

# 硝酸铵水凝胶分子印迹聚合物的制备 \*

赵 晨<sup>△</sup> 胡莉莉 郑三婷

(西安工业大学电子信息工程学院 陕西 西安 710032)

**摘要** 目的:目前安全问题成为世界各国的首要问题,尤其是对炸药分子的检测。硝酸铵是硝铵炸药的主要成分。研究水凝胶分子印迹法对硝铵炸药分子的检测。方法:水凝胶分子印迹方法制备硝酸铵水凝胶分子印迹聚合物,运用静态结合实验对其结合率进行了测定。结果:聚合物对硝酸铵具有良好的识别和吸附性能。印迹聚合物的解离常数为 4.08g/L,最大吸附量为 3.51mg/g。结论:水凝胶分子印迹法可合成水溶性炸药分子印迹聚合物,并且识别及吸附性能良好。

**关键词** 分子印迹聚合物 水凝胶分子印迹法 硝酸铵

中图分类号:TQ564.42 Q81 文献标识码:A 文章编号:1673-6273(2011)05-864-03

## Synthesis of Ammonium Nitrate Molecularly Imprinted Polymer within Hydrogels\*

ZHAO Chen<sup>△</sup>, HU Li-li, ZHENG San-ting

(College of electronic information, Xi'an technological university, Xi'an, Shanxi, 10032, China)

**ABSTRACT Objective:** Currently, security issues had become the world's most important issue, especially for molecular detection of explosives. Ammonium nitrate were the main component of ammonia dynamite which can be detected using molecular imprinting method. **Methods:** Molecularly imprinted hydrogels were prepared, and their binding rate were measured by static binding assay. **Results:** Research showed that the polymer had a good properties of recognition and adsorption. Dissociation constants was 4.08g/L, maximum adsorption was 3.51mg/g. **Conclusion:** water-soluble explosives molecularly imprinted polymer could be by molecularly imprinted hydrogels technology, and had favorable recognition and adsorption.

**Key words:** Molecularly imprinted polymer; Molecularly imprinting within hydrogels; Ammonium nitrate

Chinese Library Classification(CLC): TQ564.42 Q81 Document code: A

Article ID: 1673-6273(2011)05-864-03

### 前言

当今世界,恐怖主义对社会发展、国家安定和人类进步构成了严峻的考验。“恐怖主义、政治腐败、环境污染”被称为 21 世纪人类面临的三大威胁。而爆炸又是恐怖袭击最常用造成后果最严重的手段之一。硝铵炸药是以硝酸铵为主要成分的粉状爆炸性机械混合物,是应用最广泛的工业炸药品种之一。犯罪分子使用硝酸铵配制的土硝铵炸药制造事端是我国涉爆案件的主要形式。因此,对硝铵炸药的检测研究具有极其重要的意义。

分子印迹是合成一种高聚物质对特定目标分子进行选择识别和分离的技术<sup>[1,2]</sup>。早在 1972 年 Kiefer HC<sup>[3]</sup>和 Wulff G<sup>[4]</sup>分别报道了合成酶类似聚合物的研究。这是最早有关分子印迹技术的报道。随后发现了分子印迹技术在分离(色谱、毛细管电泳、固相萃取 solid-phase extraction、膜分离等技术)、免疫实验、模拟抗体(antibody mimics)、生物传感器识别元件<sup>[5-10]</sup>、催化和人工酶等技术<sup>[11]</sup>等方面的应用。

分子印迹技术的原理是交联的聚合物围绕模板进行组装,

当模板被去除后聚合物就形成了与模板互补的识别位点。通常印迹聚合物的形成包括三步:1) 单体和模板分子的预组装;2) 在交联剂的存在下进行聚合反应;3) 通过萃取法去除模板分子,获得分子印迹聚合物。合成的印迹分子聚合物是一个具有孔穴的大块状物,需经过研磨和过筛获得合适的微粒尺寸,且具有制备简单、稳定性强等优点。但是传统的分子印迹聚合物的制备时在非极性有机溶剂中完成,如在水环境下,模板与单体的相互作用就会消失或减弱。水凝胶分子印迹<sup>[6]</sup>技术可解决这一难题。

本文就是对具有水溶性的硝铵炸药主要成分硝酸铵进行水凝胶分子印迹聚合物的合成,并检测其结合效率。

### 1 材料与仪器

#### 1.1 药品及仪器

实验试剂:过硫酸铵(Amresco)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司)、丙烯酸(天津市东丽区天大化学试剂厂)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(Amresco)、N,N,N,N'-四甲基乙二胺(Amresco)硝酸铵(天津市东丽区天

\* 基金项目:西安工业大学校长科研基金资助(XAGDXJJ0713)

作者简介:赵晨(1981-),女,武汉大学硕士毕业,现任西安工业大学电子信息工程学院助教。

电话:13992816584 E-mail: xubing78102@sina.com

(收稿日期:2010-10-17 接受日期:2010-11-12)

大化学试剂厂)。以上试剂均为分析纯。

仪器：数显恒温水浴锅 (HH-4 型), 电热恒温干燥箱(202 型),超纯水机(优谱),紫外分光光度计(UV-1700 型),电子天平(JA1003N),简易蒸馏装置

## 1.2 水凝胶分子印迹聚合物的制备

1)取  $4.38 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  过硫酸铵,  $7.68 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  甲基丙烯酸羟乙酯,  $13.88 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  丙烯酸,  $3.89 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  N,N'- 亚甲双丙烯酰胺,  $1.72 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  溶于含 5g/L 硝酸铵的超纯水中, 装入 10ml 血清瓶中, 并密封。非印迹聚合物制备除不加硝酸铵外, 与上述方法相同。

2)在  $37^\circ\text{C}$  水浴锅中水浴聚合 30min。

3)洗脱, 在  $37^\circ\text{C}$  用超纯水洗去模板分子, 并用紫外分光光度计检测结果。

4)将洗去模板分子的聚合物置于  $37^\circ\text{C}$  恒温干燥箱内烘干 8h。

## 1.3 分子印迹聚合物性能识别

1.3.1 标准曲线的制备 称取一定浓度的硝酸铵溶液(0.5-2g/L), 用紫外分光光度计在 300nm 处检测, 得到相应硝酸铵紫外吸收值。根据所得紫外吸收值做浓度-吸收值标准曲线。

1.3.2 结合率的测定 制备 5 个浓度的硝酸铵溶液 50ml, 浓度范围在 0.025-0.1g 之间。将一定量的水凝胶分子印迹聚合物(水凝胶非分子印迹聚合物)放入所配置溶液中, 常温下放置 2h。使聚合物和硝酸铵充分结合。取出聚合物后, 用紫外分光光度计检测, 平行测定 3 次, 取平均值。根据标准曲线计算此时溶液浓度。

## 2 结果

2.1 硝酸铵水凝胶印迹聚合物的制备 在制备水凝胶印迹聚合物时, 主要存在水凝胶的溶胀问题。根据 Baljit S<sup>[12]</sup> 等人的研究可知当交联剂 N,N'- 亚甲双丙烯酰胺浓度为  $3.89 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  时, 水凝胶溶胀影响最小。

制备的水凝胶聚合物需多次洗脱, 逐步进行溶液的检测, 直至溶液紫外检测为 0 时洗脱完成。

## 2.2 水凝胶分子印迹聚合物的分子吸附性能

2.2.1 标准曲线的制定 根据 2.3.1, 制得标准曲线如图 1 所示, 得到紫外吸收值与浓度的公式为:  $\text{ABS}=0.0932 \times C-0.001$ ,  $R^2=0.999$

2.2.2 结合率的计算 在分子印迹的研究中, 常常使用 Scatchard 模型评价分子印迹聚合物的结合特性。使用静态平衡结合测定了硝酸钾在浓度 0.5-2.0g/L 之间的结合率 Q。公式是:  $Q=(C_0-C_1) \times V/M$  ( $C_0$  表示聚合物放入前溶液浓度,  $C_1$  表示聚合物放入后平衡一段时间后溶液浓度, V 表示溶液体积, M 表示放入的聚合物质量)

根据反应前后浓度的差值和标准曲线, 可计算出非印迹聚合物和印迹聚合物的结合率。对两种聚合物的结合率与浓度做图, 可得到图 2。根据图 2 所示可看出硝酸铵水凝胶分子印迹聚合物具有良好的结合能力。

根据图 2 所获得的数据, 可进行 Scatchard 分析, Scatchard 方程如下:  $Q/C=(Q_{\max}-Q)/K_d$  其中,  $K_d$  是结合位点的平衡离解常数,  $Q_{\max}$  代表结合位点的最大结合量, C 表示放置一定量

聚合物后溶液平衡浓度。据上式, 以 Q/C 对 Q 作图得到图 3。由图 3 可见, 得到一个近直线方程, 可得出  $K_d$  和  $Q_{\max}$  值分别为 4.08g/L 和 3.51mg/g。

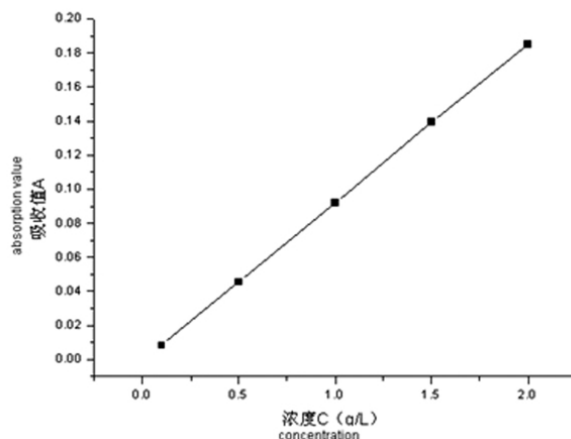


图 1 硝酸铵标准曲线

Fig 1 standard curve of ammonium nitrate

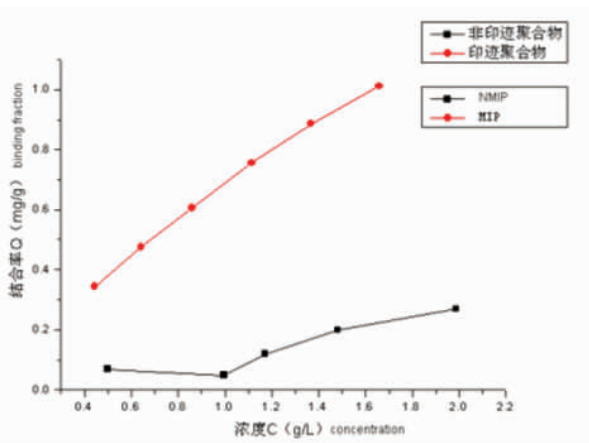


图 2 印迹聚合物(MIP)与非印迹聚合物(NIP)对硝酸铵的等温吸附线

Fig 2 The isotherm of MIP and NIP for ammonium nitrate

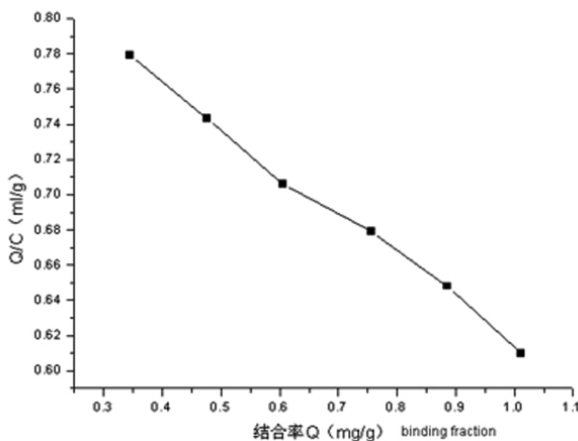


图 3 印迹聚合物的 Scatchard 图

Fig 3 Scatchard of imprinting polymer

## 3 讨论

分子印迹技术是仿照抗体的形成机理,在模板分子周围形成一个高度交联的刚性高分子,除去模板分子后在聚合物的网络结构中留下了与模板分子大小和形状相匹配的立体空穴,同时空穴中含有识别模板分子的结合位点,对模板客体分子表现出高度的选择识别性能。相对于生物抗体,分子印迹聚合物有多方面的特点和优势。其物化性能大大优于生物实体,其造价便宜,抗恶劣环境能力强、稳定性好、使用寿命长、应用范围广。故对于硝酸炸药检测来说一种理想的检测物质。但传统的分子印迹技术采用的溶剂为有机溶剂,这不利于水溶性炸药分子的分子印迹聚合物制备。水凝胶分子印迹技术是将水凝胶和分子印迹技术相结合,利用水凝胶的特点制备水溶性炸药分子--硝酸炸药的分子印迹聚合物。且通过静态吸附实验表明制备的水凝胶分子印迹聚合物对硝酸铵具有很好的吸附和识别性能。

#### 4 结论

采用水凝胶分子印迹技术,以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸铵为引发剂,N,N,N',N'-四甲基乙二胺为加速剂,甲基丙烯酸羟乙酯和丙烯酸为功能单体,合成对硝酸铵具有吸附能力的水凝胶印迹聚合物。印迹聚合物的解离常数为4.08g/L,最大吸附量为3.51mg/g。该方法作为制备水溶性化合物分子印迹聚合物进行了初步探讨,研究表明该聚合物对硝酸铵具有良好的识别和吸附性能。

#### 参考文献(References)

- [1] Cheong SH, McNiven S, Rachkov A., et al. Testosterone Receptor Binding Mimic Constructed Using Molecular Imprinting [J]. Macromolecules, 1997,30,1317-1322
- [2] Baljit S, Nirmala C. Preliminary evaluation of molecular imprinting of 5-fluorouracil within hydrogels for use as drug delivery systems[J]. Acta Biomaterialia, 2008,4,1244-1254
- [3] Kiefer HC, Congdon WI, Scarpa IS, et al. Catalytic accelerations of 1012-fold by an enzyme-like synthetic polymer [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 1972, 69:2155-9
- [4] Wulff G, Sarhan A. Use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1972, 84:364-366
- [5] 刘有芹,徐莉,颜芸,等. 分子印迹聚合物传感器的研究与发展[J]. 分析测试学报, 1997, 26(3) :450-454

- Liu You-qin ,Xu Li ,Yan Yun ,et.al. Development of Molecularly Imprinted Polymer Sensor [J]. Journal of Instrumental Analysis, 1997, 26(3): 450-454
- [6] 曹丙庆,潘勇,赵建军,等. 分子印迹聚合物的制备及其传感器应用研究[J]. 高分子通报, 2007, (8) :34-42  
Cao Bing-qing ,Pan Yong ,Zhao Jian-jun,et.al. Progress of the Applied Study on Imprinting Sensors and Preparation of Molecularly Imprinted Polymers[J]. Chinese polymer bulletin, 2007, (8):34-42
- [7] 冀峰,赵利霞,冯钦忠,等. 硅胶表面扑灭津分子印迹材料的制备及性能表征[J]. 分析化学, 2008, 36(7) :920-924  
Feng Zhao Li-Xia ,Feng Qin-Zhong ,et.al. Synthesis and Evaluation of Surface Molecularly Imprinted Silica for Propazine Pesticide[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(7):920-924
- [8] 张雁,康天放,鲁理平,等. 对硫磷分子印迹膜传感器的制备及识别特性[J]. 环境科学, 2008, 29(4) :1072-1076  
Zhang Yan ,Kang Tian-fang ,Lu Li-ping ,et.al. Preparation and Characterization of Parathion Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer [J].Environmental Science, 2008, 29 (4): 1072-1076
- [9] 王超丽,雷孝,曹永宾,等. 分子印迹技术在三嗪类除草剂残留检测中的应用[J]. 传感器与微系统, 2008, 27(2) :8-10  
Wang Chao-li ,Lei Xiao Cao ,Yong-bin, et. al. Application of molecular imprinting technique in determination of herbicide residues[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2008, 27(2): 8-10
- [10] 王金成,徐青,薛兴亚,等. 苯基脲类除草剂分子印迹聚合物的合成和识别性能研究 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(7) : 1227-1231  
Wang Jin-Cheng ,Xu Qing ,Xue Xing-Ya ,et. al. Preparation of Molecularly Imprinted Polymer and Its Recognition Property for Phenylurea Herbicides[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(7):1227-1231
- [11] Byrne ME, Kinam P, Nicholas A. Peppas. Molecular imprinting within hydrogels [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002, 54: 149-161
- [12] Baljit S, Nirmala C. Preliminary evaluation of molecular imprinting of 5-fluorouracil within hydrogels for use as drug delivery systems[J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4:1244-1254