mag-MIPs进行了一系列表征。吸附实验表明该磁性印迹聚合物对2, 4-D的吸附能力明显强于非印迹聚合物。采用Mag-MIPs为固相萃取材料, 结合高效液相色谱分析, 对质量浓度约为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 模拟水样中的2, 4-D进行了分析检测, 样品回收率范围为91.7%~110.4%, 相对平均偏差为7.38% ($n=3$)。

关键词: 2, 4-二氯苯氧乙酸; 磁性分子印迹聚合物; 表征; 固相萃取

中图分类号: O633 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2015)05-0072-05

Synthesis and Adsorption Property of Magnetic Molecularly Imprinted Polymers for Analysis of 2, 4 - Dichlorophenoxyacetic Acid

XU Li¹, XU Xiaoyan², XU Zhifeng³, HUANG Jianwen¹

(1. College of Material and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

3. Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China)

Abstract: In this work, the magnetic molecularly imprinted polymers (Mag-MIPs) based on Fe_3O_4 magnetite were prepared using 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) as a template molecule. The morphological and magnetic characteristics of the Mag-MIPs were characterized by transmission electron microscopy (TEM), fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), and vibrating sample magnetometry (VSM). The specific adsorption property was studied using binding experiment. The result showed that Mag-MIPs had higher recognition for the template than the non-imprinted polymers (Mag-NIPs). Moreover, the specific recognition of Mag-MIPs was further investigated using solid phase extraction (SPE) coupled high performance liquid chromatography (HPLC) analysis of the simulation water samples. The maximum recoveries of spiked sample were in range of 91.7%~110.4% with RSD 7.38 ($n=3$). These results indicate that mag-MIPs has potential application in separation and analysis of biological and environmental sample.

Key words: 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid; magnetite molecularly imprinted polymers; characterization; solid phase extraction

* 收稿日期: 2015-04-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21472038)

作者简介: 徐莉(1972年生), 女; 研究方向: 有机高分子的合成与应用; E-mail: xllinda@scau.edu.cn

分子印迹是一种制备对特定的模板分子具有专一识别性能聚合物的技术, 分子印迹聚合物 (molecularly imprinted polymer, MIP) 有可预见的选择性和高度的稳定性, 主要应用于色谱分离、固相萃取剂、生物传感器、催化等方面^[1-9]。

磁性分子印迹聚合物具有磁性纳米粒子的磁学性能以及 MIP 的良好分子识别性能, 可以在外加磁场作用下实现简单分离, 使 MIP 的应用领域得到进一步拓展^[10-12]。

本文以一种广泛使用的阔叶杂草除草剂 2, 4-二氯苯氧乙酸 (2, 4-D) 为模板分子, 以 Fe_3O_4 为磁性粒子, 采用油酸包覆的方法, 在 Fe_3O_4 表面涂上分子印迹聚合物层, 从而制得对 2, 4-D 具有特异性识别的磁性分子印记聚合物。通过热重分析仪以及透射电镜对 Mag-MIPs 进行了表征, 采用紫外分光光度法测定了磁性印迹聚合物对模板分子的吸附性能。以 Mag-MIPs 为固相萃取材料, 对模拟水样中的 2, 4-D 进行了分析检测。

1 实验药品

2, 4-二氯苯氧乙酸 (2, 4-D), 天津市大茂化学试剂厂; 二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA)、油酸, 天津大茂试剂厂; MAA, 上海凌峰试剂公司; β -CD, 上海博奥生物技术有限公司; 偶氮二异丁腈 (AIBN), 天津市福晨化学试剂厂; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 国药集团化学试剂有限公司; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 广州化学试剂厂; 其它试剂均为分析纯。

2 实验方法

2.1 磁性分子印迹聚合物的制备

Fe_3O_4 纳米粒子采用共沉淀法制备^[10], 磁性分子印迹聚合物的制备参考文献 [11] 的方法。将 58.5 mg 2, 4-D 溶解于 15 mL 二甲基亚砷中, 加入 0.68 mL MAA, 超声搅拌 30 min。另取一烧杯加入 1.1 g Fe_3O_4 、1 mL 油酸和 3.4 mL EGDMA, 超声搅拌 30 min。再将搅拌后的 2, 4-D 溶液加入其中, 超声搅拌 30 min, 得到预聚合溶液。

将上述预聚合溶液倒入 250 mL 三颈烧瓶中, 加入溶有 0.2 g PVP 的 75 mL DMSO/ H_2O 溶液 ($V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 9:1$) 以及 0.1 g AIBN, 60 °C 水浴恒温搅拌下反应 24 h。用磁铁分离出反应产物, 并用甲醇洗涤至无油状液滴, 置于 60 °C 真空干燥箱中真空过夜, 得黑色粉末状固体。加入甲醇/乙酸溶液 ($V(\text{甲醇}) : V(\text{乙酸}) = 9:1$) 洗脱至紫外检测无模板分子, 得到相应的模板聚合物 (magnetic imprinted polymers, Mag-MIPs)。不加入模板分子 2, 4-D, 其它步骤与前述步骤相同, 制得相应的空白聚合物 (magnetic non-imprinted polymers, Mag-NIPs), 其制备示意图见图 1。

2.2 分子印迹聚合物的表征

采用日本电子公司的 TEM-1200EX 透射电镜观察样品形态, 日本岛津 Shimadzu UV-2800 紫外分析仪测定样品对模板分子的吸附性能, 日本岛津 Shimadzu DTG-60 热重分析仪对样品进行热失重分析。

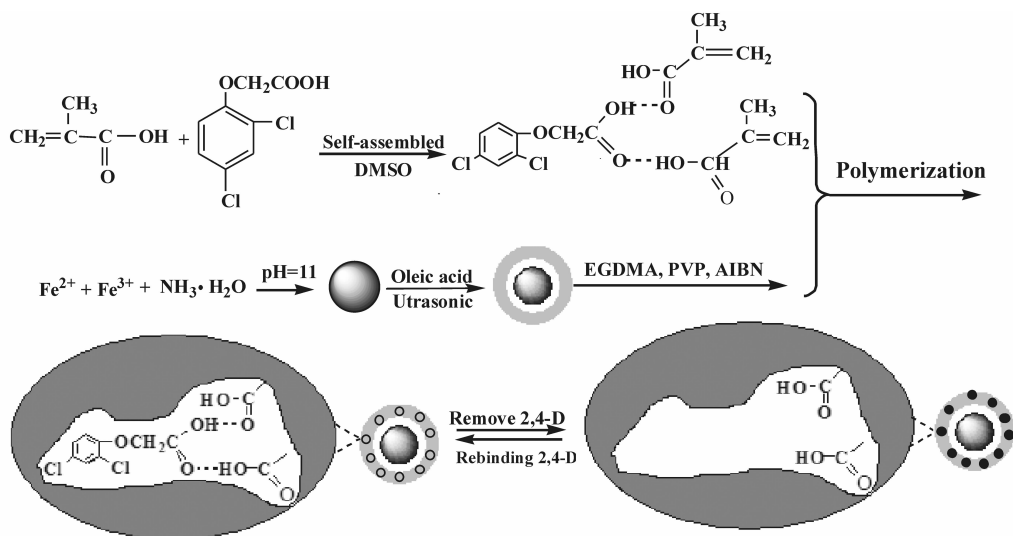


图 1 磁性分子印迹聚合物的制备示意图

Fig. 1 Schematic representation of polymerization of 2, 4-D Mag-MIPs

2.3 Mag-MIPs 对模板分子的固相萃取性能研究

2.3.1 磁性分子印迹聚合物的吸附性能 分别准确称取 Mag-MIPs 和 Mag-NIPs 各 10 mg, 分别置于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 质量浓度为 50 ~ 400 mg/L 的 2, 4-D 甲醇溶液, 25 °C 恒温震荡 24 h。取出样品, 磁铁分离出上层清液, 用紫外光谱测定其在 284 nm 处吸光度值 A , 计算其吸附量。

2.3.2 Mag-MIPs 对 2, 4-D 的固相萃取性能 在宁荫湖 (华南农业大学校内) 取一定量的湖水, 进行抽滤处理后, 置于 4 °C 的冰箱中保存。加入一定量的 2, 4-D, 配得质量浓度为 50 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的模拟水样。称取一系列 50 mg Mag-MIPs 置于锥形瓶中, 分别加入 250 mL 的模拟水样, 震荡 2 h 后, 用磁铁吸附 Mag-MIPs, 除去溶剂, 加入 2 mL 甲醇洗涤 2 次, 震荡 30 min, 除去溶剂。加入 3 mL 甲醇/乙酸 ($V(\text{甲醇}):V(\text{乙酸})=9:1$) 溶液洗脱 2 次, 收集洗脱液。使用旋转蒸发仪将溶剂蒸除后加入 3 mL 甲醇溶解。采用高效液相色谱检测甲醇溶液中 2, 4-D 的含量。色谱条件: 色谱柱为 Hypersil ODS (250 mm \times 4 mm, 5 μm); 流动相为甲醇/磷酸溶液 ($V(\text{甲醇}):V(\varphi=0.1\% \text{磷酸})=35:65$); 流速为 1 mL/min; 检测波长为 282 nm; 进样量为 20 μL 。

3 结果与讨论

3.1 磁性分子印迹聚合物的表征

对 Fe_3O_4 和 Mag-MIPs (图 2) 进行了透射电镜表征, 从透射电镜图可知, Mag-MIPs 粒子基本呈现有规则的球形, 粒径约在 10 nm 左右。由图可知, Fe_3O_4 粒子聚集现象明显, 而 Mag-MIPs 的聚集程度明显下降。可能是由于乳液聚合过程中 PVP 起到了明显的分散作用。

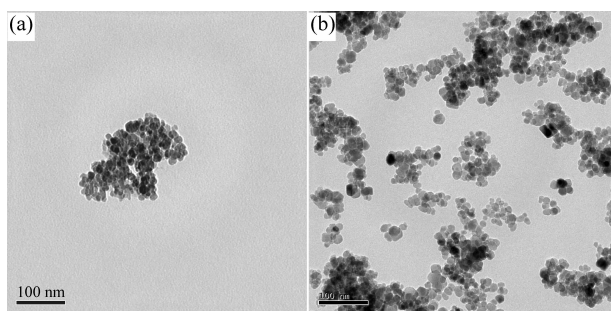


图 2 Fe_3O_4 (a), Mag-MIP (b) 的透射电镜图
Fig. 2 TEM images of Fe_3O_4 (a), Mag-MIPs (b)

采用热重分析仪在氮气保护下对 Fe_3O_4 和

Mag-MIPs 进行热失重分析, 以研究分子印迹聚合物在磁性粒子上的附着情况。结果如图 3 所示, Fe_3O_4 在 700 °C 内失重为 4.32%, Mag-MIPs 的失重主要发生在 260 ~ 470 °C, 失重率 40.1%, 其原因主要是分子印迹聚合物的分解造成。与 Fe_3O_4 的失重比较, Mag-MIPs 的失重明显, 表明约有 40% 的 MIPs 包覆在 Fe_3O_4 表面。

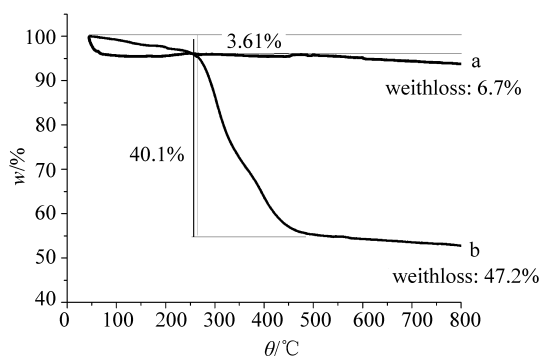


图 3 Fe_3O_4 (a) and Mag-MIPs (b) 的热失重曲线图
Fig. 3 TG curves of Fe_3O_4 (a) and Mag-MIPs (b)

采用振动样品磁强计对磁性印迹聚合物的磁学性能进行了表征, 图 4 为 Mag-MIPs 的磁滞回线示意图, 由图可知, Mag-MIPs 的饱和磁化强度为 14.79 emu/g, 说明 Mag-MIPs 具有磁分离特性, 可以利用磁铁对 Mag-MIPs 进行分离, 从而使操作更为简便。三幅插入照片分别表示 Mag-MIPs 在溶液中的静置状态 (1)、分散状态 (2)、被磁铁吸附后的状态 (3)。

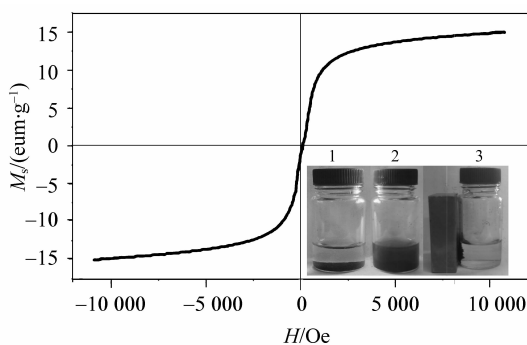


图 4 Mag-MIPs 在 25 °C 时的磁滞回线
Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of Mag-MIPs at 25 °C

3.2 结合实验

利用紫外可见分光光度计测定吸附后的吸光度 A , 计算得出吸附平衡质量浓度 ρ_t (mg/L)。设样品的起始质量浓度为 ρ_0 (mg/L), 样品溶液体积为

V (L), Mag-MIPs 或 Mag-NIPs 用量为 m (g)。按如下公式计算吸附量 Q_t (mg/g), 并以 ρ_0 为横坐标, 以 Q_t 为纵坐标作图可得等温吸附曲线^[13-14], 如图 5 所示。

$$Q_t = (\rho_0 - \rho_t)V/m$$

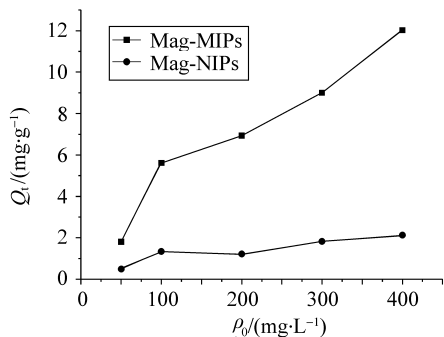


图 5 Mag-MIPs 的等温吸附曲线

Fig. 5 Binding isotherm curves of Mag-MIPs and Mag-NIPs

吸附结果如图 5 所示, 在一定质量浓度范围内, Mag-MIPs 对底物的吸附量随底物质量浓度增大而增大, 由图中可知 Mag-MIPs 吸附量在一定质量浓度下始终大于 Mag-NIPs 的吸附量, 说明 Mag-MIPs 对印迹分子具有特异性吸附能力。

3.3 固相萃取的吸附分析

3.3.1 标准曲线测定 在相应的高效液相色谱条件下, 以 2, 4 - D 甲醇溶液浓度 c 为横坐标, 以峰面积 A 为纵坐标, 得出相应的标准曲线方程。 $A = -38.08023 + 7.56971c$, R^2 为 0.99932。

3.3.2 固相萃取分析 采用磁性分子印迹聚合物 Mag-MIPs 作为固相萃取材料, 一方面具有磁性材料在分离回收方面的优势, 本实验在进行固相萃取实验时, 不是采用传统的固相萃取柱, 而是将 Mag-MIPs 置于 250 mL 锥形瓶中, 通过磁铁控制 Mag-MIPs 的分离回收。另一方面由于分子印迹聚合物对模板分子的特异吸附性能, 使得分子印迹的固相萃取条件变得简单。由于氢键作用使得模板分子与 Mag-MIPs 之间具有较强的特异性结合能力, 在去除干扰性杂质和洗脱模板分子时变得容易, 不再需要用大量溶剂进行筛选。结果表明, 采用 2×2.0 mL 的甲醇为洗涤剂, 2×3.0 mL 的甲醇/乙酸 (V (甲醇) : V ($\varphi = 5\%$ 乙酸)) = 9:1 溶液为洗脱剂, 能有效地对 2, 4 - D 进行分离与富集。

实验表明, 不同质量浓度样品在采用 Mag-MIPs 处理后, 2, 4 - D 的峰形明显, 检测变得相对容易。图 6 分别是标准溶液 (a), Mag-MIPs 对 50

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样处理前 (b) 和处理后 (c) 样品的 HPLC 分析图, 以及 Mag-NIPs 对 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 模拟水样进行处理后样品的 HPLC 图谱 (d)。从样品处理前后的谱图可以看出, 所制得的 Mag-MIPs 对湖水有一定的净化作用。以 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 模拟湖水为例, 处理前由于受到基质的干扰, 与标准样品相同保留时间内出现的峰形复杂 (图 b 箭头所示之处), 很难对目标分析物进行分离与分析检测, 用 Mag-MIPs 处理样品后, 由于减少了杂质的干扰, 2, 4 - D 变得更加容易检测, 且峰面积有显著的增加, Mag-MIPs 对目标分析物的富集倍数最高可达到 125 倍。而采用 Mag-NIPs 处理水样或未经任何处理进行直接检测均无法检出。

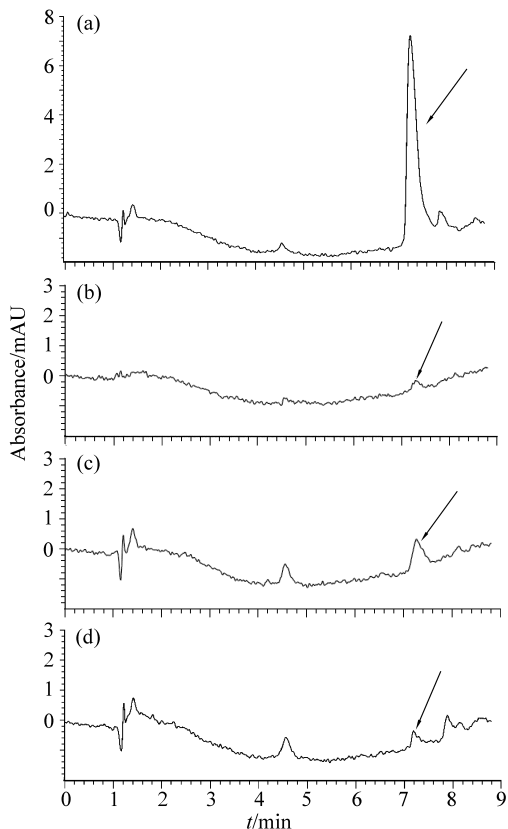


图 6 标准溶液 (a), 含 2, 4 - D $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样 (b) 及分别采用 Mag-MIPs、Mag-NIPs 对水样进行处理后的洗脱溶液 (c, d)

Fig. 6 The chromatogram of standard solution (a), water sample with $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 2, 4 - D (b), elution sample after a clean-up by Mag-MIPs-SPE (c), the water sample after a clean-up by Mag-NIPs-SPE (d).

The arrow indicated the peak of 2, 4 - D

当加标样品质量浓度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的湖水时, 回收率 31.4% ~ 34.1%, 相对平均偏差为

2.78% ($n = 3$)。当加标样品质量浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的湖水时, 回收率 91.7% ~ 110.4%, 相对平均偏差为 7.38% ($n = 3$)。当加标样品质量浓度过大时, 样品中 2, 4-D 的量超过 Mag-MIPs 对模板分子的吸附能力, 也间接表明了 Mag-MIPs 对模板分子有一定的结合容量。

4 结 论

以 2, 4-二氯苯氧乙酸为模板分子, 甲基丙烯酸 (MAA) 为功能单体, 采用油酸包覆的方法制得对 2, 4-二氯苯氧基乙酸具有特异性识别的纳米磁性分子印记聚合物 (Mag-MIPs)。热重分析表明, MIPs 包覆率为 40% 左右; 紫外吸附实验表明 Mag-MIPs 对模板分子具有较好的吸附效果, 且 Mag-MIPs 可用磁铁加以分离。以 Mag-MIPs 为固相萃取材料, 能有效的对模拟水样中的 2, 4-D 进行分离纯化, 表明 Mag-MIPs 在样品的分离与分析检测方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] LIU J, DENG Q, YANG K, et al. Macroporous molecularly imprinted monolithic polymer columns for protein recognition by liquid chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2010, 33: 2757-2761.
- [2] BAGGIANI C, GIRAUDI G, TROTTA F, et al. Chromatographic characterization of a molecular imprinted polymer binding cortisol [J]. *Talanta*, 2000, 51: 71-75.
- [3] ZHU Q H, HE J F, FENG J Y. Optimization of the process parameters of synthesis of vinblastine imprinted polymer [J]. *Euro Poly J*, 2007, 43: 4043-4051.
- [4] TAMAYO F G, TURIEL E, MART'IN-ESTEBAN A. Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: Recent developments and future trends [J]. *J Chromatogr: A*, 2007, 1152: 32-40.
- [5] CHEN Y, FENG T, LI G K, et al. Molecularly imprinted polymer as a novel solid-phase microextraction coating for the selective enrichment of trace imidazolinones in rice, peanut, and soil [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38: 301-308.
- [6] LI J P, LI Y P, ZHANG Y, et al. Highly sensitive molecularly imprinted electrochemical sensor based on the double amplification by an inorganic Prussian blue catalytic polymer and the enzymatic effect of glucose oxidase [J]. *Anal Chem*, 2012, 84: 1888-1893.
- [7] LIU P, ZHANG X H, XU W, et al. Electrochemical sensor based on a carbon nanotube-modified imprinted sol-gel for selective and sensitive determination of β_2 -agonists [J]. *Sensor Actuat: B*, 2012, 163: 84-89.
- [8] TONG K, XIAO S, LI S, et al. Molecular recognition and catalysis by molecularly imprinted polymer catalysts: thermodynamic and kinetic surveys on the specific behaviors [J]. *J Inorg Organomet P*, 2008, 18: 426-433.
- [9] WULFF G. Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers [J]. *Chem Rev*, 2002, 102: 1-27.
- [10] ZHANG X P, CHEN L G, XU Y, et al. Determination of β -lactam antibiotics in milk based on magnetic molecularly imprinted polymer extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr: B*, 2010, 878: 3421-3426.
- [11] GUO W L, HU W, PAN J M, et al. Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite/ Fe_3O_4 composites [J]. *J Chem Engin*, 2011, 171: 603-611.
- [12] LUO X B, ZHAN Y C, HUANG Y N, et al. Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 187: 274-282.
- [13] ZHANG Z H, YANG X, ZHANG H B, et al. Novel molecularly imprinted polymers based on multi-walled carbon nanotubes with binary functional monomer for the solid-phase extraction of erythromycin from chicken muscle [J]. *J Chromatogr: B*, 2011, 879: 1617-1624.
- [14] XU Z F, WEN G, KUANG D Z, et al. Selective separation of deltamethrin by molecularly imprinted polymers using a β -cyclodextrin derivative as the functional monomer [J]. *J Environ Sci Heal: B*, 2013, 48: 336-343.