

## 2,4-D 分子记印聚合物的研究及应用

### 摘 要

本文以 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)为模板分子,以  $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)、4-乙烯基吡啶(4-VP)以及 MAA+4-VP 为功能单体制备了一系列 2,4-二氯苯氧乙酸分子记印聚合物(2,4-D MIP)。结合紫外光谱分析,采用柱色谱法和流动电位法分别考察了 2,4-D MIP 对 2,4-D 的选择性和结合性,实验结果表明聚合反应的最佳条件为(1)以 MAA 为功能单体的 MIP 和以 4-VP 为功能单体的 MIP 的最佳聚合温度分别为 45~60℃和 60~80℃,以 4-VP+MAA 为复合功能单体的 MIP 的聚合温度  $\geq 80^\circ\text{C}$ ; (2)以 4-VP 或 MAA 为功能单体制备 MIP 时,当功能单体与模板分子的配比为 4:1 时,功能单体可对模板分子充分记印,若以 4-VP+MAA 复合功能单体法合成 MIP 时,只有功能单体与模板分子的配比为 8:4:1 时可生成硬度和韧度均符合要求的聚合物;(3)低速搅拌在聚合过程中是不可欠缺的,在无搅拌的情况下生成的聚合物都存在分层,透明度低等缺陷。另外发现对 2,4-D 的结合能力以 4-VP 为功能单体的 MIP 为最强,以 MAA 为功能单体的 MIP 为最弱,复合功能单体法合成的 MIP 位于两者之间。此外,本文采用 Scatchard 模型分析了 2,4-D MIP 对 2,4-D 的结合方式,发现单一功能单体制备的 MIP 只有一类结合位点,而复合功能单体法制备的 MIP 确实存在两类结合位点,说明(1)2,4-D 作为单功能基团的模板分子与功能单体的记印反应仅通过-COOH 这一功能基团实现;(2)在复合功能单体法制备 MIP 的过程中,两种功能单体均与 2,4-D 发生了预聚合反应,协同完成了分子记印反应。

本文还以 MIP 代替流动电位法中流通池内的填充物质,探讨了测试过程中流动电位响应与 MIP 对流动相中模板分子的再结合反应之间的关系,绘制了流动电位  $E_s$  对测试时间  $t$  的  $E_s - t$  曲线,从该曲线可得到两个特征时间(稳定时间  $t_s$  和出峰时间  $t_p$ ),依据这两个时间可进行流动相中模板分子浓度的检测。本实验中测定了不同浓度的系列 2,4-D 甲醇溶液的  $t_s$  和  $t_p$ ,发现其与 2,4-D 浓度  $C$  的关系如下:

$$t_p = 6.87 + 8.28 \times (-\log C);$$

$$t_s = 15.37 + 19.72 \times (-\log C)$$

检测范围为  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 。

关键词: 2,4-二氯苯氧基乙酸, 分子记印, 复合功能单体法, 柱色谱分析, 流动电位分析。

# Studies on 2,4-D Molecularly Imprinting Polymer and Its Application

## ABSTRACT

A series of 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid molecularly imprinting polymers (2,4-D MIPs) based on 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) as template molecule were prepared by using 4-vinylpyridine (4-VP),  $\alpha$ -methyl acrylic acid (MAA) and the combination of 4-VP and MAA (co-functional monomers) as functional monomer respectively. The selectivity and rebinding ability of 2,4-D MIP to 2,4-D have been investigated by column chromatogram and streaming potentiometry, as well as ultraviolet spectrophotometry. It was found by experiments that when MAA and 4-VP used as the functional monomer, the optimum temperature of polymerization is 45~60°C and 60~80°C respectively, and when the combination of MAA and 4-VP is used as co-functional monomers temperature is  $\geq 80^\circ\text{C}$ . When the mole ratio of functional monomer to template molecule is 4 : 1 with using MAA or 4-VP as functional monomer, template molecule can be imprinted completely by functional monomer. If co-functional monomers of MAA and 4-VP are used, only mole ratio of MAA, 4-VP and 2,4-D are 8 : 4 : 1, a compatible polymer can be prepared. The low speed stirring is necessary in the preparation of 2,4-D MIP, otherwise the polymers will be bad transparence and layered. The results obtained by experiments showed that the rebinding ability of 2,4-D MIP to 2,4-D is varies with different kind of functional monomer. The MIP prepared by 4-VP as the functional monomer has the strongest rebinding ability to 2,4-D, and the MIP with MAA as the functional monomer has the weakest rebinding ability to 2,4-D, the MIP prepared by co-functional monomers is middle.

At the same time, the binding mode of 2,4-D MIP to 2,4-D has also been studied by means of Scatchard Analysis. The results showed that the MIPs prepared by single functional monomer have one recognition mode, but the MIPs prepared by co-functional monomers have two recognition modes. As a consequence, the combination of 2,4-D template molecule with functional monomer is finished by band action of carboxyl radical, and in the procedure of preparation of MIP with co-functional monomers, both of MAA and 4-VP take part in the pre-polymerization for 2,4-D together.

With substitution of MIP for the stuffing in circulating cell in streaming potentiometry, the relationship of streaming potential ( $E_S$ ) and the rebinding capability of MIP to template molecule in mobile phase has been investigated. The relationship curve of streaming potential ( $E_S$ ) to time ( $t$ ) was protracted. According to the curve, two characteristic times (stable time  $t_s$  and peak time  $t_p$ ) can be obtained. By means of  $t_s$  and  $t_p$  the concentrations of 2,4-D in mobile phase can be measured. The relations of stable time  $t_s$ , peak time  $t_p$  and the concentrations of 2,4-D are given as follows:

$$t_p = 6.87 + 8.28 \times (-\log C);$$

$$t_s = 15.37 + 19.72 \times (-\log C)$$

The linear range is  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1}$  mol/L for measurement of 2,4-D in the sample.

**Keywords:** 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid, molecularly imprinting, co-functional monomers method, column chromatogram, streaming potentiometry.

# 原创性声明

本人声明：所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已发表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名：丁颖 日期 2004.4.8

# 本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留论文及送交论文复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名：丁颖 导师签名：庄云卿 日期：2004.4.8

## 图表目录

图 1.1	分子记印的两种基本形式.....	2
图 1.2	两位点结合示意图.....	6
图 1.3	牺牲空间法制备 MIP 示意图.....	8
图 1.4	复合功能单体制备 MIP 示意图.....	9
图 1.5	流动电位装置示意图.....	12
图 1.6	扩散双电层模型.....	13
表 2.1	MIPs 配方列表.....	18
图 2.1	流动电位实验装置图.....	19
图 2.2	流通池实验装置图.....	20
图 3.1	2,4-D MIP 合成的工艺流程图.....	23
表 3.1	不同功能单体的 MIP 的制备条件和性状.....	28
图 3.2	2,4-D 甲醇溶液的光谱曲线.....	30
图 3.3	POAc 甲醇溶液的光谱曲线.....	31
图 3.4	2,4-D 甲醇溶液的校正曲线.....	31
图 3.5	POAc 甲醇溶液的校正曲线.....	32
图 3.6	以 4-VP 为功能单体制备的 MIP 为固定相的 $A-t$ 曲线.....	33
表 3.2	以 4-VP 为功能单体制备的 MIP 的饱和时间.....	33
图 3.7	以 MAA 为功能单体制备的 MIP 为固定相的 $A-t$ 曲线.....	34
表 3.3	以 MAA 为功能单体制备的 MIP 的饱和时间.....	35
图 3.8	复合功能单体制备的 MIP 为固定相的 $A-t$ 曲线.....	36
表 3.4	复合功能单体制备的 MIP 的饱和时间.....	36
图 3.9	以 4-VP5 为固定相的色谱流出曲线.....	37
图 3.10	以不同功能单体制备的 MIP 为固定相的 2,4-D 色谱流出曲线.....	38
图 3.11	2,4-D 在不同聚合物中的色谱流出曲线.....	39
图 3.12	不同流速下流动电位与时间的关系曲线.....	41
图 3.13	流动电位及流动相吸光度与时间的关系曲线.....	42
表 3.5	不同浓度的 2,4-D 甲醇溶液的粘度.....	44
图 3.14	2,4-D 甲醇溶液的粘度 $\eta$ 对 $(-\log C)$ 的校正曲线.....	44

3.2.1.3 2,4-D MIP 的色谱行为.....	37
3.2.2 流动电位法研究 2,4-D MIP 的性能.....	40
3.2.2.1 实验装置对流动电位测试的影响.....	40
3.2.2.2 流动电位测试的响应机理.....	42
3.2.2.3 用流动电位法探讨 2,4-D MIP 的结合性.....	48
3.2.2.4 用流动电位法探讨 2,4-D MIP 的选择性.....	50
3.2.2.5 MIP 与空白聚合物的比较.....	51
3.2.3 MIP 与流动电位法结合测试模板分子的浓度.....	52
3.2.1 2,4-D MIP 对 2,4-D 的结合方式的探讨.....	55
第四章 结 论.....	60
参考文献.....	62
附录一 蠕动泵流速的测定.....	68
附录二 紫外工作波长下 2,4-D 甲醇溶液浓度与吸光度的校正曲线.....	69
附录三 紫外工作波长下 POAc 甲醇溶液浓度与吸光度的校正曲线.....	69
发表论文.....	70
致 谢.....	71

# 第一章 前言

## 1.1 分子记印技术

近 30 年来, 高分子化学与高分子材料工业发展迅猛, 功能高分子材料也得到了蓬勃发展。所谓“功能”<sup>[1]</sup>是指这类高分子除了机械特性外, 另有其他功能, 例如, 在温和条件下有高度选择能力的化学反应活性, 对特定金属离子的选择螯合性, 薄膜的选择透气性、透液性和透离子性, 其功能性还有催化性、相转移性、光敏性、光致变色性、光导性、导电性、磁性和生物活性等, 这些都与高分子材料中具有特殊结构的官能团密切相关。功能高分子的独特性使其在诸多领域得到了广泛应用, 并具有巨大的发展潜力, 引起了人们广泛注意。近些年来, 人们开始开发适用于生物、制药和分析等领域的新型功能高分子, 其中分子记印技术(molecular imprinting technology • MIT)是较为突出的一种。

MIT 可追溯至 1940 年, 著名的诺贝尔奖获得者 Pauling<sup>[2]</sup> 在研究抗体和抗原的相互作用时, 试图用锁匙理论解释免疫体系。虽然他的理论经后人的实践证明是错误的, 但是在他的这种错误的理论中仍有两点是正确的: (1)生物体所释放的物质与外来物质有相应的结合位点, (2)生物体所释放的物质与外来物质在空间上相互匹配。正是基于这两点假设, 化学家们发展了一项有效的分析技术称为分子记印技术。在国内也有人把它称为“分子烙印技术”或“分子印迹技术”。

1949 年, Dickey 首先提出了“分子记印”这一概念, 但在很长一段时间内没有引起人们的重视。直到 1973 年由 Wulff<sup>[3]</sup> 研究小组首次报道了人工合成的有机分子记印聚合物(molecular imprinting polymer • MIP)之后, 随着 Wulff 和 Mosbach 等人在共价和非共价型分子记印上的开拓性工作, 这项技术才逐渐为人们所认识。并于近 10 年内得到了飞速的发展。迄今, 在记印机理、制备方法以及在各个领域的应用研究都取得了很大的进展, 尤其是在分析化学方面的应用更是令人瞩目。在此期间, 有关分子记印技术的文章大量涌现, 仅最近 3—4 年间在各种刊物上共发表有关分子记印方面的文章就有 600 余篇<sup>[4]</sup>, 可以说整个研究工作正处于欣欣向荣的阶段。由于 MIP 制备简单, 成本低, 稳定性高和使用寿命长等优点, 它在许多领域, 如色谱中对映体和异构体的分离<sup>[5-9]</sup>、固相萃取<sup>[10-14]</sup>、化学仿生传感器<sup>[15-29]</sup>、有机合成<sup>[30]</sup>,

31)、模拟酶催化<sup>[32-34]</sup>、临床药物分析<sup>[35-38]</sup>、膜分离技术<sup>[39-43]</sup>等领域展现了良好的应用前景。分子记印技术的主要研究工作主要集中在瑞典、德国、日本和美国。我国从事这一方向的研究还不到 8 年，可以说刚刚起步。现就 MIT 的概念、机理、性能测试方面的研究现状作一简单介绍。

### 1.1.1 分子记印技术的基本概念与原理

分子记印技术(MIT)是指为获得在空间结构和结合位点上与某一分子(模板分子)完全匹配的聚合物的实验制备技术。它是通过以下步骤实现的：(1)功能单体和模板分子在一定条件下形成某种可逆的复合物，(2)加入交联剂将这种复合物“冻结”起来，制得高聚物，(3)将模板分子抽提出来，即通过一定的方法把模板分子从聚合物中脱去。这样就在高分子共聚物中留下一个与模板分子在空间结构上完全匹配，并含有与模板分子专一结合的功能基的三维空穴(如图 1.1)。这个三维空穴可以重新与模板分子结合，且对模板分子有“预定(predetermined)”选择性，称为分子识别位。

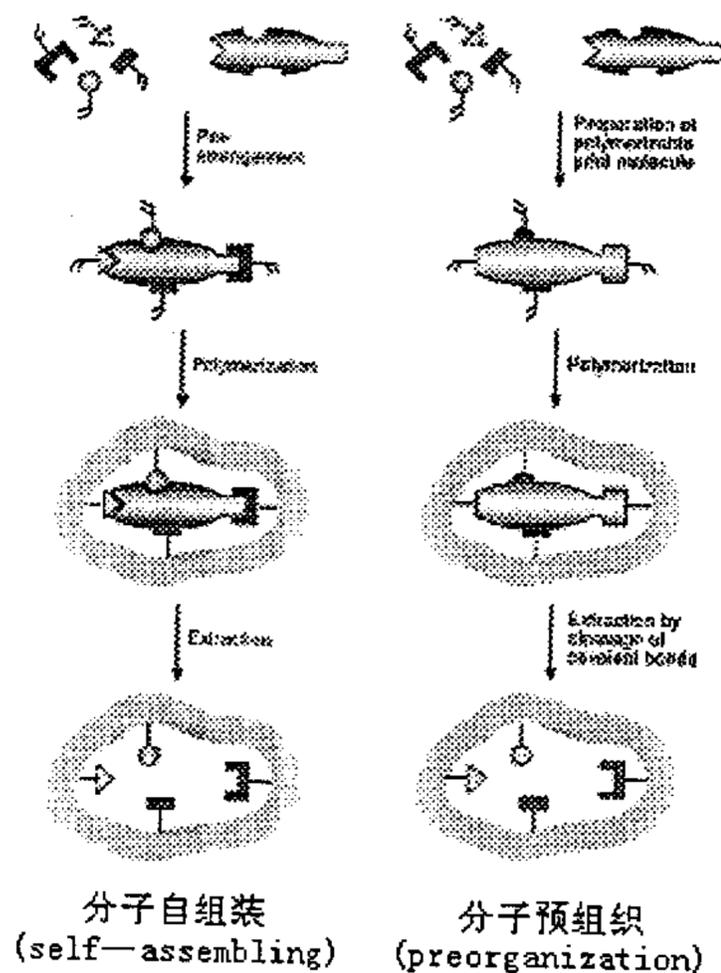


图 1.1 分子记印的两种基本形式

Fig.1.1 The two modes for molecularly imprinting

分子识别位的空间结构和功能单体的种类是由模板分子的结构和性质所决定的。由于用不同的模板分子制备的分子记印聚合物(MIP)具有不同的结构和性质的分子识别位，所以一种 MIP 只能与结构极其类似的一类分子结合，也就是说 MIP

对该类分子具有选择性结合作用。迄今报道过的绝大多数工作都获得了较高的选择性，这也是 MIP 最大的优点之所在。

## 1.1.2 分子记印技术的分类

### 1.1.2.1 按结合方式分类

按照功能单体与模板分子结合方式的不同，分子记印技术大致可分为分子自组装(self-assembling)和分子预组织(preorganization)，如图 1.1 所示。两者的主要区别在于功能单体与模板分子结合的机理不同。分子自组装是指功能单体和模板分子之间是通过弱的相互作用力(如静电力、疏水作用力、氢键及金属配位键等)形成单体—模板分子复合物，而且是在溶液中自发形成的。其研究工作的代表是瑞典的 Mosbach；而以德国的 Wulff 和美国的 Shea 为主的研究小组则是通过单体和模板分子之间形成可逆性共价键来合成单体—模板分子复合物的，这就是分子预组织<sup>[4]</sup>。

### 1.1.2.2 按制备方式分类

根据 MIP 的制备方式，主要可以分为两大类：包埋法和表面记印法。在包埋法中，传统的方法是沉淀聚合法：将功能单体和模板分子加入到一定的溶液(一般是有机溶剂)，使单体排列在模板分子周围，聚合后干燥并经研磨或磨碎等工序加工成所需粒度的粒子，该方法简单、易控制，便于普及；为了能直接得到球形的 MIP，可用乳液聚合法，当生成的 MIP 作为色谱的固定相进行分离或分析时，常用此方法，该方法是将模板分子、功能单体、交联剂溶于有机溶剂，然后将它们移入水溶液中，搅拌乳化，加入引发剂聚合，可以直接得到较均一的球形 MIP，另外还有悬浮聚合法、原位聚合法、多步溶胀聚合法等等。

包埋法的共同点是合成时模板分子都包埋在聚合物的内部，而在聚合物表面的分布比较有限，在应用中就会遇到模板分子不易被洗脱，介质内部扩散阻力大，聚合物的有效尺寸低等问题。

为了克服这些缺点，提出了表面记印法，即在可控制条件下生产的机械稳定性好的粒子表面加以记印，制得表面记印 MIP，其识别位点分布在表层。通常采用的方法是通过在微球上进行记印或涂层得到 MIP。早在 1949 年 Dikey 就曾提出过记印硅胶，Kempe 等使用二氧化硅进行表面记印，他们在研究中首先将甲基丙烯酸键联

到二氧化硅粒子的表面，前者可以与模板分子产生共价作用或超分子作用，然后经自由基聚合形成表面记印 MIP，利用该方法以罗丹尼罗兰、碱性桃红等为模板分子制备 MIP，获得了满意的效果。<sup>[44-46]</sup>

### 1.1.3 分子记印聚合物的性能测试

MIP 的性能测试通常集中于以下两个方面：

#### 1.1.3.1 MIP 的结合性和选择性

主要通过测定离解常数( $k_d$ )、容量因子( $k'$ )和吸附量( $Q$ )来评价 MIP 的结合性和选择性<sup>[47]</sup>。为达到目的，一般需制备空白聚合物(在聚合过程中不使用模板分子)作为对照。其中最常用的测试方法是高效液相色谱分析。将筛分过的 MIP 做为色谱固定相装填入色谱柱内，用洗提液洗至出现平直基线，然后将含有模板分子的有机溶液作为分析样品注入，由分离度  $\alpha$  和出峰时间  $t$  来确定 MIP 对模板分子是否具有高选择性以及高结合性<sup>[48]</sup>。紫外光谱分析和荧光检测法作为高灵敏度的定量检测方法也广泛用于其中<sup>[50-52]</sup>。此外，还有差示脉冲伏安法<sup>[53]</sup>和电势测定法<sup>[54]</sup>等等。

#### 1.1.3.2 MIP 的稳定性

一般通过考察聚合物的溶胀性、热稳定性能及 MIP 的条件耐受性和使用寿命来评价 MIP 的稳定性<sup>[55]</sup>。使用热分析天平来测试聚合物的失重温度来得到聚合物的热稳定参数<sup>[56]</sup>。而 MIP 的条件耐受性集中于酸碱耐受性和高温高压耐受性，主要通过测试 MIP 有效的 PH 值范围和 MIP 的失效温度和压力来表征。

### 1.1.4 分子记印聚合物中分子识别机理的研究

一般认为分子记印聚合物对模板分子的识别主要是由三个方面的因素决定的<sup>[4]</sup>。

#### 1.1.4.1 记印反应

MIP 中功能单体上功能基团与模板分子上功能基团的选择性反应，即“记印反应”主要有以下两种方式：

- (1) 分子自组装——形成非共价键 (包括氢键、离子键、金属配位键、 $\pi - \pi$  作用力、疏水作用力和范德华作用力) 的反应。
- (2) 分子预组织——形成可逆性共价键的反应。

成功的记印反应是后期 MIP 能对模板分子有效响应的基础<sup>[57]</sup>, 能影响记印反应发生的因素都能影响 MIP 对模板分子的识别作用。这些因素有: (1)功能基团的抑制剂, (2)功能基团空间取向的改变, (3)静电斥力和空间位阻效应, (4)溶剂的影响。

其中溶剂的某些性质对记印反应的发生以及后期 MIP 对模板分子的再识别有很大的影响, 这些性质主要有溶剂的极性、介电常数、质子化作用及络合作用等。溶剂对 MIP 的影响也可归于上述第(1)类因素, 即功能基团的抑制剂。溶剂的影响是通过与模板分子的功能基团形成氢键等弱的相互作用, 使模板分子与功能基团的反应活性受到影响<sup>[65]</sup>。这对分子自组装方法的影响尤其大。因为分子自组装就是通过这些弱的相互作用实现的, 模板分子一旦与溶剂形成氢键或其他类型的键, 就很难再与识别位中的功能基团发生作用, 所以自组装分子 MIP 的制备大都在非极性有机溶剂中进行的。

实验证明, 识别位点的数量, 以及识别位中能与模板分子发生作用的功能基团的个数对 MIP 的选择性和结合性有很大的影响。通常, 作用位点越多, MIP 对模板分子的选择性和结合性也越高。功能基团的数量一般是由模板分子上功能基团的数量决定的, 这方面的研究还很少。同时也有人认为: MIP 对模板分子的选择性和结合性不仅是因为 MIP 中有可以与模板分子进行专一反应的结合位点, 更为重要的是功能单体在 MIP 上形成了高度有序的结构, 这种高度有序的结构与离子或(和)疏水作用力一起对 MIP 的选择性和结合性起主要作用<sup>[58]</sup>。

#### 1.1.4.2 MIP 识别位的空间结构与模板分子的匹配

MIP 识别位的空间结构与模板分子的构型、构象的完美匹配有利于识别位中功能基团与模板分子功能基团的充分靠近并进行专一性结合。识别位的结构和形状并不是完全刚性和一成不变的。实际上在溶剂中, 不论是通过分子自组装还是通过分子预组织方法制备的 MIP 都存在溶胀现象。这使得识别位空穴的大小和形状都发生改变, 从而使选择性和结合性发生不同程度的改变。

实验证明<sup>[59]</sup>, 聚合物构象的改变是通过溶剂作用于聚合物链而引起的。这种构象的改变可以通过测定聚合物与模板分子结合前后的旋光性的改变而直接检测出

来。聚合物的溶胀对于以分子自组装和分子预组织方法制备的聚合物的影响是不同的，对于以分子预组织方法制备的聚合物来说，除去模板分子的聚合物在溶剂中会发生溶胀，但当聚合物重新与模板分子结合后，聚合物的体积由于功能基团与模板分子的再结合反应而减小，甚至减小到原来的体积。这说明，预组织分子 MIP 功能基团与模板分子之间的作用力强于溶剂与聚合物链的作用力；而对于分子自组装方法制备的 MIP 来说，则不存在这种体积减小的现象。这说明功能基团与模板分子之间的作用力弱于或最多等于溶剂与聚合物链之间的作用力。这也可以作为溶剂对分子自组装的影响比对于分子预组织方法的影响更大的直接证据之一。

总的来说，MIP 对模板分子的作用和功能基团和聚合物空穴对于模板分子的选择性和亲和力共同在起作用的结果。

#### 1.1.4.3 MIP 对模板分子的识别过程

不论是 MIP 被用于催化还是被用于分离或其它目的，被选择底物(模板分子)是否能正确进入识别位空穴都是很重要的。对于一个有两个结合位点的空穴来说，模板分子进入空穴并与功能基团结合有以下两种情况，如图 1.2 所示：

(1)首先通过单位点结合，然后通过模板分子的移动使两个位点都发生反应，这是最为理想的情况。

(2)单位点结合以后，由于空间的关系，通过模板分子的移动无法形成正确的两位点结合。这个模板分子如想形成正确的两位点结合就必须断裂已结合的键。

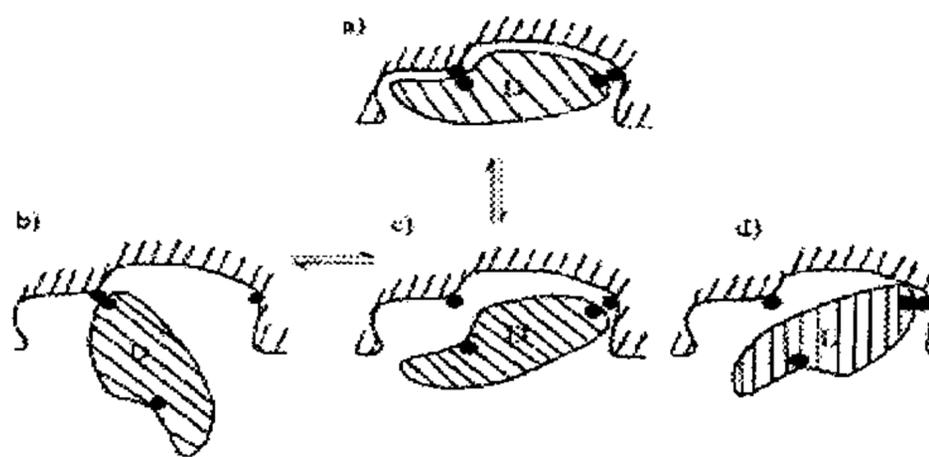


图 1.2 两位点结合示意图

fig.1.2 the sketch of di-site combination

事实上，两位点结合的结合常数大于单位点结合的结合常数，所以说大多数底物分子都能以正确的方式进入空穴并与功能基团结合。这可能是由于聚合物链之间的空隙和空穴的形状已对底物分子进行了初步的定向和筛选。但是，两位点结合的

速度却较慢。

实验证明升高温度可以大幅度提高 MIP 对模板分子的选择性,这可能是由于在较高温度下发生两点结合的速度提高,且在较高温度下分子运动加剧,单位点结合的底物可以较快地落下来,继而形成正确的双位点结合的形式;同时温度升高,使聚合物更加膨胀,那些在室温下不能被利用的空穴由于聚合物的膨胀而得以被利用。

对于同一个 MIP 来说,不同识别位的选择能力是不同的,他们对于 MIP 选择性的贡献也是不同的。这是由于识别位的功能基团与及与模板分子的匹配程度不同所造成的。许多实验证明,尽管 MIP 对于原模板分子的专一性结合占绝对优势,但由于功能单体在聚合过程中,有相当一部分没有与模板分子结合的功能基团存在于聚合物表面,这些功能基团可以和其它分子结合(一般称这类结合为非特异性结合),聚合物空穴中的功能基团也可以进行这种非特异性结合。另外聚合物链上还存在的其它基团也可以和其它分子结合。这样聚合物在特异地与模板分子结合的同时还可以非特异地结合其它分子,从而造成对模板分子的选择性降低,对于色谱分析来说会造成峰的“拖尾”现象;而对于用作传感器敏感材料来说,则会造成干扰或误检。McNiven 等<sup>[60]</sup>人通过用碘仿等试剂处理 MIP,在保护特异性结合位点的同时抑制非特异性结合反应,从而获得了较高的选择性。

### 1.1.5 分子记印技术的进展

由于 MIT 具有制备简单、成本低,稳定性高、操作简单、对模板分子具有高选择性和高结合性、应用范围广泛等特点,目前已经成为广受世人瞩目的一门新兴交叉学科。为了获得更有效的应用,众多科学工作者致力于提高 MIP 的性能,研究主要在以下几个方面展开。

#### 1.1.5.1 改进单体与模板分子的结合方式

##### (1) 结合分子自组装和分子预组织的方法

生物界中非共价的键合作用在生命的意义中更加重大,以非共价键即分子自组装的形式制备的 MIP 作用温和、应用范围广,能够更好的模拟生物活性分子。在分子预组织的形式中,通过条件的改变使共价键形成和断裂,从而实现模板分子的吸附和解离,这种方式所需能量大,操作条件要求高,适用的范围窄,但是由于固定准确和空间定向严格,亲和专一性比分子自组装形式强。将分子自组装和分子预组

织结合起来,有可能得到更好的 MIP,因此人们寻求综合了两种方法优点的结合方法,使制得的 MIP 专一性强且操作条件温和。围绕这一点,发展了许多复合式的分子记印技术。

Vulfson<sup>[61]</sup>等人发展了一种称之为“牺牲空间法(sacrificial spacer method)”的分子记印技术。该法实际上是把两种方法结合起来形成的方法。首先,模板分子胆固醇与功能单体 4-乙烯基苯碳酸酯以共价键的形式形成模板分子的衍生物(单体—模板分子复合物),这一步相当于分子预组织过程。然后交联聚合,使功能基固定在聚合物链上,通过水解使共价结合部断裂形成酚羟基作为功能基留在空穴中。当模板分子重新进入空穴中时,模板分子与功能单体上的功能基不是以共价键结合,而是以非共价键(氢键)结合,如同分子自组装(如图 1.3)。

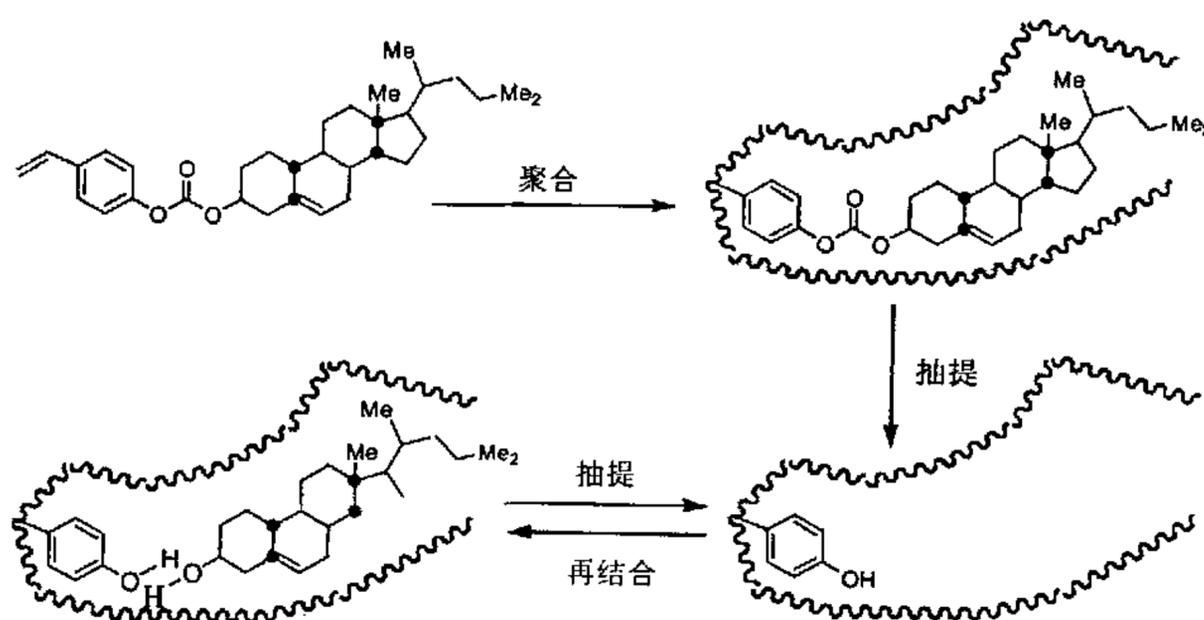


图 1.3 牺牲空间法制备 MIP 示意图

Fig 1.3 Schematic representation of sacrificial spacer method imprint formation

Piletsky<sup>[62]</sup>等人也发展了一种分子自组装和分子预组织相结合的方法:硅酸受体以烯丙基胺(allyl amine)和乙烯基苯基硼酸(vinylphenylboronic acid)为功能单体。甲基丙烯酸乙撑酯为交联剂。首先使硅酸和乙烯基苯基硼酸发生酯化反应,形成功能单体 1—模板分子复合物,然后该复合物与另一功能单体烯丙基胺自发形成单体 1—模板分子—单体 2 复合物,加交联剂后发生共聚合反应形成硅酸分子记印聚合物,最后脱去硅酸。当硅酸分子重新进入聚合物空穴后,两种功能单体都以非共价键与硅酸分子结合。

上述两种方法虽然可以克服在同一聚合物中同时使用两种功能单体时存在的困难,但都不可避免预组织方法所存在的化学合成的困难。

## (2) 复合功能单体法

Mosbach<sup>[63]</sup>等人则提出以复合功能单体制备氨基酸衍生物分子记印聚合物的方法。该方法同时以弱碱 2-乙烯基吡啶(2-vinylpyridine)和弱酸甲基丙烯酸( $\alpha$ -methacrylic acid)为功能单体与模板分子-左旋-N-丹酰基-苯丙氨酸(dansyl-L-phenylalanine)生成多点结合的复合物,加交联剂共聚反应固定后洗脱模板分子得到多作用点的分子识别位(如图 1.4)。

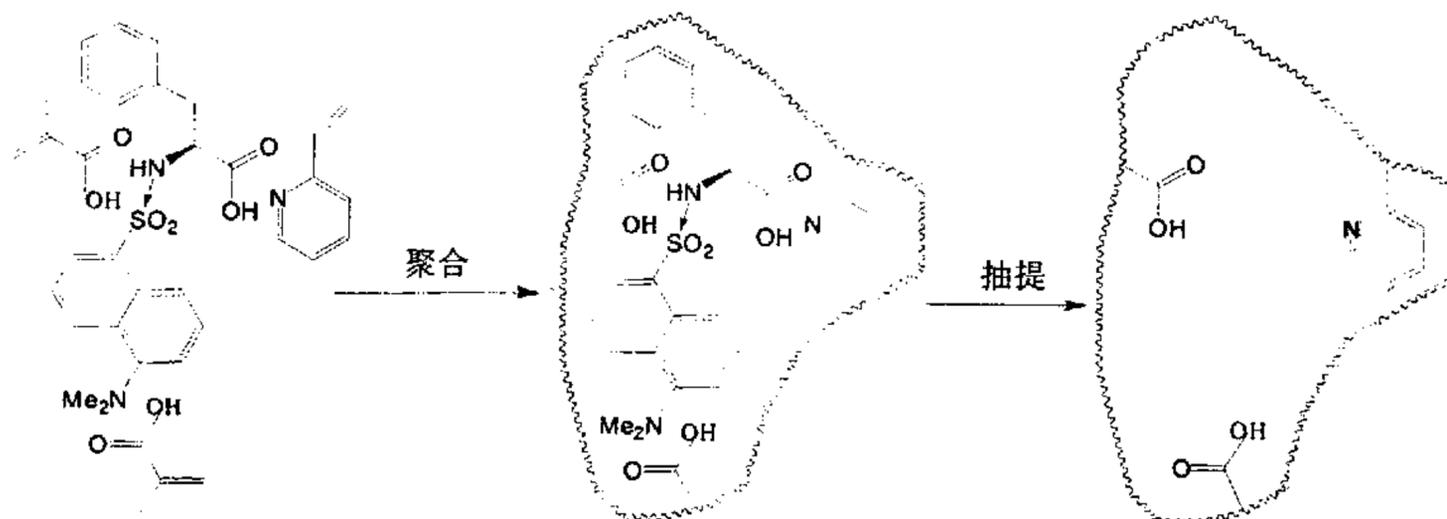


图 1.4 复合功能单体制备 MIP 示意图

Fig 1.4 Schematic representation of multiple functional monomers method imprint formation

当再遇到左旋-N-丹酰基-苯丙氨酸分子,弱碱性基团与模板分子上的羧基团以弱的离子作用相结合;而弱酸性基团则与酰氨基产生氢键结合,其结合能力经实验证明显著高于单个功能单体合成的 MIP。

不过复合功能单体法就必须面对酸碱功能单体自行先发生中和反应这个问题。中国科学院大连化学物理所的孟子晖等人<sup>[64-67]</sup>为了则克服了这个问题,进一步提高了分子记印的效率,以 2-乙烯基吡啶(2-VP)和丙稀酰胺(AM)碱性复合功能单体制备了以氨基酸衍生物为模板分子的分子记印手性固定相,进一步系统地考察了功能单体对分子记印手性固定相的手性拆分能力的影响。发现丙稀酰胺可以与氨基酸衍生物的酰胺基团形成较强的氢键作用,碱性功能单体 2-乙烯基吡啶则与其羧基形成较强的离子作用,两者的协同作用使复合功能单体丙稀酰胺和 2-乙烯基吡啶对于氨基酸衍生物具有优异的选择结合性能。

### 1.1.5.2 MIP 合成方法的发展

MIP 合成方法的发展主要围绕着两个问题,一是对材料的性能加以改善(如提高交换容量、提高材料韧性),以适应大规模生产和应用的需要,另一方面是在水溶液体系中进行分子记印,以解决对水活性分子,特别是生物大分子的记印问题,扩大

分子记印技术的应用领域。

### (1) 对材料的性能加以改善

作为聚合物, MIP 要具有以下特性才能得到较好的分离效果和广泛使用: ①具有一定的刚性, 以确保 MIP 在应用过程中保持识别位的空间构型和功能基团的位置, 从而具有高度的选择性; ②具有一定的柔韧性以确保再结合动力学过程尽快达到平衡; ③亲和位点的可接近性; ④机械性能稳定以使 MIP 能在高压下应用; ⑤热稳定性, 以使 MIP 能承受高温且有利于再结合动力学过程<sup>[4]</sup>。

为了制备识别性能较好的材料, 常采用较高的交联度。从理论上讲, 网络的分子识别性能主要依赖于网络的高度交联。然而, 高交联体系中模板分子向内或外的扩散被交联网络所阻碍, 导致传质动力学不理想, 动态吸附容量很低。并且网络是脆的(易碎的), 材料的物理性质往往不能令人满意, 不适合实用上的要求。因而有必要在设计中将分子识别性能与聚合物的物理性质分开来考虑。这意味者将不同的聚合物以某种方式结合, 得到复合的聚合物, 通过对聚合物的结构和形态进行设计, 不同聚合物起不同的作用, 使材料的识别位有良好的可近性, 传质速度快、交换容量高, 同时又具有良好的物理性能<sup>[68]</sup>。

### (2) 在水溶液体系中进行分子记印

MIP 在水相中的制备和识别是历来存在的问题, 溶剂对模板分子之间的氢键等弱的相互作用, 使 MIP 的反应活性受到或大或小的影响, 对分子自组装方法的影响不可忽视。所以自组装 MIP 的制备都是在非极性有机溶剂中进行的, 这也是 MIP 模拟酶、抗体等与生物酶、生物抗体相比存在的不足之处。但最近关于用水作为溶剂的 MIT 已有了突破性的进展<sup>[69-72]</sup>, 在这些研究中, 虽然还不能在水相中制备 MIP, 但 MIP 已能在水相中识别底物, 这一点至少可以表明在水相中是可以发生记印反应的。

## 1.1.6 未来展望

分子记印技术已有几十年的历史, 但仅在近十年才获得迅速的发展。目前对于它的应用与研究还处在探索阶段, 从理论到方法都缺乏系统、深入的研究, 并且远未达到预期的应用和影响。MIP 的选择性吸附、制备简单、性质稳定和可重复利用等优点已获得公认, 最突出的优势目前表现在与分离相关的技术方面, 且在设计药物/农药残留的选择性净化和检测方法方面取得一定进展。但是想要达到大量生产和

广泛应用, MIP 尚存在以下问题:

(1)制备 MIP 时需使用大量的模板分子,对那些昂贵或不易获得的化合物,如生物活性物质、代谢产物则存在现实的困难。

(2)能够进行记印的模板分子范围有限。迄今为止, MIP 的制备大多集中在小分子化合物上,对于生物大分子化合物如蛋白、糖蛋白,甚至整个细胞的研究进行得尚少。生物大分子不仅结构比较庞大,而且其本身的物理化学性质也有其独特之处,这对传统的聚合方法等都提出了挑战,比较看来表面记印方法似乎更适合于生物大分子。另一方面对于气态小分子的研究也很少有人尝试过。这可能是由于气体分子本身体积太小,常温时呈气体,操作中无法控制等原因所致。

(3)目前 MIP 对靶向物质的亲和性明显低于天然抗体或受体,限制了检测的灵敏度。MIP 的非特异性吸附也是困扰 MIP 用于痕量物质分析的主要问题之一。

(4)多数 MIP 的制备和使用仅局限在低极性溶剂中进行,不适于那些难溶的模板分子应发展使用极性致孔剂的制备方法。在水相中直接进行的 MIP 分析,虽简化了操作步骤,但亲和性、选择性都不高, pH 值、离子强度、缓冲液和有机改性剂等对 MIP 吸附性均有较大影响。

(5)MIP 中残余的模板分子往往难以除尽,在使用过程中又会缓慢释放出来,影响分析结果。

(6)在 MIP 分析中存在严重的拖尾现象,可能是高度交联的 MIP 限制了模板分子的扩散,传质减弱,导致谱带展宽和分离下降。MIP 识别位点吸附活性不均一也是影响因素之一。

不过分子记印聚合物本身范畴也在不断扩展,各种新的方法不断涌现出来。总之,分子记印技术具有相当另人瞩目的巨大潜力,假以时日,一定会取得令人振奋的成功。

## 1.2 分子记印技术与流动电位分析法

流动电位法(stream potential measurements)属于胶体电化学范畴, 在生物电化学方面有着广泛的应用<sup>[73,74]</sup>。1990年, Mosbach 等人<sup>[54]</sup>使用流动电位测试装置代替紫外光谱作为 HPLC 中的检测装置, 并用分子记印聚合物(MIP)作为流动电位法测试中的固定相来提高该方法测试流动相中模板分子浓度测试的灵敏度。下面将这一分析方法及发展做一简单介绍。

### 1.2.1 流动电流和流动电位

图 1.5 是一种观测流动电位的实验装置示意图<sup>[75]</sup>。

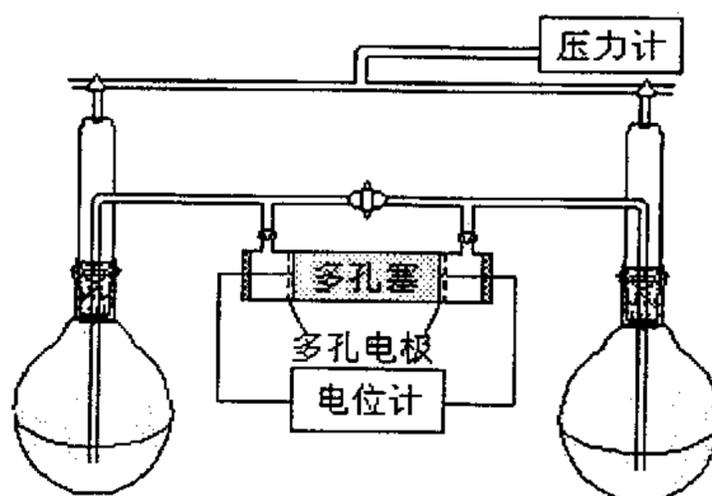


图 1.5 流动电位装置示意图

fig.1.5 the sketch of streaming potential experiment instrument

当压力将液体挤过毛细管或多孔塞, 液体将扩散层中的反离子也带走了, 这种电荷的传送构成了流动电流  $I_s$ 。与此同时, 液体内由于电荷的积累而形成了电场, 此电场引起通过液体的反向传导电流  $I_e$ 。当  $I_s = I_e$  时, 体系达到平衡状态, 此时在多孔塞两端构成的电位差为流动电位  $E_s$ 。其大小可由公式表达<sup>[76]</sup>:

$$E_s = \frac{\epsilon \epsilon_0 P \zeta}{\eta k} \quad (1.1)$$

式中  $\epsilon$  为介电常数,  $P$  是施加给流动相的压力(单位: Pa),  $\eta$ 、 $k$  分别为介质的粘度(单位: Pa·s)和电导率(单位:  $\text{O}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ , 为一常数。  $\zeta$  为 zeta 电势, 其电动力学行为取决于电荷和溶剂的界面状况即双电层<sup>[76]</sup>(图 1.6), 而双电层又是由于带电粒子在固定相表面的不断吸附、解吸过程形成的, 所以  $E_s$  的变化

可以反映带电粒子与固定相之间的作用情况。

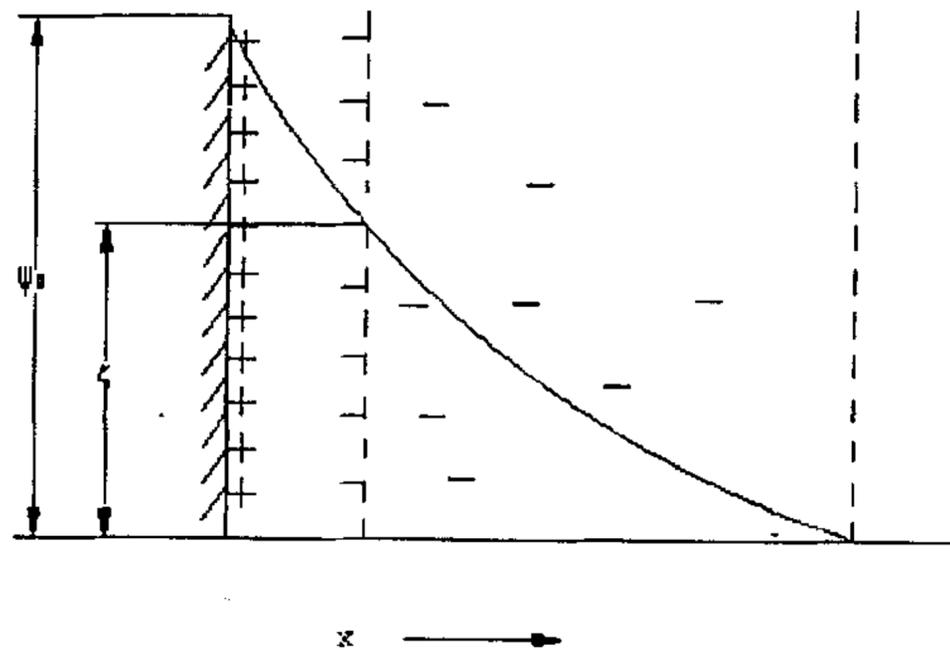


图 1.6 扩散双电层模型

Fig. 1.6 Model of diffusion of electrical double layer

### 1.2.2 流动电位测试法的影响因素

流动电位计算公式中所牵涉到的变量皆为宏观测量数据，而固定相对带电粒子的吸附则属于微观范畴，所以计算所得的  $\zeta$  电位值常存在波动幅度大，重现性差等问题。这主要是受到以下几方面的制约。

#### (1) 表面电导

在双电层的扩散层中，由于离子的分布状况使该扩散层的电导增大，从而超过了流动相体相的电导。表面电导能影响带电质点表面附近的电荷分布，因而能影响该质点的电动性质。

修正公式如下<sup>[75]</sup>：

$$E_s = \frac{\epsilon \epsilon_0 \rho \zeta}{\eta(k_0 + 2 \frac{k_s}{a})}; \quad (1.2)$$

$k_s$  —— 表面电导

$a$  —— 与固定相平均孔径有关的几何参数

虽说为了简化计算，极性介质中  $k_s/a$  一般忽略不计，但是实际测得的双电层可移动部分的表面电导并不可靠，而且往往比计算值要大。

#### (2) 介电常数和粘度

当剪切面附近的电场强度( $d\phi/dx$ )很高时，由于偶极取向作用将使介电常数

$\varepsilon$  显著减小, 或使粘度  $\eta$  显著增加, 也可能同时使之发生变化, 也会给  $\zeta$  电位的计算和描述带来困难。Lyklema 和 Overbeek 考察了这个问题, 结论是  $d\varphi/dx$  对  $\varepsilon$  的影响并不重要, 而对  $\eta$  的影响确是很大的, 特别是电势很高和电解质的溶液的浓度很大时,  $d\varphi/dx$  对  $\eta$  的影响不容忽视<sup>[76, 77]</sup>。

### (3) 粘电效应(Viscoelectric effect)

当  $\zeta$  电位增大或电导率  $k$  增大, 或两者同时增大时, 剪切面的实际位置将离质点的表面更远, 因而产生粘电效应——也就是说“ $\zeta$  电位”的物理意义是可变的。不过 Stigter 和 Hunter<sup>[76]</sup>研究发现在多数场合中可以不考虑粘电效应的影响。

## 1.2.3 流动电位法在分子记印技术中的应用

为了考察带电粒子与固定相之间的作用情况, 将上式(1.1)中其它影响流动电位  $E_s$  的因素尽量作为常数( $D$ )。其方法是采用同一浓度的溶液作流动相, 不同的分子记印聚合物颗粒(MIP 颗粒)填充流通池作为多孔塞(固定相), 并将引起流动相流动的蠕动泵速度控制为恒定值。因此, 公式(1.1)可简化为:

$$\xi = \frac{k\eta E_s}{D} \quad (1.3)$$

由于  $\eta, k, E_s$  均为实验可测得值, 由此可得不同的 MIP 颗粒为固定相时, zeta 电势( $\zeta$ )的不同响应; 而  $\zeta$  电势反映的正是固体表面与带电粒子之间的互相作用, 当模板分子溶液流经 MIP 时, 流动相中的模板分子与聚合物中的识别位发生再结合作用, 在液-固界面间形成较强的双电层,  $E_s$  发生变化。当吸附作用达到平衡时,  $E_s$  达到稳定。所以, 流动电位曲线可反映 MIP 对模板分子的作用大小。借此可表征所测试的 MIP 颗粒对模板分子的特殊结合性和选择性。

## 1.2.4 分子记印技术在流动电位法中的应用

流动电位法早在上世纪 70 年代便以提出, 具有操作简单, 成本低廉, 对试样要求不高等优点, 但是, 相对于同期产生的电泳测试法如今已经得到了长足的发展, 流动电位法并未被广泛应用, 这主要是由于流动电位法存在响应不灵敏, 重复性差等致命缺陷, 为了弥补这些缺陷, 众多科学家致力于改进流动电位的电极装置和检测装置, 虽达到较满意的效果却提高了成本, 将操作复杂化了。

Mosbach 等人<sup>[54]</sup>设想, 将对测试对象(模板分子)有强结合性的 MIP 来代替普通的多孔塞物质, 以提高带电粒子与固定相之间的作用, 使得 zeta 电位  $\zeta$  大小和稳定性增大, 便可提高流动电测试的灵敏度与稳定性。他将 MIP 作为多孔塞物质的流动电位检测装置代替高效液相色谱 (HPLC) 中常规的紫外检测装置来实现对流动相中模板分子的检测。实验证明, 以 MIP 为固定相, 以流动电位法测试试样中模板分子的浓度时, 得到令人满意的结果; 且流动电位测试法和紫外光谱相比具有受样品浓度和纯度影响小, 检测对象范围广阔等优点。

### 1.3 本论文研究内容和意义

由于分子记印技术的诸多优点以及其在分离、分析方面卓越的种种特性, 使得分子记印聚合物在仪器分析和环境监测中的应用极具潜力。

2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)是一种含氯除草剂<sup>[78]</sup>, 与阿特拉津和西玛津一样是一种环境荷尔蒙物质, 它在水、土壤、农作物中都有一定的残留量。因此, 对 2,4-D 在环境中含量检测的研究具有重要意义。Nomura 等<sup>[79]</sup>探讨了将 2,4-D MIP 用于环境监测的可能性。他们以光引发记印聚合制备了 2,4-D MIP, 结合高效液相色谱 (HPLC) 证明这种 MIP 代替蛋白质类或抗体类物质用于环境监测 2,4-D 传感器的传感元件的可能性。游静等<sup>[11]</sup>通过高效毛细管电泳 (HPCE) 测定溶液中的 2,4-D, 考察了在不同条件下合成的 2,4-D MIP 对 2,4-D 在不同极性溶剂中的吸附能力, 并将该 MIP 作为超临界流体萃取 (SFE) 后处理用的固体吸附剂, 与 HPCE 技术连用测定标准添加样品中的 2,4-D。

本论文正是在前人工作的基础上, 通过低温热引发聚合方法分别以  $\alpha$ -甲基丙烯酸 (MAA)、4-乙烯基吡啶 (4-VP) 为功能单体以及 MAA+4-VP 复合功能单体制备了一系列 2,4-D 分子记印聚合物 (2,4-D MIPs), 并通过比较考察了复合功能单体法引起的 2,4-D MIP 的性能改变, 采用 Scatchard<sup>[80]</sup>模型分析了 2,4-D MIP 与 2,4-D 的结合方式。同时, 结合流动电位法与分子记印技术, 通过流动电位法考察了不同 2,4-D MIP 的结合性和选择性; 并考察了同一 2,4-D MIP 对不同浓度的 2,4-D 甲醇溶液的反应; 同时探讨了流动相中 2,4-D 浓度与流动电位响应的关系, 对将分子记印技术和流动电位法相结合用于环境中微量 2,4-D 的监测做进一步的探索。

## 第二章 实验部分

### 2.1 实验仪器和试剂

#### 2.1.1 实验仪器

电子分析天平(TG328B, 上海天平仪器厂);  
超声仪(CQ50, 上海超声波仪器厂);  
真空泵(2×Z-2 型, 上海真空泵厂);  
超级恒温槽(JY-501, 江苏南通实验仪器厂);  
台式干燥箱(DGB/20-002, 重庆实验设备厂)  
微量进样器(100 $\mu$ l, 上海医用激光仪器厂);  
紫外可见分光光度计(UV-754, 上海精密科学仪器有限公司);  
紫外可见分光光度计(Perkin Elmer Lambda 2, 美国帕金-埃尔默公司);  
酸度计(pHS-3C 型, 上海华侨仪器厂);  
数字电导仪(DDB-6200 型, 上海雷磁仪器厂新泾分厂);  
乌式粘度计( $\Phi$ :0.85mm, 上海青浦县前明玻璃仪器厂);  
蠕动泵(P-1, 瑞典);  
铂电极(自制);  
流通池(自制)。

#### 2.1.2 实验试剂

2, 4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)(化学纯);  
对氯苯氧基乙酸(CPOAc)(化学纯);  
苯氧乙酸(POAc)(化学纯);  
偶氮二异丁腈(AIBN)(化学纯);  
 $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)(化学纯);  
4-乙烯基吡啶(4-VP)(分析纯);  
己二醇二甲基丙烯酸酯(HDDA)(化学纯);  
冰乙酸(分析纯);  
乙腈(分析纯);

丙酮(分析纯);

甲醇(分析纯);

实验过程中均采用二次蒸馏水。

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 2,4-D MIP 的合成

#### 2.2.1.1 以 4-乙烯基吡啶(4-VP) 为功能单体制备 2,4-D MIP

称取一定量的 2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D) 倒入反应器中, 加 10ml 甲醇搅拌溶解, 再称取一定量的 4-乙烯基吡啶(4-VP) 溶于 5ml 的甲醇中, 将两者混合后加入一定量的偶氮二异丁腈(AIBN), 己二醇双甲基丙烯酸酯(HDDA) 和 10ml 乙腈, 超声溶解后, 充氮 5min, 用真空泵抽真空 3min, 密封后放入恒温夹套中, 磁搅拌下于 60℃ 恒温反应 4 小时, 再升温至 70℃ 反应 12h。将生成的胶体块状聚合物从反应器中取出, 分割成小块, 用布氏漏斗抽滤洗涤后移入培养皿中放入烘箱内于 60℃ 下烘干, 成棕黄色的硬块。完全干燥后用研钵将其磨成细颗粒, 过 80 目筛, 悬浮筛分以除去过细颗粒, 使得微粒直径保持在 30 $\mu$ m 左右。后用甲醇溶涨 2h, 装入内径为 1cm 左右的玻璃色谱柱内, 用甲醇乙酸混合液(体积比 7:3), 丙酮, 乙腈各 10ml 以 2ml/h 的流速过柱, 最后用甲醇洗涤至紫外检测无吸收。移入干净的培养皿中放入烘箱, 60℃ 下干燥, 编号, 装入样品瓶中待用。

#### 2.2.1.2 以甲基丙烯酸(MAA) 为功能单体制备 2,4-D MIP

以 MAA 代替 4-VP 为功能单体, 加料完毕, 充氮密封后, 磁搅拌下恒温于 45℃ 下反应 4 小时, 再升温至 60℃ 反应过夜。其他制备过程同 2.2.1.1。

#### 2.2.1.3 弱酸弱碱复合功能单体制备 2,4-D MIP

称取一定量的 2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D) 倒入反应器中, 加 10ml 甲醇搅拌溶解, 移取一定量的 MAA, 室温下搅拌反应 4 个小时, 再称取一定量的 4-乙烯基吡啶(4-VP) 溶于 5ml 的甲醇中, 将上述两溶液混合后加入一定量的偶氮二异丁腈(AIBN), 己二醇双甲基丙烯酸酯(HDDA) 和 10ml 乙腈, 充氮密封后, 磁搅拌下恒温于 60℃ 下反应 4 小时, 再升温至 80℃ 反应 12h。其他制备过程同 2.2.1.1。

### 2.2.1.4 制备空白参比聚合物

- (1) 空白聚合物 A (P A): 方法同以 4-VP 为功能单体制取 2,4-D MIP 相同, 但不加模板分子, 其他制备过程相同。
- (2) 空白聚合物 B (P B): 方法同以 MAA 为功能单体制取 2,4-D MIP 相同, 但不加模板分子, 其他制备过程相同。
- (3) 空白聚合物 C (P C): 加入模板分子, 但不加入功能单体, 其他制备过程相同。
- 具体聚合物配比如表 2.1 所示:

表 2.1 MIPs 配方列表  
Table 2.1 Ingredients of MIPs

MIP 编号	模板分子 2,4-D (mmol)	功能单体 A MAA (mmol)	功能单体 B 4-VP (mmol)	交联剂 HDDA (mmol)	配比	致孔剂 乙腈 (ml)
4-VP1	2		8	40	1:4:20	
4-VP2	2		8	40	1:4:20	10
4-VP3	2		4	40	1:2:20	10
4-VP4	2		12	40	1:6:20	10
4-VP5	2		16	40	1:8:20	10
MAA1	2	8		40	1:4:20	
MAA2	2	8		40	1:4:20	10
MAA3	2	4		40	1:2:20	10
MAA4	2	12		40	1:6:20	10
MAA5	2	16		40	1:8:20	10
MIP1	2	8	16	40	1:4:8:20	10
MIP2	2	16	8	40	1:8:4:20	10
PA			8	40	0:0:4:20	10
PB		8		40	0:4:0:20	10
PC	2			40	1:0:0:20	10

## 2.2.2 2,4-D MIP 的性能测试

### 2.2.2.1 柱色谱法考察 2,4-D MIP 的性能

#### (1) 2,4-D 甲醇溶液和 POAc 甲醇溶液紫外吸收校正曲线的绘制

首先通过波长扫描确定 2,4-D 甲醇溶液和苯氧乙酸(POAc)甲醇溶液的紫外吸收工作波长, 然后分别测试浓度范围为  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的 2,4-D 甲醇溶液和 POAc 甲醇溶液在各自的紫外吸收工作波长下的吸光度, 绘制各自的紫外吸收校正曲线。

#### (2) 柱色谱法考察 2,4-D MIP 结合性能

准确称取 3.0 g 2,4-D MIP 置于 10ml 的烧杯中加入甲醇后搅拌均匀, 溶胀 2 个

小时，湿法装柱。通入  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的 2,4-D 甲醇溶液，流速控制在为  $5 \text{ ml/h}$ ，用离心管收集液体，每试管收集  $1 \text{ ml}$  流出液（约  $12 \text{ min}$ ），加入甲醇  $9 \text{ ml}$ （稀释 10 倍），密封，振荡摇匀，检测其紫外吸收强度  $A$ ，作时间  $t$  与吸光度  $A$  曲线。

### (3) 柱色谱法考察 2,4-D MIP 色谱性能

分别称取等量的 MMA5、4-VP5、MIP1、MIP2、PB 和 PC，装柱和调节流速过程同 2.2.2.1(2)；用  $100 \mu\text{l}$  微量进样器进样  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的 POAc 甲醇溶液  $100 \mu\text{l}$ ，然后加入甲醇溶液以同样流速进行洗脱，同样用试管收集，每管  $1 \text{ ml}$ ，再加入  $4 \text{ ml}$  甲醇稀释后，密封，振荡摇匀，紫外光谱分析在工作波长下测试其吸光度  $A_1$ ，记录。淋洗至在工作波长下紫外检测吸光度  $A_1$  为零时再用微量进样器进样  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的 2,4-D 甲醇溶液  $100 \mu\text{l}$ ，同样调节流速后用试管收集后，加入  $4 \text{ ml}$  甲醇稀释 5 倍，密封，振荡摇匀，紫外分光光度计在工作波长下测试其吸光度  $A_2$ ，记录。记录数据，以吸光度  $A_1$ 、 $A_2$  分别对时间  $t$  作图进行比较。

## 2.2.2.2 流动电位法考察 2,4-D MIP 的性能

### (1) 流动电位法的实验装置

流动电位实验装置如图 2.1 所示；流通池实验装置如图 2.2 所示。

本实验所使用的实验装置是在文献<sup>[53]</sup>的基础上改进而成，将流通池分成活动的上、下铂电极和样品室三部分，之间以硅胶管密封连接。这样，即使样品室中填充的 MIP 体积发生变化，也可以通过移动电极，使电极恰好与 MIP 颗粒表面接触，保持最佳测试距离，减少实验中由于仪器装置带来的实验误差。

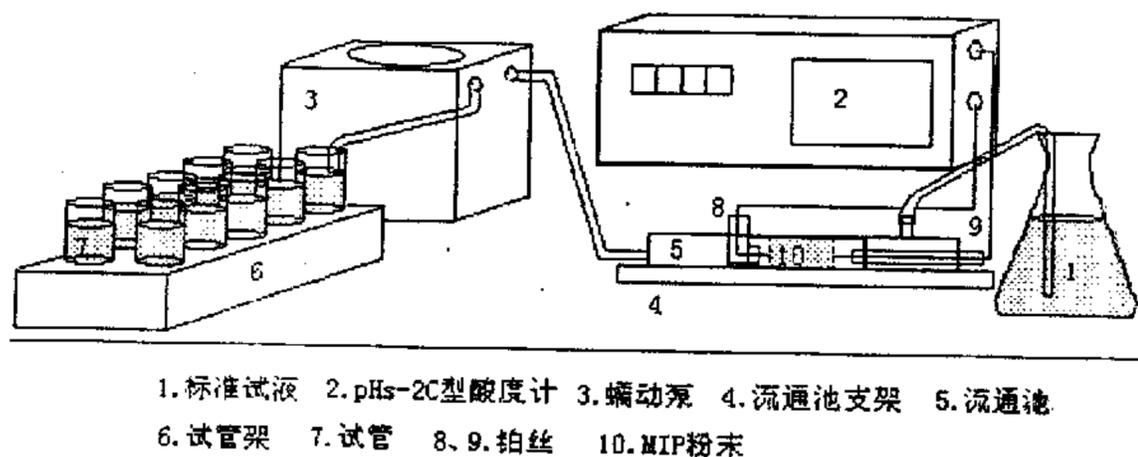
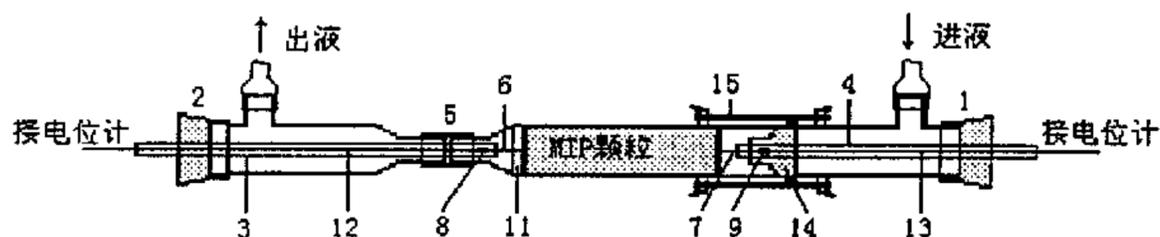


图 2.1 流动电位实验装置图

Fig. 2.1 Equipment diagram of streaming potential



1、2. 密封接头 3、4. 细玻璃管 5. 密封接管 6、7. 铂丝 8、9. 焊接点  
11. 筛板 12、13. 导线 14. 磨口塞 15. 皮筋

图 2.2 流通池实验装置图

Fig. 2.2 Equipment diagram of circulation tank

## (2) 考察流动电位测试中流动相的最佳流速

称取 1.5g 的 4-VP5 MIP 于甲醇中溶胀 2h 后填入流通池，确保管内无气泡，通入甲醇洗涤至电位读数显示稳定，再以  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  2,4-D 甲醇溶液为流动相，改变蠕动泵的流速：0.36ml/min (5×1 档)，0.64ml/min (10×1 档)，3.56ml/min (5×10 档)，6.35ml/min (10×10 档) 及 6.65ml/min (MAX 档)，观察流动相流动速度对于流动电位测试的影响，确定流动相的最佳流速。

## (3) 考察流动电位法的响应机理

称取 1.5g 的 4-VP5 MIP 于甲醇中溶胀 2h 后填入流通池，确保管内无气泡，通入甲醇洗涤至电位读数显示稳定后，以一定浓度 ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ ) 的 2,4-D 甲醇溶液为流动相，以 0.36ml/min 为流速测试，记录每分钟流动电位读数；每 5 分钟的流出液收集于同一试管中，用甲醇稀释至一定浓度，在工作波长下测试其在紫外工作波长下的吸光度  $A$ 。将每 5 分钟内测试所得的流动电位值 ( $E_S$ ) 取平均值，与紫外测试所得的吸光度 ( $A$ ) 进行比较，结合流动相的粘度变化和电导率变化考察实验过程中流动电位对 2,4-D 甲醇溶液 (流动相) 的浓度变化的响应机理。

### ① 2,4-D 甲醇溶液电导率的测定

在室温 (25℃) 下，配制浓度范围为  $0 \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  的 2,4-D 甲醇溶液，以数字电导仪测试各溶液电导率  $k (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ，并绘制  $k$  相对  $(-\text{Log } C)$  的曲线，通过多项式拟合得出  $k$  与  $(-\text{Log } C)$  的关系式。

### ② 2,4-D 甲醇溶液粘度的测定

在室温 (25℃) 下，配制浓度范围为  $0 \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  的 2,4-D 甲醇溶液，以乌式粘度计测试各溶液粘度  $\eta$  (cp)，并绘制  $\eta$  相对  $(-\text{Log } C)$  的曲线，通过多项式拟合得出  $\eta$  与  $(-\text{Log } C)$  的关系式。

#### (4) 用流动电位法测试 MIP 的结合性能

##### ① 考察不同功能单体制备的 MIP 的结合性能

分别称取 1.5g 的 4-VP5、MAA5、MIP1、MIP2 于甲醇中溶胀 2h 后填入流通池作为固定相，确保管内无气泡，通入甲醇洗涤至电位读数显示稳定后，以  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  2,4-D 甲醇溶液为流动相，以流速 0.36ml/min 进行测试，记录流动电位随时间的变化；观察流动电位值稳定时间 ( $t_s$ ) 的变化。

##### ② 考察不同模板分子浓度的流动相下 MIP 的结合性能

称取一定量的 4-VP5 MIP 于甲醇中溶胀 2h 后填入流通池，确保管内无气泡，通入甲醇洗涤至电位读数显示稳定后，分别以  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  的 2,4-D 甲醇溶液为流动相，以 0.36ml/min (5×1 档) 为流速测试，绘制流动电位随时间的变化曲线，记录稳定电位值  $E_{S(\infty)}$ 。每个浓度流动相测试完成后，用甲醇洗涤 MIP 至电位读数稳定后再进行下一个样品测试。

#### (5) 用流动电位法测试 MIP 的选择性能

称取 1.5g 的 4-VP5 MIP 于甲醇中溶胀 2h 后填入流通池，确保管内无气泡，通入甲醇洗涤至电位读数显示稳定后，分别以  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  2,4-D 甲醇溶液、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  对氯苯氧乙酸 (CPOAc) 甲醇溶液、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  POAc 甲醇溶液以及  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  2,4-D 甲醇溶液和  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  POAc 甲醇溶液的混合液为流动相，以 0.36ml/min (5×1 档) 为流速测试，记录流动电位随时间的变化。每个样品测试完成后，MIP 用甲醇洗涤至电位读数稳定后再进行下一个样品测试。

#### (6) MIP 与空白聚合物的比较实验

分别称取等量的空白参比样品 PA、PC 以及 4-VP5 MIP 于甲醇中溶胀 2h 后填入流通池作为固定相，确保管内无气泡，通入甲醇洗涤至电位读数显示稳定后，分别以  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  2,4-D 甲醇溶液为流动相，以流速 0.36ml/min 进行测试，记录流动电位随时间的变化，作图比较。

### 2.2.3 考察不同浓度测试样品的流动电位响应

称取 1.5g 的 4-VP5 MIP 颗粒于甲醇中溶胀 2h 后填入流通池作为固定相，确保管内无气泡，通入甲醇洗涤至电位读数显示稳定后，以一定浓度的 2,4-D 甲醇溶液

为流动相，以 0.36ml/min 流速测试，记录流动电位随时间的变化，绘制流动电位值 ( $E_s$ )与时间( $t$ )的关系曲线，得到出峰时间( $t_p$ )和饱和时间( $t_s$ )与测试的 2,4-D 甲醇溶液浓度的关系曲线。

#### 2.2.4 2,4-D MIP 对 2,4-D 等温吸附曲线的绘制

分别准确称取 4-VP5 MIP, MAA5 MIP, MIP1 50 mg 放入 10 mL 比色管中，加入 5.0ml 浓度在  $1.0 \times 10^{-3}$ — $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L 之间的 2,4-D 甲醇溶液，密封，震荡，放入恒温水浴中，于 25℃ 下放置 12h 后然后将这种悬浊液离心分离，取上层清液 0.5ml 用甲醇稀释 10 倍，紫外检测该稀释液的吸光度，从而得出 2,4-D 的平衡浓度，根据结合前后溶液中浓度的变化计算聚合物对底物的结合量  $Q$ ，平行测定 3 次取平均值，作出 25℃ 的等温吸附曲线。吸附底物后的模板聚合物按照除去模板分子的方法洗去底物，干燥后可重复使用。

## 第三章 结果与讨论

### 3.1 2,4-D 分子记印聚合物的制备

#### 3.1.1 不同功能单体的 MIP 的制备过程

本实验采用的是经典的低温热引发聚合法，以 2,4-D 为模板分子，偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂，己二醇二甲基丙烯酸酯(HDDA)为交联剂，甲醇为溶剂，分别使用  $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)，4-乙烯基吡啶(4-VP)以及 MAA+4-VP 为功能单体制备 2,4-D MIP。具体制备工艺过程见图 3.1。

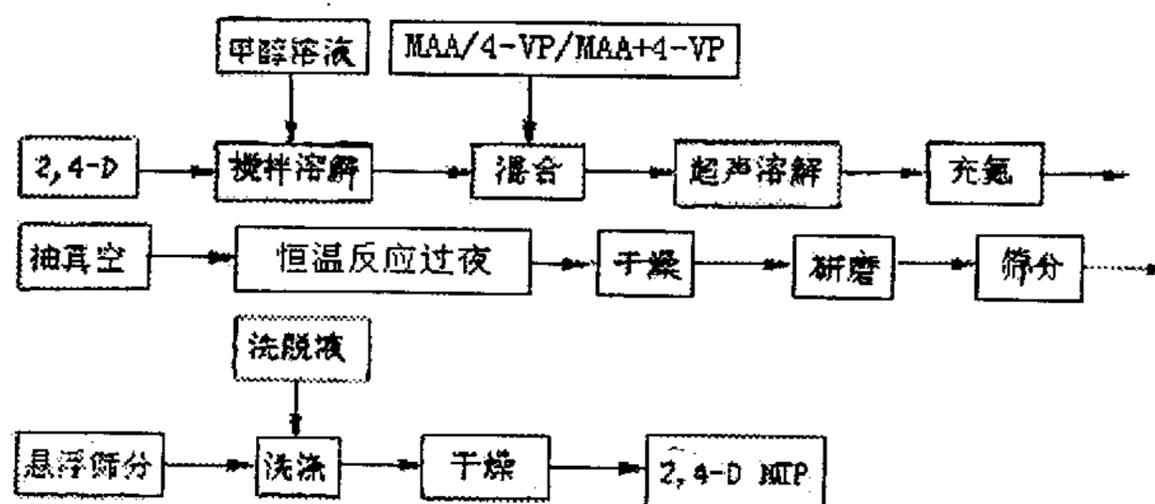


图 3.1 2,4-D MIP 合成的工艺流程图

Fig. 3.1 Diagram of technological process for 2,4-D MIP polymerization

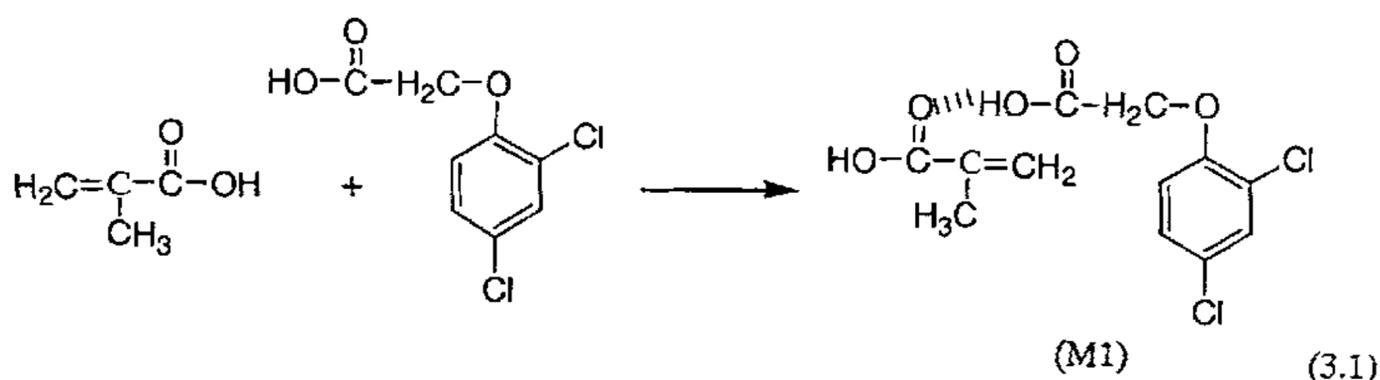
如图 3.1 所示，首先将模板分子(2,4-D)与功能单体(MAA 或 4-VP)按照一定的配比超声溶解于甲醇中，混合均匀，搅拌反应 2h，使其充分反应生成预聚物。然后，加入交联剂(HDDA)、引发剂(AIBN)、致孔剂(乙腈)后搅拌溶解，混合均匀；充氮 5 分钟后抽真空，密闭反应器。低温(45~60℃)预热 4h 后，升至反应所需温度(60~80℃)反应过夜，使聚合充分。聚合完成后将聚合物于 60℃干燥，研磨，经悬浮筛分得到粒径在 30 $\mu$ m 左右的微粒。微粒用甲醇溶胀 2h 后，装入内径为 1cm 左右的玻璃色谱柱内，用甲醇乙酸混合液(体积比 7:3)，丙酮，乙腈各 10ml 以 2ml/h 的流速过柱，最后用甲醇洗涤至紫外检测无吸收。然后于 60℃下干燥后，即制得 MIP，再可进行后期的分析和测试。整个制备过程由预聚合反应，聚合反应，模板分子的洗脱三个部分组成。

### 3.1.1.1 预聚合反应

记印分子与功能单体预聚合形成的复合物的匹配程度对分子记印聚合物(MIP)的记印程度与识别能力的大小起着决定性作用。在适当溶剂下,当二者通过预聚合形成稳定的主客体配合物(预聚物)时,才能将模板分子有效有序的固定在聚合物体中,生成对模板分子具有特殊识别能力的结合位。本文分别采用 4-乙烯基吡啶(4-VP)和  $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)为功能单体制备 2,4-D 分子记印聚合物(2,4-D MIP)。这两种功能单体同模板分子的预聚合反应如下:

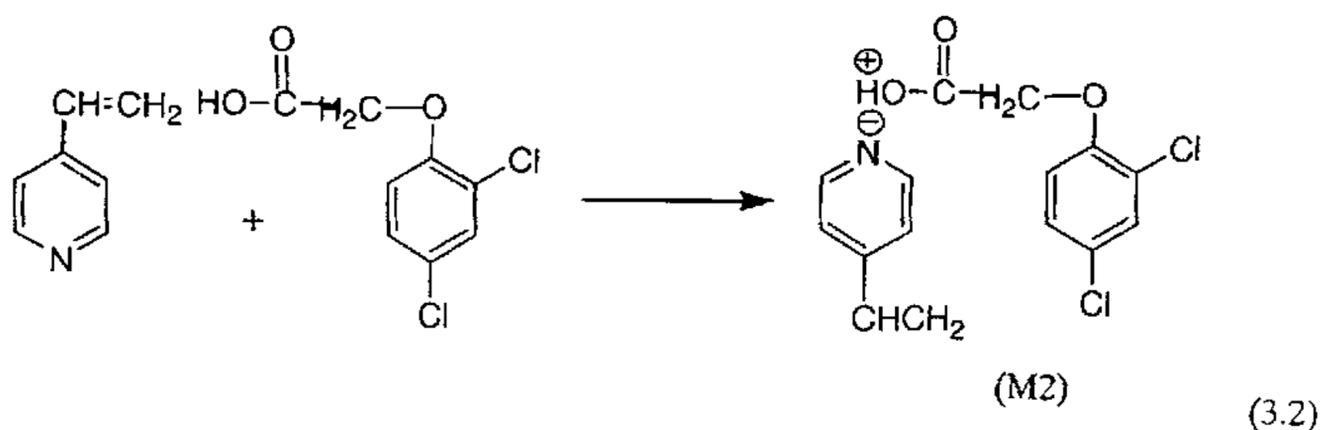
#### (1) MAA 与 2,4-D 的反应

MAA 与 2,4-D 的羧基之间通过氢键发生作用,生成预聚物(M1),反应式如下:



#### (2) 4-VP 与 2,4-D 的反应

吡啶分子中的氮原子,具有三级胺的结构,所以 4-VP 相当于弱碱,与 2,4-D 间是离子作用,生成预聚物(M2),反应式如下:



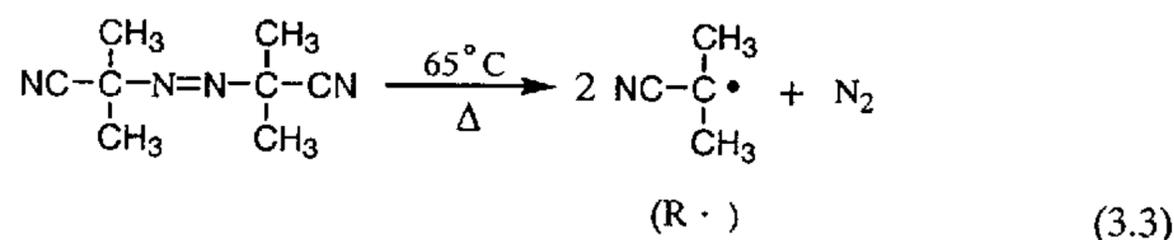
### 3.1.1.2 聚合反应

本实验采用的聚合方法是 MIP 制备中最经典的低温热引发聚合法,该法的聚合过程中,功能单体和交联剂在热引发剂 AIBN 的引发下发生共聚,整个聚合过程包括链引发、链增长和链终止三个步骤。

## (I) 链的引发

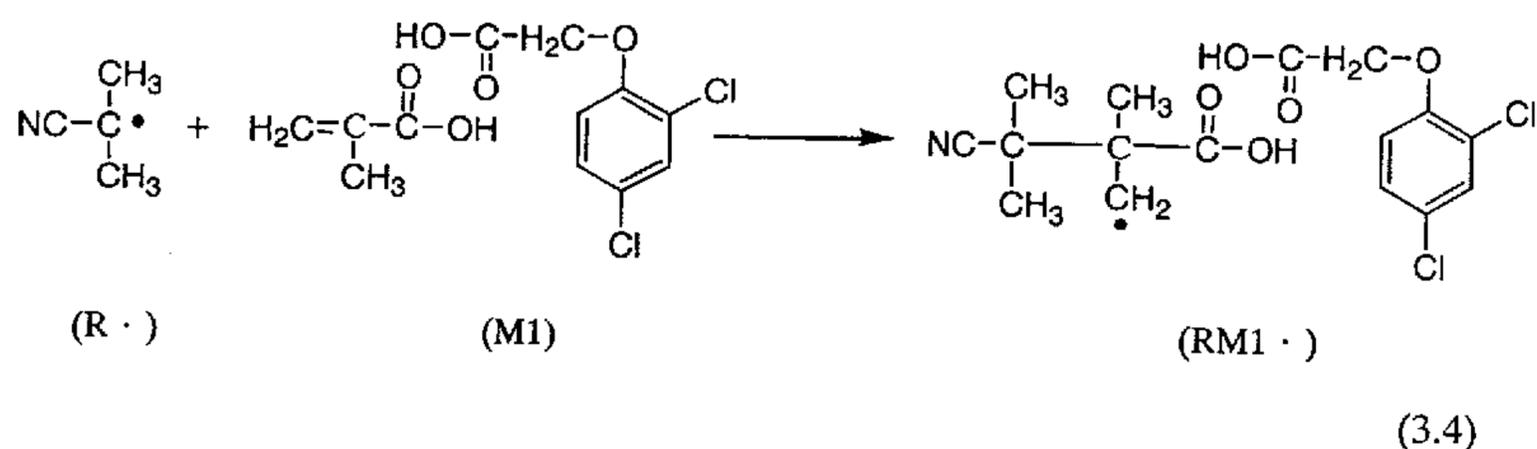
在广口瓶中将模板分子、功能单体、交联剂、引发剂充分溶解于溶剂，充氮密封后，置于恒温水浴中，在反应最初的几个小时内，观察到混合物的颜色、粘度几乎没有变化。此段时间内发生的是链引发反应，形成自由基的反应。反应包括两个步骤：

第一步，引发剂 AIBN 均裂，产生一对初级自由基：

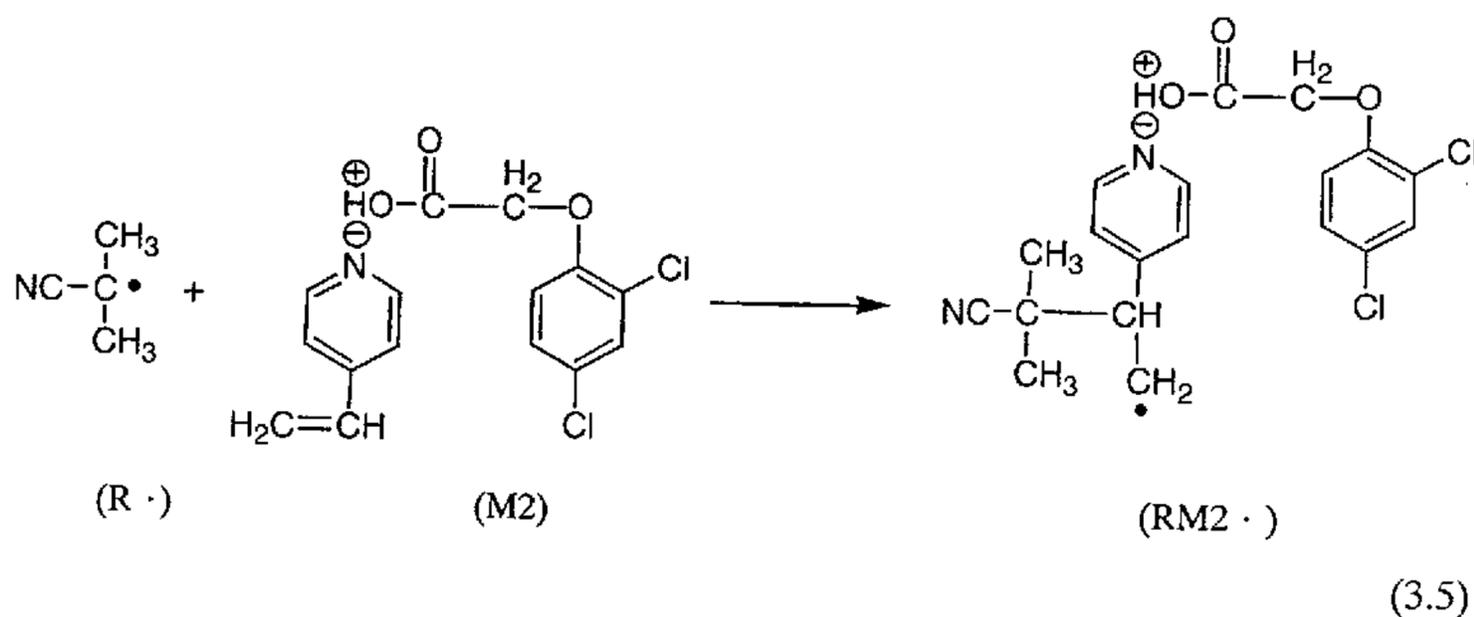


第二步，初级自由基 R·与预聚物 M 或交联剂 L 加成形成预聚物自由基 RM·或交联剂自由基 RL·：

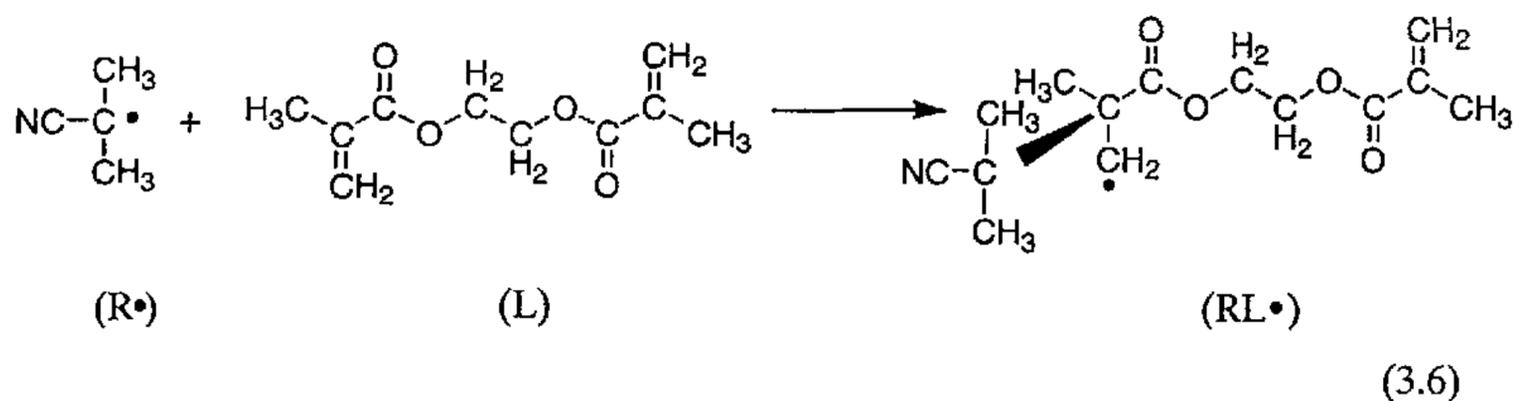
① 初级自由基 R·与预聚物 M1 加成形成预聚物自由基 RM1·



② 初级自由基 R·与预聚物 M2 加成形成预聚物自由基 RM2·



③ 初级自由基  $R\cdot$  与交联剂  $L$  加成形成交联剂自由基  $RL\cdot$

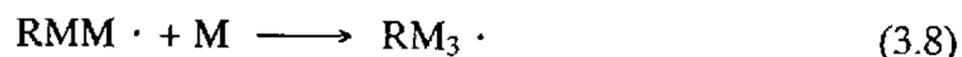


第一步引发剂分解是吸热反应,吸收的热量相当于均裂时的键能,反应速率小,与其它基元反应相比,是最慢的一步,为决定反应速率的一步。

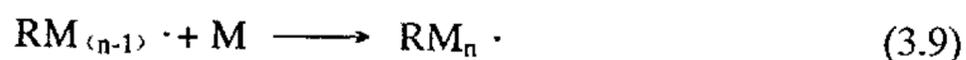
第二步初级自由基和预聚物的加成反应是打开  $\pi$  键、重新杂化、生成  $\sigma$  键的过程,是一放热过程,活化能低,反应速率大,与链增长反应相似。

### (2) 链的增长

链引发阶段形成的自由基,不断地加成预聚物或交联剂分子,构成链增长反应。每加成一次,产生一个新的自由基,根据等活性理论,新自由基的活性与前一个自由基基本相同,有相同的增长速率常数  $k_p$ 。



.....



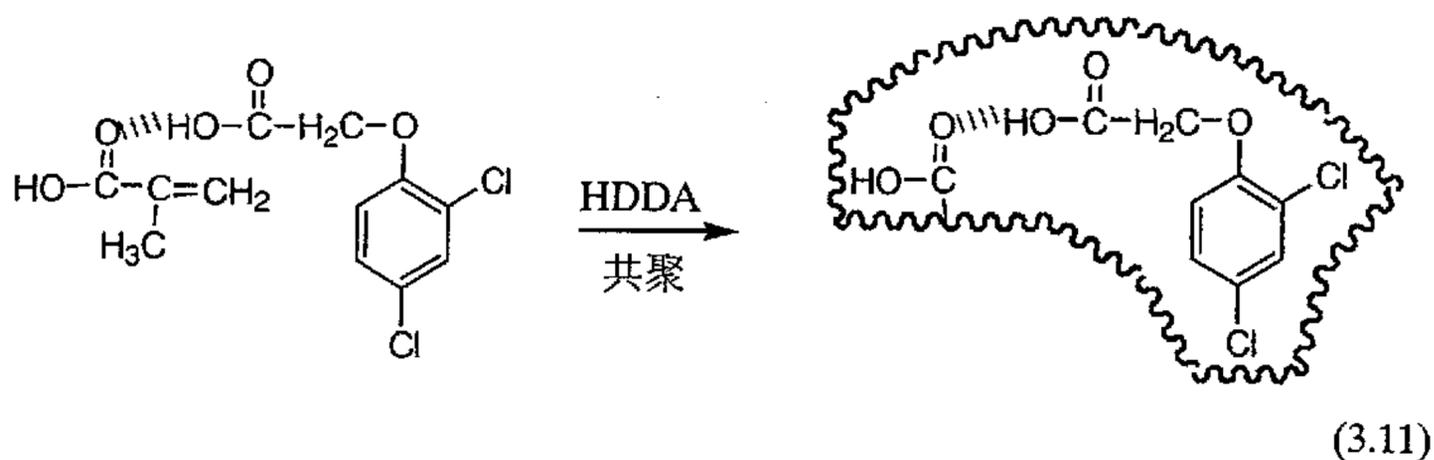
### (3) 交联

聚合达到一定程度后,溶液颜色加深,变的粘稠,由于交联剂 HDDA 的双烯结构,在链增长的同时,聚合链段之间进行交链反应,将模板分子与功能单体形成的欲聚物包埋在所形成的体状交联的聚合物固体内。

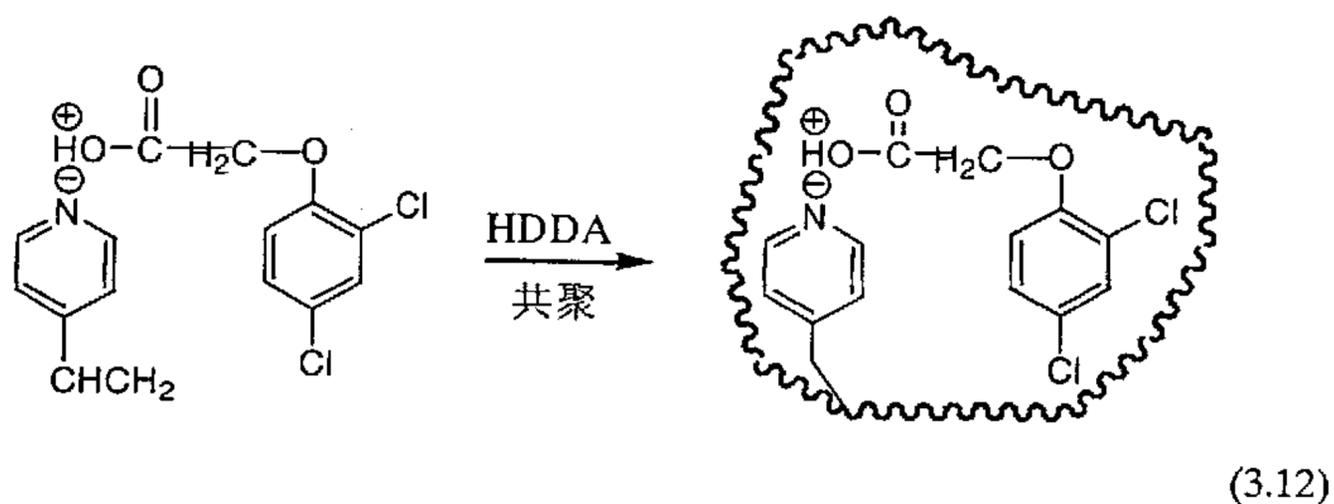


这样,模板分子 2,4-D 根据其结构、形状通过功能单体有效、有序地镶嵌在聚合物网络中。

以 MAA 为功能单体所得的聚合物:



以 4-VP 为功能单体所得的聚合物:

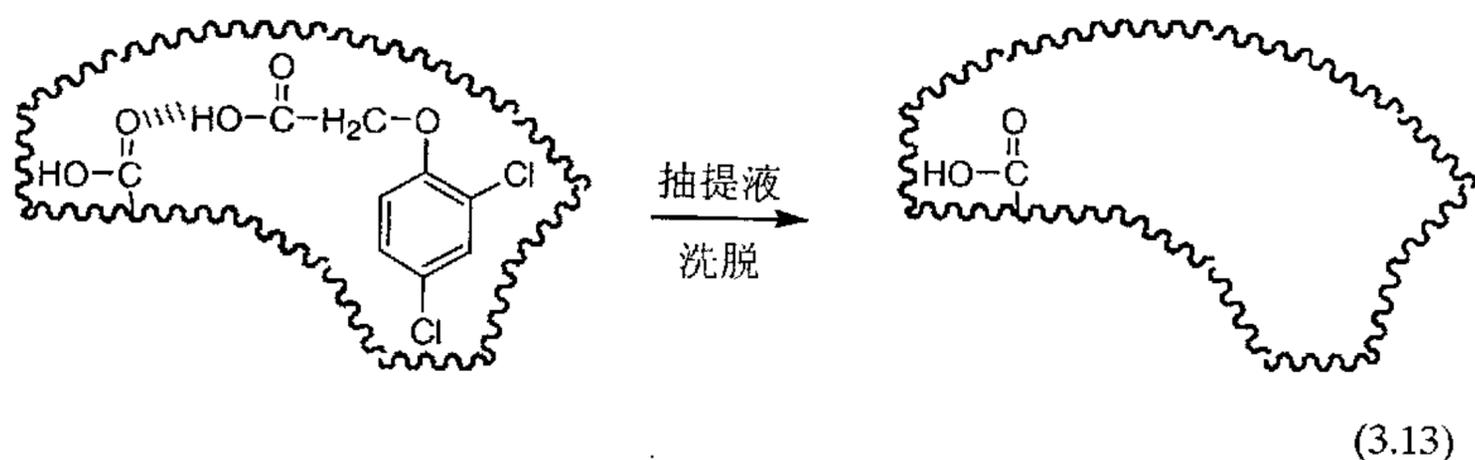


复合功能单体所得到的聚合物是两种功能单体以及交联剂的共聚物, 同时也是以上两种聚合物的共存体。

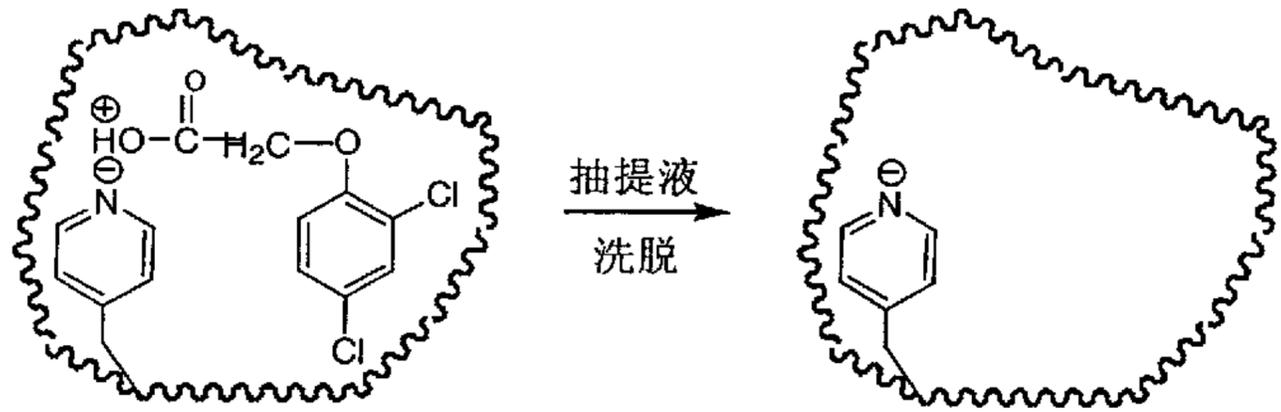
### 3.1.1.3 模板分子的洗脱

将聚合物研磨成微粒后, 先用溶剂(甲醇)浸泡 2h, 使干燥的聚合物微粒充分溶胀, 然后用极性溶剂甲醇乙酸混合液(体积比 7:3)将模板分子从聚合物中抽提出来, 就形成了与模板分子空间结构和功能基团都相匹配的空穴(识别位)。

由 MAA 为功能单体所得 MIP 中的识别位:



由 4-VP 为功能单体所得 MIP 中的识别位:



(3.14)

复合功能单体所制得的 MIP 中包含以上两类识别位。

洗脱剂中丙酮, 乙腈各 10ml 以 2ml/h 的流速过柱, 目的是除去未反应但是包夹或吸附在聚合物中的功能单体、交联剂等物质。最后当洗涤后的甲醇溶液紫外检测无吸收时, 认为洗涤已经充分。微粒再次于 60℃ 下干燥后, 此 MIP 即可用于性能测试和应用实验。

### 3.1.2 不同功能单体制备 MIP 的聚合条件和产物性状

实验中发现, 使用的功能单体不同, 聚合反应所需要的温度不同, 聚合的难易程度也不同。聚合产物的性状有较大差别, 以 MAA 为功能单体制备 MIP 时, 聚合体系由无色透明液体转变为乳白色固体, 生成的聚合物烘干后结构松脆易研磨, 研磨后为白色微粒; 以 4-VP 为功能单体制备 MIP 时, 聚合体系由红棕色透明液体转变为红棕色固体, 生成的聚合物烘干后质硬, 研磨较困难, 研磨后为橘黄色微粒; 而以 MAA+4-VP 复合功能单体制备 MIP 时, 聚合体系由红棕色透明液体转变为深棕色固体, 生成的聚合物烘干后仍有较强的韧性和黏性, 不易研磨, 研磨后为橘红色微粒。不同功能单体制备的 MIP 的反应条件和形状详见表 3.1。

表 3.1 不同功能单体的 MIP 的制备条件和性状

Table 3.1 Polymerization conditions and properties of MIP with different functional monomer

功能单体 条件和性状	MAA	4-VP	MAA+4-VP
反应温度 / (℃)	45~60℃	60~70℃	≥80℃
搅拌	需要搅拌	需要搅拌	需要搅拌
功能单体与模板分子的 配比	任何配比均可合成固 体聚合物	任何配比均可合成固 体聚合物	只有配比为 8:4:1 时可合成固体聚合物
致孔剂	加入后, MIP 改性效果 不明显	加入后, MIP 改性效果 明显	加入后, MIP 改性效果 明显
聚合物的颜色	乳白	红棕	深棕
聚合物的性状	较易研磨	较硬, 较难研磨	略有粘性, 较难研磨

如表 3.1 所示, 聚合条件的差别主要在反应温度, 搅拌, 配比和致孔剂等方面。下面分别加以讨论。

### 3.1.2.1 温度

温度对 2,4-D MIP 的制备有较大影响, 实验中发现, 在以 4-VP 为功能单体的聚合反应中需保持 60~70℃ 的恒温环境, 否则不发生聚合。在以 MAA 为功能单体的聚合反应中, 则必须先将反应装置于 45℃ 环境中预反应 4 小时, 而后再升温到 60℃ 恒温环境中进行聚合, 否则会造成暴聚, 生成结构松散的固体。而在复合功能单体制备 MIP 的实验过程中, 整个过程温度必须保持在  $\geq 80^\circ\text{C}$ , 否则无法聚合。可见 4-VP 比 MAA 较难发生聚合反应, 而多物质的混聚反应其热力学条件需要更高。

### 3.1.2.2 搅拌

是否搅拌对生成聚合物的形态产生很大的影响。无搅拌的情况下, 会出现分层聚合的现象, 所得的聚合物分成三层。而有搅拌的情况下就能生成质地均一的透明固体聚合物。

### 3.1.2.3 配比

在复合功能单体制备 MIP 的实验中, 尽管尝试了 2,4-D : MAA : 4-VP : HDDA 为 1 : 4 : 4 : 20、1 : 4 : 6 : 20、1 : 6 : 4 : 20、1 : 6 : 8 : 20、1 : 8 : 6 : 20 等配比, 但是都没有成功聚合, 生成了胶状物质, 无法研磨或使用, 有的甚至就一直维持油性或粘稠液体的状态。这可能是由于多重物质参与了共聚, 导致产生了梳状结构的高分子, 阻碍了分子链之间发生交联, 无法形成交联度高的聚合体。只有配比为 1:4:8:20 和 1:8:4:20 的 MIP1 和 MIP2 能顺利合成得到具有较理想的硬度和韧度的高分子固体材料。且由实验证明, 按这两个配比合成的 MIP 确实存在由功能单体混合而引起的性能改变。

实验中还发现 4-VP 摩尔较大的样品在研磨时硬度较大, 颜色也比较深; 同时在洗涤的过程中发现该聚合物的颜色会大大变浅, 说明有部分 4-VP 没有参与聚合, 而是附着在聚合物上, 直接被洗脱掉了。相对来说, 以 MAA 为功能单体的聚合反应则激烈的多, 可见, 作为一个高分子的共聚体来说, MAA 的活性明显高于 4-VP; 且在洗涤过程中, MAA 类聚合物最快被洗净。可说明 MAA 与 2,4-D 之间的氢键作

用力比 4-VP 与 2,4-D 之间离子作用力来说小得多。

### 3.1.2.4 致孔剂

在以 4-VP 为功能单体的聚合实验中未加入致孔剂乙腈的话,产生的聚合物多为较软的胶状固体,研磨后成软性絮状,富有弹性,不利于装柱,影响到性能测试和应用。而在加入致孔剂乙腈后,产生的聚合物刚性较强,便于研磨和装柱,并可进行性能测试。但是在以 MAA 为功能单体的聚合实验中,加乙腈的效用并不明显。

## 3.2 2,4-D MIP 的性能研究

### 3.2.1 柱色谱法研究 2,4-D MIP 的性能

#### 3.2.1.1 2,4-D 和 POAc 甲醇溶液紫外吸收校正曲线

##### (1) 2,4-D 甲醇溶液和 POAc 甲醇溶液紫外吸收光谱

图 3.2 和图 3.3 分别为 2,4-D 甲醇溶液和苯氧乙酸(POAc)甲醇溶液的紫外扫描光谱曲线,由图 3.2 可见,2,4-D 甲醇溶液在 205nm 处有一个强紫外吸收峰,在 229nm 处有一个中强紫外吸收峰,由图 3.3 可见,POAc 甲醇溶液在 199nm 和 218nm 处有两个强紫外吸收峰,考虑到两者在 205nm 和 199nm 的两个强吸收峰波长较为接近,并且本实验的溶剂为甲醇,最底工作波长为 215nm。因此,本实验确定 2,4-D 甲醇溶液的紫外吸收工作波长为 229nm,POAc 甲醇溶液的紫外吸收工作波长为 218nm。

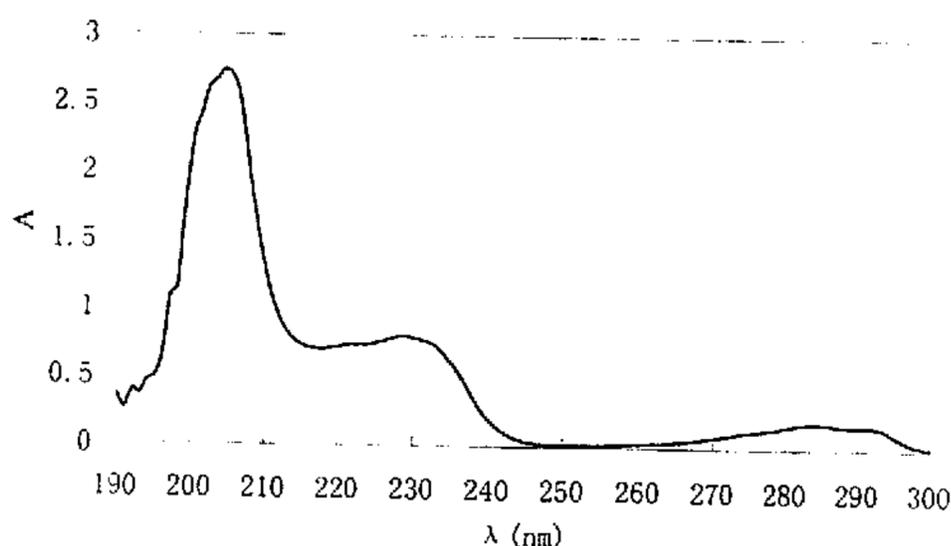


图 3.2 2,4-D 甲醇溶液的光谱曲线

Fig. 3.2 The spectral curve of 2,4-D methanol solution

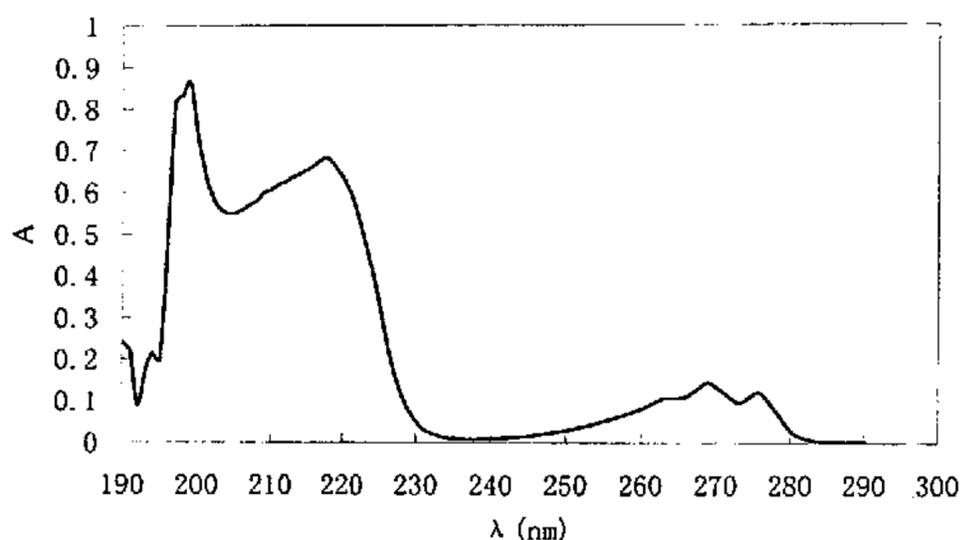


图 3.3 POAc 甲醇溶液的光谱曲线

Fig. 3.3 The spectral curve of POAc methanol solution

### (2) 2,4-D 和 POAc 甲醇溶液紫外吸收校正曲线

以浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$ 、 $2.0 \times 10^{-5}$ 、 $3.0 \times 10^{-5}$ 、 $4.0 \times 10^{-5}$ 、 $5.0 \times 10^{-5}$ 、 $6.0 \times 10^{-5}$ 、 $7.0 \times 10^{-5}$ 、 $8.0 \times 10^{-5}$ 、 $9.0 \times 10^{-5}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的 2,4-D 甲醇溶液和 POAc 甲醇溶液为系列标准溶液，以纯甲醇为空白参比，在各自的工作波长下测定各溶液的吸光度  $A$ ，然后以  $C(10^{-5}$  mol/L) 为横坐标，以吸光度  $A$  为纵坐标分别绘制 2,4-D 甲醇溶液和 POAc 甲醇溶液紫外吸收校正曲线，结果如图 3.4 和图 3.5 所示。

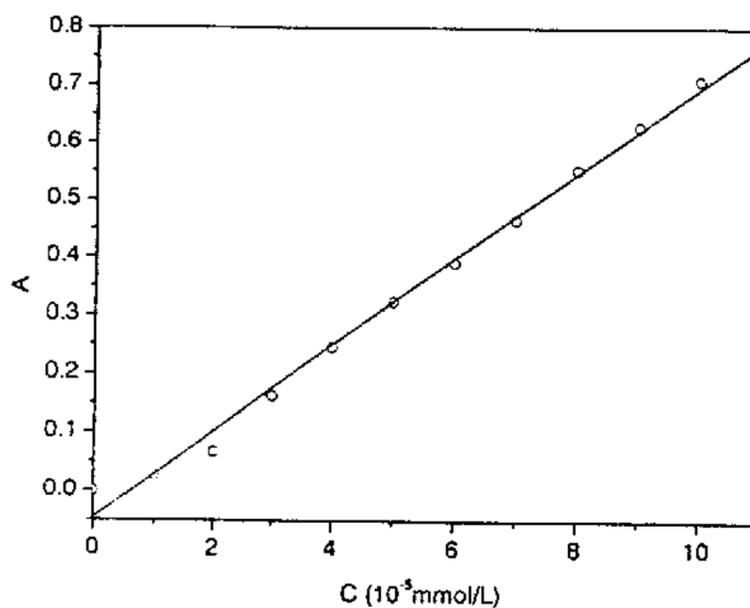


图 3.4 2,4-D 甲醇溶液的校正曲线

Fig.3.4 The calibration curve of 2,4-D methanol solution

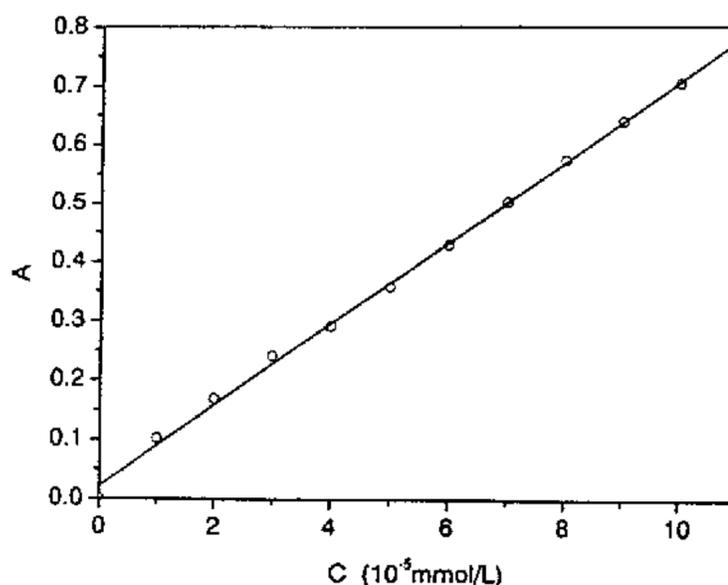


图 3.5 POAc 甲醇溶液的校正曲线

Fig.3.5 The calibration curve of POAc methanol solution

图 3.4 为在工作波长 229nm 处, 2,4-D 甲醇溶液的紫外吸光度  $A$  与浓度  $C$  的校正曲线。图 3.5 为在工作波长 218nm 处, POAc 甲醇溶液的紫外吸光度与浓度  $C$  的校正曲线。根据朗白-比尔定律:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)CL \quad (3.15)$$

式中  $L$  为吸收池厚度(cm), 实际测试中为 1(cm)。通过线性拟合得到在  $\lambda_{229\text{nm}}$  处 2,4-D 甲醇溶液的吸光度  $A$  与浓度  $C$  线性关系式为:

$$A_{(229\text{nm})} = 7743.0C \quad (3.16)$$

和在  $\lambda_{218\text{nm}}$  处 POAc 甲醇溶液的吸光度  $A$  与浓度  $C$  线性关系式为:

$$A_{(218\text{nm})} = 6868.2C \quad (3.17)$$

线性相关系数分别为 0.9992 和 0.9991。摩尔吸光系数分别为  $\varepsilon_{(229\text{nm})} = 7743.0(\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$  和  $\varepsilon_{(218\text{nm})} = 6868.2(\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$ 。

### 3.2.1.2 2,4-D MIP 的结合性

#### (1) 以 4-VP 为功能单体的 MIP 的结合性

实验采用柱色谱法, 以 4-VP 为功能单体制备的 2,4-D MIP 各 3.0g 为固定相,  $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-D 甲醇溶液为流动相, 流动相速度为 5ml/h, 收集每 12min 时间内的流出液稀释 10 倍后进行紫外测试, 然后以所测得的吸光度  $A$  为纵坐标, 流动时间  $t$  为横坐标绘制  $A-t$  曲线, 详见图 3.6。

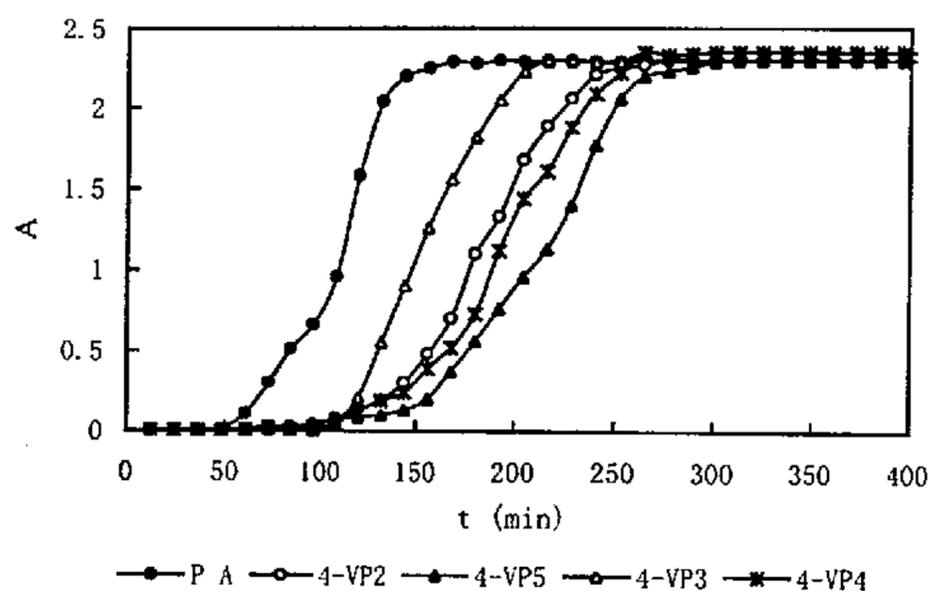
图 3.6 以 4-VP 为功能单体制备的 MIP 为固定相的  $A-t$  曲线

Fig.3.6 Plot of A vs. t curves for MIPs prepared with 4-VP as functional monomer

图 3.6 表明, 整个测试过程中, 一开始所测得的吸光度  $A$  接近于零, 根据公式 (3.16), 流出液中 2,4-D 的浓度与吸光度  $A$  呈线性关系, 即这时流出液中的 2,4-D 浓度很低, 说明在测试的初期, 流动相中的 2,4-D 几乎全部被作为固定相的 2,4-D MIP 所吸附。在测试中期, 实验测得的吸光度  $A$  稳定上升, 说明当时流出液中的 2,4-D 浓度逐渐增大, 2,4-D MIP 对 2,4-D 的吸附速度变慢, 吸附能力减弱。最后当 2,4-D MIP 柱对 2,4-D 的吸附已经达到饱和时, 吸光度  $A$  不再变化, 曲线呈水平。在曲线的上升段与水平段之间可找到一个转折点, 该转折点表示 2,4-D MIP 柱对 2,4-D 的吸附达到饱和, 这点所对应的时间为该测试条件下 2,4-D MIP 柱对 2,4-D 的吸附达到饱和的时间, 称为饱和时间。由饱和时间的大小可以看出该 MIP 对模板分子的结合能力的大小, 越快达到饱和, 即饱和时间越短则说明该 MIP 对模板分子的吸附容量越小。由图 3.6 可得出以 4-VP 为功能单体的系列 MIP 对 2,4-D 吸附达到饱和的时间, 详见表 3.2。

表 3.2 以 4-VP 为功能单体制备的 MIP 的饱和时间

Table 3.2 Saturation time of MIP with 4-VP as functional monomer

MIP 编号	2,4-D : 4-VP(mol)	饱和时间 (min)
4-VP2	1 : 4	264
4-VP3	1 : 2	216
4-VP4	1 : 6	264
4-VP5	1 : 8	276
PA	0 : 4	144

由表 3.2 可见, 当以不同的 2,4-D MIP 为固定相, 在相同的流动相作用下, 模板分子与功能单体的配比为 0:4 的空白参比 PA 和配比为 1:2 的 4-VP3 MIP 的饱和时间分别为 144min 和 216min, 较配比为 1:4、1:6、1:8 的 4-VP2 MIP、4-VP4 MIP、4-VP5 MIP 的饱和时间 (264min, 264min, 276min) 有明显提前, 这说明: ① 以 4-VP 为功能单体制备 2,4-D MIP 时, 通过分子记印确实使得 2,4-D MIP 固定相对流动相中的 2,4-D 有较强结合能力; ② 在配比为 1:2 的情况下记印反应并不充分, 使得生成 4-VP3 MIP 对模板分子的结合力不够强; 而由 4-VP2 MIP、4-VP4 MIP、4-VP5 MIP 相近的饱和时间说明配比为 1:4 的情况下记印反应已经充分, 通过该记印反应得到的 MIP 的结合能力已经接近极值, 即使制备时再提高 4-VP 与 2,4-D 的摩尔比, 对 MIP 结合能力也不会有多大的提高。因此认为以 4-VP 为功能单体制备 2,4-D MIP 时, 2,4-D 与 4-VP 的配比为 1:4 时已达到记印需求。

## (2) 以 MAA 为功能单体制备的不同配比的 MIP 的结合性

实验采用柱色谱法, 以 MAA 为功能单体制备的 2,4-D MIP 各 3.0g 作为固定相,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-D 甲醇溶液作为流动相, 流动相速度为 5ml/h, 收集每 12min 时间内的流出液稀释 10 倍后进行紫外测试, 然后以所测得的吸光度  $A$  为纵坐标, 流动时间  $t$  为横坐标绘制图 3.7。同样由图 3.7 中曲线上可找出以 MAA 为功能单体制备的系列 2,4-D MIP 对 2,4-D 吸附的饱和时间, 整理得表 3.3。

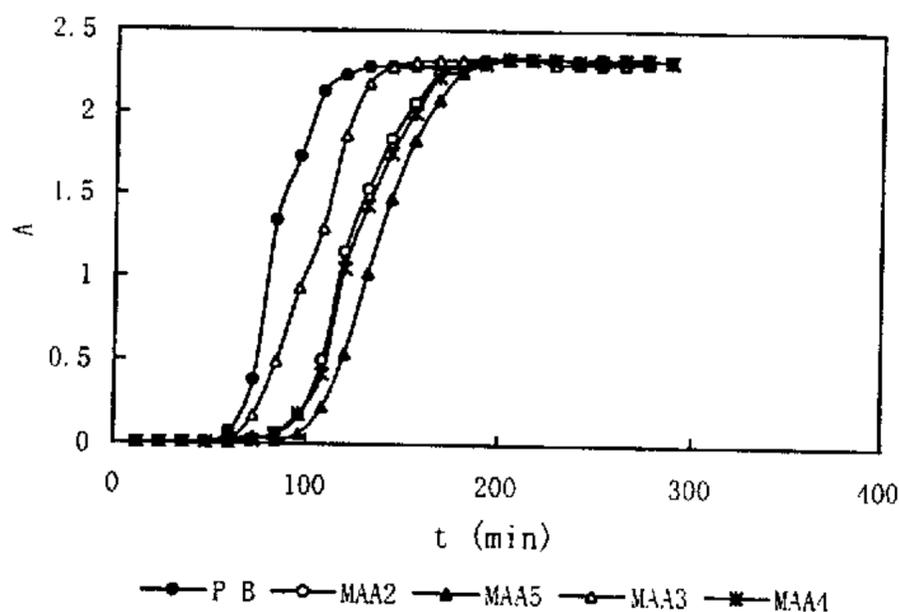


图 3.7 以 MAA 为功能单体制备的 MIP 为固定相的  $A-t$  曲线

Fig.3.7 Plot of  $A$  vs.  $t$  curves for MIPs prepared with with MAA as functional monomer

表 3.3 以 MAA 为功能单体制备的 MIP 的饱和时间  
Table 3.3 Saturation time of MIP with MAAs functional monomer

MIP 编号	2,4-D : MAA(mmol)	饱和时间 (min)
MAA2	1 : 4	168
MAA3	1 : 2	144
MAA4	1 : 6	168
MAA5	1 : 8	180
P B	0 : 4	108

由图 3.7 和表 3.3 中可以看出, 与 4-VP 为功能单体制备的 2,4-D MIP 的结合性能相似, 当以不同的以 MAA 为功能单体制备的 2,4-D MIP 为固定相时, 在相同的流动相作用下, 模板分子与功能单体的配比为 0:4 的空白参比 P B 和配比为 1:2 的 MAA3 MIP 的饱和时间分别为 108min 和 144min, 较配比为 1:4, 1:6, 1:8 的 MAA2 MIP、MAA4 MIP、MAA5 MIP 的饱和时间(168min, 168min, 180min)有明显提前, 这说明以 MAA 为功能单体制备 2,4-D MIP 时, 通过分子记印确实使得 2,4-D MIP 固定相对流动相甲醇溶液中的 2,4-D 有较强结合能力; 并且在配比为 1:2 的情况下记印反应并不充分, 使得生成 MAA3 MIP 对模板分子的结合力不够强。同时 MAA2 MIP、MAA4 MIP、MAA5 MIP 的饱和时间相近, 说明以 MAA 为功能单体对 2,4-D 进行记印时, 在配比为 1:4 的情况下记印反应已经充分。

值得注意的虽是同样的功能单体与模板分子的配比, 但 4-VP2 MIP 的饱和时间(264min)明显大于 MAA2 MIP 的饱和时间(168min), 可见以 4-VP 为功能单体制备的 2,4-D MIP 的结合性能明显高于以 MAA 为功能单体制备的 2,4-D MIP, 这也可以说明 4-VP 与 2,4-D 间的离子作用力大大强于 MAA 与 2,4-D 间的氢键作用力。

### (3) 复合功能单体制备的 MIP 的结合性

实验采用柱色谱法, 以复合功能单体制备的 2,4-D MIP3.0g 为固定相,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-D 甲醇溶液为流动相, 流动相速度为 5ml/h, 收集每 12min 时间内的流出液稀释 10 倍后进行紫外测试, 然后以所测得的吸光度  $A$  为纵坐标, 流动时间  $t$  为横坐标绘制  $A-t$  曲线, 并与 MAA5 MIP 和 4-VP MIP 的  $A-t$  曲线相比较, 详见图 3.8。同样, 由图 3.8 中曲线上可找出复合功能单体制备的系列 2,4-D MIP 对 2,4-D 的吸附饱和时间, 整理得表 3.4。

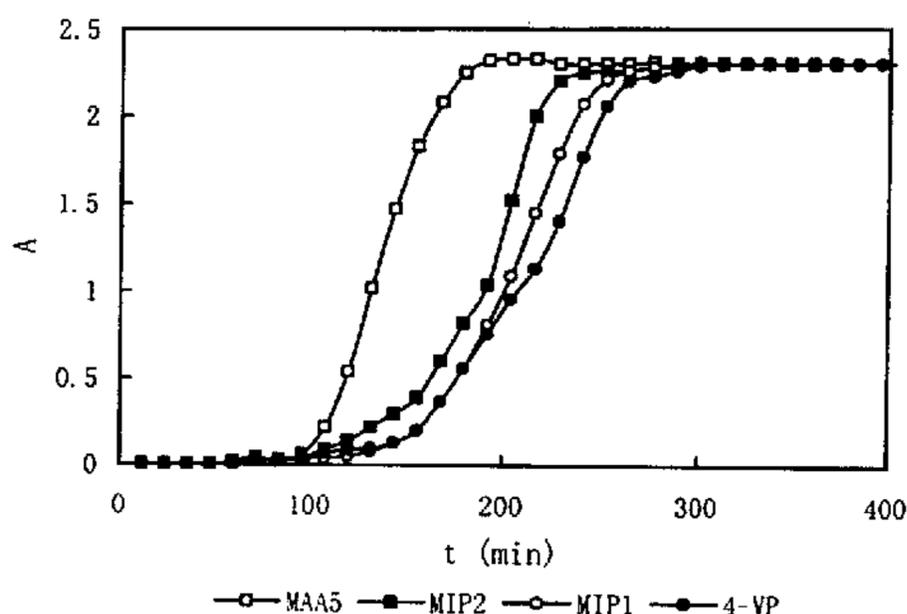
图 3.8 复合功能单体制备的 MIP 为固定相的  $A-t$  曲线

Fig.3.8 Plot of A vs. t curves for MIPs prepared by co-functional monomers

表 3.4 复合功能单体制备的 MIP 的饱和时间

Table 3.4 Saturation time of MIPs prepared by co-functional monomers functional monomer				
MIP 编号	2,4-D(mmol)	MAA(mmol)	4-VP(mmol)	饱和时间 (min)
MAA5	2	16		180
4-VP5	2		16	276
MIP1	2	8	16	252
MIP2	2	16	8	228

由图 3.8 和表 3.4 发现:复合功能单体制备的 MIP1 和 MIP2 的饱和时间为 252min 和 228min, 比以 MAA 为功能单体制备的 MAA5 MIP 的饱和时间 180min 长, 但是比以 4-VP 为功能单体制备的 4-VP5 MIP 反而要短, 可见复合功能单体法在对酸性分子的记印中并未显著提高所得的 2,4-D MIP 对 2,4-D 的结合能力, MIP1 和 MIP2 与 4-VP5 MIP 相比, 结合能力反而减弱。所以, 与 Mosbach<sup>[53]</sup>用弱酸弱碱复合功能单体对于具有多个功能基团的氨基酸衍生物分子所达成的多点记印不同, 对于单一功能基团(-COOH)的弱酸性分子 2,4-D 来说, 从其分子结构上考虑能与功能单体发生作用的结合点只有一个, 造成弱酸弱碱两功能单体与其发生竞争预聚合, 同时在预聚合阶段还可能发生弱酸弱碱两功能单体之间自行发生酸碱反应, 导致预聚物的生成量减少, 削弱了记印程度。此外, 同为复合功能单体技术制备的 MIP1 比 MIP2 对 2,4-D 的结合能力更强, 这说明无论在何种条件下, 4-VP 在记印反应中的摩尔比较高有利于对 2,4-D 的记印。

### 3.2.1.3 2,4-D MIP 的色谱行为

#### (1) 2,4-D MIP 对不同物质的色谱行为

本实验采用柱色谱法,以 3.0g 4-VP5 MIP 为固定相,甲醇为流动相,分别以  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L POAc 甲醇溶液、 $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L CPOAc 甲醇溶液及  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 2,4-D 甲醇溶液  $100 \mu\text{l}$  进样,考察 2,4-D、CPOAc 和 POAc 在 4-VP5 MIP 固定相上的色谱流出特性,以流出液的紫外吸光度  $A$  为纵坐标,流动时间  $t$  为横坐标,绘制其色谱流出曲线,结果如图 3.9 所示。

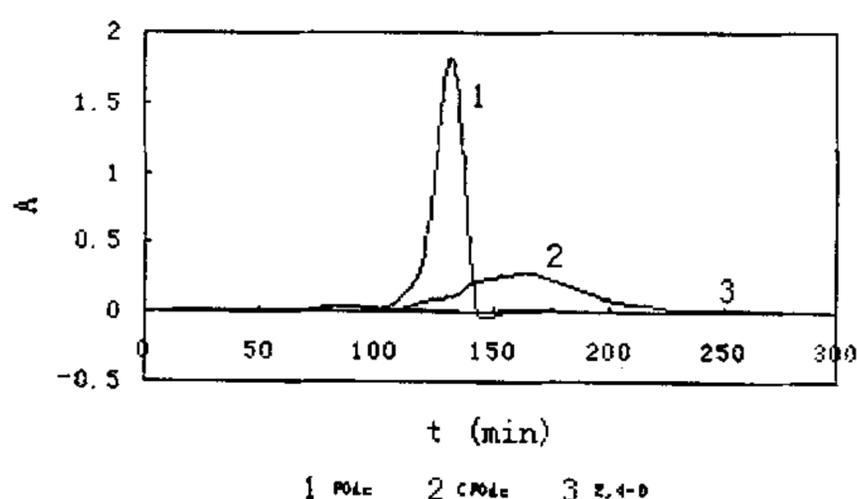


图 3.9 以 4-VP5 为固定相的色谱流出曲线

fig.3.9 The chromatographic effluent curve for 4-VP5 stationary phase

从图 3.9 中可以看出, POAc 最早从柱色谱中流出,其洗脱出峰时间(保留时间)为 132min,最短, CPOAc 的保留时间较长一些,为 168min,而 2,4-D 在柱色谱中经过 12h 的洗脱仍无流出现象。可见虽然 2,4-D, CPOAc 和 POAc 三者结构类似且都含有一功能基团(-COOH),但 4-VP5 MIP 对 2,4-D 具有很强的吸附能力,对 POAc 的吸附能力最弱,对 CPOAc 吸附能力位于两者之间。由此说明,通过分子记印在 4-VP5 MIP 中产生了与 2,4-D 的功能基团和空间构型相匹配的识别位,使得 4-VP5 MIP 对 2,4-D 展现了特异选择性。

#### (2) 不同功能单体制备的 MIP 的色谱行为

以甲醇为流动相,以  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 2,4-D 甲醇溶液  $100 \mu\text{l}$  进样,分别以 3.0g MAA5 MIP, MIP1 和 MIP2 为固定相,考察 2,4-D 在以各 MIP 为固定相的柱色谱上的流出特性。以流出液的紫外吸光度  $A$  为纵坐标,流动时间  $t$  为横坐标,绘制 2,4-D 在以各 MIP 为固定相的柱色谱上的流出曲线,得图 3.10。

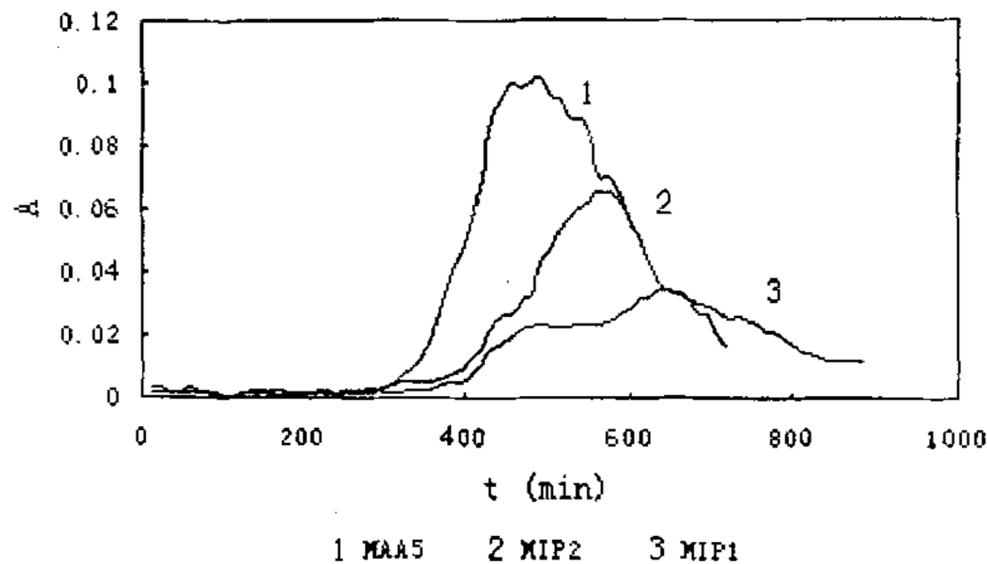


图 3.10 以不同功能单体制备的 MIP 为固定相的 2,4-D 色谱流出曲线  
 fig. 3.10 The chromatographic effluent curve of 2,4-D for MIP prepared with different functional monomers stationary phase

如图 3.10 所示, 2,4-D 在 MAA5, MIP1 和 MIP2 三者为固定相的柱色谱上的保留时间分别为 452min, 648min 和 576min。考虑到以 4-VP5 MIP 为固定相, 其它实验条件相同的情况下, 经 12h 2,4-D 仍未从柱色谱洗脱。得出结论, 各 MIP 对 2,4-D 的保留能力大小为:  $MAA5 < MIP2 < MIP1 < 4-VP$ 。并且, 4-VP 比例高的复合功能单体法制备的 MIP1 相对于 MAA 比例高的复合功能单体法制备的 MIP2 对 2,4-D 的保留能力更强。说明 4-VP 作为功能单体与 2,4-D 的记印反应大大强于 MAA 作为功能单体与 2,4-D 的记印反应。

### (3) 空白参比聚合物对 2,4-D 的色谱行为

以甲醇为流动相, 以  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  2,4-D 甲醇溶液 100 $\mu\text{l}$  进样, 分别以 3.0g 空白参比聚合物 PB 和 PC 为固定相, 考察 2,4-D 在以 PB 或 PC 为固定相的柱色谱上的流出特性。以流出液的紫外吸光度 A 为纵坐标, 流动时间 t 为横坐标, 绘制 2,4-D 在以 PB 或 PC 为固定相的柱色谱的流出曲线, 并与 2,4-D 在以 MAA5 MIP 为固定相的柱色谱的流出曲线相比较, 结果如图 3.11。

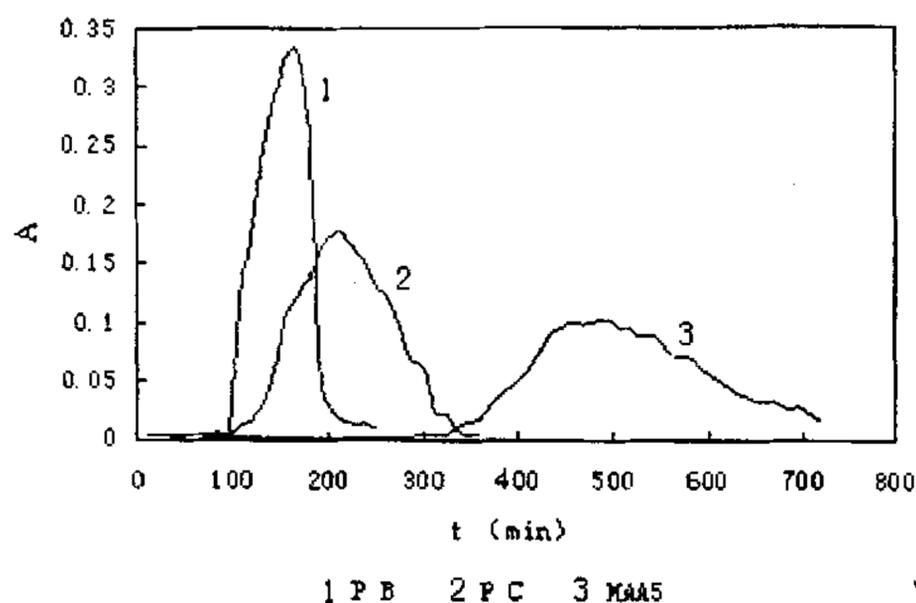


图 3.11 2,4-D 在不同聚合物中的色谱流出曲线

fig.3.11 The chromatographic effluent curves of 2,4-D for stationary phases of different polymers

由图 3.11 可见, 2,4-D 在分别以三者为固定相的柱色谱的保留时间不同, 其中以 PB 为固定相的柱色谱的保留时间最短, PC 其次, MAA5 MIP 的保留时间最长。说明经过分子记印生成的 MAA5 MIP 对 2,4-D 的吸附性要明显大于上述两种空白参比聚合物 PB 和 PC。这表明, 虽然上述三种固定相是粒径相近的微小颗粒, 且都具有裸露于聚合物表面的功能基团可与模板分子发生再结合反应, 但是通过分子记印在 MAA5 MIP 中产生了与 2,4-D 的大小、构型相匹配的结合位点—识别位, 并且通过分子记印过程中预聚物的包埋和模板分子的洗脱步骤, 使得 MAA5 MIP 与空白参比聚合物相比有多得多的功能基团有序的裸露于微粒表面。而 PB 中虽然存在可与 2,4-D 发生氢键作用的功能基团, 但是没有与 2,4-D 空间结构相匹配的空穴, 不存在识别位; 在 PC 中, 由于加了模板分子 (2,4-D), 洗脱后, 在聚合物中存在空穴, 但是没有加入功能单体的情况下, 在空穴中没有特定的功能基团, 也没有形成识别位。可见通过分子记印生成拥有特殊形状和功能基团的结合位点, 使得 MAA5 MIP 对 2,4-D 展现出特异吸附, 其吸附能力大大强于空白参比聚合物。从图 3.11 中还发现, 2,4-D 在以 PB 为固定相的柱色谱的保留时间比以 PC 为固定相的柱色谱的保留时间短, 可见同为空白参比聚合物, PC 对 2,4-D 的吸附能力又比 PB 强, 说明在聚合物与模板分子的再结合反应中, 空穴所起的作用大于功能基团之间的作用。

### 3.2.2 流动电位法研究 2,4-D MIP 的性能

#### 3.2.2.1 实验装置对流动电位测试的影响

经实验发现以下因素对流动电位法的测试存在不可忽视的影响, 应尽量消除和避免。

##### (1) 铂电极和流通池中 MIP 颗粒表面的距离

在电极与固定相(MIP 颗粒)表面的距离不同的情况下, 考察同一固定相(4-VP5 MIP)对同一流动相( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 2,4-D 甲醇溶液)的流动电位响应, 实验发现, 当铂电极与流通池中固定相表面的距离不是恰好相接, 而是空隙较大或铂电极插入固定相中时, 电位响应数据变化缓慢, 以流动电位( $E_s$ )和测试时间( $t$ )绘制的  $E_s-t$  曲线变化平坦(空隙过大)或电位响应数据跳跃激烈,  $E_s-t$  曲线剧烈波动(插入固定相中), 不利测试中流动电位的读数。而铂电极与流通池中固定相(MIP 颗粒)表面恰好接触时,  $E_s-t$  曲线的波形稳定美观, 实验重现性高。本实验采用自制的铂电极与流通池, 使铂电极可在一定范围内活动, 便于调节电极与固定相间的距离, 基本解决了这一问题。

##### (2) 铂电极的几何数据

使用的铂电极不同, 其它实验条件完全相同的两组实验, 其流动电位响应情况完全不同。使用较粗的铂丝( $\phi: 1.0 \times 10^{-1}$  mm)制成的电极时, 测试时的流动电位读数非常稳定, 实验重现性很高。而使用较细的铂丝( $\phi: 0.05$  mm)制成的电极时, 测试时的读数跳跃幅度很大, 不利于测试, 实验重现性也不佳。所以实验中使用  $\phi$  为  $1.0 \times 10^{-1}$  mm 的铂丝制成电极; 此外, 在一组相关实验中, 必须使用同一套电极, 这样所得的实验结果才具有可比性。

##### (3) 流动电位测试中流动相的流速

以 1.5g 4-VP5 MIP 颗粒为固定相,  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 2,4-D 甲醇溶液为流动相, 改变蠕动泵抽液速度, 考察流动相为 0.36 ml/min, 0.64 ml/min, 3.56 ml/min, 6.35 ml/min 及 6.65 ml/min 的速度下流动电位的响应, 记录流动电位( $E_s$ )随时间( $t$ )的变化, 绘制各档流速下测得的  $E_s-t$  曲线如图 3.12。

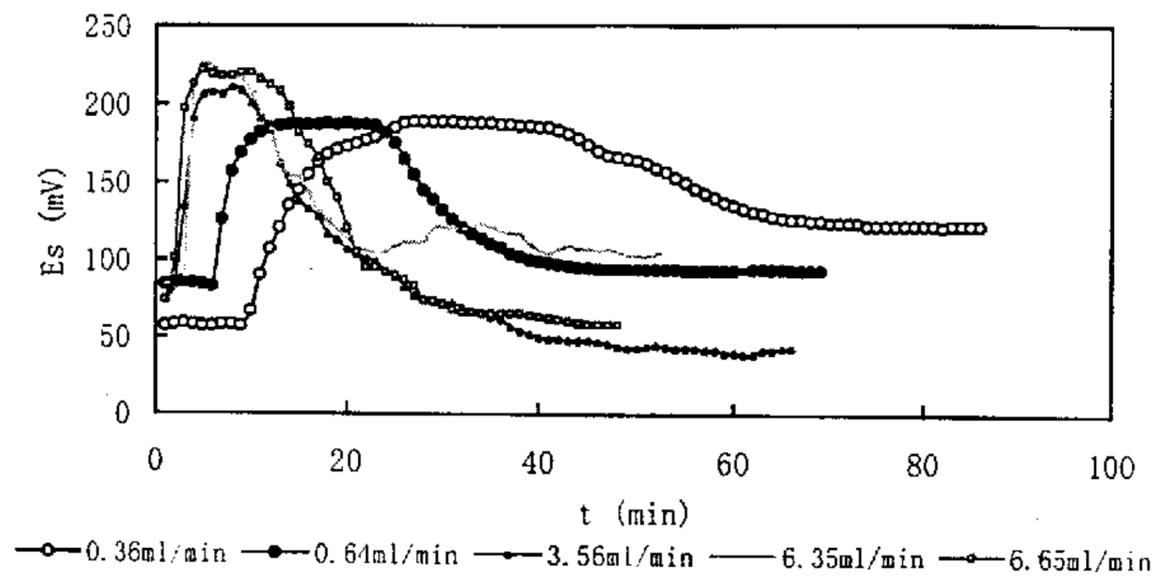


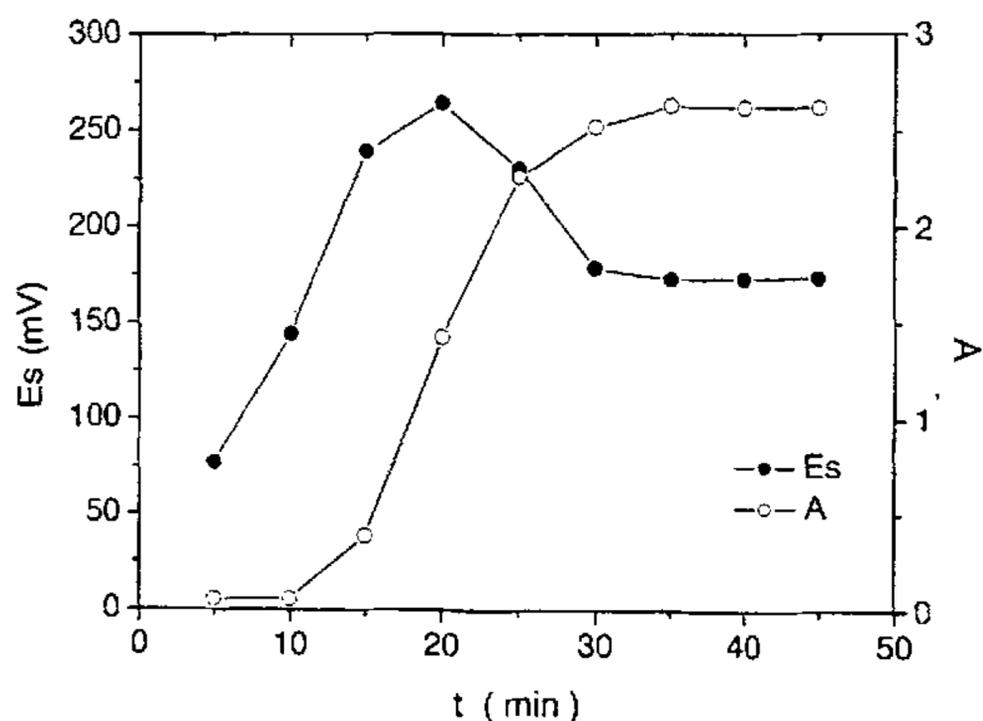
图 3.12 不同流速下流动电位与时间的关系曲线

Fig. 3.12 Correlation curve of streaming potential to time in different flow rate

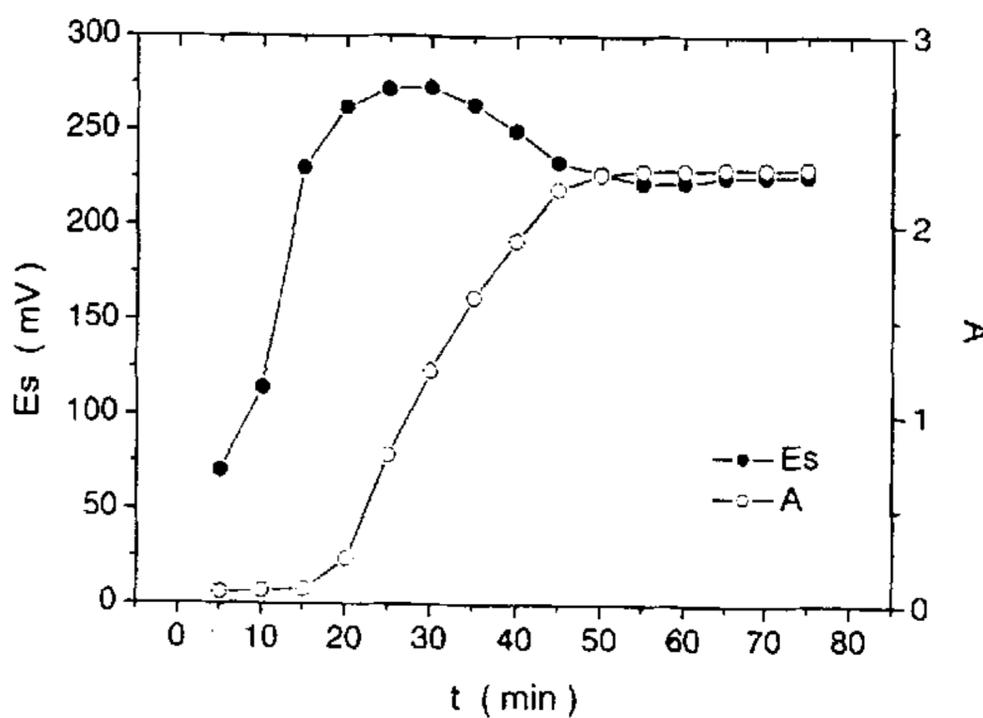
从图 3.12 可知, 在流速较低(0.36ml/min, 0.64ml/min)的情况下, 流动电位值( $E_s$ )变化缓慢, 曲线平滑。而流动相流速越快(3.56ml/min, 6.35ml/min, 6.65ml/min),  $E_s$  变化越快, 曲线变化也更加陡峭, 难于辨识。这一方面是由于流动相流速增大即为固定相(MIP 颗粒)两端的压差( $p$ )增大, 根据公式(1.1),  $p$  的增大势必带来更大的误差。另一方面, 由于作为固定相的 4-VP5 MIP 是由包埋法制备的体型 MIP, 其对 2,4-D 的再结合反应速度受制于 2,4-D 从流动中的扩散到固相表面的速度和 2,4-D 从固相表面扩散到固相内部的速度。所以只有当流动相流速较低时, 才有较充分时间让 2,4-D 完成扩散过程, 使 MIP 颗粒对 2,4-D 的吸附可接近平衡状态。

此外由于蠕动泵存在着一定程度的脉冲, 流速的增加使脉冲幅度加大, 酸度计读数显示不稳, 难以读数。所以速度的增加虽然使整个测试时间有较大程度的缩短, 但测试过程的不稳定性也随之增加, 因此较低的流动相流速对流动电位法实验测定有利, 本实验中确定流动相的最佳流速为 0.36ml/min。

## 3.2.2.2 流动电位测试的响应机理



(A)



(B)

图 3.13 流动电位及流动相吸光度与时间的关系曲线

Fig.3.13 Correlation curve of streaming potential and absorbency of the fluid to time

在实验中发现,  $E_s-t$  响应曲线遵循一定的模式, 如不同流速下流动电位与时间的关系曲线如图 3.12 所示, 一开始随着时间  $t$  的增加,  $E_s$  逐渐上升, 上升到一定程度后  $E_s$  开始下降, 降至某一程度后趋于稳定。为了解释该奇特的规律, 以甲醇为空白参比, 在工作波长 229nm 下, 采用紫外吸收光谱法考察了整个流动电位测试过程中流动相中 2,4-D 浓度的变化, 绘制紫外吸光度  $A-t$  的  $(A-t)$  曲线, 发现吸光度

(A) 即流动相中模板分子的浓度随着时间的增加不断上升, 升至某一程度后趋于稳定。将  $E_s-t$  响应曲线和  $A-t$  曲线加以比较, 详见图 3.13。图 3.13(A)、(B) 分别为以  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  的 2,4-D 甲醇溶液为流动相且以 4-VP5 MIP 为固定相测试所得的流动电位值-时间 ( $E_s-t$ ) 响应曲线及相应的吸光度-时间 ( $A-t$ ) 曲线和以  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  2,4-D 甲醇溶液为流动相且以 4-VP5 MIP 为固定相测试所得的  $E_s-t$  响应曲线及相应的  $A-t$  曲线。从图 3.13 发现  $E_s$  与  $A$  几乎是同时趋于稳定的。

根据流动电位公式(1.1), 在测试速度保持在  $0.36 \text{ ml/min}$  不变的情况下, 压力  $p$  为定值, 忽略介电常数  $\varepsilon$  和  $\varepsilon_0$  的变化, 假设局部介电常数  $D_0$  为常数, 设  $D = D_0 \varepsilon \varepsilon_0$ ,  $D$  也为常数, 于是公式(1.1)简化为:

$$E_s = \frac{D\zeta}{\eta k}; \quad (D \text{ 为常数}) \quad (3.18)$$

由式(3.18)可以看出, 的值受到三个变量(流动相粘度  $\eta$ , 流动相电导率  $k$  和 MIP 颗粒表面的  $\zeta$  电位值)的影响, 正是这三个值的变化的叠加导致  $E_s$  的变化。

① 在测试的前期阶段, 一定浓度的 2,4-D 甲醇溶液通入装有 2,4-D MIP 的流通池后, 流动电位  $E_s$  值迅速上升, 而当时流动相中 2,4-D 的紫外检测吸光度  $A$  却接近于零, 可见当时流通池内液相中的 2,4-D 基本上完全被 MIP 吸附, 溶液接近纯甲醇溶剂,  $k$  和  $\eta$  与纯溶剂相比都几乎没有变化, 而 MIP 对流动相中的 2,4-D 的吸附, 使得 MIP 颗粒的  $\zeta$  电位上升,  $E_s$  逐渐增加。

② 等到 MIP 对 2,4-D 的吸附增至某一程度后, MIP 对流动相中的 2,4-D 的吸附能力减弱, 使得  $\zeta$  电位的增幅变小, 同时, 如图 3.13 所示, 流动相中 2,4-D 浓度逐渐增加, 使得流动相的  $k$  和  $\eta$  都增大,  $E_s$  增加的趋势渐缓, 当  $k$  和  $\eta$  的增幅大于  $\zeta$  电位的增幅时,  $E_s$  开始下降, 形成了流动电位峰。

③ 最后,  $A$  达到一定值, 即该时刻流动相中的 2,4-D 浓度成定值, 与进样浓度一致, 说明 2,4-D 已不能被 MIP 吸附, 即 MIP 对 2,4-D 的吸附已达到饱和, 不能再吸附流动相中的 2,4-D,  $\zeta$  电位也趋于极值, 并且由于流动相浓度没有变化,  $k$  和  $\eta$  不变, 使得  $E_s$  与  $A$  同时趋于极值。

综上所述, 固定相 4-VP5 MIP 对 2,4-D 的吸附导致了流动电位  $E_s$  响应的特殊模式, 如果能考察流动电位测试过程中 2,4-D 在 4-VP5 MIP 表面吸附的变化情况, 就

可以确定流动电位的响应机理。而  $\zeta$  电势反映的正是固体表面与带电粒子之间的相互作用，如果能绘制  $\zeta$  电势对  $t$  的变化曲线，即可了解 2,4-D 在 4-VP5 MIP 表面吸附的变化情况。

在流速不变的情况下， $D$  为常数，所以  $D\zeta$  与  $\zeta$  成正比， $D\zeta$  值同样可反映 2,4-D 在 4-VP5 MIP 表面吸附的状况。

从式 (3.18) 可转化得到

$$D\zeta = \eta k \times Es \quad (3.19)$$

由式 (3.19) 发现，如果能通过实验测得某一时刻的  $E_s$  以及流动相的  $\eta$  和  $k$  的值，就可计算得到该时刻  $D\zeta$  的值。而溶液的  $\eta$  和  $k$  是由溶液的浓度  $C$  决定的，通过紫外光谱分析，可得该时刻流动相的吸光度  $A$ ，根据式 (3.16)，便可得到该时刻流动相的浓度  $C$ ，如果能找到 2,4-D 甲醇溶液浓度  $C$  与  $k$ ， $\eta$  的关系式，就可以得到该时刻流动相的  $k$ ， $\eta$  值。便可计算得到该时刻  $D\zeta$  的值。

(1) 25°C 时，以浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$ 、 $5.0 \times 10^{-5}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$ 、 $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $5.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-1}$  mol/L 的 2,4-D 甲醇溶液为系列标准，用乌式粘度计测量各浓度的 2,4-D 甲醇溶液的粘度，数据整理得表 3.5。以粘度  $\eta$  为纵坐标，浓度的负对数 ( $-\log C$ ) 为横坐标，绘制 2,4-D 甲醇溶液的粘度  $\eta$  对 ( $-\log C$ ) 的校正曲线，结果如图 3.14 所示。

表 3.5 不同浓度的 2,4-D 甲醇溶液的粘度

Table 3.5 The viscosity of 2,4-D methanol solution in different concentration

浓度/(mol/L)	$1.0 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-1}$
粘度/( $\text{cp}^{-1}$ )	0.6153	0.6149	0.6152	0.6141	0.6178	0.6216	0.6527

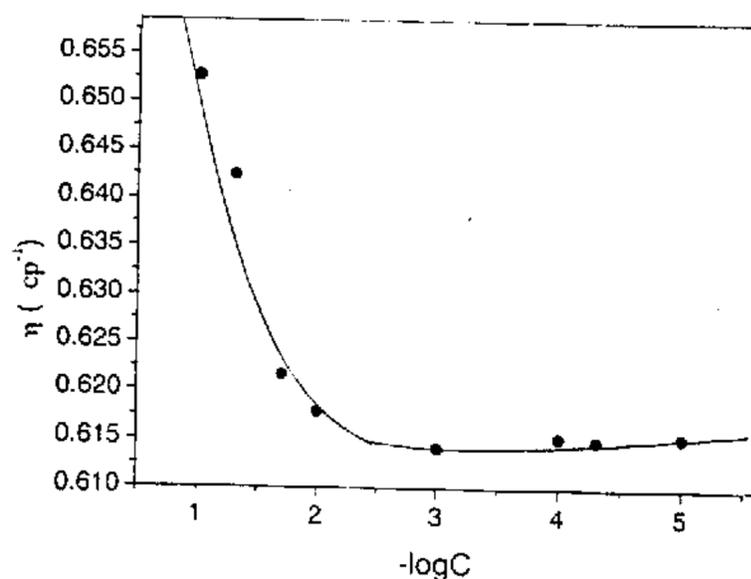


图 3.14 2,4-D 甲醇溶液的粘度  $\eta$  对 ( $-\log C$ ) 的校正曲线

Fig 3.14 The calibration curve of  $\eta$  ( $-\log C$ ) of 2,4-D methanol solution

根据图 3.14 中曲线形状, 通过五阶多项式回归, 拟合得到 25°C 时  $\eta$  与  $(-\log C)$  的关系式(3.20)。

$$\eta = 0.76 + 0.16 \log C + 0.06(-\log C)^2 - 0.01(-\log C)^3 + 6.33 \times 10^{-4}(-\log C)^4 \quad (3.20)$$

线性相关系数为 0.9809。

(2)25°C 时, 以浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$ 、 $5.0 \times 10^{-5}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$ 、 $5.0 \times 10^{-4}$ 、 $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $5.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $5.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-1}$  mol/L 的 2,4-D 甲醇溶液为系列标准, 用数字电导仪测量各浓度下的 2,4-D 甲醇溶液的电导率  $k$ , 详见表 3.6。

表 3.6 不同浓度的 2,4-D 甲醇溶液的电导率

Table 3.6 The electrical conductivity of 2,4-D methanol solution in different concentration					
浓度/(mol/L)	$1.0 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$
电导率/ $(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	2.03	2.13	2.31	2.98	3.16
浓度/(mol/L)	$5.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-1}$	
电导率/ $(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	5.59	9.09	23.8	37	

以电导率  $k$  为纵坐标, 浓度的负对数  $(-\log C)$  为横坐标, 绘制 2,4-D 甲醇溶液的电导率  $k$  对  $(-\log C)$  的校正曲线, 如图 3.15 所示。

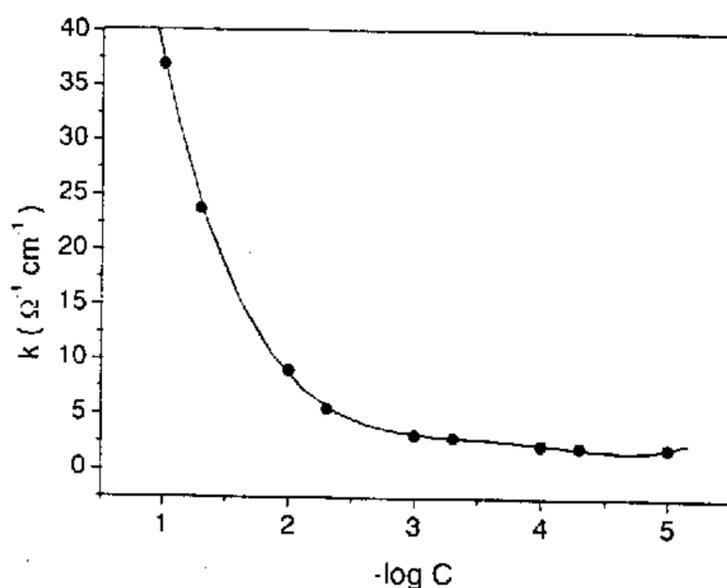


图 3.15 2,4-D 甲醇溶液的电导率  $k$  对  $(-\log C)$  的校正曲线

Fig 3.15 The calibration curve of  $k(-\log C)$  of 2,4-D methanol solution

根据图 3.15 中曲线形状, 通过五阶多项式回归, 拟合得到 25°C 时  $k$  与  $(-\log C)$  的关系式(3.21)。

$$k = 120.53 + 126.10 \log C + 50.82(-\log C)^2 - 9.08(-\log C)^3 + 0.60(-\log C)^4 \quad (3.21)$$

线性相关系数为 0.9996。

从流动电位实验可得的数据( $E_s$ ,  $A$ )出发, 通过式(3.17), 可得到相应时间段内流动相的浓度  $C$ , 再根据  $k$ 、 $\eta$  与 2,4-D 甲醇溶液浓度  $C$  的关系式(3.20)、(3.21)得到该时间段内流动相的  $k$  和  $\eta$  值, 最后根据式(3.19)即可得到  $D \zeta$  值, 具体数据见表 3.7、3.8。

表 3.7 流动电位数据表 ( $1.0 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ )Table 3.7 Data of streaming potential measurement ( $1.0 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ )

$t$ (min)	$E_s$ (mV)	$C$ (mol/L)	$\eta$ (cp)	$k$ ( $\text{O}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$D \zeta$
5	77.0	0.002	0.60	3.89	180.6
10	144.4	0.002	0.60	3.87	336.5
15	239.4	0.015	0.61	11.16	1640.5
20	264.4	0.030	0.62	17.60	2901.7
25	230.2	0.058	0.64	26.60	3893.8
30	178.8	0.090	0.65	34.81	4032.5
35	173.0	0.102	0.65	37.18	4187.9
40	173.4	0.102	0.65	37.09	4187.6
45	174.0	0.102	0.65	37.09	4202.1

表 3.8 流动电位数据表 ( $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ )Table 3.8 Data of streaming potential measurement ( $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ )

$t$ (min)	$E_s$ (mV)	$C$ (mol/L)	$\eta$ (cp)	$k$ ( $\text{O}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$D \zeta$
5	70.7	$2.1 \times 10^{-4}$	0.601	2.32	98.7
10	114.0	$3.0 \times 10^{-4}$	0.601	2.39	163.1
15	230.0	$3.0 \times 10^{-4}$	0.601	2.45	338.5
20	262.2	$1.0 \times 10^{-3}$	0.601	3.01	475.0
25	272.2	$3.0 \times 10^{-3}$	0.603	4.39	721.2
30	272.6	$5.0 \times 10^{-3}$	0.605	5.51	908.5
35	263.4	$6.0 \times 10^{-3}$	0.607	6.44	1028.8
40	249.6	$7.0 \times 10^{-3}$	0.608	7.12	1080.5
45	233.2	$8.0 \times 10^{-3}$	0.609	7.73	1096.8
50	227.6	$9.0 \times 10^{-3}$	0.609	7.90	1095.3
55	222.6	$9.0 \times 10^{-3}$	0.609	7.95	1077.3
60	222.6	$9.0 \times 10^{-3}$	0.609	7.95	1077.3
65	225.9	$1.0 \times 10^{-2}$	0.609	7.97	1096.3
70	226.4	$1.0 \times 10^{-2}$	0.609	7.97	1098.8
75	226.4	$1.0 \times 10^{-2}$	0.609	7.97	1098.8

以  $D \zeta$  为纵坐标, 时间  $t$  为横坐标, 绘制测试过程中  $D \zeta$  随时间  $t$  的变化曲线—( $D \zeta-t$ )曲线, 并与  $E_s$  随时间  $t$  的变化曲线—( $E_s-t$ )曲线相比较。详见图 3.16、3.17。

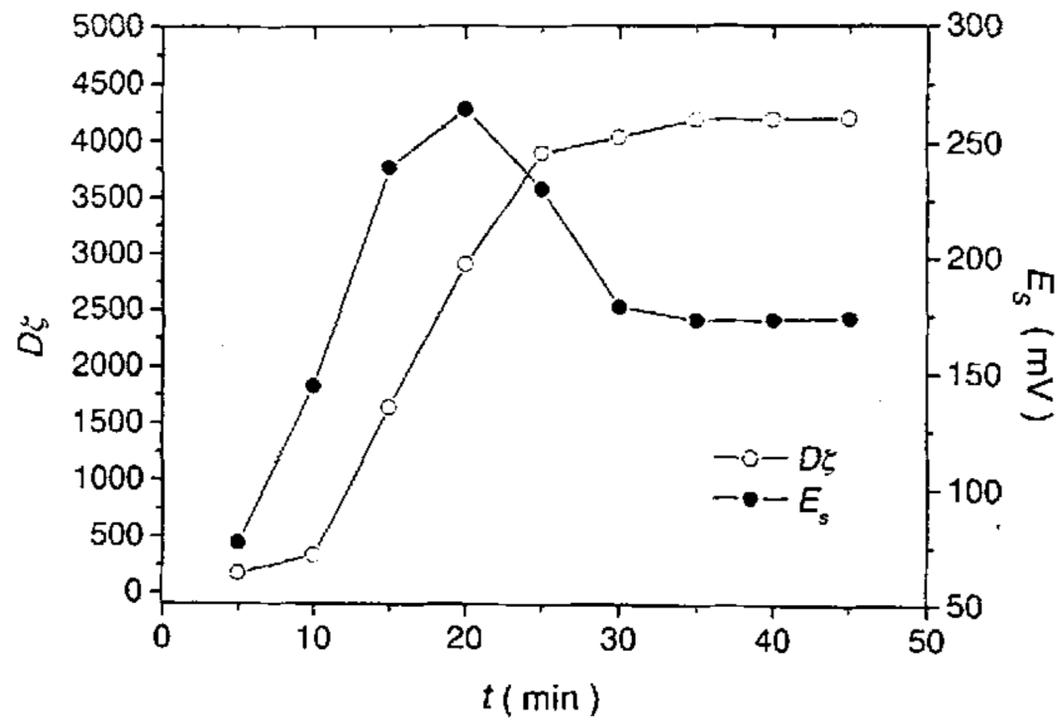


图 3.16  $D\zeta-t$  和  $E_s-t$  的关系曲线 ( $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ )  
 Fig 3.16 Correlation curves of  $D\zeta-t$  and  $E_s-t$  ( $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ )

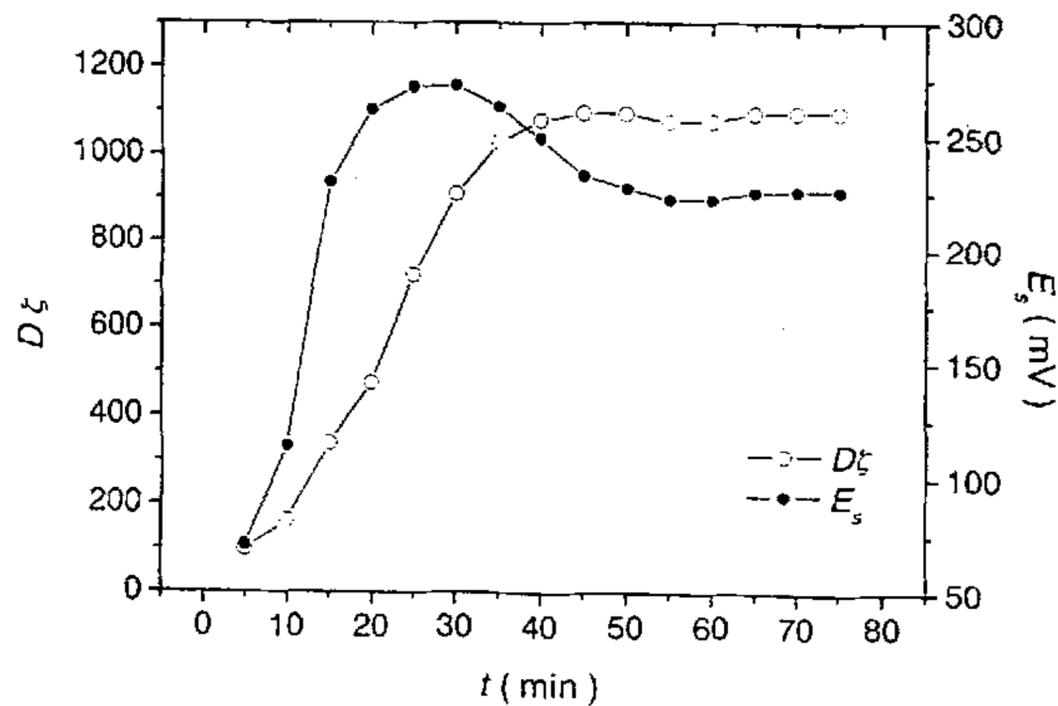


图 3.17  $D\zeta-t$  和  $E_s-t$  的关系曲线 ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ )  
 Fig 3.17 Correlation curves of  $D\zeta-t$  and  $E_s-t$  ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ )

如图 3.16, 3.17 所示,  $D\zeta$  值在整个测试过程前期一直增大, 中期增幅渐缓, 最后趋于极值, 并且  $D\zeta$  值变化稳定的时间与流动电位  $E_s$  变化稳定的时间一致, 由于  $D$  为常数, 即  $\zeta$  变化稳定的时间与流动电位  $E_s$  变化稳定的时间一致。

可见,  $\zeta$  电位在测试过程中由于 MIP 吸附 2,4-D 而不断升高, 直至吸附平衡趋

于极值,同时由于 MIP 对 2,4-D 的特异吸附,使得测试中流动相的  $\eta$  和  $k$  在不断变化,其变化导致测量值  $E_s$  出现波峰,当吸附达到平衡后,三变量( $\zeta$  电位,  $\eta$ ,  $k$ )都趋于极值,达到稳定,由于流速不变,所以压力  $p$  也为定值,  $E_s$  稳定。

由此我们发现在 MIP 结合流动电位法测试所得的  $E_s-t$  图谱中,有两个变量很值得注意,它们分别是出峰时间( $t_p$ )和稳定时间( $t_s$ ),这两个特征时间分别表示特定浓度流动相测试中作为固定相的 MIP 对模板分子的吸附作用减弱和达到饱和的时间。如果流动相浓度固定,则  $t_p$  和  $t_s$  可以用于表征作为固定相的 MIP 对模板分子的结合能,如果作为固定相的 MIP 固定,则可用于检测流动相中模板分子的浓度。

综上所述,虽然数理推算中存在许多制约因素,并作了许多简化;但是凭借各变量数据的变化趋势已可证明响应机理推测的正确,并且确定了测试中的关键数据  $t_p$  和  $t_s$ ,该测试方法作为一种定量方法可应用于 MIP 性能测试和样品中模板分子的浓度测定。

### 3.2.2.3 用流动电位法探讨 2,4-D MIP 的结合性

#### (1) 相同浓度的 2,4-D 甲醇溶液中 MIP 的结合性

分别以等量(1.5g)的 4-VP5 MIP, MAA5 MIP, MIP1, MIP2 为固定相,考察它们在同一浓度流动相( $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 2,4-D 甲醇溶液)中的流动电位响应,绘制  $E_s-t$  曲线,并从曲线上得  $t_p$  和  $t_s$ ,数据整理得表 3.9。

表 3.9 不同 MIP 的  $t_p$  和  $t_s$   
Table 3.9  $t_p$  and  $t_s$  of different MIP

MIP	$t_p$ (min)	$t_s$ (min)
4-VP5	32	74
MAA5	14	27
MIP1	30	64
MIP2	26	53

由表 3.9 可知,  $t_s \text{ MAA5} < t_s \text{ MIP2} < t_s \text{ MIP1} < t_s \text{ 4-VP5}$ ,  $t_p \text{ MAA5} < t_p \text{ MIP2} < t_p \text{ MIP1} < t_p \text{ 4-VP5}$ , 而如 3.2.2.2 中所论证的响应机理,特征时间  $t_p$  和  $t_s$  的大小与 MIP 对模板分子的结合能力大小成正比例关系,所以 4-VP5 MIP, MAA5 MIP, MIP1, MIP2 对模板分子的结合能力大小为:

$$\text{MAA5} < \text{MIP2} < \text{MIP1} < \text{4-VP5}$$

该结果与用柱色谱法考察 MIP 的结合性所得到的结论完全一致。

## (2) 测试液中 2,4-D 的浓度对 MIP 结合性能的影响

以 1.5g 4-VP5 MIP 为固定相, 分别以  $1.0 \times 10^{-4}$ 、 $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-1}$  mol/L 2,4-D 甲醇溶液为流动相考察其流动电位响应, 绘制  $E_s-t$  曲线, 从曲线得到最后稳定时的  $E_{s(\infty)}$ 。

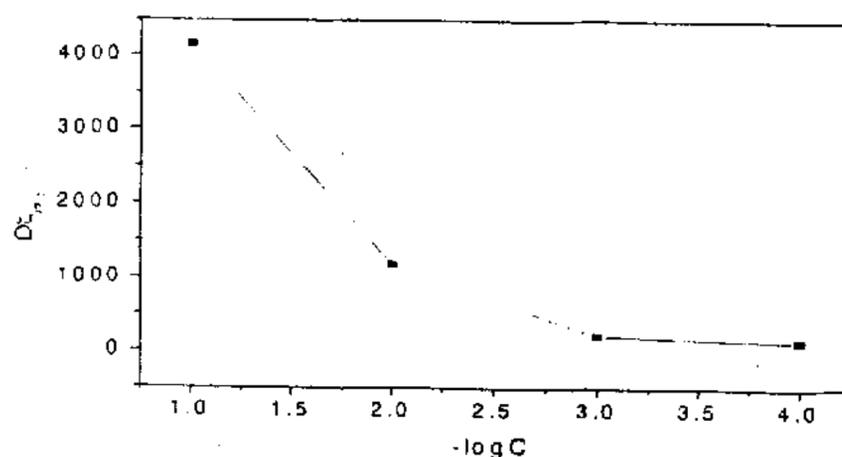
根据流动电位响应机理, 当  $E_s$  读数稳定时, MIP 对模板分子的吸附达到平衡吸附, 此时的  $\zeta$  电位也达到极值, 且流动相浓度  $C$  即为测试液浓度。根据公式(3.19)、(3.20)、(3.21), 从实验测得的  $E_{s(\infty)}$  和已知的  $C$  计算得出  $\eta$ 、 $k$  和  $D\zeta_{(\infty)}$  的值, 整理得表 3.10。

表 3.10 不同浓度流动相的流动电位测试数据表

Table 3.10 Data of streaming potential measurement with different liquid phase

$C$ (mol/L)	$E_{s(\infty)}$ (mV)	$\eta$ (cp)	$k$ ( $O^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$D\zeta_{(\infty)}$
$1.0 \times 10^{-1}$	174	0.65	36.77	4161
$1.0 \times 10^{-2}$	226	0.61	8.57	1176
$1.0 \times 10^{-3}$	122	0.59	3.05	217.7
$1.0 \times 10^{-4}$	154	0.55	1.73	146.8

以  $D\zeta_{(\infty)}$  为纵坐标,  $(-\log C)$  为横坐标, 做  $D\zeta_{(\infty)}$  对  $(-\log C)$  的关系曲线, 结果如图 3.18 所示。

图 3.18  $D\zeta_{(\infty)}$  随流动相浓度的变化Fig. 3.18 The curve of  $D\zeta_{(\infty)}$  vs.  $-\log C$ 

在流速不变的情况下,  $D$  为常数, 则  $D\zeta_{(\infty)}$  值的增大就表示  $\zeta_{(\infty)}$  值的增大, 而  $\zeta_{(\infty)}$  值直接反映 MIP 颗粒表面对模板分子的吸附达到平衡时情况; 所以  $D\zeta_{(\infty)}$  值的增大即表示 MIP 对模板分子的平衡吸附量的增大。

如图 3.18 所示,  $D\zeta_{(\infty)}$  与  $-\log C$  呈反比例函数关系, 且流动相浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 和  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 计算得到的两个  $D\zeta_{(\infty)}$  值十分相近。可见, 随着流动相中模板分子浓度的增大, MIP 对于模板分子的平衡吸附量会增大。然而, 当流动

相中的模板分子浓度较小时, 计算得到的  $D\zeta_{(2)}$  值相近, 说明此时 MIP 的吸附量也相差不多, 可见 4-VP5 MIP 对 2,4-D 的结合性受流动相中 2,4-D 的浓度影响较大。

### 3.2.2.4 用流动电位法探讨 2,4-D MIP 的选择性

实验以 1.5g 4-VP5 MIP 为固定相, 分别以  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的 2,4-D 甲醇溶液、POAc 甲醇溶液及 CPOAc 甲醇溶液作为流动相, 考察其流动电位响应, 以各自测得的  $E_s$  为纵坐标, 时间  $t$  为横坐标, 绘制  $E_s-t$  曲线, 结果如图 3.19 所示。由图 3.19 可见, 只有当以  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 2,4-D 甲醇溶液为流动相时,  $E_s$  呈现良好的响应。

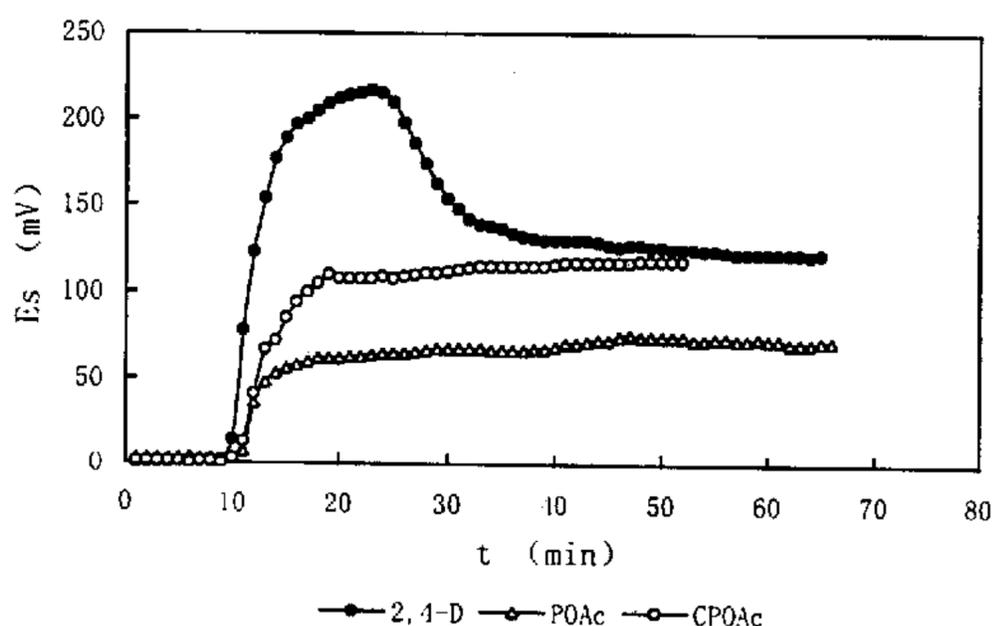


图 3.19 MIP 选择性曲线

Fig 3.19 Curve of MIP selectivity

从图 3.19 可看出, 2,4-D 甲醇溶液的  $E_s-t$  曲线有明显的吸附峰及吸附达到饱和的过程, 可从曲线上找到  $t_p$  和  $t_s$  值。相反, POAc 及 CPOAc 溶液在测试过程中虽也有一定的电位响应, 但  $E_s-t$  响应曲线上并未出现吸附峰, 且并未反映出吸附达到饱和的过程, 也无法测得  $t_p$  和  $t_s$  值, 说明其  $E_s$  响应并不是因为 MIP 对 POAc 或 CPOAc 分子的吸附引起的, 可能仅是由于溶液  $\eta$  及  $k$  的变化所造成的。可见, 以 2,4-D MIP 为固定相的流动电位测试对含有 2,4-D 的试液显示出的特殊响应, 说明 2,4-D MIP 对 2,4-D 具有良好的选择性。

以 1.5g 4-VP5 MIP 为固定相, 分别以  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的 2,4-D 甲醇溶液和浓度均为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的 2,4-D 和 POAc 的混合甲醇溶液为流动相, 进行流动电位测试, 以各自测得的  $E_s$  为纵坐标, 时间  $t$  为横坐标, 绘制  $E_s-t$  曲线, 并进行比较。结果见图 3.20。

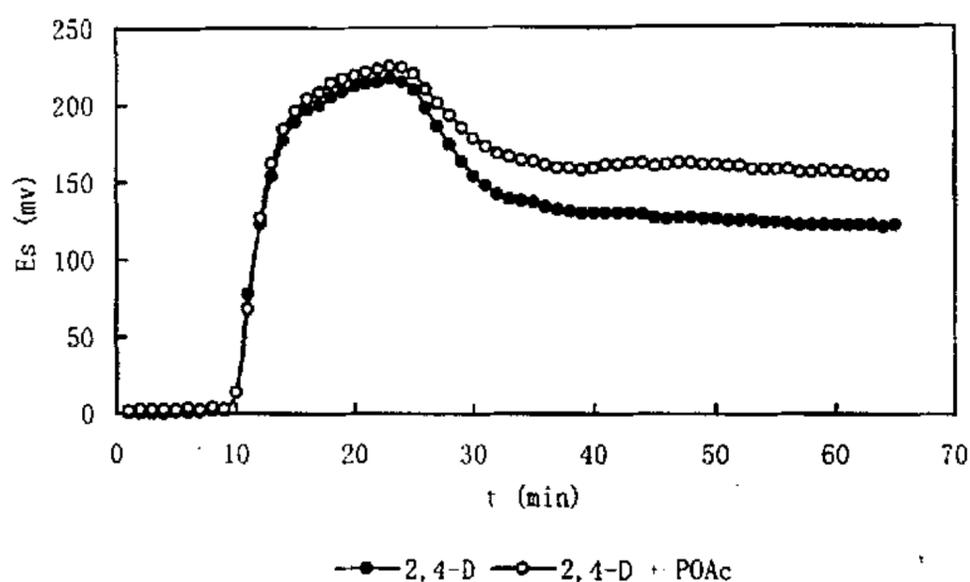


图 3.20 混合溶液的流动电位测定曲线

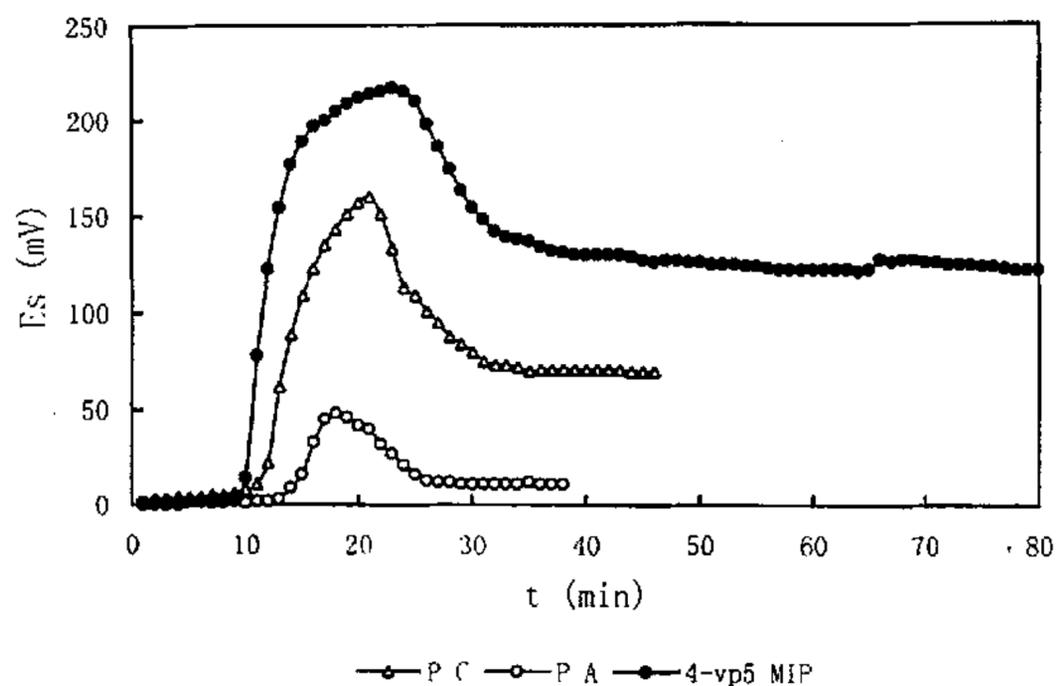
Fig 3.20 Streaming potential curve of mix

从图 3.20 中可看出, 两条  $E_s-t$  曲线十分相似,  $t_p$  和  $t_s$  值也相近。这说明不仅 2,4-D MIP 对 2,4-D 具有良好的选择性, 而且使用流动电位测试法时, 流动相中的 POAc 甲醇溶液并未发生干扰测试的现象, 可见在 2,4-D 与 POAc 对 MIP 的竞争吸附中, 2,4-D 处于明显优势。

此外, 值得注意的是, 2,4-D MIP 对 2,4-D 具有良好的选择性使得与 MIP 结合的流动电位法测试中对测试液的纯度要求可以适当降低, 样品的前处理步骤可适当简化; 并且, 这点是高灵敏度而广泛应用的紫外光谱分析所不能比拟的优势, 对于环境中 2,4-D 的测量来说, 这也是非常值得关注的。

### 3.2.2.5 MIP 与空白聚合物的比较

以  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的 2,4-D 甲醇溶液为流动相, 分别以 1.5g PA、PC 和 4-VP5 MIP 为固定相, 考察其流动电位响应。以各自测得的  $E_s$  为纵坐标, 时间  $t$  为横坐标, 绘制  $E_s-t$  曲线, 并进行比较。结果见图 3.21。

图 3.21 MIP 与空白聚合物的  $E_s-t$  曲线Fig.3.21 The curve of  $E_s$  vs.  $t$  for MIP and blank polymer

从图 3.21 可知, 空白参比聚合物(P A 和 P C)对 2,4-D 的吸附量小于 4-VP5 MIP 的吸附量; 而在制备过程中加了功能单体 4-VP 却未加模板分子的空白参比 P A 对 2,4-D 的吸附量又小于在制备过程中未加功能单体 4-VP 却加了模板分子的 P C。

这说明 P C 中虽未加入 4-VP, 但由于其在制备过程中加入 2,4-D, 因此经过洗脱步骤后仍含有一定的与 2,4-D 空间构型匹配的空穴, 加上多孔微小颗粒本身具有的吸附性, 对流动相中的 2,4-D 有一定的吸附。但是由于未加入 4-VP, 其形成的空穴并不是具有功能基团的识别位, 因此其对 2,4-D 的吸附保留能力比加入功能单体的 4-VP5 MIP 弱, 吸附量也就相应减少。

此外, 制备时加入了功能单体但是缺少模板分子的 P A 的吸附量明显少于同为空白参比聚合物的 P C, 这说明在没有加入模板分子, 使其与功能单体发生反应时, 功能单体仅仅作为一个共聚物质存在于聚合物中, 而且可能大部分功能基团被包埋于聚合物体内, 并不能在与模板分子的再结合反应中起到作用, 因此得出以下结论: ① 分子记印反应成功的提高了聚合物对模板分子的特殊结合性; ② 在包埋法制备的聚合物中, 空穴比功能基团在 MIP 对模板分子的再结合反应中可能起到更重要的作用。

### 3.2.3 MIP 与流动电位法结合测试模板分子的浓度

根据与 MIP 结合的流动电位法的响应机理, 测试液中的模板分子的浓度增高, 作为固定相的 MIP 吸附模板分子达到平衡程度的速度加快, 测试时间就相应缩短,

$t_p$  和  $t_s$  越早出现。如果  $t_p$  和  $t_s$  能与试液中模板分子的浓度  $C$  建立某种线性规律，就可以通过运用流动电位法测试未知试样的  $t_p$  和  $t_s$  来得到该试样中模板分子的浓度。

本实验中，配制了浓度分别为  $1.0 \times 10^{-4}$ 、 $5.0 \times 10^{-4}$ 、 $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $5.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $5.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-1}$  mol/L 的 2,4-D 甲醇溶液为系列标准溶液，并以 1.5g 4-VP5 MIP 为固定相，分别以系列标准溶液为流动相，考察其流动电位响应，记录流动电位  $E_s$  随测试时间  $t$  的变化，以  $E_s$  为纵坐标， $t$  为横坐标绘制  $E_s-t$  曲线，并在曲线上找出出峰时间  $t_p$  及稳定时间  $t_s$ 。数据整理得表 3.11。

表 3.11 不同浓度试液的  $t_p$  和  $t_s$

Table 3.11  $t_p$  and  $t_s$  of samples with different concentration

$C$ (mol/L)	$t_p$ (min)	$t_s$ (min)
$1.0 \times 10^{-1}$	15	34
$5.0 \times 10^{-1}$	18	41
$1.0 \times 10^{-2}$	23	55
$5.0 \times 10^{-3}$	26	61
$1.0 \times 10^{-3}$	32	74
$5.0 \times 10^{-4}$	34	85
$1.0 \times 10^{-4}$	40	91

从表 3.11 中发现，以不同浓度的 2,4-D 甲醇溶液为流动相进行流动电位测试时，所得到的  $t_p$  和  $t_s$  值不同，且随着溶液中 2,4-D 浓度的降低， $t_p$  和  $t_s$  值变大。以  $t_p$  和  $t_s$  值为纵坐标，相应的 2,4-D 甲醇溶液的浓度的负对数 ( $-\log C$ ) 为横坐标，做  $t_p-(-\log C)$  曲线和  $t_s-(-\log C)$  曲线，详见图 3.22。

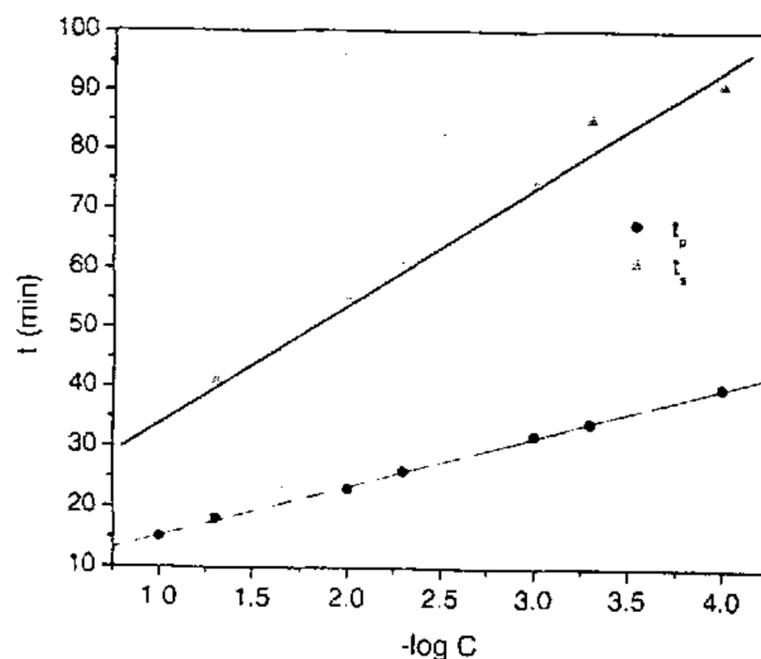


图 3.22  $t_p-(-\log C)$  和  $t_s-(-\log C)$  关系曲线

Fig.3.22 Correlation curve of  $t_p-(-\log C)$  and  $t_s-(-\log C)$

由图 3.22 发现， $t_p$  与  $-\log C$ ， $t_s$  与  $-\log C$  均存在良好的线性关系，线性回归分别得

到  $t_p$  与  $-\log C$  的关系式(3.22)和  $t_s$  与  $-\log C$  的关系式(3.23):

$$t_p = 6.87 + 8.28 \times (-\log C) \quad (3.22)$$

$$t_s = 15.37 + 19.72 \times (-\log C) \quad (3.23)$$

式(3.22)和式(3.23)的相关系数分别为 0.9995 和 0.9941。

在以未知浓度的 2,4-D 甲醇溶液为流动相, 其他实验条件与绘制校正曲线时相同(以 1.5g 4-VP5 MIP 为固定相, 流动相流速为 0.36ml/min, 相同的铂电极和流通池装置)的情况下进行流动电位测试, 得到该试样的  $t_p$  和  $t_s$  值, 即可根据式(3.22)和(3.23)计算得到该试样中 2,4-D 的浓度。

由此, 可将 2,4-D MIP 与流动电位法相结合用于对甲醇溶液中 2,4-D 浓度的定量分析(实验中检测浓度范围为  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ )。此法与传统的紫外光谱检测相比有以下两大优点: (1)检测浓度范围大, 2,4-D 甲醇溶液在紫外工作波长下有很强的吸收, 其紫外测试若要得到良好的线性关系, 浓度必须控制在  $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$  之内, 如果试样的浓度较高, 则必须先进行稀释, 有时稀释倍数高达 1000 倍, 其间带来的误差无可避免。而 MIP 与流动电位法相结合来测试甲醇溶液中 2,4-D 浓度时, 其浓度范围为  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ , 与紫外相比宽广许多。(2)根据以流动电位法对 2,4-D MIP 的选择性测试结果, 我们发现若流动相中存在除模板分子之外的其他溶质, 在使用 2,4-D MIP 与流动电位法相结合的测试法时, 对结果并无较大影响, 所以, 使用 2,4-D MIP 与流动电位法相结合来检测 2,4-D 甲醇溶液的浓度时, 可简化试样的前处理步骤。

同样, MIP 与流动电位法相结合的方法也可用于对其它可作为模板分子的物质在有机试剂中浓度的检测。首先以目标物质作为模板分子制备相应的 MIP, 然后以该 MIP 为固定相, 配置系列已知目标物质浓度的标准溶液作为流动相, 在固定流速下测试各已知浓度的标准溶液的流动电位响应, 以  $E_s$  为纵坐标,  $t$  为横坐标绘制各浓度溶液的  $E_s-t$  曲线, 并在曲线上找出相应的出峰时间  $t_p$  及稳定时间  $t_s$ 。再以  $t_p$  和  $t_s$  值为纵坐标, 相应的标准溶液的浓度的负对数  $(-\log C)$  为横坐标, 做  $t_p-(-\log C)$  校正曲线和  $t_s-(-\log C)$  校正曲线, 通过线性拟合即可得到  $t_p-(-\log C)$  以及  $t_s-(-\log C)$  的关系式。最后以未知浓度的目标物质的有机溶液为流动相, 其他实验条件不变进行流动电位测试, 得到该试样的  $t_p$  和  $t_s$  值, 即可根据拟合关系式计算求得该试样中的目标物质浓度。

需注意的是, 使用 MIP 与流动电位法相结合的方法时必须保证以下几个条件:

- ① 整个实验过程必须使用同一套电极和流通池装置, ② 测试中必须保持流动相流速恒定, ③ 不可在水相中进行测试。

### 3.2.4 2,4-D MIP 对 2,4-D 的结合方式的探讨

实验使用静态平衡结合法, 测定了 4-VP5 MIP, MAA5 MIP, MIP1 各 50mg 在 25℃ 时对浓度范围在  $1.0 \times 10^{-3}$ — $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L 内的 2,4-D 甲醇溶液中的 2,4-D 的平衡吸附量, 所得的数据整理成表 3.12, 绘制吸附等温线 (25℃), 如图 3.23 所示。

表 3.12 2,4-D 在 MIP 上的平衡吸附数据表

Table 3.12 The equilibrium adsorption data of 2,4-D on MIP

MIP 编号	4-VP5 MIP			MAA5 MIP			MIP1		
	$C_s$ ( $10^{-3}$ mol/L)	$K$ (ml/g)	$Q$ ( $\mu$ mol)	$C_s$ ( $10^{-3}$ mol/L)	$K$ (ml/g)	$Q$ ( $\mu$ mol)	$C_s$ ( $10^{-3}$ mol/L)	$K$ (ml/g)	$Q$ ( $\mu$ mol)
1	0.63	59.24	1.73	1.23	24.69	0.99	0.65	52.91	1.73
1.5	0.98	52.44	2.49	1.19	23.76	1.44	1.04	43.95	2.29
2	1.37	46.41	3.13	1.14	22.85	1.86	1.46	37.17	2.71
2.5	1.76	42.37	3.72	1.09	21.71	2.23	1.89	32.0	3.03
3	2.16	38.89	4.20	1.03	20.58	2.56	2.32	29.09	3.38
3.5	2.58	35.66	4.60	0.97	19.45	2.85	2.76	26.81	3.70
4	3.01	32.8	4.94	0.93	18.55	3.13	3.20	25.08	4.01
4.5	3.46	30.06	5.20	0.88	17.68	3.38	3.38	24.41	4.12
5	3.92	27.55	5.40	0.84	16.82	3.6	3.56	23.60	4.2

表 3.12 中的  $Q$  是 50mgMIP 对 2,4-D 的结合总量;  $C_s$  表示吸附平衡时溶液中的模板分子平衡浓度 (mol/L);  $K$  为 2,4-D 在溶液和 MIP 间的分配系数, 可由式 (3.24) 计算:

$$K = C_p / C_s \quad (3.24)$$

其中  $C_p$  表示 MIP 结合模板分子的浓度 (mol/g)。

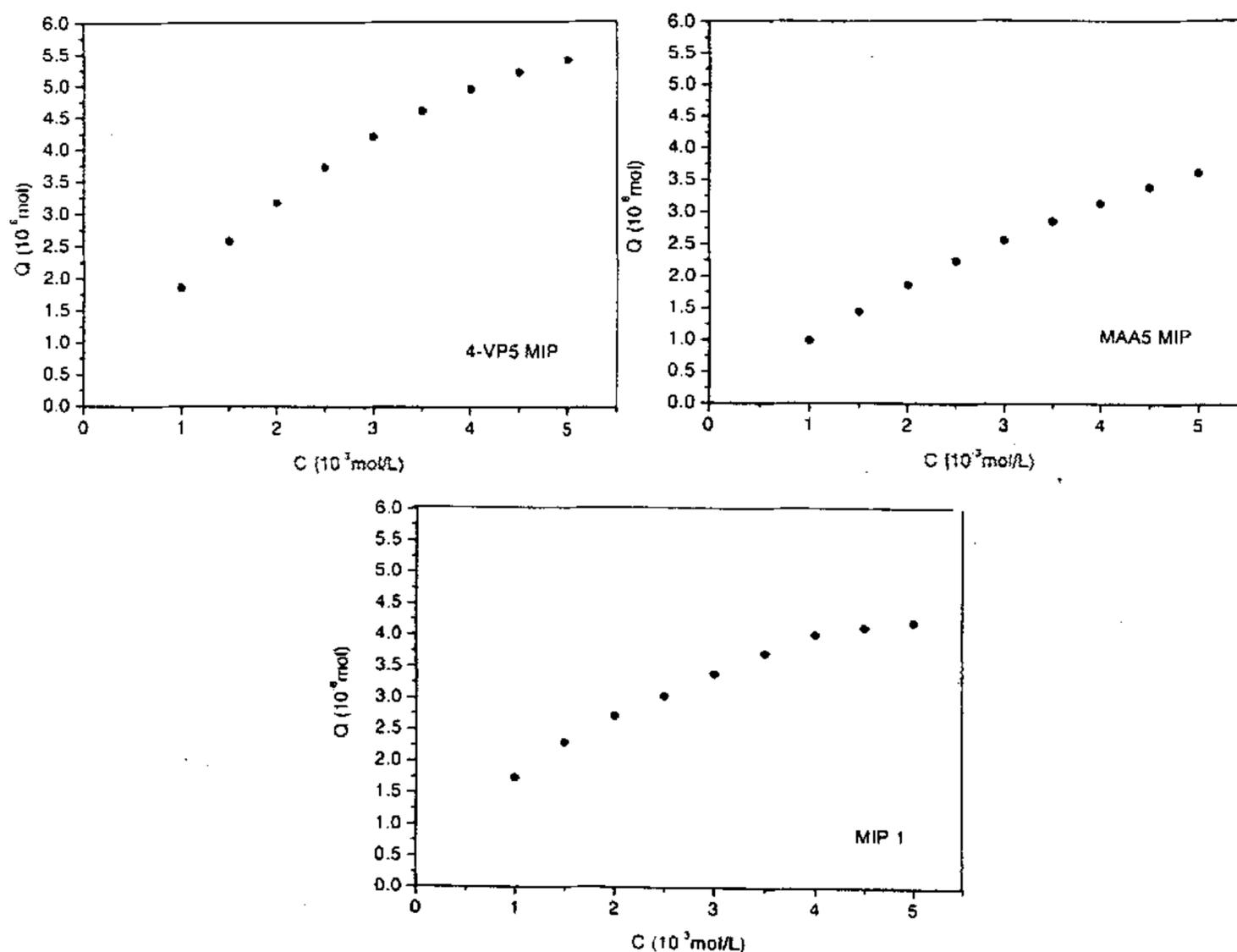


图 3.23 2,4-D 在不同功能单体制备的 2,4-D MIP 上的吸附等温线 (25°C)

Fig 3.23 The Adsorption isothermis of 2,4-D on 2,4-D MIPs prepared with different functional monomer

在 MIP 对模板分子的结合机理的研究当中,常常使用 Scatchard<sup>[30]</sup>模型描述 MIP 的结合方式。Scatchard 模型是生物化学中用于推断蛋白质结合部位数目和性质的方法,其方程为:

$$Q/C_s = (Q_{MAX} - Q)/K_d \quad (3.25)$$

式(3.25)中,  $K_d$  是结合位点的平衡离解常数,  $Q_{MAX}$  代表结合位点的最大结合量,  $C_s$  表示 2,4-D 在上清液中的平衡浓度。

以  $Q/C_s$  对  $Q$  作图则可得 Scatchard 曲线,按式(3.11),  $Q/C_s$  与  $Q$  为线性关系,所以该曲线通过拟合可得到线性方程,由该方程斜率和截距即可得到  $K_d$  和  $Q_{MAX}$  的值,以此来表征 MIP 的识别位对模板分子的结合性能,并考察 MIP 对模板分子的结合方式。

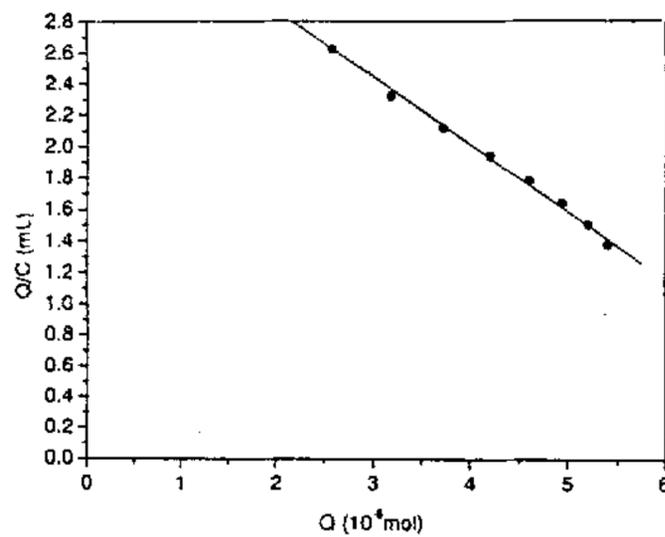


图 3.24 4-VP5 MIP 的 Scatchard 曲线  
Fig 3.24 Scatchard curve of 4-VP5 MIP

图 3.24 为 4-VP5 MIP 50mg 在 25℃ 时对浓度范围在  $1.0 \times 10^{-3}$ — $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L 内的 2,4-D 甲醇溶液中对 2,4-D 的平衡吸附 12h 后, 以其  $Q/C_s$  对  $Q$  作图得到的 4-VP5 MIP 的 Scatchard 分析曲线。从图 3.24 中可以看出, 曲线呈现良好的线性关系, 通过线性拟合可得到方程(3.26):

$$Q/C_s = 3.735 - 0.43Q \quad (3.26)$$

线性相关系数为 0.9983。由方程的斜率和截距可求得 4-VP5 MIP 的结合位点的平衡离解常数  $K_{d-4-VP5} = 2.33 \times 10^{-3}$  mol/L。可见 4-VP5 MIP 中只存在一类识别位, 其对吸附的 2,4-D 平衡离解常数为  $K_{d-4-VP5} = 2.33 \times 10^{-3}$  mol/L。

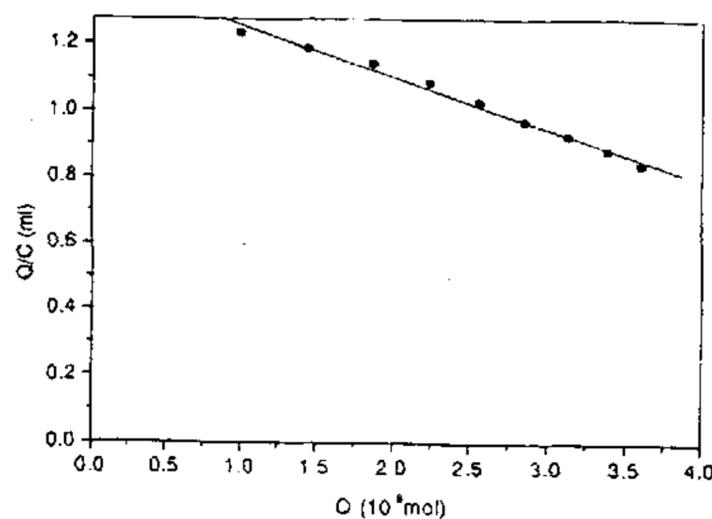


图 3.25 MAA5 MIP 的 Scatchard 曲线  
Fig 3.25 Scatchard curve of MAA5 MIP

图 3.25 为 MAA5 MIP 50mg 在 25℃ 时对浓度范围在  $1.0 \times 10^{-3}$ — $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L 内的 2,4-D 甲醇溶液中对 2,4-D 的平衡吸附 12h 后, 以其  $Q/C_s$  对  $Q$  做作图得到的

MAA5 MIP 的 Scatchard 分析曲线。从图 3.25 中可以看出, 曲线也呈现良好的线性关系, 通过线性拟合可得到方程(3.27):

$$Q/C_s = 1.4116 - 0.15Q \quad (3.27)$$

式(3.27)的线性相关系数为 0.9946。由方程的斜率和截距可求得 MAA5 MIP 的结合位点的平衡离解常数为  $K_{d-MAA5} = 6.485 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。可见 4-VP5 MIP 中也只存在一类识别位, 其对吸附的 2,4-D 平衡离解常数为  $K_{d-MAA5} = 6.485 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

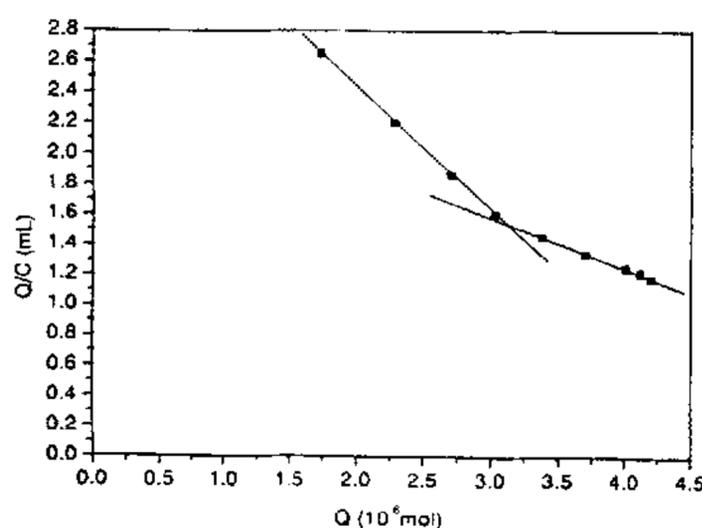


图 3.26 MIP1 的 Scatchard 曲线

Fig 3.26 Scatchard curve of MIP1

图 3.26 为 MIP1 50mg 在 25℃ 时对浓度范围在  $1.0 \times 10^{-3}$ — $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  内的 2,4-D 甲醇溶液中对 2,4-D 的平衡吸附 12h 后, 以其  $Q/C_s$  对  $Q$  作图得到的 MIP1 的 Scatchard 分析曲线。如图 3.26 所示, MIP1 的 Scatchard 曲线可分成两部分, 并各自呈良好的线性关系, 可见 MIP1 对 2,4-D 的作用不是完全等价的, 可以分为两种方式, 这说明 MIP1 中存在两种识别位。再加上 2,4-D 从分子结构上来说单功能基团的分子, 且使用单一功能单体合成的 4-VP5 MIP 和 MAA5 MIP 都只有一类识别位, 从而可知, MIP1 中存在两类识别位, 分别由两种功能单体(MAA 和 4-VP)生成的。

这证明由复合功能单体法制备的 MIP1 确实是通过两种功能单体的协同记印反应生成的。对 MIP1 的 Scatchard 分析曲线的两个线性部分分别进行线性拟合, 得到方程(3.28)和(3.29):

$$Q/C_s = 4.04 - 0.80Q \quad (3.28)$$

$$Q/C_s = 2.54 - 0.32Q \quad (3.29)$$

式(3.28)和(3.29)的线性相关系数分别为 1.000 和 0.9978。按方程(3.28)和(3.29), 分别求得 MIP1 的结合位点的平衡离解常数为  $K_{d1} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  和  $K_{d2} = 3.13 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

综上所述可知, 2,4-D 与功能单体的预聚合以及 2,4-D 与 2,4-D MIP 的再结合的结合方式都是单点结合; 此外, 复合功能单体法合成的 MIP 中确实存在两种含不同功能基团的识别位。

## 第四章 结 论

1. 经典的低温热引发聚合制备以 2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)为模板分子,以  $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)或 4-乙烯基吡啶(4-VP)为功能单体的 2,4-D 分子记印聚合物(2,4-D MIP)的最佳配比为:模板分子:功能单体为 1:4。以 MAA+4-VP 的复合功能单体制备 MIP 时只有当模板分子:MAA:4-VP 的配比为 1:4:8 或 1:8:4 时才能顺利生成具有较好刚度和韧性的聚合物。
2. 温度对 2,4-D MIP 的制备中的聚合步骤有较大影响,4-VP 比 MAA 较难发生聚合反应,以 MAA 为功能单体制备 2,4-D MIP 时的聚合反应温度为  $45^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ ,而以 4-VP 为功能单体制备 2,4-D MIP 时的聚合反应温度为  $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。而复合功能单体制备 2,4-D MIP 的聚合过程为多物质的混聚反应,其热力学条件需要更高,整个聚合过程的温度要保持在  $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 。
3. 通过分子记印反应生成的 2,4-D MIP 对模板分子 2,4-D 具有特定选择性以及很强的再结合能力,但其对 2,4-D 的结合能力根据制备时使用功能单体的不同而不同,本实验合成的一系列 2,4-D MIP 中,以 4-VP 为功能单体合成的 2,4-D MIP 对 2,4-D 的结合能力最强,以 MAA 为功能单体合成的 2,4-D MIP 对 2,4-D 的结合能力最弱,复合功能单体合成的 2,4-D MIP 对 2,4-D 的结合能力介于两者之间。
4. 通过 Scatchard 分析,发现 2,4-D 与功能单体的预聚合以及 2,4-D 与 MIP 的再结合的结合方式都是单点结合。并且复合功能单体法合成的 MIP 中存在两种含不同功能基团的识别位,说明 4-VP 和 MAA 在复合功能单体法合成 MIP 的制备过程中都参与了与 2,4-D 的预聚合反应,起到了对 2,4-D 的记印作用。
5. 以 MIP 颗粒作为流动电位法中流通池内填充的固定相进行流动电位测试时,测试过程中流动电位的响应取决于 MIP 对流动相中模板分子的再结合反应。由流动电位( $E_s$ )对测试时间( $t$ )所作的  $E_s-t$  曲线上可得到两个特征时间:出峰时间( $t_p$ )和稳定时间( $t_s$ ), $t_p$  和  $t_s$  可以用于表征 MIP 的性能以及检测有机试样中模板分子的浓度。本实验中将结合 MIP 的流动电位法作为一种独立的检测方法用于甲醇溶液中 2,4-D 浓度的检测,线性拟合得到  $t_p$  和  $t_s$  与试样浓度  $C$  负对数的线性关系式:
$$t_p = 6.87 + 8.28 \times (-\log C)$$

$$t_s = 15.37 + 19.72 \times (-\log C)$$

该方法的线性范围为  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ 。

## 参考文献

- [1] 陈义镛, 功能高分子[M], 上海: 上海科学技术出版社, 1988, 1-5.
- [2] Pauling L J. A Theory of the Structure and Process of Formation of Anti-bodies[J]. Am Chem Soc, 1940, 62(3): 2643-2657.
- [3] Wulff G, Sarhan A, Zabrocki K. Enzyme-analogue Built Polymers and Their Use for the Resolution of Ra-cemates[J]. Tetrahedron Lett, 1973, 44: 4329-4332.
- [4] 史瑞雪, 郭成海, 邹小红等. 分子印迹技术研究进展[J]. 化学进展, 2002, 14(3):182-191.
- [5] Wulff G. Molecular recognition in polymers prepared by imprinting with templates[J]. Am. Chem. Soc. Sym. Ser, 1986, 308:186-230.
- [6] 雷建都, 谭犬伟. 分子印迹技术及应用[J]. 精细与专用化学品, 2002, (18):3-6.
- [7] 游静, 陈淑莲, 王国俊等. 分子烙印技术在分析化学中的应用[J]. 分析测试技术与仪器, 1999, 5(4): 193-201.
- [8] Lei J D, Tan T W. Enantioselective separation of naproxen and investigation of affinity chromatography model using molecular imprinting[J]. Biochemical Engineering Journal, 2002, 11:175-179
- [9] 李萍, 林保平, 袁春伟等, 苯丙氨酸衍生物的色谱手性拆分-采用分子印迹聚合物作为色谱固定相[J]. 分析测试学报, 2002, 21(3):25-27.
- [10] Chianella I, Piletsky S A, Tothill I E, et al. MIP-based solid phase extraction cartridges combined with MIP-based sensors for the detection of microcystin-LR[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2003, 18:119-127.
- [11] 游静, 劳文剑, 黄炯嘉等. 分子烙印聚合物作超临界流体萃取后处理固体吸附剂[J]. 分析化学, 2002, 30(5):518-521.
- [12] Theodoridis G, Kantifis A, Manesiotis P, et al. Preparation of a molecularly imprinted polymer for the solid-phase extraction of scopolamine with hyoscyamine as a dummy template molecule[J]. J. Chromatogr. A, 2003, 987:103-109.
- [13] Mena M L, Martinez-R P, Reviejo A J, et al. Molecularly imprinted polymers for on-line preconcentration by solid phase extraction of pirimicarb in water samples[J]. Anal Chim Acta, 2002, 451:297-304.
- [14] Chapuis F, Pichon V, Lanza F, et al. Optimization of the class-selective extraction of triazines from

- aqueous samples using a molecularly imprinted polymer by a comprehensive approach of the retention mechanism[J]. *J Chromatogr. A*, 2003, 999:23-33.
- [15]邓桂茹, 龚海英, 郭洪声等. 分子印迹聚合物作为电传感电极涂层对气味物质的选择性识别[J]. *武警医学院学报*, 2002, 11(3):149-152.
- [16]Tan Y, Zhou Z, Wang P, et al. A study of a bio-mimetic recognition material for the BAW sensor by molecular imprinting and its application for the determination of paracetamol in the human serum and urine[J]. *Talanta*, 2001, 55 (2):337-347.
- [17]Murray G M, Arnold B R, Kelly C A. Imprinted polymer sensors for contamination detection[J]. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2001, 4206 (5-6): 131-139.
- [18]Panasyuk T L, Mirsky V M, Piletsky S A. Electropolymerized molecularly imprinted polymers as receptor layers in capacitive chemical sensors. et. al[J]. *Anal. Chem*, 1999, 71:4609-4612.
- [19]Shouzhou YAO, Hui PENG, Chengdu LIANG, et al. Biomimetic Bulk Acoustic Wave Sensor for Determination of Trimethoprim in the Organic Phase Based on a Molecular Imprinting Polymer[J]. *Anal. Sci.* 2000, 16:211-215.
- [20]Levi R, Mcniven S, Piletsky S A. Optical detection of chloramphenicol using molecularly imprinted polymers[J]. *Anal. Chem.* 1997,69: 2017-2021.
- [21]Ye L, Mosbach K. Polymers Recognizing Biomolecules Based on a Combination of Molecular Imprinting and Proximity Scintillation:A New Sensor Concept[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123:2901-2902.
- [22]Sode K, Ohta S, Yanai Y, et al. Construction of a molecular imprinting catalyst using target analogue template and its application for an amperometric fructosylamine sensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2003,18:1485-1490.
- [23]Peng H, Liang C, He D. Bulk acoustic wave sensor using molecularly imprinted polymers as recognition element for the determination of pyrimethamine. et al[J]. *Talanta*, 2000, 52: 441-448.
- [24]Peng H, Liang C, Zhou A. Development of a new atropine sulfate bulk acoustic wave sensor based on a molecularly imprinted electro synthesized copolymer of aniline with 0-phenylenediamine. et al[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 423:221-225.
- [25]Dikert F L, Hayden O, Halikias K P. The application of molecularly imprinted polymers in chemical sensors[J]. *Analyst*, 2001, 126:766-771.

- [26] 聂利华, 姚守拙. 关于分子印迹技术的研究[J]. 大学化学, 2002, 17(1):21-26.
- [27] Miyata T, Uragami T, Nakamae K. Biomolecule-sensitive hydrogels[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2002, 54:79-98.
- [28] Dickert F L, Hayden O, Lieberzeit P, et al. Nano- and micro-structuring of sensor materials-from molecule to cell detection[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 138:65-69.
- [29] Merkogi A, Alegret S. New materials for electrochemical sensing IV. Molecular imprinted polymers[J]. *Trends in analytical chemistry*, 2002, 21(11):717-725.
- [30] Alexander G, Craig R, Whitcombe M. Imprinted polymers as protecting groups for regioselective modification of polyfunctional substrates[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121:6640-6651.
- [31] Bystrom S E, Bojie A, Akermark B. Selective reduction of steroid 3- and 17- ketones using  $\text{LiAlH}_4$  activated template[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115.:2081-2083.
- [32] Wulff G, Cross T, Schoufeld R. Enzyme models based on molecularly imprinted polymer with esterase activity[J]. *Angew Chem Int Edu Engl*, 1997, 36:1962-1964.
- [33] Slergen B, Shea K J. Enantioselective ester hydrolysis catalyzed by imprinted polymers[J]. *J Org Chem*, 2000:4009-4027.
- [34] Polborn K, Severin K. Biomimetic catalysis with immobilized organometallic ruthenium complexes: substrate and regioselective transfer hydrogenation of ketones[J]. *Chem Eur J*, 1999, 24:4604-4611.
- [35] Polborn K, Severin K. Molecular imprinted with an organometallic transition analogue[J]. *Chem Commun*, 1999, 24:2481-2482
- [36] Perez N, Whitcombe M J, Vulfson E N. Surface imprinting of cholesterol on submicrometer size-shell emulsion particles[J]. *Macromolecules*, 2001, 34:830-836.
- [37] 姜忠义. 分子印迹技术在药物分离和分析中的应用[J]. *药物分析杂志*, 2002, 22(5):414-417.
- [38] Andersson L I, Mosbach K. Enantiomeric resolution on molecularly imprinted polymers prepared with noncovalent and non-ionic interactions[J]. *J Chromatogr*, 1990, 654:31-36.
- [39] Hilal N, Kochkodan V, Busca G, et al. Thin layer composite molecularly imprinted membranes for selective separation of cAMP[J]. *Separation and Purification Technology*. 2003, 31:281-289.
- [40] Yoshikawa M, Shimada A. Novel Polymeric Membranes Having Chiral Recognition Site Converted Form Tripeptide Derivatives, *Analyst*, 2001, 126:775-781.
- [41] Zayats M, Lahav M, Kharitonov B A, et al. Imprinting of specific molecular recognition sites in inorganic and organic thin layer membranes associated with ion-sensitive field-effect

- transistors[J].Tetrahedron, 2002, 58:815-824.
- [42]Kobayashi T, Wang H U, Fujii N. Molecular Imprint Membranes of Polyacrylonitrile Copolymer with Different Acrylic Acid Segments[J].Anal Chim Acta, 1998.365:81-85.
- [43] Hedborg E, Winquist F, Lundstrom I, et al. Some studies of molecularly-imprinted polymer membranes in combination with field-effect devices[J].Sensors and Actuators A, 1993, 38:796-799.
- [44]王庆利, 何丹, 郑晓冬等. 分子印迹技术及应用[J].食品科学, 2002, 23(9): 140-143.
- [45]包广粮. 硕士论文. 上海大学, 2004.
- [46]王永健, 白姝, 孙彦. 分子印迹聚合物的设计合成[J].离子交换与吸附, 2001, 17(4): 360-368.
- [47]彭涛, 杜小燕, 李俊锁. 分子印迹技术及其在痕量分析中的应用[J]. 农药学学报, 2001, 3(4):1-14.
- [48]高蕾. 硕士论文. 上海大学, 2003.
- [49]雷建都, 谭天伟. 利用分子印迹聚合物对外消旋药物奈普生的手性拆分[J].现代化工, 2001, 21 (8): 29-31.
- [50]Surugiu I, Svitel J, Ye L. Development of a flow injection capillary chemiluminescent ELISA using an imprinted polymer instead of the antibody[J].Anal. Chem. 2001,73 (17): 4388-4392.
- [51]董赫, 董爱军, 李隆弟. 发光性分子印迹聚合物的合成及其对组胺的识别性能研究[J].高等学校化学学报, 2002, 23 (6): 1018-1021.
- [52]Chow C F, Lam M H W, Leung M K P. Fluorescent sensing of homocysteine by molecular imprinting[J].Anal Chim Acta, 2002, 466:17-30.
- [53]Andrea P, Miroslav S, Silvia S. A solid binding matrix/molecularly imprinted polymer-based sensor system for the determination of clenbuterol in bovine liver using differential-pulse voltammetry[J].Sensors and Actuators, B: Chemical, 2001, 76 (1-3): 286-294.
- [54]Andersson L I, Miyabayashi A, Mosbach K. Enantiomeric resolution of amino acid derivatives on molecularly imprinted polymers as monitored by potentiometer measurements[J].J. Chromatogr, 1990, 516:323-331.
- [55] Svenson J, Nicholls I A. On the thermal and chemical stability of molecularly imprinted polymers[J].Anal Chim Acta, 2001, 435:19-24.
- [56]孟子晖, 周良模, 王进防等. 分子烙印聚合物的结构表征及手性拆分中的热力学研究[J].分析化学, 2000. 28(8):1017-1020.
- [57]郭洪声, 何锡文, 景莹等. 4-氨基吡啶分子模板聚合物选择性识别及结合性质的研究[J].高等

- 学校化学学报, 2001, 22(5):729-743.
- [58]罗晖, 孙瑞丰, 沈忠耀. 分子印迹技术用于生物大分子的识别[J]. 生物工程进展, 2001, 21(5):63-67.
- [59]Vidyasankar S, Ru M, Arnold F H. Molecularly imprinted ligand-exchange adsorbents for the chiral separation of underivatized amino acids[J]. *J. Chromatogr. A*, 1997, 775: 51-63.
- [60]McNiven S, Yokobayashi Y, Cheong S H. The chromatogram performance of molecularly imprinted polymer[J]. *Chem. Lett.* 1997, 9, 1297-1298.
- [61]Whitecombe M J, Rodriguez M E, et al. A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol. [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117:7105-7111.
- [62]Piletsky S A, Piletskaya E V, Yano K, et al. Fluorescence examine system of electropolymerized molecularly imprinted polymers [J]. *Anal Lett*, 1996, 157-162.
- [63]Ramstrom O, Andersson L I, Mosbach K. Recognition Sites Incorporating Both Pyridinyl and Carboxy Functionalities Prepared by Molecular Imprinting[J]. *J Org Chem*, 1993, 58(26):7562-7564.
- [64]孟子晖, 周良模, 王进防等. 复合作用分子烙印手性色谱固定相[J]. 分析化学, 1998, 26(10):1251-1253.
- [65]Meng Z H, Wang J F, Zhou L M. The effect of co-functional monomer on MIPs[J]. *Anal. Sci*, 1999, 15(2), 141-144.
- [66]王进防, 周良模, 孟子晖等. 复合碱性功能单体分子烙印手性固定相[J]. 化学学报, 1999, 57:1147-1151.
- [67]王进防, 周良模, 刘学良. 功能单体对分子烙印手性固定相手性拆分能力的影响[J]. 化学学报, 2000, 58 (3): 351-355.
- [68]曲祥金, 周杰. 分子印迹聚合物的制备技术研究进展[J]. 山东农业大学学报 (自然科学版), 2000, 31(4):457-462.
- [69]孟子晖, 王进防, 周良模等. 分子烙印技术进展[J]. 化学进展, 1999, 11(4):358-366.
- [70]Lu Y, Li C-X, Zhang H-S, Liu X-H. Study on the mechanism of chiral recognition with molecularly imprinted polymers[J]. *Anal Chim Acta*, 2003, 489:33-43.
- [71]Yoshizako K, Hosoya K, Iwakoshi Y. Porogen imprinting effects [J]. *Anal. Chem.* 1998, 70:386-389.
- [72]张立永, 曾令刚, 斐广玲等. 分子印迹聚合物微球制备研究进展[J]. 材料导报, 2001,

15(1):60-61.

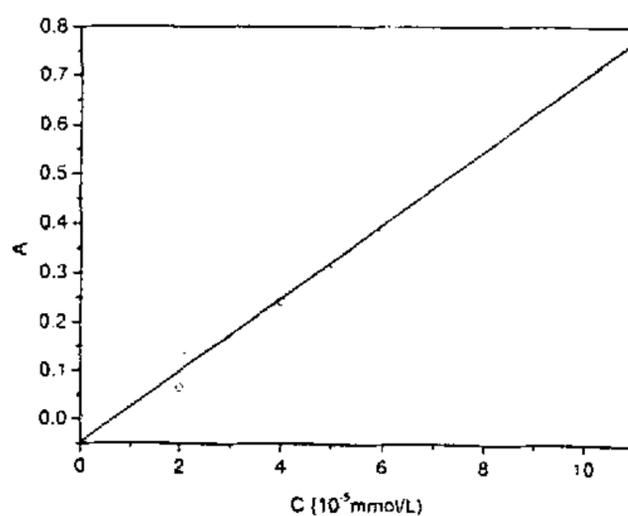
- [73]Gu W Y, Mao X G, Rawlins B A. Streaming potential of human lumbar annulus fibrosus is anisotropic and affected by disc degeneration[J].J. of Biomechanics, 1999, 32: 1177-1182.
- [74]Wilbert M C, Delagah S, Pellegrino J. Variance of streaming potential measurements[J]. J. Membrane Science, 1999,161: 247-261.
- [75]周祖康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础[M]. 北京:北京大学出版社, 1987, 262-264.
- [76]崔国文. 表面与界面[M]. 北京:清华大学出版社, 1990, 80-81.
- [77]Xiao D J著. 张中路, 张仁佑译. 胶体与表面化学导论[M]. 北京:化学工业出版社, 1989, 184-197.
- [78]王毓秀, 张利民, 邹敏. 化学农药与环境激素[J].农村生态环境, 1999, 15(4):37-41.
- [79]Nomura Y, Muguruma H, Yano K, et al. Current research activity in biosensors[J].Anal Bioanal Chem, 2003, 377: 446-468.
- [80]王邃, 王永珍, 龚国权等. 罗丹明 B 分子印迹聚合物的分子识别与结合特性的研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2003, 39(2):57-60.

## 附录一 蠕动泵流速的测定

测定 次数 量程	1			2			3			平均 流速 (ml/s)
	体积 (ml)	时间 (s)	速度 (ml/s)	体积 (ml)	时间 (s)	速度 (ml/s)	体积 (ml)	时间 (s)	速度	
1×1	1.00	11'6"3	0.0015	1.00	9'27"3	0.0018	1.00	9'29"1	0.0018	0.0017
2×1	1.10	6'29"2	0.0028	1.10	6'28"3	0.0028	1.10	6'30"8	0.0028	0.0028
3×1	1.10	4'48"1	0.0038	1.10	4'46"9	0.0038	1.10	4'48"7	0.0038	0.0038
4×1	1.00	3'26"2	0.0049	1.00	3'32"7	0.0047	1.00	3'26"3	0.0046	0.0047
5×1	1.00	2'42"2	0.0062	1.20	3'19"2	0.0060	1.10	3'6"3	0.0059	0.0060
6×1	1.10	2'25"4	0.0076	1.00	2'23"2	0.0070	1.20	2'51"3	0.0070	0.0072
7×1	1.20	2'16"9	0.0088	1.30	2'45"6	0.0079	1.20	2'26"4	0.0082	0.0083
8×1	1.20	2'8"9	0.0094	1.00	1'56"5	0.0086	1.10	2'5"2	0.0088	0.0089
9×1	1.50	2'21"4	0.0106	1.00	1'42"2	0.0098	1.50	2'25"3	0.0103	0.0102
10×1	1.60	2'23"5	0.0112	1.50	2'24"5	0.0104	1.10	1'45"5	0.0105	0.0107
1×10	1.50	1'11"4	0.0211	1.10	1'2"8	0.0177	1.00	56"1	0.0179	0.0189
2×10	2.10	1'4"5	0.0328	1.50	51"2	0.0294	1.50	56"4	0.0268	0.0297
3×10	3.00	1'12"8	0.0416	2.00	55"6	0.0363	2.00	56"8	0.0356	0.0378
4×10	4.00	1'19"7	0.0506	2.50	50"8	0.0499	3.00	1'3"3	0.0476	0.0494
5×10	4.50	1'15"6	0.0599	3.00	51"0	0.0588	3.50	59"3	0.0593	0.0593
6×10	4.50	1'2"5	0.0725	3.00	43"9	0.0695	3.50	48"8	0.0727	0.0716
7×10	5.50	1'9"9	0.0795	3.50	43"1	0.0814	4.00	49"5	0.0815	0.0808
8×10	4.50	50"9	0.0897	4.00	44"1	0.0909	5.50	56"1	0.0982	0.0929
9×10	4.50	45"4	0.0998	5.00	52"8	0.0959	5.00	52"8	0.0959	0.0972
10×10	6.00	56"6	1.1070	6.00	57"9	0.1050	5.50	52"6	0.1056	0.1059
MAX	2.00	18"0	0.1111	2.00	18"2	0.1111	2.00	18"6	0.1105	0.1109

## 附录二 紫外工作波长下 2,4-D 甲醇溶液浓度与吸光度的校正曲线

浓度/ $C(10^{-4}\text{mol/L})$	0	1	2	3	4	5
吸光度/ $A$	0	0.026	0.067	0.162	0.245	0.323
浓度/ $C(10^{-4}\text{mol/L})$	6	7	8	9	10	
吸光度/ $A$	0.391	0.466	0.553	0.629	0.71	

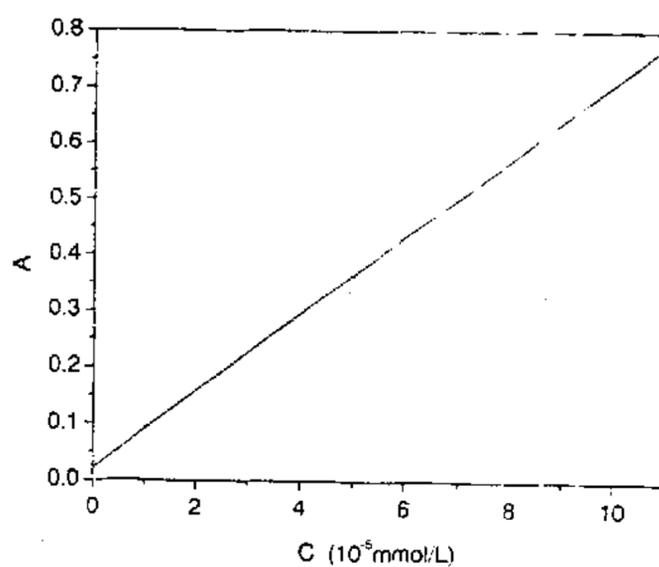


图一 2,4-D 甲醇溶液校正曲线

Fig.1 The calibration curve of 2,4-D methanol solution

## 附录三 紫外工作波长下 POAc 甲醇溶液浓度与吸光度的校正曲线

浓度/ $C(10^{-4}\text{mol/L})$	0	1	2	3	4	5
吸光度/ $A$	0	0.102	0.168	0.241	0.291	0.358
浓度/ $C(10^{-4}\text{mol/L})$	6	7	8	9	10	
吸光度/ $A$	0.429	0.502	0.574	0.640	0.705	



图二 POAc 甲醇溶液校正曲线

Fig.2 The calibration curve of POAc methanol solution

## 发表论文

- [1] 丁颖, 包广粮, 庄云龙. 2,4-二氯苯氧基乙酸分子记印聚合物的性能研究[J]. 化学传感器, 2003, 23(3): 36-41
- [2] 华国飞, 刘引烽, 丁颖. Reduction in situ of Fe(III) and Coordination Transformation to Nano-sized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. 2003 全国高分子学术论文报告会, 2003, F173.

## 致 谢

值此论文完成之际，谨向所有指导、关心、帮助和爱护过我的老师和朋友表示深深的谢意。

本论文是在庄云龙老师的细心指导下完成的。庄老师严谨的治学态度和谦虚、真诚、勤奋的为人作风，都使我受益非浅。在这里我不仅学到了科学的研究方法，同时也学到了许多为人处世的道理。在此谨向庄老师表示衷心的感谢！

感谢上海大学的诸位老师在这六年里给予我的悉心指导和关怀。在论文完成过程中同时得到了钱光仁老师、胡星老师、邓慧红老师、吴岳英老师、陈捷老师、刘引烽老师的帮助，在此一并表示感谢。

上海大学环化学院是一个团结、友爱的集体，在这个集体中大家诚恳相待，并有浓厚的学术气氛。感谢各位师兄师姐以及各位同学朋友在实验过程中无私的指导和帮助，并感谢同一课题组的各位本科生的共同努力。

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审核，确认符合上海大学硕士学位  
论文质量要求。

答辩委员会签名

主任：周瑞敏 上海大学教授

委员：

褚林楚 华东理工大学

张同奎 上海大学

导师：庄志平

答辩日期：2004.4.8