

以聚乙烯基咪唑为配基的内毒素亲和吸附剂的研究

张媛媛¹, 周康², 平郑骅¹

(1. 复旦大学高分子科学系, 教育部聚合物分子工程重点实验室, 上海 200433;
2. 复旦大学附属中山医院, 上海 200032)

摘要 通过乙烯基咪唑(VI)在硅胶粒子表面的自由基接枝聚合制备了一种以聚乙烯基咪唑为配基的新型内毒素亲和吸附剂. 用 FTIR 检测样品中咪唑基的特征吸收, 用热重分析法(TGA)测定了 PVI 的接枝率. 实验发现, PVI 在吸附剂中的含量对内毒素的吸附率影响很大. 当 PVI 的接枝率为 2.5% 左右时, 吸附剂对内毒素的去除率最大. 在离子强度小于 1 mol/L 和 pH = 7 的中性条件下, PVI 吸附剂对内毒素具有最佳的吸附性能. 该吸附剂具有良好的血液相容性. 内毒素在该亲和吸附剂上的吸附等温线符合 Freundlich 吸附方程, 其吸附动力学为二级反应.

关键词 内毒素; 亲和吸附; 乙烯基咪唑; 接枝聚合

中图分类号 O633; TB324

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)07-1371-06

内毒素(ET)是革蓝氏阴性杆菌生长或死亡时在细胞壁外膜上产生的一种具有特有结构的毒性极强的致炎和热原物质, 广泛存在于饮用水、医药制剂、食品及体液中. ET 及其类脂 A 对机体具有广泛的生物学作用, 是内毒素血症及感染性休克等的主要致病介质. 因此有效地清除内毒素是医学临床和生物技术产品生产中亟待解决的问题^[1,2]. 内毒素的化学成分比较复杂, 其本质是脂多糖(LPS), 由类脂 A(Lipid A)、核心多糖及 O-特异性多糖三部分组成. 类脂 A 是 LPS 的活性中心, 在生理条件下, 具有疏水性和电负性^[3,4]. 近年来, 采用亲和色谱法选择性地从复杂混合物中去除内毒素已获得了较大的成功. 所用的吸附材料多是以 Sepharose, Sephadex 和 Dextran 等软胶为基质, 以组胺(Him)、组氨酸(His)^[5,6]、Polymyxin B^[7,8]、聚赖氨酸(L-Lys)、聚乙烯亚胺(PEI)^[9,10]、脱氧胆酸(DOC)及壳聚糖^[11]等为配基, 通过静电和疏水的协同相互作用达到去除内毒素的目的^[3,12].

迄今为止, 具有临床应用价值的特异性高效亲和吸附剂仍处于探索阶段, 主要集中在对基质材料的选择和配基的结构设计上. 例如在基质的研究方面, 球形硅胶颗粒具有机械强度高、价廉、耐有机溶剂和微生物等优点, 是一种优良的高效亲和色谱填料. 但由于硅胶粒表面不带有可直接进行接枝反应的基团, 必须通过适当的硅烷化处理, 才能在硅胶表面引入活性配基^[13,14]. 在配基的研究方面, 虽然组氨酸是其中无毒、价格较为低廉、对内毒素吸附性能优良的配基, 但由于该配基是通过分子中的氨基与隔离臂的反应接枝到基质上, 是单分子的接枝反应, 接枝率较低, 从而影响其吸附能力. 根据文献[15]报道, 组氨酸对 ET 的吸附可能主要靠分子中荷正电的咪唑基的作用. 因此咪唑基化合物可能作为 ET 的活性吸附配基. 乙烯基咪唑是一种含咪唑基的烯类单体, 可以通过接枝聚合反应制备大分子配基. 而聚乙烯基咪唑是一种无毒的水溶性聚合物, 在化妆品制备中多有使用. 这种大分子活性配基不仅含有大量的荷正电咪唑基, 而且其碳链结构对相对分子量较大(10000 ~ 20000^[3])的内毒素分子中的疏水性链段也具有较强的吸附, 从而有可能制备出一种新型、高效的内毒素亲和吸附剂.

本文系统地研究了通过自由基接枝聚合反应制备以聚乙烯基咪唑为大分子配基的 ET 亲和吸附剂的反应条件, 及 PVI 在硅胶上的接枝率与吸附剂对 ET 吸附性能的关系. 同时还研究了吸附时间、ET

收稿日期: 2007-01-31.

基金项目: 复旦大学 Med-X 基金资助.

联系人简介: 平郑骅(1942 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子分离材料研究. E-mail: zhping@fudan.edu.cn

浓度、介质 pH 值和离子强度等对吸附性能的影响. 在此基础上, 探讨了该吸附剂对 ET 的吸附机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(青岛美高集团), 粒度为 100 ~ 200 目, 比表面积 150 ~ 240 m²/g, 孔径 40 nm; 硅烷偶联剂 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH570), 南京康普顿曙光有机硅化工有限公司; *N*-乙烯基咪唑(VI), 纯度 99%, Alfa Aesar 产品; 偶氮二异丁腈(AIBN), 上海试四赫维化工有限公司; 鲎试剂定量检测微量内毒素试剂盒, 上海伊华临床医学科技公司; 无热原水, Purelab System, 美国 PALL 公司.

752s 型紫外分光光度计, 上海棱光技术有限公司; Tristar-3000 型比表面积测定仪, 美国 Micromeritics; 生化分析仪由上海中山医院提供.

1.2 硅胶/聚乙烯基咪唑复合亲和介质的制备

将硅胶颗粒先用 0.1 mol/L HCl 超声振荡 30 min, 然后用去离子水洗至中性, 在 80 °C 烘箱中干燥 12 h. 在三口烧瓶中加入 1 g 烘干的硅胶和含质量分数为 10% 的 KH570 的甲苯溶液 10 mL, 在 120 °C 油浴中回流反应 6 h, 反应结束后, 依次用甲苯、乙醇、丙酮洗涤产物, 以除去溶剂和未反应的偶联剂. 将反应生成的带有乙烯基的活性硅胶再置于三口瓶中, 加入 10 mL DMF, VI 和 AIBN 引发剂, 在氮气氛围中进行反应. 通过改变单体和引发剂的用量、反应时间和温度制备不同 PVI 接枝率的吸附剂. 反应结束后, 产物用 DMF 和甲醇洗涤以除去均聚物和未反应的单体, 然后在 80 °C 烘干备用.

1.3 亲和吸附剂的化学组成和接枝率的测定

亲和吸附剂的化学组成用美国 Nicolet 公司的 Magna 550 红外光谱仪测定, 溴化钾压片.

PVI 在硅胶粒子上的接枝率(Grafting degree, GD) 定义为接枝的聚乙烯基咪唑与硅胶基质的质量比, 根据热重分析仪(TGA, Pyris 1 型, 美国 Perkin Elmer 公司)测定 PVI 接枝前后样品的失重值后计算得到. 测定温度范围 100 ~ 620 °C, 升温速率 25 °C/min.

1.4 亲和吸附剂对 ET 的吸附性能的测定

1.4.1 溶液中 ET 浓度的测定 内毒素在溶液中的含量用鲎试剂基质偶氮显色法(LAL test)测定, 根据显色后溶液在 545 nm 波长处的吸光度对照标准曲线求得^[16]. 该法的显色容量为 0.01 ~ 0.5 EU/mL, 如 ET 试样的浓度过高, 应以无热原水稀释后再进行测定.

亲和吸附剂在使用前需依次用无热原水、质量分数为 1% 的去氧胆酸钠水溶液和无热原水反复振荡洗涤, 直到洗涤液中 ET 含量小于 0.01 EU/mL 为止.

1.4.2 静态吸附动力学曲线的测定 用移液管准确移取 20 mL 浓度约 31 EU/mL 的 ET 水溶液, 置于 50 mL 离心管中, 加入 40 mg 吸附剂, 置于 30 °C 恒温浴中振荡, 每间隔一定时间测定上清液的 ET 浓度. 用式(1)计算吸附剂对 ET 的吸附量 q (EU/mg), 绘制吸附量-时间的关系曲线.

$$q = [(c_0 - c)/m] \times V \quad (1)$$

式中, c_0 和 c 分别为初始时和 t 时刻溶液中 ET 的浓度 (EU/mL); m 为吸附剂的质量 (g); V 为溶液的体积 (mL).

1.4.3 吸附等温线的测定 在 20 mL 浓度为 10 ~ 6600 EU/mL 的 ET 溶液中, 分别加入亲和吸附剂 40 mg. 在 30 °C 下恒温振荡 2 h, 使吸附平衡, 测定上清液中 ET 的平衡浓度 c_e , 按式(1)计算平衡吸附量 q_e , 绘制 $q_e \sim c_e$ 的关系曲线即得到吸附等温线.

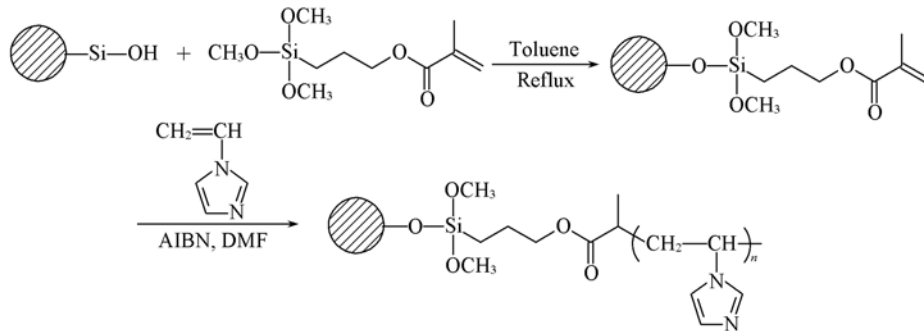
1.4.4 溶液的 pH 值和离子强度对吸附性能的影响 配制不同 pH 值的缓冲溶液 HAc-NaAc (pH = 4 ~ 5), Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ (pH = 6 ~ 8) 及 Tris-HCl (pH = 9), 其浓度为 0.05 mol/L. 溶液的离子强度通过改变溶液中 NaCl 的浓度进行调节.

2 结果与讨论

2.1 复合亲和吸附剂的表征

亲和吸附剂的制备: 首先将 KH570 与 SiO₂ 表面的活性硅羟基反应, 在无机粒子表面引入具有反

应活性的双键,然后,在自由基引发剂存在下,使 VI 单体在这些活性点上发生接枝共聚反应,生成链大分子活性配基,其反应式如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Synthetic routes of the affinity adsorbent with PVI as the ligand

由样品的红外光谱图 1 可知,经 KH570 活化后,在 1727 cm^{-1} 处出现了 KH570 酰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,同时基体硅胶上硅羟基在 968 cm^{-1} 处的伸缩振动峰几乎消失(图 1 谱线 a 和 b). 这表明 KH570 是通过与硅羟基的反应连接到硅胶上. 由 TGA 测得 KH570 的接枝率为 9.5%, 约 $408\text{ }\mu\text{mol/g}$.

样品接枝 VI 后,在 1500 和 665 cm^{-1} 处出现了 2 个新的吸收峰(图 1 谱线 c), 分别对应于咪唑环上 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动和扭转振动^[17]. 其中 665 cm^{-1} 处的吸收峰随着 PVI 接枝率的增加而增强. 结果表明,通过活化和接枝反应,制得了化学键合的 PVI 复合型吸附材料.

2.2 PVI 在硅胶上的结合量对 PVI/SiO₂ 吸附能力的影响

亲和分离的吸附容量和选择性在很大程度上取决于活性配基的性质和固载量. PVI 在硅胶上的接枝率可以通过改变接枝反应条件来控制. 实验结果表明, PVI 的接枝率是随 AIBN 的浓度、接枝温度和时间的增加而增加的. 但随 VI 含量的变化有所不同,当 VI 的含量为 17% 左右时接枝率达极大值 (10%) [$c(\text{AIBN})=0.02\text{ mol/L}$, $70\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h]. 通过改变接枝反应条件制备了 PVI 接枝率在 1.1% ~ 15.7% 的一系列复合吸附剂.

静态吸附的实验结果表明(图 2),当 PVI 的接枝率为 2.5% 左右时,吸附剂对 ET 的去除率最大,也即吸附后上清液中残留的 ET 浓度最小. 当接枝率较小时,大分子的 ET 仍能自由地扩散到硅胶的孔洞中,并被孔壁上接枝的活性配基所吸附. 因此,吸附剂对 ET 的吸附量是随着 PVI 接枝率的增加而增加的. 当 PVI 的接枝率高于 2.5% 时,接枝层逐渐变得致密,使硅胶的孔洞变小甚至堵塞,阻碍了 ET 的扩散和与活性配基的有效作用,结果只有接枝在表面的 PVI 配基才能发挥吸附功能. 因此,当 PVI 的接枝率高于 2.5% 后,吸附剂的吸附能力反而下降.

用比表面积测定仪测定了不同 PVI 接枝率时吸附剂孔径的变化,结果发现(图 2),当 PVI 的接枝率为 2.5% 左右时,吸附剂的平均孔径为 30 nm,相应的吸附剂对 ET 的去除率最好(即 ET 在溶液中的残留率最低). 此后,随着孔径的进一步缩小,吸附剂对 ET 的去除率不断下降,孔径减小的趋势与 ET

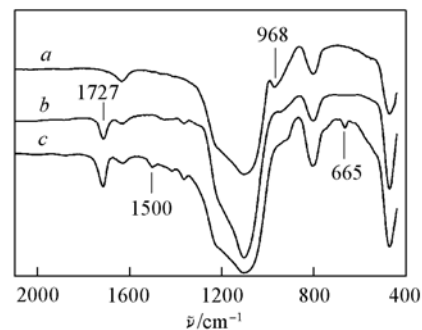


Fig. 1 FTIR spectra of the bare (a), KH570 modified (b) and VI grafted silica gel (c)

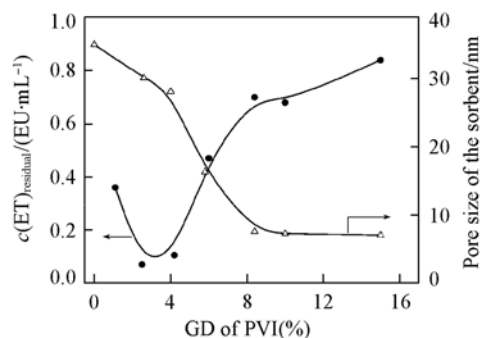


Fig. 2 Pore size of the sorbent and residual ET content in solution after adsorption by sorbents with different PVI GD values

在溶液中残留量的增加趋势是十分相似的. 说明接枝率变化对大分子 ET 吸附性能的影响与吸附剂的孔径有关.

要使内毒素在多孔吸附介质中具有较高的吸附量, 吸附剂的孔径应控制在 30 nm 左右为宜. 在以下的实验中, 均以接枝率为 2.5% 的吸附剂进行吸附性能的研究 (其比表面积为 137 cm²/g, 孔径 29.8 nm).

2.3 亲和吸附剂对 ET 的吸附特性

2.3.1 吸附动力学 吸附剂对 ET 的吸附量随吸附时间的变化如图 3 所示. 在本实验条件下 ($c_0 = 31$ EU/mL 的溶液 20 mL, 吸附剂 40 mg), 吸附达到平衡时约需 80 min. 以 t/q_t 对 t 作图, 可得一直线, 表明吸附过程符合二级反应动力学方程^[18,19], 即有:

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时亲和吸附剂对内毒素的吸附量 (EU/mg). 根据式 (2) 计算吸附剂对 ET 吸附的速率常数 $k = 6 \times 10^{-3}$ mg/(EU · min).

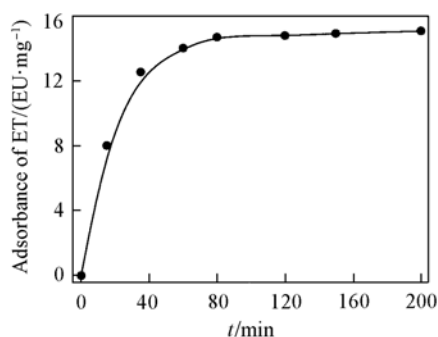


Fig. 3 Kinetic adsorption of ET on the sorbent

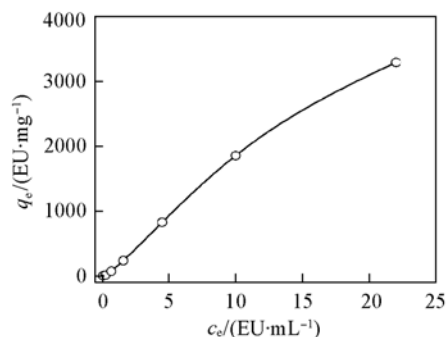


Fig. 4 Adsorption isotherm of the affinity sorbent

2.3.2 吸附等温线 测定了接枝率 GD 为 2.5% 的活性吸附剂对 ET 的吸附等温线, 发现当 ET 的初始浓度低于 450 EU/mL 时, 经吸附剂处理后的溶液中 ET 的含量均可降至药典规定的 1 EU/mL 以下. 由图 4 可知, 该吸附剂的吸附容量大于 3500 EU/mg. 如以 Freundlich 模型方程的对数形式

$$\ln q_e = \ln K + n \ln c_e$$

对等温线进行线性回归拟合, 相关性很好, 说明 ET 在活性吸附剂表面的吸附满足 Freundlich 方程.

2.3.3 溶液离子强度和 pH 值对吸附性能的影响 溶液中的离子强度对活性吸附剂性能的影响见表 1. 当溶液中的离子强度低于 0.6 mol/L 时, 吸附剂对 ET 的去除率稍有提高. 但当离子强度高于 0.6 mol/L 时, 吸附剂对 ET 的去除率不断下降. 这是因为在较高的离子强度下, 一方面离子水合作用使内毒素分子中的脂酰基的疏水性增强, 从而使 ET 与 PVI 配基之间有较强的疏水性相互作用; 另一方面, 根据 Debye-Hückel 理论, 溶液的离子强度升高会使 ET 分子周围双电层厚度减薄, 使 ET 与 PVI 间的静电作用力减弱^[11,20]. 相比之下, 静电力的减小对吸附剂吸附能力的影响更大, 因此活性吸附剂在离子强度较高时对 ET 的吸附能力下降.

Table 1 Effect of NaCl concentration on ET removal from aqueous solution

$c(\text{NaCl})/$ (mol · L ⁻¹)	ET concentration/(EU · mL ⁻¹)			$c(\text{NaCl})/$ (mol · L ⁻¹)	ET concentration/(EU · mL ⁻¹)		
	Before adsorption	After adsorption	Removal efficiency (%)		Before adsorption	After adsorption	Removal efficiency (%)
0	31	0.77	97.5	0.6	31	0.27	99.1
0.05	31	0.59	98.1	1	31	1.02	96.7
0.1	31	0.4	98.7	2	31	2.80	91.0
0.2	31	0.5	98.4	3	31	4.00	87.0
0.4	31	0.43	98.6				

为了考察活性吸附剂对 ET 的吸附选择性, 测定了当溶液中存在酸性蛋白质模型化合物 BSA 时对 ET 的吸附性能, 同时还系统地研究了溶液的 pH 值对吸附剂性能的影响 (图 5). 结果表明, 当有 BSA 存在时, 吸附剂对 ET 的去除率均会有所下降. 说明在蛋白存在下, 吸附剂对蛋白有一定的吸附, 致使其对 ET 的吸附能力减弱. 但 BSA 的回收率大于 96% 说明以 PVI 为配基的活性吸附剂对 ET 的选择性

仍是较高的。

当溶液的 $\text{pH} = 7$ 时, 无论溶液中是否存在 BSA, 吸附剂对 ET 的去除率都达到极大值, 且均大于 98.5%。而在较酸性或碱性较强的条件下, 吸附剂对 ET 的吸附能力均有所下降。这是由于当 $\text{pH} < 7$ 时, ET 分子中磷酸化糖结构被部分质子化, 使内毒素分子中阴离子的电荷密度减少。同时, ET 的分子内疏水作用使其结构变得紧凑^[20], 更不易与固载的 PVI 产生有效的作用, 从而使吸附剂对内毒素的吸附能力降低。

当 $\text{pH} > 7$ 时, 吸附剂中咪唑基的正电性会降低, 造成对内毒素的去除性能的下降, 而且在碱性环境中, 聚合物配基的疏水折叠和构象变形也不利于对 ET 的吸附^[20]。

由于咪唑基的 pK_a 值较低, 约为 6~7, 在中性条件下, 仅有约 10% 的咪唑环质子化^[21]。由此可以推测, PVI 对 ET 的吸附除了电荷作用外, 还存在很强的范德华相互作用, 这种分子间的疏水相互作用同样会对 ET 的吸附产生很大的影响。虽然在 $\text{pH} = 7$ 时, 高于等电点 ($\text{pI} = 5$) 的 BSA 也带负电, 但其电负性和疏水性都比 ET 弱, 加之蛋白质的球形结构使其带电部分和疏水基团相对固定, 因而与配基的连接比较困难, 吸附量减小, 所以 BSA 的回收率较高。

2.3.4 吸附剂的血液相容性 在 100 mL 含 ET 的牛血清水溶液(血清质量浓度 0.03 g/mL, ET 浓度 5 EU/mL, $\text{pH} = 7.0$)中加入 200 mg 亲和吸附剂, 在 37 °C 振荡 6 h, 然后用高速离心机分离上清液, 在 100 °C 加热 10 min, 破坏抑制显色的成分, 检测 ET 浓度。结果测得在该条件下溶液中残留的 ET 含量低于 1 EU/mL, 对 ET 的去除率为 87%, 选择性良好。生化分析仪测定的吸附前后血清中各成分的变化情况表明, 该吸附剂具有良好的血液相容性(表 2)。

Table 2 Composition of serum before and after ET removal

Component	Concentration in serum/(mmol · L ⁻¹)		Component	Concentration in serum/(mmol · L ⁻¹)	
	Before adsorption	After adsorption		Before adsorption	After adsorption
Na	71.0	66.0	γ -GT **	7.0	8.0
K	2.6	2.4	LDH **	198.0	188.0
Cl	58.0	56.0	Prealbumin *	0.02	0.02
Ca	2.4	2.2	Creatinine	0.079	0.074
P	1.2	1.1	Uric acid	0.033	0.027
Mg	0.7	0.5	Glucose	1.4	1.3
Bilirubin	0.0031	0.0024	Total cholesterol	0.4	0.3
Combined bilirubin	0.0017	0.0017	Triglyceride	0.1	0.1
Total protein *	18.0	17.0	HDL-ch	0.1	0.1
Albumin *	11.0	10.0	LDL-ch	0.2	0.1
Globulin *	8.0	7.0	APO-A *	0.1	0.1
ALT **	4.0	4.0	APO-B *	0.1	0.1
ASP **	6.0	10.0	APO-E *	0.001	0.001
ALP **	73.0	71.0			

* Unit is g · L⁻¹; ** unit is U · L⁻¹.

参 考 文 献

- [1] Crawley B. A., Morris J. A., Drucker D. B., *et al.*. FEMS Immunology and Medical Microbiology[J], 1999, **25**(1/2): 131—135
- [2] Michael Z., Karin B., Stefan K., *et al.*. Clin. Chem. Lab. Med. [J], 1999, **37**(3): 373—379
- [3] Anspach F. B. J. Biochem. Biophys. Meth. [J], 2001, **49**(1—3): 665—681
- [4] Hou K. C., Zaniewski R. J. Parent. Sci. Technol. [J], 1990, **44**(4): 204—209
- [5] FANG Hui(方晖), WEI Jiao(魏佼), YU Yao-Ting(俞耀庭). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004,

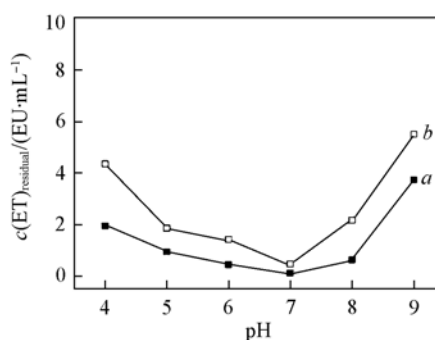


Fig. 5 Effect of pH on ET adsorption from BSA-free buffer(a) and BSA (1 mg/mL)-buffer(b)

Initial ET content in solution: 31 EU/mL.

25(6): 1056—1059

- [6] Matsumae H. , Minobe S. , Kindan K. , *et al.* . *Biotech. Appli. Biochem.* [J] , 1990 , **12**(2) : 129—140
- [7] Wicks I. P. , Howell M. L. , Hancock T. , *et al.* . *Hum. Gene. Ther.* [J] , 1995 , **6**(3) : 317—323
- [8] Montbriand P. M. , Malone R. W. . *J. Biotechnol.* [J] , 1996 , **44**(1—3) : 43—46
- [9] Anspach F. B. , Petsch D. . *Process Biochem.* [J] , 2000 , **35**(9) : 1005—1012
- [10] Morimoto S. , Sakata M. , Iwata T. , *et al.* . *Polym. J.* [J] , 1995 , **27**(8) : 831—839
- [11] SUN Hai-Xiang(孙海翔) , ZHANG Lin(张林) , CHAI Hong(柴红) , *et al.* . *Chinese J. Chem. Eng.* (中国化学工程学报) [J] , 2005 , **13**(4) : 457—463
- [12] QIN Feng(秦峰) , LIU Xue-Liang(刘学良) , WEI Gui-Lin(魏桂林) , *et al.* . *Pharm. Biotechnol.* (药物生物技术) [J] , 2003 , **10**(1) : 53—56
- [13] Lin J. , Siddiqui J. A. , Ottenbrite R. M. . *Polym. Adv. Technol.* [J] , 2001 , **12**(5) : 285—292
- [14] Suzuki K. , Siddiqui S. , Chappell C. , *et al.* . *Polym. Adv. Technol.* [J] , 2000 , **11**(2) : 92—97
- [15] Petsch D. , Beeskow T. C. , Anspach F. B. , *et al.* . *J. Chromatogr. B* [J] , 1997 , **693**(1) : 79—91
- [16] ZHOU Cai-Xue(周才学) , LUO Hong(罗红) , HUANG Shi-He(黄仕和) . *Prog. in Microbiol. Immunol.* (微生物学免疫学进展) [J] , 2006 , **34**(2) : 28—33
- [17] Wu K. H. , Chang T. C. , Wang Y. T. , *et al.* . *Eur. Polym. J.* [J] , 2003 , **39**(2) : 239—245
- [18] Ho Y. S. , McKay G. . *Process Biochem.* [J] , 1999 , **34**(5) : 451—465
- [19] Wu F. C. , Tseng R. L. , Juang R. S. . *J. Hazard. Mater.* [J] , 2001 , **81**(1/2) : 167—177
- [20] TANG Shou-Wan(唐守万) , KONG Liang(孔亮) , OU Jun-Jie(欧俊杰) , *et al.* . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) [J] , 2006 , **34**(4) : 455—458
- [21] Bayramoglu G. , Senel A. U. , Arica M. Y. . *Sep. Purif. Technol.* [J] , 2006 , **50**(2) : 229—239

Studies on an Affinity Sorbent with Polyvinylimidazole as Ligand for Removing Endotoxin

ZHANG Yuan-Yuan¹ , ZHOU Kang² , PING Zheng-Hua^{1*}

- (1. *Key Laboratory of Polymer Molecular Engineering of Education Ministry, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;*
2. *Zhongshan Hospital, Fudan University, Shanghai 200032, China*)

Abstract A novel composite affinity adsorption material bearing polyvinylimidazole (PVI) as the ligand for selective removal of endotoxin (ET) was prepared by graft polymerization of vinylimidazole onto silica gel particles in DMF (*N,N*-dimethyl-formamide). The characteristic bands of imidazole ring at 1500 cm⁻¹ and 665 cm⁻¹ were detected *via* FTIR and the grafting degree (GD) of PVI was measured with TGA according to the weight loss of the sample. The ET adsorption capacity of the sorbents shows dependence on GD of PVI on the sorbent, and the maximum ET adsorption capacity was attained with GD of 2.5%. The effects of ionic strength and pH values of the testing solution on the sorbent performance were also studied. At pH = 7 and ionic strength lower than 1 mol/L the sorbent had the best adsorption ability toward ET even in presence of BSA. The sorbent shows a good blood compatibility. The adsorption kinetics and the isotherm of the sorbent were well accorded with the second order equation and Freundlich equation, respectively. The results reveal the applicability of PVI or other compounds with imidazole group to serve for good ligand in ET removal.

Keywords Endotoxin; Affinity adsorption; Vinylimidazole; Graft copolymerization

(Ed. : D, Z)