[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201311272

www.whxb.pku.edu.cn

乳液聚合法制备红霉素分子印迹聚合物微球及其吸附性能

赵娜* 胡小玲 管萍 宋任远 田甜 张向荣

(西北工业大学理学院, 教育部空间应用物理与化学重点实验室, 西安 710072)

摘要: 以大环内酯类抗生素红霉素(EM)为模板分子, 甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)为交联剂, 十二烷基苯磺酸钠(SBS)为乳化剂, 采用乳液聚合法制备了粒径均匀的分印迹聚合物微球(EM-MIPMs)。通过核磁共振氢谱(^1H NMR)、紫外光谱和傅里叶变换红外(FTIR)光谱对模板分子和功能单体形成的复合物进行了研究, 结果表明EM与MAA之间的相互作用力为氢键作用。利用扫描电镜(SEM)、热重分析(TGA)仪对EM-MIPMs的形貌和热稳定性进行表征, 结果显示EM-MIPMs为均匀规整的球型, 平均粒径为 $4.24\ \mu\text{m}$, 且有良好的热稳定性。同时采用动力学、平衡吸附和选择性吸附实验对其吸附性能进行研究。动力学研究表明, EM-MIPMs的吸附速率符合准二级动力学方程。利用Langmuir和Freundlich吸附等温方程分别分析了EM-MIPMs的平衡吸附数据, 结果表明, EM-MIPMs对红霉素有良好的结合性能, 其吸附过程符合Langmuir吸附模型, 饱和吸附量为 $0.242\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。EM-MIPMs的选择识别性能利用固相萃取法来考察, 研究表明EM-MIPMs有着良好的特异识别选择性。

关键词: 红霉素; 分子印迹微球; 吸附; 结合性能, 识别性能

中图分类号: O647; O641

Preparation of Erythromycin-Imprinted Polymeric Microspheres by Emulsion Polymerization and Their Adsorption Properties

ZHAO Na* HU Xiao-Ling GUAN Ping SONG Ren-Yuan TIAN Tian
ZHANG Xiang-Rong

(The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China)

Abstract: Uniform molecularly imprinted polymeric microspheres (EM-MIPMs) were prepared by emulsion polymerization using erythromycin as the template molecule, methacrylic acid (MAA) as the functional monomer, and ethylene glycol dimethacrylate (EDMA) and sodium dodecylbenzene sulfonate (SBS) as the cross-linker and emulsifier, respectively. The obtained erythromycin-MAA complexes were characterized using ultraviolet (UV) absorption spectroscopy, Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The results showed that erythromycin-MAA complexes were obtained by cooperative hydrogen-bonding interactions. The surface features and thermal stability of the EM-MIPMs were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and thermal gravimetric analysis (TGA). The average diameter of the EM-MIPMs was $4.24\ \mu\text{m}$, larger than non-imprinted polymeric microspheres. They exhibited excellent thermal stability. Kinetic, equilibrium adsorption, and selectivity adsorption experiments (solid-phase extraction) were used to evaluate the binding properties and molecule recognition characteristics of EM-MIPMs for erythromycin. The experimental kinetic data were well described by a pseudo-second-order kinetic model. Erythromycin binding was examined using the Langmuir and Freundlich isotherm models. The EM-MIPMs had an excellent affinity for erythromycin. The equilibrium experimental data for the EM-MIPMs fitted the Langmuir

Received: September 18, 2013; Revised: November 25, 2013; Published on Web: November 27, 2013.

*Corresponding author. Email: zhaohx0906@126.com; Tel: +86-29-88431639.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21174111).

国家自然科学基金(21174111)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

isotherm well, and the binding amount reached $0.242 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Furthermore, solid-phase extraction experiments demonstrated that the EM-MIPMs had a higher affinity for the target molecules than for roxithromycin and erythromycin ethylsuccinate.

Key Words: Erythromycin; Molecularly imprinted microsphere; Adsorption; Binding property; Recognition property

1 引言

分子印迹技术是一种制备对特定模板分子具有特异性识别性能的聚合物材料的技术。^[1-4] 通过该技术制得的分子印迹聚合物与生物抗体相比, 具有高度的选择性、化学和机械稳定性以及可重复使用等优点, 在色谱、^[5] 手性分离、^[6] 固相萃取、^[7] 模拟酶催化、^[8] 药物控释^[9]等领域具有广阔的应用前景。分子印迹微球具有制备简单、识别效率高、粒径分布均匀、便于功能设计等优点, 近些年成为分子印迹技术研究的热点之一, 其中乳液聚合方法是制备聚合物微球常用的方法之一。^[10,11] 此外, 基于分子印迹的特异性识别性, 有望克服样品含量低、取样难等不利因素, 为痕量样品的富集及分离提供了一种重要途径。^[12]

从人类发现青霉素开始, 抗生素便成为了化学和医药学领域研究的重点。随着人们对抗生素残留危害的逐渐了解, 近年来抗生素也成为分子印迹领域研究的热点。^[13,14] 作为常用抗生素之一的大环内酯类抗生素是近年来广泛用于临床及农业生产中的一类具有共同化学结构和相似抗菌作用的抗菌药。其中红霉素(EM)是一种十四元环大环内酯抗生素, 主要对革兰氏阳性细菌具有抗菌性, 其分子量较大, 结构复杂, 使得分子印迹十分困难, 因此如何利用分子印迹技术实现红霉素分子的快速、高效分离成为研究的难点。

关于抗生素分子印迹聚合物微球的制备近年来已有报道,^[15,16] 其主要应用于色谱、固相萃取和传感器等领域。而目前红霉素分子印迹聚合物微球的相关研究相对较少。其中雷建都研究组分别通过悬浮聚合法^[17]和沉淀聚合法^[18]成功制备了红霉素分子印迹聚合物微球和纳米微球, 但由悬浮聚合法制备的微球对红霉素的结合量较低, 且印迹微球的粒径分布较宽; 而由沉淀聚合法合成的红霉素分子印迹聚合物纳米微球虽然吸附量有了较大提高, 但未对其印迹机理进行深入研究。本研究组主要从事大环内酯类抗生素的分子印迹研究,^[19-21] 如红霉素、罗红霉素等, 为大环内酯类抗生素在水相中的识

别、分离和分析提供了有效的方法。本文首次采用乳液聚合法, 以甲基丙烯酸为功能单体制备得到了粒径均匀且识别性能良好的红霉素分子印迹聚合物微球(EM-MIPMs)。利用紫外光谱, 傅里叶变换红外(FTIR)光谱和核磁共振氢谱深入探讨了模板分子与功能单体之间的相互作用力, 并通过Langmuir和Freundlich吸附等温方程以及准一级和准二级动力学方程分别研究了EM-MIPMs的吸附性能, 同时采用固相萃取的方法考察其选择识别性能。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

傅里叶变换红外光谱仪(WQF-310, 日本岛津公司); 紫外-可见分光光度计(UV-2550, 日本岛津公司); 环境扫描电镜(Quanta 200, 荷兰 Philips-FEI 公司); 热重分析仪(Q600 SDT, 美国 TA 仪器公司); 数显水浴恒温振荡器(SHZ-C, 金坛市江南仪器厂); 数控超声波清洗器(KQ-100DE, 昆山市超声仪器有限公司)。

红霉素(纯度为 93%, 利君集团镇江制药有限公司); 罗红霉素(roxithromycin (RM)纯度为 95%, 中国药品生物制品检定所); 琥乙红霉素(erythromycin ethylsuccinate (EEs), AR, Ruibio Germany); 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA, 纯度为 97%, 烟台云开化工有限公司); 十二烷基苯磺酸钠(SBS, AR), 甲基丙烯酸(MAA, AR), 过硫酸钾(KPS, AR)及氯仿(AR), 西安化学试剂厂; 其余试剂均为分析纯。

2.2 红霉素分子印迹聚合物微球的制备

将 1 mmol EM 模板分子和 4 mmol 功能单体 MAA 溶解于 10 mL 氯仿溶液中, 加入 15 mmol 交联剂(EDMA), 超声使其形成均匀溶液。再将此混合溶液中缓慢加入到 100 mL 的 10% SBS 水溶液中, 搅拌使其充分混合形成白色的乳液。通氮气 15 min, 升温至 60 °C, 然后缓慢加入引发剂 KPS 77.04 mg, 最后在氮气氛围中聚合 12 h, 冷却至室温, 得到 EM-MIPMs。依次用 10% 乙醇水溶液、10% 乙酸溶液、二

图1 红霉素(EM)、罗红霉素(RM)和琥乙红霉素(EEs)的化学结构式

Fig.1 Chemical structures of erythromycin (EM), roxithromycin (RM), and erythromycin ethylsuccinate (EEs)

次蒸馏水振荡洗脱,直到用紫外-可见分光光度计(在磷酸存在条件下吸收(波长为483 nm)检测不出EM为止.最后,将制备的EM-MIPMs于60 °C真空干燥至恒重(3.38 g)备用,聚合产率为83.5%.

非印迹聚合物微球(NMIPMs)的制备方法同上,但在制备过程中不加入模板分子EM.

2.3 红霉素分子印迹聚合物微球的吸附性能

2.3.1 静态平衡吸附

准确称取多份一定量的EM-MIPMs(每份约100 mg),置于50 mL锥形瓶中,然后依次加入10 mL浓度为1.0–10.0 mmol·L⁻¹的EM的20%(体积分数)乙腈/水溶液,于25 °C下振荡吸附8 h,离心分离后,在磷酸存在条件下,采用紫外分光光度计测定上清液中EM的浓度,根据吸附前后溶液中EM的浓度变化计算EM-MIPMs的吸附量,如公式(1)所示.

$$Q = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式中 Q 为吸附量(mmol·g⁻¹); C_0 为吸附前EM的浓度(mmol·L⁻¹); C_e 为吸附后溶液中EM的浓度(mmol·L⁻¹); m 为MIPMs或NMIPMs的质量(g); V 为吸附液的体积(mL).平行测定三次,取平均值.

NMIPMs对EM的吸附操作步骤同上.

2.3.2 吸附动力学研究

为了研究EM-MIPMs的结合动力学,分别称取多份100 mg EM-MIPMs和NMIPMs置于锥形瓶中,加入10 mL浓度为8.0 mmol·L⁻¹的红霉素溶液,25 °C振荡吸附,每隔10 min取样测定EM-MIPMs对EM的吸附量,以研究EM-MIPMs对EM的吸附速率.

2.4 红霉素分子印迹聚合物微球的识别性能

为研究EM-MIPMs印迹聚合物对模板分子的特异识别性能,将选择罗红霉素和琥乙红霉素作为

竞争吸附物,三种吸附物同属于大环内酯类分子,虽然三者分子结构类似,但其疗效差异较大,其化学结构如图1所示.

称取1.08 g EM-MIPMs装入内径为10 mm的固相萃取柱中,其中填充柱的床体积(BV)为2 mL,分别配制浓度为1 mmol·L⁻¹的EM、RM和EEs三种20%(体积分数)乙腈/水溶液,以2 BV·h⁻¹的流速逆流通过固相萃取柱,并以2 BV的间隔收集流出液,测定流出液中待测物质的浓度,并绘制出动态结合曲线,利用流出液的浓度与床体积数,计算EM-MIPMs对三种待测物质的泄漏吸附量与饱和吸附量.

采用相同的方法测定NMIPMs对三种物质的动态结合曲线.

3 结果与讨论

3.1 模板分子与功能单体之间的相互作用

模板分子EM和功能单体MAA在聚合前是否能形成稳定的复合物,是获得高选择性和高亲和性的分子印迹聚合物的关键.因此,本文采用紫外光谱²²研究了溶液状态下不同配比($n_{EM}:n_{MAA}=1:1, 1:2, 1:4, 1:5$)的模板分子和功能单体之间的相互作用.结果如图2所示.

由图2看出,EM溶液的最大紫外吸收波长为486 nm,随着MAA加入量的增大,EM的最大紫外吸收向长波方向移动(红移),且吸收峰强度增大,表明在氯仿中,EM与MAA之间产生了相互作用.

为了进一步验证模板分子EM与功能单体MAA的相互作用情况,将二者混合后的溶液分别利用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱进行分析,其FTIR谱图如图3所示.

分析可知,在图3(a)中,3520 cm⁻¹为OH的伸缩

图2 氯仿中不同摩尔比的EM及甲基丙烯酸(MAA)的紫外吸收光谱

Fig.2 UV absorption spectra of EM and methacrylic acid (MAA) with different molar ratio in chloroform

(a) EM; molar ratio of EM to MAA ($n_{EM}:n_{MAA}$):
(b) 1:1, (c) 1:2, (d) 1:4, (e) 1:5

图3 (a) EM, (b) MAA, (c) EM-MAA的傅里叶变换红外(FTIR)光谱图

Fig.3 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of EM (a), MAA (b), and EM-MAA (c)

振动峰, 1711 cm^{-1} 为C=O伸缩振动峰, 1048 cm^{-1} 为C—O—C伸缩振动峰;在图3(b)中, 1635 cm^{-1} 为C=C双键的伸缩振动峰, 1711 cm^{-1} 为羧基所形成的特征峰;图3(c)中,在相同的检测浓度下,当加入模板分子EM后,EM和MAA的C=O伸缩振动峰移至 1702 cm^{-1} 处,EM的C—O—C伸缩振动峰移至 1040 cm^{-1} 处,并形成了 $2310\text{--}3708\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰,说明EM与MAA确实发生了相互作用。

核磁共振氢谱如图4所示。由图4可以看出,在相同的检测浓度下,当加入模板分子EM后,MAA中的羧基氢由 11.37 移至 10.47 ,再次证实模板分子和功能单体之间产生了相互作用。结合紫外和红外谱图综合分析可知,EM和MAA之间的相互作用的主要形式为氢键作用。

3.2 红霉素分子印迹聚合物微球形貌和热稳定性

采用扫描电镜对EM-MIPMs和NMIPMs进行

图4 EM, MAA和EM-MAA的核磁共振氢谱(^1H NMR)图
Fig.4 ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of EM, MAA, and EM-MAA

微观形貌分析,结果如图5所示。由图5可见印迹和非印迹微球粒径都比较均匀且颗粒规整,EM-MIPMs的粒径相对较大,粒径分别为 4.24 和 $1.16\text{ }\mu\text{m}$ 。

EM-MIPMs的热重分析(TGA)曲线见图6,可以看出,EM-MIPMs在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时几乎没有热失重,曲线呈持平状,表明聚合物在此范围内极其稳定;当温度升高到 $320\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ 时,聚合物出现了失重现象,说明聚合物出现了部分分解的现象;当温度达到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,聚合物的失重率达到 25% ,说明采用乳液聚合法制备的EM-MIPMs具有很好的热稳定性。

3.3 红霉素分子印迹聚合物微球吸附性能研究

3.3.1 红霉素分子印迹聚合物微球的吸附等温线

目前有很多模型应用于描述吸附等温线的数

图5 EM-MIPMs (a)和NMIPMs (b)的扫描电镜(SEM)图
Fig.5 Scanning electron microscope (SEM) images of EM-MIPMs (a) and NMIPMs (b)

图6 EM-MIPMs的热重分析(TGA)曲线
Fig.6 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of EM-MIPMs

据, 其中 Langmuir 和 Freundlich 这两组吸附等温方程²³由于形式简单、参数少且容易确定而被广泛的应用. 本文将采用这两种模型描述红霉素的吸附量(三次平行实验的平均值)与平衡浓度之间的关系.

Freundlich 吸附等温方程:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中, K_F 是最大吸附容量; n 是吸附强度, 为常数.

Langmuir 吸附等温方程:

$$Q_e = K_L Q_m C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

式中, C_e 是红霉素的平衡浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_e 是吸附容量($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 是吸附分配系数($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$); Q_m 是最大吸附容量($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Langmuir 吸附等温线的本质特征可以由一个

图7 25 °C时EM-MIPMs和NMIPMs吸附EM的非线性Langmuir和Freundlich等温吸附线
Fig.7 Nonlinear isotherms of Langmuir and Freundlich for the adsorption of EM onto EM-MIPMs and NMIPMs at 25 °C

(■) static adsorption experimental value of EM-MIPMs; (□) static adsorption experimental value of NMIPMs; (—) Langmuir isotherms of EM-MIPMs; (---) Freundlich isotherms of EM-MIPMs; (—) Langmuir isotherms of NMIPMs; (---) Freundlich isotherms of NMIPMs

平衡参数 R_L 表示, 其计算公式为:²⁴

$$R_L = 1 / (1 + C_m K_L) \quad (4)$$

式中, C_m 是EM的最大初始浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). 平衡参数 R_L 有四种可能值: (1) $0 < R_L < 1.0$, 表示吸附条件适宜; (2) $R_L > 1.0$, 表示吸附条件不适宜; (3) $R_L = 1.0$, 表示为线性吸附; (4) $R_L = 0$, 表示为不可逆吸附.

EM-MIPMs 和 NMIPMs 的吸附等温线及相关参数如图7和表1所示.

由图7可看出随着EM浓度的增大EM-MIPMs和NMIPMs的吸附量也在增加, 饱和吸附量分别为0.242和0.149 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 在相同浓度下单位质量的EM-MIPMs对EM的吸附量明显高于NMIPMs的吸附量, 印迹因子为1.62, 表明EM-MIPMs对EM有着显著的吸附效果.²⁵ 这种现象说明在印迹过程中, 模板分子EM与功能单体MAA之间通过相互作用在EM-MIPMs上产生了印迹孔穴及印迹位点, 决定了EM-MIPMs对EM的高度亲合力和特异识别性. 依

表1 25 °C时EM-MIPMs和NMIPMs吸附EM的Langmuir与Freundlich模型参数

Table 1 Langmuir and Freundlich model parameters for adsorption of EM onto EM-MIPMs and NMIPMs at 25 °C

Adsorbent	Langmuir				Freundlich		
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$	$Q_m/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	R_L	$K_F/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$n/(\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1})$	R^2
EM-MIPMs	0.846	0.284	0.997	0.106	9.92	2.87	0.934
NMIPMs	0.794	0.160	0.983	0.112	10.4	3.35	0.996

K_L : Langmuir equilibrium constant; Q_m : maximum adsorption capacity according to Langmuir monolayer adsorption;

R_L : Langmuir equilibrium parameter; K_F : Freundlich constant related to adsorption capacity of the adsorbent;

n : Freundlich constant related to adsorption intensity of the adsorbent; R^2 : correlation coefficient

靠EM-MIPMs与EM分子之间非共价作用,这种印迹孔穴和印迹位点就会对EM产生较强的吸附作用,而NMIPMs表面没有印迹孔穴和印迹位点,只限于微球表面产生的非特异性吸附,因此吸附量较低。

经计算静态平衡吸附数据,使用Langmuir与Freundlich两种等温吸附方程进行分析,分析结果如表1所示。

由表1以及图7可以明显看到,在25 °C时,EM在EM-MIPMs上的吸附行为更好地符合Langmuir等温吸附方程,其方程为 $C_e/Q_e=0.58+6.26C_e$ 。由Langmuir等温吸附方程可知,EM在EM-MIPMs上是以单分子层的形式吸附于微球表面的,理论最大吸附容量为 $0.284 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,远高于NMIPMs($0.160 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。吸附容量的较大差异是因为EM-MIPMs上分布有很多与模板分子结构相匹配的孔穴和印迹位点,这使得模板分子能够很好地结合到EM-MIPMs上。Freundlich等温吸附方程是一个经验公式,它主要基于多层吸附而产生的指数增长模型,由表1和图6可以看出,EM在NMIPMs上的吸附行为更好地符合Freundlich等温吸附方程,这表明NMIPMs对EM的吸附主要是多层吸附。此外表1中 R_L 值(介于0到1.0之间)和 n (大于1.0)表明吸附实验条件很适合EM的吸附。²⁶

3.3.2 红霉素分子印迹聚合物微球吸附动力学研究

吸附动力学是研究分子印迹聚合物达到平衡所需的时间和吸附速率的有效方法,本文通过准一级动力学方程和准二级动力学方程来研究EM-MIPMs对EM的吸附动力学。吸附动力学曲线如图8所示。

图8 EM-MIPMs和NMIPs的吸附动力学曲线

Fig.8 Curves of adsorption dynamics of EM-MIPMs and NMIPMs

由图8可以看出,EM-MIPMs在前40 min吸附量迅速增加,这段时间主要发生的是EM-MIPMs外表面对EM的吸附,吸附量占总量的84%;40–70 min吸附量增加变缓,此时主要发生EM通过孔道向内表面扩散后的吸附,吸附量占总量的97%;至80 min时吸附已基本达到饱和。整个吸附过程出现的现象表明EM-MIPMs中由交联剂和功能单体构成的立体孔穴分布深浅不一,在开始阶段由于聚合物微球外表面分布着大量印迹位点,因而对模板分子的表现快速结合;随着外表面结合逐渐达到饱和,EM开始向深孔传质,此时会有一定的空间位阻效应,导致吸附速率显著下降,最终直至饱和。EM-MIPMs对EM的吸附在80 min已基本达到饱和,体现了对EM的快速响应能力。

准一级动力学方程和准二级动力学方程如(5)、(6)式所示。^{27,28}

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (6)$$

其中 Q_e 为平衡吸附量($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), Q_t 为 t 时刻的吸附量($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 是准一级动力学方程吸附速率常数(min^{-1}), k_2 是准二级动力学方程吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。使用的数据为三次平行实验的平均值。

准一级、准二级动力学方程的拟合曲线如图9所示,动力学拟合曲线参数见表2。

由图9和表2可知,EM-MIPMs和NMIPMs与准二级动力学方程相关性优于准一级动力学方程。EM-MIPMs的准二级动力学方程为 $t/Q=0.0349+0.004t$,与准二级动力学方程线性相关性均为0.999,且计算平衡吸附量与实验平衡吸附量相差较小,说明准二级动力学方程可以更好的描述吸附过程,化学吸附过程是控制EM吸附识别的主要过程,由表2还可以看出,EM-MIPMs的 k_2 值远大于NMIPMs的 k_2 值,这表明EM-MIPMs不仅在吸附容量和强度上优于NMIPMs,而且在吸附速率上远大于NMIPMs。²⁹

3.4 红霉素分子印迹聚合物微球的识别选择性

图10为EM-MIPMs和NMIPMs对EM, RM和EEs的动态结合曲线。

从图10(a)可以看到RM和EEs溶液的泄漏体积分别是16和8 BV,而EM溶液的泄露体积表现出较高数值(62 BV),经计算发现,EM-MIPMs对RM的泄漏吸附量与饱和吸附量仅为 0.0296 和 $0.0593 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,对EEs的泄漏吸附量与饱和吸附量为

图9 25 °C时EM-MIPMs和NMIPMs的准一级(a)和准二级(b)动力学模型

Fig.9 Pseudo-first-order kinetics (a) and pseudo-second-order kinetics (b) models of EM-MIPMs and NMIPMs at 25 °C

表2 25 °C时准一级和准二级模型的动力学参数

Table 2 Kinetic constants for the pseudo-first-order and pseudo-second-order models at 25 °C

Adsorbent	$Q_{e,exp}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order		
		k_1/min^{-1}	$Q_{e,cal}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2		$k_2/(\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$Q_{e,cal}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
EM-MIPMs	0.240	0.0322	0.116	0.969		43.6	0.256	0.999
NMIPMs	0.142	0.0258	0.0974	0.986		0.337	0.160	0.999

$Q_{e,exp}$: equilibrium adsorption experimental value; $Q_{e,cal}$: equilibrium adsorption calculated value; k_1 : adsorption rate constant of Pseudo-first-order kinetics model; k_2 : adsorption rate constant of Pseudo-second-order kinetics model

图10 EM-MIPMs (a)和NMIPMs (b)对EM, RM和EEs的动态结合曲线

Fig.10 Dynamic adsorption curves of EM-MIPMs (a) and NMIPMs (b) for EM, RM, and EEs

bed volume (BV): 2 mL; temperature: 25 °C; initial concentration: 1 mmol·L⁻¹; flow rate: 2 BV·h⁻¹

0.0148 和 0.0444 mmol·g⁻¹, 而对 EM 的泄漏吸附量与饱和吸附量则高达 0.115 和 0.141 mmol·g⁻¹. 由这些数据可以看出 EM-MIPMs 对 EEs 和 RM 的吸附量明显小于对 EM 的吸附量. 这是由于 EM-MIPMs 上具有和 EM 尺寸及空间构型一致的孔穴, 因而模板分子 EM 能够进去孔穴之中而表现出较强的保留, 但对其它两种竞争物质基本不选择、不识别、不结合, 该结果表明 EM-MIPMs 的特异性识别能力较好.

从图 10(b)中可以看出, NMIPMs 作为填充柱时, 对 EM、RM 和 EEs 三种大环内酯类抗生素溶液的泄漏体积相差较小, 分别为 18、12 和 8 BV. 这是由

于这三种大环内酯类物质的结构十分的相似, NMIPMs 对三者的吸附都属于物理吸附, 因而没有什么明显差别.

4 结 论

以 EM 为模板分子, 采用乳液聚合法制备了 EM-MIPMs, 研究发现, 由于 EM-MIPMs 表面上分布有大量 EM 印迹位点, 使得 EM-MIPMs 对 EM 具有优良的结合性能, 且主要为单分子层吸附, 饱和吸附量为 0.242 mmol·g⁻¹. EM-MIPMs 对 EM 的吸附速率符合准二级动力学方程, 表明主要控速步骤为化学吸附. 在 EM 以及与其结构相似的抗生素

EEs 及 RM 作为竞争底物的体系中, EM-MIPMs 对 EM 具有高度的选择识别性, 且 EM-MIPMs 具有结构规整、粒径均匀, 热稳定性良好的性质。

References

- (1) Scorrano, S.; Longo, L.; Vasapollo, G. *Anal. Chim. Acta* **2010**, 659, 167. doi: 10.1016/j.aca.2009.11.046
- (2) Zhang, Z. D.; Zheng, S. J.; Yang, J.; Wang, W. M.; Liu, B. Z.; Zhu, X. L. *Chinese Journal of Chemical Physics* **2013**, 26 (3), 361. [张志丹, 郑赛晶, 杨俊, 王维妙, 刘百战, 朱晓兰. 化学物理学报, **2013**, 26 (3), 361.] doi: 10.1063/1674-0068/26/03/361-368
- (3) Geng, L. N.; Kang, N.; Ning, Z. Y.; Wu, L. Q.; Li, Y.; Sun, L. Q.; Luo, A. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24 (1), 25. [耿丽娜, 康宁, 宁周云, 武利庆, 李琰, 孙立权, 罗爱芹. 物理化学学报, **2008**, 24 (1), 25.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080105
- (4) Qiu, Z. Y.; Zhong, S. A. *Acta Chim. Sin.* **2010**, 68 (3), 246. [邱增英, 钟世安. 化学学报, **2010**, 68 (3), 246.]
- (5) Huang, Y. H.; Xu, Y.; Du, B. B.; He, Q. H.; Cao, Y. S. *Chin. J. Anal. Chem.* **2012**, 40 (7), 1011. [黄运红, 许扬, 杜碧柏, 何庆华, 曹郁生. 分析化学, **2012**, 40 (7), 1011.] doi: 10.1016/S1872-2040(11)60558-6
- (6) Chen, Z. D.; Wei, J. X.; Wang, W. C.; Kong, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2010**, 21 (3), 353.
- (7) Curcio, M.; Puoci, F.; Cirillo, G.; Iemma, F.; Spizzirri, U. G.; Picci, N. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, 58 (22), 11883. doi: 10.1021/jf102936p
- (8) Sellergren, B.; Karmalkar, R. N.; Shea, K. J. *J. Org. Chem.* **2000**, 65 (13), 4009. doi: 10.1021/jo000014n
- (9) Men, J. Y.; Gao, B. J.; Chen, Z. P.; Yao, L. *Acta Chim. Sin.* **2012**, 70 (21), 2273. [门吉英, 高保娇, 陈志萍, 么兰. 化学学报, **2012**, 70 (21), 2273.] doi: 10.6023/A12070402
- (10) Ornelas, M.; Loureiro, D.; Araújo, M. J.; Marquesa, E.; Dias-Cabral, C.; Azenha, M.; Silva, F. *J. Chromatogr. A* **2013**, 1297 (5), 138.
- (11) Dvorakova, G.; Haschick, R.; Chiad, K.; Klapper, M.; Müllen, K.; Biffis, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31 (23), 2035. doi: 10.1002/marc.201000406
- (12) Xu, Z. F.; Wen, G.; Kuang, D. Z.; Zhang, F. X.; Tang, S. P. *J. Environ. Sci. Heal. B* **2013**, 48 (5), 336. doi: 10.1080/03601234.2013.742372
- (13) Li, J. J.; Yang, M.; Huo, D. Q.; Hou, C. J.; Li, X. L.; Wang, G. M.; Feng, D. *J. Sep. Sci.* **2013**, 36 (6), 1142. doi: 10.1002/jssc.201200869
- (14) Dai, J. D.; Pan, J. M.; Xu, L. C.; Li, X. X.; Zhou, Z. P.; Zhang, R. X.; Yan, Y. S. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 205–206, 179.
- (15) Rodríguez, E.; Navarro-Villoslada, F.; Benito-Peña, E.; Marazuela, M. D.; Moreno-Bondi, M. C. *Anal. Chem.* **2011**, 83 (6), 2046. doi: 10.1021/ac102839n
- (16) He, J.; Tang, H. Z.; You, L. Q.; Yuan, L. L.; Liu, Z. M.; Zhu, J.; Lu, K.; Chen, X. Z. *Chromatographia* **2013**, 76 (15–16), 959.
- (17) Geng, L. Y.; Kou, X.; Lei, J. D.; Su, H. J.; Ma, G. H.; Su, Z. G. *J. Chem. Technol. Biot.* **2012**, 87 (5), 635. doi: 10.1002/jctb.v87.5
- (18) Kou, X.; Geng, L. Y.; Lei, J. D.; Ma, G. H.; Su, Z. G. *The Chinese Journal of Process Engineering* **2011**, 11 (3), 481. [寇星, 耿立媛, 雷建都, 马光辉, 苏志国. 过程工程学报, **2011**, 11 (3), 481.]
- (19) Guan, P.; Hu, X. L.; Hao, M. Y. *J. Funct. Mater.* **2010**, 41 (z2), 379. [管萍, 胡小玲, 郝明燕. 功能材料, **2010**, 41 (z2), 379.]
- (20) Hu, X. L.; Guan, P.; Zhu, L.; Zhang, X. L. Preparation Method of Macrolide Antibiotics Molecularly Imprinted Polymer Microspheres. CN Patent 101507916A, 2009-08-19. [胡小玲, 管萍, 朱丽, 张新丽. 大环内酯类抗生素分子印迹聚合物微球的制备方法. 中国: CN101507916A[P], 2009-08-19.]
- (21) Song, R. Y.; Hu, X. L.; Guan, P.; Yin, Y. N.; Zhu, L. *Ion Exchange and Adsorption* **2013**, 29 (2), 97. [宋任远, 胡小玲, 管萍, 尹亚楠, 朱丽. 离子交换与吸附, **2013**, 29 (2), 97.]
- (22) Andersson, H. S.; Nicholls, I. A. *Bioorg. Chem.* **1997**, 25 (3), 203. doi: 10.1006/bioo.1997.1067
- (23) Li, Q.; Yue, Q. Y.; Su, Y.; Gao, B. Y.; Sun, H. J. *Chem. Eng. J.* **2010**, 158 (3), 489. doi: 10.1016/j.cej.2010.01.033
- (24) Greluk, M.; Hubicki, Z. *Chem. Eng. J.* **2010**, 162 (3), 919. doi: 10.1016/j.cej.2010.06.043
- (25) Pan, J. M.; Yao, H.; Xu, L. C.; Ou, H. X.; Huo, P. W.; Li, X. X.; Yan, Y. S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (13), 5440. doi: 10.1021/jp111120x
- (26) Li, X. X.; Pan, J. M.; Dai, J. D.; Dai, X. H.; Xu, L. C.; Wei, X.; Hang, H.; Li, C. X.; Liu, Y. *Chem. Eng. J.* **2012**, 198–199, 503.
- (27) Abramian, L.; El-Rassy, H. *Chem. Eng. J.* **2009**, 150 (2–3), 403. doi: 10.1016/j.cej.2009.01.019
- (28) Zhang, Z. Z.; Zhang, Z. B.; Fernández, Y.; Menéndez, J. A.; Niu, H.; Peng, J. H.; Zhang, L. B.; Guo, S. H. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256 (8), 2569. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.10.106
- (29) Zhou, L. C.; Meng, X. G.; Li, J. M.; Hu, W.; Liu, B.; Du, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (7), 1615. [周良春, 孟祥光, 李建梅, 胡伟, 刘波, 杜娟. 物理化学学报, **2012**, 28 (7), 1615.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201204282