

基于新功能单体的苯酚分子印迹聚合物的 制备及其性能研究^{*1}

周皓¹, 成会玲¹, 夏建军^{1,2}, 王明锋², 朱秀芳¹, 曹秋娥¹, 丁中涛¹

(1. 云南大学 化学科学与工程学院, 教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091;
2. 红云红河烟草集团技术中心, 云南 昆明 650202)

摘要:合成了一种新型功能单体 1-苯基-3-甲基-4-甲基丙烯酰基-5-吡啶酮(PMMP). 采用牺牲硅胶法, 通过正交试验设计, 从功能单体的用量、交联剂的用量和致孔溶剂的种类 3 个因素各取 4 个水平分别合成了 16 个苯酚分子印迹聚合物及相应的非印迹聚合物. 平衡吸附实验表明正交设计优化条件下得到的印迹聚合物 MIP17 具有较大的吸附容量和较好的印迹效果. 对 MIP17 进行了混合标准样品的选择性及实际样品的应用研究, 结果表明应用该新功能单体制备的苯酚分子印迹聚合物具有较好的选择分离性能和一定应用潜能.

关键词:分子印迹聚合物; 新型功能单体; 正交试验设计; 苯酚

中图分类号: O 632.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2012)04-0454-07

苯酚是一种重要的有机化工原料, 环境中的苯酚主要来源于炼焦、炼油、石油化工、化肥、塑料制造、燃烧等过程^[1-2]. 苯酚不仅会造成农业和渔业的损失, 而且危害人体健康, 也是卷烟烟气中的主要有害成分之一^[3-4]. 针对苯酚建立快速、高效、环保的分离分析方法很有必要.

分子印迹聚合物(MIP)的识别能力来源于模板分子与功能单体分子间形成的复合物. 因此, 选择与模板分子官能团和分子结构相匹配的功能单体是制备性能良好的 MIP 的关键^[5]. 根据模板分子结构, 可以确定合适的功能单体, 比如酸性模板分子选择碱性功能单体, 碱性模板分子适合选择酸性功能单体, 对于有些结构比较复杂的模板分子还可以考虑使用混合功能单体, 因为同时使用多种功能单体可以形成不同的结合位点, 使聚合物对模板分子的识别作用得到提高. 已有的研究大多选择甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酰胺(AM)、2-乙烯基吡啶

(2-VP)等作为功能单体合成分子印迹聚合物, 也有少数针对模板分子合成功能单体制备分子印迹聚合物, 如 Betra 等^[6]合成了一种新的具有 3 种功能基团的聚合功能单体, 使用这种单体与苯乙烯(或甲基丙烯酸甲酯)通过热聚合反应制备了聚合物膜, 得到了对印迹分子具有选择识别能力的分子印迹聚合物膜. 王华芳等^[7]采用新型的功能单体 3-氨基苯硼酸, 以壳聚糖作为载体, 合成了牛血清白蛋白的分子印迹聚合物. 邢占芬等^[8]合成了用于制备手性分子印迹聚合物的手性功能单体(S)-(1-苯乙基)-甲基丙烯酰胺. 目前, 在针对不同目标分子合成新功能单体, 研究其相关应用的可行性、识别机理、新的表征方法以及寻找和开辟新的研究领域方面, 已经取得了一些进展, 具有新功能单体的分子印迹技术将有广阔的发展前景^[9-10].

近两年对于苯酚分子印迹聚合物的制备及应用研究已有少量报道^[11-12], 但都是基于常用的功

* 收稿日期: 2012-02-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20964005); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-08-0925); 云南省中烟公司资助项目(2009FL03).

作者简介: 周皓(1986-), 男, 云南人, 博士生, 主要从事有机化学研究.

通讯作者: 丁中涛(1968-), 男, 云南人, 教授, 博士生导师, 主要从事天然产物分离分析研究. E-mail: ztding@ynu.edu.cn.

能单体制备的苯酚分子印迹聚合物. 本文以本课题组自己合成的新型功能单体 1-苯基-3-甲基-4-甲基丙烯酰基-5-吡唑酮 (PMMP, 见图 1), 通过正交试验设计法优化得到了苯酚分子印迹聚合物合成的最佳条件, 即以 $V(\text{甲醇}): V(\text{氯仿}) = 2:3$ 为致孔溶剂, 模板分子与功能单体及交联剂的物质的量比为 1:8:40 时合成的分子印迹聚合物 MIP_{17} 具有较大的吸附容量和较好的印迹效果. 还对 MIP_{17} 进行了混合标准样品的选择性研究, 优化了以 MIP_{17} 制备的分子印迹固相萃取柱的固相萃取体系, 并应用于实际样品的初步考察.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

UV-2401 型紫外可见分光光度计 (日本岛津); THZ-C 恒温振荡器 (江苏太仓实验设备厂); Agilent S1200 高效液相色谱仪, Agilent ZORBAX SB-C18 柱 ($\phi 4.6 \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); SC-8L-150 型数控固相萃取仪 (广州智真生物科技有限公司).

苯酚 (分析纯, 天津市化学试剂三厂); 对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚均为北京市化学试剂研究所产品 (化学纯); 对甲酚、邻甲酚、2,3-二甲酚、3,5-二甲酚、2,4-二甲酚均为阿拉丁试剂有限公司产品 (分析纯); α -甲基丙烯酰氯和乙醇镁均为阿拉丁试剂有限公司产品 (分析纯); 1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮 (PMP, 化学纯, 北京化学试剂研究所); 偶氮二异丁腈 (AIBN, 分析纯, 上海试剂四厂); 二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA, 分析纯, 江州安利化工厂), 使用前减压蒸馏除去阻聚剂; 色谱纯甲醇 (美国 Fisher 公司). 实验用其它试剂均为分析纯, 水为艾柯纯水器 UP 级水.

1.2 新功能单体 PMMP 的合成

1.2.1 甲基丙烯酰氯的合成

将 40 g 二氯亚砷加到装有回流冷凝管、恒压滴液漏斗和温度计的三口圆底烧瓶中, 加入少量对苯二酚, 在恒压滴液漏斗中放入已经精制过的 20 g 甲基丙烯酸, 搅拌并缓慢滴加甲基丙烯酸, 待滴加完毕后升温到 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 用 NaOH 溶液做气体吸收液. 冷却到室温, 回流反应 5 h 后, 将装置改为常压蒸馏装置, 蒸出 $78 \text{ }^\circ\text{C}$ 馏分为二氯亚砷 (可循环回收利用). 再改为减压蒸馏装置蒸出馏分, 即产品甲基丙烯酰氯, 为淡黄色

油状液体, 有强烈刺鼻气味.

1.2.2 1-苯基-3-甲基-4-甲基丙烯酰基-5-吡唑酮 (PMMP) 的合成

将 10 mmol (1.74 g) 1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮 (PMP)、12 mmol (1.37 g) 乙醇镁以及 50 mL 无水 THF 加到 100 mL 两口圆底烧瓶中, 装上球形回流冷凝管, 加热反应回流 4 h, 冷却到室温, 然后在冰盐浴中缓慢滴加溶有 10 mmol 甲基丙烯酰氯的 25 mL 无水 THF 混合溶液. 滴加完毕之后, 移去冰盐浴, 在氮气保护下室温搅拌反应, TLC 跟踪反应, 7 h 后原料基本反应完全. 反应完毕后, 将反应液倒入 200 mL 10% 的盐酸中, 用氯仿萃取 3 次, 合并有机层, 有机层再用蒸馏水洗 2 次, 无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸馏除溶剂. 粗品经硅胶柱层析, 石油醚/乙酸乙酯 (体积比 25:1) 洗脱, 得到 1.64 g PMMP, 为浅黄色油状液体, 收率为 94%, 反应过程如图 1 所示. 其核磁共振波谱数据如下: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 10.55 (brs, 1H), 7.84 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.44 (t, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.27 (t, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H), 5.60 (brs, 1H), 5.47 (brs, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 193.6 (s), 161.8 (s), 147.9 (s), 142.6 (s), 137.3 (s), 129.1 (d, 2C), 126.6 (d), 121.2 (t), 120.7 (d, 2C), 102.5 (s), 18.7 (q), 15.8 (q).

1.3 分子印迹聚合物的制备

采用正交试验设计对苯酚分子印迹聚合物的聚合条件包括功能单体用量、交联剂 EGDMA 用量和致孔溶剂种类 3 个因素各取 4 个水平, 采用 $L_{16}(4^3)$ 正交试验设计表进行实验设计 (见表 1). 按表 1 的量准确称取苯酚并分别溶解在相应量的致孔溶剂中, 加入一定量的功能单体后, 室温下搅拌反应使苯酚与功能单体充分作用, 然后加入交联剂 EGDMA 和引发剂 AIBN, 再加入适量硅胶. 在无氧条件下密封并放入 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温振荡器中反应 24 h, 得到固体聚合物. 经过量氢氟酸振荡 24 h 除去硅胶, 再用蒸馏水冲洗至洗脱液为中性后挥干. 用体积比为 1:9 冰乙酸-甲醇溶液索氏提取至流出液中检测不到印迹分子, 在真空干燥器中干燥 48 h, 得到苯酚分子印迹聚合物 MIP_{1-17} .

除不加模板分子外, 采用与制备 MIP 完全相同的方法制备了与模板聚合物相对应的非印迹聚合物 NMIP_{1-17} .

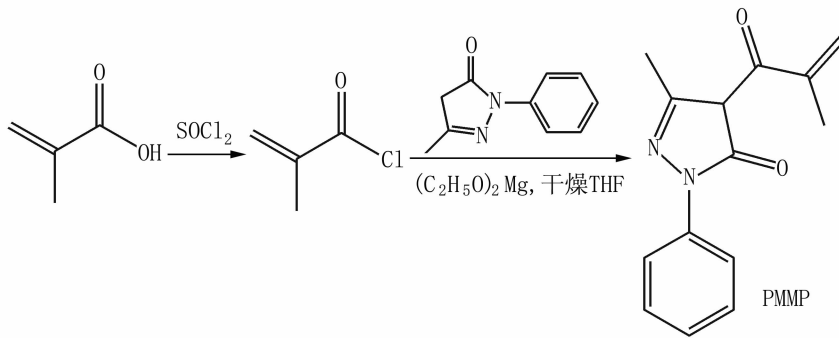


图 1 新型功能单体 PMMP 的合成

Fig. 1 Synthesize of a new function monomer PMMP

表 1 正交设计苯酚分子印迹聚合物(MIP)的制备条件*

Tab. 1 Preparation condition of MIP

聚合物	溶剂	单体用量/ mmol	交联剂用 量/mmole
MIP ₁	甲醇	2	10
MIP ₂	甲醇	4	20
MIP ₃	甲醇	6	30
MIP ₄	甲醇	8	40
MIP ₅	氯仿	4	40
MIP ₆	氯仿	2	30
MIP ₇	氯仿	8	20
MIP ₈	氯仿	6	10
MIP ₉	V(甲醇): V(氯仿) = 3: 2	6	20
MIP ₁₀	V(甲醇): V(氯仿) = 3: 2	8	10
MIP ₁₁	V(甲醇): V(氯仿) = 3: 2	2	40
MIP ₁₂	V(甲醇): V(氯仿) = 3: 2	4	30
MIP ₁₃	V(甲醇): V(氯仿) = 2: 3	8	30
MIP ₁₄	V(甲醇): V(氯仿) = 2: 3	6	40
MIP ₁₅	V(甲醇): V(氯仿) = 2: 3	4	10
MIP ₁₆	V(甲醇): V(氯仿) = 2: 3	2	20
** MIP ₁₇	V(甲醇): V(氯仿) = 2: 3	8	40

苯酚 1 mmol, 致孔溶剂 20 mL, 引发剂为 AIBN, 其用量为功能单体和交联剂用量之和的 5%. ** MIP₁₇ 是由正交试验优化条件合成的印迹聚合物.

1.4 印迹聚合物的平衡吸附实验 称取 MIP 和 NMIP 各 20.0 mg, 分别置于具塞磨口锥形瓶中. 各加入 10 mL 的苯酚溶液(溶于聚合物的相应致孔溶剂中), 在恒温振荡器中于室温下振荡 5 h, 然后过

滤, 在紫外-可见分光光度计上测定滤液吸光度, 并由此计算聚合物的平衡吸附量 Q 和 MIP 相对于 NMIP 的印迹因子 α ^[13-15].

1.5 印迹聚合物 MIP₁₇ 的选择性吸附和固相萃取

1.5.1 高效液相色谱方法的建立 色谱条件: Agilent ZORBAX SB - C18 柱 ($\phi 4.6 \times 250$ mm, 5 μ m). 流动相、甲醇与水体积比为 40: 60. 流速: 1.0 mL/min. 检测波长: 272 nm. 进样量: 1 μ L. 柱温: 25 $^{\circ}$ C. 所有样品进样前都经 0.45 μ m 滤膜过滤.

将各标准样品(苯酚; 对苯二酚; 间苯二酚; 邻苯二酚; 对甲酚; 邻甲酚; 2,3-二甲酚; 3,5-二甲酚; 2,4-二甲酚)的甲醇溶液混合得到各组分质量浓度相同的混合标准溶液. 在上述色谱条件下, 混合标准溶液中各组分能得到很好的分离, 且峰形对称, 重现性好.

1.5.2 印迹聚合物对混合标准样品的选择性吸附试验 称取 20.0 mg 印迹聚合物 MIP₁₇ 置于具塞磨口锥形瓶中, 加入 10 mL 混合标准溶液, 在恒温振荡器中于室温下振荡 5 h, 然后过滤, 用 HPLC 法测定各组分的质量浓度, 再计算聚合物的平衡吸附量 Q 和苯酚相对其它组分的选择因子 α ^[13-15].

1.5.3 分子印迹固相萃取(MISPE) 准确称取 100 mg 苯酚印迹聚合物 MIP₁₇, 装于固相萃取小柱(8.5 cm \times ϕ 0.5 cm)中, 制备分子印迹固相萃取柱(MISPE). 固相萃取柱经溶剂活化后, 加入一定量的煤焦油含酚废水(云南开远解化集团), 样品流过固相萃取小柱, 收集从柱中流出的残余液; 待样品全部流过固相萃取柱后, 加入一定量淋洗溶剂, 收集流出液得到淋洗液; 最后用一定量的体积比 9: 1 的甲醇-乙酸混合溶剂对固相萃取柱进行洗脱, 得到萃取液. 取残余液、淋洗液和萃取液分别用

HPLC 方法测定其中的苯酚含量,计算该 MISPE 柱对苯酚的保留因子 k 和萃取率 E ^[16-17].

2 结果与讨论

2.1 印迹聚合物制备条件的正交优化 通过平衡吸附实验研究了制备得到的 MIP 的平衡吸附量 Q 及其相对 NMIP 的印迹因子 α ,结果见表 2. 分别采用印迹因子和吸附量为评价指标,用极差分析法对正交试验结果进行了分析,结果见表 3 和表 4.

2.1.1 致孔溶剂种类的影响 致孔溶剂不仅影响功能单体与模板分子间非共价键结合的强度,同时也影响 MIP 的形态、吸附性能、稳定性和膨胀性能. 实验分别在甲醇、氯仿、 $V(\text{甲醇}):V(\text{氯仿})=3:2$ 以及 $V(\text{甲醇}):V(\text{氯仿})=2:3$ 的混合溶液中制备了系列 MIP 及其相应的 NMIP. 由结果可见,致

孔溶剂种类不仅是影响印迹聚合物印迹因子的主要因素,也是影响吸附量的最主要因素. 以印迹聚合物选择因子作为评价指标得到的最佳致孔溶剂是 $V(\text{甲醇}):V(\text{氯仿})=2:3$,而以吸附量作为评价指标得到的最佳致孔溶剂是氯仿,考虑到本试验的主要目的是选择性吸附分离苯酚,故以印迹聚合物印迹因子 α 作为主要评价标准,因此,实验选择 $V(\text{甲醇}):V(\text{氯仿})=2:3$ 为致孔溶剂.

2.1.2 功能单体用量的影响 功能单体的用量不足时,难于与印迹分子形成稳定的复合物,而当其用量过多时,会在聚合物中形成大量的非特异性结合位点,反而降低聚合物的识别能力和选择性. 实验对功能单体的用量进行了优化,由结果可见,虽然功能单体的用量对印迹聚合物印迹因子影响大于其对吸附容量的影响. 但对于二者而言,最佳的

表 2 聚合物的平衡吸附量 Q 及印迹因子 α *

Tab. 2 Adsorption capacity (Q) and imprinting factor (α) of molecular imprinted polymers

印迹聚合物(MIP)		非印迹聚合物(NMIP)		印迹因子 α
序号	$Q_{\text{MIP}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	序号	$Q_{\text{NMIP}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	
MIP ₁	0.010 02	NMIP ₁	0.031 75	0.32
MIP ₂	0.035 91	NMIP ₂	0.040 44	0.89
MIP ₃	0.026 69	NMIP ₃	0.036 15	0.74
MIP ₄	0.029 99	NMIP ₄	0.030 85	0.97
MIP ₅	0.065 12	NMIP ₅	0.067 60	0.96
MIP ₆	0.072 68	NMIP ₆	0.069 72	1.04
MIP ₇	0.069 77	NMIP ₇	0.067 66	1.03
MIP ₈	0.069 95	NMIP ₈	0.065 28	1.07
MIP ₉	0.027 03	NMIP ₉	0.024 14	1.12
MIP ₁₀	0.031 29	NMIP ₁₀	0.027 10	1.15
MIP ₁₁	0.033 22	NMIP ₁₁	0.039 24	0.85
MIP ₁₂	0.027 06	NMIP ₁₂	0.039 86	0.68
MIP ₁₃	0.045 54	NMIP ₁₃	0.031 68	1.44
MIP ₁₄	0.042 38	NMIP ₁₄	0.036 41	1.16
MIP ₁₅	0.028 99	NMIP ₁₅	0.024 86	1.12
MIP ₁₆	0.038 60	NMIP ₁₆	0.045 08	0.86
** MIP ₁₇	0.040 95	** NMIP ₁₇	0.023 01	1.78

* 吸附试验条件:苯酚 $6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 聚合物 20.0 mg, 致孔溶剂 10 mL, 25 °C, 吸附时间 5 h; ** MIP₁₇ 是由正交试验优化条件合成的印迹聚合物

表3 以印迹因子 α 为评价指标的极差分析法结果Tab.3 Analysis result of range on basis of imprinting factor α

序号	溶剂种类	单体用量	交联剂用量
K ₁	2.914 0	3.070 0	3.657 8
K ₂	4.108 5	3.646 3	3.904 2
K ₃	3.799 8	4.093 5	3.895 4
K ₄	4.581 1	4.593 6	3.946 0
k ₁	0.728 5	0.767 5	0.914 5
k ₂	1.027 1	0.911 6	0.976 1
k ₃	0.950 0	1.023 4	0.973 9
k ₄	1.145 3	1.148 4	0.986 5
极差 R	1.667 1	1.523 6	0.288 2
优选方案	$\frac{V(\text{甲醇})}{V(\text{氯仿})} = 2:3$	8 mmol	40 mmol
因素主→次	溶剂种类→单体用量→交联剂用量		

表4 以吸附量 Q 为评价指标的极差分析法结果Tab.4 Analysis result of range on basis of adsorption capacity Q

序号	溶剂种类	单体用量	交联剂用量
K ₁	0.102 6	0.154 5	0.140 3
K ₂	0.277 5	0.157 1	0.171 3
K ₃	0.119 2	0.166 1	0.172 0
K ₄	0.155 5	0.176 6	0.170 7
k ₁	0.025 65	0.038 63	0.035 06
k ₂	0.069 38	0.039 27	0.042 83
k ₃	0.029 80	0.041 51	0.042 99
k ₄	0.038 88	0.044 15	0.426 80
极差 R	0.174 9	0.022 1	0.031 7
优选方案	氯仿	8 mmol	30 mmol
因素主→次	溶剂种类→交联剂用量→单体用量		

功能单体用量都是 8 mmol, 即模板分子与功能单体的加入物质的量比为 1:8, 低于或高于这一比例都使印迹聚合物的识别能力降低. 故选择模板分子与功能单体的加入物质的量比为 1:8.

2.1.3 交联剂用量的选择 交联剂的用量将影响聚合物的网状结构, 从而影响聚合物的吸附性能. 实验结果表明, 交联剂用量不是印迹聚合物印迹因子的主要影响因素, 也不是吸附量的主要影响因

素. 以印迹聚合物选择因子作为评价指标得到的最佳交联剂用量是 40 mmol, 而以吸附量作为评价指标得到的最佳交联剂用量是 30 mmol. 由此选择交联剂用量为 40 mmol, 即模板分子与交联剂的加入物质的量比为 1:40.

综上所述, 以新功能单体 PMMP 制备的苯酚印迹聚合物的最佳合成条件为: $V(\text{甲醇}):V(\text{氯仿}) = 2:3$ 为致孔溶剂, 模板分子与功能单体以及交联剂 EGDMA 的加入物质的量比为 1:8:40, 得到印迹聚合物 MIP₁₇. 由表 2 可见, 优化后的印迹聚合物具有良好的印迹因子和较大的吸附量.

2.2 MIP₁₇的吸附动力学 为了研究印迹聚合物 MIP₁₇的吸附平衡时间, 在 10 min 至 6 h 范围内研究了吸附平衡时间 t 对 MIP₁₇及其相应的 NMIP₁₇对平衡吸附量 Q 的影响, 得到其吸附动力学曲线如图 2 所示.

由图 2 可见, 在前 4 h 内, MIP 的吸附量迅速增加, 此后吸附量增加渐缓, 4 h 后基本达到平衡. 这是因为 MIP 中有大量由苯酚分子印迹所生成的孔穴, 有利于苯酚分子从液相迁移到固相, 但随着时间的增加, 模板分子的表面空穴被逐渐结合饱和, 而要向 MIP 内部的孔穴传质有一定的位阻, 使吸附量增加渐缓乃至达到平衡. 而 NMIP 中没有与模板分子结构相对应的孔穴, 其吸附作用主要是非特异性吸附, 所以很快就达到吸附平衡, 且吸附量明显低于 MIP.

2.3 MIP₁₇的选择性吸附和固相萃取

2.3.1 HPLC 测定方法 采用 HPLC 法分析混合标准样品(1:苯酚;2:对苯二酚;3:间苯二酚;4:邻苯二酚;5:对甲酚;6:邻甲酚;7:2,3-二甲酚;8:3,5-二甲酚;9:2,4-二甲酚)和煤焦油含酚废水中的成分, 通过加标确认了各组分的保留时间, 各组分都得到了较好的分离, 重现性好.

2.3.2 MIP₁₇对混合样品的选择性吸附 使用 HPLC 方法测定了 MIP₁₇在混合标准溶液中对各个标样的吸附量, 结果见表 5. 可见, MIP₁₇对苯酚及其他酚类具有交叉吸附能力, 但是除邻苯二酚外它对苯酚的吸附容量明显大于对其他酚类物质(可能因为邻苯二酚与苯酚的结构相近, 而且它相邻的两个羟基可以增加结合位点与其相结合的机会和结合的强度, 所以其对邻苯二酚的吸附量和对苯酚的吸附量相当), 说明 MIP₁₇对酚类物质的吸附具有良好的选择性.

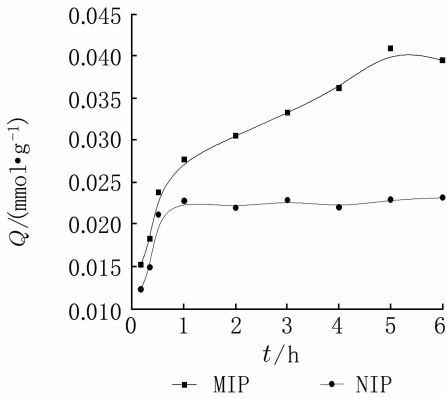


图2 聚合物 MIP₁₇和 NMIP₁₇的吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetics chart of MIP₁₇ and NMIP₁₇ (The conditions of the absorption experiment: 6×10^{-4} mol/L of phenol, 20.0 mg of polymers, 10 mL of mixed solvent of methanol and chloroform ($V/V = 2/3$), 25 °C)

表5 MIP₁₇对混合标准样品的选择性*

Tab. 5 Selectivity of MIP₁₇

样品	吸附量 $Q/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	选择因子 α'
苯酚	0.037 27	
对苯二酚	0.009 72	3.83
间苯二酚	0.012 26	3.04
邻苯二酚	0.034 53	1.08
对甲酚	0.023 52	1.58
邻甲酚	0.024 06	1.55
2,3-二甲酚	0.028 01	1.33
3,5-二甲酚	0.024 24	1.54
2,4-二甲酚	0.026 75	1.39

吸附实验条件:待测组分浓度 1×10^{-3} mol/L, 聚合物 20.0 mg, 致孔溶剂 10 mL, 吸附时间 25 °C, 5 h

2.3.3 MIP₁₇分子印迹固相萃取初步研究 采用 MIP₁₇制备的分子印迹固相萃取柱(MISPE), 对煤焦油含酚废水进行萃取。残余液、淋洗液和萃取液均采用 HPLC 方法分析定量, 初步优化了活化溶剂种类、上样量、淋洗液种类及用量、洗脱液用量等条件。实验表明:以 5 mL 甲醇作为活化溶剂, 每 100 mg 聚合物的上样量为 2 mL, 先用 1 mL 水进行淋洗, 最后用 3 mL 体积比 9:1 的甲醇-乙酸混合溶液洗脱模板分子为最佳的固相萃取条件。

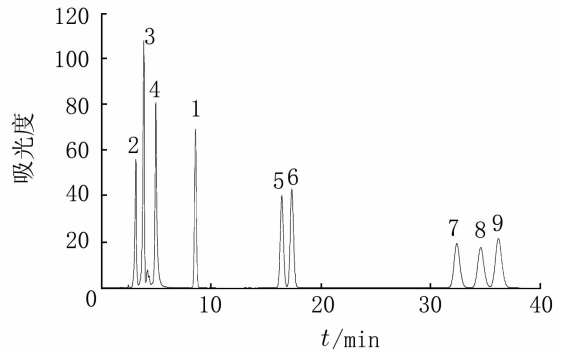


图3 混合标准样品色谱图

Fig. 3 Chromatography of mixed standard samples (Peak 1 is phenol. Peak 2 to 9 are hydroquinone, resorcinol, pyrocatechol, *p*-cresol, *o*-cresol, 2,3-dimethyl phenol, 3,5-dimethyl phenol, 2,4-dimethyl phenol in turn)

结果表明,实际样品经过 MIP₁₇制备的 MISPE 柱萃取后,样品中的苯酚得到有效吸附分离。对苯酚的最佳萃取率为 96.30%。实验还考察了该 MISPE 柱的重复使用率,对同一支 MISPE 柱重复上样 3 次,萃取率依次为 96.30%、91.64%、90.20%。初步表明以 MIP₁₇制备的分子印迹固相萃取柱具有一定的实际应用前景。

3 结论

本实验合成了一个新功能单体:1-苯基-3-甲基-4-甲基丙烯酸酯-5-吡啶酮(PMMP),并用于苯酚分子印迹聚合物的制备。通过正交试验设计优化了苯酚分子印迹聚合物的制备条件,优化条件下制备的 MIP₁₇具有较大的吸附容量和较好的印迹效果。同时还进行了 MIP₁₇的混合标准样品选择性研究实验和实际样品的分子印迹固相萃取柱实验,结果表明基于新的功能单体 PMMP 制备的苯酚分子印迹聚合物,可利用多种分子间作用力的协同效应,在复杂混合体系中相对以常用功能单体制备的苯酚印迹聚合物对目标分子具有更高的亲和性及选择性^[11-12],有望进一步拓宽其应用,制备出选择性高、吸附容量大的印迹聚合物。

参考文献:

- [1] 斯琴高娃,乌云,田艳飞. 浅谈苯酚对环境的污染 [J]. 内蒙古石油化工, 2006(12): 23-24.
- [2] 吕玉光,石春卉,董亚辉,等. 工业含酚废水的水质分

- 析[J]. 黑龙江医药科学, 2001, 24(2): 104-106.
- [3] 刘荣, 潘秀颖, 杨陟华, 等. 卷烟烟气有害成分联合作用的细胞毒性[J]. 烟草化学, 2009, 9: 27-31.
- [4] 刘芳, 杨柳, 倪朝敏, 等. 超声萃取 - 快速 HPLC 法测定卷烟主流烟气中的苯酚、甲酚和苯二酚[J]. 烟草科技, 2007, 10: 31-35.
- [5] 汪国松, 朱秀芳, 王颖臻, 等. 制备分子模板聚合物的影响因素及控制措施[J]. 云南化工, 2006, 33(1): 24-25.
- [6] BETRA D, SHEA K J. Novel trifunctional building blocks for fluorescent polymers [J]. *Org Lett*, 2003, 5(21): 3 895-3 898.
- [7] 王华芳, 何运华, 何锡文, 等. 3 - 氨基苯硼酸为功能单体在壳聚糖上印迹牛血清白蛋白的研究[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(4): 726-730.
- [8] 邢占芬, 成洪达, 苏立强, 等. 分子印迹手性功能单体的合成及红外光谱表征[J]. 化学工程与装备, 2008(10): 41-44.
- [9] RATHBONE D, SU D, WANG Y, et al. Molecular recognition by fluorescent imprinted polymers [J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41: 123-126.
- [10] 袁琼辉, 汤又文. 新型功能单体分子印迹聚合物的研究进展[J]. 化学通报, 2009(8): 707-712.
- [11] 黄卫红, 陈孝亭, 徐婉珍, 等. 苯酚分子印迹聚合物的合成、表征及吸附性能研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 113-116.
- [12] 李薇, 叶芝祥. 分子印迹 - 化学发光分析法测定水中苯酚的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(11): 2 829-2 834.
- [13] ZHU X F, CAO Q E, HOU N B, et al. The preparation and the recognition property of molecularly imprinted polymer of podophyllotoxin [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 561: 171-177.
- [14] 汪国松, 朱秀芳, 侯能帮, 等. 邻香兰素分子模板聚合物结合作用及选择性研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(4): 348-351.
- [15] ZHU X F, CAO Q E, YANG X Q, et al. Preparation and recognition mechanism of gallic acid imprinted polymer [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92: 78-87.
- [16] 刘鹏, 邓书端, 卢桂英, 等. 金属离子配位作用对槲皮素模板聚合物性能的影响[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2008, 30(5): 503-580.
- [17] WANG G S, CAO Q E, ZHU X F, et al. Molecular imprinted solid - phase extraction of huperzine A from *Huperzia serrata* [J]. *J Appl Poly Sci*, 2009, 113: 3 049-3 058.

Preparation and properties of phenol molecular imprinted polymers with a new functional monomer

ZHOU Hao¹, CHENG Hui-ling¹, XIA Jian-jun^{1,2}, WANG Ming-feng²,
ZHU Xiu-fang¹, CAO Qiu-e¹, DING Zhong-tao¹

(1. Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Nature Resource, Ministry of Education, School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Technology Center, Hongyun - Honghe Tobacco (Group) Co. Ltd., Kunming 650202, China)

Abstract: A series of phenol molecular imprinted polymers (MIP₁₋₁₇) were prepared with a new functional monomer 1 - phenyl - 3 - methyl - 4 - methacryloyl - 5 - pyrazolone (PMMP) by orthogonal design table of L₁₆ (4⁵) considering 3 factors: the kind of porogen solvent, the dosage of functional monomer and that of cross linker. The optimum molecular imprinted polymer (MIP₁₇) was furthermore used in a mixed standard sample to study its selectivity. And the separation of a real phenol - contained water system was also investigated with this MIP₁₇ solid phase extraction column. The results showed that MIP₁₇ prepared using PMMP as functional monomer showed better selectivity, indicating a certain potential application in separation and enrichment of phenol.

Key words: molecularly imprinted polymers; new functional monomer; orthogonal experimental design; phenol