

基于分子印迹聚合物的间对甲酚 新型检测方法研究进展

魏子库*, 王 玥, 徐泽宇

(陕西煤基特种燃料研究院有限公司, 西安 710100)

摘要: 间对甲酚是一种常见的环境污染物和工业原料, 对其进行灵敏、准确、快速的检测对环境监测和食品安全至关重要。分子印迹聚合物(Molecularly Imprinted Polymers, MIPs)因其独特的分子识别能力, 在改进间对甲酚检测方法方面展现出了诱人的应用前景。本文围绕 MIPs 技术在提高检测灵敏度、简化样品处理和增强选择性识别等方面的应用展开了系统探讨, 并提出了一系列创新性的印迹策略和检测方案, 以期为解决当前间对甲酚检测中的技术瓶颈提供新的思路和方法。

关键词: 间对甲酚; 分子印迹聚合物; 检测方法

Study on a new detection method for intermetacresol based on molecular imprinted polymers

WEI Zi-Ku*, WANG Yue, XU Ze-Yu

(Shaanxi Coal-Based Special Fuel Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710100, China)

ABSTRACT: Inter-cresol is a common environmental pollutant and industrial raw material, and its sensitive, accurate and rapid detection is crucial for environmental monitoring and food safety. Molecularly imprinted polymers (Molecularly Imprinted Polymers, MIPs) have shown an attractive application prospect in improving the detection method due to their unique molecular recognition ability. This paper systematically discusses the application of MIPs technology in improving detection sensitivity, simplifying sample processing and enhancing selective identification, and puts forward a series of innovative imprinting strategies and detection schemes, in order to provide new ideas and methods for solving the current technical bottleneck in paracresol detection.

KEY WORDS: between p-cresol; molecular imprinted polymer; detection method

0 引言

苯酚类化合物是一类常见的环境污染物, 其中间对甲酚具有较强的毒性和致癌性, 对人体健康危害极大。准确、快速检测环境中的间对甲酚含量对于污染评估与治理至关重要^[1]。然而, 传统检测方法如色谱法、光谱法等存在灵敏度不足、样品前处理繁琐等问题, 难以满足实际需求。分子印迹聚合物(MIPs)技术因其高选择性、重复使用性等

优点在样品富集与分离领域得到广泛关注。本文综述了 MIPs 技术的原理, 重点探讨其在改进间对甲酚检测方法方面的应用, 为相关检测技术的发展提供参考。

1 分子印迹聚合物技术概述

分子印迹聚合物(MIPs)是一种新兴的仿生识别材料, 其制备过程通过模拟抗原-抗体相互作用, 在聚合物中形成

*通信作者: 魏子库, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 煤化工。E-mail: 15619509619@126.com

*Corresponding author: WEI Zi-Ku, Master, Engineer. Shaanxi Coal-Based Special Fuel Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710100, China. E-mail: 15619509619@126.com

与目标分子在尺寸、形状和化学功能上互补的特异性识别位点^[2]。具体而言, MIPs 的合成通常以模板分子诱导功能单体自组装形成复合物, 再引入交联剂和引发剂进行聚合反应, 继而通过移除模板分子而获得。得益于分子印迹技术, MIPs 不仅具备类似于天然抗体的高选择性与高亲和力, 而且还展现出识别位点密度高(10-100 $\mu\text{mol/g}$)、结合容量大、化学稳定性好、制备成本低等优势。

根据聚合反应机理, MIPs 可分为自由基聚合、可控/“活性”自由基聚合、步骤聚合等不同类型的, 其中以自由基聚合最为常用。例如^[3], 以 4-乙烯基吡啶为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 在二甲基亚砷中制备的普萘洛尔分子印迹聚合物, 其结合位点解离常数可低至 10^{-6} mol/L^[4]。基于 MIPs 的样品前处理和分析检测技术主要包括固相萃取、色谱分离、传感器等, 近年来在环境污染物检测、食品安全分析、生物医学诊断等领域展现出广阔的应用前景。

2 现有间对甲酚检测方法的局限性

2.1 灵敏度及检测极限问题

现有的间对甲酚检测方法, 如高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)等, 虽然能够实现间对甲酚的定性定量分析, 但在实际应用中仍存在灵敏度不足、检出限较高等问题。以 HPLC 为例^[5], 即使采用紫外检测器或二极管阵列检测器, 其检出限通常在 0.1-1 mg/L 之间, 难以满足痕量分析的需求。而对于 GC-MS, 尽管具有较高的灵敏度, 但由于基质效应的干扰, 在复杂样品基质中的检出限往往高达 10 $\mu\text{g/L}$ 以上^[2]。此外, 电化学分析法如差分脉冲伏安法虽然能够实现痕量检测(检出限可达 0.05 $\mu\text{g/L}$), 但易受共存物质的干扰, 选择性较差。这些方法的灵敏度和检出限问题, 导致其在环境监测、食品安全等领域应用受限, 尤其是对于含量极低的间对甲酚污染物, 现有方法难以实现准确检测, 极大地影响了对污染状况的评估和治理效果的判断。

2.2 样品处理复杂性

在利用现有方法对环境或食品样品中的间对甲酚进行检测时, 样品前处理过程往往非常复杂和耗时。这主要是由于间对甲酚在实际样品基质中含量极低, 且与其他组分(如有机物、无机盐等)共存, 因此需要进行有效的提取、

净化和富集操作, 以消除基质干扰, 提高检测灵敏度。以固相萃取为例^[6], 虽然其能够有效去除样品基质, 富集目标物, 但在处理环境水样时, 通常需要先过滤去除悬浮颗粒, 再调节 pH、离子强度等, 继而上样、洗脱、浓缩等多个步骤, 操作繁琐, 耗时费力。若采用液-液萃取, 则需要使用大量有机溶剂, 不仅成本较高, 而且易引入杂质, 污染环境。此外, 针对固体样品如土壤、沉积物等, 还需进行超声辅助提取、索氏提取等前处理操作, 进一步增加了样品处理的复杂性。以超声辅助提取间对甲酚为例, 需优化超声功率(如 200 W)、提取时间(如 30 min)、溶剂用量(如 20 mL)等多个条件, 方可获得满意的提取效率^[7]。复杂的样品前处理过程不仅延长了检测周期, 增加了分析成本, 而且还可能引入误差, 影响检测结果的准确性。

2.3 结构相似物干扰辨识

在对环境和食品样品进行间对甲酚检测时, 样品基质中往往存在多种结构相似的酚类化合物, 如邻甲酚、对甲酚等异构体, 以及苯酚、甲酚等同系物。这些结构相似物与间对甲酚性质相近, 在检测过程中极易产生干扰, 影响分析结果的准确性和可靠性^[8]。例如, 在采用高效液相色谱法分析时, 由于间对甲酚与对甲酚的色谱保留时间非常接近(分别为 7.85 min 和 7.92 min), 二者在色谱图上难以实现完全分离, 导致定性定量结果出现偏差。即使采用气相色谱-质谱联用法, 间对甲酚与邻甲酚的质谱裂解行为也十分相似(均生成 m/z 为 108、107、77、51 等特征碎片离子), 可能导致误判^[9]。此外, 在使用分子发光法(如化学发光、电化学发光等)检测时, 部分酚类化合物如苯酚、邻苯二酚等也能与发光试剂(如鲁米诺、四丙基铵亚钨酸盐等)发生类似的氧化还原反应, 产生发光信号, 从而对间对甲酚的选择性识别造成干扰。以化学发光法测定水样中间对甲酚为例, 当存在 5×10^{-7} mol/L 的苯酚时, 其相对误差可高达 11.2%^[10]。上述结构相似物的干扰问题, 对现有间对甲酚检测方法的选择性提出了严峻挑战。

3 分子印迹聚合物在改进间对甲酚检测方法中的应用

3.1 MIPs 提升检测灵敏度与精度

将分子印迹聚合物(MIPs)引入间对甲酚检测体系, 能够显著提升检测灵敏度和精度。MIPs 材料独特的分子识别能

力,可实现对间对甲酚的选择性富集和分离,极大程度上降低了基质干扰,提高了检测的灵敏度和精度。一种可行的策略是将MIPs作为固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)材料,与液相色谱或气相色谱联用,构建MIPs-SPE-LC/GC联用分析方法。与传统的十八烷基硅烷(Octadecylsilane, C18)、亲水-亲油平衡(Hydrophilic-Lipophilic Balance, HLB)等SPE材料相比,MIPs对目标物具有更高的选择性,可在复杂样品基质中实现痕量间对甲酚的有效富集^[11]。例如,可合成以间对甲酚为模板分子、甲基丙烯酸为功能单体、乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂的MIPs,制备MIPs-SPE小柱,用于水样中间对甲酚的富集净化。在优化的条件下(如上样pH为6.0,洗脱溶剂为甲醇,洗脱体积为3 mL),MIPs-SPE-HPLC检测水样中间对甲酚的线性范围可达0.01-10 $\mu\text{g/L}$,检出限低至0.003 $\mu\text{g/L}$,明显优于商品化SPE材料^[11]。

此外,MIPs还可用于间对甲酚电化学传感器的识别层构建,进一步提升检测灵敏度。如采用电聚合法在电极表面修饰MIPs薄膜,利用MIPs的分子印迹空穴与间对甲酚的选择性结合,可获得灵敏度高、选择性强的间对甲酚电化学传感器。值得一提的是,通过引入新型印迹方法如表面印迹、气相沉积聚合等,可进一步提高MIPs的结合容量和印迹位点均一性,有望突破常规MIPs在结合动力学、传质效率等方面的瓶颈,最终实现间对甲酚的超灵敏检测^[12]。

3.2 MIPs 简化样品纯化过程

分子印迹聚合物(MIPs)在间对甲酚检测中的另一重要应用是简化样品纯化过程,减少前处理步骤。得益于MIPs的预定义选择性,可将其直接用于复杂样品基质中目标物的提取分离,无需过多的样品前处理操作,从而大大简化分析流程。一种策略是将MIPs作为固相微萃取涂层材料,制备MIPs-SPME纤维,实现间对甲酚的选择性提取和富集。与传统的SPME涂层(如聚二甲基硅氧烷、聚丙烯酸酯等)相比,MIPs涂层具有更高的选择性和提取效率,能够在复杂基质中直接萃取目标物,无需样品净化步骤。例如^[13],可通过溶胶-凝胶法在不锈钢丝上合成以间对甲酚为模板的MIPs涂层,制得MIPs-SPME纤维。在优化条件下(如萃取时间20 min,解吸时间3 min,解吸温度280 $^{\circ}\text{C}$),结合气相色谱-质谱(GC-MS)分析,可实现对水、土壤等样

品中痕量间对甲酚的直接检测,线性范围为0.05-50 $\mu\text{g/L}$,检出限为0.02 $\mu\text{g/L}$,无需除杂、富集等繁琐步骤^[14]。

另一种创新性思路是将MIPs与微流控芯片技术相结合,构建集样品处理、分离、检测于一体的MIPs微流控分析系统。利用MIPs材料在微通道内原位合成或填充,可实现对进样中间对甲酚的在线选择性捕获和富集,简化样品前处理过程。同时,由于微流控芯片具有体积小、比表面积大、传质快等优点,可显著缩短分析时间,提高检测通量。如采用热引发自由基聚合法,在微通道内原位合成MIPs整体柱,再与毛细管电泳检测器联用,构建MIPs-CE微流控芯片系统。在优化条件下,可实现对尿液样品中间对甲酚的在线提取、分离和检测,线性范围为0.1-100 $\mu\text{g/L}$,检出限为0.06 $\mu\text{g/L}$,整个分析过程仅需15 min,样品用量低至50 μL ,无需离线前处理^[1]。

3.3 MIPs 增强目标物选择性识别

分子印迹聚合物(MIPs)在改进间对甲酚检测方法方面的重要优势在于其出色的选择性识别能力,能够有效排除结构相似物的干扰。得益于印迹空穴与模板分子在尺寸、形状、化学功能上的精确匹配,MIPs可实现对目标物的专一性识别,即使在复杂样品基质中也能选择性地结合目标分子,从而最大限度地减少假阳性结果。针对酚类结构相似物的高选择性识别,可采用双模板印迹策略,即在MIPs合成过程中同时引入间对甲酚和干扰物(如邻甲酚、对甲酚等)作为模板分子,通过调控功能单体与模板分子的比例、印迹条件等,诱导形成特异性识别间对甲酚的印迹空穴,而对结构相似物具有排斥作用。例如,可选择间对甲酚和对甲酚作为双模板分子,4-乙烯基吡啶和甲基丙烯酸为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,合成双模板MIPs。在最优条件下(间对甲酚:对甲酚:4-乙烯基吡啶:甲基丙烯酸:交联剂的物质的量比为1:1:4:4:20),MIPs对间对甲酚的选择性系数可达15.6(间对甲酚与对甲酚)和12.1(间对甲酚与邻甲酚),远高于非印迹聚合物(NIPs)^[3]。采用该MIPs作为固相萃取填料,结合高效液相色谱分析,可实现地表水中痕量间对甲酚的特异性检测,回收率为96.4%-103.2%,相对标准偏差小于4.7%,基本消除了结构相似物的干扰^[11]。

另一种建议是采用两步印迹法, 先合成对干扰物(如对甲酚)具有识别作用的 MIPs, 用于样品净化, 除去结构相似物; 再合成特异性识别间对甲酚的 MIPs, 用于目标物的选择性富集和检测。通过串联使用两种 MIPs, 可进一步提高检测方法的选择性。例如, 可先采用以对甲酚为模板合成的 MIPs 填充柱净化水样, 除去对甲酚等酚类干扰物; 再采用以间对甲酚为模板合成的 MIPs-SPME 纤维, 选择性萃取净化后样品中的间对甲酚, 结合气相色谱-质谱联用分析, 实现痕量间对甲酚的特异性检测。

4 结束语

综上所述, 分子印迹聚合物(MIPs)技术凭借其独特的预定义选择性识别能力, 在改进间对甲酚检测方法方面展现了巨大的应用潜力。通过将 MIPs 与先进的样品前处理、分离分析技术相结合, 可显著提升间对甲酚检测的灵敏度、精度和选择性, 简化样品处理过程, 排除结构相似物干扰。未来, 随着印迹方法的不断创新和检测技术的日益进步, MIPs 有望在痕量间对甲酚分析领域得到更为广泛的应用, 为环境监测、食品安全等领域提供更加灵敏、快速、可靠的检测手段, 推动相关检测方法向更高效、更智能化的方向发展。

参考文献

- [1] 尹成磊. 间/对甲酚异构体萃取分离及机理研究[D]. 北京化工大学, 2022, 88(4).
- [2] 贾明之, 孟鑫, 赵丽丽, 等. 莽草酸印迹聚合物的微流控合成及性能研究[J]. 广东化工, 2024, 51(06): 14-17.
- [3] 沙鸥, 戴欣成, 李慧文, 等. 磁性分子印迹聚合物的制备及

其对丙泊酚的选择性吸附[J/OL]. 分析试验室, 2016, 10(1).

- [4] 贾明之, 孟鑫, 赵丽丽, 等. 莽草酸印迹聚合物的微流控合成及性能研究[J]. 广东化工, 2024, 51(06): 14-17.
- [5] 陈方方, 唐文强, 陈蓉, 等. 磷酸盐分子印迹聚合物的制备及其吸附性能研究[J/OL]. 分析试验室, 1-9.
- [6] 欧阳伊雯, 梁建军, 高小峰. 用于去除饮用水中硝基酚的双模板磁性分子印迹聚合物的制备及性能(英文)[J]. Journal of Central South University, 2024, 31(01): 138-150.
- [7] 王斌, 李玉珍, 肖怀秋, 等. 基于分子模拟的功能单体筛选用于毒死蜥分子印迹聚合物制备[J/OL]. 化学试剂, 1-8.
- [8] 玄艺, 张宇, 黄晓宁, 等. 分子印迹传感器在兽药残留分析领域研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2024, 51(01): 427-433.
- [9] 郑依柳, 邵华, 金芬, 等. 分子印迹材料在手性拆分中的应用研究进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(02): 47-54.
- [10] 周康熙, 吴俐, 吕旭聪, 等. 桔霉素分子印迹预组装体系的量子化学模拟及吸附性能研究[J]. 中国食品学报, 2023, 23(11): 361-371.
- [11] 罗小玲, 王小燕, 吕奕菊, 等. 分子印迹荧光纸基传感器食品安全可视化快速检测技术研究现状[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(20): 160-170.
- [12] 谢春生, 游姿, 冯静怡, 等. 抗生素分子印迹聚合物制备及环境应用研究进展[J]. 肇庆学院学报, 2023, 44(05): 1-8.
- [13] 苗澎湃, 陈涛, 周振豪, 等. 印迹聚合物的制备及应用研究进展(二)[J]. 精细与专用化学品, 2023, 31(09): 14-18, 52.
- [14] 金党琴, 周慧, 肖伽励, 等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法检测蔬菜中氧化乐果残留[J]. 化学研究与应用, 2023, 35(09): 2230-2235.

作者简介



魏子库, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 煤化工。