

苯甲酸分子印迹聚合物的制备及其吸附性能

姜大伟^{*1} 杨英杰¹ 黄光¹ 蒲平立¹ 李心清^{*2} 祝波¹ 王悦虹¹

¹(吉林化工学院, 化学与制药工程学院化学系, 吉林 132022)

²(中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘 要 以苯甲酸为模板分子, 4-乙烯基吡啶为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 采用本体聚合法制备了高选择性识别的分子印迹聚合物。利用合成的聚合物作为吸附剂填充制备气体浓缩针装置, 并用于挥发性有机化合物(VOCs)的气相色谱分析。实验结果表明: 60 °C 下恒温聚合反应 6 h, 模板分子、功能单体、交联剂的物质质量比为 1:4:20, 预聚合时间为 3 h, 溶剂为乙腈, 模板分子为苯甲酸时, 合成的分子印迹聚合物对苯系物的吸附量最大。

关键词 分子印迹聚合物; 苯甲酸; 本体聚合; 气体浓缩针; 气相色谱

1 引言

分子印迹技术合成的聚合物是一种新型材料, 具有使用时间长、重现性好、能耐恶劣环境等种优点, 在许多领域诸如色谱分离^[1,2]、固相萃取^[3,4]、电化学传感器^[5]、生物分离^[6]和控释药物^[7]等方面得到应用。在这项技术中, 常以待分析物为模板分子。本研究的待分析物为苯系物, 性质稳定, 常用作分子印迹中的溶剂, 因而不便作为模板分子。使用与模板分子结构相似的化合物为模板分子是解决这一问题的有效手段^[8]。目前, 很多研究者只是在验证分子印迹材料对模板分子的高选择性, 或者将分子印迹材料用于高效液相色谱中手性化合物的分离介质^[9~11], 而将其用作痕量气体的吸附材料的研究鲜见。本研究以合成的新型分子印迹材料为吸附剂, 并应用于挥发性或半挥发性有机化合物的浓缩和富集。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

GC7900 气相色谱仪, 配有火焰离子化检测器(上海天美科学仪器有限公司); 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); 气体采样袋(大连海得科技有限公司); 手动采集泵(日本光明理化公司)。耐高温不锈钢针头(深圳晶鼎科技公司)。

4-乙烯基吡啶(4-VP, A Johnson Matthey 公司); 没食子酸、乙腈、丙酮、苯甲酸、乙酸乙酯、NaOH、无水乙醇、苯、甲苯、乙苯和邻二甲苯(分析纯); 偶氮二异丁腈(AIBN, 天津市瑞金特化学品有限公司), 使用前在乙醇中重结晶; 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA, 分析纯, 烟台云开化工), 使用前减压蒸馏。

2.2 分子印迹聚合物的制备

将苯甲酸放入圆底烧瓶中, 加入 18 mL 乙腈, 充分溶解后, 再加入 4-VP, 磁力搅拌 3 h, 然后加入 0.0415 g AIBN 引发剂, EDMA 交联剂, 模板分子、功能单体、交联剂的物质的量之比为 1:4:20。转移到 10 mL 玻璃管中, 密封(不能有气泡), 放入恒温浴锅中, 于 60 °C 下恒温聚合数小时。反应完成后, 将获得的聚合物研磨, 过 75 μm 筛, 放入小烧杯中, 加入 0.02 mol/L NaOH-乙醇(8:2, V/V) 溶液, 超声洗脱 5 min 后转入离心机中分离, 弃去离心液, 反复多次, 直到用紫外可见分光光度计检测不到印迹分子, 用乙醇洗至中性, 放入真空干燥箱中 60 °C 恒温干燥至恒重。分子印迹聚合物制备过程见图 1。

2.3 气体浓缩针的研制及聚合物吸附性能评价

将得到的聚合物过筛, 选取粒度 75 ~ 150 μm 的粉末, 采用真空倒吸方式填充到针管中, 在粉末两

2009-09-01 收稿; 2009-11-05 接受

本文系吉林省科技发展规划项目(No. 20080147), 吉林省教育厅“十一五”科学技术研究项目(No. 2008181)和吉林市科技发展规划项目(No. 200806)资助

* E-mail: dwlou@hotmail.com

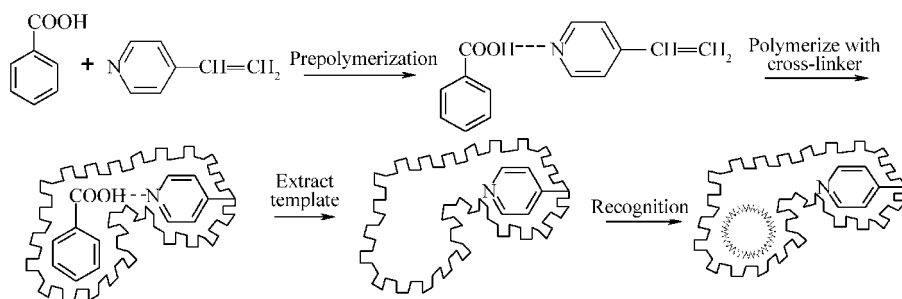


图 1 分子印迹过程的示意图

Fig. 1 Schematic representation of molecular imprinting process

端使用线圈和玻璃棉固定吸附剂(见图 2)。在使用气体浓缩针取样前,要将其置于气相色谱进样口进行老化。

标准气体的制备: 使用微量取样器将微量苯系物(苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯)各 0.6 μL 注入到充有 1750 mL 氮气的气体采样袋中,配制成一定浓度的标准气体,待液体充分气化后,将气体浓缩针与气体采集泵连接后,插入气体采样袋进行取样和浓缩,取样体积 50 mL。取样完毕后,将气体浓缩针取下并连接可替换密闭式气体注射器(美国 Hamilton),迅速将气体浓缩针置于气相色谱的进样口进行解吸。

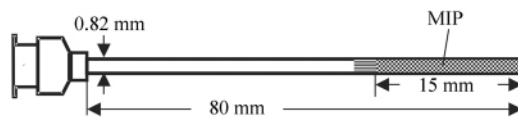


图 2 气体浓缩针的结构示意图

Fig. 2 Schematic of needle-type gas concentrator

2.4 色谱条件

SE-30 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.33 μm); 汽化室温度 240 $^{\circ}\text{C}$; 检测温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 程序升温: 初始柱温 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 0.5 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

3 结果与讨论

3.1 聚合反应时间的影响

以乙腈作为聚合反应溶剂,苯甲酸、4-VP、EDMA 的物质的量之比为 1:4:20,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合,聚合时间分别为 6,12,24 和 36 h。结果表明,当聚合时间为 6 h 时,吸附的苯系物的峰面积最大。随着反应时间的增加,生成的聚合物对苯系物的吸附减少。当聚合时间低于 6 h 时,反应容器中明显能观察到聚合未完全现象。因此,聚合时间确定为 6 h。

3.2 配料比的影响

模板分子、功能单体和交联剂的比例对印迹聚合物的性能的影响很大^[2]。分别考察了三者物质的量之比为 1:2:20,1:4:20,1:5:20,1:6:20,和 1:8:20 时,印迹材料对苯系物吸附的影响,结果如图 3 所示。实验选择 1:4:20 的比例,虽然此比例对苯的吸附未达到最大值,然而对大多数物质的吸附是最强的。

3.3 预聚合时间的影响

为使所制备的 MIP 具有较好的识别性能,通常先将模板分子与功能单体在溶剂中预聚合一定时间,使功能单体与模板分子充分作用,形成复合物,然后再加入交联剂、引发剂进行聚合。选取预聚合时间分别 2,3,4,5 和 9 h 进行考察(见图 4)。预聚合 3 h 吸附最大,实验选择 3 h 为最佳预聚合时间。

3.4 溶剂种类的影响

在 MIP 的制备过程中,溶剂不仅对参加聚合反应的反应物有很好的溶解作用,而且还是制备 MIP 的致孔剂,以便于分析物进入识别位点^[3]。采用非共价法制备模板分子聚合物时,模板分子与功能单体一般是在非极性介质中发生相互作用的。本研究分别选用了乙腈、氯仿、丙酮、乙酸乙酯这 4 类非极性物质为溶剂,考察了合成的分子印迹材料对苯系物的吸附效果(图 5)。从图 5 可知,乙腈为溶剂合成的印迹材料对苯系物的吸附效果最好。4 种溶剂中乙腈的粘度最小,流动性大,反应过程中模板分子与功能单体能充分反应,生成的印迹聚合物对苯甲酸特异的识别位点就越多,因而对苯系物的吸附量也越大。

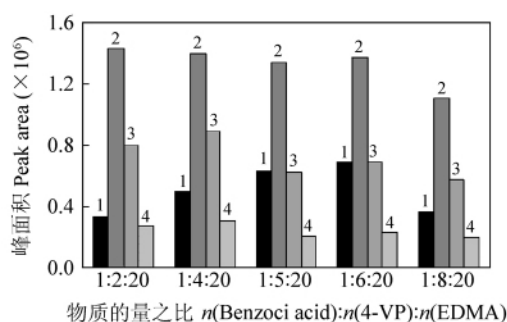


图3 配料比的优化

Fig. 3 Effect of ratio of reagents

1. 苯(Benzene) ; 2. 甲苯(Toluene) ; 3. 乙苯(Ethylbenzene) ;
4. 邻二甲苯(*o*-Xylene) 。

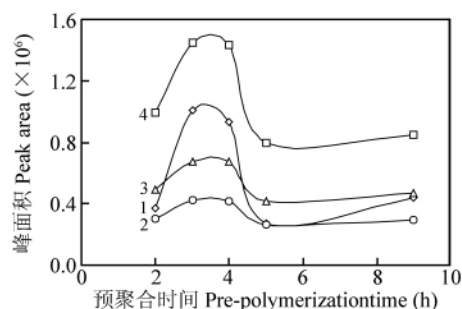


图4 预聚合时间的优化

Fig. 4 Effect of pre-polymerization time

1. 苯(Benzene) ; 2. 甲苯(Toluene) ; 3. 乙苯(Ethylbenzene) ;
4. 邻二甲苯(*o*-Xylene) 。

3.5 模板分子种类的影响

分别采用了甲苯、没食子酸和苯甲酸为模板分子,并与未加入模板分子的聚合物进行对比(图6)。结果表明,不加模板分子的非印迹聚合物对苯系物的吸附较少,这是不含形状互补的孔穴,苯系物在聚合物表面随机地与结合位点结合,因而对苯系物的吸附较少。用苯甲酸做模板分子合成的分子印迹材料比甲苯为模板分子合成的分子印迹材料对苯系物的吸附大。甲苯与吡啶环之间的作用弱于苯甲酸,因而合成的材料对苯系物的吸附也比苯甲酸弱。没食子酸为模板分子合成的材料对苯系物的吸附最小。没食子酸为模板分子合成 MIP 过程中,看到反应玻璃管底部有粉色颗粒析出,可能是没食子酸在溶剂中的溶解度小,溶剂挥发后没食子酸从体系中沉淀出来,未参加聚合反应。

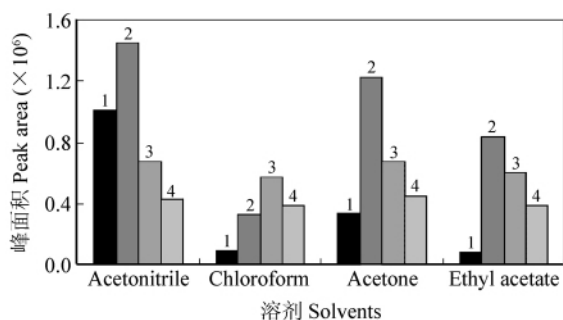


图5 预聚合时间的优化

Fig. 5 Effect of pre-polymerization time

1. 苯(Benzene) ; 2. 甲苯(Toluene) ; 3. 乙苯(Ethylbenzene) ;
4. 邻二甲苯(*o*-Xylene) 。

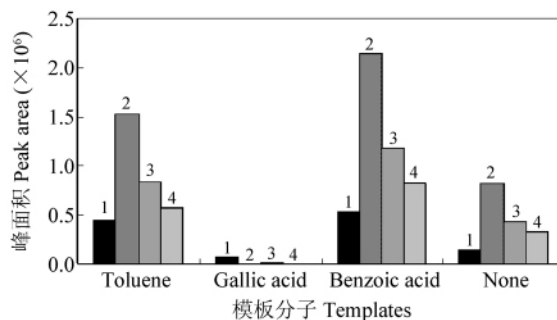


图6 模板分子种类的影响

Fig. 6 Effect of the type of templates

1. 苯(Benzene) ; 2. 甲苯(Toluene) ; 3. 乙苯(Ethylbenzene) ;
4. 邻二甲苯(*o*-Xylene) 。

3.6 气体浓缩针-气相色谱联用分析

以制备的苯甲酸为模板分子的印迹聚合物为吸附材料制作了气体浓缩针。实验以标准气体为样品,进行了取样、萃取,并进行气相色谱分析(见图7)。从图7可以看出,使用自制的气体浓缩针装置与

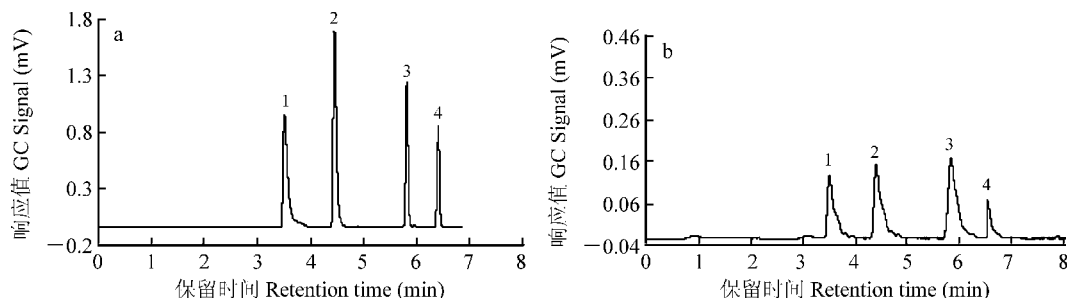


图7 经过气体浓缩针浓缩(A)及未经浓缩(B)的气相色谱分析苯系物的谱图

Fig. 7 Chromatograms of benzene series using needle-type gas concentrator(A) and without concentration(B)

1. 苯(Benzene) ; 2. 甲苯(Toluene) ; 3. 乙苯(Ethylbenzene) ; 4. 邻二甲苯(*o*-Xylene) 。

气相色谱联用进行取样分析,可得到良好的峰型和预浓缩效果,而未经浓缩的样品峰型展宽,灵敏度低。

References

- 1 Akiyama T, Hishiya T, Asanuma H, Komiyama M. *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, **2001**, 41(1-4): 149 ~ 153
- 2 Sambe H, Hoshina K, Haginaka J. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1152(1-2): 130 ~ 137
- 3 Karl-Siegfried B, Claudia T F. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, 371(1): 16 ~ 20
- 4 Masque N, Marce R M, Borrull F. *Trends Anal. Chem.*, **2001**, 20(9): 477 ~ 486
- 5 XIE Cheng-Gen(谢成根), LI Huai-Fen(李淮芬), XIE Chun-Yan(谢春艳), ZHOU Han-Kun(周汉坤). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(7): 1045 ~ 1048
- 6 ZHOU Xue(周雪), HE Xi-Wen(何锡文), CHEN Lang-Xing(陈朗星), LI Wen-You(李文友), ZHANG Yu-Kui(张玉奎). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(2): 174 ~ 180
- 7 Bures P, Huang Y B, Oral E. *J. Contro. Release.*, **2001**, 72(1-3): 25 ~ 33
- 8 Katz A, Davis M E. *Nature*, **2000**, 403(6767): 286 ~ 289
- 9 Kempe M, Mosbach K. *J. Chromatogr. A*, **1995**, 694(1): 3 ~ 13
- 10 Haginaka J, Haruya S. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 913(1-2): 141 ~ 147
- 11 Haginaka J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(34): 8154 ~ 8161
- 12 Xu Z F, Liu L, Deng Q Y. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2006**, 41(3): 701 ~ 706
- 13 Sellergren B, Shea K J. *J. Chromatogr.*, **1993**, 635(1): 31 ~ 49

Preparation of Benzoic Acid Molecularly Imprinted Polymers and Its Adsorption Property

LOU Da-Wei^{*1}, YANG Ying-Jie¹, HUANG Guang¹, PU Ping-Li¹, LEE Xin-Qing^{*2}, ZHU Bo¹, WANG Yue-Hong¹

¹(Department of Chemistry, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022)

²(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract A molecularly imprinted polymer (MIP) using benzoic acid as template molecule, 4-vinyl pyridine (4-VP) as functional monomer, ethylene dimethacrylate (EDMA) as cross-linker, was prepared by bulk polymerization. The needle-type gas concentrator was developed using the MIP as adsorption medium. The device was coupled with gas chromatography (GC) for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). The effect of polymerization conditions on adsorption property, such as polymerization time, ratio of the reagents, pre-polymerization time, type of solvents, type of template molecules, has been evaluated. The results of gas chromatographic analysis demonstrated that the optimum conditions for getting the best adsorption performance of the synthesized were polymerization time 6 h at 60 °C, the ratio of the reagents (template molecule : functional monomer : cross-linker) 1:4:20, pre-polymerization time of 3 h, acetonitrile as solvent, benzoic acid as template.

Keywords Molecularly imprinted polymer; Benzoic acid; Bulk polymerization; Needle-type gas concentrator; Gas chromatography

(Received 1 September 2009; accepted 5 November 2009)