

文章编号: 1000-5013(2007)01-0038-04

一丁基锡印迹聚合物的制备及识别性能

周 政, 孙向英, 刘 斌

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以一丁基锡为模板,壳聚糖为基体,戊二醛为交联剂,制备能特异性识别 MBT 的分子印迹聚合物(MBT-MIPs).研究 MBT-MIPs 合成条件与吸附性能,并用扫描电子显微镜等技术对其进行结构表征.结果表明,与组成相似的非分子印迹聚合物相比,MBT-MIPs 具有较大的吸附性能和高度的选择性及识别能力,最大吸附量为 $165.9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,静态分配系数为 10.66.

关键词: 分子印迹聚合物;一丁基锡;壳聚糖;吸附;分子识别

中图分类号: O 647.33; O 634.4⁺3; O 636.1; O 631.6

文献标识码: A

有机锡化合物由于对多种海洋污损生物具有长期有效的杀生效果,被大量用作船体的防污剂^[1].但在防污的同时,它也会对许多非目标生物造成毒害,并且被认为是迄今为止人为引入海洋环境中毒性最大的物质之一^[2].其中,三丁基锡(TBT)会使哺乳动物产生胚胎毒性、肌肉毒性和基因毒性^[3],引起腹足动物的性畸变^[4];二丁基锡(DBT)会引起人的肝胆系统、肾脏和胰腺的病变^[5].TBT 和 DBT 进入海水后逐步会光降解成一丁基锡(MBT),因而测定海水中 MBT 的含量对评价海洋有机锡污染状况具有重要意义.由于 MBT 在海水中浓度极低,且与其他有机锡共存,因此采用有效的富集分离方法是测定的必要前提.本文采用分子印迹技术^[6],制备了对 MBT 有特异选择性吸附的一丁基锡分子印迹聚合物(MBT-MIPs),系统研究了其合成条件、吸附特性和识别性能.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

BAS100B/W 电化学综合分析仪(美国 BAS 公司);Hitachi S-3500N 扫描电镜(日本日立公司);牛津 7021X 射线能谱仪(英国牛津仪器公司);SD T2960 热重分析仪(美国 TA 公司);真空干燥箱(上海市仪器总厂);CREST 超声波(New York, USA);三电极系统:汞膜玻碳电极为工作电极;饱和甘汞电极为参比电极;铂丝电极为对电极.

一丁基锡(MBT, New Jersey, USA);二丁基锡(DBT),三丁基锡(TBT),三苯基锡(TPT),均为东京化成工业株式会社产品;有机锡标准液($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$):取一定量的有机锡溶于丙酮中(加入少量浓 HCl 以增强其稳定性),制成后密封保存在 4℃ 冰箱中,使用时以丙酮为溶剂用此标准液稀释而成;壳聚糖(浙江玉环县化工厂,脱乙酰度 90%);质量分数为 25%戊二醛(BR,中国医药集团上海化学试剂公司).实验所用试剂(除戊二醛外)均为分析纯,所用水为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

1.2.1 聚合物的制备 (1) MBT-MIPs 的制备.称取 2 g 壳聚糖(CTS),加水溶胀 2 h 后抽滤,用 pH = 4 的 HCl 质子化 8 h.同时取 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MBT 溶液 100 mL,加入适量饱和的 KCl 溶液阴离子化 8 h.

收稿日期: 2006-10-16

作者简介: 周 政(1980-),男,硕士研究生,主要从事电化学分析的研究;通信作者:刘 斌(1963-),男,教授,硕士生导师. E-mail: liumy@hqu.edu.cn.

基金项目: 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金资助项目(20040102);福建省自然科学基金资助项目(D0310016, D0410019);国务院侨务办公室科研基金资助项目(06QZR10)

将溶胀质子化后的 CTS 加入阴离子化后的 MBT 溶液中,超声波振荡 12 h 后用水洗涤、抽滤并真空干燥,制得 CTS-MBT 复合物.取此复合物 1 g,加入 1.5 mL 质量分数为 25 %的戊二醛,在室温条件下搅拌 8 h 进行交联,过滤并真空干燥,制得交联 CTS-MBT 聚合物.用 pH = 10 的乙醇溶液反复洗脱交联 CTS-MBT 聚合物,直至洗脱液中不含有 MBT,即制成了 MBT-MIPs. (2) 非分子印迹聚合物 (N-MIPs) 的制备方法同上,只是没有加印迹分子 MBT.

1.2.2 吸附量的测定 准确称取 3.0 g MBT-MIPs 或 N-MIPs,用 pH = 4 的 HCl 质子化 8 h 后抽滤,加入到阴离子化的 10 mg · L⁻¹ 的 MBT 溶液中,室温振荡 10 h 然后取上层清液用电化学方法测定 MBT 的浓度,根据吸附前后溶液中 MBT 浓度的改变,计算吸附量 $Q^{[7]}$. $Q = (C_0 - C)V/W$, 其中 Q 为吸附量 (μg · g⁻¹), C_0 为吸附前 MBT 质量浓度 (mg · L⁻¹), C 为吸附后 MBT 质量浓度 (mg · L⁻¹), W 为聚合物干重 (g), V 为溶液的体积 (mL).

1.2.3 MBT 的电化学测定^[8] 采用阳极溶出伏安法,以 0.05 mol · L⁻¹ 的 HAc-NaAc 溶液为底液,通氮除氧,加入 Hg(NO₃)₂,使其在浓度为 2.5 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹ 的底液中预镀汞.加入一定量的 MBT 试液,于 - 1.1 V (vs. SCE,下同略) 电位下,电解富集 50 s,进行电化学测定.

2 结果与讨论

2.1 MBT-MIPs 合成条件的选择

实验结果表明,随着交联剂用量的增加和交联时间的增长,MBT-MIPs 的吸附量先增大后减小.当交联剂用量为 1.5 mL · g⁻¹,交联时间为 8 h 时,吸附量最大.交联剂用量过大或交联时间过长,都将导致交联剂戊二醛与 CTS 上未与 MBT 反应的 - NH₂ 基团充分发生交联反应,甚至进一步与 CTS 上的 - OH 发生交联反应,使得交联聚合物形成了过于紧密的结构,减少了模板分子识别反应的空间和通道,导致吸附量降低.

2.2 MBT-MIPs 的性能

2.2.1 吸附动力学 测定不同吸附时间 (t) 下 MBT-MIPs 对 MBT 的吸附量 Q ,如图 1 所示.由图 1 可见,随着时间的推进,MBT-MIPs 对 MBT 的吸附量逐渐增大,且开始阶段吸附量增加很快,接着吸附量增加速度趋缓,并在 10 h 时逐渐达到吸附平衡,此后的吸附量不会发生太大的变化.这是因为聚合物的空穴被越来越多的 MBT 分子占驻,吸附已趋于饱和,所以不再明显受时间的影响.因此,实验中选用的吸附时间为 10 h.

2.2.2 吸附等温线 准确称取 1 组质量相同的 MBT-MIPs,测定它对不同质量浓度 MBT 的平衡吸附量 Q_{eq} ,并对平衡浓度 C_{eq} 作图,绘制吸附等温线.为了比较 MBT-MIPs 的吸附性质,测定了 N-MIPs 的吸附等温线,如图 2 所示.由图 2 可见,在所研究的浓度范围内,N-MIPs 的吸附等温线形状类似于

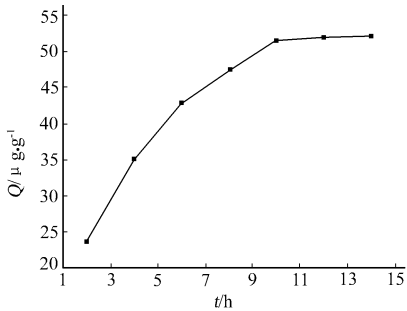


图 1 吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption dynamic curve

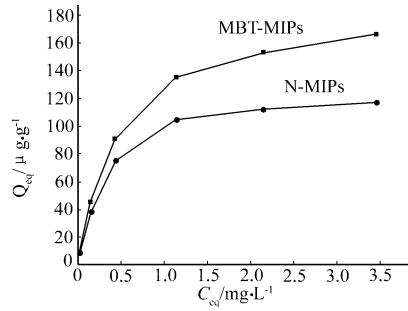


图 2 聚合物对 MBT 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of MBT on polymers

Langmuir 模型,且吸附量趋于饱和.MBT-MIPs 对 MBT 的吸附量随着溶液浓度的升高逐渐增大,依据 Langmuir 等温方程^[9] $C_{eq}/Q_{eq} = C_{eq}/Q_{max} + 1/Q_{max}K$ (C_{eq} 为平衡浓度, Q_{eq} 为平衡吸附量, Q_{max} 为饱和吸附量, K 为常数) 作图, C_{eq}/Q_{eq} 对 C_{eq} 在此浓度范围内有良好的线性关系.由斜率求得 MBT-MIPs 对 MBT 的饱和吸附量 $Q_{max} = 170 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,这表明 MBT-MIPs 的吸附等温线形状亦符合 Langmuir 模型.值得注意的是,MBT-MIPs 的吸附量均显著大于 N-MIPs 的吸附量,且两者的吸附量之差随溶液浓度

的增加而增大.说明组成相同的两种聚合物的空间结构存在明显的差异.其原因是 MB T-MIPs 包含有固定排列的功能基的空间空穴,其大小和固定排列的功能基与印迹分子 MB T 互补,这种空穴对 MB T 分子呈现“记忆功能”.两种聚合物的吸附量的差值主要来源于这种空穴的选择性吸附,这是 MB T-MIPs 突出的结构特征.

2.2.3 MB T-MIPs 的吸附选择性 特定选择性是印迹聚合物最显著的特征之一.采用静态吸附分配系数 K_D 及分离因子 α ,表征印迹聚合物对不同底物的选择性^[10]. $K_D = C_p / C_s$,其中 C_p 为底物在聚合物上的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_s 为底物在溶液中的质量浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). $\alpha = K_{D,i} / K_{D,j}$, i 和 j 分别表示印迹分子和底物分子,当 $i = j$ 时, $\alpha = 1$. 分别选择 MB T, DB T, TB T 和 TPT 作为底物,采用平衡吸附实验比较 MB T-MIPs 和 N-MIPs 对 4 种底物的选择性,结果如表 1 所示.由表 1 可见,MB T-MIPs 对 MB T 的静态吸附系数为 10.66,明显大于其他有机锡分子;N-MIPs 对 4 种有机锡底物的静态吸附分配系数非常相近,分离因子均接近 1.0.这些数据表明,N-MIPs 不含有选择性的识别点,对底物的吸附主要是非选择性吸附,所以对不同底物的吸附能力很接近,对底物不能产生有效的识别和分离. MB T-MIPs 对 MB T 的吸附能力明显大于其他底物,分配系数是其他有机锡的 5 ~ 12 倍,说明 MB T-MIPs 产生了印迹效应,对 MB T 具有高度的选择性和识别能力. MB T-MIPs 对其他有机锡没有呈现一定的选择性,这进一步说明 MB T-MIPs 中存在有固定排列的结合基团的立体空穴.空穴的大小决定于模板分子的体积,空穴内结合基团的位置决定于模板分子中结合基团的位置,两者互补,使得 MB T-MIPs 对 MB T 有“记忆”功能.

2.2.4 MB T-MIPs 的稳定性 MB T-MIPs 的热重曲线表明,其分解温度为 258 ,具有较好的热稳定性. MB T-MIPs 经多次使用后,对 MB T 的吸附量稍有降低,基本没有软化及溶解流失的现象,具有良好的重复使用性.

2.3 MBT-MIPs 的结构表征

2.3.1 扫描电子显微镜图 为了研究 MB T-MIPs 的微观结构,用日立 S-3500N 扫描电镜对其进行了表面形貌的表征,如图 3 所示.由图 3 可见,MB T-MIPs 是 1 种多孔的交联物,形貌疏松,立体感强,它的多孔结构为 MB T 的扩散提供了良好的通道,有利于对 MB T 的吸附.

2.3.2 X 射线能谱图 CTS-MBT 交联聚合物和 MB T-MIPs 的 X 射线能谱图,如图 4(a), (b)所示.图中的白点表示含有 Sn 元素.由图 4 可见,CTS-MBT 交联聚合物含有较多 Sn 元素,而 MB T-MIPs 中 Sn

表 1 MB T-MIPs 和 N-MIPs 对不同底物的 K_D 和 α 的测定值

Tab. 1 K_D and α of MB T-MIPs and N-MIPs to different substrats

底物	MB T-MIPs		N-MIPs	
	K_D		K_D	
MB T	10.66	1.00	1.79	1.00
DB T	1.95	5.47	1.97	0.91
TB T	2.12	5.03	2.13	0.84
TPT	0.92	11.59	1.65	1.08

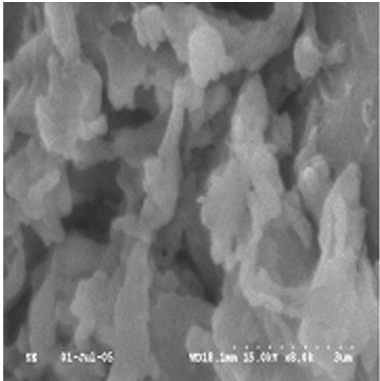
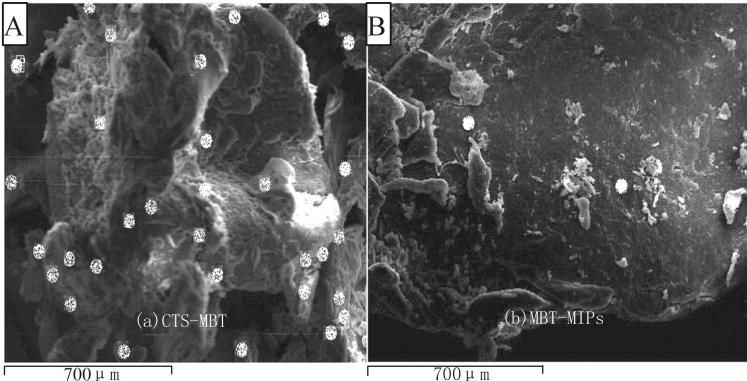


图 3 MB T-MIPs 的扫描电子显微镜图
Fig. 3 Scanning electron micrograph of MB T-MIPs



(a) CTS-MBT (b) MB T-MIPs
图 4 X 射线能谱图

Fig. 4 EDX of cross-linked polymers

元素含量极少.这表明一方面 MB T 可以通过静电作用吸附到壳聚糖上;另一方面 pH 值为 10 的乙醇溶液基本可以将吸附的 MB T 洗脱下来.

3 结束语

利用分子印迹技术制备了对 MBT 有特殊选择能力的 MBT-MIPs,通过对交联剂用量、交联时间、洗脱剂等因素的研究,优化了其合成条件.所合成的 MBT-MIPs 具有明显的印迹效应,相对于非分子印迹聚合物,它对 MBT 的吸附能力和选择识别能力要大得多,最大吸附量为 $165.9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,静态分配系数为 10.66.

参考文献:

- [1] HOCH M. Organotin compounds in the environment: An overview[J]. *Applied Geochemistry*, 2001,16(7):719-743.
- [2] HAN J S, WEBER J H. Speciation of methyl- and butyltin compounds and inorganic tin in oysters by hydride generation atomic absorption spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1998,60(4):316-319.
- [3] WHALEN M M, HARIHARAN S, LOGANATHAN B G. Phenyltin inhibition of the cytotoxic function of human natural killer cells[J]. *Environmental Research Section A*, 2000,84(3):162-169.
- [4] VOS J G, KLERK D, KRAJNC A, et al. Immunotoxicity of bis(tri-*n*-butyltin) oxide in the rat: Effects on thymus-dependent immunity and on nonspecific resistance following long-term exposure in young versus aged rats[J]. *Toxicology And Applied Pharmacology*, 1990,105(3):144-155.
- [5] 张 霞,刘文杰. 锡的毒性及测定[J]. *卫生研究*, 2002,31(4):322-324.
- [6] WULFF G, SARHAN A. The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates[J]. *Angew Chem*, 1972,11:341-348.
- [7] 贺小进,谭天伟,李 伟. 球形壳聚糖树脂制备方法及吸附性能研究[J]. *离子交换与吸附*, 2000,16(1):47-53.
- [8] 刘 斌,张名楠,孙向英,等. 三苯基锡印迹聚合物的合成及吸附性能[J]. *华侨大学学报:自然科学版*, 2005,26(1):47-50.
- [9] GUO Tian-ying, XIA Yong-qing, HAO Guang-jie, et al. Adsorptive separation of hemoglobin by molecularly imprinted chitosan beads[J]. *Biomaterials*, 2004,25(4):5 905-5 912.
- [10] 周 杰,何锡文,杨万龙,等. 利凡诺分子模板聚合物的吸附与识别特性研究[J]. *高等学校化学学报*, 1998,19(9):1 388-1 392.

Synthesis and Recognition Capability of Monobutyltin Molecularly Imprinted Polymer

ZHOU Zheng, SUN Xiang-ying, LIU Bin

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Monobutyltin molecularly imprinted polymers (MBT-MIPs) which have special molecule recognition ability to monobutyltin (MBT) were synthesized with MBT as template chitosan as the functional monomer and glutaraldehyde as the cross-linker. In this paper, the structure of MBT-MIPs was characterized with scanning electronic microscope, and the synthesis conditions of MBT-MIPs, the adsorption properties and selective recognition of MBT-MIPs for MBT were also studied. The experimental results showed that MBT-MIPs had higher adsorption capacity and higher selective recognition for MBT compared to nonimprinted polymers (NMIPs) which had the similar chemical composition. The maximum adsorption capacity of MBT-MIPs for MBT was $165.9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ and the static distribution coefficient for MBT was 10.66.

Keywords: molecular imprinting polymer; monobutyltin; chitosan; adsorption; molecular recognition

(责任编辑: 黄仲一)