

2,4,6-三氯苯酚磁性印迹聚合物 在食品分析中的应用

朱桂芬¹,程国浩¹,李世颖¹,于文娜^{1,2},杨振国^{1,2},王培云^{1,2}

(1.河南师范大学 环境学院;黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室;
河南省环境污染控制重点实验室,河南 新乡 453007;2.郑州市污水净化有限公司,郑州 450001)

摘要:采用溶胶凝胶法,在磁性硅胶载体表面制备2,4,6-三氯苯酚印迹聚合物,通过多种手段对其微观形貌和结构进行表征,借助静态吸附实验对其吸附性能进行考察.结果显示,磁性印迹聚合物对2,4,6-三氯苯酚的识别过程符合Langmuir模型,最大吸附容量为 $55.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,且在30 min左右可以达到饱和容量的84%,吸附特性符合伪二级动力学模型.与非印迹聚合物相比,印迹聚合物对混合溶液中的2,4,6-三氯苯酚具有良好的选择性吸附能力.结合高效液相色谱检测技术,所制备的磁性印迹聚合物能够用于黄瓜、苹果和菠菜中2,4,6-三氯苯酚的选择性吸附和检测.

关键词:2,4,6-三氯苯酚;磁性印迹聚合物;选择吸附;食品样品

中图分类号:X132

文献标志码:A

氯酚及其衍生物是一类典型的有机氯农药类物质,由于种类繁多、化学稳定性高^[1-2],被广泛用作杀虫剂、除草剂、杀菌剂以及染料中间体等^[3-4].2,4,6-三氯苯酚作为典型的氯酚类物质,具有高毒性和刺激性,大量使用难免会造成环境残留,由此产生的积累效应对生态环境和人类健康造成的危害不容忽视^[1].因此,对环境样品中残留的2,4,6-三氯苯酚污染物质分析检测具有重要意义.环境中残留的2,4,6-三氯苯酚类污染物具有含量低且不易被分解等特点,常规的检测方法如免疫分析法^[5]、电化学分析法^[6]和色谱分析法^[7-8]等选择性和灵敏度有限,必须进行复杂的样品前处理,因此,发展新型、高效的样品前处理技术,对于检测和去除环境中2,4,6-三氯苯酚类污染物具有重要的应用意义.

分子印迹聚合物是一种新型高分子材料,它能够通过“印迹孔穴”的“记忆”功能,实现对目标物的高选择性识别,因而在环境污染物分析^[9-10]、药物检测^[11-12]、食品分析^[13-14]等的前处理领域应用广泛.张力洋等人^[15]利用4-乙烯吡啶和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸作为双功能单体制备2,4,6-三氯苯酚纳米印迹聚合物,其对2,4,6-三氯苯酚展现出良好的特异性吸附能力.但是,传统的分子印迹聚合物材料在吸附目标物之后,必须经过离心、过滤等繁琐过程才能从样品体系中分离,不仅费时费力,还容易造成印迹材料的损失.而以磁性材料为载体制备的磁性印迹聚合物,仅需要一个外加磁场,即可实现印迹聚合物材料和吸附体系的有效分离,极大简化了印迹聚合物的分离使用过程^[16],增强了印迹聚合物材料的实用性.

本文以磁性硅胶为载体,在无水乙醇绿色介质中,采用溶胶-凝胶法制备2,4,6-三氯苯酚磁性印迹聚合物;借助平衡吸附实验,考察了磁性印迹聚合物对2,4,6-三氯苯酚的吸附特征.该材料制备过程绿色、简便,得到的磁性微球粒径均匀、分散性好.所制得的磁性印迹聚合物对2,4,6-三氯苯酚具有良好的选择吸附能力,能够用于黄瓜、苹果、菠菜等实际样品中2,4,6-三氯苯酚的分离富集前处理.

收稿日期:2020-03-24;修回日期:2020-05-31.

基金项目:国家自然科学基金(21507023,21876045);河南省高校科技创新团队(20IRTSTHN011);河南省科技攻关项目(182102310656).

作者简介(通信作者):朱桂芬(1977-),女,河南温县人,河南师范大学教授,博士生导师,研究方向为环境化学,E-mail:gfzhu617@163.com.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

T6 紫外-可见分光光度计(北京普析,中国);SUPRA40 场发射扫描电镜(蔡司公司,德国);NEXUS 傅立叶变换红外拉曼光谱仪(美国尼高力仪器公司,美国);JEM2100 超高分辨透射电子显微镜(JEOL,日本);STA449C 综合热分析仪(德国耐驰公司,德国);3H-2000 比表面积测试仪(Micromeritics,美国);7407 型振动样品磁强计(Lakeshore 公司,美国)。

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),无水乙酸钠(NaAc),乙二醇,氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,25%),聚乙烯吡咯酮(PVP),无水乙醇,甲醇,冰乙酸(HAc),3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES),正硅酸四乙酯(TEOS),2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP),2-氯苯酚(2-CP),4-氯苯酚(4-CP),2,4-二氯酚(2,4-CP),磺胺(SM),氯化-N-丁基吡啶($[\text{BYP}][\text{Cl}]$),甲硝唑(MNZ),苯酚(PhOH),溴化-1-丁基-2-乙基咪唑($[\text{Bmim}][\text{Br}]$),磺胺间甲氧嘧啶(SMM),三氯生(CS)。以上试剂均为分析纯。

1.2 磁性表面印迹聚合物的制备

1.2.1 磁性硅胶载体的制备

以磁性硅胶($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$)为载体制备印迹聚合物。磁核(Fe_3O_4)的制备采用水热法^[16],将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.70 g)、 NaAc (7.20 g)和 PVP(2.00 g)加入 70 mL 乙二醇中,混合均匀后转入 100 mL 反应釜中,于 200 °C 下反应 12 h 后,所得产物用无水乙醇清洗,真空干燥 24 h 即得到磁核(Fe_3O_4);然后,将 Fe_3O_4 (1.00 g)加入到 120 mL 无水乙醇-蒸馏水混合溶液中($V_{\text{乙醇}} : V_{\text{蒸馏水}} = 5 : 1$),超声分散后,将 TEOS (2.00 mL)和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.50 mL)依次加入并机械搅拌(30 °C,20 h),产物经无水乙醇冲至中性,真空干燥后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 。制备路线见图 1(a)。

1.2.2 磁性印迹聚合物的制备

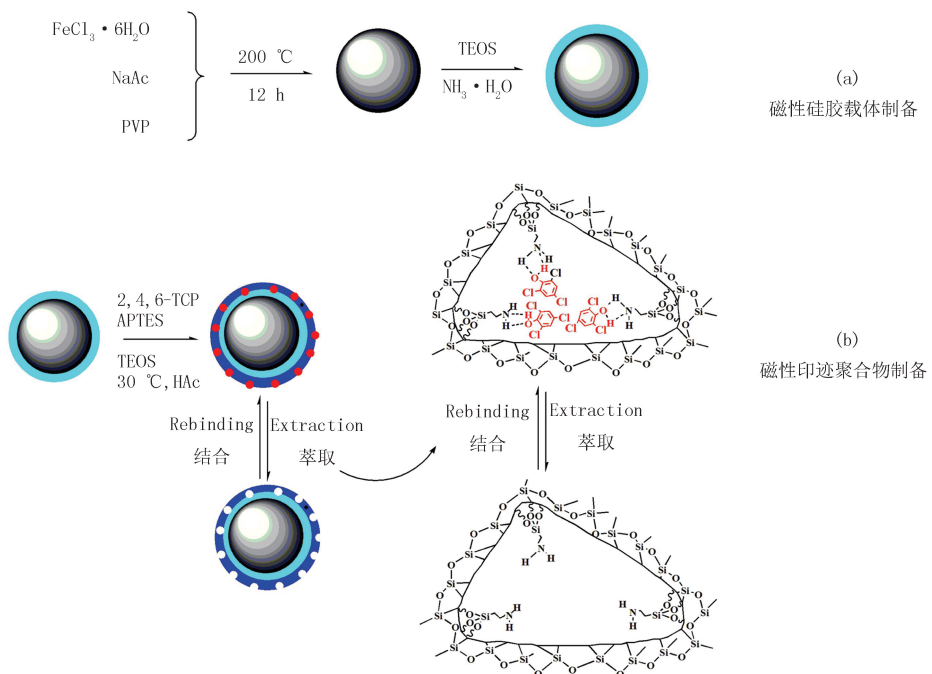


图1 2,4,6-TCP磁性表面印迹聚合物的制备路线示意图

Fig. 1 The schematic illustration for the preparation of 2,4,6-TCP magnetic surface imprinted polymer

称取 0.50 mmol 模板分子(2,4,6-TCP)和 3 mmol 功能单体(APTES)于 50 mL 无水乙醇中,完全溶解后于 30 °C 水浴振荡($300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)30 min,之后加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (0.20 g)和交联剂 TEOS(10 mmol), $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的冰乙酸(0.50 mL)引发聚合 15 h 后,所得产物用无水乙醇洗涤,再用甲醇与乙酸($V_{\text{甲醇}} :$

$V_{\text{乙醇}}=9:1$)混合溶液振荡5 h($30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)洗脱模板分子,磁性分离后用无水乙醇洗涤至中性,真空 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥制得磁性表面印迹聚合物(MMIP_{2,4,6-TCP});同时,在相同的反应体系中不添加模板分子,制备相应的2,4,6-三氯苯酚磁性非印迹聚合物(MNIP_{2,4,6-TCP}).其制备路线如图1(b)所示.

1.3 静态吸附实验

分别称取10 mg MMIP_{2,4,6-TCP}和MNIP_{2,4,6-TCP}于 $39\sim 2\ 700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,4,6-TCP及其结构类似物4-CP, 2-CP, 2,4-CP, [BYP][Cl], MNZ, SM, PhOH, [Bmim][Br], SMM或CS的乙醇溶液中,于 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 静置3 h,利用紫外可见分光光度计(230 nm)测定上清液中不同底物的质量浓度,根据公式吸附前后溶液质量浓度的差值,计算磁性印迹(Q_{MMIP})和非印迹聚合物(Q_{MNIP})的吸附容量和印迹因子 α ($\alpha=Q_{\text{MMIP}}/Q_{\text{MNIP}}$)^[17].

1.4 实际样品分析

1.4.1 实际样品的预处理

以市场上随机购买的黄瓜、菠菜和苹果为分析对象.首先将3种样品清洗干净后匀浆,再分别称取2 g于无水乙醇(50 mL)萃取24 h;离心后,于2 mL离心液中分别加入10 mg MMIP_{2,4,6-TCP}和MNIP_{2,4,6-TCP},静置3 h后磁性分离取上清液,采用高效液相色谱仪分别测定萃取前后溶液中2,4,6-TCP的含量;同时对黄瓜、菠菜和苹果3种样品进行加标实验,加标质量浓度分别为 $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并计算其回收率.

1.4.2 实际样品的测定

实际样品的测定采用高效液相色谱仪(C_{18} column, $4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$, Waters, 美国),以 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的甲醇、水、冰乙酸($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}:V_{\text{冰乙酸}}=75:25:0.025$)混合液为流动相,230 nm处检测($35\text{ }^{\circ}\text{C}$).

2 结果与讨论

2.1 制备条件优化

2.1.1 致孔溶剂

分别以无水乙醇,无水乙醇、水($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:1$),甲醇作为致孔溶剂,制备不同的印迹和非印迹聚合物材料,按照1.3节中的静态吸附实验,考察不同印迹聚合物对2,4,6-三氯苯酚的吸附容量 Q 和印迹因子 α ^[18].结果发现,在所考察的3种溶剂中,以无水乙醇作为致孔溶剂时,得到的印迹材料对2,4,6-TCP的吸附能力最强, α 值也最高(2.0);而以其他两种致孔溶剂制得的聚合物,印迹效果明显较差,表明在溶胶凝胶反应体系中,无水乙醇是最佳介质,因此,本实验采用无水乙醇作为致孔溶剂.

2.1.2 反应物质比例

固定交联剂(TEOS)的量不变,改变模板分子(2,4,6-TCP)与功能单体(APTES)的物质的量的比例分别为 $1:2, 1:4, 1:6, 1:8$ 和 $1:10$,按照1.3节中的静态吸附实验,考察所得聚合物对模板底物的吸附性能;其次,固定模板分子与功能单体比例,改变交联剂加入量,继续优化反应物比例,结果如表1所示.

表1 不同MMIP_{2,4,6-TCP}和MNIP_{2,4,6-TCP}的吸附容量及印迹因子

Tab.1 Adsorption capacities and imprinting factors of different MMIP_{2,4,6-TCP} and MNIP_{2,4,6-TCP}

物质的量之比 ^a	1:2:20	1:4:20	1:6:20	1:8:20	1:10:20	1:6:10	1:6:15	1:6:25
$Q_{\text{MMIP}_{2,4,6\text{-TCP}}} / (\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	7.6	57.9	78.8	47.3	27.9	6.6	14.4	28.8
$Q_{\text{MNIP}_{2,4,6\text{-TCP}}} / (\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	18.9	39.6	43.3	32.7	45.4	—	5.4	9.0
α	0.4	1.4	1.8	1.4	0.6	—	2.7	3.2

注:^a 2,4,6-TCP与APTES和TEOS的物质的量之比;—代表未检出.

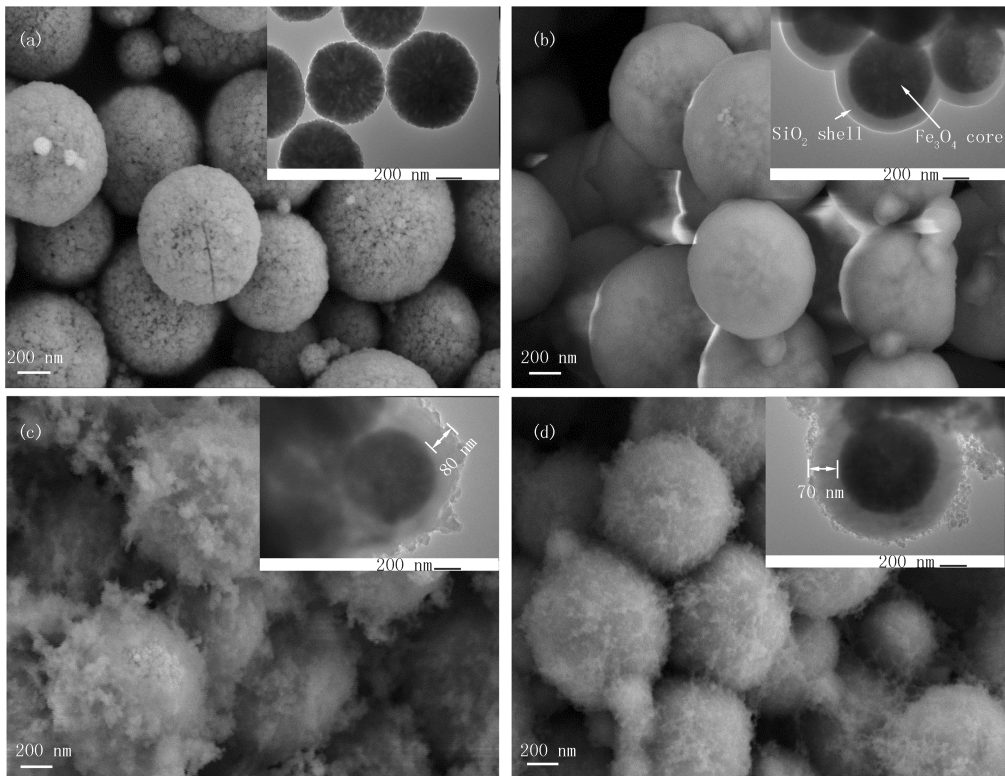
表1的结果表明,随着模板分子与功能单体物质的量比例的增加,相应的印迹和非印迹聚合物对模板底物的吸附容量呈现先增加后降低的趋势,在 $1:6$ 时的吸附容量和印迹因子达到最佳;而固定此比例条件,调节模板分子与交联剂的物质的量比例分别为 $1:6:10, 1:6:15, 1:6:20$ 和 $1:6:25$,可以看出,随着TEOS量的增加,所得聚合物对2,4,6-TCP的吸附量先增大后减小,当3者的物质的量比例为 $1:6:20$ 时,聚合物的吸附容量达到最大值,尽管在 $1:6:15$ 和 $1:6:25$ 时,所得聚合物的印迹因子(2.7和3.2)大于1.8,但是考虑到该比例时聚合物对模板分子的吸附容量明显较低,不利于实际应用.因此,2,4,6-TCP,

APTES, TEOS 的最佳物质的量比例为 1 : 6 : 20.

2.2 磁性表面印迹聚合物材料的表征

为了考察磁性表面印迹聚合物的微观形貌,分别对磁性载体、印迹和非印迹聚合物进行扫描电镜和透射电镜分析(图 2).由图 2(a)可知,本文所制备的 Fe_3O_4 磁核为球形纳米颗粒,被二氧化硅包覆后,得到粒度均匀(700~900 nm)且分散性好的磁性载体($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$)(图 2(b));经过溶胶凝胶聚合反应后,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 表面覆盖了约 70 nm 厚的聚合物层,得到表面粗糙的 $\text{MMIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$ 和 $\text{MNIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$ (图 2(c,d)),这一粗糙的表面有利于聚合物对目标物的吸附.

聚合物材料的比表面积分析结果(表 2)显示,由于聚合层的形成, $\text{MMIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$ 和 $\text{MNIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$ 的比表面积、孔径和孔体积均明显大于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 载体;相比于 $\text{MNIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$, $\text{MMIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$ 的比表面积参数较小,但是对模板分子的吸附量却远远大于 $\text{MNIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$,说明 $\text{MMIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$ 表面具有与模板分子结构相匹配的孔穴,该结构性质的说明印迹聚合物材料的制备是成功的.



(a) Fe_3O_4 ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$; (c) $\text{MMIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$; (d) $\text{MNIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$

图2 磁性载体和聚合物的扫描电镜及透射电镜图($\times 100\ 000$)

Fig.2 SEM and TEM photographs of the carrier and polymers($\times 100\ 000$)

表 2 载体和聚合物的比表面积结构参数

Tab.2 Structural parameters of the carrier, $\text{MMIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$ and $\text{MNIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$

样品	比表面积 ^a / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积 ^b / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径 ^b / nm
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$	0.23	0.001	17.39
$\text{MMIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$	9.59	0.070	28.11
$\text{MNIP}_{2,4,6}\text{-TCP}$	31.33	0.160	20.55

注:^a 用 Brunauer-Emmett-Teller 方法检测;^b 用 Barrett-Joyner-Halenda 方法检测

图 3 为磁性载体和聚合物的红外光谱图.可以看出,谱线 d 在 $590\ \text{cm}^{-1}$ 处出现明显 Fe—O 的吸收峰,说明成功制备 Fe_3O_4 磁核;谱线 c 的 $799\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 Si—O 的振动吸收峰,在 $940\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处呈现 Si—O—Si 和 Si—O—H 的振动吸收峰,表明磁核表面包裹了硅胶层, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 制备成功;在谱线 a 和 b 中的 $1\ 413\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 处,发现来自于 3-氨丙基三乙氧基硅烷的 $\text{CH}_2\text{—N}$ 的振动吸收峰;此外,在

MMIP_{2,4,6-TCP}的红外图谱中没有 2,4,6-三氯苯酚的 O—H 和苯环特征吸收峰,且 MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP}的吸收峰形一致,说明模板分子已被完全洗脱,聚合物制备成功。

磁性印迹聚合物的磁饱和度是判断磁性强弱的重要参数,本实验所合成的 Fe₃O₄ 和 MMIP_{2,4,6-TCP} 的磁饱和度如图 4 所示.由图 4 可知,两者的磁响应曲线均经过原点,说明印迹聚合物仍具有超顺磁性.Fe₃O₄ 的磁饱和度为 75 emu · g⁻¹,MMIP_{2,4,6-TCP}的磁饱和度为 37 emu · g⁻¹,磁饱和度有所降低,其原因可能是在 Fe₃O₄ 表面包覆了无磁性的 SiO₂ 和印迹层,但是 MMIP_{2,4,6-TCP} 仍能够在外部磁场的作用下与样品快速分离。

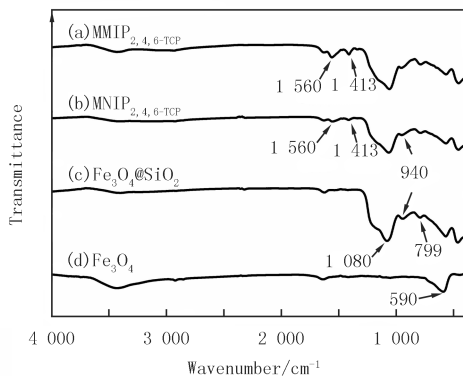


图3 载体及聚合物的红外光谱图

Fig.3 The IR spectrum of samples

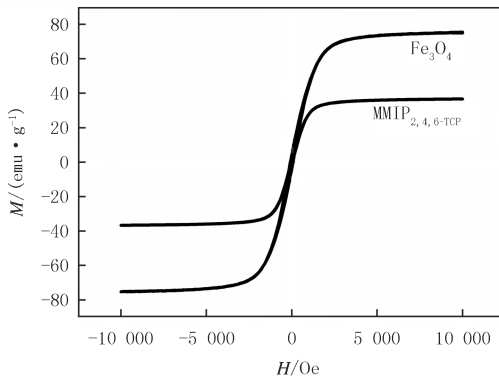


图4 Fe₃O₄ 和MMIP_{2,4,6-TCP} 的磁响应曲线

Fig.4 Magnetic curves of Fe₃O₄ and MMIP_{2,4,6-TCP}

在空气气氛中分别对 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂、MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP} 进行热分解实验,考察该聚合物的稳定性.由图 5 可见,在 25 °C 到 200 °C 范围内,Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@SiO₂ 出现小于 2% 的质量损失,MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP} 分别出现 6% 和 4.5% 的损失,这可能来自于材料中水分和小分子物质的分解;在 200 °C 到 640 °C 范围内,Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@SiO₂ 的质量损失仍较小,分别为 5.5% 和 7.2%,而 MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP} 则分别出现 18.3% 和 15.8% 的损失,此时磁性硅胶载体表面的聚合层开始分解.以上结果说明该聚合物在 200 °C 以下具有良好的稳定性。

2.3 吸附等温曲线

在一系列不同质量浓度 (39 ~ 2 700 mg · L⁻¹) 的 2,4,6-TCP 乙醇溶液中,分别加入 10 mg MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP},于 30 °C 静置 3 h 后,用紫外可见分光光度计测定吸附前后上清液中模板分子的浓度,并计算聚合物的平衡吸附量(Q_e),绘制吸附等温曲线.由图 6 可知,在考察的质量浓度范围内,随着底物质量浓度的增加,MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP} 对 2,4,6-TCP 的吸附容量也不断增加,在高浓度时趋于平衡;在整个质量浓度范围内,MMIP_{2,4,6-TCP} 对底物的吸附容量均明显大于 MNIP_{2,4,6-TCP},其最大吸附容量分别为 40 mg · g⁻¹ 和 14.90 mg · g⁻¹,表明 MMIP_{2,4,6-TCP} 对模板分子具有特异吸附性能,而 MNIP_{2,4,6-TCP} 仅存在非特异性吸附,因此吸附容量较小。

通过 Langmuir 方程式(1)和 Freundlich 方程式(2)^[19]对聚合物的吸附过程进行拟合。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}, \tag{1}$$

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e, \tag{2}$$

其中,Q_e 和 Q_m(mg · g⁻¹)分别为平衡和最大吸附量;C_e(mg · L⁻¹)为吸附平衡时溶液中目标物的质量浓度;K_L 和 K 为吸附常数。

由表 3 中的相关系数可以看出,MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP} 对 2,4,6-TCP 的吸附分别符合 Langmuir (R²=0.974 3)和 Freundlich(R²=0.982 4)模型,其对 2,4,6-TCP 的最大理论结合容量分别为 55.34 mg · g⁻¹ 和 18.10 mg · g⁻¹.Langmuir 模型指出印迹材料中的活性位点是均匀分布的,而 Freundlich 模型则认为活性位点在材料中呈现不均匀对数分布^[20].在印迹聚合物材料制备过程中,2,4,6-TCP 结构中的—OH 与

APTES的 $-NH_2$ 之间通过氢键等共价键结合(见图1),在除去模板分子后,得到印迹材料中的活性识别位点呈现均匀分布,因此 $MMIP_{2,4,6-TCP}$ 的聚合层中含有结构均一的特异性吸附位点,其对模板底物的吸附属于单分子层吸附,吸附过程符合Langmuir模型;而 $MNIP_{2,4,6-TCP}$ 在制备过程中,没有模板分子参与,所制得材料表面的聚合层不均匀且不具有特异性识别位点,因此吸附过程可以用Freundlich模型分析,其容量远小于 $MMIP_{2,4,6-TCP}$.

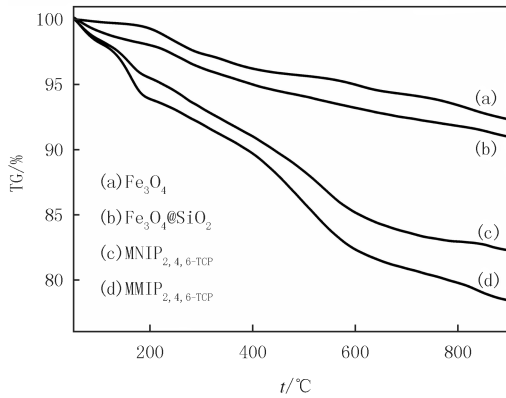
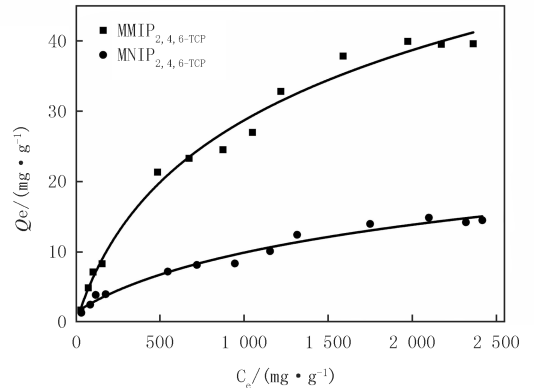


图5 热重分析图

Fig. 5 TGA of samples

图6 $MMIP_{2,4,6-TCP}$ 和 $MNIP_{2,4,6-TCP}$ 对2,4,6-TCP的吸附等温曲线Fig. 6 Adsorption isotherms of 2,4,6-TCP on $MMIP_{2,4,6-TCP}$ and $MNIP_{2,4,6-TCP}$ 表3 $MMIP_{2,4,6-TCP}$ 和 $MNIP_{2,4,6-TCP}$ 对2,4,6-TCP的等温吸附模型拟合参数Tab.3 Fitting parameters of $MMIP_{2,4,6-TCP}$ and $MNIP_{2,4,6-TCP}$ towards 2,4,6-TCP isothermal adsorption model

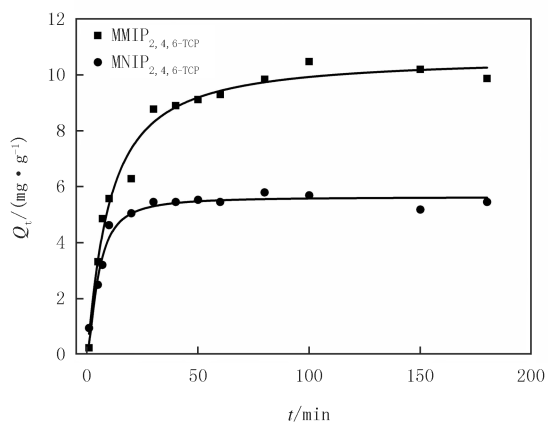
Polymer	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	R^2	n	K	R^2
$MMIP_{2,4,6-TCP}$	55.3	0.001	0.974 3	1.47	0.25	0.967 8
$MNIP_{2,4,6-TCP}$	18.1	0.002	0.938 8	1.87	0.24	0.982 4

2.4 吸附动力学

聚合物对目标物的吸附平衡速率,对其实用性具有重要的决定作用.为了考察这一参数,分别称取10 mg $MMIP_{2,4,6-TCP}$ 和 $MNIP_{2,4,6-TCP}$,加入到 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的2,4,6-TCP的无水乙醇溶液中,按照静态吸附实验,在0~200 min的时间范围内,计算其吸附容量,绘制吸附动力学曲线(图7).结果显示,在前30 min之内, $MMIP_{2,4,6-TCP}$ 对2,4,6-TCP的吸附容量快速增加,约达到其饱和容量的84%,在100 min左右达到吸附平衡($10.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$);而 $MNIP_{2,4,6-TCP}$ 对底物的吸附在25 min左右即达到平衡状态.说明采用

表面印迹方法制备的聚合物,位于其表面的特异结合位点加速了传质速率,有助于实际应用.

用 Lagergren 伪一级动力学模型($\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_a t$)和 Ho 伪二级动力学模型($t/Q_t = t/Q_e + 1/(K_b Q_e^2)$)分别拟合 $MMIP_{2,4,6-TCP}$ 吸附动力学曲线^[20].结果发现,该实验的吸附过程符合伪二级动力学模型($t/Q_t = 0.088t + 1.070, R^2 = 0.996 1$), $MMIP_{2,4,6-TCP}$ 对2,4,6-TCP存在两类吸附位点.

图7 $MMIP_{2,4,6-TCP}$ 和 $MNIP_{2,4,6-TCP}$ 对2,4,6-三氯苯酚的吸附动力学曲线Fig. 7 Adsorption kinetic curves of 2,4,6-TCP on $MMIP_{2,4,6-TCP}$ and $MNIP_{2,4,6-TCP}$

2.5 选择性吸附

为了考察 MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP} 单一选择性吸附性能,将 MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP} 加入到 2,4,6-TCP、4-CP、2-CP、2,4-CP、[BYP][Cl]、MNZ、SM、PhOH、[Bmim][Br]、SMM 或 CS 等 11 种物质的乙醇溶液中,计算聚合物对不同污染物的吸附容量 Q 。结果显示(见图 8),MMIP_{2,4,6-TCP} 对 2,4,6-TCP 的吸附容量($12.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)明显大于其他污染物($<3.30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),MNIP_{2,4,6-TCP} 对所选择所有目标底物吸附容量均小于 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,显示出良好的选择性。

MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP} 对混合体系中 2,4,6-TCP 的选择性吸附能力,是评价印迹聚合物实际应用的重要参数。本实验将印迹材料加入到含有 5 种污染物(2,4,6-TCP、4-CP、2,4-CP、[Bmim][Br]和 CS)的乙醇溶液中,按照 1.3 节的静态吸附实验,将磁性分离后的上清液用高效液相色谱测定,结果见图 9 所示。由图 9 可知,在多种底物共存的混合液中,MMIP_{2,4,6-TCP} 对 2,4,6-TCP 的去除率能够达到 24.32%,而对于干扰物质 [Bmim][Br]、4-CP、2,4-CP 和 CS 的去除率仅分别为 2.13%、0.00%、2.12%和 0.10%,表明 MMIP_{2,4,6-TCP} 对 2,4,6-TCP 的去除效果是其他干扰物质的 11.41 倍;而 MNIP_{2,4,6-TCP} 对 5 种目标底物的去除率均小于 8%。该结果说明在混合体系中,MMIP_{2,4,6-TCP} 能够有效地选择性吸附 2,4,6-TCP,而 MNIP_{2,4,6-TCP} 则不能,这有利于该印迹材料在实际样品分析中的应用。

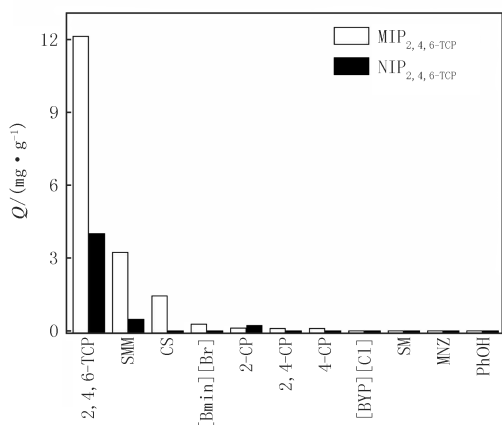
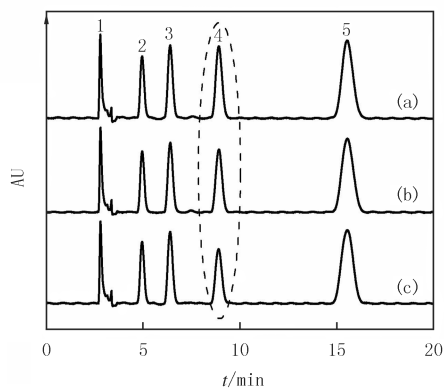


图8 MMIP_{2,4,6-TCP}和MNIP_{2,4,6-TCP}对不同底物的吸附容量

Fig. 8 Adsorption capacities of MMIP_{2,4,6-TCP} and MNIP_{2,4,6-TCP} towards substrates



(a) 混合物原液, (b) 经过MNIP_{2,4,6-TCP}吸附后的上清液,

(c) 经过MMIP_{2,4,6-TCP}吸附后的上清液

图9 [Bmim][Br] (1)、4-CP (2)、2,4-CP (3)、2,4,6-TCP (4)和CS (5)的混合液被聚合物吸附前后的色谱图

Fig. 9 Chromatograms for the mixture of [Bmim][Br] (1), 4-CP (2), 2,4-CP (3), 2,4,6-TCP (4) and CS (5)

2.6 食品样品分析

将选取的黄瓜、苹果和菠菜等实际样品,按照 1.4 节中的方法处理后分析。首先在 $0.02 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的质量浓度范围绘制标准工作曲线($y = 49\,245x + 387, R^2 = 0.999\,3$),然后磁性分离 MMIP_{2,4,6-TCP} 吸附前后的实际样品,分离后的上清液于 HPLC 分析(表 4)。由表 4 可知,3 种实际样品均未检出 2,4,6-TCP,而经过加标处理后,MMIP_{2,4,6-TCP} 对黄瓜、苹果和菠菜中的 2,4,6-TCP 的去除率分别为 21.55%、27.38%和 25.46%,体现出良好的实用性。

3 结论

本文采用溶胶-凝胶与分子印迹相结合的技术,在无水乙醇绿色介质中制备 2,4,6-TCP 磁性印迹聚合物,并对其结构特征和吸附性能进行系统分析。结果表明,以 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 为载体,模板分子,功能单体与交联剂的物质的量之比为 1 : 6 : 20 时,成功制得表面覆盖约 70 nm 厚聚合物层的 MMIP_{2,4,6-TCP} 和 MNIP_{2,4,6-TCP},该磁性印迹和非印迹聚合物对 2,4,6-TCP 的最大吸附容量分别为 $55.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $18.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;动力学研究表明,MMIP_{2,4,6-TCP} 对 2,4,6-TCP 的吸附容量在 30 min 之内可达饱和容量的 84%,在 100 min 左右达到平衡,其吸附过程符合伪二级动力学模型;在多种底物共存的混合液中,MMIP_{2,4,6-TCP} 对 2,4,6-TCP 具有良好的选择性吸附能力,且能够去除黄瓜、菠菜和苹果样品中 21.55%、27.38%和 25.46%的

2,4,6-TCP.

表 4 MMIP2,4,6-TCP 对实际样品中 2,4,6-TCP 的去除率

Tab.4 The removal rates of MMIP2,4,6-TCP towards 2,4,6-TCP in real samples

样品	加标量/(mg · L ⁻¹)	检出量/(mg · L ⁻¹)	去除率/%	相对标准偏差 RSD/%
苹果	—	0.00	—	—
	1.00	0.78	21.55	3.1
	5.00	3.97	20.64	2.0
黄瓜	—	0.00	—	—
	1.00	0.77	23.44	2.3
	5.00	3.63	27.38	1.9
菠菜	—	0.00	—	—
	1.00	0.74	25.46	1.2
	5.00	3.82	23.62	1.7

参 考 文 献

- [1] 薛亚峰,刘根起,高敏君,等.2,4,6-三氯酚分子印迹光子晶体水凝胶传感器的研究[J].分析化学研究报告,2016,44(12):1828-1833.
XUE Y F, LIU G Q, GAO M J, et al. Molecularly imprinted photonic crystal hydrogel sensor for detection of 2,4,6-Trichlorophenol[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(12): 1828-1833.
- [2] 陈晓红,闵剑青,王倩,等.两亲性聚离子液体膜微萃取-液相色谱-串联质谱法测定水中 5 种氯酚[J].理化检验-化学分册,2017,53(11):1276-1280.
CHEN X H, MIN J Q, WANG Q, et al. LC-MS/MS determination of 5 chlorophenols in water with microextraction of amphiphilic polymeric ionic liquid membrane[J]. PTCA(PART B: CHEM ANAL), 2017, 53(11): 1276-1280.
- [3] SHAMSAYEI M, YAMINI Y, ASIABI H. Evaluation of highly efficient on-line yarn-in-tube solid phase extraction method for ultra-trace determination of chlorophenols in honey samples[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1569: 70-78.
- [4] SONG J X, ZHAO Q, GUO J, et al. The microbial community responsible for dechlorination and benzene ring opening during anaerobic degradation of 2,4,6-trichlorophenol[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 651: 1368-1376.
- [5] SRISA-ART M, BOEHLE K E, GEISS B J, et al. Highly sensitive detection of salmonella typhimurium using a colorimetric paper-based analytical device coupled with immunomagnetic separation[J]. Analytica Chemistry, 2018, 90(1): 1035-1043.
- [6] 秦洪伟,闫彬,尤国红,等.电化学检测氯酚类污染物对 MCF-7 细胞的毒性[J].环境化学,2017,36(7):1433-1439.
QIN H W, YAN B, YOU G H, et al. Electrochemical assessment of cytotoxicity of chlorophenols on MCF-7 cell[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1433-1439.
- [7] ZHU G F, CHENG G H, LU T, et al. An ionic liquid functionalized polymer for simultaneous removal of four phenolic pollutants in real environmental samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 347-358.
- [8] MARWANI H M, BAKHSH E M. Selective adsorption of 4-chlorophenol based on silica-ionic liquid composite developed by sol-gel process[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 794-802.
- [9] MING W N, WANG X Y, LU W H, et al. Magnetic molecularly imprinted polymers for the fluorescent detection of trace 17 β -estradiol in environmental water Weina[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 238: 1309-1315.
- [10] GUO H Q, LIU Y, MA W T, et al. Surface molecular imprinting on carbon microspheres for fast and selective adsorption of perfluorooctane sulfonate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 348: 29-38.
- [11] ZHANG L P, TAN X X, HUANG Y P, et al. Floating liquid crystalline molecularly imprinted polymer coated carbon nanotubes for levofloxacin delivery[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2018, 127: 150-158.
- [12] DEIMINIAT B, ROUNAGHI G H, et al. Development of a new electrochemical imprinted sensor based on poly-pyrrole, sol-gel and multi-wall carbon nanotubes for determination of tramadol[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 238: 651-659.
- [13] ZHAO X Y, LIU Y Z, ZUO J J, et al. Rapid and sensitive determination of tartrazine using a molecularly imprinted copolymer modified carbon electrode(MIP-PmDB/PoPD-GCE)[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 785: 90-95.
- [14] KATARINA H, ANDREA M, JOZEF C, et al. Determination of dicoumarol in Melilotus officinalis L. by using molecularly imprinted polymer solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1539: 93-102.
- [15] 张力洋,蒋益琴,牛延慧,等.2,4,6-三氯苯酚分子印迹聚合物的制备及吸附性能研究[J].贵州师范学院学报,2017,33(6):19-22.
ZHANG L F, JIANG Y Q, NIU Y H, et al. Preparation and binding performance of 2,4,6-trichlorophenol molecularly imprinted

- polymers[J].Journal of Guizhou Education University,2017,33(6):19-22.
- [16] HU Y L,HUANG Z L,LIAO J,et al.Chemical bonding approach for fabrication of hybrid magnetic metal-organic framework-5:high efficient adsorbents for magnetic enrichment of trace analytes[J].Analytical Chemistry,2013,85:6885-6893.
- [17] ZHU G F.GAO X,WANG X L,et al.Influence of hydrogen bond accepting ability of anions on the adsorption performance of ionic liquid surface molecularly imprinted polymers[J].Journal of chromatography A,2018,1532:40-49.
- [18] ZHU G F.CHENG G H,WANG P Y,et al.Water compatible imprinted polymer prepared in water for selective solid phase extraction and determination of ciprofloxacin in real samples[J].Talanta,2019,200:307-315.
- [19] 谢彬彬,廖建波,胡芸,等.腐殖酸对巯基功能化离子印迹聚合物吸附 Cd^{2+} 的增效作用[J].环境化学,2017,36(6):1213-1225.
XIE B B,LIAO J B,HU Y,et al.Enhanced adsorption of Cd^{2+} on ion-imprinted thiol-functionalized polymer by humic acid[J].Environmental Chemistry,2017,36(6):1213-1225.
- [20] GUO H Q,XIONG J J,MA W T,et al.Synthesis of molecularly imprinted polymers using acrylamide-cyclodextrin as a co-functional monomer for specific capturing of tea saponins from defatted cake extract of *Camellia oleifera*[J].Journal of Separation Science,2016,39(22):4439-4448.

Preparation of 2,4,6-trichlorophenol magnetic surface imprinted polymer and the application in food samples

Zhu Guifen¹, Cheng Guohao¹, Li Shiyang¹, Yu Wenna^{1,2}, Yang Zhenguo^{1,2}, Wang Peiyun^{1,2}

(1.School of Environment;Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water

Environment and Pollution Control,Ministry of Education;Henan Key Laboratory for Environmental pollution Control,
Henan Normal University,Xinxiang 453007,China;2.Zhengzhou sewage purification Co.,Ltd.,Zhengzhou 450001,China)

Abstract: A 2,4,6-trichlorophenol magnetic molecularly imprinted polymer was prepared via sol-gel process using Fe_3O_4 particles as carrier. The morphologies and structures of the polymers were characterized, and the adsorption properties and selective recognition characteristics of the polymer for different substrate were investigated. The results showed that the adsorption process of imprinted polymer towards 2,4,6-trichlorophenol was fit for Langmuir model, and the maximum adsorption capacity was $55.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption capacity can reach 84% of total binding amount in 30 min under the optimized conditions. The adsorption process can be described by pseudo-second-order dynamic model. Compared with the corresponding non-imprinted polymer, the magnetic imprinted polymer exhibited better selective adsorption performance for 2,4,6-trichlorophenol in mixed solution. Combined with high performance liquid chromatography, the presented imprinted material can be used for selective adsorption and determination of 2,4,6-trichlorophenol in cucumber, spinach and apple samples.

Keywords: 2,4,6-trichlorophenol; magnetic imprinted polymer; selective adsorption; food samples

[责任编辑 赵晓华 陈留院]



本期专家介绍



李用声,华南理工大学数学学院二级教授,博士生导师.主要从事非线性发展方程与无穷维动力系统的研究工作,涉及的方程有非线性色散方程和方程组(如 Schrödinger 方程及其方程组)、流体力学方程组等,研究内容包括这些方程和方程组的解的存在性、唯一性、爆破性、衰减性、整体吸引子的存在性及其分形维数估计等.在国内外重要学术刊物上发表论文 90 余篇,SCI 收录约 70 篇.先后主持 5 项国家自然科学基金,参加 1 项国家自然科学基金重点项目.曾被评为湖北省跨世纪学术骨干,作为主要完成人获得过国防科工委科技进步一等奖,曾获得全国优秀博士学位论文提名奖指导教师称号.

薛占熬,河南师范大学三级教授,博士,硕士生导师,全国模范教师,河南省高新技术企业认定技术专家,河南省中等职业教育师资培训专家库成员,河南省教师教育专家,河南省高级专家库成员,河南省院士专家工作促进会成员,中国人工智能基础专业委员会常务委员、副秘书长,中国粒计算与知识发现专业委员会委员,中国自动化学会粒计算与多尺度分析专业委员会委员.发表学术论文 50 余篇,其中,SCI 收录 12 篇,EI 收录 6 篇.参与完成国家自然科学基金 3 项,主持完成河南省重点科技攻关等省级项目 4 项.曾获得陕西省科技进步三等奖 1 项,河南省教育厅科学技术成果一等奖 2 项,河南省自然科学优秀学术论文二等奖 3 项、三等奖 5 项.



朱桂芬,河南师范大学环境学院教授,博士,博士生导师,河南省教育厅学术技术带头人,河南省高校科技创新团队带头人,河南省高等学校青年骨干教师,河南省化学学会理事.主要从事环境污染物分离分析研究工作,先后主持国家自然科学基金 2 项、河南省高校科技创新团队支持计划 1 项,河南省重点科技攻关计划等省级项目 5 项;在 *J Hazard Mater*, *Nanoscale*, *J Chromatogr A*, *Talanta*, *Sci Total Environ*, *J Alloy Compd*, *Dalton T*, *RSC Adv*, *Environ Sci Pollut R* 等国内外期刊上发表 SCI 收录论文 30 余篇,授权国家发明专利 8 件,获河南省科技进步二等奖 1 项,河南省自然科学优秀学术论文一、二等奖 3 项.