

氯化 1-乙基-3-甲基咪唑离子液体表面印迹聚合物的合成及其特异吸附和固相萃取性能研究

高霞^{a,b} 樊静^{*a} 王小龙^a 张艳树^a

(^a 河南师范大学环境学院 黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室 河南省环境污染控制重点实验室 新乡 453007)

(^b 新乡医学院公共卫生学院 新乡 453003)

摘要 以氯化 1-乙基-3-甲基咪唑(C₂mimCl)离子液体为模板分子, 甲基丙烯酸和乙二醇二甲基丙烯酸酯为双功能单体, 聚苯乙烯-二乙烯苯为载体, 制备了 C₂mimCl 表面印迹聚合物(C₂mimCIMIP/PS-DVB). 采用红外、扫描电镜和 Brunauer-Emmett-Teller 分析技术对 C₂mimCIMIP/PS-DVB 进行了表征. 通过静态吸附实验研究了 C₂mimCIMIP/PS-DVB 对模板分子及其结构类似物的吸附行为和选择性识别特性. 结果表明, 聚合物对 C₂mimCl 和氯化 1-丁基-3-甲基咪唑(C₄mimCl)两种离子液体有高度的选择性识别作用. 将 C₂mimCIMIP/PS-DVB 作为固相萃取(SPE)剂制备成 SPE 柱, 并与高效液相色谱联用, 考察了 C₂mimCIMIP/PS-DVB 的动态吸附性能. 结果表明, 在选定的参数条件下, SPE 柱能够从结构类似物中选择性分离富集 C₂mimCl 和 C₄mimCl, 且具备很好的稳定性和可再生性能. 将 SPE 柱用于地下水中 C₂mimCl 的分离富集, 显示出良好的实用性能.

关键词 氯化 1-乙基-3-甲基咪唑离子液体; 聚苯乙烯-二乙烯苯; 表面印迹; 特异吸附; 固相萃取

Synthesis of a Novel 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid Molecularly Imprinted Polymer and Its Properties of Specific Adsorption and Solid Phase Extraction

Gao, Xia^{a,b} Fan, Jing^{*a} Wang, Xiaolong^a Zhang, Yanshu^a

(^a School of Environment, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Key Laboratory for Yellow and Huai River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China)

(^b School of Public Health, Xinxiang Medical University, Xinxiang, Henan 453003, China)

Abstract 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride (C₂mimCl) ionic liquid molecularly imprinted polymer (C₂mimCIMIP/PS-DVB) was prepared on the surface of poly(styrene-divinylbenzene) (PS-DVB) by using C₂mimCl as the template molecule, methacrylic acid (MAA) and ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) as the bifunctional monomer. The preparation conditions were optimized and the molar ratio of 1 : 4 : 14 for C₂mimCl : MAA : EGDMA was selected as the optimal polymerization molar ratio. Then infrared spectra (IR) spectrophotometer, scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and pore size analyzer were used to characterize the molecularly imprinted polymer, it was shown that C₂mimCIMIP/PS-DVB was successfully prepared on the surface of PS-DVB. The static adsorption experiments were performed in acetonitrile to investigate the adsorption properties and selective recognition characteristics of the polymer for C₂mimCl and its structural analogues. Selective adsorption experiments showed that C₂mimCIMIP/PS-DVB has high selectivity for C₂mimCl and C₄mimCl. Adsorption isotherm experiments suggested that the maximum adsorption capacity of C₂mimCIMIP/PS-DVB and C₂mimCIMIP/PS-DVB for C₂mimCl was 144.71 μmol/g and 22.56 μmol/g, respectively, and for C₄mimCl was 124.53 μmol/g and 21.42 μmol/g. While the total number of binding sites *N_t*, mean association constant *K₀* and the heterogeneity index *m* of C₂mimCIMIP/PS-DVB were 130.9 μmol/g, 0.37 L/mmol and 0.8, respectively. C₂mimCIMIP/PS-DVB solid phase extraction column was prepared to investigate the solid phase extraction properties of C₂mimCIMIP/PS-DVB. Various parameters, such as the loading volume, flow rate and eluent solvent, were optimized for the C₂mimCIMIP/PS-DVB solid phase extraction column experiments. Then the dynamic adsorption experiments were carried out by coupling C₂mimCIMIP/PS-DVB solid phase extraction column with high performance liquid chromatography (HPLC), it was shown that C₂mimCIMIP/PS-DVB solid phase extraction column could separate and enrich

* E-mail: fanjing@htu.cn

Received April 22, 2013; published August 6, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20977025) and the Soft Science Research Project of Henan Province (No. 102400440069).

项目受国家自然科学基金(No. 20977025)和河南省软科学研究项目(No. 102400440069)资助.

C₂mimCl and C₄mimCl selectively in the presence of their structural analogues, which also exhibited inherent stability and good reusability. The C₂mimClMIP/PS-DVB solid phase extraction column was finally applied to separate and enrich C₂mimCl in the ground water samples and exhibited good practicability.

Keywords 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid; poly(styrene-divinylbenzene); surface molecularly imprinted polymer; specific adsorption; solid phase extraction

1 引言

室温离子液体(Room temperature ionic liquids, RTILs)是一类特殊的液体熔融盐,具有优良的物理化学性质及可修饰、调变的阴阳离子结构,且可循环使用,被认为是替代常用挥发性有机溶剂的新型绿色溶剂^[1,2]. 近几年来,RTILs作为一种绿色溶剂及催化剂在化学合成^[3,4]、催化^[5]和分离纯化^[6]过程中发挥了独特的作用,受到人们越来越多的关注.然而,近年来,有报道指出,RTILs本身并非“绿色”产品—有些离子液体甚至具有一定的毒性,如咪唑类离子液体.并且它们的毒性与一些传统有机溶剂如丙酮、甲醇、甲苯和二甲苯等相近^[7].因此,RTILs的高水溶性和生物难降解性,势必会引起一系列水环境污染问题,进而威胁到水生生物的生存与安全,甚至人体的健康^[8].所以对环境样品中咪唑类离子液体的分析检测意义重大.

目前,已报道的分离测定咪唑类离子液体的方法主要有反相高效液相色谱法^[9]、光度分析法^[10]及离子色谱法^[11]等,但这些方法仅适用于干扰小、浓度大的体系.而环境中的咪唑类离子液体处于痕量水平,并且咪唑阳离子在190~250 nm的紫外光区范围内宽的吸收光谱与环境许多有机污染物的吸收光谱重叠,在直接采用已报道的方法对环境咪唑类离子液体进行测定时,由于灵敏度和选择性的限制,往往需要进行复杂的样品前处理过程.因此,研究和开发一些新型的咪唑类离子液体样品前处理技术具有重要的应用价值.

固相萃取技术常用于样品的提纯和痕量污染物的预富集^[12].由于具备简单、快速、易于自动化和较低的有机试剂消耗量等优点,固相萃取技术在多个领域中取得了长足的发展.固相萃取技术的关键是固相萃取剂,常用的市售固相萃取剂如C₈, C₁₈等,对目标物大多是通用的,不能够对特定的目标物进行分离富集,因此在消除干扰方面有很大的局限性^[13].采用分子印迹聚合物作为固相萃取剂则是解决上述问题的有效方法.它可简单地在模板分子存在的条件下,通过功能单体与交联剂的聚合反应方便的制得.由于对模板分子具有高的选择性识别性能,分子印迹聚合物作为固相萃取剂被广泛地应用于化学分析与检测^[14]、分离纯化^[15]、药物释放^[16~18]和催化^[19]等多个领域中.

表面分子印迹技术是近年来发展起来的一种新型的印迹聚合物制备技术^[20],因其识别位点固定在不同载体的表面,具备粒径均匀、传质速度快、再生效果好等优点,备受研究工作者的青睐.为了提高表面印迹聚

合物的识别特性,近年来,不同材质的多孔材料被陆续开发并用作表面印迹的基质,如硅胶、TiO₂、碳纳米管等.高度交联的聚苯乙烯-二乙烯苯(PS-DVB)由于具有良好的吸附特性、稳定性以及宽的pH适用范围等优点,常作为吸附剂被广泛地应用于环境样品分析中^[21].然而,据文献调研,PS-DVB作为基质应用于分子印迹聚合物的合成并不多见. Rückert 等^[22]在其表面接枝引发转移终止剂,将其应用于 *l,d*-苯丙氨酸印迹聚合物的制备;李等^[23]参考 Rückert 的方法在其表面接枝后,将其作为基质应用于左旋麻黄碱印迹聚合物的制备.但是,迄今为止,PS-DVB作为基质制备咪唑类离子液体表面印迹聚合物还未见报道.

本研究即以甲基丙烯酸(MAA)和乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为双功能单体,以 PS-DVB 作为基质,制备了氯化 1-乙基-3-甲基咪唑离子液体(C₂mimCl)表面印迹聚合物(C₂mimClMIP/PS-DVB).采用红外(FT-IR)、扫描电镜(SEM)及 Brunauer-Emmett-Teller (BET)分析技术对所制备的印迹聚合物的表观形貌、比表面积、平均孔径和孔体积等进行了表征.在乙腈溶液中对其静态吸附实验进行了研究,将 C₂mimClMIP/PS-DVB 作为固相萃取剂制备成固相萃取柱,成功地用于环境水样中咪唑类离子液体的分离富集.所采用的制备方法操作简单,制备的微球粒径分布均一,产率高.所制备的印迹聚合物可以从烷基咪唑离子液体的结构类似物中选择性吸附 C₂mimCl 和 C₄mimCl,且吸附容量大,有效解决了复杂环境样品中咪唑类离子液体检测难的问题,为其分离富集和检测提供了一种快速简便的前处理方法.

2 结果与讨论

2.1 模板与功能单体的相互作用分析

分子印迹聚合物的特异识别性能取决于模板分子与功能单体之间是否具有相互作用和其作用力的强弱.其研究结果可为成功合成印迹聚合物提供依据.

图1是模板、功能单体和其混合溶液及混合液中各组分物理加和的紫外吸收光谱图.由图1可以看出,在205 nm处, C₂mimCl+MAA、C₂mimCl+EGDMA 以及 C₂mimCl+MAA+EGDMA 各组分紫外吸收值的物理加和大于它们混合溶液的紫外吸收值,说明模板分子与功能单体之间存在相互作用.据文献报道,咪唑环上 C-2 质子与 MAA 和 EGDMA 羰基之间可以形成氢键^[24].此外,富电子的 MAA 和 EGDMA 上羰基氧与咪唑环阳离子之间存在静电作用.这些因素的存在可能导

致上述混合溶液的吸光度与其各组分吸光度的物理加和的差异.

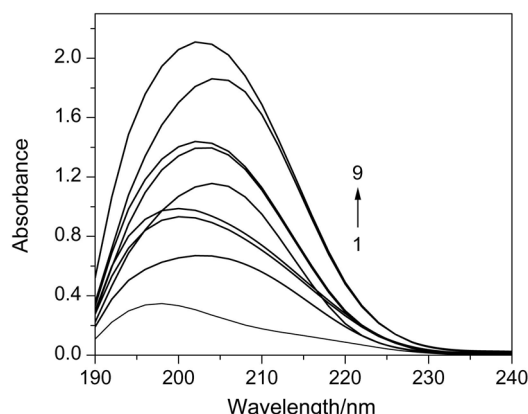


图 1 C_2mimCl , MAA 和 EGDMA 在乙腈中相互作用的紫外吸收光谱

Figure 1 UV absorption spectra of C_2mimCl in the presence of MAA and EGDMA in acetonitrile

1, 0.01 mmol/L of C_2mimCl ; 2, 0.02 mmol/L of EGDMA; 3, mixture of 0.01 mmol/L of C_2mimCl and 0.02 mmol/L of EGDMA; 4, absorbance summation of 0.01 mmol/L of C_2mimCl and 0.02 mmol/L of EGDMA; 5, 0.04 mmol/L of MAA; 6, mixture of 0.01 mmol/L of C_2mimCl and 0.04 mmol/L of MAA; 7, absorbance summation of 0.01 mmol/L of C_2mimCl and 0.04 mmol/L of MAA; 8, mixture of 0.01 mmol/L of C_2mimCl , 0.04 mmol/L of MAA and 0.02 mmol/L of EGDMA; 9, absorbance summation of 0.01 mmol/L of C_2mimCl , 0.04 mmol/L of MAA and 0.02 mmol/L of EGDMA

但是, 仅通过紫外光谱吸收峰强度的变化并不能够充分证明 MAA 和 EGDMA 与 C_2mimCl 之间存在相互作用. 通常, 氢键的形成会使得质子的化学位移移向低场^[24]. 因此, 为了进一步证明模板分子与功能单体之间存在氢键或静电作用, 我们对三种物质及其混合物进行了核磁滴定分析. 从 C_2mimCl , MAA, EGDMA, C_2mimCl +MAA, C_2mimCl +EGDMA 以及 C_2mimCl +MAA+EGDMA 的 1H NMR 谱可知: 在 MAA, EGDMA, MAA+EGDMA 存在的条件下, C_2mimCl 咪唑环上 C-2 质子的化学位移从 δ 9.29 分别向低场移至 δ 9.33, 9.40 和 9.43. 核磁滴定分析的结果进一步证明 C_2mimCl 与 EGDMA, MAA 之间氢键以及静电作用的存在.

2.2 印迹聚合物合成条件的优化

2.2.1 反应溶剂

分别以乙腈、甲醇、氯仿作为聚合反应溶剂制备 C_2mimCl 表面印迹聚合物. 结果发现, 以甲醇和氯仿为溶剂制备出的聚合物对 C_2mimCl 几乎无吸附能力, 而以乙腈作为聚合溶剂制备出的印迹聚合物粒径均匀, 且对 C_2mimCl 有很好的吸附作用, 因此后续的实验选用乙腈作为聚合反应的溶剂.

2.2.2 模板分子与 MAA 和 EGDMA 的摩尔比

固定 C_2mimCl 的量, 对 MAA 和 EGDMA 的摩尔比分别进行了优化, 根据方程(1)计算出每个条件下的吸附量 Q ^[25]:

$$Q = 1000V(C_0 - C)/W \quad (1)$$

式中 Q 为吸附量($\mu mol/g$); C_0 (mmol/L)和 C (mmol/L)分别为吸附前后溶液中 C_2mimCl 的浓度; V (mL)为吸附液的体积; W (mg)为印迹聚合物的质量.

依据方程(2)计算出印迹因子^[26]:

$$\beta = Q_{MIP}/Q_{NIP} \quad (2)$$

这里, β 代表印迹因子, β 值的大小可以用来衡量 C_2mimCl 对 C_2mimCl 的特异性识别能力, β 值越大, 印迹效果越好. Q_{MIP} 和 Q_{NIP} ($\mu mol/g$)分别代表 C_2mimCl 对 C_2mimCl 非印迹聚合物 (C_2mimCl 对 C_2mimCl 非印迹聚合物)对 0.50 mmol/L 的 C_2mimCl 的吸附量, 可根据方程(1)计算出. 对 MAA 和 EGDMA 摩尔比的优化结果如表 1 和表 2 所示. 从表中数据可以看出, C_2mimCl 对 C_2mimCl 的吸附量随 MAA 或者 EGDMA 摩尔比的增大而增大, 而 C_2mimCl 对 C_2mimCl 的特异性识别能力却不同. 根据表中 β 值的大小可知, 当 C_2mimCl 与 MAA 和 EGDMA 的摩尔比为 1 : 4 : 14 (C_2mimCl : MAA : EGDMA)时, 所制得的印迹聚合物印迹效果最好, 此比例即为后续制备 C_2mimCl 印迹聚合物的比例条件.

表 1 MAA 的量对吸附量及印迹因子的影响

Table 1 Effect of the relative amount of MAA on the adsorption capacity and imprinting factor

摩尔比 ^a	$Q_{MIP}/(\mu mol \cdot g^{-1})$	$Q_{NIP}/(\mu mol \cdot g^{-1})$	β
1 : 2 : 14	28.88	9.88	2.92
1 : 4 : 14	33.00	10.63	3.11
1 : 6 : 14	33.88	11.88	2.86
1 : 8 : 14	36.50	15.13	2.41

^a Stands for the molar ratio of C_2mimCl : MAA : EGDMA.

表 2 EGDMA 的量对吸附量及印迹因子的影响

Table 2 Effect of the relative amount of EGDMA on the adsorption capacity and imprinting factor

摩尔比 ^a	$Q_{MIP}/(\mu mol \cdot g^{-1})$	$Q_{NIP}/(\mu mol \cdot g^{-1})$	β
1 : 4 : 12	25.75	8.75	2.94
1 : 4 : 14	33.00	10.63	3.11
1 : 4 : 16	34.30	14.88	2.31
1 : 4 : 18	35.26	18.01	1.96

^a Stands for the molar ratio of C_2mimCl : MAA : EGDMA.

2.2.3 震荡速度

在选定的比例条件下, 将反应液分别置于 180, 200, 210, 220 r/min 的恒温振荡器中进行聚合. 实验结果发现, 当震荡速度低于 200 r/min 时, 所得印迹聚合物粒径不均匀, 而当震荡速度过高时, 部分基质粘附于瓶壁而导致印迹聚合物的质量减小. 考虑到产率以及聚合物粒径的影响, 实验选用 200 r/min 作为最佳的震荡速度.

在上述最佳合成条件下, 合成了 C_2mimCl 表面印迹聚合物, 其合成路线如图式 1 所示.

2.3 C₂mimCl 表面印迹聚合物的 SEM 和 BET 分析

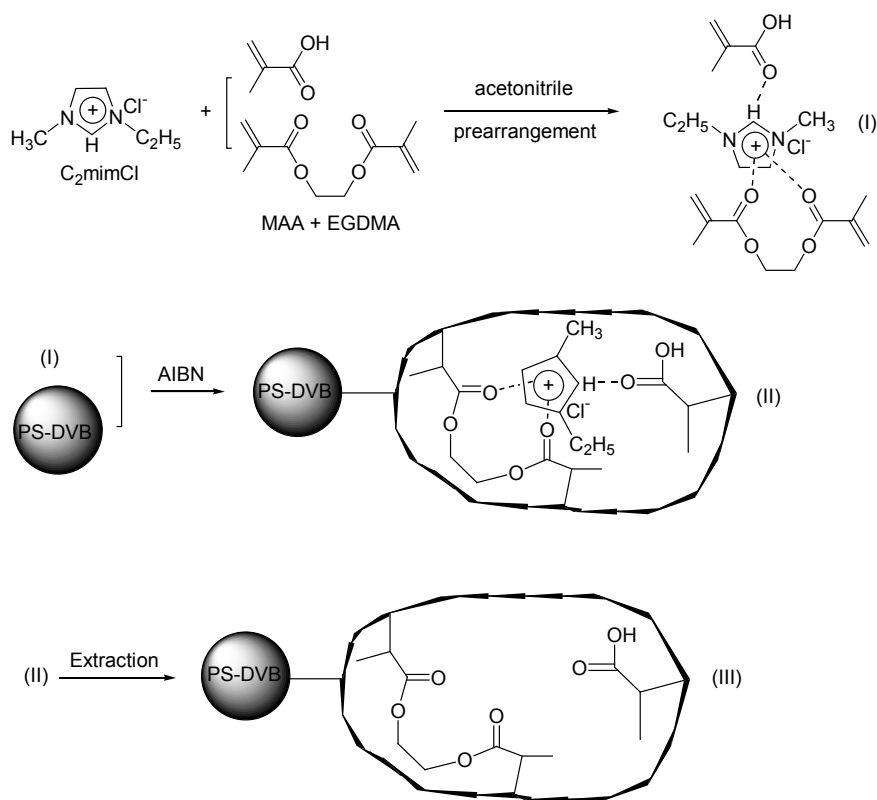
C₂mimClMIP/PS-DVB, C₂mimClNIP/PS-DVB 以及 PS-DVB 的 SEM 分析如图 2 所示. 其中 C₂mimClNIP/PS-DVB 和 PS-DVB 表面较为平滑, 两者基本无形貌上的差异(图 2a 和图 2b), 而 C₂mimClMIP/PS-DVB (图 2c) 虽然在粒度大小和颗粒性状上和 PS-DVB 相似, 但其表面却比较粗糙多孔, 这对吸附是有利的.

由 BET 分析可知, C₂mimClMIP/PS-DVB 的比表面积、孔体积和平均孔径分别为 55.87 m²/g, 0.013 cm³/g 和 14.56 nm, 而 C₂mimClNIP/PS-DVB 的比表面积、孔体积和平均孔径分别为 11.57 m²/g, 0.0014 cm³/g 和 20.02 nm. 孔径与其比表面积之间是负相关的关系, 这

为固相萃取剂的特异吸附提供了有利条件.

2.4 C₂mimCl 表面印迹聚合物的红外光谱分析

根据红外吸收光谱图中吸收峰的位置和形状可以获得与分子结构有关的信息. 图 3 中的三条曲线分别为 PS-DVB (a), C₂mimClMIP/PS-DVB (b) 和 C₂mimClNIP/PS-DVB (c) 的红外吸收光谱图. 图 3a 中 1680 cm⁻¹ 处为 C=C 的伸缩振动吸收峰, 说明在 PS-DVB 的表面含有不饱和双键, 可直接用作表面印迹聚合物制备的基质, 不需要繁琐的衍生化处理. 图 3b 和图 3c 中分别在 1737 cm⁻¹ 显示出 C₂mimClMIP/PS-DVB 和 C₂mimClNIP/PS-DVB 表面羧基的吸收峰, 在 1160 cm⁻¹ 显示出酯基的伸缩振动. 说明 MAA 和 EGDMA 被成功接枝在 PS-DVB 的表面, 形成了印迹聚合物层. 而且从图 3b 和



图式 1 印迹聚合物 C₂mimClMIP/PS-DVB 的合成路线图

Scheme 1 Synthesis route of C₂mimClMIP/PS-DVB molecularly imprinted polymer

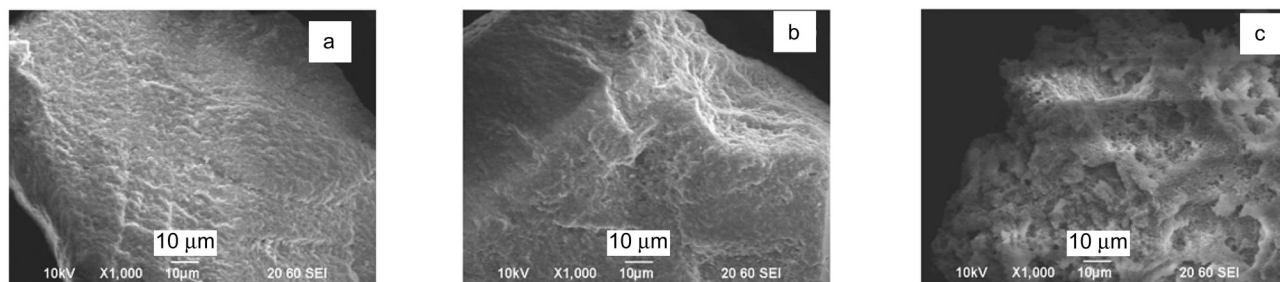


图 2 (a) PS-DVB, (b) C₂mimClNIP/PS-DVB 和 (c) C₂mimClMIP/PS-DVB 的扫描电镜图

Figure 2 SEM images of (a) PS-DVB, (b) C₂mimClNIP/PS-DVB and (c) C₂mimClMIP/PS-DVB

图 3c 可以看出, 印迹和非印迹聚合物的峰位置和峰形相似, 说明两种聚合物的组成相同, 聚合物中的模板分子已经洗脱完全.

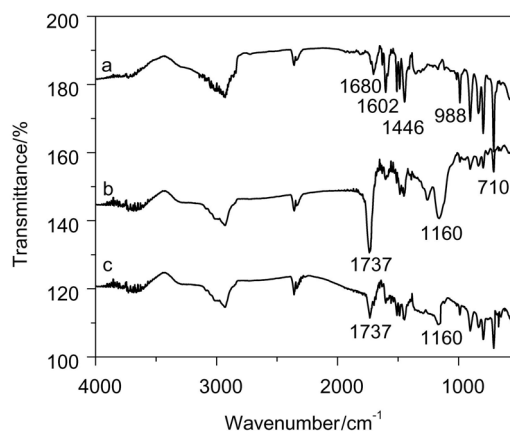


图 3 PS-DVB (a), C₂mimCIMIP/PS-DVB (b)和 C₂mimCINIP/PS-DVB (c)的红外光谱图

Figure 3 IR spectra of PS-DVB (a), C₂mimCIMIP/PS-DVB (b) and C₂mimCINIP/PS-DVB (c)

2.5 C₂mimCIMIP/PS-DVB 的静态吸附性能

2.5.1 C₂mimCIMIP/PS-DVB 的吸附选择性研究

选择 4 种碳链长度不同的烷基咪唑离子液体 C_nmimCl (*n*=2, 4, 6, 8)作为选择性实验的考察对象, 分别配制这 4 种离子液体的乙腈溶液, 使用 C₂mimCIMIP/PS-DVB 进行了选择性吸附实验. 表 3 分别列出了 C₂mimCIMIP/PS-DVB 对不同碳链的咪唑类离子液体的吸附量 *Q*、分配系数 *k_d* 以及 C₂mimCIMIP/PS-DVB 对 C₂mimCl 的选择性系数 *k*. 从表 3 数据可以看出, (1)随着咪唑类离子液体侧链的增长, C₂mimCIMIP/PS-DVB 对其吸附量逐渐减小; (2)相对于 C₄mimCl, 印迹聚合物对 C₂mimCl 的选择性系数很低 (1.63), 说明 C₂mimCIMIP/PS-DVB 对 C₂mimCl 和 C₄mimCl 两种碳链的咪唑类离子液体的吸附能力很接近; (3)相对于 C₆mimCl 和 C₈mimCl, 印迹聚合物对 C₂mimCl 的选择性系数分别高达 5.38 和 8.06, 说明咪唑类离子液体的侧链越长, C₂mimCIMIP/PS-DVB 对 C₂mimCl 的识别选择性越高. 以上实验结果充分表明, 本文所合成的新型离子液体表面印迹聚合物对 C₂mimCl 和 C₄mimCl 两种短碳链的咪唑类离子液体均具有很高的选择性识别作用.

2.5.2 C₂mimCIMIP/PS-DVB 对 C₂mimCl 和 C₄mimCl 的吸附等温线

图 4 给出了 C₂mimCIMIP/PS-DVB 和 C₂mimCINIP/PS-DVB 对 C₂mimCl 和 C₄mimCl 的吸附等温线. 从图 4 数据可以看出, 在 0.50~10.0 mmol/L 的浓度范围内, 随着 C₂mimCl 和 C₄mimCl 浓度的增大, C₂mimCIMIP/PS-DVB 对 C₂mimCl 和 C₄mimCl 的吸附量都逐渐增大, 高浓度时趋于饱和. 而 C₂mimCINIP/PS-DVB 对

表 3 C₂mimCIMIP/PS-DVB 对不同碳链咪唑类离子液体的吸附选择性

Table 3 Selectivity of C₂mimCIMIP/PS-DVB for alkyl-imidazolium ionic liquids with different alkyl chain length

咪唑类离子液体	<i>Q</i> _{MIP} /(μmol·g ⁻¹)	<i>K_d</i> /(L·g ⁻¹)	<i>K</i>
C ₂ mimCl	34.75	0.129	1.00
C ₄ mimCl	25.97	0.079	1.63
C ₆ mimCl	10.32	0.024	5.38
C ₈ mimCl	7.31	0.016	8.06

C₂mimCl 和 C₄mimCl 的吸附量相当, 且随 C₂mimCl 和 C₄mimCl 浓度的增大, 吸附量变化不大. 将吸附等温线数据以 Langmuir 方程[方程(3)和方程(4)]拟合^[27]:

$$Q = Q_{\max} C_{\text{eq}} / (B + C_{\text{eq}}) \quad (3)$$

$$C_{\text{eq}}/Q = C_{\text{eq}}/Q_{\max} + B/Q_{\max} \quad (4)$$

其中, *Q* 代表吸附量(μmol/g), *Q*_{max} 是理论饱和吸附量(μmol/g), *C*_{eq} 是 C₂mimCl 的平衡浓度(mmol/L), *B* 是常数.

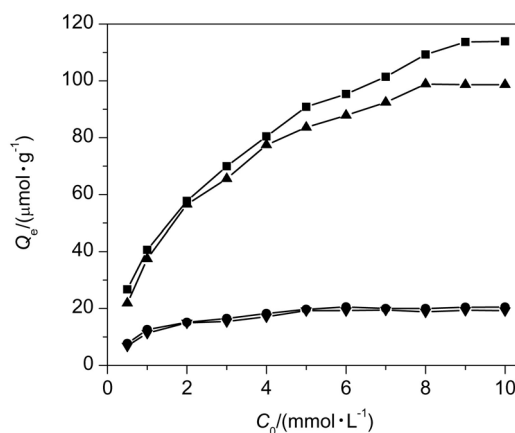


图 4 C₂mimCIMIP/PS-DVB 和 C₂mimCINIP/PS-DVB 对 C₂mimCl 和 C₄mimCl 的吸附等温线

Figure 4 Adsorption isotherms of C₂mimCl and C₄mimCl on C₂mimCIMIP/PS-DVB and C₂mimCINIP/PS-DVB

■—C₂mimCl on C₂mimCIMIP/PS-DVB; ▲—C₄mimCl on C₂mimCIMIP/PS-DVB; ●—C₂mimCl on C₂mimCINIP/PS-DVB; ▼—C₄mimCl on C₂mimCINIP/PS-DVB

由方程(3)和方程(4)计算出: C₂mimCIMIP/PS-DVB 和 C₂mimCINIP/PS-DVB 对 C₂mimCl 的饱和吸附量分别为 144.71 μmol/g 和 22.56 μmol/g, 而对 C₄mimCl 的饱和吸附量分别为 124.53 μmol/g 和 21.42 μmol/g. 说明组成相同的两种聚合物在空间结构及结合性质上存在明显的差异, C₂mimCIMIP/PS-DVB 表面含有与模板分子 C₂mimCl 功能基匹配的空间位穴, 这种空穴使得 C₂mimCIMIP/PS-DVB 和 C₂mimCINIP/PS-DVB 两种聚合物的吸附量产生差值.

Langmuir 吸附等温模型可以计算出最大吸附量, 但无法表明印迹聚合物的吸附特性. 为进一步考察印迹

聚合物的吸附特性, 将 $C_2mimClMIP/PS-DVB$ 对 C_2mimCl 的吸附量 Q 与 C_2mimCl 的平衡浓度 C_{eq} 之间的关系以 Langmuir-Freundlich (L-F) 等温模型[方程(5)]拟合^[28]:

$$Q = N_t a C^m / (1 + a C^m) \quad (5)$$

这里, N_t 代表总的结合位点数, a 是与结合常数相关的常数 ($K_0 = a^{1/m}$), m 为不均一性指数, 在 0 与 1 之间变化. 当 $m=1$ 时, 说明聚合物性质是均一的, 即聚合物中只存在一种类型的结合位点, 当 $m < 1$ 时, 则说明聚合物性质是不均一的, 即聚合物中存在不同类型的结合位点.

拟合结果如图 5 所示, 从图 5 可以看出, 吸附等温线数据可以很好地符合 L-F 等温吸附模型 ($R=0.998$). 根据其拟合常数可以计算出 $C_2mimClMIP/PS-DVB$ 的结合位点数为 $N_t=130.9 \mu\text{mol/g}$; 结合常数为 $K_0=0.37 \text{ L/mmole}$; 不均一性指数为 $m=0.81$. 显然, $m < 1$, $C_2mimClMIP/PS-DVB$ 中存在着不同类型的结合位点.

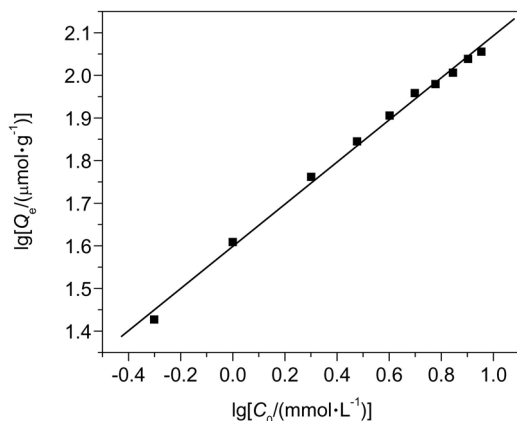


图 5 $C_2mimClMIP/PS-DVB$ 对 C_2mimCl 吸附的 Langmuir-Freundlich 模型拟合曲线

Figure 5 Langmuir-Freundlich model fitting of C_2mimCl on $C_2mimClMIP/PS-DVB$

2.6 $C_2mimClMIP/PS-DVB$ 对 C_2mimCl 固相萃取性能考察

将合成的离子液体印迹聚合物制备成固相萃取柱, 在上述研究基础上, 进一步考察了该聚合物的固相萃取性能.

2.6.1 进样体积的优化

在制备好的 $C_2mimClMIP/PS-DVB$ 固相萃取柱中依次加入 2.0 mg/L 的 C_2mimCl 的乙腈溶液 3 mL, 4 mL, 5 mL, 6 mL, 8 mL 和 10 mL. 收集每个体积下的洗脱液, 在 40 °C 的氮气氛围下吹干溶剂, 以 1 mL 色谱流动相 [乙腈/水/冰乙酸=60/40/0.4 (V/V/V)] 溶解后用 HPLC 分析. 结果显示, 当加样体积超过 5 mL 时, 模板分子将不能被完全保留在固相萃取柱中. 因此后续实验选用 5 mL 为选定的加样体积. 由此可以计算出, 当 C_2mimCl

的浓度为 2.0 mg/L 时, 该固相萃取柱的柱容量为 142.86 $\mu\text{g/g}$.

2.6.2 流速的优化

在固相萃取柱实验中, 上样流速与固相萃取柱的吸附量之间有着密切的关系. 为了确定上样流速, 实验将 5 mL 2.0 mg/L 的 C_2mimCl 乙腈溶液以不同的流速 (0.20~1.80 mL/min) 流过固相萃取柱, 合并洗脱液, 按照 2.6.1 节的方法对洗脱液进行处理后用 HPLC 分析. 实验结果表明, 当流速低于 1.20 mL/min 时, C_2mimCl 能够完全保留在固相萃取柱中, 然而, 当流速增加到 1.40 mL/min 时, 仅有 83.5% 的 C_2mimCl 保留在固相萃取柱中. 很显然, 当上样流速过大时, C_2mimCl 不能够和固相萃取剂充分结合而发生泄露, 为了使样品溶液中的 C_2mimCl 能够完全保留在固相萃取柱中, 实验选用 0.60 mL/min 作为后续实验的上样流速.

2.6.3 洗脱剂的优化

洗脱剂的选择是影响模板分子经过固相萃取柱后回收率的重要参数. 为了选择最佳的洗脱剂, 分别选用甲醇、乙腈、甲醇/水的混合溶液以及甲醇/水/乙酸的混合溶液等作为洗脱剂, 考察了它们的洗脱效果. 实验结果表明, 甲醇/水在体积比为 70:30 和 80:20 时都能够有效的洗脱掉模板, 1 mL 的甲醇/水 (70:30, V/V) 可以洗脱掉 5 mL 2.0 mg/L 样品溶液中的 96% 的模板分子.

2.6.4 固相萃取柱的选择性

为了考察 $C_2mimClMIP/PS-DVB$ 固相萃取柱对 C_2mimCl 及其结构类似物的选择性富集行为, 分别将等量的 C_nmimCl ($n=2, 4, 6, 8$) 通过固相萃取柱, 以 2 mL 乙腈淋洗后, 再以 2 mL 甲醇/水 (70:30, V/V) 洗脱, 合并洗脱液, 按照 2.6.1 节的方法对洗脱液进行处理后, 用 HPLC 测定富集效果[图 6(下)], 并根据色谱峰面积计算洗脱液中 C_2mimCl 及其结构类似物的含量和经过固相萃取柱富集后各物质的回收率[图 6(上)].

由图 6 可以看出, 经过固相萃取柱富集后, C_2mimCl 的回收率可达 101.02%, C_4mimCl 的回收率达 79.80%, 而侧链较长的咪唑类离子液体如 C_6mimCl 和 C_8mimCl 的回收率则分别为 25.70% 和 10.36%. 由此可以得出结论: $C_2mimClMIP/PS-DVB$ 固相萃取柱对短碳链的咪唑类离子液体 C_2mimCl 和 C_4mimCl 具有很好的富集作用, 对 $n>4$ 的侧链较长的咪唑类离子液体的富集作用很弱, 甚至无富集作用.

为了进一步考察该固相萃取柱对 C_2mimCl 和 C_4mimCl 的富集效果, 本实验将 5 mL 含有 C_2mimCl , C_4mimCl , C_6mimCl 和 C_8mimCl 的乙腈混合溶液 (混合液中各组分的浓度均为 2.0 mg/L, C_6mimCl 和 C_8mimCl 作为分析干扰物) 通过固相萃取柱, 按照上述方法得到洗脱液, 用 HPLC 检测 $C_2mimClMIP/PS-DVB$ 固相萃取柱对混合溶液的富集效果 (图 7). 从图 7 可以看出, 该混合

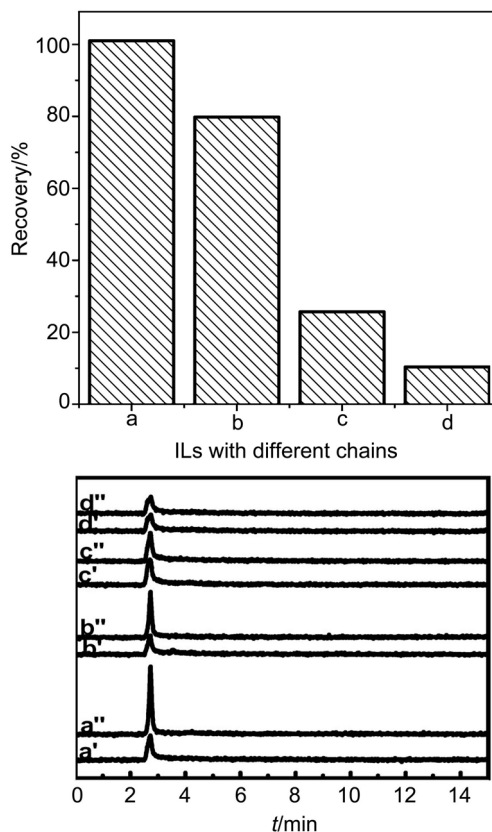


图6 $C_2\text{mimClIP/PS-DVB}$ 固相萃取柱对 $C_2\text{mimCl}$ 和结构类似物富集回收率及色谱图

Figure 6 Recoveries and chromatograms of $C_2\text{mimClIP/PS-DVB}$ solid phase extraction column for $C_2\text{mimCl}$ and some of its structural analogs

(a) $C_2\text{mimCl}$; (b) $C_4\text{mimCl}$; (c) $C_6\text{mimCl}$; (d) $C_8\text{mimCl}$; a', $C_2\text{mimCl}$ before enrichment; a'', $C_2\text{mimCl}$ after enrichment; b', $C_4\text{mimCl}$ before enrichment; b'', $C_4\text{mimCl}$ after enrichment; c', $C_6\text{mimCl}$ before enrichment; c'', $C_6\text{mimCl}$ after enrichment; d', $C_8\text{mimCl}$ before enrichment; d'', $C_8\text{mimCl}$ after enrichment. Chromatographic conditions: detection wavelength, 215 nm; mobile phase, acetonitrile/water/acetic acid (60/40/0.4, $V/V/V$); flow rate, 0.4 mL/min; column temperature, 30 °C; and injection volume, 20 μL .

样品溶液经过固相萃取柱富集后, $C_2\text{mimCl}$ 和 $C_4\text{mimCl}$ 可以很好地保留在固相萃取柱上, 而 $C_6\text{mimCl}$ 和 $C_8\text{mimCl}$ 不能被固相萃取柱保留. 由富集前后色谱峰面积可以计算出, $C_2\text{mimClIP/PS-DVB}$ 固相萃取柱对 $C_2\text{mimCl}$ 和 $C_4\text{mimCl}$ 的回收率分别为 98.7% 和 72.59%. 由此可以看出, 该固相萃取柱对 4 种离子液体混合溶液富集后回收率的递变规律与单独富集时一致, 表明在该实验条件下, 结构类似物 $C_6\text{mimCl}$ 和 $C_8\text{mimCl}$ 的存在不影响固相萃取柱对 $C_2\text{mimCl}$ 和 $C_4\text{mimCl}$ 的特异吸附性能.

2.6.5 $C_2\text{mimClIP/PS-DVB}$ 固相萃取柱的稳定性和再生性能

分子印迹聚合物作为固相萃取剂的优势不仅在于其选择性富集效果, 还在于其稳定性和再生性能. 为了验证固相萃取柱的再生性能, 实验选用 5 mL 2.0 mg/L 的 $C_2\text{mimCl}$ 乙腈溶液按照 2.6.4 节所述方法上样、淋洗和洗脱, 洗脱液按照 2.6.1 节的方法进行处理后用于

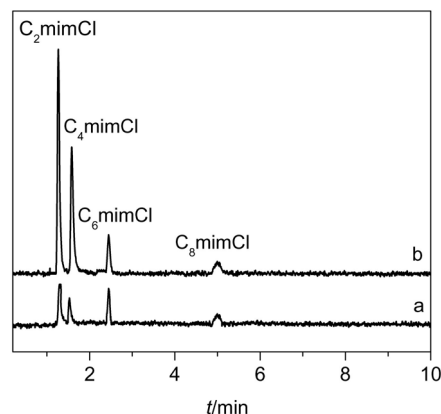


图7 固相萃取柱对 $C_2\text{mimCl}$, $C_4\text{mimCl}$, $C_6\text{mimCl}$ 和 $C_8\text{mimCl}$ 乙腈混合溶液的富集前(a)后(b)色谱图

Figure 7 Chromatograms for the mixed solution of $C_2\text{mimCl}$, $C_4\text{mimCl}$, $C_6\text{mimCl}$ and $C_8\text{mimCl}$ in acetonitrile before (curve a) and after (curve b) solid-phase extraction treatment

Chromatographic conditions: detection wavelength, 215 nm; mobile phase, acetonitrile-water (10 : 90, V/V); flow rate, 1.0 mL/min; column temperature, 30 °C; and injection volume, 20 μL .

HPLC 分析. 结果表明: 该固相萃取柱经过 20 次以上的循环使用后, 对 $C_2\text{mimCl}$ 的回收率仍在 90% 以上. 所合成的印迹聚合物经过常用的有机溶剂和弱酸弱碱水溶液处理后, 其吸附性能不变, 说明印迹聚合物具有稳定性和再生性能. 多次合成实验结果表明: 在选定的制备条件下, 不同时间、不同批次所制备的印迹聚合物和非印迹聚合物对同一浓度的模板分子的印迹因子的误差在 $\pm 5\%$ 的范围内, 说明该印迹聚合物制备方法具有良好的再现性.

2.7 $C_2\text{mimClIP/PS-DVB}$ 印迹聚合物可能的识别机理

由 2.1 节模板分子与功能单体相互作用的紫外光谱和核磁滴定分析可知, 由于 $C_2\text{mimCl}$ 咪唑环上 C-2 质子与 MAA 和 EGDMA 羰基之间的氢键作用以及带正电的咪唑环阳离子与富电子的 MAA 和 EGDMA 羰基氧之间的静电作用, 使得印迹聚合物 $C_2\text{mimClIP/PS-DVB}$ 得以成功的制备. 咪唑环阳离子存在于每一个咪唑类离子液体中, 它们与两个功能单体之间都存在氢键和静电作用. 然而, 由选择性实验结果可知, 印迹聚合物仅对短碳链的咪唑类离子液体 $C_2\text{mimCl}$ 和 $C_4\text{mimCl}$ 有很好的富集作用, 而对 $C_6\text{mimCl}$ 和 $C_8\text{mimCl}$ 等侧链较长的咪唑类离子液体富集能力很弱, 甚至无富集能力. 这是因为, 在 $C_2\text{mimClIP/PS-DVB}$ 表面的聚合物薄层内, 分布有大量 $C_2\text{mimCl}$ 的印迹空穴, 这些空穴在空间结构、作用位点及尺寸大小等方面与 $C_2\text{mimCl}$ 是高度匹配的. 因此, 在对不同碳链的咪唑类离子液体进行分离富集时, $C_2\text{mimClIP/PS-DVB}$ 对 $C_2\text{mimCl}$ 表现出最强的富集能力; $C_4\text{mimCl}$ 因为与 $C_2\text{mimCl}$ 的尺寸大小相差不大, 导致 $C_2\text{mimClIP/PS-DVB}$ 对其有一定的富集作用, 但富集后的回收率小于对 $C_2\text{mimCl}$ 的回收率; 随着咪唑

类离子液体侧链的增长, 逐渐增大的空间尺寸将不再与印迹空穴相匹配, 因而 C_2mimCl 和 C_8mimCl 等 $n>4$ 的侧链较长的咪唑类离子液体的富集能力逐渐减弱甚至无富集能力。

2.8 固相萃取柱在实际样品中的分析应用

2.8.1 地下水分析

为了验证固相萃取柱的实用性能, 取一定体积的地下水, 通过 $0.22\ \mu m$ 的微孔滤膜过滤后, 收集滤液并旋干溶剂, 残渣以与水样相同体积的乙腈溶解后备用。在最佳固相萃取实验条件下, 取适量制备好的样品分别通过固相萃取柱, 按照前述方法得到洗脱液, 用 HPLC 测定洗脱液中 C_2mimCl 的含量。在地下水样中分别加入 $0.5\ mg/L$ 和 $2.0\ mg/L$ 的 C_2mimCl , 将加标后的样品溶液以相同的方法处理, 并取 $5\ mL$ 通过固相萃取柱, 用 HPLC 测定加标样品溶液富集前后 C_2mimCl 的含量。结果如图 8 所示。由图 8 可以明显看出: (1)地下水经过固相萃取柱分离富集前后都检测不出 C_2mimCl (图 8 中 a 和 a'); (2)水样加入 $0.50\ mg/L$ C_2mimCl 后, 直接用 HPLC 检测, 未检测到样品溶液中的 C_2mimCl (图 8 中 b), 但经过固相萃取柱分离富集后, 可以明显看到 C_2mimCl 的色谱峰 (图 8 中 b'); (3)水样加入 $2.0\ mg/L$ C_2mimCl 后, 经过固相萃取柱分离富集后灵敏度和准确度明显提高 (图 8 中 c 和 c')。这说明该固相萃取柱可用于复杂环境样品中 C_2mimCl 的分离富集, 具有良好的实用性能。由于 C_4mimCl 与 C_2mimCl 具有相似的结构和相近的空间尺寸, 因此, 该方法同样适用于环境样品中 C_4mimCl 的分离富集以及 C_2mimCl 和 C_4mimCl 同时分离富集。

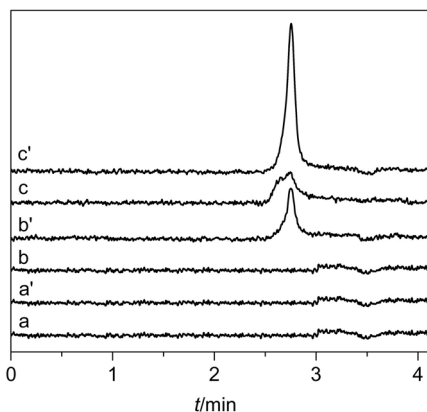


图 8 新乡市地下水经过 C_2mimCl 固相萃取柱富集前后色谱图

Figure 8 Chromatograms for the ground water of Xinxiang city before (curve a, b, c) and after (curve a', b', c') solid-phase extraction treatment a ground water of Xinxiang city before enrichment; a' ground water of Xinxiang city after enrichment; b ground water of Xinxiang city added $0.5\ mg/L$ of C_2mimCl before enrichment; b' ground water of Xinxiang city added $0.5\ mg/L$ of C_2mimCl after enrichment; c ground water of Xinxiang city added $2.0\ mg/L$ of C_2mimCl before enrichment; c' ground water of Xinxiang city added $2.0\ mg/L$ of C_2mimCl after enrichment. Chromatographic conditions: detection wavelength, $215\ nm$; mobile phase, acetonitrile/water/acetic acid ($60/40/0.4, V/V/V$); flow rate, $0.4\ mL/min$; column temperature, $30\ ^\circ C$; and injection volume, $20\ \mu L$.

2.8.2 混合物样品分析

在实际样品中, 多种不同类型的污染物往往共同存在。为了进一步考察固相萃取柱在复杂环境样品中对 C_2mimCl 离子液体的选择性分离富集性能, 本实验将 $5\ mL$ 含有 C_2mimCl 离子液体, 对硝基酚和 2,4-二氯酚的乙腈混合溶液作为合成样品 (混合液中各组分的浓度均为 $2.0\ mg/L$, 2,4-二氯酚和对硝基酚为环境样品共存物) 通过固相萃取柱, 按照 2.6.4 节的方法得到洗脱液, 用 HPLC 检测 C_2mimCl 固相萃取柱对混合溶液的富集效果, 图 9 是混合溶液通过固相萃取柱富集前后的色谱检测结果, 从图 9 可以看出, C_2mimCl 固相萃取柱对 C_2mimCl 具有很好的吸附性能, 而对 2,4-二氯酚和对硝基酚却几乎无吸附能力。表明 C_2mimCl 固相萃取柱可以对复杂环境样品中的 C_2mimCl 进行选择性分离和富集。

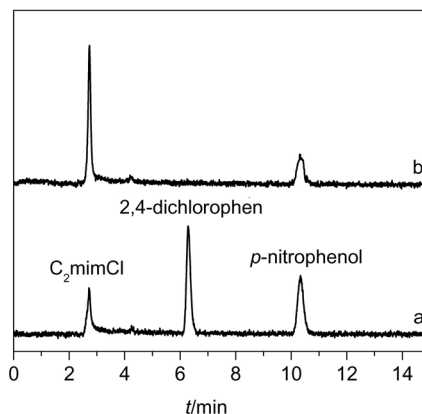


图 9 固相萃取柱对 C_2mimCl 离子液体, 2,4-二氯酚和对硝基酚混合溶液富集前(a)后(b)的色谱图

Figure 9 Chromatograms for the mixed solution of C_2mimCl , 2,4-dichlorophenol and *p*-nitrophenol in acetonitrile before (curve a) and after (curve b) solid-phase extraction treatment

Chromatographic conditions: detection wavelength, $215\ nm$; mobile phase, acetonitrile/water/acetic acid ($60/40/0.4, V/V/V$); flow rate, $0.4\ mL/min$; column temperature, $30\ ^\circ C$; and injection volume, $20\ \mu L$.

3 结论

(1) 本文以聚苯乙烯-二乙烯苯为载体, 利用双功能单体, 合成了 C_2mimCl 离子液体表面印迹聚合物 C_2mimCl 固相萃取柱。

(2) 该印迹聚合物可以从结构相同, 仅碳链长度不同的咪唑类离子液体中选择性分离富集 C_2mimCl 和 C_4mimCl 离子液体。处理后的样品可直接用光度法和 HPLC 分析, 很好地改善了测定的灵敏度和选择性。

(3) 印迹聚合物空穴的立体结构和尺寸大小是选择性吸附 C_2mimCl 和 C_4mimCl 的重要因素。

(4) 制备的 C_2mimCl 固相萃取柱使用方便, 且具有很好的稳定性和可再生性能。

(5) 建立了分子印迹固相萃取-HPLC 分离分析环境水样中微量的 C_2mimCl 和 C_4mimCl 的灵敏度高、选择

性好的新方法.

综上所述, 本文提出与建立的新型咪唑类离子液体表面印迹聚合物的制备方法, 简便易行. 将分子印迹聚合物作为固相萃取剂成功的用于环境样品中咪唑类离子液体的分离富集, 发展了高效的咪唑类离子液体的分离、纯化及富集技术, 为复杂环境样品中咪唑类离子液体的分离富集和分析提供了一种简便、价廉、灵敏、准确的新方法.

4 实验部分

4.1 模板分子与功能单体相互作用的研究

4.1.1 模板分子与功能单体相互作用的紫外光谱研究

在乙腈溶液中, 分别配制不同比例的 $C_2\text{mimCl}$, MAA 和 EGDMA 的混合溶液, 充分溶解后在室温下静置反应 12 h, 在 190~250 nm 波长范围内, 扫描各溶液的紫外吸收光谱, 根据紫外吸收光谱的变化研究模板分子 $C_2\text{mimCl}$ 与双功能单体 MAA 和 EGDMA 的结合情况.

4.1.2 模板分子与功能单体相互作用的 ^1H NMR 滴定

在氘代二甲亚砜($\text{DMSO}-d_6$)中, 分别对 $C_2\text{mimCl}$, MAA, EGDMA, $C_2\text{mimCl}$ 和 MAA, $C_2\text{mimCl}$ 和 EGDMA 以及 $C_2\text{mimCl}$, MAA 和 EGDMA 的混合溶液(其中 $C_2\text{mimCl}$, MAA 和 EGDMA 的浓度分别为 0.1 mol/L, 0.4 mol/L 和 0.2 mol/L)进行 ^1H NMR 分析, 根据各物质中质子化学位移的变化研究 $C_2\text{mimCl}$ 与双功能单体 MAA 和 EGDMA 的作用情况.

4.2 印迹聚合物的合成

称取 73.4 mg (0.50 mmol)的模板分子于 100 mL 的具塞锥形瓶中, 以 50 mL 的乙腈溶解后, 加入 0.17 mL (2.00 mmol)的 MAA 和 1.32 mL (7.00 mmol)的 EGDMA 和 1.0 g PS-DVB, 混合物在室温下预聚合 6 h. 加入 10 mg (0.06 mmol)的 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN), 超声 10 min 使其混合均匀, 通氮气除氧 10 min 后密封, 放入 60 °C 的恒温水浴振荡器中以 200 r/min 的速度聚合反应 24 h. 将制得的产物过滤后, 用乙腈将未聚合及自身聚合的反应物洗去, 然后将得到的聚合物颗粒置于索氏提取器中, 以 150 mL 的甲醇/乙酸(80:20, V/V)提取液于 80 °C 下抽提 48 h, 洗脱聚合物中模板分子. 抽提结束后, 收集聚合物, 以甲醇将其洗至呈中性, 60 °C 下干燥至恒重, 制得 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$. 用于对照的 $C_2\text{mimClNIP/PS-DVB}$ 以同样的方法制备, 只是在制备的过程中不加入模板分子.

4.3 印迹聚合物合成条件的优化

利用单变量法, 对印迹聚合物制备过程中的原料配比和聚合条件进行优化, 具体包括反应溶剂的选择、模板与单体和交联剂的比例、震荡速度等. 在条件优化时, 采用静态吸附平衡实验评价不同条件下制备的印迹聚合物的吸附性能: 在一系列 5 mL 的圆底烧瓶中, 分别

加入 20.0 mg 不同条件下制备的 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 和 $C_2\text{mimClNIP/PS-DVB}$, 3 mL 浓度为 0.50 mmol/L 的 $C_2\text{mimCl}$ 乙腈溶液, 置于恒温振荡器中, 于 25 °C 下振荡 2 h, 取上清液稀释后于紫外分光光度计上测定 $C_2\text{mimCl}$ 的浓度, 根据吸附前后浓度的变化和方程(1)计算不同条件下 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 和 $C_2\text{mimClNIP/PS-DVB}$ 的吸附量 Q .

4.4 吸附选择性实验

实验选用结构类似物 $C_n\text{mimCl}$ ($n=4, 6, 8$)作为选择性识别干扰物, 进行 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 对 $C_2\text{mimCl}$ 选择性吸附实验: 将 20.0 mg 的 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 与 3 mL 0.50 mmol/L 的 $C_n\text{mimCl}$ ($n=2, 4, 6, 8$) 的乙腈溶液混合, 在 25 °C 下于恒温振荡器中震荡 2 h, 使结合充分达到平衡后, 静置分层, 上清液中 $C_n\text{mimCl}$ ($n=2, 4, 6, 8$)的浓度用紫外-可见分光光度计进行测定. 根据方程(1)计算出 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 对 $C_n\text{mimCl}$ ($n=2, 4, 6, 8$)的吸附量, 然后按照方程(6)计算上述各种离子液体的分配系数^[29].

$$K_d = Q_e / 1000 C_e \quad (6)$$

式中 K_d (L/g)是某种碳链离子液体的分配系数; C_e (mmol/L)是上清液中该离子液体的平衡浓度; Q_e ($\mu\text{mol/g}$)是该离子液体的平衡吸附量.

由溶液中各种离子液体的分配系数数据, 按照方程(7), 计算 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 对 $C_2\text{mimCl}$ 的选择性系数(相对于对比离子液体)^[30].

$$k = K_d(C_2\text{mimCl}) / K_d(C_n\text{mimCl}), n=4, 6, 8 \quad (7)$$

式中 k 是相对于对比物 $C_n\text{mimCl}$ ($n=4, 6, 8$)而言, $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 对 $C_2\text{mimCl}$ 的选择性系数, k 值的大小标志着 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 对 $C_2\text{mimCl}$ 的识别选择性^[30]. k 值越大, $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 对 $C_2\text{mimCl}$ 的识别选择性越高.

4.5 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 对 $C_2\text{mimCl}$ 和 $C_4\text{mimCl}$ 静态吸附性能考察

将 20.0 mg 的 $C_2\text{mimCl}$ 印迹聚合物和非印迹聚合物分别与 3 mL 不同浓度(0.50~10.0 mmol/L)的 $C_2\text{mimCl}$ 或 $C_4\text{mimCl}$ 的乙腈溶液混合, 在 25 °C 下于恒温振荡器中震荡 12 h, 使吸附达到平衡后, 静置分层, 上清液中 $C_2\text{mimCl}$ 或者 $C_4\text{mimCl}$ 的浓度用紫外-可见分光光度计进行测定. 按照方程(1)分别计算 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 和 $C_2\text{mimClNIP/PS-DVB}$ 对 $C_2\text{mimCl}$ 或 $C_4\text{mimCl}$ 的结合量, 并绘制平衡吸附量与平衡浓度之间的关系曲线, 即吸附等温线.

4.6 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 对 $C_2\text{mimCl}$ 固相萃取性能实验

在 25 °C 下, 将 70.0 mg 的 $C_2\text{mimClMIP/PS-DVB}$ 装入自制的小玻璃柱中(4.5 cm $\times$ 2.5 mm i.d.)制成固相萃

取柱, 聚合物的下端放入脱脂棉以防止样品泄露. 固相萃取柱依次以甲醇和乙腈平衡后, 将 5 mL 浓度为 2.0 mg/L 的 $C_{2}mimCl$ 或其结构类似物的乙腈溶液以 0.60 mL/min 的速度通过固相萃取柱. 然后, 柱子以 2 mL 的乙腈淋洗, 再以 2 mL 甲醇/水(V/V , 70/30)洗脱. 收集并合并洗脱液, 在 40 °C 下以氮吹仪吹干溶剂, 以 1 mL 色谱流动相[乙腈/水/冰乙酸=60/40/0.4 ($V/V/V$)]溶解后用于后续的 HPLC 分析. 用此方法分别优化了进样体积、进样流速、洗脱液的选择等. 在选定的柱分析条件下, 进一步考察了固相萃取柱的选择性、再生性能和实用性.

References

- [1] Zhou, Y. *Curr. Nanosci.* **2005**, *1*, 35.
- [2] Zhang, H.; Li, H.-G.; Wu, H.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1433. (张焕, 李海岗, 吴海虹, 有机化学, **2011**, *31*, 1433.)
- [3] Mancini, P. M. E.; Ormachea, C. M.; Della Rosa, C. D.; Kneeteman, M. N.; Suarez, A. G.; Domingo, L. R. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6508.
- [4] Li, J.; Wang, J.; Zhang, L.-X.; Gu, S.-S.; Wu, F.-A.; Guo, Y.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1186. (李晶, 王俊, 张磊霞, 顾双双, 吴福安, 郭跃伟, 有机化学, **2012**, *32*, 1186.)
- [5] Farahani, M. D.; Shemirani, F. *Microchim. Acta* **2012**, *179*, 219.
- [6] Papaiconomou, N.; Vite, G.; Goujon, N.; Lévêque, J. M.; Billard, I. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2050.
- [7] Cho, C. W.; Jeon, Y. C.; Pham, T. P. T.; Vijayaraghavan, K.; Yun, Y. S. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2008**, *71*, 166.
- [8] Docherty, K. M.; Dixon, J. K.; Kulpa Jr., C. F. *Biodegradation* **2007**, *18*, 481.
- [9] Ramkumar, A.; Ponnusamy, V. K.; Jen, J. F. *Talanta* **2012**, *97*, 279.
- [10] Turner, B. L.; Cheesman, A. W.; Godage, H. Y.; Riley, A. M.; Potter, B. V. L. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 4994.
- [11] Li, X.-H.; Duan, H.-L.; Pan, J.-T.; Wang, L.-F. *Chin. J. Anal. Chem.* **2006**, *34*, S192. (李雪辉, 段红丽, 潘锦添, 王乐夫, 分析化学, **2006**, *34*, S192.)
- [12] Möller, K.; Nilsson, U.; Crescenzi, C. *J. Chromatogr. B* **2004**, *811*, 171.
- [13] Seo, J. J.; Kim, H. Y.; Chung, B. C.; Hong, J. K. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1067*, 3039.
- [14] Balogh, D.; Tel-Vered, R.; Freeman, R.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6533.
- [15] Hoshino, Y.; Haberaecker III, W. W.; Kodama, T.; Zeng, Z.; Okahata, Y.; Shea, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13648.
- [16] Yin, J.-F.; Cui, Y.; Yang, G.-L.; Wang, H.-L. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7688.
- [17] Tian, M.-L.; Li, S.-N.; Row, K. H. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 43.
- [18] Zhu, T.; Yoon, C.-W.; Row, K. H. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 1246.
- [19] Li, S.; Ge, Y.; Turner, A. P. F. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1194.
- [20] Li, D.; Gao, B.-J.; Xu, W.-M. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 3019. (李丁, 高保娇, 许文梅, 化学学报, **2011**, *69*, 3019.)
- [21] Huang, J.-H.; Huang, K.-L.; Liu, S.-Q. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 771.
- [22] Rückert, B.; Hall, A. J.; Sellergren, B. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2275.
- [23] Li, B.-L.; Zhang, M.; Jiang, P.; Dong, X.-C. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 955. (李保利, 张敏, 姜萍, 董襄朝, 化学学报, **2007**, *65*, 955.)
- [24] Aggarwal, A.; Lancaster, N. L.; Sethi, A. R.; Welton, T. *Green Chem.* **2002**, *4*, 517.
- [25] Guo, L.; Deng, Q.-L.; Fang, G.-Z.; Gao, W.; Shuo, W. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 6271.
- [26] Liu, H.-M.; Liu, C.-H.; Yang, X.-J.; Zeng, S.-J.; Xiong, Y.-Q.; Xu, W.-J. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *628*, 87.
- [27] Zhu, G.-F.; Gao, Y.-B.; Gao, X.; Fan, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 973. (朱桂芬, 高燕喃, 高霞, 樊静, 化学学报, **2011**, *69*, 973.)
- [28] Robert, J.; Umpleby, S.; Baxter, C. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4584.
- [29] Marabello, D.; Bianchi, R.; Gervasio, G.; Cargnoni, F. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2004**, *60*, 494.
- [30] Ersöz, A.; Say, R.; Denizli, A. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *502*, 91.

(Cheng, B.; Fan, Y.)