

多壁碳纳米管表面甘草酸分子印迹聚合物的制备及其应用

热萨莱提·伊敏,艾力江·吐尔地,热娜古丽·阿不都热合曼*,古丽巴哈尔·达吾提
(喀什大学 化学与环境科学学院,新疆特色药食用植物资源化学重点实验室,新疆喀什 844000)

[摘要] 目的:研制甘草酸为模板的固相萃取柱,并将其应用到药草中高纯度甘草酸的分离富集方面。方法:以丙烯酰胺修饰的碳纳米管为载体,甘草酸为模板,丙烯酰胺为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为致孔剂,采用沉淀聚合技术,在碳纳米管表面成功接枝甘草酸印迹聚合材料。采用红外光谱、扫描电镜和热重分析对印迹材料的性能进行表征。结果:当功能单体为丙烯酰胺,沉淀聚合温度为 60 °C,致孔剂是 DMF,EGDMA 与溶剂比例为 1:20 时,能够在碳纳米管表面印迹一层稳定、均匀的印迹材料;Scatchard 模型表明,多壁碳纳米管-分子印迹聚合物(MWCNTs-MIP)对甘草酸有着不同亲和力的 2 种结合位点,即高结合位点的平衡常数(*K_d*) 1.17 mmol·L⁻¹,最大表观吸附量(*Q_{max}*)741.5 μg·g⁻¹,低结合点的 *K_d* 3.96 mmol·L⁻¹,*Q_{max}* 1 668.5 μg·g⁻¹,并且 MWCNTs-MIP 对甘草酸有特异性识别能力。结论:优化条件合成的分子印迹聚合物具有更好的形态结构,对目标分子具有很好的吸附效率,故作为固相萃取材料应用于药草中甘草酸的分离富集方面有一定研究价值。

[关键词] 多壁碳纳米管;甘草酸;分子印迹聚合物;吸附率

[中图分类号] R282.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)18-0045-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016180045

Preparation and Application of Glycyrrhizic Acid Imprinted Polymers Based on Multi-walled Carbon Nanotubes

EMIN Resalat, TURDI Elijan, ABDURAHMAN Renagul*, DAWUT Gulbahar
(Key Laboratory of Xinjiang Native Medicinal and Edible Phytochemistry, Chemistry and Environmental Science College, Kashgar University, Kashgar 844000, China)

[Abstract] **Objective:** To prepare the solid phase extraction column for the effective separation and enrichment of glycyrrhizic acid. **Method:** A novel surface molecularly imprinted polymer was synthesized, with acrylamide (AM) -modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as supporting matrix, glycyrrhizic acid as template molecule, acrylamide (AM) as functional monomer, *N,N*-dimethyl formamide (DMF) as pore former and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as cross-linking agent. The multi-walled carbon nanotubes molecularly imprinted polymers were characterized by FTIR, SEM and TGA. **Result:** A stable even layer was imprinted on the MWCNTs surface when the precipitation polymerization temperature was 60 °C, the pore forming agent was DMF, EGDMA and solvent ratio was 1:20. The Scatchard model shows that MWCNTs-molecularly imprinted polymers (MIP) had two kinds of binding sites with different affinities and specific recognition ability of glycyrrhizic acid (*K_d* 1.17 mmol·L⁻¹, *Q_{max}* 741.5 μg·g⁻¹, *K_d* 3.96 mmol·L⁻¹, *Q_{max}* 1 668.5 μg·g⁻¹). **Conclusion:** The molecularly imprinted polymers synthesized with optimal conditions have a good morphological structure and adsorption efficiency, so these polymers as solid-phase extraction material have a certain research value in separation and enrichment of glycyrrhizic acid in medicinal herbs.

[Key words] multi-walled carbon nanotube; glycyrrhizic acid; molecularly imprinted polymer; adsorption rate

[收稿日期] 20160411(006)

[基金项目] 新疆维吾尔自治区高校科研计划青年教师科研启动项目(XJEDU2014S055)

[第一作者] 热萨莱提·伊敏,硕士,从事天然产物分析及高分子合成研究工作,Tel:13325522730,E-mail:resalatuyghur@163.com

[通讯作者] *热娜古丽·阿不都热合曼,硕士,从事先进纳米功能材料的合成及应用工作,Tel:18099980788,E-mail:renagul111@aliyun.com

分子印迹聚合物是具有特异性识别能力、特定功能基团以及孔穴大小和形状的新型高分子材料。在高效液相色谱、毛细管电泳分析、临床药物分析、手性分离中用于样品的预处理,分离富集^[1]。但分子印迹技术在实际应用中仍受到诸多因素的影响和制约,为了克服传统印迹聚合物呈块状,颗粒较大,使用前必须研磨过筛缺点^[2],人们在不断探寻新的制备技术以改善印迹识别效能,并提高其实际适用性^[3]。以具有高比表面积、高比表面能、高反应活性等^[4]特征的多壁碳纳米管为载体的表面印迹技术近年来受到了研究者的关注和重视^[5-7]。由于表面修饰的碳纳米管接枝而制备的印迹聚合物的除去模板而产生的印迹空穴排列在碳纳米管的表面上,因此对质量传递且在介质中对特定化合物的可接近性提供了方便^[8-10]。

甘草酸又称甘草甜素,是甘草主要药用活性成分,天然植物中的三萜类化合物。甘草酸具有抗过敏、抗肝毒、抗溃疡、抑制血栓形成、抗利尿作用、增加人体免疫功能等作用而被广泛使用^[11]。甘草酸及其系列产品抗病毒活性^[12],对肉瘤、乳头瘤病毒、艾滋病病毒具有抑制增殖作用且艾滋病的抑制率更高达 90%,而且也是很好的食品添加剂和香料基料。然而目前大部分提纯出的甘草酸的纯度只能达到 93%,这远远不能满足需求,故开发新颖的,能够有效分离富集药草中纯度更高的甘草酸的方法是具有较好的研究前景。目前通过印迹聚合物来分离一些重要的药物,如山柰酚^[13],槲皮素^[14],绿原酸^[1]有些报道。但是,印迹聚合物用于中药中甘草酸的分离富集未见任何报道,因此甘草酸分子印迹聚合物的合成及其在药草中甘草酸的分离富集,得到高纯度的甘草酸方面具有较强的实用性;所采取的研究方法科学严谨,技术路线清晰,具有较强的科学性;试图提高对复杂样品中微量甘草酸的分离富集效果,具有一定的创新性。

本文以丙烯酰胺修饰的碳纳米管为载体,甘草酸为模板,丙烯酰胺为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,*N,N*-二甲基甲酰胺(DME)为致孔剂,采用沉淀聚合技术,在碳纳米管表面成功接枝甘草酸印迹聚合材料。然后再将其中的印迹分子洗去,形成对模板分子甘草酸有特异性识别功能的“空穴”,而且这些空穴都通过甘草酸的记忆来进行特异性吸附,把这些聚合物可以作为固相萃取柱,用于药材中甘草酸的分离和富集中,从而得到纯度较高的甘草酸。

1 材料

甘草酸、芦丁对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为 110731,0080-9705),多壁碳纳米管(MWCNTs,直径 30~40 nm,纯度>95%);甲基丙烯酸(MAA),丙烯酰胺(AM),2-乙烯基吡啶(2-VP)(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),EGDMA(分析纯,山东烟台云开化工有限责任公司),偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯,上海试四赫维化工有限公司),甲醇、乙腈(色谱纯,天津市光复精细化工研究所),水为高纯水,其他试剂均为分析纯。

LC-20AT 型高效液相色谱仪(配有 SPD-M20A 二极管阵列检测器, DGU-20A5 在线脱气机, LC-solution 工作站,日本岛津);STA7200 型热重分析仪,IR200 型红外分析仪,ZK-82B 型真空干燥箱(上海市实验仪器总厂);KQ-200VDB 型双频声控超声波清洗器(昆山市超声波仪器厂);FA2104 型分析天平,80-1 型沉淀离心机(上海手术器械厂);SHA-C 型水浴恒温振荡器(江苏金坛亿通电子有限公司)。

2 方法

2.1 多壁碳纳米管的表面修饰和接枝分子印迹聚合物 由于多壁碳纳米管表面直接修饰印迹聚合物很困难,而且制备的印迹高分子材料在固相萃取时吸附力不够,萃取压力过大等缺点需要先对碳纳米管进行修饰。称取 MWCNTs 1.0 g,加入浓硝酸 30 mL 和水 90 mL,回流反应 8 h,完成 MWCNTs 的羧基化,用微孔滤膜抽滤、真空干燥过夜,接着加入二氯亚砷 100 mL 回流反应 24 h 进行酰氯化,抽滤、干燥 24 h 后以 DMF 为溶剂并加入 2 倍的 AM 完成表面修饰。

合成分子印迹聚合物:精确称量各个反应物后将反应器密封,溶液超声 10 min,通氮气 10 min,静置 1 h,于 60 °C 下沉淀聚合 24 h。反应完成后,聚合物冷却至室温,滤纸包装好聚合物装在索氏提取器里面,用 20% 乙酸-甲醇溶液反复洗涤 24 h,以除去模板分子及未聚合的功能单体和交联剂,然后用甲醇洗脱醋酸 6 h,聚合物真空干燥 24 h,得到聚合物。

2.2 聚合条件的优化 选择不同功能单体,不同溶剂,不同的反应温度,EGDMA 与溶剂体积比例,探讨这 4 个变量对碳纳米管表面分子印迹聚合物的制备及其吸附性能的影响并确定最优的聚合条件。

2.3 分子印迹聚合物的表征 对真空干燥后的 MWCNTs-分子印迹聚合物(MIP)的微观形貌采用扫描电子显微镜进行分析观察,用傅里叶变换红外光谱仪扫描 MWCNTs-MIP 的吸收(用 KBr 压片制样,

在分辨率为 $4\ 000 \sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 测定), 采用 STA7200 型热重分析仪测定质量随温度变化的特性, 测试条件为流动氮气气氛, 流速 $200\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 在 $40 \sim 700\ ^\circ\text{C}$ 测定, 升温速率 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.4 吸附等温线测定 称取条件优化后形貌最好的聚合物 $20\ \text{mg}$, 置于 $10\ \text{mL}$ 吸附管中, 分别加入 $5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甘草酸甲醇溶液, 室温下振荡 $4\ \text{h}$, 上清液以 $3\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 $15\ \text{min}$, 用 HPLC 检测上清液浓度, 平行测定 3 次, 取平均值。根据差减法计算印迹材料对甘草酸的结合量, 计算其吸附量。

2.5 吸附动力学测定 称取条件优化后形貌最好的聚合物 $20\ \text{mg}$, 置于 $25\ \text{mL}$ 吸附管中, 加入 $100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甘草酸甲醇溶液, 室温下振荡, 每隔 $40\ \text{min}$ 取 $2\ \text{mL}$, 直到 $500\ \text{min}$, $3\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 $15\ \text{min}$, 用 HPLC 检测上清液浓度, 平行测定 3 次, 取平均值。根据差减法计算印迹材料对甘草酸的的结合量, 计算其吸附量^[15]。

$$Q = (C_0 - C_1)V/M$$

Q 为吸附量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 和 C_1 分别为甘草酸甲醇溶液吸附前后质量浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为甘草酸标准溶液体积, M 为分子印迹聚合物的质量。

3 结果与分析

3.1 最佳合成条件的优化结果

3.1.1 功能单体对聚合物吸附性能的影响 从吸附动力学曲线可以看出, 将 AM 选择为功能单体合成出来的聚合物 MWCNTs-MIP1 形状均匀, 并具更高的吸附性能和吸附速率; 将 MAA 为功能单体合成出来的聚合物, 得到的产物一部分白色, 一部分黑色, 根据颜色初步可以判断出聚合失败, 说明, 反应体系中的其他反应物(除了多壁碳纳米管)自己发生聚合, 根本没与表面修饰的碳纳米管相连接, 导致聚合失败。所以将 AM 选择为功能单体。见图 1。

3.1.2 不同溶剂对 MWCNTs-MIP 合成的影响 将 DMF 为溶剂合成出来的分子印迹聚合物具有最大吸附量, 乙腈其次, 而甲醇为溶剂合成出来的聚合物很不均匀, 各种颜色都有, 通过观察扫描电镜图发现聚合没有成功, 原因可能是甘草酸在甲醇中溶解度低而引起的, 所以, 聚合物的均匀性, 吸附性能综合考虑将以 DMF 为最佳溶剂。见表 1。

3.1.3 不同温度对 MWCNTs-MIP 合成的影响 笔者按表 1 所示的量来合成聚合物 MWCNTs-MIP4 ~ MWCNTs-MIP7, 观察其形貌及考察其吸附性能, 结

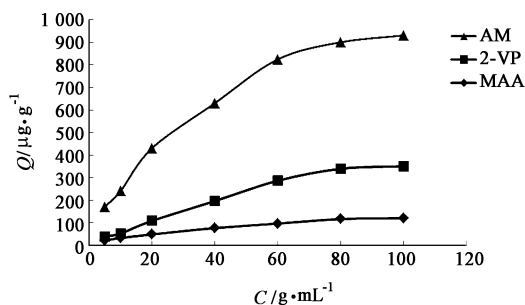


图 1 不同功能单体对聚合物吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of different monomers on adsorption properties of polymers

表 1 不同溶剂及其条件对 MWCNTs-MIP 合成的影响

Table 1 Effect of different solvents on MWCNTs-MIP synthesis

因素	MWCNTs-MIP1	MWCNTs-MIP2	MWCNTs-MIP3
MWCNTs/mg	20	20	20
模板分子/mg	82	82	82
溶剂	乙腈	甲醇	DMF
溶剂体积/mL	10	10	10
温度/ $^\circ\text{C}$	60	60	60
最大平衡吸附量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	300	-	900

果表明, 当聚合温度为 $60\ ^\circ\text{C}$ 时聚合物形状均匀, 最大吸附率和吸附速率都较好, 而温度的过低引起达不到聚合的温度条件, 所以根本得不到所需的聚合物, 温度的过高引起 EGDMA 半衰期缩短, 快速分解, 链引发、链增长速率随之增加^[13]。同时, 温度增加, 链转移常数增加, 使平均聚合度降低, 即聚合物相对分子质量降低。见表 2。

3.1.4 EGDMA 与溶剂比例对 MWCNTs-MIP 合成的影响 以 AM 作为最佳单体, DMF 为最佳致孔剂, 温度为 $60\ ^\circ\text{C}$, 选择不同比例的 EGDMA 与溶剂合成聚合物, 由于 AM 是固体, 所以溶剂的体积取决于 EGDMA 的量, 笔者以表中的比例来合成聚合物 MWCNTs-MIP4 ~ MWCNTs-MIP7, 根据聚合物形状及最大吸附量选择出最佳溶剂量。结果表明, 随着 EGDMA 与溶剂比例的加大, MWCNTs-MIP4 ~ MWCNTs-MIP7 的最大平衡吸附量逐渐的增大, 当 EGDMA 与溶剂比例为 $1:20$ 和 $1:25$ 时, 最大平衡吸附量比较接近, 分别为 $715, 734\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当 EGDMA 与溶剂比例为 $1:10$ 和 $1:15$ 时制得的聚合物 MWCNTs-MIP4 和 MWCNTs-MIP5 质地偏硬, 有块状固体, 质地不均匀, 说明溶剂 DMF 量的较小时, 反应物分散得不好, 不利于分子印迹聚合物的形成。所以聚合物形状和最大吸附量综合考虑后确定 EGDMA 与溶剂比例为 $1:20$ 。见表 3。

表 2 不同温度及其条件对 MWCNTs-MIP 合成的影响

Table 2 Effect of different reaction temperatures on MWCNTs-MIP synthesis

因素	MWCNTs-MIP4	MWCNTs-MIP5	MWCNTs-MIP6	MWCNTs-MIP7
MWCNTs/mg	20	20	20	20
模板分子/mg	82	82	82	82
溶剂	DMF	DMF	DMF	DMF
溶剂体积/mL	10	10	10	10
温度/℃	50	60	70	80
最大平衡吸附量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	-	786	215	-

表 3 EGDMA 与溶剂比例及其条件对 MWCNTs-MIP 合成的影响

Table 3 Effect of EGDMA and solvent ratio on MWCNTs-MIP synthesis

因素	MWCNTs-MIP4	MWCNTs-MIP5	MWCNTs-MIP6	MWCNTs-MIP7
MWCNTs/mg	20	20	20	20
模板分子/mg	82	82	82	82
功能单体/mg	28.4	28.4	28.4	28.4
EGDMA 与溶剂比例	1:10	1:15	1:20	1:25
温度/℃	60	60	60	60
最大平衡吸附量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	345	410	715	734

3.2 分子印迹聚合物的形貌表征及吸附性能测定结果分析

3.2.1 分子印迹聚合物的扫描电镜分析 采用扫描电镜观察最佳条件合成的聚合物 MWCNTs-MIP 和 MWCNTs 的形貌特征,图中可以看出碳纳米管的扫描电镜图呈现出单一纳米管状,而右边的图中可以看出,碳纳米管变粗,表面均匀的接上了厚的一层印迹材料。见图 2。

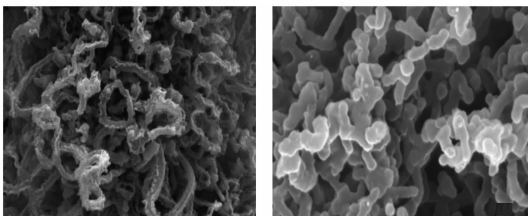


图 2 MWCNTs 和 MWCNTs-MIP 的扫描电镜($\times 5\ 000$)

Fig.2 Scanning electron microscope of MWCNTs and MWCNTs-MIP($\times 5\ 000$)

3.2.2 聚合物红外扫描分析 聚合物 MWCNTs-MIP 的红外光谱图可知,在 $2\ 990\ \text{cm}^{-1}$ 出现的峰应该是 EGDMA 结构中 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, $3\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 应该是 $-\text{NH}$ 伸缩振动而产生的宽峰,在 $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 有个峰应该是 $\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰, $1\ 153\ \text{cm}^{-1}$ 是 $\text{C}-\text{O}$ 的对称振动峰。见图 3。

3.2.3 聚合物热比重分析 温度范围 $40\sim 700\ ^\circ\text{C}$ 内的 MWCNTs 和 MWCNTs-MIP 的热重分析结果,在

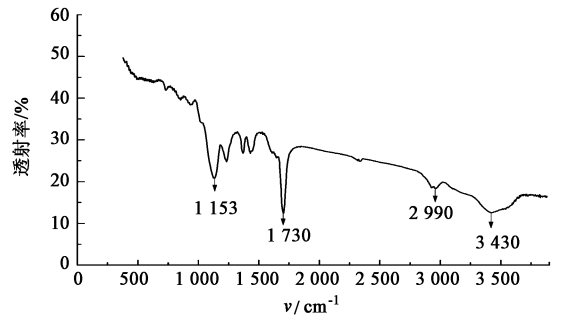
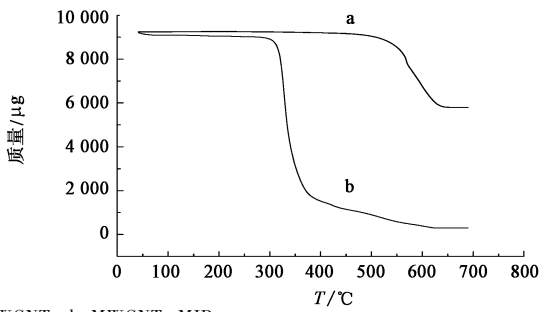


图 3 聚合物 MWCNTs-MIP 红外扫描

Fig.3 FTIR spectra of MWCNTs-MIP

$40\sim 100\ ^\circ\text{C}$ 有 1 个失重峰,失重率为 1.8% 这应该是聚合物表面吸附的水和未干燥完全的溶剂的失重,接着 $100\sim 550\ ^\circ\text{C}$ 内 MWCNTs 无失重,而聚合物 MIP4 在 $100\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 有 2 次失重,1 个在 $328\ ^\circ\text{C}$,这应该是聚合物 MIP4 非特异性即物理性包覆造成的,另一个在 $520\ ^\circ\text{C}$ 左右,应该是 MWCNTs-MIP 特异性即化学性包覆造成的, MWCNTs 和聚合物 MWCNTs-MIP 的热重比较并且扣除 $100\ ^\circ\text{C}$ 前溶剂的失重,估计出碳纳米管表面其他分子的接枝率为 92.9%。见图 4。

3.2.4 聚合物吸附性能结果 吸附等温线能很好的反映聚合物的吸附性能,为研究聚合物对甘草酸的结合特异性,分别采用 MWCNTs-MIP 及 MWCNTs-NIP 对 8 种不同初始质量浓度的甘草酸甲醇溶液进行吸附试验,从图可以看出, MWCNTs-MIP



a. MWCNTs; b. MWCNTs-MIP

图 4 聚合物热重分析

Fig. 4 Thermogravimetric analysis of polymers

和 MWCNTs-空白印迹聚合物 (NIP) 对于相同浓度的甘草酸甲醇溶液, 有着较大差距的吸附性能, 相比之下, MWCNTs-MIP 具有更好的吸附性能, 因为印迹聚合物 MWCNTs-MIP 上, 有模板分子甘草酸洗脱之后留下的具有对甘草酸有特异性识别功能的“空穴”, 而且这些空穴都通过甘草酸的记忆来进行特异性吸附; 然而, 空白 (未加甘草酸) 组 MWCNTs-NIP 合成时, 不加入甘草酸, 所以根本没有这种特异性吸附能力的结合点, 吸附均为非特异性吸附, 吸附能力比较低。见图 5。

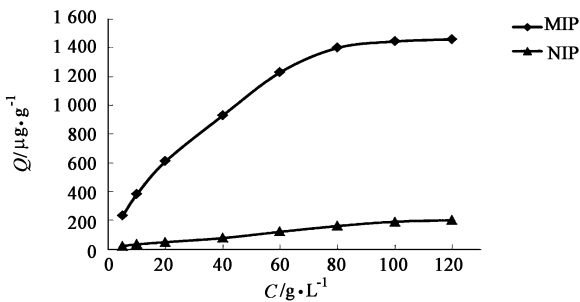


图 5 MWCNTs-MIP 和 MWCNTs-NIP 吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of MWCNTs-MIP and MWCNTs-NIP

根据吸附等温线所得数据建立 Scatchard 模型分析, Q/C_1 对 Q 作图, 根据直线的斜率和截距计算出平衡常数 (K_d) 及最大吸附量 (Q_{max}) 等重要参数, 对聚合物吸附性能高低进行评价。 Q/C_1 对 Q 成非线性关系, 但是, 高浓度和低浓度分别成线性关系, 这说明, 印迹聚合物 MWCNTs-MIP 对甘草酸有两种结合位点, 高结合位点的 K_d $1.17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Q_{max} $741.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 低结合位点的 K_d $3.96 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Q_{max} $1668.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明最佳条件合成出来的聚合物 MWCNTs-MIP 对模板分子甘草酸有特异性吸附性能。见图 6。

3.2.5 聚合物吸附动力学结果 随着吸附时间的增加, MWCNTs-MIP 和 MWCNTs-NIP 对甘草酸的吸

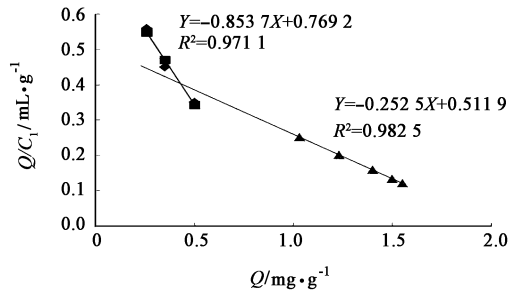


图 6 甘草酸在 MWCNTs-MIP 上的 Scatchard 分析曲线

Fig. 6 Scatchard plots of GL on MWCNTs-MIP

附量也有增加的趋势, MWCNTs-MIP 对甘草酸的吸附量在前 200 min 内有激增, 在 200 min 时吸附量达到 $1390 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (Q_{max} $1440 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 之后其吸附量增速逐渐降低并基本接近饱和。原因是开始阶段甘草酸先吸附在聚合物表面特异性识别的孔穴, 这种表面吸附传质阻力小, 因而有利于聚合物对甘草酸的快速吸附, 表面空穴达到饱和后, 但表面空穴达到吸附饱和后, 甘草酸透过聚合物表面传到内部空穴, 所以收到的阻力比较大, 导致其吸附速度下降, 在较长时间后达到吸附平衡。见图 7。

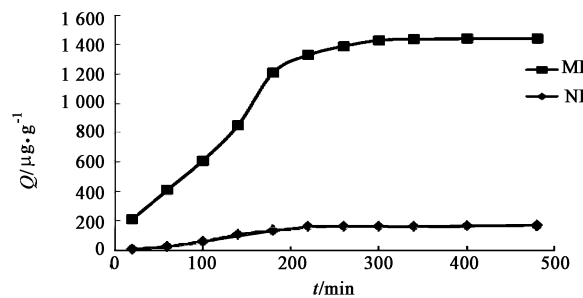


图 7 MWCNTs-MIP 和 MWCNTs-NIP 对甘草酸的吸附动力学曲线

Fig. 7 Dynamic curves for GL adsorption on MWCNTs-MIP and MWCNTs-NIP

3.3 聚合物对底物的选择性吸附 选择芦丁甲醇溶液为底物, MWCNTs-MIP 和 MWCNTs-NIP 对其进行吸附, 使用平衡结合试验测定最大吸附量, 聚合物对甘草酸的分离因子为 1, 而对芦丁的分离因子 $\alpha = 2.46$ (聚合物对甘草酸吸附量/聚合物对芦丁的吸附量) 比较大, 印迹效率 $\beta = 1.88$ (聚合物对芦丁的分离因子/空白对芦丁的分离因子), 空白聚合物对甘草酸和芦丁的吸附量差距不大, 这是因为空白聚合物上没有模板分子的特异性识别的空穴, 对底物的吸附是非特异性物理吸附。而印迹聚合物 MWCNTs-MIP 上有对甘草酸有特异性识别功能的“空穴”, 而且这些空穴都通过甘草酸的记忆来进行

特异性吸附,所以聚合物对甘草酸具有特异性吸附性能。见表 4。

表 4 MWCNTs-MIP 和 MWCNTs-NIP 对甘草酸和芦丁的吸附性能

Table 4 Adsorption capabilities of MWCNTs-MIP and MWCNTs-NIP on GL and Rutin

聚合物	吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		α	β
	甘草酸	芦丁		
MWCNTs-MIP	1.38	0.56	2.46	1.88
MWCNTs-NIP	0.42	0.32	1.31	-

4 结论

本文以表面修饰的碳纳米管为载体,甘草酸为模板,丙烯酸为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,*N,N*-二甲基甲酰胺为致孔剂,采用沉淀聚合技术制备了有效分离富集药草中甘草酸的固相萃取印迹材料。最佳聚合条件是功能单体为丙烯酸,沉淀聚合温度为 60 ℃,致孔剂是 DMF,EGDMA 与溶剂比例为 1:20 时,用此优化条件下能够在碳纳米管表面成功合成出一层稳定、均匀的印迹材料,印迹聚合物 MWCNTs-MIP 上,有模板分子甘草酸洗脱之后留下的对甘草酸有特异性识别功能的“空穴”,而且这些空穴都通过甘草酸的记忆来进行特异性吸附;印迹聚合物 MWCNTs-MIP 对甘草酸有两种结合位点,高结合位点的 K_d 1.17 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Q_{max} 741.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,低结合位点的 K_d 3.96 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Q_{max} 1 668.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,说明最佳条件合成出来的聚合物 MWCNTs-MIP 对模板分子甘草酸有特异性吸附性能;而且印迹材料的耐热性好,对甘草酸有良好的吸附性能且此聚合物易于制备且便宜,不需打碎研磨,提高了聚合物的利用率,节省了时间;表明,此固相萃取印迹材料可以应用于药草中甘草酸的分离富集和痕量分析领域具有潜在的应用前景。

[参考文献]

[1] 张华斌,张朝晖,聂燕,等. 碳纳米管表面绿原酸印迹固相萃取材料的制备及应用[J]. 分析化学,2009,37(7):955-959.

[2] 杨卫海,严守雷,卫晨,等. 沉淀聚合法制备三聚氰胺分子印迹聚合物微球[J]. 高分子学报,2010(10):1163-1169.

[3] Liu H, Shi Y, Wang D, et al. MECC determination of oleanolic acid and ursolic acid isomers in *Ligustrum lucidum* Ait [J]. J Pharm Biomed Anal,2003,32(3):479-485.

[4] 李辉,李玉琢,李志平,等. 牺牲硅胶骨架法制备盐酸

黄连素印迹聚合物及其性能研究[J]. 功能材料,2012,6(43):684-687.

[5] 杨律文,刘含茂,屈贺霖,等. 硅胶表面熊果酸分子印迹聚合物的制备和分子识别特性[J]. 应用化学,2008,25(2):137-141.

[6] Kan X, Zhao Q, Zhang Z, et al. Molecularly imprinted polymers microsphere prepared by precipitation polymerization for hydroquinone recognition [J]. Talanta,2008,75(1):22-26.

[7] Gao D, Zhang Z, Wu M, et al. A surface functional monomer-directing strategy for highly dense imprinting of TNT at surface of silica nanoparticles [J]. J Am Chem Soc, 2007,129(25):7859-7866.

[8] Claudio B, Patrizia B, Cristina G, et al. Binding behavior of molecularly imprinted polymers prepared by a hierarchical approach in mesoporous silica beads of varying porosity [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(14):1828-1834.

[9] Tan C J, Hong C G, Ker K H, et al. Preparation of bovine serum albumin surface-imprinted sub-micrometer particles with magnetic susceptibility through core shell mini-emulsion polymerization [J]. Anal Chem,2008,80(3):683-692.

[10] Baggiani C, Anfossi L, Baravalle P, et al. Determination of banned Sudan dyes in food samples by molecularly imprinted solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. J Sep Sci, 2009, 32(19):3292-3300.

[11] 金宏. 浅谈甘草的药理作用[J]. 时珍国医国药,2000,11(1):78-79.

[12] 郑虎占,董泽宏,余靖. 中药现代研究与应用[M]. 北京:学苑出版社,1997:1256-1279.

[13] 陈红艳,宋可珂,贲延滨,等. 山柰酚分子印迹聚合物微球的制备及性能研究[J]. 中国农业大学学报,2014,19(1):150-155.

[14] 买买提·吐尔逊,古丽巴哈尔·达吾提,热萨莱提·伊敏,等. 基于活性自由基聚合的槲皮素分子印迹聚合物的合成及在维药祖卡木颗粒活性成分分析中的应用[J]. 高等学校化学学报,2015,12(36):2402-2408.

[15] Zhang W, Qin L, He X W, et al. Molecularly imprinted polymer prepared with bonded β -cyclodextrin and acrylamide on functionalized silica gel for selective recognition of tryptophan in aqueous media [J]. J Chromatogr A,2008,1187(1/2):94-102.

[责任编辑 邹晓翠]