

对硝基苯酚分子印迹聚合物最佳功能单体的筛选及其在水样固相萃取中的应用

克帕亚木·买买提 吐尔洪·买买提* 尤努斯江·吐拉洪 布热比亚·亚合普

(新疆大学化学化工学院 石油天然气教育部重点实验室 乌鲁木齐 830046)

摘 要 以对硝基苯酚(4-NP)为对象,采用非印迹聚合物(NIP)库筛选法选出乙烯基咪唑为最佳功能单体,通过实验选出乙腈为最合适的聚合溶剂、三甲氧基丙基三甲基丙烯酸酯(TRIM)为交联剂制备分子印迹聚合物。对固相萃取进行了优化,用 pH=2.5 的磷酸盐缓冲溶液上样、体积比为 45:55 的乙腈和磷酸盐缓冲溶液淋洗、甲醇洗脱条件下,聚合物具有最佳印迹效果。4-NP 分子印迹聚合物的表观吸附量达到 5.8 mg/g。该印迹聚合物对 4-NP 及其结构类似物苯酚和对氯苯酚的萃取回收率分别为 96.0%、78.8% 和 77.8%,表明具有较高的选择性,还成功地用于自来水样品中 4-NP 的固相萃取,回收率达到 93.1%。由此可得该方法快速、有效,可用于分子印迹聚合物优化制备。

关键词 分子印迹聚合物,固相萃取,对硝基苯酚,单体筛选,替代模板

中图分类号:O655; O658

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)04-0482-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30328

对硝基苯酚(4-Nitrophenol, 4-NP),是一种有毒污染物,能够刺激或抑制中枢神经,严重时使人呼吸困难^[1]。饮用水或者其它食品中含 1 mg/L 或者更大浓度的酚类化合物会给人类健康甚至生命带来严重的威胁。因此,美国国家环境保护局和欧洲联盟将苯酚、各种氯苯酚以及 4-NP 列为环境污染物,并规定饮用水中这些酚类化合物的含量限定在 1 μ g/L 之内^[2-4]。目前,使用硅胶、C18 柱、离子交换树脂等非特异性吸附剂分离水中的酚类物质。不过这些吸附剂对 4-NP 没有选择性吸附性能。

分子印迹聚合物(MIP)是一类由功能单体和交联剂在模板分子的周围发生高度交联制备得到的,并对模板分子具有专一性识别作用的人工合成材料^[5],已在分离^[6]、催化^[7]、生物/化学传感器^[8-9]和固相萃取(SPE)^[10]等领域内得到了广泛的应用。目前,已有很多文献报道使用本体聚合^[11-12]、悬浮聚合^[12]和表面聚合^[13-14]等方法来制备对对硝基苯酚具有选择性识别作用的 MIP 来检测和分离污染水中的酚类污染物,也有报道将 MIP 作为吸附剂用离线^[15]或在线^[16-17]固相萃取(SPE)的方法萃取水中 4-NP 和 2,4-二硝基苯酚等污染物。但在这些研究中基本均用 4-乙烯吡啶(4-VP)和甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,从未对功能单体进行系统地筛选。

MIP 的特异性是与聚合物上的结合位点的数量、形状、亲和性分布以及模板分子和功能单体形成复合物的刚性密切相关^[10],所以选择能与模板分子形成稳定的复合物的功能单体是制备 MIP 中最重要的步骤。但是由于模板分子种类繁多、结构复杂,所以筛选对应的最佳功能单体是一项复杂的过程。我们提出了用 NIP 库筛选最佳功能单体的方法^[18]。本文用此方法选出 4-NP 分子印迹聚合物所需最佳功能单体为乙烯基咪唑(VI),实验证明此功能单体优于 4-VP 和 MAA。本研究制备了高效 MIP 并用于自来水中 4-NP 的 SPE 分离。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

UV-1800 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司);5S1020 型固相萃取仪(北京振翔工贸有限公司)

2013-07-02 收稿,2013-08-26 修回,2013-11-19 接受

新疆维吾尔自治区自然科学基金(2011211A015)

通讯联系人:吐尔洪·买买提,副教授;Tel:0991-8582654; Fax:0991-8582809; E-mail:turghunm@gmail.com; 研究方向:分子印迹、光纤传感、荧光免疫分析

司)。聚偏氟乙烯微孔滤膜(孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$)、甲醇、乙酸、乙腈(中国国药集团化学试剂有限公司);对硝基苯酚(4-NP,杭州大阳化工有限公司);乙烯基咪唑(VI)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA,百灵威化学技术有限公司);三甲氧基丙基三甲基丙烯酸酯(TRIM, Acros Organics, USA);偶氮二异丁腈(AIBN, 化学纯,上海试剂厂)。

1.2 替代模板对硝基苯酚乙酸酯(4-NPES)的合成

根据文献报道[19]方法合成 4-NPES,并通过红外光谱和 ^1H NMR(核磁共振氢谱)等方法表征化合物的结构,结果与该文献一致。

1.3 MIP 的制备

根据表 2 所示的组成及比例,将组分混合,超声脱气 5 min,通 N_2 气 5 min 后立即密封。然后在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的油浴中加热聚合 24 h。用研钵研碎聚合物,用甲醇湿法过筛得到粒径为 $38\sim 75\ \mu\text{m}$ 的聚合物。用 $V(\text{甲醇}):V(\text{乙酸})=9:1$ 的溶剂经索氏提取至无模板分子后,继续用甲醇洗去乙酸,聚合物颗粒用甲醇沉降 3 次后烘干。NIP 除了不加模板分子外,其余合成条件与 MIP 相同。

1.4 渗漏实验

称取 100 mg NIP 库中的聚合物于 1 mL SPE 柱。配制一定质量浓度的 4-NP 溶液,以 1 mL 此溶液逐次上样于已装好的 SPE 柱,流速约为 $1\ \text{mL}/\text{min}$,滤液于 $318\ \text{nm}$ (乙醇/水)或 $301.5\ \text{nm}$ (氯仿)波长处测定吸光度,每次测定值与上样体积作图得到渗漏(Breakthrough)曲线,渗漏量 50% 处所对应的总体积即聚合物对底物的最大吸附体积,根据总体积及质量浓度计算各聚合物的表观吸附量。

1.5 静态吸附实验

分别称取 8 份 20 mg 聚合物于 8 个 10 mL 的容量瓶中,加入 5 mL 的 4-NP 磷酸盐缓冲溶液($\text{pH}=2.5$,浓度范围在 $10\sim 1000\ \text{mg}/\text{L}$),置于恒温振荡器中在室温下振荡 12 h。然后将溶液离心(10 min, $10000\ \text{r}/\text{min}$),上清液用微孔滤膜过滤,滤液用磷酸盐缓冲溶液稀释到一定的倍数,用紫外可见分光光度计在 $318\ \text{nm}$ 波长处测得吸光度,并根据吸光度计算 4-NP 的含量。

1.6 固相萃取实验

分别称取 4-NP 的 MIP 和 NIP 100 mg 置于 1 mL 的 SPE 柱子并在上下两端放置两个筛板。分子印迹固相萃取(MISPE)或非印迹固相萃取(NISPE)用磷酸盐缓冲溶液($\text{pH}=2.5$)活化 3 次,每次用 1 mL、流速约为 $1\ \text{mL}/\text{min}$,采用 1 mL 质量浓度为 $10\ \text{mg}/\text{L}$ 4-NP 磷酸盐缓冲溶液($\text{pH}=2.5$)上样于已装好的 MIP 和 NIP 的 SPE 柱,采用 1 mL 乙腈:磷酸盐缓冲溶液(体积比 45:55, $\text{pH}=2.5$)淋洗,用 1 mL 的甲醇洗脱(上样、淋洗、洗脱时流速都约为 $1\ \text{mL}/\text{min}$)。收集每次洗脱液,并用紫外可见分光光度计在 $318\ \text{nm}$ 波长处测得吸光度,计算 4-NP 的回收率。

2 结果与讨论

2.1 用 NIP 库筛选功能单体

选出最佳功能单体是在 MIP 制备中的关键步骤。大多数模板分子的结构较复杂,不能直接判断出最合适的功能单体,必须采用实验方法来确定最佳功能单体。目前人们常用计算和组合筛选方法来筛选适合的功能单体,但是这些方法在实际应用中受到很多因素的限制并且消耗时间多。本文采用 NIP 库筛选法筛选最佳功能单体,NIP 库^[18]是以 4-VP 和 MAA 等 18 种常用于制备 MIP 的功能单体为单体,以常用的 EDMA 为交联剂,以 AIBN 为引发剂及 DMF 为溶剂,分别通过交联聚合所得到的聚合物库。选用 DMF 为溶剂是因为常用于制备 MIP 的氯仿、乙腈和 DMF 等溶剂中,只有 DMF 对这 18 种单体具有足够高的溶解能力。库中的各聚合物粉末用 1.3 节的方法来制备,并分别取 100 mg NIP 聚合物置于 1 mL 的 SPE 柱子以备。单体筛选方法的思想基于 NIP 库中聚合物对某分析物在氯仿中的吸附可用来模拟 MIP 的选择性吸附,而 $V(\text{水}):V(\text{乙醇})=1:1$ 溶剂中的吸附可用来模拟 NIP 的吸附情况,故按照印迹指数的概念(式(1))2 种溶剂中吸附(或结合)率(B)的比值(Binding ratio,式(2))的变化可以代表 IF_D (动态吸附得出的印迹指数)的变化。可以用 $B(\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH})$ 代替 $B(\text{NIP})$,用 $B(\text{CHCl}_3)$ 模拟 MIP 的特异性吸附。这与 Baggiani 等^[20]报道的具有良好的吸附性能的 NIP 对应的 MIP 将具有优良的印迹效

果的结论相吻合。因此,根据计算出来的吸附率和吸附比率可以预测聚合物中功能单体在极性及非极性溶剂中的相互作用,并用于筛选最佳功能单体。

$$IF_D = B(MIP)/B(NIP)$$

(1)

$$\text{Binding ratio} = B(\text{CHCl}_3)/B(\text{H}_2\text{O-EtOH})$$

(2)

在本文中用浓度为 20 mg/L 4-NP 水/乙醇、氯仿 2 种溶液分别对 NIP 库中的聚合物进行吸附实验(表 1)。从表 1 可以看出,模板分子在这 2 种溶剂中的吸附比率在 0.6 ~ 12.6 范围内变化,其中以化合物 VI 为功能单体的聚合物的吸附比率(12.6)比其它 4 个聚合物(2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、甲基丙烯酸和咪唑丙烯酸为单体)高 10 倍。下面进行进一步验证化合物 VI 是否 4-NP MIP 的最佳功能单体。

表 1 模板分子聚合物之间的吸附比率

Table 1 Template-polymer binding ratio

Monomer	Binding percentage/%		Template-polymer binding ratio	Monomer	Binding percentage/%		Template-polymer binding ratio
	CHCl ₃	H ₂ O-EtOH			CHCl ₃	H ₂ O-EtOH	
1-Vinylimidazole	63.2	5.0	12.6	Methacrylic acid	6.4	7.0	0.9
2-Vinylpyridine	7.9	9.2	0.8	Uracanic acid	4.9	7.9	0.6
4-Vinylpyridine	17.2	15.3	1.1				

2.2 分子印迹聚合物组成的优化

通过动态吸附实验能够评价 MIP 及 NIP 对目标分子的吸附能力。将表 2 中的聚合物作为 SPE 吸附剂,进行 SPE 渗漏实验。表观吸附量计算公式:

$$B = (\rho \times V)/m$$

(3)

式中, ρ 为分析物的初始质量浓度, V 为渗漏量达到 50% 时候的溶液体积, m 为聚合物的质量。

表 2 制备 MIP 和 NIP 的聚合溶液的组成

Table 2 Composition of the polymerization mixtures used for preparation of MIP and NIP

Polymer	<i>n</i> (template)/mmol		<i>n</i> (monomer)/mmol		<i>n</i> (crosslinker)/mmol		Solvent	<i>m</i> (AIBN)/g
	4-NPES	4-NP	VI	4-VP	TRIM	EDMA		
1	1		4		20		ACN	0.044 8
2	1		4			20	ACN	0.045 3
3	1		4			20	CHCl ₃	0.044 8
4		0.5	2		10		ACN	0.036 4
5		1	4			20	ACN	0.047 9
6		1		4	20		ACN	0.045 2

首先用乙腈为上样溶剂比较聚合物 1 和 3 的 MIP 及 NIP 对 4-NP 的吸附能力,并进行评价,渗漏曲线如图 1 所示。再用 $V(\text{水}):V(\text{乙醇})=1:1$ 为上样溶剂,对聚合物 1、2、4、5 和 6 的 MIP 及 NIP 对 4-NP 的吸附能力进行评价。各聚合物的 B 和 IF_D 计算结果如表 3 所示。

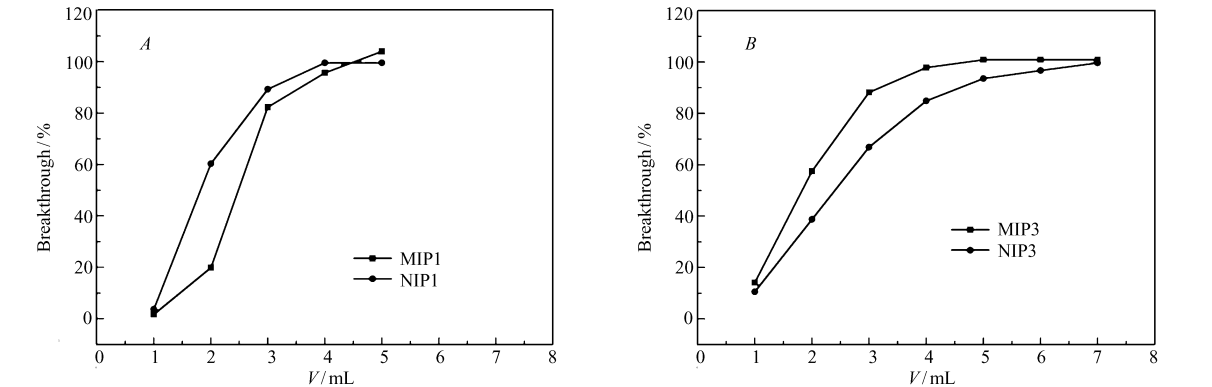


图 1 10 mg/L 4-NP 乙腈溶液上样聚合物 1(A)、聚合物 3(B)的渗漏曲线

Fig. 1 Breakthrough curves of 10 mg/L 4-NP in acetonitrile by polymers 1(A) and 3(B)

图1分别为乙腈和氯仿为聚合溶剂时所得聚合物的渗漏曲线,图1A可知,聚合物1中NIP比MIP容易渗漏,说明MIP对4-NP具有特异性吸附。图1B,聚合物3中MIP比NIP容易渗漏,说明聚合物3中MIP对4-NP没有特异性。从表3可以看出,乙腈和氯仿作为聚合溶剂时所得聚合物的 IF_D 分别为1.0和0.7。可见非极性溶剂氯仿作为聚合溶剂时所得聚合物没有印迹效果,由此可以推测模板分子与功能单体之间的相互作用以离子键作用力为主。因此,选乙腈为聚合溶剂。

表3 聚合物通过渗漏曲线得到的吸附量及印迹指数
Table 3 Binding capacities and imprinting factor obtained from breakthrough curves for polymers

Polymer	$B/(mg \cdot g^{-1})$		IF_D	Polymer	$B/(mg \cdot g^{-1})$		IF_D
	MIP	NIP			MIP	NIP	
1	0.6(0.2)*	0.4(0.2)*	1.5(1.0)*	4	0.7	0.4	1.7
2	0.3	0.4	0.8	5	0.4	0.4	1.0
3	0.2*	0.3*	0.7*	6	1.3	1.2	1.1

* For loading solvent is acetonitrile and ethanol; water for other's.

从表3可以看出,当EDMA(聚合物2,5)为交联剂时 IF_D 均小于1,没有印迹效果。而TRIM(聚合物1,4)为交联剂时 IF_D 分别是1.5和1.7。可见4-NP印迹聚合物制备中TRIM是合适的交联剂。由于制备MIP之后,现有的技术很难将聚合物中的模板分子全部清除,微量残留在MIP中并对随后的分析产生干扰,所以对不同模板分子制备的聚合物1(4-NPES为模板分子)和4(4-NP为模板分子)的 IF_D 的吸附性能考察,应选用4-NP为模板分子。将聚合物4与6进行比较,可知当4-VP为功能单体时的 IF_D (1.1)比化合物VI为功能单体时的 IF_D (1.7)小,印迹效果不明显,进一步证明在4-NP分子印迹聚合物制备中化合物VI为最佳功能单体。以后的实验均在聚合物4上进行。

2.3 分子印迹固相萃取(MISPE)的优化

2.3.1 上样溶剂的选择 由于上样溶剂对模板分子与聚合物之间产生的相互作用具有较大的影响,对上样条件进行优化。考察了上样溶剂为V(乙醇):V(水)=1:1磷酸盐缓冲溶液的pH值(2.5~9.0)对4-NP吸附能力的影响,结果见图2。发现当pH值逐渐减小时,MIP和NIP对4-NP的吸附量增大, IF_D 也随之增大,表现更好的印迹效果。这可能是由于聚合物所用的功能单体VI呈碱性,在酸性条件下增强了4-NP与聚合物之间的酸碱作用,从而使MIP特异性得到了提高,因此选择pH=2.5是最佳pH值。

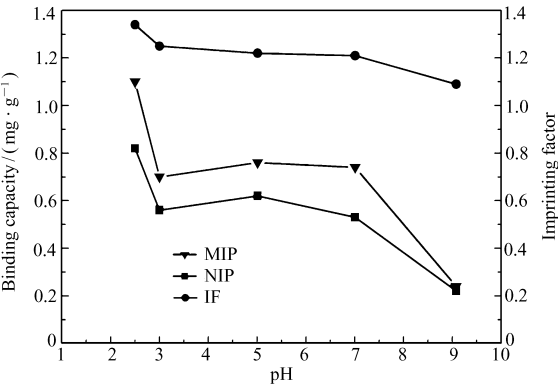


图2 上样溶剂的pH值对聚合物的吸附量和印迹指数的影响

Fig.2 Effect of pH of loading solvents on binding capacities and imprinting factors

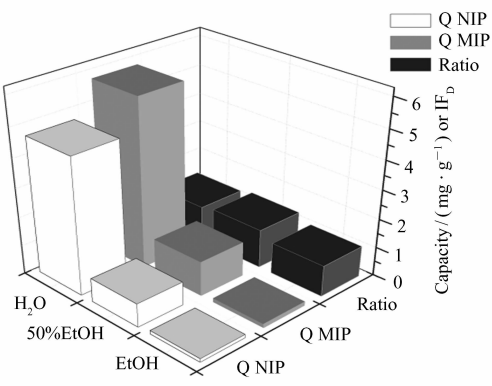


图3 上样溶剂的乙醇含量对聚合物吸附量和印迹指数的影响

Fig.3 Effect of the ethanol content in loading solvents on binding capacities and imprinting factors

我们又考察了pH=2.5时,上样溶剂中乙醇含量对聚合物和模板分子结合能力的影响。结果见图3所示,发现随着乙醇含量的减小聚合物的吸附量增加。当上样溶剂为pH=2.5乙醇磷酸盐缓冲溶液时MIP和NIP均对4-NP表现很差的吸附能力和印迹效果。相反上样溶剂为pH=2.5的磷酸盐缓冲溶液时,MIP吸附量达到5.8 mg/g明显比上样溶剂50%(体积分数)乙醇时的1.2 mg/g和乙醇0.1 mg/g高的多。所以选择采用pH=2.5的缓冲溶液为上样溶剂。

2.3.2 淋洗液的选择 为了增加 MISPE 过程的专一性,对淋洗液进行了优化实验。考察 pH = 2.5 时不同比例的乙醇或乙腈缓冲溶液对模板分子在聚合物上的淋洗情况。结果见表 4,发现淋洗液中含有乙醇时,MIP 和 NIP 的淋洗情况差别不大,乙醇含量增高时 MIP 和 NIP 柱上 4-NP 的渗漏量均很大。可见淋洗液中含有乙醇时,MIP 在 SPE 中对 4-NP 不能表现出特异性。而乙腈缓冲溶液作为淋洗液,虽然随着乙腈含量的增加 MIP 和 NIP 柱上 4-NP 的渗漏量增大,但是因为 NIP 上没有与模板分子相匹配的空穴而渗漏量比 MIP 的大,可知 MIP 对 4-NP 表现出特异性。可是当乙腈含量高时 MIP 柱上的 4-NP 也被淋洗出来,所以选用乙腈:磷酸盐缓冲溶液(体积比 45:55,pH = 2.5)为淋洗液。又考察了该淋洗液对高浓度(100 mg/L 的 4-NP 溶液)上样时的淋洗情况,发现淋洗回收率分别 MIP 为 2.5%,NIP 为 25.0%,说明采用乙腈:磷酸盐缓冲溶液(体积比 45:55,pH = 2.5)也可以用于高浓度上样的情况。可见乙腈:磷酸盐缓冲溶液是 4-NP 的 MISPE 过程中的最佳淋洗液。

表 4 以不同比例的乙醇或乙腈缓冲溶液时 MIP 和 NIP 淋洗回收率
Table 4 Washing recoveries of 4NP in different washing solvents *

Volume percentage of ethanol/%	Washing recovery/%		Volume percentage of acetonitrile/%	Washing recovery/%	
	MIP	NIP		MIP	NIP
50	0	0	20	0	0
60	0.03	4.2	45	1.9	16.9
70	11.1	12.6	48	3.4	30.7
80	21.6	42.1	50	11.9	46.8

* The concentration of the loading solution is 10 mg/L.

2.4 印迹聚合物的吸附性能

在本研究中,通过静态吸附实验对本文优化得到的 4-NP 印迹聚合物的吸附性能进行进一步的评价。采用 pH = 2.5 的磷酸盐缓冲溶液为吸附实验中的溶剂。引用 Langmuir 式^[21-23]:

$$1/B = 1/(B_{\max}K) \times 1/\rho + 1/B_{\max}$$
 (4)

式中,B 为吸附平衡时的吸附容量,B_{max}为最大吸附容量,ρ 为 4-NP 在溶液中最终质量浓度,K 为结合常数。通过吸附等温线计算出解离常数和吸附容量,因为 K 与 K_d(解离常数)是倒数关系,计算得 MIP 和 NIP 的解离常数 K_d分别为 36.4 和 20.1 mg/L。

$$IF = K_d(MIP)/K_d(NIP)$$
 (5)

根据印迹指数计算公式(式(5))计算得 IF = 1.8,可知 4-NP 印迹聚合物在 pH = 2.5 的磷酸盐缓冲溶液中对 4-NP 具有较大的印迹指数,具有较好的印迹效果。

2.5 选择性实验

对 4-NP 类似物,如对氯苯酚(4CP)和苯酚(PHN),在 MIP 和 NIP 上的保留值进行研究并且与 4-NP 进行对比(表 5)。发现 4-NP 在 MIP 上的回收率达到 96.0%,比 PHN 和 4CP 的回收率 77.8%、78.9% 要大。这可以由这些类似物的结构和酸碱性^[24-25]来说明:第一,在 MIP 上三维空穴的结构与 PHN 与 4CP 结构不匹配,上样和淋洗步骤中 PHN 与 4CP 均发生渗漏。而 NIP 上,由于 NIP 不具有对 4-NP 特异的空穴结构,也是在淋洗步骤发生渗漏;第二,4-NP 结构上的强吸电子基团硝基使得 4-NP 在它的结构类似物中具有最强的酸性。所以这些结构相似的化合物与聚合物相互作用时,酸碱作用使聚合物与 4-NP 的结合能力增强,MIP 在 MISPE 过程对 4-NP 表现出选择性的识别作用。

表 5 4-NP 与其类似物在固相萃取中的回收率
Table 5 Recoveries of 4-NP and its analogs on SPE

	MIP			NIP		
	Loading/%	Washing/%	Elution/%	Loading/%	Washing/%	Elution/%
4-NP	0	4.0	96.0	0	14.9	84.0
PHN	1.2	21.0	77.8	0.7	27.0	72.3
4-CP	2.0	19.2	78.8	0	18.8	81.2

2.6 自来水样品中 4-NP 的测定

为了说明 SPE 在较复杂的体系中也具有净化和富集作用,考察了 MIP 和 NIP 对自来水样品中 4-NP

的萃取回收率。采用本实验室的自来水配置 10 mg/L 4-NP 自来水磷酸盐缓冲溶液 (pH = 2.5), 并用该溶液上样于已装好的 MIP 和 NIP 的 SPE 柱, 淋洗和洗脱步骤与 1.6 节讲述相一致。最后计算该 MIP 与 NIP 对自来水中的萃取回收率。研究发现上样步骤中 MIP 柱和 NIP 柱可以完全吸附自来水样品中 4-NP。在淋洗步骤中 MIP 柱和 NIP 柱的淋洗回收率分别是 6.8% 和 18.2%, 可见淋洗的时候 NIP 柱上的 4-NP 已经开始渗漏。在洗脱步骤中 MIP 的回收率达到 93.1% (RSD = 1.2%), 而 NIP 的是 81.6% (RSD = 4.8%), 标准偏差均小于 5%。实验结果可知, 该 4-NP 的印迹聚合物对 4-NP 具有特异性吸附, 可以用于水样中 4-NP 的 SPE 分离。

3 结 论

以 4-NP 为模板分子, 对 MIP 的制备优化的方法进行了研究, 通过 NIP 库筛选法选出化合物 VI 为最佳功能单体, 通过动态吸附实验选择出乙腈和 TRIM 为适合的聚合溶剂和交联剂。并且对 MISPE 过程进行优化研究, 选择 pH = 2.5 的磷酸盐缓冲溶液为上样溶剂、乙腈:磷酸盐缓冲溶液 (体积比 45:55, pH = 2.5) 淋洗。优化制备的对硝基苯酚分子印迹聚合物用于自来水样品中 4-NP 的选择性萃取分离, 回收率达到 93.1%, RSD 为 1.2%。非印迹聚合物库筛选确定的最佳功能单体在本试验中再次得以证实, 该方法可替代常用的计算模拟和组合法用于分子印迹聚合物的合理设计和制备。

参 考 文 献

- [1] WANG Ruoyan, ZHOU Xiaoping, DU Sai, *et al.* Simultaneous Determination of Phenol, *p*-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, 2,4,6-Trinitrophenol and *m*-Dihydroxybenzene in Workplace air by HPLC[J]. *Chinse J Health Lab Technol*, 2010, **20**(6): 1362-1363 (in Chinese).
王若燕, 周晓萍, 杜赛, 等. HPLC 法同时测定工作场所空气中的苯酚、对硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4,6-三硝基苯酚和间苯二酚[J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, **20**(6): 1362-1363.
- [2] Zakaria N D, Yusof N A, Haron J, *et al.* Synthesis and Evaluation of a Molecularly Imprinted Polymer for 2,4-Dinitrophenol [J]. *J Mol Sci*, 2009, **10**(1): 354-365.
- [3] Puig D, Barcelo D. Determination of Polar Priority Phenols at Parts per Trillion Levels in Water Using on-Line Liquid-solid Extraction Followed by Liquid Chromatography with Coulometric Detection[J]. *J Chromatogr A*, 1997, **778**(1): 313-319.
- [4] Ersöz A, Denizli A, Şener İt, *et al.* Removal of Phenolic Compounds with Nitrophenol-imprinted Polymer Based on π - π and Hydrogen-bonding Interactions[J]. *J Sep Purif Technol*, 2004, **38**(2): 173-179.
- [5] Turiel E, Martín-Esteban A. Molecularly Imprinted Polymers for Sample Preparation: A Review[J]. *J Anal Chim Acta*, 2010, **668**(2): 87-99.
- [6] Masqué N, Marcé R M, Borrull F, *et al.* Synthesis and Evaluation of a Molecularly Imprinted Polymer for Selective On-Line Solid-Phase Extraction of 4-Nitrophenol from Environmental Water[J]. *J Anal Chem*, 2000, **72**(17): 4122-4126.
- [7] Shen X T, Zhu L H, Liu G X, *et al.* Enhanced Photocatalytic Degradation and Selective Removal of Nitrophenols by Using Surface Molecular Imprinted Titania[J]. *J Environ Sci Technol*, 2008, **42**(5): 1687-1692.
- [8] Liu J X, Chen H, Lin Z, *et al.* Preparation of Surface Imprinting Polymer Capped Mn-Doped ZnS Quantum Dots and Their Application for Chemiluminescence Detection of 4-Nitrophenol in Tap Water[J]. *Anal Chem*, 2010, **82**(17): 7380-7386.
- [9] XUE Fei, WANG Yifei, WANG Qihong, *et al.* Detection of *p*-Nitrophenol Using Molecularly Imprinted Colloidal Array [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2012, **40**(2): 218-223 (in Chinese).
薛飞, 王一飞, 王秋鸿, 等. 分子印迹胶体阵列检测对硝基苯酚[J]. *分析化学*, 2012, **40**(2): 218-223.
- [10] Sellergren B. Polymer and Template-related Factors Influencing the Efficiency in Molecularly Imprinted Solid-phase Extractions[J]. *J Trends Anal Chem*, 1999, **18**(3): 164-174.
- [11] Jing T, Xia H, Niu J W, *et al.* Determination of Trace 2,4-Dinitrophenol in Surface Water Samples Based on Hydrophilic Molecularly Imprinted Polymers/Nickel Fiber Electrode[J]. *J Biosens Bioelectron*, 2011, **26**(11): 4450-4456.
- [12] Say R, Ersöz A, Şener İ, *et al.* Comparison of Adsorption and Selectivity Characteristics for 4-Nitrophenol Imprinted Polymers Prepared via Bulk and Suspension Polymerization[J]. *J Sep Purif Technol*, 2004, **39**(15): 3471-3484.
- [13] Fu Q A, Bao J G, Xiao Q F. Binding and Recognition Ability of Molecularly Imprinted Polymer Toward *p*-Nitrophenol[J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, **125**(4): 2549-2555.
- [14] Guan W, Han C R, Wang X, *et al.* Molecularly Imprinted Polymer Surfaces as Solid-phase Extraction Sorbents for the Extraction of 2-Nitrophenol and Isomers from Environmental Water[J]. *J Sep Sci*, 2012, **35**(4): 490-497.
- [15] Luo W, Zhu L H, Yu C, *et al.* Synthesis of Surface Molecularly Imprinted Silica Micro-particles in Aqueous Solution and the Usage for Selective off-Line Solid-phase Extraction of 2,4-Dinitrophenol from Water Matrixes[J]. *J Anal Chim Acta*, 2008,

618(2):147-156.

- [16] Caro E, Marcé R M, Peter A G, *et al.* On-line Solid-phase Extraction with Molecularly Imprinted Polymers to Selectively Extract Substituted 4-Chlorophenols and 4-Nitrophenol from Water[J]. *J Chromatogr A*, 2003, **995**(1/2):233-238.
- [17] Caro E, Masqué N, Marcé R M, *et al.* Non-covalent and Semi-covalent Molecularly Imprinted Polymers for Selective on-Line Solid-phase Extraction of 4-Nitrophenol from Water Samples[J]. *J Chromatogr A*, 2002, **963**(1/2):169-178.
- [18] Turghun Muhammad, Liu C, Wang J D, *et al.* Rational Design and Synthesis of Water-compatible Molecularly Imprinted Polymers for Selective Solid Phase Extraction of Amiodarone[J]. *J Anal Chim Acta*, 2012, **709**(4):98-104.
- [19] Zohre Nur. Study on Selection of Cross-linkers and Templating Methods in Molecular Imprinting Technique[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2012 (in Chinese).
早热古丽·努尔. 分子印迹技术中交联剂与模板方法的选择研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学, 2012.
- [20] Baggiani C, Giovannoli C, Anfossi L, *et al.* A Connection Between the Binding Properties of Imprinted and Nonimprinted Polymers: A Change of Perspective in Molecular Imprinting[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(3):1513-1528.
- [21] Guan W, Pan J M, Wang X, *et al.* Selective Recognition of 4-Nitrophenol from Aqueous Solution by Molecularly Imprinted Polymers with Functionalized Tetratitanate Whisker Composites as Support [J]. *J Sep Sci*, 2011, **34**(11):1244-1252.
- [22] Xu W Z, Zhou W, Bian L H, *et al.* Preparation of Molecularly Imprinted Polymer by Surface Imprinting Technique and Its Performance for Adsorption of Dibenzothiophene[J]. *J Sep Sci*, 2011, **34**(14):1746-1753.
- [23] Garcia-Calzon J, Diaz-Garcia M. Characterization of Binding Sites in Molecularly Imprinted Polymers[J]. *J Sens Actuators B*, 2007, **123**(2):1180-1194.
- [24] Huang X D, Kong L, Li X, *et al.* Molecular Imprinting of Nitrophenol and Hydroxybenzoic Acid Isomers: Effect of Molecular Structure and Acidity on Imprinting[J]. *J Mol Recognit*, 2003, **16**(6):406-411.
- [25] Saloni J M, Walker K, Hill G A. Theoretical Investigation on Monomer and Solvent Selection for Molecular Imprinting of Nitrocompounds[J]. *J Phys Chem*, 2013, **117**(7):1531-1534.

Screening the Best Functional Monomer for Preparation of Molecularly Imprinted Polymer of 4-Nitrophenol and Its Application on Solid Phase Extraction of Water Sample

MUHAMMAD Kipayem, MUHAMMAD Turghun*, TURAHUN Yunusjan, YAKUP Burabiye
(College of Chemistry & Chemical Engineering, Xinjiang University, Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Educational Ministry of China, Urumqi 830046, China)

Abstract A new method for rational design of molecularly imprinted polymer (MIP) of 4-nitrophenol (4-NP) was established. Using the method, nonimprinted polymer (NIP) library screening, vinylimidazole was selected as the best functional monomer. Acetonitrile and trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) were the best polymerization solvent and crosslinker, respectively. Through the optimization of the solid phase extraction (SPE) profile, the best imprinting effect was achieved in pH = 2.5 phosphate buffer, washing with the buffer containing 45% acetonitrile and eluting with methanol. The maximum adsorption capacity of the polymer was 5.8 mg/g. Extraction recoveries of imprinted polymers for 4-NP and its analogs, phenol and 4-chlorophenol, were found to be 96.0%, 78.8% and 77.8%, respectively, proving its high selectivity. It was also successfully used for SPE of 4-NP from spiked tap water with a recovery of 93.1%. The method is proved to be effective and fast for the preparation of MIPs.

Keywords molecularly imprinted polymer, solid phase extraction, nitrophenol, monomer screening, dummy-template

Received 2013-07-02; Revised 2013-09-18; Accepted 2013-11-19

Supported by Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region (No. 2011211A015)

Corresponding author: MUHAMMAD Turghun, associate professor; Tel: 0991-8582654; Fax: 0991-8582809; E-mail: turghunm@gmail.com;

Research interests: molecular imprinting, optical sensing, fluorescence immunoassay