

乙酰甲胺磷分子印迹聚合物 识别特性的光谱研究

李小红 曹玉华

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

摘 要 用紫外及红外分光光度法研究了印迹分子和单体之间的作用力, 结果表明随着甲胺磷浓度的增加, 紫外吸收曲线的最大吸收波长发生红移, 说明两者之间存在氢键作用力; 经红外光谱分析进一步表明乙酰甲胺磷的—NH 和 P=O 可以和甲基丙烯酸—COOH 之间有氢键作用。采用悬浮聚合法制备乙酰甲胺磷分子印迹聚合物微球, 除去印迹分子的聚合物留下了对印迹分子特异识别的结合位点。此聚合物可用来做吸附填料, 分离富集环境样品中的乙酰甲胺磷。

关键词 分子印迹, 乙酰甲胺磷, 分子识别

中图分类号: O 657. 32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)01-0130-03

1 前言

乙酰甲胺磷是一种环保型的高效、低毒、低残留的广谱性有机磷杀虫剂, 适用于蔬菜、茶叶、水稻、小麦等作物^[1], 由于使用不当中毒事件时有发生。目前检测乙酰甲胺磷的前处理技术有固相萃取, 但是使用的吸附填料缺乏专一选择性, 对样品中痕量乙酰甲胺磷检测提取净化效率较低, 影响结果的准确性。分子印迹聚合物(MIP)具有立体构效和相互作用位点双重识别能力, 同时具有一定的机械强度和耐酸碱及热的稳定性, 可视为性能优良的吸附剂^[2]。分子印迹固相萃取不仅可以实现目标成分富集, 而且在食品等复杂样品分析中, 还能够排除大量基质的影响, 实现准确、快速和痕量物质的含量测定, 这些优势是其他固相萃取填料所无法比拟的。因此, 分子印迹技术在固相萃取、色谱柱等领域展现了良好的应用前景^[3, 4]。目前关于乙酰甲胺磷分子印迹聚合物还未见报道。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

乙酰甲胺磷(99.0%, 购于山东德士嘉农化科技咨询中心); 甲基丙烯酸(α MAA, 用前除阻聚剂); 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA, 用前除阻聚剂); 偶氮二异丁腈(ABN, 用前重结晶); 聚乙烯醇 124(PVA-124); 氯仿(AR, 使用前除去乙醇); 重蒸水。

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); FTLA 2000 红外分光光度计(美国 ABS 公司)。

2.2 实验步骤

2.2.1 乙酰甲胺磷 MIPs 的制备

准确称取 0.1832g 乙酰甲胺磷(1.0mmol)和 0.3444g α MAA(4.0mmol), 溶于 15mL 氯仿中,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20775028)

联系人, 电话: (0510)89880693; E-mail: yuhuacao@yahoo.com.cn

作者简介: 李小红(1980—), 女, 河南省沁阳市人, 硕士研究生, 主要从事分离技术研究。

收稿日期: 2008-05-28; 接受日期: 2008-12-05

放在冰箱里过夜使得印迹分子和单体充分作用, 然后加入 5.9281g TMPTA (20.0mmol)、100.0mg A BN 形成均匀混合物。准确称取 4.0g PVA-124 于三口瓶中, 加 150mL 重蒸水使其溶解, 在一定的转速下慢慢将上述混合物加入三口瓶中, 形成乳白色的微悬浮乳液, 在氮气保护下于 60℃ 恒温水浴中引发聚合 24h 得 MIPs, MIPs 用温水洗涤 3~5 次, 离心收集, 用 10% 冰乙酸的甲醇溶液索氏提取 24h, 除去印迹分子, 然后用甲醇洗净乙酸, 于 40℃ 真空干燥 24h, 取 37.5—70 μ m 的 MIPs 待用。

2.2.2 紫外光谱分析

固定乙酰甲胺磷在氯仿中的浓度为 2mmol/L, 改变 α MAA 浓度, 配制乙酰甲胺磷和 α MAA 配比为 1:1、1:2、1:4、1:6 系列溶液。室温下恒温振荡 30min, 冰箱中过夜, 测各试液的紫外吸收光谱。

2.2.3 红外光谱分析

(1) 在氯仿溶液中分别做乙酰甲胺磷 (50mmol/L)、 α MAA (200mmol/L)、乙酰甲胺磷 (50mmol/L) 和 α MAA (200mmol/L) 混合物的红外光谱。

(2) 以 KBr 压片, 测定分子印迹聚合物红外光谱图。

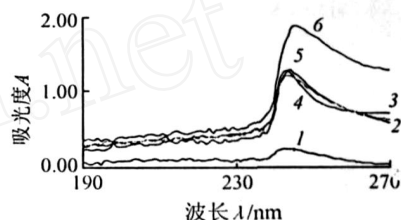


图 1 紫外吸收曲线

- 1—乙酰甲胺磷;
2— α 甲基丙烯酸;
3—1:1(乙酰甲胺磷: α 甲基丙烯酸);
4—1:2(乙酰甲胺磷: α 甲基丙烯酸);
5—1:4(乙酰甲胺磷: α 甲基丙烯酸);
6—1:6(乙酰甲胺磷: α 甲基丙烯酸)。

3 结果与讨论

3.1 紫外光谱分析

利用紫外分光光度法研究了印迹分子与 α MAA 在氯仿中的相互作用, 按 2.2 方法进行测定, 结果如图 1 所示: 随着功能单体 α MAA 量的增加, 乙酰甲胺磷的最大吸收波长随之发生了红移 (241—245nm), 且吸收峰的强度增加, 这是氢键对生色团作为质子给予体的分子的第一个 $\pi-\pi^*$ 吸收带的影响所致^[5]。

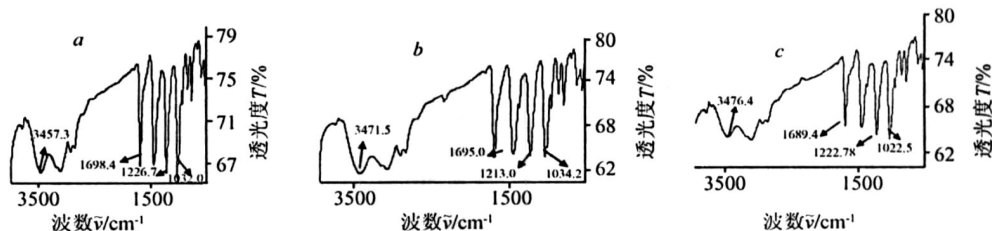


图 2 α -甲基丙烯酸 200mmol/L 氯仿溶液 (a)、乙酰甲胺磷氯仿溶液 50mmol/L (b)、 α -甲基丙烯酸 (200mmol/L) 乙酰甲胺磷 (50mmol/L) = 4:1 氯仿溶液 (c) 的红外光谱

3.2 红外光谱分析

红外光谱分析表明 (如图 2): 在氯仿中乙酰甲胺磷和单体 α MAA 充分作用后, 两者的主要官能团的波数都发生了变化。乙酰甲胺磷的—NH 伸缩振动和 α MAA 的—OH 伸缩振动波数分别由 3471.5 cm^{-1} 和 3457.3 cm^{-1} 移动到 3476.4 cm^{-1} , C=O 的伸缩振动波数分别由 1695.0 cm^{-1} 和 1698.4 cm^{-1} 移动到 1689.4 cm^{-1} , 乙酰甲胺磷的仲酰胺和 C=O 峰发生了变化, 说明乙酰甲胺磷的 C=O 和 N—H 可能和 α MAA 产生了氢键作用。另外 P—O—CH₃ 伸缩振动 1034.2 cm^{-1} 峰移动到 1022.5 cm^{-1} , P=O 伸缩振动 1213.0 cm^{-1} 峰移动到了 1222.78 cm^{-1} , 说明在此 P=O 与 α MAA 的—OH 可能发生缔合, 即形成氢键^[6]。由图 2(4) 可知在 1375 处甲基峰加强, 并有明显的 α MAA 的—OH 和 C=O 振动峰, 说明经洗脱后 MIPs 具有能与乙酰甲胺磷相互作用的结合位点, 并且没有乙酰甲胺磷的特殊振动峰, 说明已经被洗脱干净, 见图 3。

通过红外光谱和紫外分光光度法分析,可证明在氯仿溶液中通过氢键作用,印迹分子乙酰甲胺磷和功能单体 α MAA 可进行自组装形成主客体络合物,加入的交联剂引发聚合后被固定下来,当乙酰甲胺磷被洗脱后MIPs留下了与印迹分子结构相似的孔穴,即MIPs中通过立体构型和结合位点可对乙酰甲胺磷进行选择性的识别,结合方式见图4。聚合物可以用作固相萃取、色谱填料,提高复杂样品中乙酰甲胺磷提取、净化和富集效率。

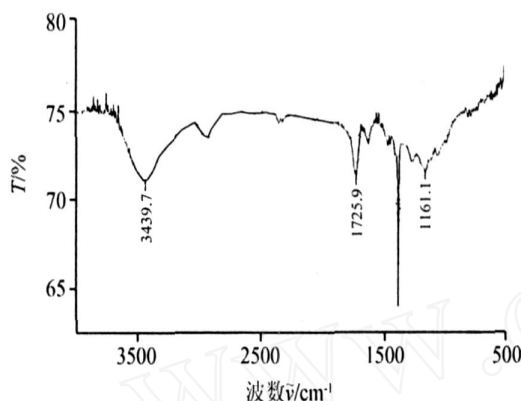


图3 MIPs 红外光谱图

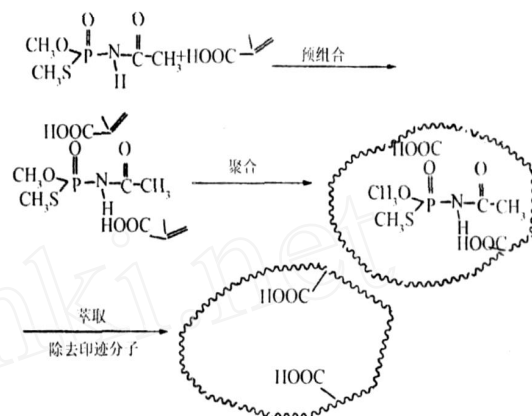


图4 印迹分子与单体作用方式

4 结论

通过紫外、红外光谱分析发现乙酰甲胺磷和甲基丙烯酸通过氢键作用力,能够形成主客体络合物,在加入交联剂引发后,印迹分子的立体构型和与之相互作用的结合位点被印迹在聚合物中。在抽提除去乙酰甲胺磷印迹分子后,通过立体构型和结合位点对乙酰甲胺磷进行特异性识别,提高样品中分析物的富集净化效率。悬浮聚合法制备的聚合物微球粒径均匀,可以作为固相萃取、色谱填料,为分子印迹技术在环境、食品、药品等领域中农药残留分离富集奠定良好的理论基础。

参考文献

- [1] 施海燕,王鸣华,李波等 乙酰甲胺磷在青菜中的残留动态研究[J]. 江苏农业科学, 2007, (1): 209—211.
- [2] 李礼,胡树国,何锡文等 应用分子印迹-固相萃取法提取中药活性成分非瑟酮[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(4): 608—611.
- [3] 颜流水,井晶,黄智敏等 槲皮素分子印迹聚合物的制备及固相萃取性能研究[J]. 分析试验室, 2006, 25(5): 99—100.
- [4] 王进防,孟子晖,周良模等 新型高效棒状高效液相色谱的制备与评价[J]. 分析化学研究报告, 1999, 27(7): 754—748.
- [5] 朱晓兰,杨俊,苏庆德等 久效磷分子印迹聚合物分子识别特性的光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(10): 1817—1820.
- [6] 严守雷,高志贤,房彦军 农药久效磷分子印迹聚合物合成及其亲和性能评估[J]. 高分子学报, 2006, 1(1): 160—163.

Spectroscopy Study on the Molecular Recognition of the Acephate Imprinted Molecular Polymer

LIXiao-Hong CAO Yu-Hua

(School of Chemistry and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract The force between the imprinted molecular and functional monomer was studied by ultraviolet and infrared spectrometry. The $\lambda_{\max}$ caused red shift was found from 241nm to 245nm, displaying that acephate and α MAA interacted with each other by hydrogen bonding. The infrared spectrometry of MIPs also indicated that MIPs contained the group which could interact with acephate molecular. So the imprinted polymeric microspheres can be used for enrichment and pretreatment of trace acephate residue in environment and food samples.

Key words Molecular Imprinting, Acephate, Molecular Recognition