

甲基对硫磷纳米二氧化硅表面分子印迹聚合物的制备及吸附特性研究

李伟明¹, 谭磊², 岑水斌³, 汤又文⁴, 吴晖¹

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510641) (2. 广州市疾病预防控制中心, 广东广州 510440)
(3. 华南理工大学化学与化工学院, 广东广州 510641) (4. 华南师范大学化学与环境学院, 广东广州 510631)

摘要: 本文使用了有机-无机杂化的方法制备了对甲基对硫磷具有特异性识别能力的纳米二氧化硅表面分子印迹材料。该方法使用丙烯酸胺作为功能性单体, KH-570 硅烷作偶联剂, 甲基对硫磷作为模板剂, 以氨基修饰的纳米二氧化硅作为载体在氯仿溶液中进行表面的分子印迹嫁接。通过溶剂与功能性单体的作用, 氨基功能性单体不仅能选择性地硅材料表面发生聚合, 还能作为一种辅助性地单体驱使模板剂进入到已形成的壳层结构中, 从而产生有效的特异性识别位点。制备出的 MIPs-SiO₂ 纳米颗粒具有三维的核壳结构以及大的比表面积。分子印迹后的壳层结构为甲基对硫磷分子提供了丰富的识别位点, 使其对模板剂具有强的选择性吸附能力。以 MIPs-SiO₂ 纳米颗粒作为一种固相分散萃取吸附剂的载体, 可以选择性地萃取梨子及其他绿色蔬菜的样品中微量的甲基对硫磷, 并且能够获得 84.7~94.4% 的回收率。

关键词: 分子印迹; 固相分散萃取; 核壳结构; 甲基对硫磷

文章编号: 1673-9078(2017)10-157-163

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.10.023

Synthesis of Surface Molecular Imprinted Polymer Based on Silica Nanoparticles and Adsorption Properties of Methyl Parathion

LI Wei-ming¹, TAN Lei², CEN Shui-bin³, TANG You-wen⁴, WU Hui¹

(1. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Guangzhou Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou 510440, China)

(3. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(4. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: Hybrid organic-inorganic surface imprinted silica nanoparticles for specific recognition of methyl parathion was prepared by molecular imprinting technique. We molecularly imprinted silica nanoparticles in chloroform by using amino modified silica nanoparticles as the supports, acrylamide as the functional monomer, γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane as the grafting agent, and methyl parathion as a template. The amino propyl functional monomer could not only selectively polymerize on silicon surface, but also as an assistive monomer to drive the template agent into the formed shell structure to produce effective specific recognition sites. The resultant MIPs-SiO₂ nanoparticles display a three-dimensional core-shell structure and a large surface area. The molecularly imprinted polymer shell structure provided recognition sites for methyl parathion, making it have a strong selective adsorption capacity for the template. Traces of methyl parathion were selectively extracted from green vegetable and pear samples using MIPs-SiO₂ nanoparticles as the sorbents of solid-phase dispersion extraction with recoveries of 84.7~94.4%.

Key words: molecularly imprinted; solid-phase dispersion extraction; core-shell nanoparticles; methyl parathion

杀虫剂是一种农业中常用的化工产品,但由于有机磷杀虫剂具有生物累积性、毒性及基因诱变性,如何消除这类有机磷杀虫剂对农产品和地表水的污染受到了人们广泛的关注^[1]。目前,有机磷农药残留检测

收稿日期: 2017-04-13

作者简介: 李伟明 (1985-), 男, 工程师, 研究方向: 食品安全研究

通讯作者: 汤又文 (1953-), 男, 教授, 研究方向: 分析化学研究

方法主要有色谱检测法和快速检测法两大类。近年来,大量的杀虫剂分析技术得到了快速的发展,但是高效液相色谱法仍是大家较为常用的杀虫剂含量分析方法,特别是在复杂样品的痕量分析^[2,3]。

底物固相分散法 (MSPD) 因其可重复利用性,近年来已引起了科研界和工业界大量的关注,并得到了快速的发展^[4,5]。分子印迹技术是一种通过仿生的方

法制备分子识别受体的技术,也是固相分散萃取技术中最有潜力的材料制备方法之一^[6,7]。1993年瑞典Lund大学的Mosbach等^[8]在Nature上发表有关分子印迹人工抗体的研究报道后,分子印迹技术便成为国内外的研究热点。然而,传统方法制备的有机聚合物暴露在溶剂(特别是有机溶剂)中时容易发生膨胀(或收缩)^[9]。相反,通过溶胶凝胶法制备的分子印迹聚合物,因其具有可塑性好、刚性强,能够对目标分子形成强力的吸附等优点,能适应用于更复杂的环境当中。然而其有限的空隙及材料表面化学官能团的稀缺限制了其发展和应用^[10]。

与制备整体分子印迹聚合物相比,对无机载体进行表面分子印迹的方法具有耗时更少、原料消耗更少等优点,并且可以通过控制无机载体的形貌,使其具有更高的有效吸附面积,增加分子印迹聚合物的吸附效率^[11]。近年来,对硫磷分子印迹材料的制备已有大量的文献报道。李课题组以正硅酸乙酯作为硅源,通过电沉积的方法在玻碳电极表面制备了一层甲基对硫磷分子印迹的二氧化硅薄膜^[12]。本文使用了一种灵活可控的方法制备了表面分子印迹的有机无机杂化的二氧化硅纳米颗粒,能够用于甲基对硫磷的特异性识别吸附。我们使用氨丙基修饰的SiO₂作为载体,丙烯酸胺作为功能性单体,KH-570硅烷做偶联剂,甲基对硫磷作为模板剂制备了表面嫁接了分子印迹聚合物的二氧化硅纳米球形颗粒。将所制备的材料用于蔬菜与梨子样品的检测当中,发现其对样品中的甲基对硫磷具有良好的吸附作用,可用于果蔬样品的固相分散萃取过程当中的选择性吸附剂,实现对实际样品简单、快捷和高效的检测。

二氧化硅因其具有很好的耐热、耐腐蚀及耐有机溶剂等性能,使得其作为载体能够用于多种检测环境中。本文利用正硅酸乙酯在氨水中的水解反应来制备所需的二氧化硅纳米颗粒。制备出得二氧化硅颗粒直径约为300 nm,以其作为核制备出的核壳结构能够具有更高的核密度,使其能够更好地应用于玻璃粉的生产工艺中。本文设计制备的MIPs-SiO₂吸附材料,使用了纳米二氧化硅颗粒作为载体,在其表面包覆一层薄的分子印迹聚合物壳层,使其能对模板剂分子具有更强的选择性吸附能力及快速响应能力。最常用的二氧化硅表面分子印迹方法是化学固定法,通过链转移或甲基丙烯酸与二氧化硅表面成键,随后在溶液中进一步与功能性单体发生聚合反应生成聚合物壳层。但是这种通过化学方法将有机单体固定在二氧化硅表面的方法仍十分复杂且可控性较差。为了得到分布均匀的聚合物壳层,我们采取了不同的表面印迹方案。氨

丙基修饰后的SiO₂颗粒表面不仅保留了足够的硅烷醇基,能够进一步在二氧化硅已发表表面缩聚从而抑制SiO₂在分子印迹过程中的泄漏,而且还能作为一种辅助性的单体驱使模板剂分子进入到形成的聚合物壳层中。APTES-SiO₂表面的活性氨基基团在将SiO₂包覆在聚合物壳层的过程中对功能性单体的捕获起着重要的作用。由于在溶液体系中缺电子的芳香环能与丙烯酰胺中的氨基通过络合作用结合,因而我们选择了丙烯酰胺作为分子印迹过程中的功能性单体。此外,丙烯酰胺和模板剂分子甲基对硫磷之间还能通过氢键、 π - π 键和 p - π 键紧密结合^[13]。当氨基修饰的SiO₂纳米颗粒和甲基对硫磷溶液混合时,甲基对硫磷分子中的氮原子和氧原子与SiO₂纳米颗粒表面的氨基形成氢键,使得甲基对硫磷能够在氨基修饰的SiO₂纳米颗粒表面富集。我们以TEOS为无机硅源,KH-570为偶联剂,以共价键将有机相和无机相结合。通过溶胶-凝胶法和预聚合反应,以共价键结合的有机-无机杂化相进一步与模板剂分子发生共聚作用形成三维的网状结构。将模板剂分子移除后,留下的识别空位在形状、尺寸及化学功能上能与模板剂分子互补,形成了一种三维网状聚合物模型。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JEM-2100HR 高分辨透射电子显微镜,日本JEOL公司;UV-Vis 1700 紫外可见分光光度计,日本岛津公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR),扫描范围4000~400 cm⁻¹,美国福斯特城;配备了SPD-20A紫外可见检测器的高效液相色谱仪,日本岛津公司。

甲基对硫磷(MP)(98%)、甲胺磷(98%)、马拉硫磷(98%)、西草净(98%),天津Sima-lab公司;正硅酸乙酯(TEOS)、 γ -氨丙基三乙氧硅烷(APTES)、KH-570硅烷偶联剂、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酰胺(AAM)、偶氮二异丁腈(AIBN)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯仿(HPLC)、醋酸(HPLC)、甲醇(HPLC),天津科密欧化学试剂有限公司。其他试剂均采购自上海化学试剂有限公司。

1.2 二氧化硅纳米颗粒的合成与改性

50 mL 无水乙醇加入到100 mL 圆底烧瓶中,使用磁力搅拌器在700 r/min 的转速下依次加入2.0 mL 浓氨水和6.3 mL 去离子水。随后缓慢滴加2.25 mL 的正硅酸乙酯(TEOS),并持续搅拌过夜。得到的悬液

液通过离心的方法分离出我们需要的固体, 使用无水乙醇洗涤三次, 湿润的样品放入真空干燥箱中真空干燥 6 h。

称取 100 mg 干燥后的样品, 分散于 50 mL 的分析纯甲苯中。随后加入 2 mL 的 γ -氨丙基三乙氧硅烷 (APTES), 在氮气氛围中回流 12 h。修饰后的二氧化硅纳米颗粒通过离心的方法与溶剂进行分离, 使用无水乙醇洗涤三次后放入真空干燥箱中干燥备用。

1.3 二氧化硅纳米颗粒表面分子印迹聚合物壳层的合成

APTES 修饰后的二氧化硅纳米颗粒超声分散于 5 mL 的氯仿中。然后分别加入一定量的丙烯酰胺, KH-570 硅烷偶联剂, 甲基对硫磷及偶氮二异丁腈 (AIBN), 通入氮气 20 min 排除混合物中的空气, 持续搅拌 5 h。随后, 分别加入 0.3 mL 的 TEOS (0.3 mL TEOS 溶于 1 mL 的甲醇) 和 0.3 mL 醋酸溶液 (1 mol/L), 并继续搅拌 6 h, 使其充分反应。在制备过程中, 改性后的 SiO_2 和 KH-570 硅烷偶联剂的用量始终保持不变, 并通过改变模板剂和功能性单体的摩尔比来进行对比。分别设计了 1:1、1:2、1:4 和 1:8 四个摩尔比, 制备出的样品分别命名为 MIPs1- SiO_2 , MIPs2- SiO_2 , MIPs3- SiO_2 及 MIPs4- SiO_2 。为了从聚合物壳层中去除甲基对硫磷模板剂, 我们使用甲醇/乙酸 (9:1) 混合溶液作为萃取剂对其进行萃取。为了进行对比, 我们在制备聚合物壳层时未加入甲基对硫磷模板剂, 所制备的样品命名为 NIPs- SiO_2 。

1.4 材料吸附性能的评价与表征

高效液相色谱 (HPLC) 能够有效地表征材料对模板剂分子重结合能力, 是研究其结合容量及其动力学的重要手段。10 mg 样品分散于 5 mL 不同浓度甲基对硫磷的氯仿溶液, 在室温下吸附 12 h, 然后离心将样品从混合物中分离移除。甲基对硫磷溶液初始浓度与吸附平衡后溶液浓度之差为对模板剂分子的吸附量。吸附动力学常数通过溶液摩尔浓度随时间变化的关系计算。每毫克样品对甲基对硫磷分子的吸附量为其吸附容量 Q , 通过公式 $Q=(V(C_0-C_e))/m$ 来计算, 其中 $Q(\text{mg/g})$ 为每克样品能够吸附的模板剂分子的质量, $C_0(\text{mg/mL})$ 为初始的模板剂溶液浓度, $C_e(\text{mg/mL})$ 为吸附平衡后上清液的模板剂浓度, $V(\text{mL})$ 为初始溶液的体积, $m(\text{g})$ 为样品的质量。

目前, 吸附等温线是评价分子印迹聚合物亲合特性的主流方式。根据 Scatchard 方程模型 $[Q/C_e =$

$(Q_{max}-Q)/K_d]$, 以 Q/C_e 对 Q 作图, 得出拟合直线斜率的倒数即为平衡离解常数 K_d , 这一模型把聚合物内的空间结构划分为高亲和力 and 低亲和力两大类, 斜率越大, K_d 越小, 则亲和力越大, 反之亲和力就越小, 利用这一模型能进一步量化聚合物内结合位点的种类, 辅助评价 MIPs- SiO_2 对甲基对硫磷的吸附性能。

1.5 竞争吸附分析

在对甲基对硫磷分子与其不同的结构类似物的竞争吸附分析实验中, 5 mg 样品分散于 5 mL 含有与甲基对硫磷分子结构类似的物质的溶液中 2 h, 使其充分反应。其他的测量条件与测量样品吸附性能时一致。所有的实验都进行了重复以确保吸附数据的重现性。

1.6 实际样品中甲基对硫磷含量的分析

实验用到的绿色蔬菜及梨子均购买自本地市场。使用前, 先将蔬菜及梨子的可食用部分取出并压榨成匀浆。往蔬菜和梨子的样品中分别加入浓度为 $1.31 \times 10^{-5} \text{ mg/g}$ 、 $2.63 \times 10^{-5} \text{ mg/g}$ 和 $1.31 \times 10^{-4} \text{ mg/g}$ 的甲基对硫磷。称取 0.5 g 加入了甲基对硫磷后的匀浆, 将其加入到 10 mL 的氯仿中, 持续搅拌 5 h。随后, 对不能溶解的部分通过离心的方法将其移除, 将 10 mg 制备的 MIP- SiO_2 加入之离心之后得到的上清液中。反应 30 min 后混合物在 15000 r/min 的转速下离心 10 min, 取出上清液, 并使用高效液相色谱 (HPLC) 分析其浓度。被萃取的部分使用 1 mL 的甲醇/乙酸 (9:1) 混合溶液从 MIPs- SiO_2 纳米颗粒上洗脱^[14]。

1.7 数据统计分析

本实验采用 ORIGIN 7.0 进行实验数据的线性拟合和方差分析, 并采用均值 \pm 标准差 ($\bar{x} \pm \text{SD}$)。

2 结果与讨论

2.1 样品的制备及表征

表 1 MIPs- SiO_2 与 NIPs- SiO_2 纳米颗粒的吸附特性

Table 1 Characteristics of the prepared MIPs- SiO_2 and NIPs- SiO_2 nanoparticles

比例 (模板剂/单体)	MIPs- SiO_2		NIPs- SiO_2	
	Q/(mg/g)	RSD/%	Q/(mg/g)	RSD/%
1:1	1.46	3.24	1.12	3.33
1:2	3.10	3.86	1.15	3.94
1:4	3.34	3.73	1.86	3.58
1:8	3.86	4.81	2.62	4.38

本文所制备的 MIPs- SiO_2 与模板剂分子的亲和力

和识别位点的数量通常受聚合物壳层中模板剂分子与功能性单体的摩尔比所影响。表 1 中的结果表明当摩尔比为 1:2 时所制备的 MIPs-SiO₂ 拥有最高的吸附容量和选择性。我们认为,当摩尔比为 1:1 时由于功能性单体和模板剂分子之间发生的络合作用较少,因而洗脱后形成的结合位点也相对较少,而功能性单体的用量太大又会导致大量的非特异性识别位点的生成^[9]。出于这两方面考虑,在制备 MIPs-SiO₂ 纳米颗粒的过程中,模板剂与丙烯酰胺的摩尔比保持在 1:2。

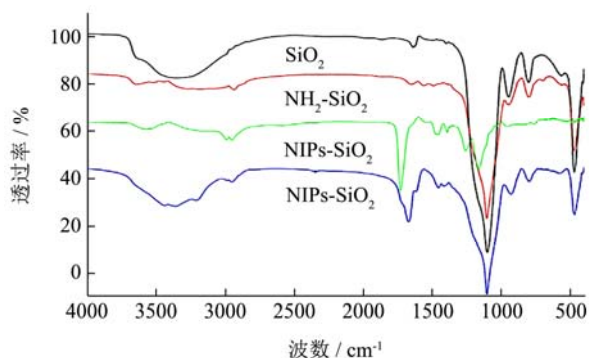


图 1 纯 SiO₂ 粉末、APTES-SiO₂、NIPs-SiO₂ 及 MIPs-SiO₂ 的傅里叶红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of pure SiO₂, APTES-SiO₂, NIPs-SiO₂, and MIPs-SiO₂

图 1 为纯 SiO₂ 粉末、APTES-SiO₂、NIPs-SiO₂ 及 MIPs-SiO₂ 将模板剂移除前的红外光谱图。相比于纯粹的 SiO₂ 粉末,APTES-SiO₂ 的红外光谱在 1400~1460 cm⁻¹ 处出现了氨基基团的特征峰,在 2930 cm⁻¹ 处出现了脂肪烃中 C-H 键的特征峰,表明 APTES 以共价键的形式与 SiO₂ 纳米颗粒表面结合(如图 1)。3435 cm⁻¹ 处为丙烯酰胺中 N-H 键的伸缩振动特征峰,而 1635 和 1602 cm⁻¹ 处出现了较弱的峰,分别是 C-O 和 C-C 的特征吸收峰,表明大部分的丙烯酰胺都参与了三维网络结构的形成。MIPs-SiO₂ 样品的红外谱图中,在 1727 cm⁻¹ 处发现了 C=O 的吸收峰,这是由 KH-570 和丙烯酰胺在聚合过程中引入的。另外,由于模板剂和功能性单体丙烯酰胺之间氢键的影响 MIPs-SiO₂ 样品中在 1400~1460 cm⁻¹ 处的氨基基团特征峰要比 NIPs-SiO₂ 样品要强。

透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜的图像表明,所制备的 SiO₂ 颗粒基本上呈球形,其直径约为 200 nm(如图 2a 和图 3a 所示)。图 2b 和图 3b 为 MIPs1-SiO₂ 样品的 TEM 图像,可以看出样品呈一种高分散的球形颗粒分布,并且 SiO₂ 核和 MIPs 壳层之间能看出明显的分界。分子印迹后的聚合物壳层的厚度约为 10 nm,并且与 SiO₂ 核紧密地结合在一起。值得注意

的是提高聚合物前驱体的用量会改变纳米颗粒的核壳结构。如图 2c 和图 3c 所示,黑色部分的 SiO₂ 核成功地嵌入到了看起来略为透明的聚合物壳层当中。当模板剂与功能性单体的比例达到 1:4 时,三维网状聚合物便不可避免地在 SiO₂ 核外自发地形成,而不仅仅是包覆于 SiO₂ 核外表面。与空白的 SiO₂ 颗粒相比,MIPs4-SiO₂ 颗粒出现了明显的修饰后的特征,例如平均粒径增大及表面变得粗糙等,如图 2d 和 3d 所示。

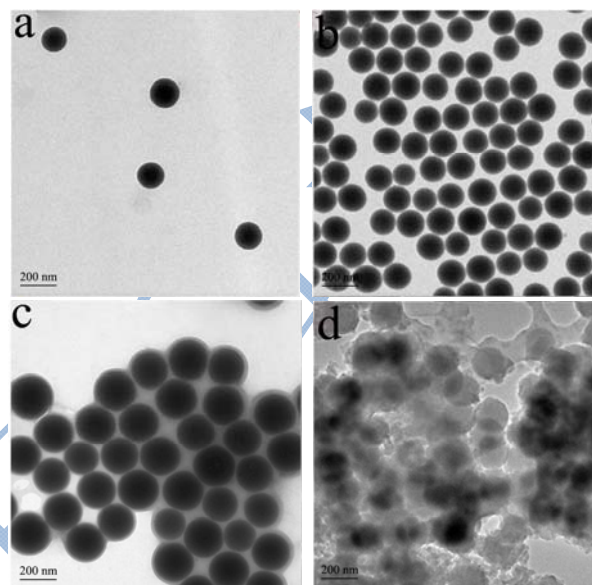


图 2 TEM 表征照片

Fig.2 Characteristic images obtained by TEM

注: a, 空白 SiO₂; b, MIPs1-SiO₂; c, MIPs2-SiO₂; d, MIPs4-SiO₂。

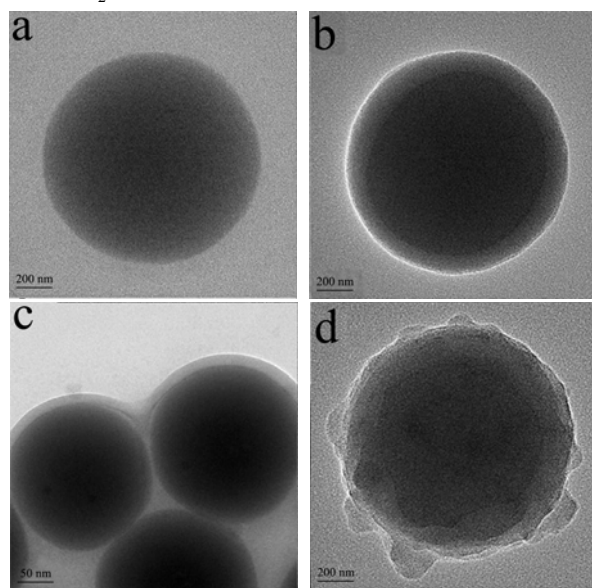


图 3 HRTEM 表征照片

Fig.3 Characteristic images obtained by HRTEM

注: a, 空白 SiO₂; b, MIPs1-SiO₂; c, MIPs2-SiO₂; d, MIPs4-SiO₂。

2.2 MIPs-SiO₂ 复合材料的识别性能

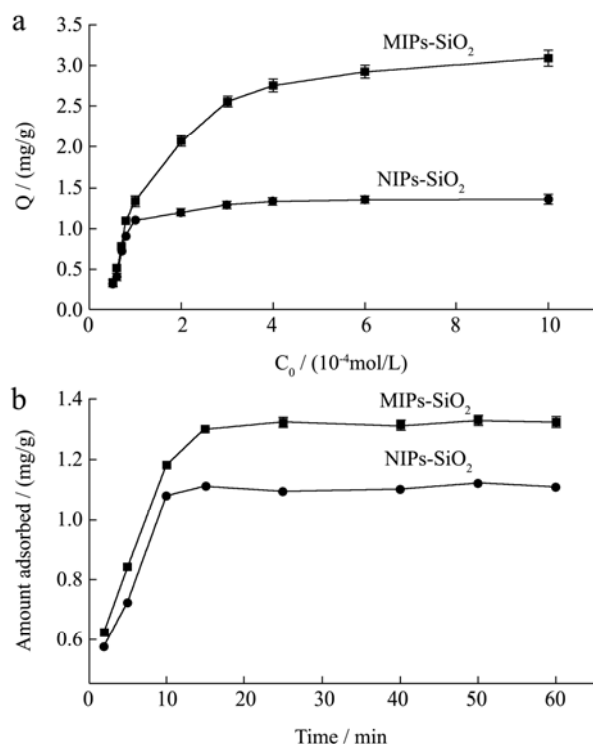


图4 (a) MIPs-SiO₂和NIPs-SiO₂对甲基对硫磷的平衡吸附等温线; (b) MIPs-SiO₂和NIPs-SiO₂的吸附动力学曲线

Fig.4 (a) Equilibrium adsorption isotherms of methyl parathion on MIPs-SiO₂ and NIPs-SiO₂; (b) Adsorption kinetic of methyl parathion to the MIPs-SiO₂ and NIPs-SiO₂ composites

本文分别研究了 MIPs-SiO₂ 和 NIPs-SiO₂ 在不同浓度的甲基对硫磷溶液中的吸附性能。在重结合实验中, 甲基对硫磷分别与 MIPs-SiO₂ 和 NIPs-SiO₂ 反应, 直至到达吸附平衡。达到吸附平衡后, 溶液中被分析物的量和聚合物中吸附的被分析物的量达到平衡。如图4所示, 在测试的所有浓度的甲基对硫磷溶液中, MIPs-SiO₂ 吸附的甲基对硫磷的量都要远高于 NIPs-SiO₂。分析物主要以非特异性结合的方式吸附于 NIPs-SiO₂ 表面, 而 MIPs-SiO₂ 中比 NIPs-SiO₂ 多吸附的量主要由于 MIPs-SiO₂ 表面对分析物的特异性吸附带来的^[9]。从吸附等温线也能明显的看出, 在低分析物浓度时, 样品对分析物的吸附会更有效。

Scatchard 模型拟合结果如图5所示, 根据 MIPs-SiO₂ 的吸附性能数据拟合出两条不同的直线, 拟合得到的两条直线的方程分别为 $Q/C_e=58.64-19.438Q$ 和 $Q/C_e=35.86-4.08Q$, 平衡离解常数 (K_d) 分别为 5.14×10^{-2} 和 2.45×10^{-2} mg/mL。而 NIPs-SiO₂ 的吸附性能数据只能拟合得到一条直线, 其线性方程为 $Q/C_e=35.21-7.62Q$, 平衡离解常数 (K_d) 为 1.3×10^{-1} mg/mL。结果说明, 对于甲基对硫磷的吸附 MIPs-SiO₂

样品中有两种结合位点, 而 NIPs-SiO₂ 只有一种, 因而 MIPs-SiO₂ 对甲基对硫磷具有更强的吸附能力。

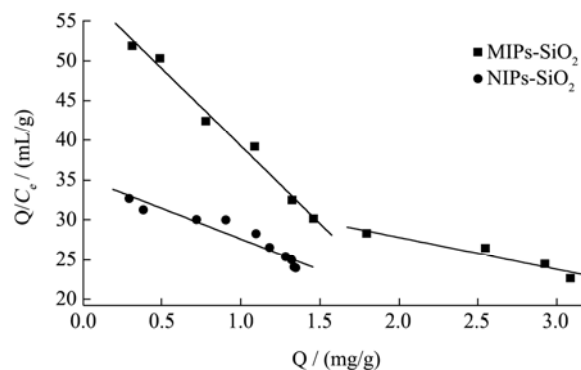


图5 甲基对硫磷在 MIPs-SiO₂和NIPs-SiO₂表面吸附的 Scatchard 拟合结果

Fig.5 Scatchard analysis of methyl parathion binding onto the MIPs-SiO₂ and NIPs-SiO₂

2.3 MIPs-SiO₂ 复合材料的吸附选择性

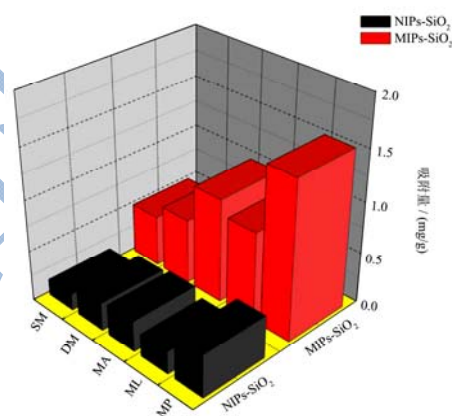


图6 MIPs-SiO₂和NIPs-SiO₂对甲基对硫磷及其结构类似物的吸附容量对比

Fig.6 Comparison of binding capacity between methyl parathion and its structural analogs

为了进一步确定所制备的 MIPs-SiO₂ 纳米颗粒在含有多种农药成分的混合物中能够选择性地与甲基对硫磷结合, 我们设计了一个竞争吸附实验, 考察了 MIPs-SiO₂ 对甲基对硫磷及其结构类似物的吸附容量。试验中, 我们将 MIPs-SiO₂ 纳米颗粒与甲基对硫磷和其他农药成分的混合溶液混合。正如图6所示, MIPs-SiO₂ 对甲基对硫磷的吸附容量要远高于其他甲基对硫磷的结构类似物。而另一方面, NIPs-SiO₂ 样品对甲基对硫磷及其结构类似物的吸附容量并不存在明显的差异。

2.4 MIPs-SiO₂ 复合材料的储存容量及再生性能

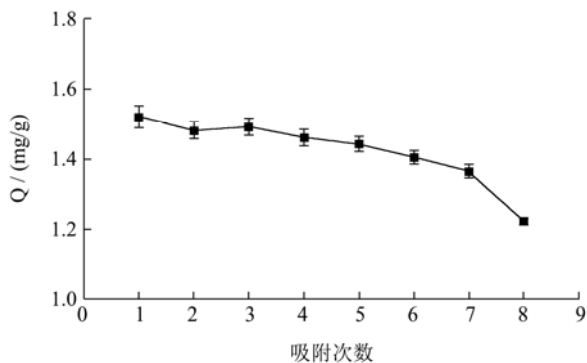


图7 MIPs-SiO₂复合材料的吸附稳定性

Fig.7 Binding stability of MIPs-SiO₂ composites

表2 对绿色蔬菜和梨子样品中甲基对硫磷回收率的测定

Table 2 Recoveries of methyl-parathion in pear and green vegetable samples

	甲基对硫磷加入量	回收率	RSD
	/(mg/g)	%	%
梨子	1.31×10^{-5}	86.32	3.82
	2.63×10^{-5}	90.58	4.39
	1.31×10^{-4}	94.41	5.34
绿色蔬菜	1.31×10^{-5}	84.68	4.74
	2.63×10^{-5}	88.19	5.22
	1.31×10^{-5}	91.52	5.86

吸附材料的再生性能是评价一种分子印迹材料是否是一种有效吸附剂的重要指标之一，它能够说明一种分子印迹材料的重复利用效率。然而，由于模板剂移除条件的苛刻，使得近年来在这方面的研究仍较少。借鉴于我们在制备 MIPs-SiO₂ 时会通过溶剂萃取的方法移除模板剂，用同样的方法可以在 MIPs-SiO₂ 吸附有机物之后使其再生。由图 7 发现，经过 5 次吸脱附循环后 MIPs-SiO₂ 对甲基对硫磷的吸附容量仍基本保持不变。我们认为正是由于 MIPs-SiO₂ 的这种核-壳分层结构使其再生后仍能生成甲基对硫磷的分子印迹空腔为甲基对硫磷提供特异性识别位点。

2.5 实际样品测试

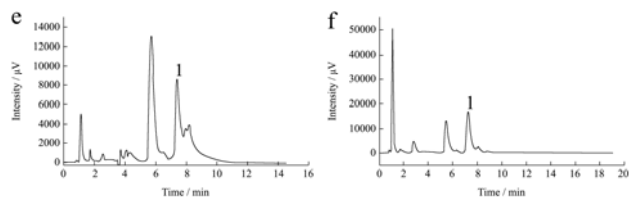
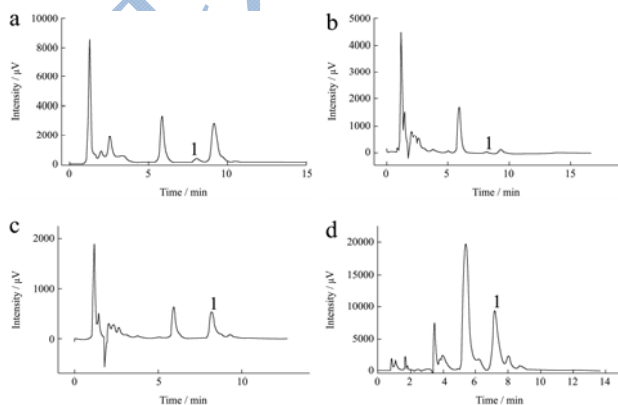


图8 加入甲基对硫磷后的绿色蔬菜样品的 HPLC 图谱

Fig.8 HPLC chromatograms of spiked green vegetable samples with parathion methyl

注：a, 直接进样；b, 经过 NIPs-SiO₂ 预处理后；c, 经过 MIPs-SiO₂ 预处理后。加入甲基对硫磷后的梨子样品的 HPLC 图谱：d, 直接进样；e, 经过 NIPs-SiO₂ 预处理后；f, 经过 MIPs-SiO₂ 预处理后；色谱条件：洗脱液成分(甲醇/水, 1/1)。

为了说明 MIPs-SiO₂ 的实际应用能力，我们对比了 MIPs-SiO₂ 和 NIPs-SiO₂ 从加入了甲基对硫磷的蔬菜和梨子样品中分离出甲基对硫磷的能力。经过预处理的蔬菜样品加入 MIPs-SiO₂ 或 NIPs-SiO₂ 后，让其反应 15 min，随后通过离心的方法移出吸附材料，得到上清液。分离出的 MIPs-SiO₂(或 NIPs-SiO₂)与高效液相色谱的流动相混合后直接用于高效液相色谱检测其中各农药成分浓度。

如图 8c 所示，当使用 MIPs-SiO₂ 作为吸附剂时，流动相中的甲基对硫磷浓度较高，能被色谱检测出。而当使用 NIPs-SiO₂ 作为吸附剂时，高效液相色谱未能检测出流动相中的甲基对硫磷（如图 8b 所示）。为了排除干扰，我们将为经过蔬菜和梨子样品处理的 MIPs-SiO₂(或 NIPs-SiO₂)与流动相混合用于高效液相色谱检测，仍未能检测出其中甲基对硫磷的存在（如图 8a 所示）。如图 8d 所示，因梨子样品中其他有机物的干扰，使得高效液相色谱直接检测梨子样品中甲基对硫磷的浓度时并不能得到准确的结果。而在加入了 MIPs-SiO₂ 之后（如图 8e 所示），梨子样品中大部分的干扰化合物被萃取而出，并且展现出了对甲基对硫磷更高的吸附选择性。对于 NIPs-SiO₂ 样品，虽然部分的干扰化合物也被萃取出来，但是主要表现出的是强的非特异性吸附，相对其他成分甲基对硫磷的量并未有明显的减少（如图 8d 所示）。由于 MIPs-SiO₂ 作为吸附剂萃取后的萃取物主要成分为甲基对硫磷，这说明 MIPs-SiO₂ 能简单直接地在复杂的体系中有效地将甲基对硫磷富集和分离。用高效液相色谱测定 7 个已知浓度 (0.263、0.526、1.31、2.63、5.26、10.5 和 26.3 mg/g) 含甲基对硫磷的蔬菜和梨子的样品溶液，作甲基对硫磷浓度测定的标准曲线。所得的标准曲线线性拟合程度较好，相关系数 $r > 0.998$ 。使用 IUPAC 的 3δ 标准 ($3\delta/S$) 计算其检测限，其中 δ 为空白信号的标准差而 S 为标准曲线的斜率。通过计算，甲基对硫磷

的检测限为 1.01×10^{-5} mg/g, 之前报道过的分子印迹的多壁碳管用测试时的检测限 (1.76×10^{-5} mg/g) 要低^[14]。如表 2 所示, 从蔬菜和梨子中回收甲基对硫磷的效率, 随着甲基对硫磷浓度的增加, 从 84.7% 升到了 94.4%, 相对标准偏差 (RSD) 低于 6%。这个结果说明, MIPs-SiO₂ 吸附剂具有非常高的甲基对硫磷回收率, 能够满足蔬菜和梨子中甲基对硫磷含量的检测。

3 结论

本文提出了一种通过共聚作用在氨基修饰的二氧化硅表面包覆一层三维网状聚合物制备核壳结构的表面分子印迹材料的方法。为了实现其化学功能, 我们使用正硅酸乙酯作为无机硅源, 丙烯酰胺作为有机的功能性单体制备了一种刚性的、具有三维网状结构且能对甲基对硫磷能够进行特异性吸附的纳米二氧化硅核壳材料。通过改变模板剂和功能性单体的用量, 以 SiO₂ 纳米颗粒作为载体, 我们制备了三种不同形貌的纳米二氧化硅核壳材料。选择几种最优条件制备出的纳米颗粒对甲基对硫磷的特异性识别能力甚至超过了其他具有相似结构的分子印迹化合物。我们将制备的 MIPs-SiO₂ 纳米颗粒进行了蔬菜和梨子样品中甲基对硫磷的固相萃取实验, 发现所制备的 MIPs-SiO₂ 纳米材料能够作为对实际果蔬样品进行固相分散萃取的选择性吸附剂。

参考文献

- [1] Idriss Bakas, Najwa Ben Oujji, E Moczko, et al. Molecular imprinting solid phase extraction for selective detection of methidathion in olive oil [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 734(13): 99-105
- [2] 徐靖, 刘娟, 金江岚. 分子印迹基质固相分散-超高效液相色谱法测定儿童玩具中双酚 A [J]. *理化检验: 化学分册*, 2011, 47(6): 665-671
XU Jing, LIU Juan, JIN Jiang-lan. UHPLC determination of bisphenol A in children's toys with molecularly imprinted matrix solid phase dispersion [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis part B: Chemical Analysis*, 2011, 47(6): 665-667
- [3] 白文. 分子印迹技术在有机磷农药毒死蜱检测中的应用研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2011
BAI Wen. Research on molecular imprinting technology in the detection of organophosphorus pesticide chlorpyrifos [D]. Changchun: Jilin University, 2011
- [4] Ma J, Yuan L, Ding M, et al. The study of core-shell molecularly imprinted polymers of 17 β -estradiol on the surface of silica nanoparticles [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(5): 2791-2795
- [5] Lu Q, Chen X, Nie L, et al. Tuning of the vinyl groups' spacing at surface of modified silica in preparation of high density imprinted layer-coated silica nanoparticles: a dispersive solid-phase extraction materials for chlorpyrifos [J]. *Talanta*, 2010, 81(3): 959-966
- [6] Tan L, Kang C, Xu S, et al. Selective room temperature phosphorescence sensing of target protein using Mn-doped ZnS QDs-embedded molecularly imprinted polymer [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 48(19): 216-223
- [7] 丛姣姣, 罗静, 高雅涵, 等. 表面分子印迹研究进展 [J]. *高分子通报*, 2015, 70(5): 10-20
CONG Jiao-jiao, LUO Jing, GAO Ya-han, et al. Research progress of surface molecular imprinting technique [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2015, 70(5): 10-20
- [8] Vlatakis G, Andersson L I, Müller R, et al. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting [J]. *Nature International Weekly Journal of Science*, 1993, 361(6413): 645-647
- [9] Chang Y S, Ko T H, Hsu T J, et al. Synthesis of an imprinted hybrid organic-inorganic polymeric sol-gel matrix toward the specific binding and isotherm kinetics investigation of creatinine [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(6): 2098-2105
- [10] Lofgreen J E, Moudrakovski I L, Ozin G A. Molecularly imprinted mesoporous organosilica [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2277-2287
- [11] Lv Y, Tan T, Svec F. Molecular imprinting of proteins in polymers attached to the surface of nanomaterials for selective recognition of biomacromolecules [J]. *Biotechnology Advances*, 2013, 31(8): 1172-1186
- [12] Tan X, Li B, Liew K Y, et al. Electrochemical fabrication of molecularly imprinted porous silicate film electrode for fast and selective response of methyl parathion [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(2): 868-871
- [13] Zhang D, Yu D, Zhao W, et al. A molecularly imprinted polymer based on functionalized multiwalled carbon nanotubes for the electrochemical detection of parathion-methyl [J]. *Analyst*, 2012, 137(11): 2629-2636
- [14] Yan H, Qiao F, Row K H. Molecularly imprinted-matrix solid-phase dispersion for selective extraction of five fluoroquinolones in eggs and tissue [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(21): 8242-8248