

基于 DMMP 的 ZnTPP-MIP 的性能研究*

刘小娟, 吴锋景, 唐旭伟, 李谷才, 姜夏云, 刘良志, 李 伍

(湖南工程学院 化学化工学院, 湖南 湘潭 411104)

摘要:以甲基膦酸二甲酯(DMMP)为模板分子,甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,掺杂四苯基卟啉锌(ZnTPP),采用光引发接枝聚合方法在玻片上制备锌卟啉分子印迹聚合物复合膜(ZnTPP-MIP)。通过紫外和荧光光谱研究了 DMMP 与 ZnTPP 之间的结合作用,利用接触角分析印迹膜的亲水性,扫描电镜观察膜的微孔结构。利用光谱法研究了 ZnTPP-MIP 膜吸附性能和选择性。实验结果表明在可见区波长 436 nm 附近,ZnTPP-MIP 膜可以吸附检测水中 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMMP。这将为复杂有机磷农药样品中 DMMP 的专一性识别提供一种新的途径。

关键词:分子印迹技术;接枝聚合方法;四苯基卟啉锌;甲基膦酸二甲酯;吸附性

中图分类号: TB34;O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2016)06-0114-06

有机磷农药由于杀虫效率高,已成为农业生产上控制病虫害的主要农药之一,但也成为污染农产品最为严重的一种农药。有机磷农药通过食物链进入人体,引起乙酰胆碱蓄积,会导致中枢神经系统疾病的发生。目前检测有机磷农药残留的常用方法是气液相色谱法,具有操作简便、准确性高以及应用范围广等特点;但该方法存在前处理复杂、分离慢、效果差和耗费高等问题,因此建立快速分离并检测食品中微量残留有机磷农药的方法刻不容缓。

分子印迹技术是一项新兴的分子识别技术,源于 1940 年 Pauling^[1]以抗原为模板合成抗体的设想。分子印迹聚合物是一类对特定目标化合物具有特异识别位点和空间匹配结构的功能材料,以目标分子为模板,与功能单体接触并通过诱发聚合反应,围绕模板形成的多聚物,在传感器^[2-4]、固相萃取^[5-6]、抗体模拟^[7]、催化^[8-10]等领域有着广阔的应用前景。其中,将分子印迹聚合物应用于有机磷农药的检测是分子印迹研究领域的热点。本研究选取毒性较小的甲基膦酸二甲酯(DMMP)作为有机磷农药的模拟物进行研究,在于与有机磷农药具有相同的 P=O 双键。本文以 DMMP 为模板分子,甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,四苯基卟啉锌(ZnTPP)为掺杂剂,在玻璃上通过光引发接枝聚合制备了 DMMP 的 ZnTPP 分子印迹聚合物复合膜。当 DMMP 分子吸附到分子印迹膜后与 ZnTPP 作用,利用光谱法检测反应前后吸光度值的变化,可快速判断复合膜检测有机磷农药的效果,这将为复杂有机磷农药样品中 DMMP 的专一性识别提供一种新的途径。

1 材料与方法

1.1 样品来源

ZnTPP(分析纯)购自 Frontier Scientific 公司;MAA,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA),DMMP(纯度 97%)购自 Sigma 公司;3-甲基丙烯酸酯基三甲氧硅烷(γ -MPS)购自美国 Acors 公司;偶氮二异丁腈(AIBN)、 CH_2Cl_2 、甲苯等其他试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器设备

实验主要仪器设备有:UV-2201 紫外-可见分光光度计(Shimadzu 公司,日本);荧光分光光度计 RF-5301PC(Shimadzu 公司,日本),FA 2004 分析电子天平(上海恒平科学仪器有限公司);Nova 400 nano SEM 扫描电镜(FEI 公司,美国);Contact Angle Meter 型接触角测定仪(台湾翰光科技股份有限公司)。

* 收稿日期:2015-12-02 修回日期:2016-04-25 网络出版时间:2016-11-02 13:28

资助项目:湖南工程学院校级青年项目(No. 0900100115057);湖南省教育厅科学研究项目(No. 16JC0392)

作者简介:刘小娟,女,研究方向为功能材料,E-mail:liuxiaojuan0923@163.com;通信作者:吴锋景,工程师,E-mail:wfj2013@aliyun.com

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20161102.1328.024.html>

1.3 实验方案与操作方法

1.3.1 ZnTPP 与 DMMP 作用的光谱实验 准确称量配制一系列浓度相同的 ZnTPP($4.0 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 然后与系列浓度 DMMP($1.0 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)以 1:1 的体积比混合震荡,静置放置数分钟。待反应体系达到平衡后,在选定的波长范围内,测出配位溶液的紫外可见吸收光谱,温度控制在 $(25.0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

准确称量配制一系列浓度相同的 ZnTPP($4.0 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)与系列浓度 DMMP($0.01 \sim 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)以 1:1 的体积比混合震荡,静置放置数分钟。待反应体系达到平衡后,在选定的波长范围内,在荧光分光光度计上测出配位溶液的荧光光谱图,温度控制在 $(25.0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

1.3.2 锌卟啉分子印迹聚合物复合膜(ZnTPP-MIP)的制备 玻片的预处理。先用清洁剂清洗玻片,经过丙酮、乙醇浸泡,然后将玻片用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液冲洗 5 min 后,使碱液在载玻片内停留 1 h,随后依次用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸冲洗 20 min,水冲洗 10 min,最后在常温下干燥。将处理过的玻片用甲苯冲洗 2 min,随后注入质量分数为 10% 的 γ -MPS 的甲苯溶液,于室温下反应 2 h 后,用甲苯再次冲洗,最后将处理的玻片吹干备用。

ZnTPP-MIP 复合膜的制备:将 DMMP(0.10 mmol),MAA(12 mmol),氯仿(1.0 mL)加入 10 mL 的玻璃瓶中,混合物振荡并在 4°C 下过夜,目的是使印迹分子与单体间形成稳定的配位物。把 10.50 mmol 的交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)加入上述溶液里,并加入引发剂 AIBN(0.15 mmol)和 ZnTPP,混合物超声振荡 10 min,冰浴冷却,充氮气 10 min。把反应混合液均匀涂布到已处理的玻璃片上,并置于氮气氛围中。在冰浴条件下,开启 365 nm 紫外灯光照聚合。成膜后,用体积比为 9:1 的甲醇/醋酸溶液洗脱模板分子和非模板分子,制备出 ZnTPP-MIP 膜,经氮气吹干,于室温保存待用。不含印迹分子的聚合物膜(ZnTPP-NIP)按同样方法制得,只是在印迹过程中不加入模板分子 DMMP。

1.3.3 印迹聚合物复合膜结构的表征 膜表面静态接触角在接触角测定仪上测定;膜的表面形态由干膜直接镀金后在 SEM 扫描电镜下观察。

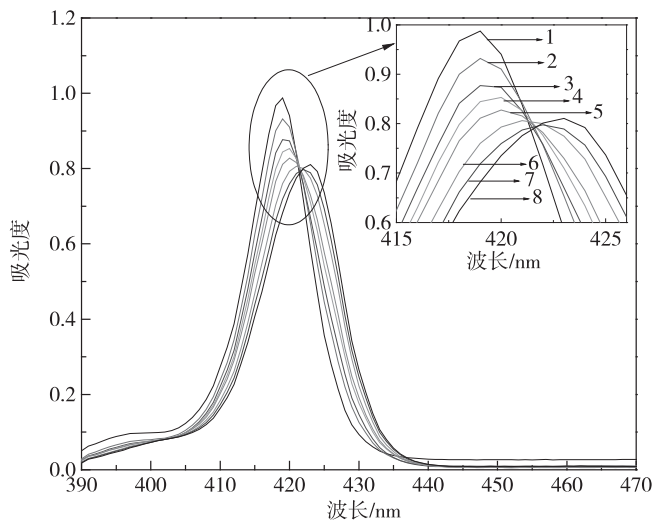
1.3.4 印迹聚合物复合膜的吸附性能研究 将印迹聚合物复合膜置于 $8 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP 的水溶液中,在 $0 \sim 140 \text{ min}$ 内,用光谱法研究印迹聚合物复合膜吸附 DMMP 随时间变化的性能;将印迹聚合物复合膜置于 $2 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP 的水溶液中,用光谱法研究印迹膜检测 DMMP 的效果。

2 结果

2.1 ZnTPP 与 DMMP 配位结合的光谱研究

2.1.1 ZnTPP 与 DMMP 配位结合的紫外可见光谱 实验测出在 25°C 下 ZnTPP 与不同浓度的 DMMP 溶液轴向配位后的紫外-可见吸收光谱图(图 1)。由图 1 可知,未加入 DMMP 时,ZnTPP 的紫外-可见吸收光谱在 419 nm 处显示一个强的 Soret 带吸收峰;随着 DMMP 的量逐渐增大,419 nm 处的吸收峰下降,出现了一系列新的吸收峰,其吸收强度随 DMMP 的量的增大而增加。与 ZnTPP 的紫外-可见光谱相比,ZnTPP 的轴向配位物的紫外-可见光谱的 Soret 带吸收波长发生 1~4 nm 的红移。在 $390 \sim 450 \text{ nm}$ 范围内,体系在约 421.5 nm 处出现一个等吸光点,说明 ZnTPP 与 DMMP 之间形成了类似于 ZnTPP 与咪唑之间形成的 1:1 的轴向配位化合物^[11-12]。

卟啉具有大的芳香族环,当与金属结合后形成金属卟啉化合物,其中心金属原子具有敏感特性。这些金属原子能够可逆的轴向结合一个配体。由 Pearson 原理^[13]可知,硬酸(金属)易于结合硬碱(分析物),反之亦然。根据该理论,选择具有适宜硬度的 Zn 原子作为卟啉金属化合物的金属原子,对含 N 或者含 O 的物质显



注:DMMP 的浓度从箭头 1 到 8 分别为:0,1.5,3.0,4.5,6.0,9.0,12,15 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 1 DMMP 加入到 ZnTPP 的 CH_2Cl_2 溶液中的光谱变化
Fig. 1 Spectral change which occurred on the addition of difference concentration DMMP to ZnTPP in CH_2Cl_2

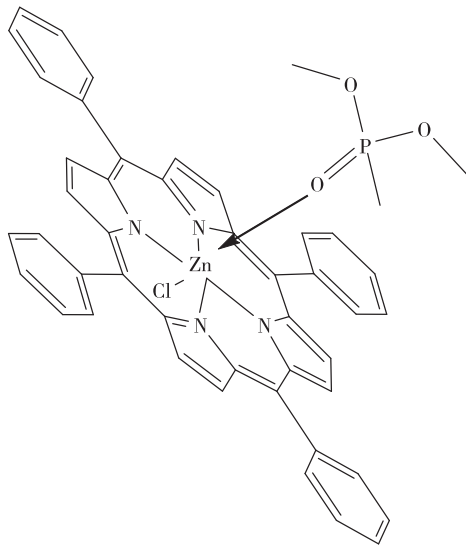


图 2 ZnTPP 和 DMMP 作用的结构示意图

Fig. 2 The interaction between ZnTPP and DMMP

示出较强的轴向配位作用,从而导致金属卟啉与客体轴向配位作用后发生吸收峰的变化。DMMP 分子中含有 P=O 双键,其中 O 大于 P 的电负性,且 O 周围电子云密度增大,具有强的硬碱性,结合质子能力增强;而 ZnTPP 的中心离子 Zn 显示出一定的硬酸特性,因此配体 DMMP 与 ZnTPP 之间可轴向配位,且 DMMP 对中心离子 Zn 的作用以 σ 键作用为主(图 2)。

在配位过程中,由于 DMMP 的电荷通过 Zn-O 流向 ZnTPP,分担了卟啉环的部分正电荷,使得配合物的 π - π^* 跃迁能量增大,导致吸收强度降低,并且 Soret 带向低能方向移动(长波方向移动),发生红移现象,并可能有新的配位物质生成。该实验结果与 Gouterman^[14]理论一致,即电子密度从 ZnTPP 的中心离子 Zn 传递给配体 DMMP 分子的周边部分从而使光谱向低能方向移动。

2.1.2 配位反应的结合常数测定 本实验体系的配位反应的结合常数采用文献[15]的方法计算,其关系可由下式表达:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0 - A_1} = \frac{1}{K\alpha} \cdot \frac{1}{C_L} + \frac{1}{\alpha} \quad (1)$$

(1)式中, C_L 为加入反应体系中配体 DMMP 的浓度, A_0 为指定

波长下 ZnTPP 的吸光度值, A_1 为配位反应达到平衡时(客体浓度为 C_L)体系的总吸光度, α 为常数, K 为配位反应的结合常数, A 为配位反应前后吸光度的差值,其中 $A = (A_0 - A_1)$ 。

通过 2.1.1 实验测定和计算可得到,在 25 °C 下 ZnTPP 与 DMMP 作用前后吸光度的差值和加入反应体系中配体 DMMP 浓度之间的关系,图 3 即为 $1/A$ 和 C_L 之间的关系图,两者之间呈线性关系,即 $1/A = 0.025 1/C_L + 1.526 4$, $R^2 = 0.996 4$ 。通过该直线斜率可计算出 25 °C 下,配位反应结合常数 K 为 $120 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

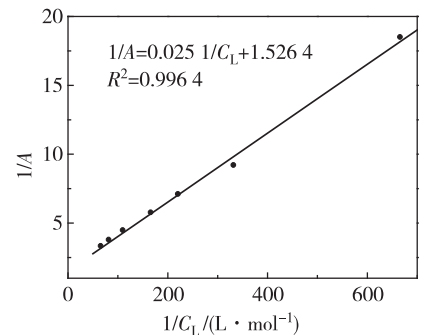
2.1.3 ZnTPP 与 DMMP 配位结合的荧光光谱 在 CH_2Cl_2 溶剂中,选用 424 nm 的激发波长对 ZnTPP 与不同浓度的 DMMP 作用前后的溶液进行了荧光光谱分析(图 4)。随着 DMMP 浓度不断增加,DMMP 与 ZnTPP 作用后的溶液在 500~700 nm 之间荧光强度也相应增大。在 594 nm 处,ZnTPP 溶液的荧光强度为 288.18,当分别加入 5.44×10^{-2} , 8.16×10^{-2} , 10.9×10^{-2}

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMMP 后,光谱发生了红移,在 595 nm 处荧光强度均有不同程度的增加,说明 DMMP 与 ZnTPP 之间发生了配位作用,导致荧光光谱强度发生变化。这主要是由于电子处于激发态后,电子与结构骨架间的相互作用释放声子而产生的位移,即电子将其能量的一部分通过与晶格的相互作用以热的形式传递给晶格,使晶格的热振动加剧^[16]。该反应后溶液的荧光光谱均存在红移的现象与紫外光谱实验结果基本一致,说明 DMMP 客体的引入使卟吩共轭有所改变。

2.2 ZnTPP-MIP/ZnTPP-NIP 分子印迹膜的表征

2.2.1 静态接触角测试 分子印迹膜表面经过化学衍生作用后,亲水性发生变化。玻片基材具有良好的亲水性,接触角小于 20° ;经过 γ -MPS 衍生后的分子印迹膜接触角发生一定程度地变化,均值在 63.5° 左右;与 ZnTPP-MIP 相比,ZnTPP-NIP 膜的接触角与之接近,为 60.5° 左右。其原因在于玻片经过衍生化之后,分子印迹膜引入了大量的甲基、酯基等疏水基团,致使接触角变大。

2.2.2 形貌表征 在 SEM 扫描电镜下观察 ZnTPP-MIP/ZnTPP-NIP 印迹膜的表面形貌,放大倍数为 10 000 倍,测试电压为 220 V。为了防止扫描电子显微镜观察时产生的电荷积累,样品在观察时喷上了一层金膜,从而得到良好的观察衬度。由光接枝聚合制备的分子印迹膜,其表面是光滑、平整的,但内部存在着多孔结构。图 5a 和图 5b 分别是 ZnTPP-MIP 膜和 ZnTPP-NIP 膜的 SEM 图。与 ZnTPP-NIP 膜比较,ZnTPP-MIP 膜的表面结构较为规整,表面颗粒较为分散,且孔隙较多也较深,这主要是印迹复合膜中含有印迹分子 DMMP 的孔穴,利于

图 3 $1/A$ 和 $1/C_L$ 之间的关系Fig. 3 The relationship between $1/A$ and $1/C_L$

形成规整的空间结构,便于吸附检测更多的 DMMP 分子,而 ZnTPP-NIP 膜的 SEM 图显示膜表面印迹颗粒结合紧凑,不利于 DMMP 快速吸附至膜表面进行检测。

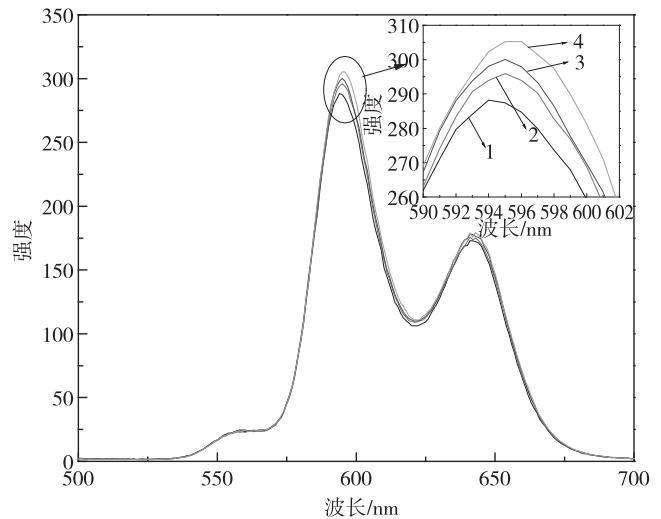
2.3 ZnTPP-MIP 膜性能研究

2.3.1 ZnTPP-MIP 膜吸附 DMMP 随时间变化的性能研究

将 ZnTPP-MIP 膜放入盛有 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP 水溶液的比色皿中,利用紫外-可见分光光度计检测膜吸附 DMMP 的吸光度值随时间(0~140 min)变化的情况(见图 6)。在波长 436 nm 处,在 15~65 min 里,分子印迹传感膜检测水溶液里的 DMMP 的吸光度值(A)随时间(t)变化呈直线迅速上升,线性关系 $A=0.0002t+0.108$,相关系数 R^2 为 0.9961;而到 70~115 min 之间,随着时间(t)的增加,吸光度(A)增加减缓,线性关系 $A=0.0001t+0.113$,相关系数 R^2 为 0.9947;当时间在 115~125 min 里,吸光度变化程度很小,说明 ZnTPP-MIP 膜吸附 DMMP 逐渐达到饱和。

2.3.2 ZnTPP-MIP 膜对 DMMP 的检测效果 为了在低浓度下检测复合膜的检测效果,将 ZnTPP-MIP 膜放入盛有 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP 水溶液的比色皿中,利用紫外-可见分光光度计检测膜吸附 DMMP 的效果,并以 ZnTPP-NIP 膜作对比实验。图 7 和图 8 分别为 ZnTPP-MIP 和 ZnTPP-NIP 膜与 DMMP 作用前后的光谱图,其中曲线 1 为膜的吸收光谱图,曲线 2 为膜与浓度为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

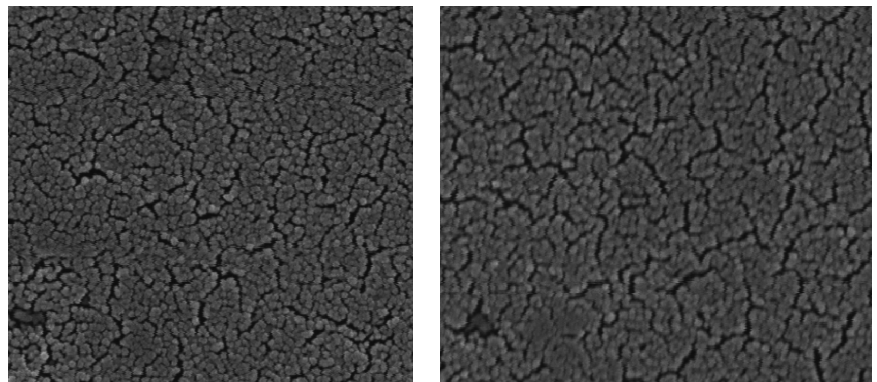
DMMP 水溶液作用后的吸收光谱图,曲线 3 为膜与 DMMP 作用后与作用前的差谱。由图可以看出在最大吸收波长 436 nm 处,ZnTPP-MIP 膜吸附检测 DMMP 前后,最大吸收波长未发生移动,但作用后在 436 nm 处吸光度降低了 30.25%,而 ZnTPP-NIP 膜在此处吸光度值降低了 10.97%。说明在吸附检测 DMMP 性能方面 ZnTPP-MIP 膜优于 ZnTPP-NIP 膜的性能,其差别在于 ZnTPP-MIP 分子印迹膜中有专一识别 DMMP 的印迹孔穴,且 DMMP 的 $\text{P}=\text{O}$ 键与 MAA 的 -COOH 形成氢键,通过氢键以及范德华力将 DMMP 富集到分子印迹膜的印迹孔穴里,而 ZnTPP-NIP 膜以范德华力吸附,因此 ZnTPP-MIP 膜吸附 DMMP 较多。当 DMMP 与 MAA 通过氢键和范德华力作用富集到 ZnTPP-MIP 膜上,较多的 DMMP 与 ZnTPP 之间进行轴向配位反应,导致吸光度值发生较大变化,相应



注: DMMP 的浓度从箭头 1 到 4 分别为 0, 0.0544, 0.0816, 0.109 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 4 ZnTPP 与 DMMP 相互作用的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectrum of ZnTPP in dichloromethane exposed to DMMP different concentrations



a ZnTPP-MIP

b ZnTPP-NIP

图 5 ZnTPP-MIP 和 ZnTPP-NIP 的分子印迹膜扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of ZnTPP-MIP and ZnTPP-NIP films

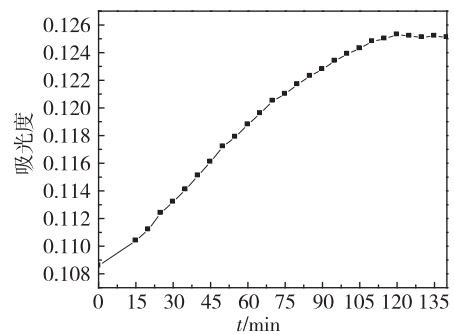


图 6 ZnTPP-MIP 膜与 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP 水溶液作用后吸光度随时间的变化

Fig. 6 The absorbance spectra change of ZnTPP-MIP film exposure to $8.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP aqueous solution in different time

地对于 ZnTPP-MIP 膜吸附检测 DMMP 引起的吸光度值变化较小。

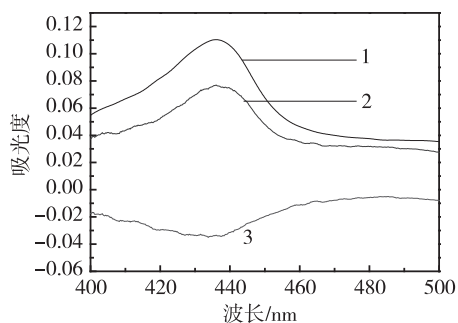


图 7 ZnTPP-MIP 膜(曲线 1)与 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP 水溶液作用后(曲线 2)的吸收光谱和差谱(曲线 3)

Fig. 7 The absorbance spectra of ZnTPP-MIP film (Trace 1) and the effect of $2.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP aqueous solution exposure (Trace 2), the difference spectrum is shown in Trace 3

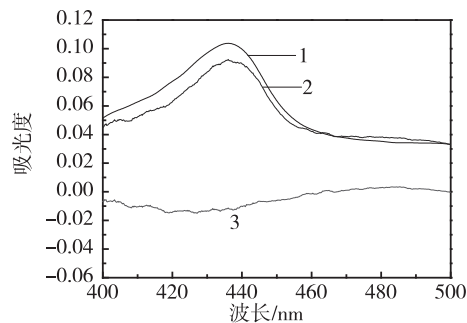


图 8 ZnTPP-NIP(曲线 1)与 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP 水溶液作用后(曲线 2)的吸收光谱和差谱(曲线 3)

Fig. 8 The absorbance spectra of ZnTPP-NIP film (Trace 1) and the effect of $2.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP aqueous solution exposure (Trace 2), the difference spectrum is shown in Trace 3

2.3.3 ZnTPP-MIP 膜的选择性 以制备的平行 ZnTPP-MIP 膜样品分别对相同浓度 ($10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 DMMP 和氧化乐果的水溶液进行了分子印迹膜的选择性实验。实验结果发现, ZnTPP-MIP 膜吸附 DMMP 后的吸光度值降低了 45.06%, 而吸附同样含有一 P=O 键的氧化乐果吸光度值降低了 12.55%。从一定程度上说明, 该分子印迹膜具有选择吸附的孔穴, 其结构基本与 DMMP 相同, 在膜上富集的 DMMP 与 ZnTPP 作用后吸光度值变化较大, 相应地对于 ZnTPP-MIP 膜吸附检测氧化乐果引起的吸光度值变化较小。这表明该膜具有良好的选择性。

3 结论

本研究采用光引发接枝聚合方法在玻片上制备了 DMMP 的 ZnTPP-MIP。通过紫外和荧光光谱研究了 DMMP 与 ZnTPP 之间以 1:1 进行轴向配位作用, 接触角分析印迹膜的亲水性, 扫描电镜观察膜的表面结构。利用光谱法研究了 ZnTPP-MIP 膜的吸附性能和选择性。实验结果表明在波长 436 nm 附近, ZnTPP-MIP 膜可以吸附检测水中 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMMP。这将为复杂有机磷农药样品中 DMMP 的专一性识别提供一种新的途径。

参考文献:

- [1] Pauling L. A theory of the structure and process of formation of antibodies[J]. Journal of the American Chemical Society, 1940, 62(10): 2643-2657.
- [2] 许志锋, 文戈, 邝代治, 等. 碳纳米管上分子印迹微反应器的构建及催化 Diels-Alder 反应研究[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(5): 1157-1162.
Xu Z F, Wen G, Kuang D Z, et al. Construction and catalytic properties of molecular imprinting microreactor on multi-walled carbon nanotubes for Diels-Alder reaction [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(5): 1157-1162.
- [3] 魏小平, 谭艳季, 李建平. 磁性粒子表面自组装辛可宁分子印迹电致化学发光传感器[J]. 分析化学, 2015, 43(3): 424-428.
Wei X P, Tan Y J, Li J P. Highly sensitive self-assembly magnetic molecularly imprinted electrochemiluminescence sensor for determination of cinchonine[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(3): 424-428.
- [4] 赵广超, 石勇, 肇启东, 等. 基于纳米金膜的双酚 A 分子印迹传感器研究[J]. 功能材料, 2014, 45(1): 99-103.
Zhao G C, Shi Y, Zhao Q D, et al. Study on bisphenol A imprinted sensor based on the film of gold nanoparticles[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(1): 99-103.
- [5] 韦寿莲, 刘玲, 黎京华, 等. 双分子印迹聚合物微球选择固相萃取环境和食品样品中壬基酚和双酚 A[J]. 分析化学, 2015, 43(1): 105-109.
Wei S L, Liu L, Li J H, et al. Selective solid phase extraction of nonylphenol and bisphenol A in environmental and food samples using double-molecularly imprinted polymer microsphere[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(1): 105-109.
- [6] 杨东冬, 丛路静, 田明明, 等. 分子印迹固相萃取-液相色谱

- 联用法测定 3 种新烟碱类农药的残留[J]. 分析化学, 2015, 42(6):872-877.
- Yang D D, Cong L J, Tian M M, et al. Determination of three neonicotinoid pesticides residues by high performance liquid chromatography with molecularly imprinting solid phase extraction[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 42(6):872-877.
- [7] Rathbone D L, Ali A, Antonaki P, et al. Towards a polymeric binding mimic for cytochrome CYP2D6[J]. Biosensors and bioelectronics, 2005, 20(11):2353-2363.
- [8] 王红涛, 吴玄, 赵慧敏, 等. 分子印迹膜修饰 TiO₂ 纳米管及其光催化降解盐酸四环素[J]. 科学通报, 2011, 56(35):2965-2969.
- Wang H T, Wu X, Zhao H M, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by molecularly imprinted film modified TiO₂ nanotubes[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(35):2965-2969.
- [9] 李雷, 李明玲. 分子印迹聚硅氧烷微球催化甲苯选择性硝化研究[J]. 应用化工, 2014, 43(5):887-889.
- Li L, Li M L. Study on catalytic selective nitration of toluene by molecularly imprinted polysiloxane microspheres[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(5):887-889.
- [10] 张连明, 李建平, 潘宏程. 基于门控制电催化效应的分子印迹传感器[J]. 分析化学, 2012, 40(7):1025-1030.
- Zhang L M, Li J P, Pan H C. A molecularly imprinting sensor based on gate controlled electro-catalyzation[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(7):1025-1030.
- [11] Smith K M. Porphyrins and metalloporphyrins[M]. Amsterdam: Elsevier, 1975:884-885.
- [12] 赵小菁, 阮文娟, 张炎, 等. 手性锌卟啉对咪唑类客体的分子识别及圆二色光谱的研究[J]. 化学学报, 2002, 60(12):2178-2184.
- Zhao X J, Ruan W J, Zhang Y, et al. Study on recognition of imidazole derivatives by chiral amino acids linked porphyrins and circular dichroism spectroscopy [J]. Acta Chimica Sinica, 2002, 60(12):2178-2184.
- [13] Pearson R G. Hard and soft acids and bases[J]. Journal of the American Chemical Society, 1963, 85(22):3533-3539.
- [14] Gouterman M. Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphyrin[J]. The Journal of Chemical Physics, 1959, 30(5):1139-1161.
- [15] Wang C Z, Zhu Z A, Li Y, et al. Chiral recognition of amino acid esters by zinc porphyrin derivatives[J]. New Journal of Chemistry, 2001, 25:801-806.
- [16] 赵小菁, 蒋本国, 金黎明, 等. 一种新型卟啉-脂质体衍生物的合成及表征[J]. 化学通报, 2008, 71(4):286-291.
- Zhao X J, Hui J L, Jiang B G, et al. Synthesis and characterization of a novel porphyrin-liposome derivative [J]. Chemistry online, 2008, 71(4):286-291.

Preparation and Properties of the Zinc Porphyrin-molecularly Imprinted Film with Dimethyl Methylphosphonate

LIU Xiaojuan, WU Fengjing, TANG Xuwei, LI Gucai, JIANG Xiayun, LIU Liangzhi, LI Wu
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan Hunan 411104, China)

Abstract: A zinc porphyrin-molecularly imprinted polymer (ZnTPP-MIP) film for dimethyl methyl phosphonate (DMMP) was prepared by direct photo-grafting polymerization onto the glass slide, using DMMP as template, methacrylic acid as monomer and tetraphenylporphyrin zinc (ZnTPP) as dopant. The property of axial coordination reaction between ZnTPP and DMMP in CH₂Cl₂ solution was studied by ultraviolet-visible and fluorescence spectroscopies. Then hydrophilicity was investigated by the measurement of contact angle, and the morphologies of ZnTPP-MIP/ZnTPP-NIP films were characterized by scanning electron microscopy. The recognition and selectivity of the ZnTPP-MIP film were studied by ultraviolet-visible spectroscopy experiments. The results showed that the ZnTPP-MIP film had a good effect on adsorption sensitivity for DMMP, when addition of the DMMP to the Zn-MIP film resulted in a decrease in absorbance intensity at 436 nm due to the coordination of the ZnTPP and DMMP. 2.0×10^{-6} mmol · L⁻¹ of DMMP concentration was detected. This will provide a new way for specific recognition of the target DMMP in the complex organophosphorus pesticide samples.

Key words: molecular imprinting technique; photo-grafting polymerization; tetraphenylporphyrin zinc; dimethyl methyl phosphonate; adsorption

(责任编辑 许 甲)