

印迹技术在痕量金属分离和富集中的应用

邓 勃

(清华大学化学系, 北京 100084)

摘 要 分子印迹是近年来正在发展的制备分子识别功能材料的新技术。用印迹技术制备的分子印迹聚合物和离子印迹聚合物的优点是: 高度预定的选择性、识别性和实用性。印迹技术与固相微萃取联用在痕量组分的选择性分离和预富集方面有着广阔的应用前景。本文介绍了近年来印迹技术在痕量金属选择性分离和预富集中的应用进展, 并分别详细阐述了 Hg(II)、镉、铜、镍、钴、锌、铅、 UO_2^{2+} 、丁基锡和三苯基锡印迹聚合物的制备及其在环境、食品、生物及医药样品中的分析应用。

关键词 分子印迹; 分子印迹聚合物; 离子印迹聚合物; 分子识别; 微萃取; 痕量分析

中图分类号: O658; TQ425.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2011)01-0001-06

The application of molecular imprinting techniques in selective separation and preconcentration of trace metals

DENG Bo

(Chemistry department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The molecular imprint is a novel technique prepared functionalized materials for molecular recognition and is developing in recent years. The advantages of molecularly imprinted polymer and ionic imprinted polymer prepared using molecular imprinting technique are: highly predetermined selectivity, molecular recognition capability and good practicality. Combining with solid-phase microextraction method, imprinting techniques have wide application perspectives in selective separation and preconcentration of trace constituents in samples. In this paper, the recent developments on applications of molecular imprinting techniques in selective separation and preconcentration of trace metals were introduced. The preparation of a series of the ion-imprinted polymers, which contain one of the ions as Hg(II)-, Ni(II)-, Cu(II)-, Co(II)-, Zn(II)-, Pb(II)-, UO_2^{2+} -, and MBT-, DBT-, TBT-, as well as phenyl tin, were described and the applications of these ion-imprinted polymers in analysis of environmental, food, biological, medical as well as drug samples were demonstrated in detail.

Keywords molecular imprint; molecularly imprinted polymer; ionic imprinted polymer; molecular recognition; micro extraction; trace element analysis

1 引言

分子印迹是集高分子合成、分子设计、分子识别、仿生生物工程等学科优势而发展起来的一门边缘学科, 是制备具有识别功能材料的技术。分子(离

子)印迹技术是以目标分子(离子)为模板, 将功能单体分子通过共价键或非共价键的方式与模板分子(离子)结合, 再加入交联剂进行聚合反应。反应完成后将模板分子(离子)洗脱出来, 在聚合物内留下了和模板分子在空间结构、结合位点完全匹配的三

收稿日期: 2010-12-20 修回日期: 2011-1-04

作者简介: 邓 勃, 男, 教授, 主要从事光谱分析。E-mail: dengbo@mail. tsinghua. edu. cn

维空穴,此特征空穴能专一地或高选择地识别模板分子或离子,使分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer,简称 MIP)和离子印迹聚合物(ionic imprinted polymer,简称 IIP)对模板分子(离子)具有识别功能。

分子印迹聚合物或离子印迹聚合物在印迹过程中产生的识别位点通过离子键、氢键、范德华力、疏水作用和金属配位作用等选择性地结合印迹分子或离子。

1972 年 Wulff 研究小组首次成功制备出分子印迹聚合物。Nishide 等在 1976 年首先报道了在金属离子存在下交联聚(4-乙烯吡啶)与双功能基二溴烷烃线性聚合物^[1]。

印迹聚合物的特点:(1)高度预定的选择性,即它可以根据不同目的制备不同的 MIP 或 IIP。(2)识别性(recognition),即 MIP 或 IIP 是按照模板分子定做的,可专一地识别印迹分子或离子,从而能消除共存元素和背景对目标物分析测量的干扰,例如以 MIP 作为手性固定相用于色谱拆分手性药物,不仅可以完全分离一对异构体,同时可预测手性物的洗脱顺序,于是省去了测定洗脱物手性的过程;用作固相萃取剂来分离富集复杂样品中的痕量分析物,避免了医药、生物及环境样品体系复杂、预处理繁琐等不利因素,达到分离纯化的目的,从而降低检出限,提高分析的精密度和准确度;将 MIP 与 HPCE 相结合,可克服高效液相色谱柱效过低的缺点。(3)实用性,可以与天然的生物分子识别系统如酶与底物、抗原与抗体、受体与激素相比拟,在色谱、固相微萃取、膜分离和痕量金属离子等方面有着广泛的应用。(4)抗恶劣环境,对酸、热有很好的稳定性,不膨胀性,使用寿命长;(5)制备简便^[2]。表面印迹还具有传质速度快的优点。

金属印迹聚合物引入痕量和超痕量分析是分离预富集的重要突破。它提供了一种从贫矿石、矿物和稀溶液中提取有价值 and 稀有金属,从工业废水中除去有毒重金属污染的有效方法,在痕量和超痕量分析方面大有发展潜力。

2 印迹聚合物的合成

印迹聚合物有两种类型:共价型和非共价型。共价型印迹是在交联聚合前印迹分子与单体间先形成牢固的共价键,非共价型印迹是印迹分子与单体之间以离子键、氢键、范德华力及疏水作用等非共价形式形成弱相互作用,结合和解离容易、可逆性好、

达到平衡快。

印迹聚合物合成方法:传统的本体聚合方法得到的块状无定形印迹聚合物形状不规则,粒径不均匀,许多印迹孔穴被埋在聚合物内部,扩散阻力大,淋洗困难;单位体积的识别位点数目相对较低,饱和和吸附容量小,印迹能力下降;由于高交联度导致吸附和解吸速度慢,传质效率低,影响分离效率;研磨和筛分过程费时费力、损失较多。用反相微乳液聚合方法制备的离子印迹聚合物微球,外观形貌和内部孔隙清晰分明,具有良好的识别和吸附性能。表面分子印迹技术是把具有识别位点的印迹层结合在基质表面的印迹方法,若采用一定颗粒尺寸的球形载体材料进行表面印迹,得到的印迹材料能在某种程度上减小传质阻力^[3-5]。1993 年,Jun Matsui 等第一次用原位聚合的方法制备分子印迹液相色谱整体柱(monolithic column)。制备方法简单,具有重现性好、多孔性优越、能实现快速、高效分离等优点^[6]。姚伟等介绍了生物大分子印迹技术及其印迹聚合物的研究进展^[7]。

用于金属离子印迹聚合物合成的模板有金属离子^[8]、金属离子螯合物^[9-10]、金属有机化合物^[11-12]等,功能单体有甲基丙烯酸、对乙烯基苯甲酸、苯乙烯、乙烯吡啶、N-3-(三甲氧基硅基)丙基乙二胺、壳聚糖基体等,使用的交联剂有二甲基丙烯酸乙二酯、二乙烯基苯,三烯丙基异氰脲酸酯、戊二醛、四乙氧基硅烷等,交联剂的作用是原位固定功能单体,使聚合物形成一定的空间网络结构。常用的引发剂是偶氮二异丁腈,作用是引发聚合。有时还加入致孔剂甲苯、二甲苯、十二醇或 2-甲氧基乙醇等,增加聚合物孔径的大小和数量,提高模板分子在聚合物中的传质速度和响应速度。

3 应用

印迹技术与各种色谱、质谱分析联用在有机物、药物和农药分析等方面已有大量的文献发表,而在无机物分析方面的文献则要少得多。印迹聚合物引入痕量和超痕量分析是预富集和分离化学的重要突破。Rao 等曾对 2004 年以前印迹技术在痕量金属分离、富集方面的文献进行过综述,作者总结了镧系元素、铜系元素、贵金属、重金属和过渡元素的离子印迹聚合物方面的工作^[1]。张丽芬对分子印迹技术的特点及其在色谱、固相萃取、膜分离、高效毛细管电泳和其它分离技术中的应用亦有过介绍^[2]。

3.1 分离富集自来水,河水和海水中的 Hg(II)

用金属离子印迹聚合物技术制备了 Hg(II) 印迹和非印迹共聚物。在 2,2'-偶氮二异丁腈引发剂存在下用二甲基丙烯酸乙二酯为交联剂,共聚氯化汞、重氮胺基苯(DAAB)和乙烯基吡啶(VPY)得到汞印迹共聚物。Hg(II)印迹共聚物的吸附容量很大,为 205 $\mu\text{mol/g}$ 干共聚物,是非印迹共聚物的 3.5 倍。Hg(II)印迹共聚物的分配比(D 值)大,Hg(II)/Cu(II)、Hg(II)/Zn(II)、Hg(II)/Cd(II)、Hg(II)/CH₃HgCl 和 Hg(II)/CH₃CH₂HgCl 的相对选择因数数值分别是 45.5, 63.5, 55.1, 49.6 和 84.0。对其他电解质如 NaCl, KBr, KI, NaNO₃, Na₃PO₄, Na₂SO₄ 和 Mg(NO₃)₂ 的允许限比非印迹共聚物改善 10~100 倍。Hg(II)印迹共聚物至少使用 20 次回收率不小于 95%。使用 Hg(II)印迹共聚物柱,开发了从稀水溶液中选择性固相萃取和富集 Hg(II)的方法。选用 8.0 mL HCl(0.1 mol/L) + 硫脲(0.5 mol/L)和 2 mL 纯水为淋洗剂,富集倍数达到 200。检出限和定量限对冷蒸气原子吸收光谱法(CVAAS)分别是 0.05 和 0.13 $\mu\text{g/L}$ (3 σ),线性范围是 0.13~25 $\mu\text{g/L}$ 。测定 100 mL 水样内的 1.0 μg Hg(II)的 RSD(n=11)是 2.4%。测定河流沉积物标准物质中的 Hg(II),标准值和测定值是一致的。用 Hg(II)印迹共聚物柱有效地测定含有与 Hg(II)具有相似化学性质的 Cu(II)、Zn(II)、Cd(II), CH₃HgCl 和 CH₃CH₂HgCl 的基体中的 Hg(II)。分析自来水,河水和海水中的 Hg(II),加标回收率是 94%~105%^[13]。

3.2 分离富集水溶液、沉积物、肌肉、米粉、茶、人发和土壤中的镉

Cd(II)和双功能基表面活性剂配位体形成络合物,在水中形成球形胶束。3-(2-氨基乙胺基)-丙三甲氧硅酸盐(AAPTS)和四乙氧基硅酸盐(TEOS)单独自水解和自凝聚,加入到表面活性剂胶束溶液中,在碱性介质中共凝聚和凝胶化,分别用酸浸取和乙醇萃取从吸附剂中除去金属离子模板。硅酸盐形态沉积在表面活性剂小管(气孔),与胶束相互作用,然后凝聚形成有机-无机网络,在介孔材料上进行表面印迹,形成分子印迹溶胶凝胶材料(MISGMS),除去模板之后,具有明显的孔径大小、形状或化学功能性的分子空穴,对模板分子比结构相似化合物有更大的亲和力。

Yun-Kai Lu 等在制备的分层印迹吸附剂中,Cd(II)和表面活性剂胶束溴化十六烷基三甲铵(CTAB)为模板,通过自水解、自凝聚和与交联剂

(四乙氧基硅酸盐)和功能先导物 3-(2-氨基乙胺基)-丙三甲氧硅酸盐在碱性介质中共凝聚,接着凝胶化制备吸附剂。在 Zn(II)存在下,Cd(II)的最大选择性系数大于 100,Cd(II)和 Zn(II)之间最大相对选择性系数大于 200。吸附容量和选择性系数比无 CTAB 模板时制得的吸附剂大得多。从水溶液中吸附 Cd(II)是快速动力学过程。在 pH 5~6, 5 min 内 Cd(II)吸附量达到 95%。4 mol/L HCl 能有效地解吸 Cd(II),回收率达 95% Cd(II)。6 次重复使用,回收率达 91%^[14]。

用金属印迹聚合物技术基于 Cd(II)-二偶氮胺基苯-乙烯吡啶与二甲基丙烯酸乙二酯(EGDMA)交联剂反应制备了聚-Cd(II)-DAAB-VPY 螯合树脂。分配系数高于非印迹聚合物,Cd(II)的分配系数数值高于 Zn(II)、Cu(II)、Hg(II),相对选择性因数对 Cd(II)/Cu(II), Cd(II)/Zn(II)和 Cd(II)/Hg(II)分别是 51.2, 45.6 和 85.4。印迹树脂的吸附容量至少使用 20 次而无明显损失(相差 2%~5%),平均最大吸附容量是 92.3 $\mu\text{mol/g}$ 。基于印迹树脂填充柱,发展了从水溶液中高选择性固相萃取和富集 Cd(II)的方法。在 pH 6.0,流速 0.5 mL/min,最大样液体积可达 2000 mL,吸附 60 min,吸附率是 95%。用 8 mL 0.2 mol/L HCl 和 2 mL DDI 淋洗,富集因数是 200。FAAS 检出限(3 σ)和定量限分别是 0.093 和 0.21 $\mu\text{g/L}$,线性范围是 0.093~30 $\mu\text{g/L}$,测定 100 mL 水样中 10 μg Cd(II),RSD(n=11)是 3.7%。分析河流沉积物标样中 Cd(II),干扰基体在预富集过程中几乎被除去。印迹树脂能很好地测定含有相似化学性质的 Cu(II),Zn(II)和 Hg(II)基体内的 Cd(II)^[15]。

Gao 等在硅胶颗粒表面上用聚合物接枝和离子印迹联用方法制备了新的离子印迹聚合物:首先用耦合接枝法将功能大分子聚乙烯亚胺(PEI)接枝到硅胶颗粒表面,用化学键合形成复合材料 PEI/SiO₂,再进行离子印迹,用 Cu²⁺或 Cd²⁺为模板,氯甲代氧丙环(ECH)为交联剂和配位键合作用,接枝在硅胶颗粒表面 PEI 大分子是典型水溶性聚胺,其链上有大量的胺基氮原子,对重金属离子 Cu²⁺或 Cd²⁺等有强螯合作用,与 Cu²⁺或 Cd²⁺配位,制备 Cu²⁺或 Cd²⁺-印迹的材料 IIP-PEI/SiO₂,它对模板有特殊的识别能力。(1)对模板离子的结合量远高于非印迹复合材料 2,离子印迹前后,PEI/SiO₂对 Cu²⁺饱和吸附量分别是 20.25 mg/g 和 40.69 mg/g,对 Cd²⁺吸附量分别是 18.71 mg/g 和 38.12 mg/g。

(2)对模板离子有良好的选择性,用 Cu^{2+} 为模板的 IIP-PEI/ SiO_2 , 相对于 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的选择性系数分别是 80.21 和 86.08。用 Cd^{2+} 为模板的 IIP-PEI/ SiO_2 , 相对于 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的选择性系数分别是 77.05 和 88.22。(3)分布在薄的聚合物膜内的印迹空穴的扩散阻力较小,用 HCl 为淋洗剂,具有良好的淋洗性质^[4]。

Fang 等用表面印迹技术合成了新的离子印迹硫醇功能基硅胶凝胶吸附剂,用于选择性在线固相萃取 Cd(II)。最大静态吸附容量是 284 $\mu\text{mol/g}$ 。在 Pb(II)存在下, Cd(II)最大选择性系数大于 220。用 0.1 mol/L HCl 以 3.6 mL/min 淋洗 15 s 能定量从微柱上洗脱 Cd(II)。以流速 8.8 mL/min 负载样品 45 s,富集倍数是 56,检出限(3s)是 0.07 $\mu\text{g/L}$ 。在线测定 8 $\mu\text{g/L}$ Cd(II)的 RSD(n=11) 是 0.9%。线性范围是 0.3~64 $\mu\text{g/L}$ Cd(II)。分析肌肉、米粉、茶、人发和土壤 5 个标准物质,测定值与标准值一致。加标回收率是 97%~101%。所试验的离子 Na(I)、K(I)、Ca(II)、Mg(II)、La(III)、Co(II)、Ni(II)、Fe(III)、Zn(II)、Hg(II)、Cu(II)、Pb(II)和 As(III)不干扰 $\mu\text{g/L}$ 级 Cd(II)的测定^[5]。

3.3 分离富集水样、传输金属基抗炎药载体中的铜

用离子印迹聚合物(IIP)技术合成了环氧-二乙烯基三胺和甲基丙烯酸-丙烯酰胺-N,N'-亚甲基-二-(丙烯酰胺)Cu(II)-印迹渗透聚合物网状(IPN)凝胶。用环氧凝胶与二乙烯基三胺形成第一个聚合物网状,用铜甲基丙烯酸与丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基-二-(丙烯酰胺)交联剂共聚形成另一个聚合物网状。两组聚合物网状彼此支持形成识别腔。在 pH5,平衡 10 min, Cu^{2+} 定量吸附,回收率>95%,离子印迹凝胶吸附剂的最大静态吸附容量是 76 mg/g。吸附平衡和完全解吸速度快。用 0.5 mol/L HNO_3 淋洗吸附的 IPN,解吸率>97%。离子印迹 IPN 凝胶吸附剂固相萃取与 AAS 联用测定实际水样中的痕量铜。吸附萃取 100 mL 溶液中 20 ng/mL Cu^{2+} ,回收率是 95%~100%,分析实际样品回收率是 98.8%~103.8%。检出限(3 σ)是 0.5 ng/mL, RSD(n=11)是 3.4%。Cu(II)-印迹 IPN 凝胶的相对选择性因数对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 分别是 1.68 和 2.54^[16]。

苏蕾等以甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDGMA)为交联剂,甲苯为溶剂,偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂,应用反相乳液聚合方法,制备了 Cu(II)离子印迹聚合物微

球。聚合物微球外观形貌和内部孔隙清晰分明,对水中的重金属 Cu(II)离子具有良好的识别和吸附性能。在 pH 在 5.5~7.5 能有效地吸附 Cu^{2+} 。 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的离子半径差别很小,分别为 0.069 nm 和 0.073 nm,分离相对较难。用非印迹聚合物分离,分离因子是 1.05,用印迹聚合物分离,分离因子提高到 1.55^[17]。

在 2,2'-偶氮二异丁腈引发剂存在下,热聚合 4-乙烯吡啶, 2-羟乙基甲基丙烯酸酯,乙二醇甲基二甲基丙烯酸酯与 2-甲氧基乙醇内的水杨酸铜,用 50 mL 1 mol/L HNO_3 浸取聚合物,除去水杨酸铜,制得相应于水杨酸铜空穴的嵌入金属螯合物的印迹聚合物(MCIP),作为传输金属基抗炎药的载体,MCIP 的药物负载量明显高于非印迹配合物。体外药物释放,MCIP 持续释放时间可达 120 h,有可能在更长的时间内产生治疗药物的系统浓度,避免了药物浓度较大的波动,降低了对经常施药的要求。印迹聚合物五天后的药物释放是非印迹聚合物的 1.8 倍。高交联剂比例明显增加聚合物的刚性,导致药物的缓慢释放。金属螯合印迹聚合物在未来设计和发展其他抗肿瘤,抗糖尿病、抗细菌、抗病毒和抗寄生虫的金属药物有效药物传输体系有很大的潜力^[10]。

用分散共聚方法制备了平均大小为 150~200 μm Cu(II)-印迹的聚(二甲基丙烯酸乙酯-甲(基)丙烯酰胺基组氨酸/Cu(II))微球。Cu(II)印迹微球能从金属溶液内吸附和解吸 Cu(II), Cu(II)最大吸附量是 48 mg/g。选择性系数对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 分别是 7.4, 9.5 和 12.3。用印迹微球预富集,检出限至少改善 1000 倍,此方法用于海水样品富集, GFAAS 测定铜。在 pH7.0 从 100 mL 水溶液中富集 1.0 ng/mL Cu(II) 1h,检出限是 0.4 ng/mL。特征浓度是 30 ng/mL。先前 FI-AAS,检出限是 4.0 ng/mL, FI-ETAAS 检出限是 0.017 ng/mL。测定 2.5 ng/mL Cu(II), RSD(n=7),线性范围是 0.4~25.0 ng/mL^[18]。

3.4 分离富集水和植物样中的镍

用表面印迹技术一步反应制备了对 Ni(II)具有高选择性的 Ni(II)印迹胺基功能化硅胶吸附剂,用于 ICP-AES 测定之前选择性固相微萃取水中痕量 Ni(II)。印迹和非印迹聚合物的最大静态吸附容量分别是 12.61 和 4.25 mg/g。相对选择性因数对 Ni(II)/Cu(II), Ni(II)/Co(II), Ni(II)/Zn(II) 和 Ni(II)/Pd(II)分别是 45.99, 32.83, 43.79 和 28.36。

用 2 mL 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L EDTA 能定量淋洗 Ni(II), 回收率 $>95\%$ 。检出限 (3σ) 是 0.16 ng/mL, RSD 是 1.48% ($n=8$)。分析两个标准参考物, 测定值与标准值一致。该方法已成功地用于植物和水样中痕量镍的测定^[19]。

合成无水 Ni(II)-甲(基)丙烯酰基组氨酸络合物单体, 再与交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯反应得到 Ni(II)印迹聚合物, 洗去 Ni(II)后得到 Ni(II)印迹吸附剂。含 5.0 ng/mL 镍的 100 mL 水样 (pH 5.0) 以 1.0 mL/min 通过 Ni(II)印迹微球柱, 用 5 mL 0.1 mol/L HNO_3 淋洗, 富集倍数达到 72.7。用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L EDTA 能定量洗脱。用 5.0 mL 淋洗液解吸效率分别大于 94.3%。MIP - SPE 富集 FAAS 测定 Ni(II)的线性范围是 0.3~25 ng/mL, 检出限 (3σ) 是 0.3 ng/mL。测定 5.0 ng/mL Ni(II) RSD ($n=9$) 是 4.1%。分析海水加标回收率是 98.2%~100.1%。测定海水中的 Ni(II)不受基体中共存离子的干扰。Ni(II)对 Zn(II), Cu(II)和 Co(II)的相对选择性系数分别是 57.3, 53.9 和 17.3^[20]。

3.5 分离富集水样中的丁基锡和三苯基锡

刘斌等以一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡和三苯基锡(TPT)为模板, 壳聚糖为基体, 制备了壳聚糖 CTS-丁基锡复合物, 再用戊二醛交联, 用 pH=10 的乙醇溶液反复洗脱交联 CTS-丁基锡聚合物中 MBT、MBT 和 TBT, 制备在空间结构和结合位点上与各丁基锡完全匹配、能特异性识别各丁基锡的交联壳聚糖分子印迹聚合物。MBT 的分子印迹聚合物(MBT-MIPs), 最大吸附量为 165.9 $\mu\text{g/g}$, 静态分配系数为 10.66, 分配系数是其他有机锡的 5~12 倍^[21]。DBT-MIP 最大吸附量为 178.6 $\mu\text{g/g}$ 。对 DBT 的分配系数是对其它有机锡分子的 8~12 倍, 直接应用于海水中 DBT 的分离富集, 用电化学方法测定 DBT 含量, 分析自来水、海水 A 和海水 B 的加标回收率分别是 96.0%、94.6% 和 96.8%^[11]。用阳极溶出伏安法测定水中 TBT, 定量下限为 2 $\mu\text{g/L}$ 。线性范围是 10~110 $\mu\text{g/L}$, 分析自来水和码头海水, 加标回收率分别为 90% 和 102%^[12]。以 TPT 模板交联壳聚糖分子印迹聚合物(TMIPCLC), 对 TPT 的吸附量为 405 ng/g, 对 TPT 具有良好的吸附选择性, 吸附率为 81%, 用碱性乙醇溶液洗去 TPT, 应用于海水样中痕量的 TPT 分离、富集。1000 倍的 MBT, 600 倍的 DBT, 100 倍的 TBT, 1000 倍 Ca^{2+} , 100 倍 Co^{2+} , Ni^{2+} 和 10 倍 Cu^{2+} 对

TPT 的测定没有干扰, 分析自来水、1# 码头海水和 2# 码头海水的加标回收率分别是 93%、88% 和 92%^[22]。

3.6 分离富集钴

以 Co^{2+} 为模板, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, N-3-(三甲氧基硅基)丙基乙二胺(TPED)为功能单体, 四乙氧基硅烷(TEOS)为交联剂, 采用表面印迹法合成了钴离子印迹聚合物。在 pH 6.0 的乙酸/乙酸钠缓冲溶液, 吸附时间 30 min, 吸附率达到 86%。印迹聚合物和非印迹聚合物对钴的分配系数分别是 614.2 和 119.8, 吸附容量分别为 7.31 和 4.62 mmol/g^[8]。

3.7 分离富集锌

以 Zn(II)和 2,2'-联吡啶为模板, 4-乙烯吡啶为功能单体, 三烯丙基异氰尿酸酯为交联剂, 合成了锌离子配位模板聚合物。用乙酸-甲醇(体积比为 1:9)溶液洗去 2,2'-联吡啶, 然后再用 0.1 mol/L 的 EDTA 溶液 (pH=7) 洗 5 h 以除去残留在锌离子印迹聚合物中的 Zn^{2+} 。形成聚合物的过程中, 2,2'-Dipy 只有通过 Zn^{2+} 为中间桥梁才能与功能单体 4-乙烯基吡啶结合, 再与交联剂聚合形成空穴, 空穴的大小、形状取决于印迹分子 Zn-2,2'-Dipy 的大小、形状, 所以聚合物对 Zn-2,2'-联吡啶配合物有选择性识别能力。金属配位模板聚合物对配体的选择性识别可由金属离子调节, 识别作用力是金属配位作用力, 因此金属配位模板聚合物可以用于那些氢键易被破坏或干扰的体系, 如水相中的分子识别。MIP 对与印迹分子有相似结构的分子也有一定的识别能力, 与印迹分子结构越相似识别能力越强^[9]。

3.8 分离富集废水水样中的铅

辉永庆等采用对乙烯基苯甲酸为功能单体, 铅作为模板分子, 苯乙烯作为骨架单体, 对乙烯基苯作为交联剂, 二甲基甲酰胺作为反应溶剂, 在氮气保护下, 偶氮二异丁腈 60 $^{\circ}\text{C}$ 引发聚合 24 h, 制得铅的分子印迹聚合物。在 pH 为 4.5~5.5 时, MIP 对铅的印迹吸附效率可以达到 95%, 吸附容量为 725 $\mu\text{g/g}$ 。用 5% 的硝酸溶液解吸, 瞬时解吸效率为 85%, 解吸 10 min, 解吸效率可达 97%。对矿石样品溶液中的铅, 原子吸收分光光度计测量回收率为 107%~115%, 平行样测量的相对标准偏差为 7.7%^[23]。采用预组装方法结合表面印迹技术合成得到具有双环螯合结构的铅离子的分子印迹聚合物, 对铅离子最大吸附量为 725 $\mu\text{g/g}$ 。应用于地表水样中痕量铅的测定, 分配系数是其它金属离子的

10 倍以上. 具有良好的吸附及选择识别能力。在 pH=4.5 时, Pb-MIPs 对 Pb^{2+} 吸附性能最佳。在 10 min 达到最大吸附及解吸能力。分析 3 个废水水样, 不加入基体改进剂用 GFAAS 测定, 显著提高了石墨炉原子吸收光谱的检出能力, 加标回收率为 90.0%~96.7%^[24]。

3.9 分离富集 UO_2^{2+}

在苯乙烯为单体、二乙烯基苯为交联剂和 2,2'-偶氮二异丁腈为引发剂存在下, 从各种致孔剂用共聚 UO_2^{2+} -5,7,二氯喹啉-8-醇-4-乙烯吡啶三元络合物方法制备了离子印迹聚合物材料, 用 100 mL 50% HCl(1+1)浸取 2 h 除去 UO_2^{2+} , 留下聚合物颗粒的空腔。在所试验的致孔剂中, 2-甲氧基乙醇给出最大的铀保留/吸附容量和较好的铀对钍的选择性。在 pH 5~7, 用 0.02 g 离子印迹聚合物可从多至 1000 mL 样液定量富集 2~250 mg UO_2^{2+} , 用 5 mL 1 mol/L HCl 洗脱, 富集因数为 200, 富集时间和洗脱时间分别是 10 min 和 20 min。 UO_2^{2+} 印迹聚合物颗粒的铀保留容量是 34.0 mg/g。选择性系数(U/Th)达到 99.0。用 Arsenazo III 分光光度法测定 1000 mL 水溶液中 40 μg UO_2^{2+} , 平均吸光度是 0.185, RSD(n=5)是 2.46%。检出限(3σ)是 2 ng/mL。线性范围在 5 mL 淋洗液中是 2~100 mg^[25]。

4 结语

使用离子聚合物(IIP)为固定相的固相微萃取(SPME)比使用普通吸附材料为固定相有更好的选择性, 可以从化学性质相近的共存离子中选择性地分离富集某种离子, 相对选择性系数高。离子印迹聚合物吸附容量大, 具有很好的物理和化学稳定性, 可重复使用多次。离子印迹聚合物缺点是, 由于高交联度, 与通常的树脂相比, 传质和从位点释放模板速度较慢, 达到平衡和洗脱的时间较长。IIP-SPME 是印迹技术正在快速发展的一个领域, 提供了一种稀水溶液中提取有价值稀有金属以及从工业废水中除去有毒重金属污染很有用的技术。

参考文献

- [1] Rao T Prasada, Daniel Sobhi, Gladi J Mary. Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE)[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2004, 23(1):28-35.
- [2] 张丽芬. 分子印迹技术及其在痕量分析的应用[J]. 河北北方大学学报:自然科学版, 2005, 21(3):13-17.
- [3] 李保利, 张敏, 姜萍, 等. 表面接枝分子印迹聚合物微球的合成及评价[J]. 化学学报, 2007, 65(10):955-961.
- [4] Gao Baojiao, An Fuqiang, Zhu Yong. Novel surface ionic imprinting materials prepared via couple grafting of polymer and ionic imprinting on surfaces of silica gel particles[J]. Polymer, 2007, 48(8): 2288-2297.
- [5] Fang Guo-Zhen, Tan Jin, Yan Xiu-Ping. An Ion-Imprinted Functionalized Silica Gel Sorbent Prepared by a Surface Imprinting Technique Combined with a Sol-Gel Process for Selective Solid-Phase Extraction of Cadmium (II)[J]. Anal. Chem., 2005, 77(6), 1734-1739.
- [6] 左国强, 李全民, 张毅军, 等. 分子印迹液相色谱整体柱的制备和应用[J]. 河南科技学院学报:自然科学版, 2007, 35(1):37-41.
- [7] 姚伟, 程义勇, 高志贤, 等. 生物大分子印迹聚合物研究进展及其应用[J]. 分析测试学报, 2007, 26(6):924-928.
- [8] 汪竹青, 吴根华, 汪婕, 等. 钴离子印迹聚合物的制备及性能研究[J]. 安庆师范学院学报:自然科学版, 2007, 13(1):87-88, 91.
- [9] 姜吉刚, 王怀友, 许丽晓, 等. 锌离子配位分子印迹聚合物的分子识别特性[J]. 分析测试学报, 2003, 22(5):37-40.
- [10] Sumi Vijayakumari Sasidharan, Kala Ramakrishnan, Praveen Ramachandran Sarojam, et al. Imprinted polymers as drug delivery vehicles for metal-based anti-inflammatory drug[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 349(1-2):30-37.
- [11] 孙向英, 周政, 刘斌. 二丁基锡分子印迹聚合物的合成与性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(8):1443-1447.
- [12] 张名楠, 刘斌, 徐金瑞. 三丁基锡分子印迹聚合物的合成及吸附性能的研究[J]. 海南大学学报自然科学版, 2007, 25(1):46-50.
- [13] Liu Yongwen, X Chang ijun, Yang Dong, et al. Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoamino-benzene-vinylpyridine copolymers[J]. Anal. Chim. Acta., 2005, 538(1-2):85-91.
- [14] Lu Yun-Kai, Yan Xiu-Ping. An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution[J]. Anal. Chem., 2004, 76(2), 453-457.

(下转第 52 页)

- 锭中 7 种痕量元素[J]. 冶金分析, 2008, 28(21): 400-403.
- [58] 亢德华, 于媛君. 电感耦合等离子体质谱法测定转炉渣中痕量锌和铅[J]. 冶金分析, 2008, 28(21): 388-391.
- [59] 冯先进. 电感耦合等离子体质谱法同时测定高纯硒中痕量锰镍锡铅铁[J]. 冶金分析, 2008, 28(21): 377-379.
- [60] 黎蓉, 李娜, 童坚, 等. 离子交换色谱—电感耦合等离子体质谱法测定高纯钛中痕量杂质元素[J]. 分析化学, 2009, 37(5): 749-752.
- [61] 邵坤, 何启生, 陈开旭, 等. 密闭溶样—电感耦合等离子体质谱法测定煅烧高岭土中微量重金属元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 43-46.
- [62] 韩国军, 伍星, 童坚, 等. 膜去溶-ICP-MS 测定高纯 CeO_2 中 14 种痕量稀土杂质分析方法研究[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(1): 137-144.
- [63] 韩国军, 伍星, 童坚, 等. 膜去溶-ICP-MS 法测定高纯 Eu_2O_3 中 14 种痕量稀土杂质[J]. 分析试验室, 2009, 28(11).
- [64] 于永波, 王克勤, 王皓, 等. 山西铝厂赤泥性质的研究[J]. 太原理工大学学报, 2009, 40(1): 63-66.
- [65] 栗永阳, 李志明, 董宏波, 等. 气溶胶直接进样电感耦合等离子体—质谱法快速测定环境气溶胶中²³⁹Pu [J]. 分析化学, 2010, 38(8): 1139-1143.
- [66] 陈多宏, 高博, 毕新慧, 等. 典型电子垃圾拆解区大气颗粒物中元素污染的季节变化特征[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 19-22.
- [67] 龙永珍, 邹海洋, 戴塔根. 长株潭市区近地表灰尘中重金属分布污染研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(4): 1633-1638.
- [68] 吕伟明, 张洁, 龚伟达, 等. ICP-MS 测定地表水中多个元素的分析方法研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(4): 135-139.
- [69] 谢云欣, 李东雷, 左宇昕. ICP-MS 检测饮用水中汞的方法研究[J]. 生命科学仪器, 2009, 7(12): 19-21.
- [70] 赵志飞, 储溱, 方金东, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定湖泊水中痕量溴、碘[J]. 资源环境与工程, 2009, 23(3): 324-326.
- [71] 彭荣飞, 黄聪, 卓召模, 等. 碰撞池 ICP-MS 测定近海海水中的 Cr、As、Se、Cd、Cu、Zn、Hg 和 Pb[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2529-2531, 2542.
- [72] 吴颖娟, 陈永亨, 杨春霞, 等. ICP-MS 在土壤元素污染评价中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(12): 2970-2974.

(上接第 6 页)

- [15] Liu Yongwen, Chang Xijun, Wang Sui, et al. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns[J]. Anal. Chim. Acta., 2004, 519 (2): 173-179.
- [16] Wang Sui, Zhang Ruifeng. Selective Solid-Phase Extraction of Trace Copper Ions in Aqueous Solution with a Cu(II)-Imprinted Interpenetrating Polymer Network Gel Prepared by Ionic Imprinted Polymer technique[J]. Microchim. Acta., 2006, 154(1-2): 73-80.
- [17] 苏蕾, 吴根华, 汪竹青. Cu(II) 离子印迹聚合物微球制备及其性能[J]. 安庆师范学院学报自然科学版, 2010, 16(1): 81-84.
- [18] Say Ridvan, Birlik Ebru, Ersöz Arzu, et al. Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads[J]. Anal. Chim. Acta., 2003, 480(2): 251-258.
- [19] Jiang Na, Chang Xijun, Zheng Hong, et al. Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent[J]. Anal. Chim. Acta., 2006, 577(2): 225-231.
- [20] Ersöz Arzu, Say Ridvan, Denizli Adil. Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns [J]. Anal. Chim. Acta., 2004, 502(1): 91-97.
- [21] 周政, 孙向英, 刘斌. 丁基锡印迹聚合物的制备及识别性能[J]. 华侨大学学报自然科学版, 2007, 28(1): 38-41.
- [22] 刘斌, 张名楠, 孙向英. 三苯基锡印迹聚合物的合成及吸附性能[J]. 华侨大学学报自然科学版, 2005, 26(1): 47-50.
- [23] 辉永庆, 何小波, 邓义. 分子印迹聚合物对复杂体系中铅的分离富集[J]. 中国工程物理研究院科技年报, 2008(1): 132-133.
- [24] 辉永庆, 钟志京, 何小波, 等. 铅分子印迹聚合物合成及其在痕量测量中的应用[J]. 应用化学, 2009, 26(6): 721-725.
- [25] Gladis Joseph M, Rao Talasila P. Effect of Porogen Type on the Synthesis of Uranium Ion Imprinted Polymer Materials for the Preconcentration/Separation of Traces of Uranium[J]. Microchim. Acta., 2004, 146(3-4): 251-258.