

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.12.2016040803

左海根, 林玉锁, 应蓉蓉, 等. 邻苯二甲酸二甲酯分子印迹聚合物修饰 TiO_2 纳米线的制备及环境监测应用[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2511-2520.

ZUO Haigen, LIN Yusuo, YING Rongrong, et al. Synthesis of molecularly imprinted polymer(MIP) on surface of TiO_2 nanowire and assesment of its application in environment monitoring [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2511-2520.

邻苯二甲酸二甲酯分子印迹聚合物修饰 TiO_2 纳米线的制备及环境监测应用*

左海根^{1,2,3} 林玉锁^{1,2} 应蓉蓉^{1,2} 冯艳红^{1,2**} 祝建新³

(1. 环境保护部南京环境科学研究所, 南京, 210042; 2. 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 南京, 210042;
3. 江西出入境检验检疫局, 南昌, 330002)

摘 要 本文以 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)修饰的 TiO_2 纳米线为载体, 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为模板分子, 甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TRIM)为交联剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 乙腈-甲苯(3:1, V/V)为溶剂, 采用沉淀聚合的方式制备 DMP 表面分子印迹材料. 紫外光谱法、核磁共振和分子模拟表明 MAA 与 DMP 通过氢键以 2:1 结合. 采用红外光谱仪、透射电子显微镜、热重分析仪、粒度分析仪表征了材料的特性, 采用聚合物吸附热力学、吸附动力学和吸附特异性表征了材料的吸附性能. 该材料制备成固相萃取柱后能应用于环境土壤中 DMP 的测定.

关键词 邻苯二甲酸二甲酯, 表面分子印迹聚合物, TiO_2 纳米线, 土壤.

Synthesis of molecularly imprinted polymer(MIP) on surface of TiO_2 nanowire and assesment of its application in environment monitoring

ZUO Haigen^{1,2,3} LIN Yusuo^{1,2} YING Rongrong^{1,2} FENG Yanhong^{1,2**} ZHU Jianxin³

(1. Nanjing Institute of Environmental Science, State Environmental Protection Administration, Nanjing, 210042, China;

2. Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control, State Environmental Protection

Administration, Nanjing, 210042, China; 3. Jiangxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanchang, 330002, China)

Abstract: In this paper, a novel surface molecularly imprinted polymer(MIP) was prepared using γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(KH570) modified TiO_2 nanowire as supporter, dimethyl phthalate(DMP) as template, methacrylic acid(MAA) as functional monomer, trimethylolpropane trimethacrylate(TRIM) as crosslinker, azodiisobutyronitrile(AIBN) as initiator, and acetonitrile-toluene(3:1, V/V) as porogen. Ultraviolet spectrometry(UV), nuclear magnetic resonance(NMR) and molecular simulation revealed that MAA binds to DMP through hydrogen bonds with a ratio of 2:1. The properties of MIP were characterized by infrared spectrometry(IR), transmission electron microscope(TEM), particle size analyzer and thermogravimetric analyzer(TG). The MIP was

2016 年 4 月 8 日收稿(Received: April 8, 2016).

* 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室课题, 江西省自然科学基金(20142BAB213028), 江苏省自然科学基金(BK20130104)和环境保护部南京环境科学研究所中央级公益性科研院所基本科研业务专项资助.

Supported by the Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control of State Environmental Protection Administration, Natural Science Foundation of Jiangxi(20142BAB213028), Natural Science Foundation of Jiangsu(BK20130104) and Central Public Welfare Scientific Research Institute of Basic Scientific Research Business Special of Nanjing Institute of Environmental Science.

** 通讯联系人, Tel: 025-85287276, E-mail: genzh@163.com, fyh@nies.org

Corresponding author, Tel: 025-85287276, E-mail: genzh@163.com, fyh@nies.org

packed into SPE cartridge and applied in the determination of DMP residues in soil.

Keywords: dimethyl phthalate, surface molecularly imprinted polymer, TiO_2 nanowire, soil.

分子印迹技术(Molecular imprinting technique, MIT)以模板分子为导向,设计和合成对某一种或一类分析物具有特异性识别能力的交联聚合物^[1].表面分子印迹材料将几乎所有结合位点分布在具有良好可接近性的表面上,克服了传统分子印迹聚合物结合位点不均、可接近性差、识别速度慢等缺点,目前广泛应用于环境保护^[2-3]、食品安全^[4-5]、药物卫生^[6-7]等领域.二氧化钛(TiO_2)因价格低廉、毒性小、具有良好的光学性质和光催化性能而得到广泛应用^[8]. TiO_2 纳米颗粒因具有比表面积大的特点适合于制备表面分子印迹材料^[9-11], TiO_2 纳米线作为一种新型的纳米材料,因其独特的光学、电学等特性,广泛应用于光催化剂、光电电池等领域^[12-13],而对于 TiO_2 纳米线在分子印迹领域的应用还未见相应的文献报道,以 TiO_2 纳米线作为印迹聚合物的“核”制备表面分子印迹聚合物,结合了分子印迹聚合物的特异性吸附和 TiO_2 纳米线光催化活性高,在环境中有机污染物的光降解方面将有很大的应用前景.

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)是一种重要的增塑剂,用于增加塑料制品的延展性、弹性和柔软性.随着塑料工业的发展,DMP已成为一种全球普遍的污染物.由于DMP具有雌激素作用,被列入内分泌干扰物(EDCs),甚至对人具有致癌、致畸或致突变效应,日益受到人们关注.当前分子印迹技术应用于邻苯二甲酸酯类化合物残留量检测有一定的报道^[14-16],但应用主要集中于传统的分子印迹材料制备技术,而采用 TiO_2 纳米线作为载体制备表面分子印迹材料未见相关的文献报道^[17-18].

本文以 TiO_2 纳米线为载体,采用沉淀聚合方式制备邻苯二甲酸二甲酯表面分子印迹材料,并应用于土壤样品中邻苯二甲酸二甲酯残留量的测定.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 设备与材料

1.1.1 标准物质和试剂

TiO_2 纳米线(化学纯,直径约100 nm,长度约5 μm),美国Novarials公司;甲基丙烯酸(MAA,化学纯)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570,化学纯,95%)和邻苯二甲酸二甲酯(DMP,化学纯,95%),国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、冰乙酸和甲苯(均为分析纯),国药集团化学试剂有限公司;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TRIM,化学纯),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯),天津市光复精细化工研究所;甲醇和乙腈(均为色谱纯),德国Merk公司.

1.1.2 实验仪器

BT125D天平(德国赛多利斯公司);N-EVAP-24氮吹仪(美国Organomation Associates Inc);Nicolet 380红外光谱仪(美国热电公司);TU-1901紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);透射电子显微镜(JEOL-2100);日本电子株式会社(Jeol公司);Pyris Diamond同步热分析仪(美国PE公司);Mastersizer-micro颗粒度分析仪(英国Malvern仪器公司);HPLC1260液相色谱仪(美国安捷伦公司);TSQ8000气相色谱串联质谱联用仪(美国ThermoFisher公司).

1.2 分子印迹聚合物的合成

1.2.1 TiO_2 纳米线表面修饰

称取10 g TiO_2 纳米线于250 mL平底烧瓶中,加入150 mL DMF,5 mL KH570于70 $^{\circ}\text{C}$ 下磁力搅拌24 h,离心后去除上清液,下层 TiO_2 纳米线层分别用30 mL DMF,30 mL 甲醇、30 mL 水、30 mL 甲醇重复洗涤,70 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后,得到表面硅烷化的 TiO_2 纳米线.

1.2.2 分子印迹聚合物制备

称取1 mmol DMP于250 mL具塞平底烧瓶中,加入6 mmol MAA,100 mL 乙腈-甲苯(3:1, V/V),混匀后置于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中静置过夜.恢复至室温后加入1 g 表面硅烷化的 TiO_2 纳米线、10 mmol TRIM和120 mg AIBN,不间断通入氮气5 min后,盖上瓶盖密封,在70 $^{\circ}\text{C}$ 下磁力搅拌反应12 h.倒入垫有二层滤纸的布氏漏斗中抽滤,用20 mL 乙腈洗涤具塞平底烧瓶,将洗涤后的液体倒于滤纸上,重复3次;再依次

用 30 mL 甲醇-乙酸(9:1, V/V)洗涤 3 次, 30 mL 蒸馏水洗涤 3 次, 20 mL 甲醇洗涤 2 次, 将聚合物转移到蒸发皿中, 于 60 °C 恒温烘干. 装入滤纸筒中置于索氏提取器, 用甲醇-乙酸(9:1, V/V) 混合液反复洗涤 24 h 以除去模板分子, 取出后倒入垫有二层滤纸的布氏漏斗中, 用水洗至中性后再用 40 mL 甲醇洗涤 3 次, 60 °C 恒温烘干后得到分子印迹聚合物(MIP), 干燥器中保存备用.

非印迹聚合物(NIP)除不加模板分子外其它制备方法同 MIP 一致.

1.3 识别机理研究

紫外光谱法确定模板分子和功能单体识别位点数. 在 0.1 mmol·L⁻¹ DMP 的甲醇中加入不同浓度的 MAA, 测定 DMP 及混合溶液的紫外吸收光谱, 根据 DMP 混合前后吸光度差值确定预聚液中模板分子和功能单体的识别位点数.

核磁共振谱仪(¹H NMR)确定模板分子和功能单体结合位置. 以氘代三氯甲烷为溶剂, 分别配制成约 5 g·L⁻¹的 MAA 溶液、DMP 溶液及 MAA-DMP 混合溶液, 超声溶解 5 min, 4 °C 冰箱中静置过夜, 核磁共振谱仪测定, 采集化学位移值(δ)范围为-1—14 ppm.

分子模拟预测模板分子和功能单体识别机理. 采用分子模拟软件 Hyperchem 7.5 对模板分子和功能单体进行分子模拟, 采用分子力学方法和 PM3 半经验量化方法计算模板分子及功能单体的最低能量、最低能量构象及电荷分布. 采用 Amber MM 方法和 PM3 方法优化得到模板分子-功能单体复合物的最低能量及其构象, 根据公式 $\Delta E = E(\text{模板分子-功能单体复合物}) - E(\text{模板分子}) - E(\text{功能单体})$ 计算相互作用结合能, 由最低相互作用结合能确定模板分子与功能单体的识别位点.

1.4 材料表征

为了表征材料的吸附性能, 采用液相色谱仪测定溶液中 DMP 的含量. 仪器测定条件: 色谱柱为 Eclipse XDB-C18 4.6 mm×250 mm, 5 μ m; 流动相为甲醇-水(50:50, V/V); 流速 1.0 mL·min⁻¹; 进样体积 10 μ L; 检测波长 230 nm; 柱温 30 °C; 运行时间为 10 min.

1.4.1 吸附动力学评价

分别称取 40 mg MIP 和 NIP 于 50 mL 塑料离心管中, 加入 2.0 g·L⁻¹ DMP 溶液 0.1 mL, 配制成甲醇-水(60:40, V/V) 10 mL 溶液, 涡旋混匀后, 置于 20 °C 水浴中振荡, 在不同的时间吸取上清液, 过有机相滤膜后液相色谱仪测定.

1.4.2 吸附热力学

分别称取 20 mg MIP 和 NIP 于不同浓度 DMP 的 5 mL 甲醇-水(60:40, V/V) 溶液中, 20 °C 水浴中振荡 24 h, 上清液过有机相滤膜后, 液相色谱仪测定.

1.4.3 吸附特异性

分别称取 20 mg MIP 和 NIP 各 3 份, 分别加入 20 mg·L⁻¹的邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP) 甲醇-水(60:40, V/V) 溶液 4 mL, 振荡 48 h. 上清液过有机相滤膜后液相色谱仪测定.

1.5 分子印迹固相萃取柱制备

称取 300 mg 分子印迹聚合物采用丙酮悬浮法除去微小颗粒后, 均匀填入 6 mL 空聚丙烯固相萃取小柱内(底部已垫有 20 μ m 聚乙烯筛板), 上方用另一筛板压实, 依次用 4 mL 水和 4 mL 甲醇洗涤, 抽干后保存于干燥器中, 得到分子印迹固相萃取柱.

1.6 土壤样品测定

本研究对全国具有代表性的土壤样品进行采集, 土壤样品采集后, 置于通风处风干, 磨碎, 过 80 目筛. 称取 5.0 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 正己烷-丙酮(1:1, V/V), 涡旋混匀 1 min, 超声提取 30 min, 离心 5 min 后取上清液于另一离心管中. 下层残渣再用 20 mL 正己烷-丙酮(1:1, V/V) 重复提取 2 次, 合并提取液, 氮吹干后, 用 1 mL 甲醇涡旋溶解后加水至 5 mL, 得到待净化样液.

将自制的 MIP-SPE 柱依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 水活化后, 加入待净化样液, 用 8 mL 甲醇-水(3:7, V/V) 淋洗, 抽干, 弃去淋洗液. 加入 10 mL 甲醇-乙酸(9:1, V/V) 洗脱, 收集洗脱液, 氮吹干后, 用 1 mL 正己烷溶解, 采用气相色谱串联质谱联用仪测定.

仪器测定条件为: 进样口温度 250 °C; 采用无分流进样, 进样量 1 μ L; 色谱柱 TG-5MS; 30 m×

0.25 mm, 0.25 μm ; 柱温 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 后保持 5 min; 载气为高纯氮气(纯度不小于 99.999%), 载气流速: 1.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 质谱电离方式: EI 源; 碰撞气: 氩气(纯度不小于 99.999%); 传输线温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 检测方式: 选择反应监测(SRM 方式), 离子对为 163.1/92.1 (定量), 163.1/135.1 (定性), 163.1/77.1 (定性), 其对应的碰撞能分别为 26、10、20 eV.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 分子识别机理

2.1.1 紫外光谱分析及作用位点数确定

由于 DMP 分子中存在羰基和苯环结构, 而且羰基与苯环形成共轭, 因而在紫外光谱上的 220 nm 和 280 nm 处出现吸收峰. DMP 与不同浓度的 MAA 作用后的紫外吸收谱图(图 1)可以看出, (1) 紫外吸收峰出现差异的地方主要集中于 220 nm 附近的短波区, 在 280 nm 处的吸收无明显变化; (2) 随着单体浓度的增加, 最大吸收峰的波长增大, 出现红移现象. 这说明模板分子与功能单体之间形成了氢键. 根据公式 $\frac{\Delta A}{b_0^n} = -K\Delta A + K\Delta\epsilon_c a_0 l$, 以 $\frac{\Delta A}{b_0^n}$ 为 Y 轴, ΔA 为 X 轴作图, 分别取不同的 n 值($n=1, 2, 3, 4$) 进行线性拟合, 根据线性拟合的相关性可确定模板分子与功能单体的结合位点数^[19]. 结果表明当 $n=2$ 时, 拟合曲线的线性相关性最佳, 说明预聚合液中 1 分子模板分子与 2 分子功能单体结合.

2.1.2 核磁共振研究

核磁共振(^1H NMR)是表征预聚液中模板分子与功能单体之间是否形成氢键的重要方式之一, 分别测定 DMP、MAA 及其混合物在氘代三氯甲烷(CDCl_3)溶液中的化学位移值以确定氢键的作用位点. 本文得到 DMP、MAA 及其混合溶液的核磁共振谱见图 2.

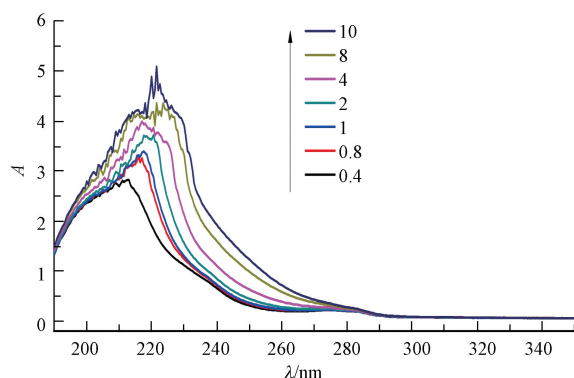


图 1 不同浓度功能单体与 DMP 复合物紫外吸收谱图

Fig.1 UV absorption spectra of DMP with different concentrations of functional monomer

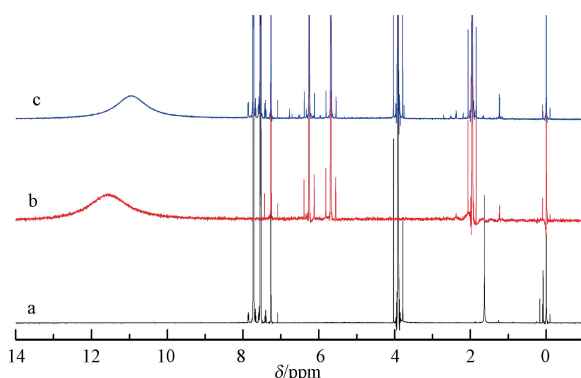


图 2 DMP(a)、MAA(b)和复合物 MAA-DMP(c)的 ^1H NMR 谱图

Fig.2 ^1H NMR spectra of DMP(a), MAA(b) and MAA-DMP(c)

从图 2c 可以看出, MAA 分子中羧基中氢原子位移由 11.558 ppm 向高场移到 10.934 ppm, 而且峰形变得更加尖锐, 这是形成氢键的特征. MAA 与 DMP 中其它氢原子的化学位移未发生变化, 可以预测甲基丙烯酸羧基氢原子与 DMP 分子中羰基氧原子之间形成氢键作用.

2.1.3 预聚液中模板分子与功能单体计算机模拟

选用 Hyperchem 软件, 先采用分子力学(MM), 再结合 PM3 半经验法优化分子最低能量构象, 由于 PM3 算法中考虑了氢键作用, 适合分子识别的相互作用研究, 大大提高了识别性能, 根据相互作用结合能确定最佳的识别位点. 本文计算了模板分子与功能单体以不同比例结合时的结合能, 结果见表 1.

从表 1 可以看出, DMP 与 MAA 在预聚液中形成复合物后能量降低, 说明它们易形成稳定的复合物. 由于 DMP 与 MAA 以 1:2 结合形成复合物时能量降低更多, 这说明 DMP 与 MAA 以 1:2 结合时更加稳定, 它是预聚液中模板分子-功能单体复合物的主要存在形式. 计算的复合物结合模型见图 3, 这与“2.1.1”和“2.1.2”节的结论相符.

表 1 DMP、MAA 及其复合物的结合能

Table 1 Calculated energies of monomer, template and its complexes

序号 No.	化合物 Compounds	能量 Energy/(kcal·mol ⁻¹)	结合能 Binding energy/(kcal·mol ⁻¹)
1	MAA	-1197.826	—
2	DMP	-2599.159	—
3	DMP-MAA (1 : 1)	-3803.236	-6.251
4	DMP-MAA (1 : 2)	-5010.546	-15.735

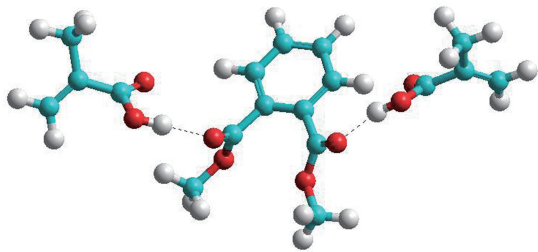


图 3 复合物最低能量构象模型(其中黑色虚线代表氢键,白色、青色、红色球分别代表氢原子、碳原子、氧原子)

Fig.3 Molecular model of monomer-template complex in minimum energy conformation(the present of hydrogen bond is indicated by dashed black line. The white, cyan, red balls represent hydrogen, carbon, oxygen atoms)

2.2 分子印迹聚合物的制备

TiO₂ 纳米线经 KH570 改性后,表面形成了大量的双键,有利于在表面生成分子印迹层.在乙腈-甲苯 (3:1, V/V) 的溶剂中,DMP 和 MAA 通过氢键相互作用后,加入交联剂 TRIM,引发剂 AIBN,在 70 ℃ 下通过沉淀聚合方式制备 DMP 表面分子印迹材料.DMP 分子被包裹在分子印迹层的交联网络中,洗去模板分子后形成了 DMP 表面分子印迹材料,其制备过程示意图见图 4.

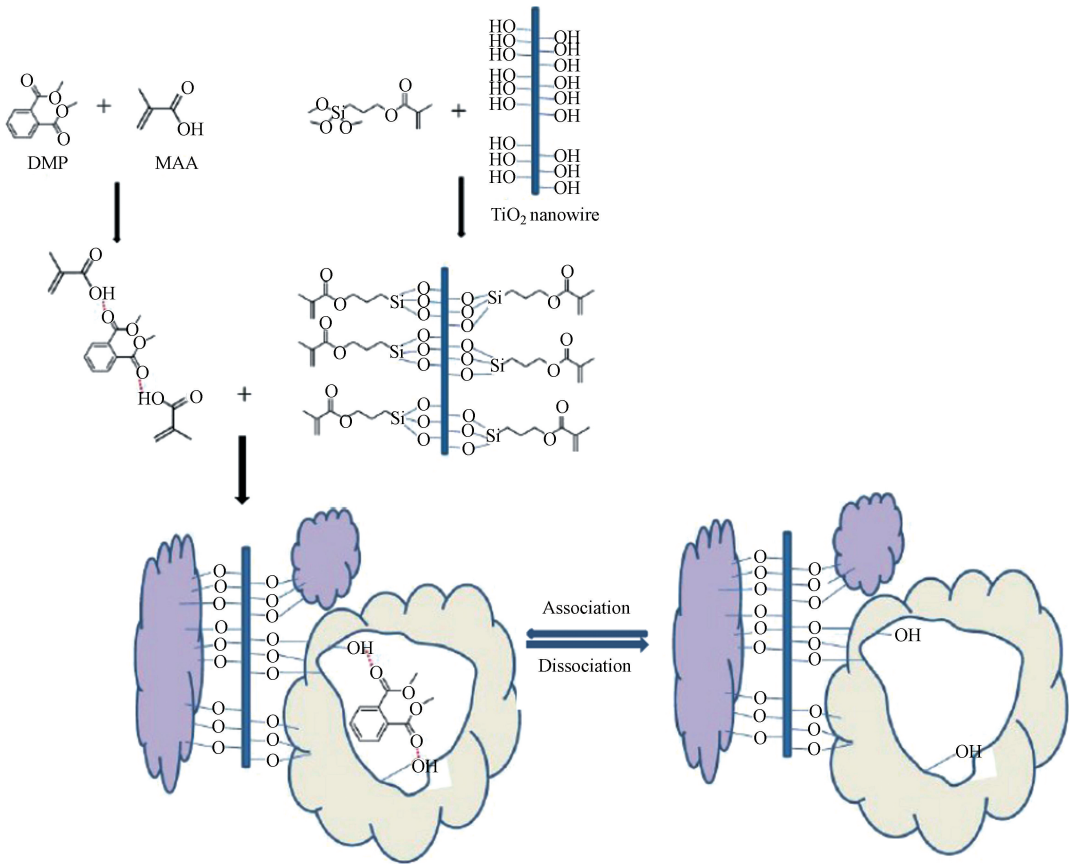


图 4 分子印迹聚合物制备过程

Fig.4 Schematic of the preparation of MIP

2.3 印迹材料的表征

2.3.1 透射电镜表征材料结构

表面分子印迹聚合物的结构对吸附性能有较大的影响,本文通过透射电镜分别对 TiO₂ 纳米线、MIP 和 NIP 内部结构进行表征,结果见图 5.从图 5a 看出,TiO₂ 纳米线为质地比较均匀的线性结构,未出现管状或分枝状结构,从图 5b 可以看出,MIP 为质地均匀的 TiO₂ 纳米线外表面成功包裹了分子印迹层,它增强了材料对 DMP 的特异性吸附性能.

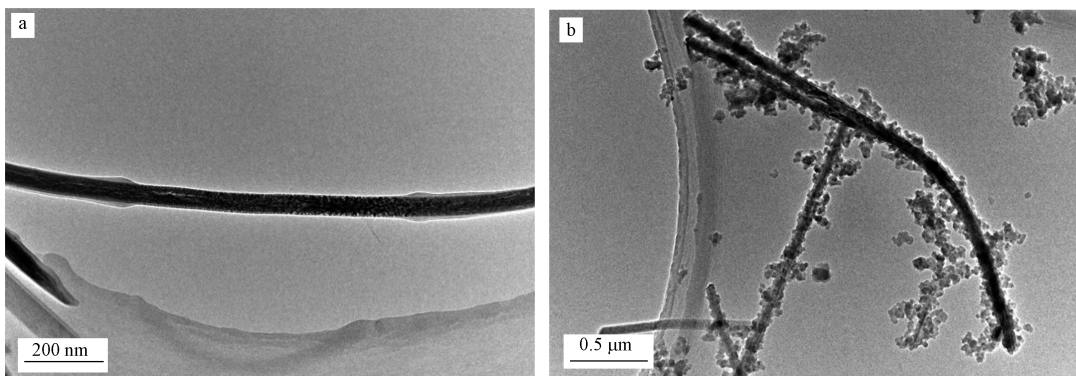


图 5 TiO₂ 纳米线(a)和 MIP(b)的 TEM 图
Fig.5 TEM images of TiO₂ nnaowire(a) and MIP(b)

2.3.2 热重分析

热重分析是测定材料热稳定性和材料成分的重要手段.TiO₂ 纳米线、MIP 和 NIP 的热重曲线见图 6.

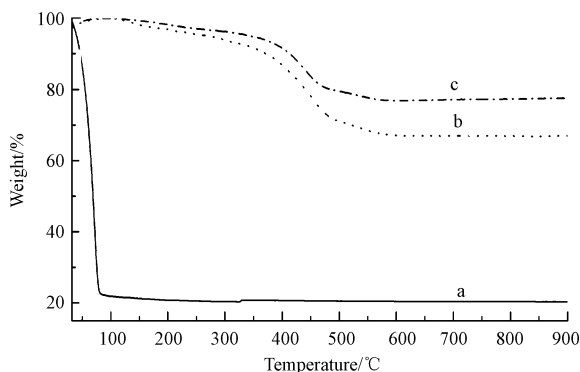


图 6 TiO₂ 纳米线(a), MIP(b)和 NIP(c)的热失重曲线
Fig.6 TG curves of TiO₂ nnaowire(a), MIP (b) and NIP (c)

从图 6a 可以得出 TiO₂ 纳米线在 35—120 ℃ 之间出现显著的热失重现象,主要是失去 TiO₂ 纳米线表面吸附的大量水分和可能存在的少量挥发性有机物.当温度在 120—900 ℃ 范围内质量没有变化,这说明二氧化钛非常稳定,900 ℃ 下也不会出现热分解.从图 6b 和图 6c 可以得出,MIP 和 NIP 在 35—120 ℃ 出现少量质量损失是由于聚合物中有机溶剂分子解吸和水分蒸发;在 120—600 ℃ 范围内出现较大的质量损失是由于分子印迹层中有机成分分解所致,从而可计算出 MIP 有机成分组成占 32.7%.在 600—900 ℃ 范围质量没有变化,这是由于材料内核的 TiO₂ 纳米线在此温度范围内不会出现热分解,说明 TiO₂ 纳米线表面成功包覆了分子印迹层.由于 MIP 的实际使用温度不高于 120 ℃,因而 MIP 在多次使用过程中不会出现分子印迹层热分解现象.

2.3.3 红外分析

为了表征印迹聚合物的组成,本文采用红外光谱仪分析了 TiO₂ 纳米线、表面修饰后的 TiO₂ 纳米线、MIP 和 NIP 的红外光谱图,见图 7.在图 7a 中可以看出,1636 cm⁻¹ 为二氧化钛中的 Ti—O 振动峰,3448 cm⁻¹ 为 TiO₂ 纳米线表面上羟基伸缩振动峰,这说明 TiO₂ 纳米线表面具有活泼羟基.图 7b 中,689 cm⁻¹ 和 454 cm⁻¹ 为 Si—O 键特征吸收峰,1772 cm⁻¹ 为羰基的伸缩振动峰,但羟基伸缩振动峰响应值明显降低,这表明 KH570 已成功接枝到 TiO₂ 纳米线表面.图 7c 中,1748 cm⁻¹ 为 C=O 伸缩振动峰,2974 cm⁻¹ 为 C—H 基团伸缩振动峰,1630 cm⁻¹ 为 C=C 的伸缩振动峰,128 cm⁻¹、1158 cm⁻¹ 为 C—O—C 的伸缩振动峰,说明 TiO₂ 纳米线表面包裹了分子印迹层,但从 7c 和 7d 可以看出 MIP 和 NIP 的红外谱图差异不明显.

2.3.4 粒径分析

采用粒度分析仪通过激光衍射法在水介质中测定颗粒大小和分布.测定方法为:在烧杯中加入

500 mL超纯水,加入微量样品使遮光度范围在 10%—20%.样品超声分散 2 min 后,用颗粒度分析仪测定颗粒大小、一致性和粒径分布.检测条件:氦氖激光光源,波长为 633 nm,检测采用通用颗粒模式,泵速 3200 r·min⁻¹,超声波端位移 20 μm.测定的粒径分布曲线见图 8.

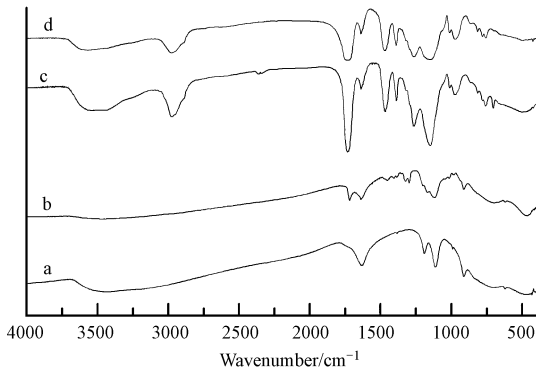


图 7 TiO₂纳米线(a)、KH570 接枝 TiO₂纳米线(b)、MIP (c) 和 NIP (d) 红外光谱谱图

Fig.7 IR spectra of TiO₂ nanowire (a), KH570 modified TiO₂ nanowire(b), MIP (c) and NIP (d)

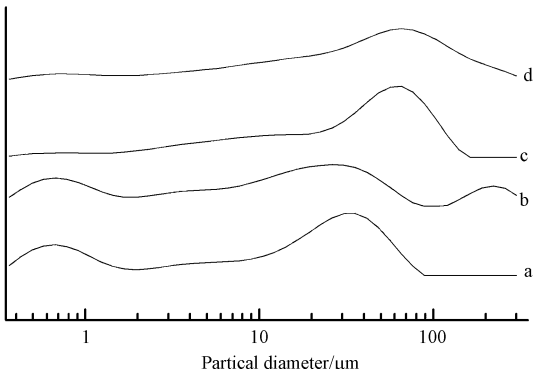


图 8 TiO₂纳米线(a)、KH570 接枝 TiO₂纳米线(b)、MIP (c) 和 NIP (d) 的粒径分布曲线

Fig.8 Particle size distribution curves of TiO₂ nanowire (a), KH570 modified TiO₂ nanowire(b), MIP (c) and NIP (d)

从图 8 可以看出,TiO₂ 纳米线粒径分布范围较宽而且出现双峰分布,这是由于测定介质为水,纳米线呈线型结构,并非球形,超声过程可能导致纳米线发生团聚而随机交错排列.TiO₂ 纳米线制备成 MIP 后,由于表面包裹一层分子印迹聚合物层,因而颗粒大小出现增大的现象,由于 MIP 制备的洗涤过程除去了细小颗粒后,只留下 30—110 μm 左右的颗粒,颗粒大小适合应用于固相萃取剂.

2.4 吸附性能研究

2.4.1 吸附动力学

本文对材料的吸附动力学进行了研究,从吸附动力学曲线(图 9a)可以看出,MIP 和 NIP 在前 60 min 内,随着吸附时间的增加吸附量逐渐增加,在前 30 min 内的吸附速率很快,吸附量呈直线上升.60 min 后吸附量随着时间的变化不明显.但 MIP 较 NIP 有更大的吸附量,分别为 907 μg·g⁻¹ 和 611 μg·g⁻¹.

2.4.2 吸附热力学

采用静态吸附的方法测定 MIP 和 NIP 对 DMP 的吸附能力,得到分子热力学吸附曲线(图 9b),MIP 和 NIP 对 DMP 的吸附量均随溶液中 DMP 浓度的增加而增大,但 MIP 有更大的吸附量.这是因为 MIP 对 DMP 存在特异性识别位点,可通过氢键和空间匹配性特异性识别 DMP,因而对 DMP 具有更大的吸附能力.

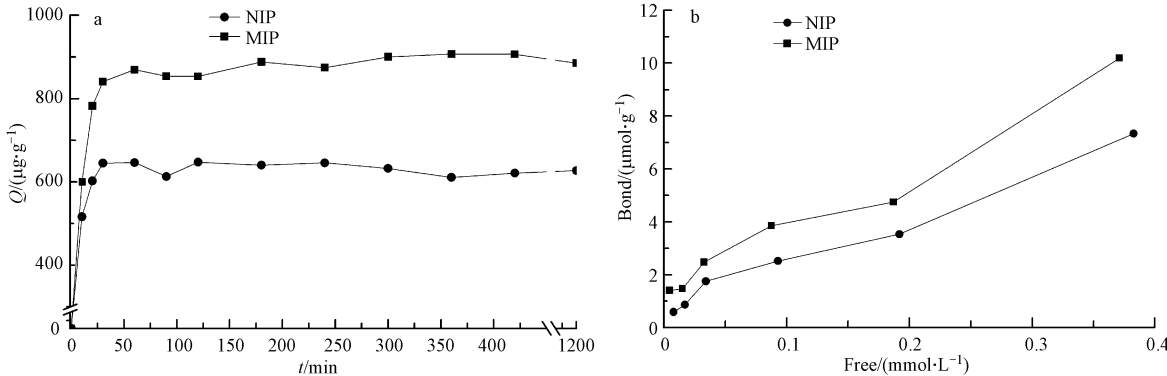


图 9 MIP 和 NIP 吸附动力学曲线(a)和吸附热力学曲线(b)

Fig.9 Adsorption kinetic curves (a) and adsorption isotherms (b) of MIP and NIP

在非共价型分子印迹聚合物制备过程中,模板分子和功能单体之间可能存在多种作用模式形成不

同类型的复合物,经过交联聚合形成具有特异性和非特异性作用位点.在评价 MIP 结合位点的吸附性能时,常用 Scatchard 模型评价^[20-21].Scatchard 模型拟合结果见图 10.DMP 分子印迹聚合物存在两类结合位点,在低浓度区域拟合的线性方程为 $y=0.283-7.552x$,其斜率较高,可描述为特异性结合位点的结合特性;在高浓度区域拟合的线性方程为 $y=0.0570-0.098x$,其斜率较低,可描述非特异性结合位点的结合特性,从而获得两类结合位点的结合常数和表观最大结合量:特异性位点结合常数和特异性位点结合常数分别为 $0.037\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.582\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;特异性位点表观最大吸附量和非特异性位点表观最大吸附量分别为 $0.132\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $10.204\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.4.3 吸附特异性

分子印迹聚合物对复杂样品中的目标物具有特异性识别能力,这为复杂基质中目标物的分离与富集提供强有力的手段.DMP、DBP 和 DPhP 同属于邻苯二甲酸酯类化合物,具有苯环结构,分子大小和结构相似.因而选择其作为竞争吸附物质进行吸附特异性研究,结果见图 11.

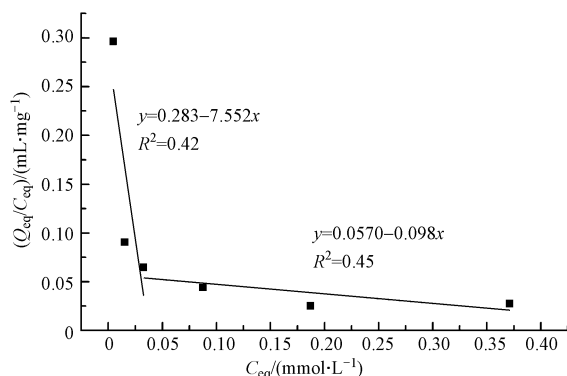


图 10 MIP 的 Scatchard 图

Fig.10 Scatchard plot of MIP to estimate the binding nature of MIP

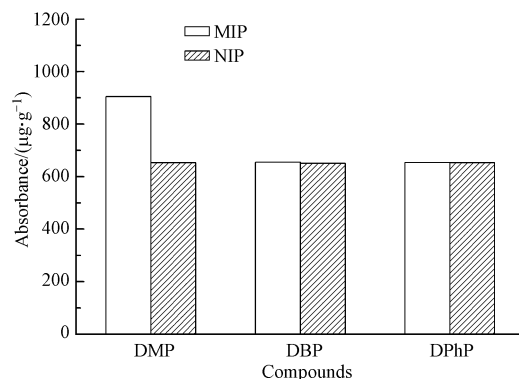


图 11 MIP 和 NIP 对不同化合物溶液的吸附特异性

Fig.11 Adsorption selectivity of MIP and NIP for different compounds

为了定量表征 MIP 吸附特异性,用相对选择性系数 k' 作为表征指标^[22].它代表相对于模板分子而言,MIP 对其它化合物吸附选择性的程度. k' 值越大说明特异性越差.实验表明不同化合物相对选择性系数 k' 分别为 DMP 1.00、DBP 4.98、DPhP 5.03,说明 MIP 对 DMP 具有一定的选择性吸附性能.

2.5 分子印迹固相萃取柱条件优化

2.5.1 MIP-SPE 柱填充条件选择

由于 DMP 分子印迹聚合物固体颗粒大小为 $30-110\text{ }\mu\text{m}$,适合填充成固相萃取柱,但一些微小颗粒由于表面静电力而吸附在固体颗粒表面,如果直接填充成固相萃取柱后使用,固相萃取柱在淋洗或洗脱过程中吸附在固体颗粒上的超微颗粒被洗脱下来,堵塞筛板,导致过柱的速度很慢.因此本方法选择采用丙酮悬浮法进一步除去微小颗粒后再填充于固相萃取柱中,有效地避免了固相萃取柱使用过程中出现堵塞的现象.为了更好地提高 MIP-SPE 的净化效果,对淋洗溶剂和洗脱条件进行了优化.

2.5.2 淋洗溶剂的选择

将适量的 DMP 标准溶液上柱后,选用不同浓度的甲醇-水混合液作为淋洗溶剂对分子印迹固相萃取柱的淋洗效果进行了研究,结果表明,当淋洗液中甲醇含量小于 40% (体积比) 时,淋洗液基本上不能将 DMP 从 MIP-SPE 柱上淋洗下来,说明此时淋洗能力小,不足以破坏 DMP 与分子印迹固相萃取剂结合位点形成的氢键,但随着淋洗液中甲醇含量的增加出现淋洗能力增大的现象.而当淋洗液中甲醇含量达到 70% 时,能将 93.5% 的 DMP 淋洗下来.因而选择甲醇-水 (3:7, V/V) 作为淋洗溶剂.

2.5.3 洗脱溶剂的选择

由于甲醇对 DMP 有较大溶解度,而乙酸具有一定的酸性,能够破坏 DMP 与分子印迹固相萃取剂中结合位点形成的氢键,有利于 DMP 从 MIP-SPE 柱洗脱下来.因而本研究选择甲醇-乙酸 (9:1, V/V) 作为洗脱溶剂.

对溶剂洗脱体积进行优化,在分子印迹固相萃取柱上加入一定量的 DMP,采用不同体积的甲醇-乙

酸(9:1, V/V)进行洗脱,结果表明,随着洗脱液体积的增加,洗脱量也增加,当洗脱液达到 10 mL 时,洗脱量达到 97%,为了保证洗脱效果,故本研究选择 10 mL 甲醇-乙酸(9:1, V/V)作为洗脱溶剂。

2.6 分子印迹聚合物的应用

2.6.1 方法学评价

该方法最低检出限($S/N=3$)为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,方法定量限($S/N=10$)为 $0.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.线性范围为 $0.1\text{—}5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,标准曲线为 $Y=2.0\times10^4X+3.0\times10^5$,相关系数 $R^2=0.9999$.选取不含 DMP 的土壤样品进行方法学评价,在土壤样品添加 DMP $0.04\text{—}0.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,按实验方法进行样品测定,回收率在 $70.98\%\text{—}95.93\%$,相对标准偏差(RSD)范围 $6.0\%\text{—}10.7\%$ ($n=6$),结果见表 2,结果中出现 DMP 回收率的 RSD 值比较大,可能是由于 DMP 具有一定的挥发性,在实验过程的氮气吹干步骤导致添加回收率出现一定的差异。

表 2 DMP 添加回收率和精密度 ($n=6$)
Table 2 Recoveries and RSD of DMP in soil($n=6$)

添加 Spiked/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		回收率 Recovery/%					平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
0.04	94.26	79.41	85.36	94.27	70.98	90.11	85.73	10.7
0.1	83.22	87.24	95.93	84.19	81.15	88.34	86.68	6.0
0.4	71.67	82.28	89.41	71.12	88.13	76.65	79.88	10.0

2.6.2 实际样品测定

本研究采用 DMP 表面分子印迹柱作为净化柱,建立了土壤中 DMP 残留量的气相色谱串联质谱检测方法,并应用于全国 13 个省份的 16 个不同地区的土壤样品测定.结果见表 3,从表 3 可以看出,测定的土壤中 DMP 的本底含量较低,土壤中 DMP 的风险比较小。

表 3 不同地区土壤中 DMP 测定结果
Table 3 Result of DMP residues in 16 soil samples

序号 No.	采样点 Sampling sites	含量 Amount/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	序号 No.	采样点 Sampling sites	含量 Amount/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	福建泉州	<0.04	9	山东临朐	<0.04
2	湖北宜昌	<0.04	10	浙江宁波	<0.04
3	贵州贵阳	<0.04	11	江西鹰潭	<0.04
4	四川都江堰	<0.04	12	广东肇庆	<0.04
5	安徽合肥	<0.04	13	广东韶关	<0.04
6	湖南浏阳	<0.04	14	江苏盱眙	<0.04
7	广西河池	<0.04	15	广西崇左	<0.04
8	湖南湘乡	<0.04	16	辽宁沈阳	<0.04

3 结论(Conclusion)

本研究采用 TiO₂纳米线作为载体,采用沉淀聚合方式制备 DMP 表面分子印迹材料,通过紫外光谱法、核磁共振、计算机模拟技术对分子识别机理进行研究,结果表明预聚液中模板分子与功能单体通过氢键以 1:2 结合.透射电子显微镜表明 TiO₂纳米线表面已覆盖了分子印迹层,热重分析表明该材料具有一定的热稳定性.通过吸附热力学、吸附动力学、吸附特异性表明分子印迹材料对 DMP 具有较好的吸附性能.分子印迹材料填充成固相萃取柱作为净化手段,建立了土壤中 DMP 残留量的气相色谱串联质谱检测方法,方法学指标满足残留检测的要求,该方法应用于 16 个不同地区土壤中 DMP 残留量的测定,结果表明我国土壤中 DMP 的本底值较低。

参考文献 (References)

- [1] GARCIA R, CABRITA M J, FREITAS A M C. Application of molecularly imprinted polymers for the analysis of pesticide residues in food-A highly selective and innovative approach[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2011, 2: 16-25.
- [2] QU J R, ZHANG J J, GAO Y F, et al. Synthesis and utilization of molecular imprinting polymer for clean-up of propachlor in food and environmental media[J]. Food Chemistry, 2012, 135:1148-1156.
- [3] LIU X, LV P, YAO G, et al. Selective degradation of ciprofloxacin with modified NaCl/TiO₂ photocatalyst by surface molecular imprinted technology[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 441:420-426.
- [4] WANG Y L, GAO Y L, WANG P P, et al. Sol-gel molecularly imprinted polymer for selective solid phase microextraction of organophosphorous pesticides[J]. Talanta, 2013, 115: 920-927.
- [5] WANG S, LI Y, DING M J, et al. Self-assembly molecularly imprinted polymers of 17 β -estradiol on the surface of magnetic nanoparticles for selective separation and detection of estrogenic hormones in feeds[J]. Journal of Chromatography B, 2011, 879: 2595-2600.
- [6] REZAEI B, FORUSHANI H L, ENSAFI A A. Modified Au nanoparticles-imprinted sol-gel, multiwall carbon nanotubes pencil graphite electrode used as a sensor for ranitidine determination[J]. Materials Science and Engineering:C, 2014, 37:113-119.
- [7] 刘蓉, 钟桐生, 龙立平, 等. 石墨烯-单壁碳纳米管修饰分子印迹传感器测定黑茶中槲皮素[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1280-1286.
- LIU R, ZHONG T S, LONG L P, et al. Graphene-SWNTs modified molecular imprinting sensor for the determination the content of quercetin in black tea[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1280-1286(in Chinese).
- [8] HAROUN A A, YOUSSEF A M. Synthesis and electrical conductivity evaluation of novel hybrid poly(methyl methacrylate)/titanium dioxide nanowires[J]. Synthetic Metals, 2011, 161:2063-2069.
- [9] 谭先周, 李辉, 逯翠梅, 等. 纳米 TiO₂基绿原酸印迹聚合物的制备及其吸附研究[J]. 化工进展, 2013, 32(2): 388-393.
- TAN X Z, LI H, LU C M, et al. Preparation and adsorption behavior of chlorogenic acid imprinted polymer by using nano-TiO₂ as sacrificial support material[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(2): 388-393(in Chinese).
- [10] ZHANG C J, YAN J L, ZHANG C X, et al. Enhanced adsorption of atrazine from aqueous solution by molecularly imprinted TiO₂ film[J]. Solid State Sciences, 2012, 14: 777-781.
- [11] YANG D H, TAKAHARA N, LEE S W, et al. Fabrication of glucose-sensitive TiO₂ ultrathin films by molecular imprinting and selective detection of monosaccharides[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 130: 379-385.
- [12] KIM D H, HAN H S, CHO I S, et al. CdS-sensitized 1-D single-crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40:863-869.
- [13] PENG Z Y, LIU Y L, ZHAO Y H, et al. Incorporation of the TiO₂ nanowire arrays photoanode and Cu₂S nanorod arrays counter electrode on the photovoltaic performance of quantum dot sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2014, 135: 276-283.
- [14] LI X J, WANG X J, LI L L, et al. Electrochemical sensor based on magnetic graphene oxide@gold nanoparticles-molecular imprinted polymers for determination of dibutylphthalate[J]. Talanta, 2015, 131:354-360.
- [15] HE J, LIU V R, ZHU J, et al. Selective solid-phase extraction of dibutyl phthalate from soybean milk using molecular imprinted polymers[J]. Anal Chim Acta, 2010, 661:215-221.
- [16] 杨潇, 张朝晖, 陈星, 等. 多壁碳纳米管表面邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯印迹聚合物的制备及其在固相萃取中的应用[J]. 分析化学, 2012, 40(6): 870-876.
- YANG X, ZHANG Z H, CHEN X, et al. Preparation of bis(2-ethylhexyl) phthalate imprinted polymers based on multi-walled carbon nanotubes surface and its application in solid phase extraction [J]. Chinese J Anal Chem, 2012, 40(6): 870-876(in Chinese).
- [17] 杨顺香, 王腾, 曾莉, 等. 邻苯二甲酸二甲酯印迹聚合物的制备及其在固相萃取中的应用[J]. 云南大学学报(自然科学版) 2013, 35(1): 76-82.
- YANG S X, WANG T, ZENG L, et al. Preparation of dimethyl phthalate imprinted polymers and its application in solid phase extraction [J]. Journal of Yunnan University, 2013, 35(1): 76-82(in Chinese).
- [18] 张进, 左聪韵, 田浪, 等. 邻苯二甲酸二甲酯表面印迹微球的合成及吸附性能评价[J]. 材料导报 B, 2013, 27(8): 151-154.
- ZHANG J, ZUO C Y, TIAN L, et al. Synthesis and evaluation of adsorption properties of dimethyl phthalate surface imprinted microspheres [J]. Material Review:B, 2013, 27(8): 151-154(in Chinese).
- [19] 宋兴良, 连子如, 王江涛. 双模板分子印迹微球的制备及其在海水溶液中的分子识别行为研究[J]. 环境化学, 2012, 31(1): 9-15.
- SONG X L, LIAN Z R, WANG J T. Synthesis, properties and adsorption behavior of double molecularly imprinted polymeric microsphere in seawater[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(1): 9-15(in Chinese).
- [20] CHENG W J, LIU Z J, WANG Y. Preparation and application of surface molecularly imprinted silica gel for selective extraction of melamine from milk samples[J]. Talanta, 2013, 116:396-402.
- [21] ZUO H G, ZHU J X, ZHAN C R, et al. Preparation of malathion MIP-SPE and its application in environmental analysis [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(7): 1144-1153.
- [22] SHAIKH HUMA, MEMON NAJMA, BHANGER M I, et al. Core-shell molecularly imprinted polymer-based solid-phase microextraction fiber for ultra trace analysis of endosulfan I and II in real aqueous matrix through gas chromatography-micro electron capture detector[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1337: 179-187.