

# 烯唑醇分子印迹固相萃取膜的制备及其应用

高文惠, 赵春娟, 高林, 庞军

(河北科技大学生物科学与工程学院, 河北省发酵工程技术研究中心, 河北石家庄 050000)

**摘要:**以烯唑醇为模板分子, 丙烯酰胺(AM)为功能单体, 采用原位聚合法制备出对烯唑醇具有高选择性的分子印迹固相萃取膜; 通过紫外光谱试验优化了功能单体, 考察了不同功能单体与模板分子的结合能力, 同时考察了制备印迹膜时致孔剂的选择和分子印迹膜印迹次数对液体通过性的影响; 建立了基于分子印迹固相萃取膜-高效液相色谱法测定粮谷中烯唑醇残留的方法。结果表明, 与功能单体  $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)相比, 丙烯酰胺(AM)与烯唑醇的结合能力更强, 以乙腈为制孔剂制备烯唑醇印迹膜, 印迹一次印迹膜较稳定, 且液体通透性良好。烯唑醇在 0.5~15  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内有良好的线性关系 ( $r=0.9987$ ), 平均回收率在 80.34%~87.03%之间, 检出限为 2.0  $\mu\text{g/g}$ 。该方法选择性强、灵敏、可靠, 适用于粮谷等复杂基质中烯唑醇的残留检测。

**关键词:** 烯唑醇; 粮谷; 分子印迹固相萃取膜; 高效液相色谱法

文章编号: 1673-9078(2015)11-163-169

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.11.026

## Preparation and Application of a Molecularly Imprinted Solid-phase Extraction Membrane with High Selectivity to Diniconazole

GAO Wen-hui, ZHAO Chun-juan, GAO Lin, PANG Jun

(College of Biological Science and Engineering, Research Center for Fermentation Engineering of Hebei, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China)

**Abstract:** Molecularly-imprinted, solid-phase extraction membrane with high selectivity to diniconazole was prepared by *in situ* polymerization using diniconazole as the template molecule and acrylamide (AM) as the functional monomer. AM was optimized and the binding ability of different functional monomers with the template molecule was investigated by ultraviolet (UV) spectroscopy. This property was also used to select porogens for preparation of molecularly imprinted membrane and the influence of imprinting time on liquid permeability. A method based on molecularly imprinted, solid-phase membrane, high-performance liquid chromatographic was developed for the determination of diniconazole residues in grains. The results showed that compared with the functional monomer  $\alpha$ -methacrylic acid (MAA), AM showed a stronger binding capacity to diniconazole. When the molecularly-imprinted diniconazole membrane was prepared using acetonitrile as the porogen, the once-imprinted membrane was stable with a good liquid permeability. A good linear range of diniconazole was obtained in the range of 0.5~15  $\mu\text{g/mL}$  ( $r = 0.9987$ ). The average recoveries ranged from 80.34% to 87.03%, and the detection limit of diniconazole was 2.0  $\mu\text{g/g}$ . Thus, the method developed in this study is highly selective, sensitive, and reliable, which can be applied for determination of diniconazole residues in grain and other complex matrices.

**Key words:** diniconazole; grain; molecularly-imprinted solid-phase extraction membrane; high-performance liquid chromatography

烯唑醇是广谱内吸杀菌剂, 主要用来防治由黑星菌属(*Venturia*)和核盘菌属(*Sclerotinia*)引起的粮谷害, 以及球腔菌属(*Mycosphaerella*)引起的小麦等谷物病害和花生叶斑病。鉴于其良好的防病治病效果, 被广泛应用于粮食作物以及果蔬等农产品的种植过程中, 但是由于农药的滥用及不合理使用, 势必会造成食品中农药残留超标, 进而对人体和动物体内分泌有不良的

收稿日期: 2014-12-23

基金项目: 河北省科技支撑计划项目 (14227504D, 14236602D-13)

作者简介: 高文惠(1963-), 女, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向: 食品安全与分离技术

干扰作用。目前, 粮谷样品中烯唑醇的检测方法主要有气相色谱法、液相色谱法等, 其样品处理通常采用溶剂萃取技术和固相萃取技术, 而广泛使用的传统溶剂萃取、固相萃取技术不具有特异性吸附、萃取能力, 不能将复杂基质样品中低含量的目标化合物高效、特异地萃取出来, 因此亟待开发一种快速、灵敏、特异的样品处理和检测技术。

分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)是能够特异性吸附模板物质的一项尖端技术。分子印迹技术的核心就是制备出具有高度选择性的分子印迹聚合物(MIPs), 其他一切应用均是围绕MIPs

进行的<sup>[1]</sup>, 基于该技术制备的 MIPs 具有亲和性和选择性高、使用寿命长、抗恶劣环境能力强、应用范围广的特点, 近几年分子印迹研究主要集中于应用研究, 如在色谱分离<sup>[2,3]</sup>、固相萃取<sup>[4-7]</sup>、传感器<sup>[8-11]</sup>等领域得到广泛应用, 根据不同目的而制备不同的分子印迹聚合物, 以满足各种不同的需要。

目前分子印迹固相萃取技术的研究主要集中于分子印迹固相萃取柱的制备与应用方面, 而对于分子印迹固相萃取膜 (molecularly imprinted solid phase extraction membrane, MISPEM) 的研究目前少见报道。样品前处理是分析过程的关键环节, 直接影响着分析结果的准确度和精密度。本试验通过原位聚合法制备烯唑醇分子印迹固相萃取膜, 能够从复杂的样品中选择性分离富集烯唑醇, 成功的应用于粮谷中烯唑醇残留的分析检测。分子印迹膜不仅具有传统膜技术的稳定性、连续性和节能性的优点, 而且同时具备新兴分子印迹技术预定性、选择性和专一性的特点<sup>[12]</sup>, 采用分子印迹固相萃取膜对复杂基质样品进行前处理具有重要的发展潜力和良好的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

烯唑醇 (diniconazole, 98%, 北京金宝在线科技有限公司); 丙烯酰胺 (AM, 分析纯, 天津金汇太亚化学试剂有限公司);  $\alpha$ -甲基丙烯酸 (methacrylic acid, 分析纯, 天津金汇太亚化学试剂有限公司); 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EDMA, 分析纯, 抚顺安信化学有限公司); 偶氮二异丁腈 (AIBN, 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂); 甲醇、乙腈 (色谱纯, 天津市光复精细化工研究所); 正己烷 (分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司); 微孔滤膜 (0.45  $\mu\text{m}$  尼龙膜, 上海市新亚净化器件厂)。

样品: 黑米, 小麦均购自市场。

50  $\mu\text{g/mL}$  烯唑醇标准储备液的配制: 准确称取 5.0 mg 烯唑醇标准品于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度, 摇匀。

### 1.2 仪器与设备

LC-20A 高效液相色谱仪 (日本岛津公司); UV2501PC 紫外可见分光光度计 (日本岛津公司); KH5200 型超声波清洗器 (昆山禾创超声仪器有限公司); HH-4 型恒温水浴锅 (江苏省金坛市宏华仪器厂)。

### 1.3 采用紫外光谱法选择功能单体

#### 1.3.1 烯唑醇、功能单体以及模板物质与功能单体混合溶液紫外吸收光谱测定

分别吸取 1 mmol/L 烯唑醇乙腈溶液 100  $\mu\text{L}$ 、2 mmol/L 功能单体乙腈溶液 180  $\mu\text{L}$ 、浓度比为 1:2 的烯唑醇-MAA 溶液 200  $\mu\text{L}$  (取 1 mmol/L 烯唑醇乙腈溶液 100  $\mu\text{L}$ , 2 mmol/L MAA 乙腈溶液 100  $\mu\text{L}$ ) 及浓度比为 1:2 的烯唑醇-AM 溶液 200  $\mu\text{L}$  (取 1 mmol/L 烯唑醇乙腈溶液 100  $\mu\text{L}$ , 2 mmol/L AM 乙腈溶液 100  $\mu\text{L}$ ) 分别置于 10 mL 比色管中, 乙腈定容至 10 mL, 超声 10 min 后, 于 2  $^{\circ}\text{C}$  环境下静置 14 h, 在波长 190~300 nm 进行紫外光谱扫描。

#### 1.3.2 不同比例的单体与模板物质的紫外光谱测定

取 2 组 1 mmol/L 烯唑醇乙腈溶液 100  $\mu\text{L}$  各放入 10 mL 比色管中, 分别加入适量 2 mmol/L MAA 乙腈溶液和 AM 乙腈溶液, 使烯唑醇与功能单体浓度比分别为 1:0、1:2、1:4、1:6、1:8、1:10, 用乙腈定容, 超声 10 min 后, 在 2  $^{\circ}\text{C}$  环境下静置 14 h, 以不含模板物质烯唑醇的功能单体乙腈溶液为参比溶液, 在波长 190~300 nm 之间进行紫外光谱扫描。

#### 1.3.3 混合物体体系差示紫外光谱测定

取 2 组 1 mmol/L 烯唑醇乙腈溶液 100  $\mu\text{L}$  各放入 10 mL 比色管中, 分别加入适量 2 mmol/L MAA 乙腈溶液和 AM 乙腈溶液, 使烯唑醇与功能单体浓度比分别为 1:2、1:4、1:6、1:8、1:10 和 1:7、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13, 用乙腈定容, 超声 10 min 后, 置于 2  $^{\circ}\text{C}$  环境中静置 14 h, 以烯唑醇标准溶液作为参比, 于波长 190~300 nm 进行紫外光谱扫描。

### 1.4 采用紫外光谱法选择致孔剂

称取适量的烯唑醇, 分别用乙腈、甲醇和正己烷溶解, 分别配制成浓度 1 mmol/L 溶液。当乙腈作为致孔剂时, 在烯唑醇的乙腈溶液中分别加入一定量的 AM 乙腈溶液, 配成模板物质与功能单体浓度比为 1:2、1:4、1:6、1:8、1:10, 以甲醇和正己烷为致孔剂的溶液配制同上, 用对应致孔剂为空白, 测定其紫外光谱变化。

### 1.5 烯唑醇分子印迹固相萃取膜的制备

将 0.2 mmol 烯唑醇和 1.6 mmol 丙烯酰胺 (AM) 置于 50 mL 的圆底烧瓶中, 加致孔剂乙腈 15 mL, 超声 1 h, 再加交联剂 EDMA 1.5 mL 和引发剂 AIBN 0.02 g, 将尼龙膜浸入液体中, 超声 30 min, 把膜取出置于两片载玻片中间并固定两个载玻片位置, 将载玻片放入自制真空瓶内, 通入  $\text{N}_2$  脱氧 15 min 后, 抽真空

1 min 后密封, 在 55 °C 恒温水浴锅中静置 24 h, 得到含模板物质的分子印迹固相萃取膜。将该分子印迹膜用甲醇:乙酸(体积比 95:5)洗脱至无模板物质, 再用甲醇浸泡 1 h 除去残留的乙酸, 将浸泡后的分子印迹膜干燥 6 h, 即得到烯唑醇分子印迹固相萃取膜。

## 1.6 样品的提取

分别称取 5.00 g 样品(小麦、黑米), 粉碎, 用 20 mL 乙腈提取(分两次提取), 在常温下超声提取 15 min, 于 4000 r/min 离心 10 min, 将两次提取的上清液混合, 并用乙腈定容至 20 mL; 吸取上清液 1 mL 过自制的烯唑醇分子印迹固相萃取膜, 用 5 mL 水淋洗, 待排净淋洗液后, 用 3 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液, 并用甲醇定容至 3 mL 经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤, 待用液相色谱仪测定。

## 1.7 色谱条件

色谱柱: Promosil C<sub>18</sub> (4.6×150 mm, 5 μm), 检测波长 210 nm, 流动相为甲醇, 流速 1 mL/min, 柱箱温度为 25 °C, 进样量 20 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 功能单体的优化

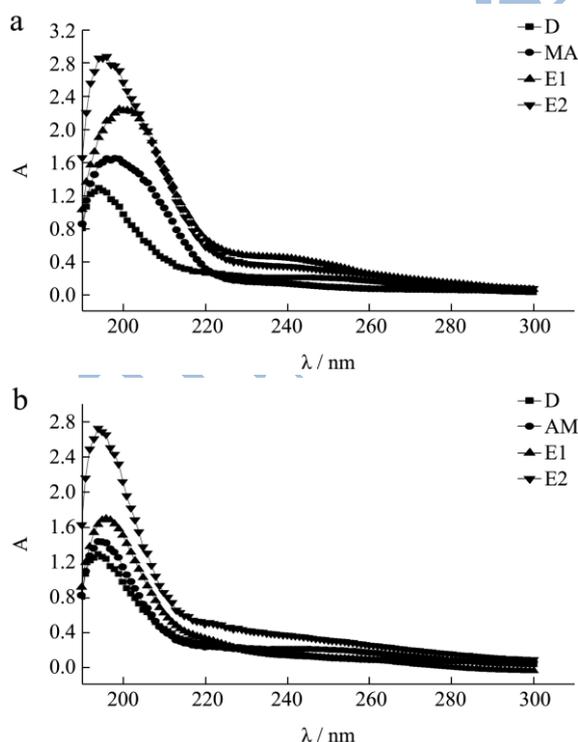


图1 烯唑醇、功能单体及其混合物紫外吸收光谱

Fig.1 Ultraviolet absorption spectra of diniconazole, functional monomer, and their mixture

注: a 和 b 分别表示烯唑醇与 MAA 和 AM 两种功能单体紫外吸收光谱; D 为烯唑醇吸光值; MAA 为 α-甲基丙烯酸吸光值; AM 为丙烯酰胺吸光值; E1 为混合物实际测定吸光值; E2 为混合理论吸光值。

为了有效地制备烯唑醇分子印迹聚合物, 功能单体的选择至关重要。根据模板分子烯唑醇的结构特点, 本试验考察了目前常用的功能单体 AM 和 MAA。若模板物质与功能单体不发生作用则同一波长下紫外吸光值是两种物质吸光值的加和<sup>[13]</sup>, 即混合物的理论吸光值; 而该混合物的实际吸光值为该混合物溶液在该波长下实测的紫外吸光值。若理论吸光值与实际测量值差值越大, 表明二者相互作用也越大。

从图 1 可以看出, 理论吸光值远大于实际测量值, 说明模板物质与功能单体发生了相互作用, 由其结构可知二者产生了氢键作用, 并且从吸光值差值上可以看出相互作用强度较大。从图中吸收峰可以看出混合物的最大吸收波长发生了红移。原因可能是烯唑醇分子的三唑环中存在着带孤对电子的 N 原子以及烯唑醇分子中含孤对电子的 Cl 原子和 -OH 中的 O 原子, 这些原子的电负性较大, 可与功能单体 MAA 分子中 -OH 或 AM 分子中 -NH<sub>2</sub> 形成氢键, 氢键的形成使吸收峰的波长向长波方向移动, 即出现红移。由试验结果可知, 烯唑醇-MAA 实测值与理论值差值为 0.64, 烯唑醇-AM 实测值与理论值差值为 1.03。从差值上可以看出烯唑醇与 AM 结合力更大, 证明了利用 AM 合成的分子印迹聚合物对烯唑醇具有更好的稳定性和特异识别能力。

### 2.2 功能单体与模板物质最佳浓度比的选择

合成分子印迹聚合物时, 模板物质与功能单体的比例不同其对烯唑醇的特异性吸附能力的表现也不同, 过多或者过少的功能单体都会降低分子印迹聚合物的吸附能力。主要原因是过少的功能单体形成的识别位点少, 而过多的功能单体会导致非特异性识别位点增加从而降低吸附性能。

由图 2a 和 b 可知, 吸收峰的最大吸收波长发生了红移, 这主要是由烯唑醇的三唑环共轭双键的 π 电子吸收能量跃迁到 π\* 共轭反键轨道等因素引起的。这说明烯唑醇与功能单体形成了相互作用。从图 2c 可以看出, 烯唑醇与 AM 相互作用最大吸收波长处吸光值变化最快, 说明 AM 的加入对混合物体系影响更大。

吸光值变化趋于平缓时, 说明体系在平缓区域所对应的混合物浓度比范围内趋于稳定, 此时进入平缓区的转折点所对应的混合物的浓度比是最佳配比。从图 2c 可知, 烯唑醇与 MAA 在浓度比为 1:6 (图中对

应点为 4') 之后吸光值和波长变化趋于平缓。而烯唑醇与 AM 在浓度比为 1:8 (图中对应点为 5) 之后吸光值和波长变化比较平缓。因此, 可以推断浓度比为烯唑醇:MAA=1:6、烯唑醇:AM=1:8 为聚合时的最佳配比。

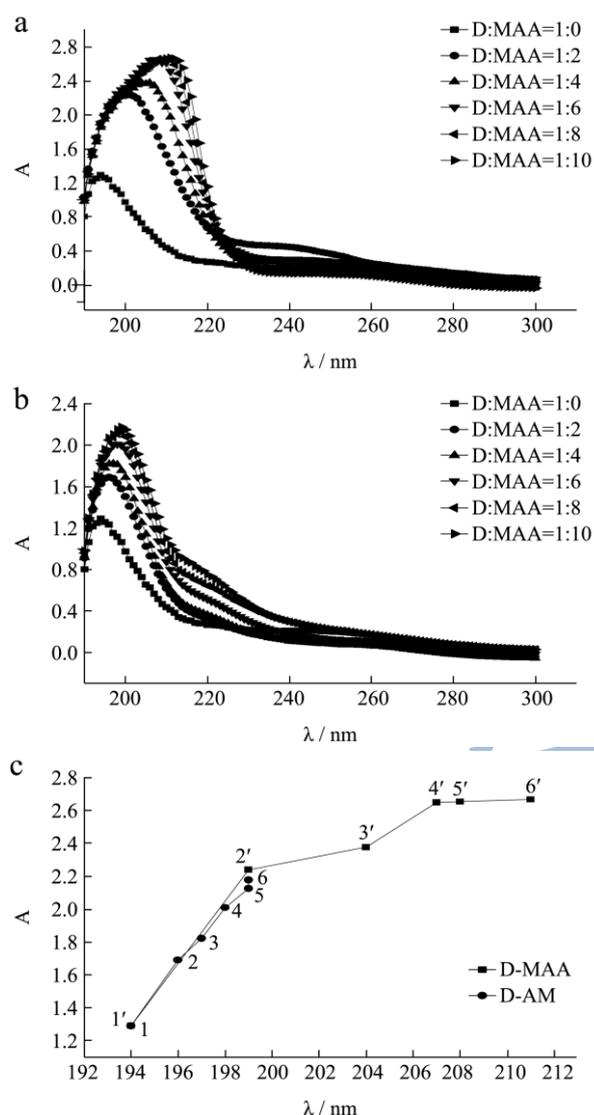


图 2 不同比例的烯唑醇与功能单体对混合物体系紫外光谱的影响

Fig.2 Effect of different ratios of diniconazole and functional monomer on the ultraviolet spectra of the mixture system

注: a 和 b 分别表示不同比例烯唑醇与 MAA 和烯唑醇与 AM 混合物测得的紫外光谱; c 为图 a 和 b 中混合物最大吸收波长和对应吸光值变化曲线。a 和 b 图右上角的标注为浓度比, D 为烯唑醇, 1~6 分别是烯唑醇与 AM 浓度比为 1:0~1:10, 1'~6' 分别是烯唑醇与 MAA 浓度比为 1:0~1:10。

### 2.3 致孔剂选择

烯唑醇在不同极性的溶剂中紫外吸收光谱有所不同。在乙腈中随着烯唑醇与 AM 浓度比的降低, 溶

液最大吸收波长发生红移, 从 194 nm 红移到 198 nm, 红移量为 4 nm, 而且从图 3a 可知随着 AM 加入量增加溶液吸收强度增大, 结果表明烯唑醇与 AM 之间产生了较强的分子间作用力。

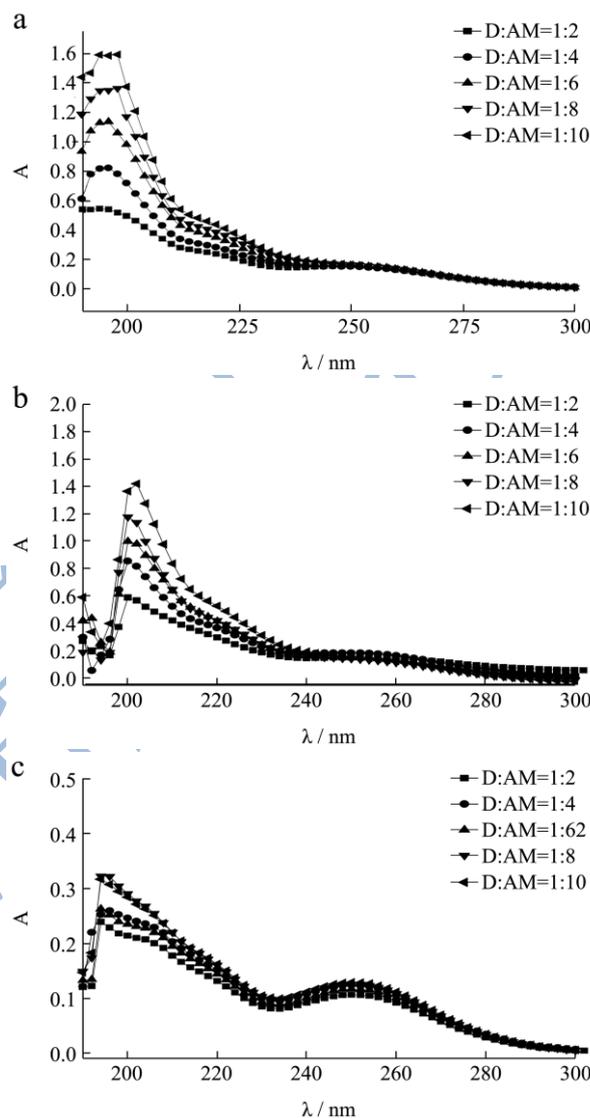


图 3 不同致孔剂对体系紫外光谱的影响

Fig.3 Effect of different porogens on the ultraviolet spectrum of the system

注: D 代表烯唑醇模板分子; AM 代表丙烯酸胺功能单体; a、b、c 分别表示在乙腈、甲醇和正己烷不同溶剂中不同浓度比的 D 与 AM 的紫外光谱图; 每图右上角中 1:0-1:10 分别表示 D 与 AM 的浓度比。

在甲醇中随着烯唑醇与 AM 浓度比降低, 溶液从 200 nm 红移到 202 nm, 仅红移 2 nm, 小于在乙腈溶液中的红移量, 同时从图 3b 可知, 随着 AM 加入量增加溶液的吸收峰也增强, 结果表明烯唑醇与 AM 之间也产生了分子间作用力, 但弱于在乙腈溶液中的作用力。

由图 3c 可知, 在正己烷中, 随着烯唑醇与 AM 浓

度比降低, 溶液最大吸收波长未发生红移, 而且随着 AM 加入量增加溶液的吸收强度略有增加。这说明当正己烷作为致孔剂时, 烯唑醇与 AM 之间未产生明显的分子间作用力。综上所述, 本试验选择乙腈为致孔剂。

在上述试验的优化条件下, 采用原位聚合法制备烯唑醇分子印迹固相萃取膜, 并将其应用于实际样品检测。

## 2.4 分子印迹膜印迹次数对液体通过性的影响

本试验选用尼龙微孔滤膜为基膜, 采用原位聚合法在尼龙丝网上形成烯唑醇分子印迹聚合物, 经多次萃取试验研究了膜的重复性及稳定性, 结果表明, 该膜可以连续萃取 25 次, 而性能不衰减。同时考察了在膜上聚合一次和两次对液体通过性的影响。试验对基膜、一次印迹膜和二次印迹膜进行了甲醇通量的测定, 结果表明, 基膜的甲醇通量为 35.98 L/(m<sup>2</sup> h kPa), 在尼龙膜表面印迹一次的印迹膜, 其甲醇通量为 20.18 L/(m<sup>2</sup> h kPa), 液体通过性良好, 重力作用就可以使液体通过。在膜表面印迹两次, 其甲醇通量为 7.55 L/(m<sup>2</sup> h kPa), 液体通过性较差, 需使用较大的压力才能使液体通过膜, 且易造成印迹聚合物脱落。故试验采用一次印迹制备烯唑醇分子印迹固相萃取膜。

## 2.5 分子印迹膜的表征

分别对基膜、非印迹膜(无模板分子)和洗脱模板的分子印迹膜进行红外光谱扫描, 各膜的红外光谱图见图 4。比较图 4a 和 b 可以看出, 除基膜尼龙膜原有的特征吸收峰外, 在 1724.8/cm 处新出现了特征吸收峰, 这是功能单体 AM 和交联剂 EDMA 中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 同时可以看出, 在 1296.1/cm 和 1156.7/cm 处出现了红外吸收峰, 这是交联剂 EDMA 中 C-O 的伸缩振动吸收峰。比较图 4a 和 b, c 可以看出, 经热引发聚合后, 聚合物已成功聚合在载体膜上。此外, 对比图 4b 和 c 还可以看出, 非印迹膜(无模板分子)和洗脱模板的分子印迹膜的红外光谱相似, 说明它们具有相同的官能团组成。

采用扫描电镜对基膜尼龙膜及分子印迹膜的表面形貌进行了观察, 各膜的扫描电镜图见图 5。比较图 5a 和 b 可以发现, 分子印迹膜中聚合物已经聚合在基膜上, 使基膜本身的通道变窄, 基膜的孔径由 0.45 μm 下降到 0.2 μm 左右, 这同时印证了 2.4 中甲醇通量下降的现象。

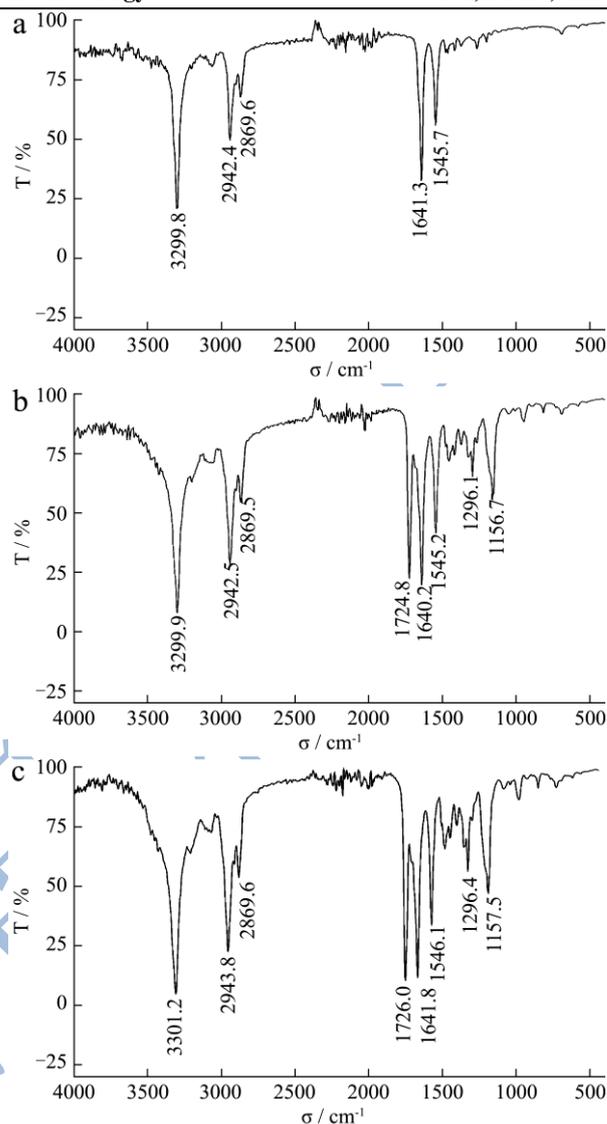


图 4 基膜、非印迹膜和分子印迹膜的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of nylon membrane, non-imprinted membrane and molecularly imprinted membrane

注: a、b、c 分别是基膜、非印迹膜和分子印迹膜的红外光谱图。

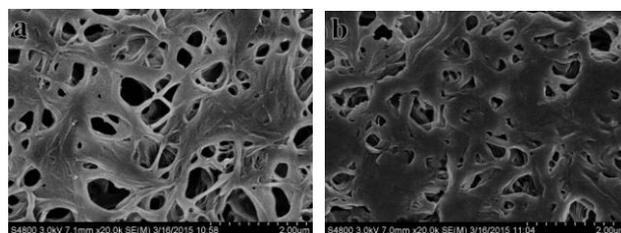


图 5 尼龙膜和分子印迹膜的扫描电镜图

Fig.5 SEM photographs of nylon membrane and molecularly imprinted membrane

注: a、b 分别为尼龙膜和分子印迹膜的扫描电镜图。

## 2.6 检测波长的选择

对烯唑醇进行紫外光谱扫描, 以确定液相色谱的

检测波长。由扫描结果可知烯唑醇的最大吸收波长为 194 nm, 但甲醇在 190~208 nm 之间有吸收, 综合考虑以上情况, 本试验选择 210 nm 为最佳检测波长。

### 2.7 流动相的选择

本试验以甲醇-水混合溶液为流动相, 考察了甲醇-水体积比分别为 100:0、90:10、80:20 时烯唑醇的保留情况。试验结果表明, 当流动相为纯甲醇时, 烯唑醇的保留值适宜, 分析时间较短, 如图 6 所示。因此本试验选择纯甲醇作为流动相。

### 2.8 线性关系与检出限

将烯唑醇分别配制成质量浓度为 0.5、1、5、10、15、20  $\mu\text{g/mL}$  的一系列标准溶液, 在 1.7 色谱条件下进行测定, 并绘制烯唑醇的线性关系曲线。其线性关系和检出限见表 1。

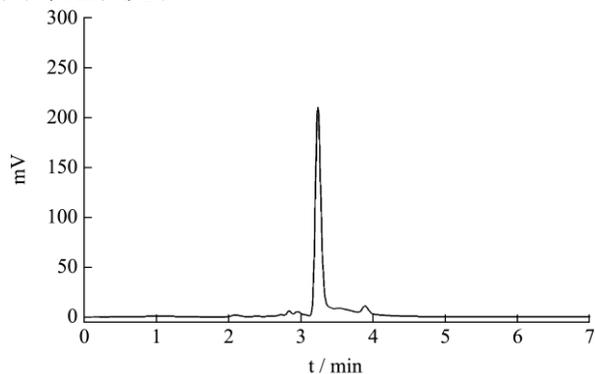


图 6 烯唑醇色谱分离图

Fig.6 Chromatogram of diniconazole

表 1 烯唑醇的线性关系及检测限

Table 1 Linearity and detection limit of diniconazole

目标物	线性方程	线性相关系数/r	线性范围/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	检出限/ ( $\mu\text{g/g}$ )
烯唑醇	$y=68.9928x+54.7561$	0.9987	0.5~15	2.0

### 2.9 烯唑醇分子印迹固相萃取膜对样品的净化和吸附作用

按照“1.6”方法处理样品, 在“1.7”色谱条件下进行检测, 图 7a~图 7c 分别是黑米样品提取液、样品提取液过膜后及黑米样品加标提取液过膜后的色谱图。从图 7a 和图 7b 对比可知, 分子印迹固相萃取膜对样品净化效果好, 对杂质不具有吸附能力。从图 7c 可知, 分子印迹固相萃取膜对模板物质表现出高选择性吸附能力, 表明它从复杂基质中富集目标物的优越性能。

### 2.10 方法回收率和精密度试验

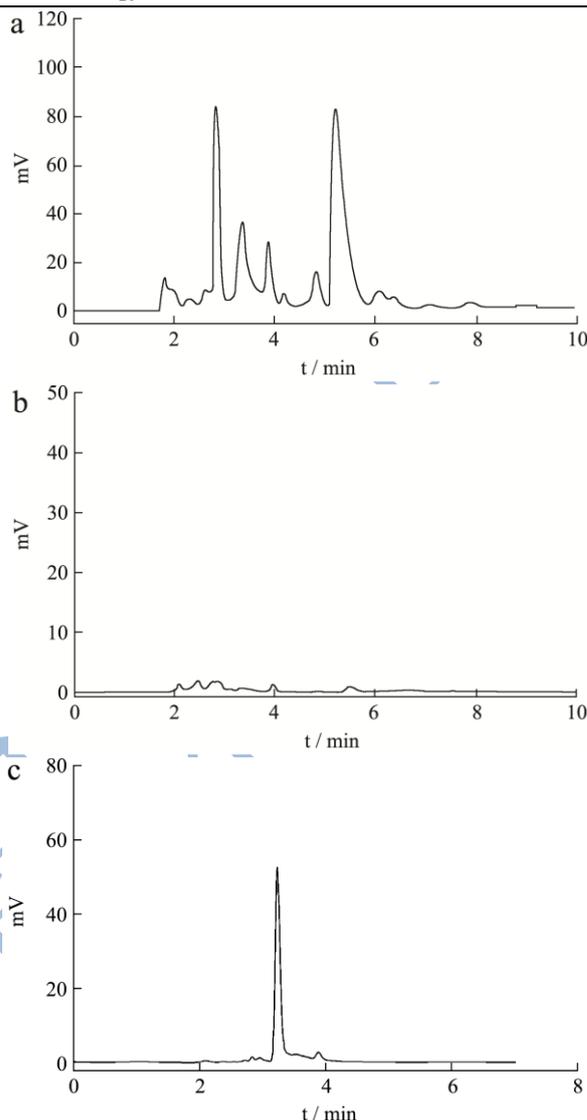


图 7 黑米样品提取液(a)黑米样品提取液过 SPE 膜(b)黑米样品加标提取液过 SPE 膜(c)色谱图

Fig.7 Chromatograms of black rice sample extract solution (a), black rice sample extract solution after passing SPE membrane (b) and black rice sample extract solution with standard added after passing SPE membrane

表 2 样品的回收率和精密度试验 (n=5)

Table 2 Recovery and precision of the samples

不同添加水平 /( $\mu\text{g/mL}$ )	小麦		黑米	
	0.5	5.0	0.5	5.0
测定次数	回收率/%			
1	77.81	83.62	78.71	88.22
2	80.40	85.44	82.60	84.64
3	79.32	87.27	80.25	87.28
4	82.41	85.83	81.43	85.76
5	81.74	86.76	83.66	89.24
平均回收率/%	80.34	85.75	81.33	87.03
相对标准偏差/%	2.30	1.62	2.39	2.13

在最佳试验条件下对小麦和黑米样品在 0.5  $\mu\text{g/mL}$  和 5.0  $\mu\text{g/mL}$  2 个添加水平下, 进行加标回收率试验, 分析结果如表 2 所示, 平均回收率在 80.34%~87.03% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 1.62%~2.39% 之间 ( $n=5$ )。结果表明该方法的回收率和精密度良好。

### 3 结论

本试验采用原位聚合法制备烯唑醇分子印迹固相萃取膜, 通过紫外光谱试验考察了不同功能单体与模板分子的结合能力, 同时考察了制备印迹膜时致孔剂的选择和分子印迹膜印迹次数对液体通过性的影响, 并将其应用到粮谷样品的前处理, 建立了烯唑醇分子印迹固相萃取膜-高效液相色谱法检测粮谷中腈菌唑残留的方法。试验结果表明, 与功能单体  $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)相比, 丙烯酰胺(AM)与烯唑醇的结合能力更强, 其最佳最佳浓度配比为烯唑醇:AM=1:8, 当乙腈作为致孔剂时, 烯唑醇与 AM 之间产生了较强的分子间作用力, 并且在尼龙膜表面印迹一次的印迹膜, 其液体通过性良好; 烯唑醇在 0.5~15  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内线性关系良好, 线性相关系数为 0.9987, 相对标准偏差 (RSD)  $\leq 2.39\%$  ( $n=5$ ), 平均回收率在 80.34%~87.03% 之间, 检出限为 2.0  $\mu\text{g/g}$ , 与传统的固相萃取技术相比, 烯唑醇分子印迹固相萃取膜能够有效地去除粮谷样品中的杂质, 并且选择性富集粮谷样品中烯唑醇残留, 样品用量少, 操作简便。该方法选择性高、精密可靠, 适用于粮谷样品中烯唑醇残留的分析。

### 参考文献

- [1] 郑平,姚剑,徐业平.分子印迹固相萃取技术及其在食品安全分析中的应用[M].合肥:合肥工业大学出版社,2011  
ZHENG Ping, YAO Jian, XU Ye-ping. Development and application molecularly imprinted solid phase extraction technology for food safety analysis [M]. Hefei: Hefei Industrial University Press, 2011
- [2] 岳春月.表面分子印迹纳米粒子的制备及其在毛细管电色谱手性分离中的应用[D].南开大学,2013  
YUE Chun-yue. Preparation and application of surface molecularly imprinted nanoparticles for capillary electrochromatography enantiomerseparation [D]. Nankai University, 2013
- [3] 唐萍萍,李华.分子印迹聚合物在高效液相色谱柱中的应用[J].化工技术与开发,2014,43(6):59-63.  
TANG Ping-ping, LI-Hua. Molecularly imprinted polymer for high performance liquid chromatographic column [J]. Technology Development of Chemical Industry, 2014, 43(6): 59-63
- [4] 胡静,吴晓燕,高文惠.分子印迹固相萃取-高效液相色谱法分析 2 种三唑类杀菌剂残留[J].药物分析杂志,2012,32(6): 1043-1047  
HU Jin, WU Xiao-yan, GAO Wen-hui. HPLC analysis of two triazole fungicide residues by molecularly imprinted solid phase extraction [J]. Chin J Pharm Anal, 2012, 32(6): 1043-1047
- [5] Sadeghi S, Jahani M. Selective solid-phase extraction using molecular imprinted polymer sorbent for the analysis of Florfenicol in food samples [J]. Food Chemistry, 2013, 141(2): 1242-1251
- [6] 高文惠,刘博,庞军,等.虚拟模板分子印迹固相萃取-高效液相色谱法检测食品中联苯三唑醇与烯唑醇[J].现代食品科技,2013,29(10):2504-2508,2497  
GAO Wen-hui, LIU Bo, PANG Jun, et al. Determination of bitertanol and dimiconazole in food by virtual-template molecularly imprinted solid phase extraction-HPLC [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2504-2508, 2497
- [7] Wu Y T, Zhang Y H, Zhang M, et al. Selective and simultaneous determination of trace bisphenol A and tebuconazole in vegetable and juice samples by membrane-based molecularly imprinted solid-phase extraction and HPLC [J]. Food Chemistry, 2014, 164: 527-535
- [8] Song B, Zhou Y S, Jin H, et al. Selective and sensitive determination of erythromycin in honey and dairy products by molecularly imprinted polymers based electrochemical sensor [J]. Microchemical Journal, 2014, 116: 183-190
- [9] Yu H C, Huang X Y, Lei F H, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor based on nickel nanoparticle-modified electrodes for phenobarbital determination [J]. Electrochimica Acta, 2014, 141: 45-50
- [10] Liang R N, Zhang R M, Qin W. Potentiometric sensor based on molecularly imprinted polymer for determination of melamine in milk [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 141: 544-550
- [11] Chen H J, Zhang Z H, Cai R, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor based on amine group modified graphene covalently linked electrode for 4-nonylphenol detection [J]. Talanta, 2013, 115: 222-227
- [12] 王靖宇.分子印迹膜制备及其膜色谱的应用研究[D].华东理工大学,2010

WANG Jing-yu. Preparation of molecularly imprinted membranes and their application study of the membrane chromatography [D] East China University of Science and Technology, 2010

[13] 李民赞.光谱分析技术及其应用[M].北京:科学出版社,2006  
LI Min-Zan. Spectral analysis technique and its application [M]. Beijing: Science Press, 2006

