

Application of Molecularly Imprinted Polymers in the Repair of Pesticide-Contaminated Water

Yun Jiang, Linnan Zhang*, Yushan Jiang

School of Shenyang University of Technology, SUT, Shenyang Liaoning
Email: *1301430546@qq.com

Received: May 26th, 2019; accepted: June 10th, 2019; published: June 17th, 2019

Abstract

The emerging molecular imprinting technology (MIT) has often been described as a molecular lock to match molecular bonds in recent years. Molecularly imprinted polymer (MIP) is a polymer based on molecular imprinting technology; it has specific binding sites complementary to template molecules in shape, size and function, so it has specificity and is widely used. In this paper, five methods of preparation of molecularly imprinted polymers are introduced in detail: bulk polymerization, emulsion polymerization, suspension polymerization, precipitation polymerization and surface modification. Then the application of molecularly imprinted polymers in the pair of pesticide-contaminated water is related. Finally, the advantages and disadvantages and development prospects of molecularly imprinted polymers are described.

Keywords

Molecularly Imprinted Polymer, Preparation, Pesticide

分子印迹聚合物在农药污染水体修复中的应用

蒋 赟, 张林楠*, 蒋育杉

沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳
Email: *1301430546@qq.com

收稿日期: 2019年5月26日; 录用日期: 2019年6月10日; 发布日期: 2019年6月17日

摘 要

近几年新兴的分子印迹技术(MIT)常被描述为制造分子锁以匹配分子键, 分子印迹聚合物(MIP)是基于

*通讯作者。

分子印迹技术而制造的一种聚合物,它具有形状、大小、功能与模板分子互补的特异性结合位点,因此具有专一的识别性,且应用普遍。本文详细介绍了五种分子印迹聚合物的常用制备方法:本体聚合法、乳液聚合法、悬浮聚合法、沉淀聚合法和表面修饰。然后叙述了分子印迹聚合物在农药污染水体修复过程中的应用进展。最后阐述了分子印迹聚合物的优缺点及发展前景。

关键词

分子印迹聚合物, 制备, 农药

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来随着人民生活质量的提高,大量农药应用于农作物的耕作与培养过程,导致农药污染问题愈发严重,鉴于我国生产情况,常用农药主要是除草剂和杀虫剂。除草剂主要包括有机磷(如乐果、敌百虫等)、有机氯(如 DDT、六六六等)、拟除虫菊酯类(如氟氯氰菊酯)和氨基甲酸酯(例如克百威)4种。而对于杀虫剂的去除,生物修复作为常用手段,也有着众多弊端,例如可能会污染地下水、微生物过强的降解能力也极易导致药剂失效影响使用效果等。可见传统的农药去除手段并不能满足预期目标,寻求无二次污染且高效的处理手段对于农药去除方面意义重大。

分子印迹可以在聚合物中创建选择性识别位点,先使用模板(包括原子、离子、分子、复合物、高分子组合及微生物等)进行识别位点的建造,后续进行聚合或缩聚过程,最后移除模板,为目标模板物质腾出孔隙以便识别及选择性吸附。近年来分子印迹聚合物(MIP)的设计、制备、表征和应用的不断发展,反映了此项技术的逐步成熟,并引起了科学界的广泛兴趣。

2. 分子印迹聚合物制备

2.1. 本体聚合

在不添加溶剂和分散剂的条件下,加入合适比例的功能单体和印迹分子,让他们在交联剂或者紫外光、辐射、热作用下进行聚合,形成内部包裹着模板分子的聚合物,可依据所需的粒径要求对聚合物进行筛选和一定的粉碎操作,可到一定粒径范围内的聚合物。最后使用乙酸等物质进行洗脱操作,除掉内部残留的模板分子,最终可得到特异性识别靶物质的分子印迹聚合物(MIP),这种制作方法叫做本体聚合法。大多数分子印迹聚合物的制备都采用这种方法制取,随后根据需求经过后期处理得到到粒径合适的聚合物。这种方法有很多优点,例如其聚合条件简单,可以在液态、气态以及固态情况下进行反应,且其制备出的聚合物吸附性能较好。尽管原位聚合的操作较简单,但是这种制备方法也有缺点,例如产物可能出现粒度不均匀不规则的情况,也可能会出现结合基团不完整,去除模板较困难等情况。

Mohajeri 等[1]通过本体聚合和沉淀聚合两种方法制备了两款氯氮平(CLZ)印迹聚合物。选用甲基丙烯酸为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)作交联剂。测试了在沉淀法中获得的印迹(P-MIP)和非印迹(P-NIP)颗粒的平均直径和粒度分布。选用分批进行吸附试验,实验数据可以表征 CLZ-聚合物的相互作用,后面又使用 Scatchard 分析计算出解离常数(KD)和其最大的结合位点(Bmax)。为了评估聚合物的识别性质,还研究了苯妥英(PTN)与每种聚合物的结合,并与 CLZ 进行了比较。最终发现在合成均匀尺寸的

微米和亚微米印迹聚合物颗粒方面, 沉淀聚合更方便, 更有效且可再现性强。

Ji 等[2]采用本体聚合法制备了一种分子印迹聚合物, 傅里叶变换红外光谱证实了其还具备亲水性。该聚合物对五种环烯醚萜苷(Iridoids Glycoside)具有高选择性和特异性, 将其用于固相萃取分析, 回收率较高, 并且能高效消除周围的干扰。并且上述研究者的后续文献对本体聚合法制备 MIP 的方法也作了一定的评述。

Ma 等[3]在相似的反应条件下, 通过可逆加成-断裂链转移的新型本体聚合法(RAFTBP)和传统本体聚合法(TRBP)分别制备了双酚 A 和普萘洛尔印迹聚合物, 并比较了它们的平衡结合特性。系统地表征了所得分子印迹聚合物(MIP)的化学组成、比表面积、平衡结合和选择性被。实验结果表明, 通过 RAFTBP 可以很容易地制备具有分子印迹效应和具备较好动力学状态的 MIP, 但与通过 TRBP 制备的那些相比, 它们没有显示出改善的模板结合特性, 这可能归因于 RAFTBP 期间发生快速凝胶化。这里证实了一个理论, 受控自由基聚合(CRP)在分子印迹中的应用并不总是有益于所得 MIP 的结合性质, 其对于合理使用 CRP 以产生具有改善性质的 MIP 具有重要意义。

Guo 等[4]以 2-甲基-5-硝基咪唑(NMZs)为模板分子, 功能单体选用甲基丙烯酸, 交联剂选择乙二醇二甲基丙烯酸酯, 用本体聚合方法制备合成了 NMZs 分子印迹聚合物, 将它应用于固相萃取过程, 发现所得的分子印迹聚合物和模板分子具有很强的亲和力, 其选择吸附性能和重复利用性能都良好。

2.2. 乳液聚合

乳液聚合过程是将水作为溶剂, 然后将不溶于水的模板分子、交联剂和功能单体均匀的分散于有机溶剂中, 随后将有机相加入水中, 在少量乳化剂作用下分解成乳状液, 其中大部分的乳化剂和微量的单体会作用形成胶束相, 于是聚合反应体系由此形成。随着反应的进行, 单体中含有的自由基将进入胶束中, 后续会进行链不断增长的变化, 于是内部将形成包含模板分子的乳胶粒, 最终通过洗脱, 产生特异性识别的孔隙, 即合成了对应的分子印迹聚合物。

通过乳液聚合得到的聚合物, 粒径普遍均一且合适, 而且后期不需要过于繁杂的处理, 所得到的产物利用率及特异性吸附性能都很可观。更重要的是, 在此聚合过程中, 反应物的聚合速度较快, 传热等温度条件都比较容易控制, 还可以在低温状态下印迹某些水溶性分子。但是也有其难以避免的缺陷, 例如合成后, 产物中可能还残留部分乳化剂等, 会因此影响纯度, 所以需要选用特定溶剂进行破乳操作, 工艺实施起来较复杂。

Curcio 等[5]发现了一种结合半共价法和液聚合技术的新型表面印迹技术。该工艺已成功应用于葡萄糖表面压印纳米颗粒的制备。通过红外光谱、透射电镜和 BET 分析, 对吡喃葡萄糖苷选择性人工受体进行了全面的表征, 并通过分批结合实验对其分子识别能力进行了研究, 准确测定了葡萄糖分子印迹聚合物的分子亲和力和选择性。这些特性对于验证所开发的表面压印工艺的效率至关重要。后来发现, 与采用本体聚合技术制备的聚合物相比, 使用优化的乳液聚合制备的葡萄糖印迹聚合物与吡喃葡萄糖苷模板的结合和平衡动力学非常快。还证明了葡萄糖分子印迹聚合物(MIP)相对于其他吡喃糖衍生物, 如半乳糖对其原始模板就具有很好的选择性。

Zhu 等[6]采用皮克林乳液聚合法制备了一种对高效氯氟氰菊酯具有良好的选择识别性能的磁性分子印迹微球。模板分子: 高效氯氟氰菊酯(LC)、功能单体和作为磁性载体的疏水性 Fe_3O_4 纳米粒子都分散在油相中, 利用分散在水相中的改性酵母作为稳定剂, 建立起了稳定的水包油乳液, 并对功能性交联单体进行热引发自由基聚合, 实现聚合过程。表征结果表明, 成功地制备了皮克林乳液聚合法制备出了特定分子印迹聚合物微球。该聚合物具有较可观的热稳定性(低于 200 摄氏度)、磁灵敏度和磁稳定性(在 2.0~8.0 的 pH 范围内)。然后, 用该聚合物作为吸附剂对液相色谱进行选择性识别实验, 数据显示等温线

模型对实验数据有很好的拟合, 表明了对液相色谱较好的单层分子吸附。利用拟二阶动力学模型对吸附的数据进行了描述, 后续又进行了选择性研究结果表明, 证实了聚合物的 LC 具有很好的选择识别能力。最终通过超过三次的重复性吸附-解吸实验步骤, 很好地证明了吸附剂还具有良好的再生性能。

Zhou 等[7]采用皮克林乳液聚合合成分子印迹聚合物, 用于在水性条件下选择性识别 17- β -雌二醇。扫描电子显微镜分析表明, 印迹聚合物珠粒具有微小粒径, 且尺寸分布窄($18.9 \pm 2.3 \mu\text{m}$)。在该研究中实现的粒度减小归因于皮克林乳液中使用的稳定纳米颗粒极性发生改变。印迹聚合物可直接用于水环境处理中, 用作亲和吸附剂, 因为其对模板分子及其结构类似物可以显示出较高的结合亲和力, 可用于分析和索取水样本中的低丰度类固醇化合物。

Chen 等[8]在研究中提出了一种快速简便的乳液聚合法制备分子印迹聚合物(MIPs)的理论。通过微波加热加速聚合过程, 大大缩短了反应时间。最终获得的 MIP 是球形的并且表现出均匀的形态。并将这款对氟苯尼考具备较高亲和力和选择性的 MIP 成功应用于固相萃取材料, 提取和净化牛奶中的氟苯尼考, 然后进行液相色谱-串联质谱(LC-MS)分析。最后评估了影响提取和 LC-MS 分析性能的参数。

2.3. 悬浮聚合

悬浮聚合法作为常见的制备分子印迹聚合物的方法, 其反应体系包含不溶于水的功能单体、分散剂、模板分子、引发剂和催化剂等。首先将模板分子和功能单体的混合液投入水中, 进搅拌使进行磁力搅拌使其中的大液滴变为小液滴, 在这个过程中催化剂和引发剂也都可以溶解于小液滴中。接着在一定温度下, 通过引发单体的可反应自由基, 完成交联聚合过程, 最终得到包含着模板分子的聚合物。后续经过离心、洗脱等候处理得到含有目标靶物特定孔隙和结合位点的 MIP。单步溶胀悬浮法、多步溶胀悬浮法、种子溶胀悬浮法等都是常见的悬浮聚合方法。但是也有其制备缺点, 由于聚合过程中的悬浮液可能会对分子的印迹过程造成干扰, 所以悬浮聚合制备的 MIP 选择性能会有所降低。

Wang 等[9]以甲基丙烯酸乙基三乙氧基硅烷(MAA-VTES)为原料, 采用悬浮聚合法制备合成分子印迹微球。得到的产物对氟喹诺酮类化合物(FQ)具有良好的识别和选择性, 并成功地应用于国产小型固相萃取装置的选择性吸附剂中, 以测定氧氟沙星(OFL)、洛美沙星(Lomeflox)。还将其用来制备固相萃取装置, 可用于乳样品中氟含量的测定。

张洪刚等[10]选用二甲基苯胺和苯胺两种物质作为模板分子、甲基丙烯酸(MAA)作为功能单体、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TRIM)作为交联单体、 Fe_3O_4 为磁性组分, 通过悬浮聚合法制备 MIPs。后续对 MIPs 进行了形貌表征, 还对其选择吸附性能进行观察, 得到了较为理想的结果。结果表明, 分子印迹聚合物保持了磁性, 且改性 Fe_3O_4 微粒均匀分散于在 MIP 中, 但是其饱和磁化有所减弱。并且发现将制备的 MIP 置于在乙醇水溶液中, 数据显示其对苯胺分子没有选择吸附性, 若将介质换为甲苯, 却实现了极好的选择吸附性。可见聚合物在水介质中对模板分子的选择吸附性欠佳, 在有机介质中有较好的选择吸附性。

Yan 等[11]以香兰素为模板分子, 通过悬浮聚合法合成了 MIPs, 体系中选用甲基丙烯酸乙二醇酯作为交联剂, 甲基丙烯酸作功能单体。研究得到的产物粒径均匀且较小, 极限吸附率很高。通过扫描电子显微镜分析表明, MIPs 可以选择性分离目标物。后续以二硫代苯甲酸苄酯为引发剂, 采用 RAFT 技术又合成了 MIPs。结果表明, 与悬浮聚合法制备的聚合物相比, 具有更小的粒径、更高的分子吸附率和更大的结合特异性。

2.4. 沉淀聚合

沉淀聚合的制备是在非均相溶剂下进行, 和本体聚合的过程类似。但是沉淀聚合与本体聚合相比而

言,不需要在反应体系中添加稳定剂(或者表面活性剂等),且其溶剂的适用范围较广,操作简易,且最终制备的聚合物微球分散性较好,尺寸也较均匀。但是沉淀聚合得到的微球,由于其颗粒太小,都是纳米级别,所以不能用作液相色谱测试的固定相。但沉淀聚合及本体聚合都是当今制备分子印迹聚合物的常用方法。

Suwanwong 等[12]采取本体聚合、悬浮聚合和沉淀聚合三种不同的聚合方法合成姜黄素分子印迹聚合物(Cur-MIP),得到了形状不规则的颗粒、微球和纳米级微球,并探究了聚合方法对姜黄素印迹性能的影响。同样通过扫描电镜和红外光谱进行表征,还借助平衡分析评价了印迹聚合物的结合性能,最后用两种姜黄素类似物研究了其结合选择性。结果表明,沉淀聚合可以获得最高的比吸附能力。在选择性测试中,甲基丙烯酸沉淀聚合制备的 Cur-MIP 对姜黄素的选择性最高。结果表明,以甲基丙烯酸为功能单体的沉淀聚合法适合于 Cur-MIP 的合成,可作为姜黄素提取的一种有前途的工具。

李璐等[13]利用沉淀聚合方法合成了氯霉素分子印迹聚合物,对聚合物产物的吸附性能和特异性进行了分析和分析。实验选用的功能单体是 α -甲基丙烯酸,交联剂选用乙二醇二甲基丙烯酸酯,并且通过前期实验确定了二者的最佳配比。最后实验结果当显示模板分子、功能单体、交联剂三者配比为 1:3:24 时,制得的聚合物吸附量最大,且沉淀聚合方法操作简单,有不错的应用前景。

Fan 等[14]采用沉淀聚合法制得了尺寸分布均匀的辛弗林分子印迹聚合物微粒(MIP)。数据证明模板分子、功能单体、交联剂及致孔溶剂的配比都会影响聚合物粒径的分布以及其形貌。后续通过动力学模型证明了其较好的吸附性能。其独特的选择性也在后面的选择性实验中被证实对比沉淀聚合和本体聚合得到的产物,明显证实沉淀聚合法合成的俱黑具有更高更好的选择吸附性能。且由于这种制备方法不需要进行研磨操作,省时方便,某种程度上优于其他工艺,适合扩大化生产。

2.5. 表面修饰

表面修饰是对粒子表面进行修饰或对硅胶等载体表面进行活化的处理,使它们表面具有功能单体的性能或者可以嫁接功能单体,这样才可以在载体表面进行交联聚合反应,后续模板经洗脱,便可获得分子印迹聚合物,其表面具备识别模板分子的特异性结合位点。例如菌丝体、有机的聚合物以及硅胶等拥有与模板作用位点的物质,都可用于表面印迹的载体。传统的分子印迹方法常常因为交联聚合导致识别位点被包裹而印迹效率不高,但表面修饰的方法可以有限延续离子本身优良的性质,比如其较好的稳定性、机械性等,有高的传质效率、快速结合动力学和对目标物的高选择性,还能消除模板洗脱过程比较复杂的问题。

杨眉等[15]以链霉素为模板分子,甲基丙烯酸作功能单体,硅胶为基质,使用硅烷改性剂,通过表面印迹聚合方法制备了链霉素分子印迹聚合物。通过后续表征和检测,证实了表面印迹层的成功合成,并且通过检测数据证实制备的聚合物对链霉素具有较强的特异吸附特性和选择性。

Xiao 等[16]选用左氧氟沙星为靶物质,MAA 为功能单体,EGDMA 作为交联剂,制备了含有磁性的分子印迹聚合物(MIPs)。通过后续实验发现,所制备的聚合物不仅易于被外磁场分离和收集,而且具有高比表面积和对模板分子的高选择性。此外,还研究了样品的酸碱度、用量、吸附解吸次数和洗脱液等参数,以获得最佳的萃取效率。动态吸附和静态吸附能力研究表明,合成的 MCNT@MIPs 对左氧氟沙星有很好的识别作用。目前实验制得的聚合物成功地应用于血清样品中左氧氟沙星的富集和测定,表明这种新型聚合物的制备方法可作为选择性和高效提取生物样品中痕量药物的一种很有前景的选择。

Takimoto 等[17]通过进行反相乳液聚合法合成了单分散亚毫米大小的微凝胶。微凝胶的大小受油相流速的控制,保持了其单分散性。此外,亚毫米大小的微凝胶利用分子印迹显示出高亲和力和选择性结合。制备出的人血清白蛋白分子印迹微粒,可应用于亲和柱的包装材料,因为可高效去除样品预处理阶

段所产生的多余蛋白质。

3. 分子印迹聚合物在农药污染水体修复中的应用

过去的几十年来, 由于生产量不断增多, 种类越来越复杂的农药通过工业合成过程及耕作使用等途径进入环境, 造成了河流、土壤、大气的严重污染, 成为了一个全球性威胁。并且由于农药进入饮用水等系统, 造成居民中毒的污染事件也在近几年明显增多, 所以找到合理且高效的农药处理方法已迫在眉睫。

一般采用的农药去除方法存在众多弊端, 例如处理费用高、去除效率低、中间产物和最终产物易造成二次污染、不能特异性处理某种物质等。而分子印迹技术作为近几年的新型技术, 它能够满足特异性识别的要求, 且合成得到的分子印迹聚合物也具备众多优点, 例如具备较好的化学稳定性及选择性等。因此, 将分子印迹应用于农药残留及处理过程也在近几年得到重视。下面介绍分子印迹聚合物在几种典型农药污水水体修复处理过程中的研究进展。

3.1. 分子印迹聚合物处理除草剂

阿特拉津, 又叫莠去津, 是一种在我国被广泛使用的均三嗪类除草剂, 多用于高粱等阔叶杂草和禾草的防除, 更是我国玉米田主要施用的除草剂。2017年10月27日, 在世界卫生组织国家癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理中, 阿特拉津被划分在三类致癌物名单中, 可见其对人体危害极大。而分子印迹技术应用于阿特拉津的去除已经有了几年的研究基础。

霍佳平等[18]选取阿特拉津作为模板分子, MAA 作为功能单体, EDMA 作为交联剂, 在引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)的作用下, 聚合反应温度设置于 65℃条件, 反应时长 17 h, 最终合成了可以实现阿特拉津特异识别的 MIP。使用紫外分光光度法分析并确定模板分子与功能单体的最佳配比, 并在最佳条件下研究聚合物的吸附性能及选择性。最后将阿特拉津分子印迹聚合物作为填料, 制备固相萃取柱, 实验结果显示可对水质中 $2 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下的阿特拉津物质进行富集和分离, 回收率高达 90%。

陈凯尹等[19]选取和霍佳平学者同样的体系物质, 但是采用沉淀聚合法制备分子印迹聚合物, 溶剂和致孔剂选择乙腈, 最终成功制备出粒径范围在几百纳米大小的聚合物, 并且优化了溶剂的容量, 实验结果显示产率较高, 粒径大小较均一旦吸附性能得到了提高。

Royani 等[20]制备了阿特拉津分子印迹聚合物(MIP)。将阿特拉津分子作为模板加入到含有功能单体(甲基丙烯酸)、交联剂(乙二醇二甲基丙烯酸酯)和引发剂(过氧化苯甲酰)的预聚合溶液中。将含有预聚合溶液的管放入冷冻室, 以代替氮气注入预聚合溶液。检测所获得的 MIP 的感测特性, 并且发现与 MIP 中的空腔结合的阿特拉津的量随着阿特拉津的初始浓度的增加而增加, 且选择吸附性能较好。

3.2. 分子印迹聚合物处理有机磷农药

Xie 等[21]以三唑磷(TAP)为模板, 采用沉淀聚合合法合成了分子印迹聚合物(MIP)。MIP 可选择性地从样品溶液中吸收丝锥。吸收的 TAP 对鲁米诺- H_2O_2 的化学发光有较强的增强作用。应用该方法设计了一种丝锥在线富集检测方法。氯强度的变化在 1.0 μm 至~4.0 nm 范围内与抽头浓度成线性关系, 检测限为 2.5 nm, 这大约比传统的氯含量测定低一个数量级。该方法已成功应用于蔬菜样品中丝锥的测定。

Xie 等后续又[22]报道了用毒死蜱(CPF)表面印迹的方法。在改性后的二氧化硅表面上, 通过甲基丙烯酸酯基团的共聚反应制备了聚甲基丙烯酸甲酯粒子。数据证明印迹可以具有更大的结合能力、更快的结合动力学和更高的选择识别性。将该方法与高灵敏度化学发光法相结合, 应用于 CPF 的测定, 检测限为 0.92 nm。且该方法还显示了 200 多次的重复性, 具有优良的性能, 可用于农药残留的检测和回收。

3.3. 分子印迹聚合物处理其他农药

Yunlong 等[23]采用 W/O Pickering (高内相乳液) HIPEs 聚合法制备了一种新型的大孔磁性分子印迹聚合物(MMIPs), 并将其作为选择性吸附 λ -三氟氯氰菊酯(LC)的吸附剂。在静态条件下, LC 的吸附容量在最初的 60 分钟内迅速增加, 并在 2 小时内达到平衡。二阶模型的良好一致性也证实了 LC 和印迹位点之间良好相互作用的化学性质。拟合吸附等温线为 Langmuir 型, 298 K 的最大单层吸附容量为 404.4 $\mu\text{mol/g}$ 。MMIP 的竞争性识别研究使用邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和结构相似的化合物氰戊菊酯(FL)和 MMIPs 进行, 结果显示聚合物对 LC 有较高选择性, 后续可应用于三氟氯氰菊酯的识别及回收。

Hang 等[24]通过 Pickering 乳液聚合制备多孔/磁性分子印迹聚合物(PM-MIP)。使用磁性纳米管作为稳定剂代替有毒的表面活性剂, 在油/水乳液中进行反应。在油相中, 压印过程是通过官能和交联单体的自由基聚合进行的, 而致孔剂氯仿在高反应温度下产生蒸汽, 这导致一些孔隙在制造的 PM 内容易接近分子结合位点。通过后续表征表明 PM-MIPs 是多孔和磁性无机聚合物的复合微粒, 具有磁敏感性($M_s = 0.7448 \text{ emu/g}$)、热稳定性(低于 473 K)和磁稳定性(在 2.0~8.0 的 pH 范围内)。选择性识别实验表明 PM-MIPs 对靶 LC 具有突出的选择性吸附效果, 所以 PM-MIP 可用作吸附剂, 用于选择性结合 LC 并可在外部磁场下快速分离。此外, 通过至少四次重复循环证明 PM-MIPs 再生而没有显著的吸附容量损失。

Gao 等[25]采用以前提出的新型表面分子印迹技术, 制备了一种高性能的分子印迹材料, 用于识别作为一种氨基甲酸酯类农药的蚜虫(pirimicarb)。首先, 以 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)为中间体, 以“接枝”的方式将功能性高分子聚甲基丙烯酸(PMAA)接枝在硅胶颗粒表面, 接枝颗粒 PMAA/SiO₂ 为形成。然后, 以啞菌胺为模板, 以乙二醇二缩水甘油醚(EGGE)为交联剂, 通过分子间氢键和静电相互作用, 对嫁接在硅胶颗粒表面的高分子进行分子印迹, 最终获得啞菌胺印迹材料。后续采用静态方法深入研究材料对蚜威的吸附性, 实验结果表明, 表面印迹材料 MIP-PEI/SiO₂ 对蚜威毒素模板分子具有良好的结合亲和力和识别选择性。此外, 啞菌胺分子印迹聚合物还具有良好的洗脱和再利用性能, 所以可用于对靶物质啞菌胺的检测及吸附。

4. 展望

分子印迹技术与其他处理方法相比, MIP 具有结构可预测性、识别特异性和应用普遍性三大独特特征, 因此受到了广泛的关注, 并在识别及吸附处理系统中得到了广泛的应用。而且因其制备简单、独特的识别和选择性以及低成本等优点, 分子印迹聚合物被应用于众多领域, 如提纯分离、化学/生物传感、人工抗体、药物传递和催化以及降解。但分子印迹聚合物的制备过程尚处于实验阶段, 还没有达到工业化生产的阶段, 所以还有很多挑战和局限性。在日后的研究过程中, 应逐一击破, 找到更适合的发展方法及途径。

参考文献

- [1] Mohajeri, S.A., Karimi, G., Aghamohammadian, J. and Khansari, M.R. (2011) Clozapine Recognition Viamolecularly Imprinted Polymers; Bulk Polymerization versus Precipitation Method. *Journal of Applied Polymer Science*, **121**, 3590-3595. <https://doi.org/10.1002/app.34147>
- [2] Ji, W., Zhang, M., Gao, Q., Cui, L., Chen, L.Z. and Wang, X. (2016) Preparation of Hydrophilic Molecularly Imprinted Polymers via Bulk Polymerization Combined with Hydrolysis of Ester Groups for Selective Recognition of Iridoid Glycosides. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, **408**, 5319-5328. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9625-6>
- [3] Ma, Y., Pan, G., Zhang, Y., Guo, X.Z. and Zhang, H.Q. (2013) Comparative Study of the Molecularly Imprinted Polymers Prepared by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer “Bulk” Polymerization and Traditional Radical “Bulk” Polymerization. *Journal of Molecular Recognition*, **26**, 240-251. <https://doi.org/10.1002/jmr.2267>
- [4] Guo, X.C., Xia, Z.Y., Wang, H.H., et al. (2017) Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction Method for Simultane-

- ous Determination of Seven Nitroimidazoles from Honey by HPLC-MS/MS. *Talanta*, **166**, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.047>
- [5] Curcio, P., Zandanel, C., Wagner, A., Mioskowski, C. and Baati, R. (2019) Semi-Covalent Surface Molecular Imprinting of Polymers by One-Stage Mini-Emulsion Polymerization: Glucopyranoside as a Model Analyte. *Macromolecular Bioscience*, **9**, 596-604. <https://doi.org/10.1002/mabi.200900056>
- [6] Zhu, W., Wei, M., Li, C., *et al.* (2014) Magnetic Molecularly Imprinted Microspheres via Yeast Stabilized Pickering Emulsion Polymerization for Selective Recognition of λ -Cyhalothrin. *Colloids & Surfaces: A Physicochemical & Engineering Aspects*, **453**, 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.04.011>
- [7] Zhou, T., Shen, X., Chaudhary, S. and Ye, L. (2013) Molecularly Imprinted Polymer Beads Prepared by Pickering Emulsion Polymerization for Steroid Recognition. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, 39606. <https://doi.org/10.1002/app.39606>
- [8] Chen, H., Son, S., Zhang, F., *et al.* (2015) Rapid Preparation of Molecularly Imprinted Polymers by Microwave-Assisted Emulsion Polymerization for the Extraction of Florfenicol in Milk. *Journal of Chromatography B*, **983-984**, 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.01.003>
- [9] Wang, H., Wang, R. and Han, Y. (2014) Preparation of Molecular Imprinted Microspheres Based on Inorganic-Organic Co-Functional Monomer for Miniaturized Solid-Phase Extraction of Fluoroquinolones in Milk. *Journal of Chromatography B*, **949-950**, 24-29. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.10.042>
- [10] 张洪刚, 陆书来, 成国祥. 悬浮聚合法制备磁性分子印迹聚合物微球[J]. 功能高分子学报, 2007, 19(3): 257-261.
- [11] Yan, Z., Ding, J. and Gong, S. (2013) Preparation of Molecularly Imprinted Polymers for Vanillin via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Suspension Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, **128**, 2927-2932. <https://doi.org/10.1002/app.38474>
- [12] Suwanwong, Y., Kulkeratiyut, S., Prachayasittikul, V. and Boonpangrak, S. (2014) Effects of Polymerization Methods and Functional Monomers on Curcumin Imprinted Polymer Properties. *Separation Science & Technology*, **49**, 1086-1095. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.871036>
- [13] 李璐, 梁冰, 刘竟然, 等. 沉淀聚合法制备氯霉素分子印迹聚合物[J]. 华西药学杂志, 2009, 24(6): 597-599.
- [14] Fan, J.P., Li, L., Tian, Z.Y., *et al.* (2014) Synthesis and Evaluation of Uniformly Sized Synephrine-Imprinted Micro-particles Prepared by Precipitation Polymerization. *Separation Science & Technology*, **49**, 258-266. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.837073>
- [15] 杨眉, 侯长军, 李贤良, 等. 表面印迹法制备链霉素分子印迹聚合物及其性能研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(8): 155-158.
- [16] Xiao, D., Wang, C., Dai, H., *et al.* (2015) Applications of Magnetic Surface Imprinted Materials for Solid Phase Extraction of Levofloxacin in Serum Samples. *Journal of Molecular Recognition*, **28**, 277-284. <https://doi.org/10.1002/jmr.2436>
- [17] Takimoto, K., Takano, E., Kitayama, Y. and Takeuchi, T. (2015) Synthesis of Monodispersed Submillimeter-Sized Molecularly Imprinted Particles Selective for Human Serum Albumin Using Inverse Suspension Polymerization in Water-in-Oil Emulsion Prepared Using Microfluidics. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, **31**, 4981-4987. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00769>
- [18] 霍佳平, 司士辉, 王颜红, 等. 莠去津分子印迹聚合物的合成及其吸附性能[J]. 合成化学, 2010, 18(2): 159-163.
- [19] 陈凯尹, 刘俊渤, 程志强, 等. 阿特拉津分子印迹聚合物微球的制备及表征[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2012, 48(1): 117-122.
- [20] Royani, I., Widayani and Abdullah, M. (2015) Characterization of an Atrazine Molecularly Imprinted Polymer Prepared by a Cooling Method. *AIP Conference Proceedings*, **1589**, 116. <https://doi.org/10.1063/1.4868763>
- [21] Xie, C., Zhou, H., Gao, S., *et al.* (2010) Molecular Imprinting Method for On-Line Enrichment and Chemiluminescent Detection of the Organophosphate Pesticide Triazophos. *Microchimica Acta*, **171**, 355-362. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0447-5>
- [22] Xie, C., Li, H., Li, S. and Gao, S., (2011) Surface Molecular Imprinting for Chemiluminescence Detection of the Organophosphate Pesticide Chlorpyrifos. *Microchimica Acta*, **174**, 311-320. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0626-z>
- [23] Wu, Y., Ma, Y., Pan, J.M., Gu, R.X. and Luo, J.L. (2017) Porous and Magnetic Molecularly Imprinted Polymers via Pickering High Internal Phase Emulsions Polymerization for Selective Adsorption of λ -Cyhalothrin. *Frontiers in Chemistry*, **5**, 18. <https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00018>
- [24] Hang, H., Li, C., Pan, J., *et al.* (2013) Selective Separation of Lambdacyhalothrin by Porous/Magnetic Molecularly Imprinted Polymers Prepared by Pickering Emulsion Polymerization. *Journal of Separation Science*, **36**, 3285-3294.

<https://doi.org/10.1002/jssc.201300494>

- [25] Gao, B., Wang, J., An, F. and Liu, Q. (2008) Molecular Imprinted Material Prepared by Novel Surface Imprinting Technique for Selective Adsorption of Pirimicarb. *Polymer*, **49**, 1230-1238.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.12.041>

Hans 汉斯

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org