

文章编号: 1007- 2985(2006) 06- 0103- 04

二氢杨梅素印迹聚合物的表面行为

李 辉^{1,2}, 李亚男¹, 张朝辉², 聂利华³, 欧阳玉祝², 李志平²

(1. 湖南省林产化工工程重点实验室, 湖南 张家界 427000; 2. 吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000; 3. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要:应用前沿分析技术测定了二氢杨梅素印迹聚合物块的实验吸附等温线,并用 Langmuir 方程、B+Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合,从最佳拟合求得了印迹聚合物的表面位点分布、吸附常数和饱和吸附量.测定了不同温度和不同流动相组成时分子印迹聚合物固定相的吸附等温线.结果表明:双朗格缪尔模型和福伦登里西模型均能给出较好的拟合效果.当 20 ℃、四氢呋喃为流动相时,从 B+Langmuir 方程的最佳拟合参数得到第 1 类键合位点的键合常数和饱和吸附量分别为 0.39 mL·mg⁻¹ 和 133.23 mg·mL⁻¹,第 2 类键合位点的键合常数和饱和吸附量分别是 135.07 mL·mg⁻¹ 和 0.071 mg·mL⁻¹.

关键词:前沿分析技术;分子印迹聚合物块;二氢杨梅素;吸附等温线;分布位点

中图分类号: O657.7

文献标识码: B

分子印迹聚合物最有发展前景的领域之一是作为色谱分离介质.因为它能够选择性地识别目标分子,同时又具有耐高温、高压、有机溶剂及耐强酸等优点^[1-3].然而分子印迹聚合物表面键合位点的不均匀性及其有限的吸附容量使其选择性识别能力大打折扣^[4].研究分子印迹聚合物表面键合位点的能量分布和选择性识别位点数目,对于了解印迹聚合物选择性识别能力和在固相萃取分离中的应用都具有十分重要的意义^[5].目前,关于分子印迹聚合物表面键合位点分布和吸附行为的研究少有文献报道.通常测定吸附等温线的方法是通过测定吸附前后溶液浓度的变化来求得吸附等温线,进而通过曲线拟合获得表面位点分布的信息^[6].该法虽然简单,但当测试溶液浓度很低时,浓度变化不能准确测量,并且平衡所需的时间很难预知,因而吸附等温线是不准确的^[7].前沿分析技术通过色谱曲线突跃动态精确地测定印迹聚合物对目标化合物的平衡吸附量,能真实地反映聚合物的等温吸附能力及其随底物浓度的变化关系^[8-10].

1 理论

1.1 色谱方程

假定分子印迹聚合物固定相的谱带增宽主要由传质阻力产生,当忽略纵向扩散和横向扩散项时,则单组份色谱方程可用

$$\frac{\partial C}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + \mu \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

来描述^[11].其中: C , q 分别为分析物在流动相和固定相中的浓度; F 为相率; μ 是流动相流速; 参数 t , z 分

* 收稿日期: 2006- 08- 20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20275010)

作者简介: 李 辉(1971-),男(土家族),湖南慈利人,湖南省林产化工工程重点实验室副教授,博士,主要从事生命科学中的分离分析新方法研究.

别为时间和组分在色谱柱中的位置.

1.2 等温吸附方程

在一定的边界条件下,通过求解色谱方程,可得如下等温吸附方程^[12]:

$$q(C) = q^0 \int Q_L(C, E, T) \Gamma(E, T) dE.$$

其中: C 表示分析物在流动相中的浓度; q^0 为饱和吸附量; E 为吸附位点的吸附能; T 为温度; Q_L 为吸附等温线的局部模型; Γ 是位点分布函数.

1.3 平衡等温吸附模型

用于曲线拟合的 3 个平衡等温吸附模型分别为 Langmuir 方程、B+ Langmuir 方程和 Freundlich 方程^[13]:

$$q(C) = \frac{a_1 C}{1 + b_1 C}, q(C) = \frac{a_1 C}{1 + b_1 C} + \frac{a_2 C}{1 + b_2 C}, q(C) = aC^{1/n}.$$

其中: a_1, b_1, a_2, b_2, a, n 均为参数; $a_1/b_1, a_2/b_2$ 分别为相应吸附位点的饱和吸附量.

2 实验部分

2.1 试剂和药品

二氢杨梅素(99.5%)、丙烯酰胺(Acrylamide)和乙烯基二甲基丙烯酸酯(EDMA)均购于 Sigma 公司; 偶氮二异丁氰(AIBN)、四氢呋喃(THF)、异辛烷、丙酮、醋酸(HAc)和甲醇(MeOH)均为分析纯.

2.2 咖啡酸分子印迹聚合物块固定相柱的制备

将 0.2 mmol 二氢杨梅素、15.0 mg 偶氮二异丁氰、0.8 mmol 丙烯酰胺和 400 mg EDMA 溶于 2.67 mL THF 和 1.33 mL 异辛烷的混合液中,通氮气除氧 20 min 后注入不锈钢柱内,两端封口,于 60 °C 的水浴中反应 12 h. 然后依次用 MeOH、MeOH-HAc ($\varphi_{\text{MeOH}} = 90\%$)、MeOH、THF 将模板分子洗出.

2.3 仪器

高效液相色谱仪(日本岛津公司制造),系统备有 LP-6A 输送泵、SIL-6B 进样器和系统控制器、色谱柱加热箱、LC-10uv 型紫外检测器、数据收集卡及色谱工作站(大连色谱仪器公司).

2.4 流动相和样品溶液

四氢呋喃为流动相. 前沿分析的样品溶液通过在流动相中溶解不同量的分析物制得,其质量浓度范围为 0.000 5~0.40 mg·mL⁻¹.

2.5 前沿分析

首先,用四氢呋喃溶液作流动相洗脱色谱柱,直到获得一条稳定的基线为止. 然后将质量浓度最低的样品溶液作为流动相,以 0.5 mL·min⁻¹ 的流速流过色谱柱. 当洗脱曲线到达一个稳定的平台后,换成次高浓度的样品溶液,直至达到新的平台. 最后用最高浓度的样品溶液作流动相进行前沿展开. 于是,可以获得一系列阶梯状的平台,每一平台对应不同浓度的样品溶液. 实验完成后,依次用 MeOH-HAc ($\varphi_{\text{MeOH}} = 90\%$)、MeOH、THF 溶液作流动相洗净柱子. 固定相吸附的样品浓度 q_i 与样品溶液的浓度 C_i 具有如下的关系^[14]:

$$q_i = \left[\frac{(C_i - C_{i-1})(V_{r,i} - V_0)}{V_{sp}} \right] + q_{i-1}.$$

其中: C_{i-1} 和 C_i 是 2 个邻近样品溶液的质量浓度; q_{i-1} 和 q_i 分别为 C_{i-1} 和 C_i 浓度下固定相吸附的分析物浓度; $V_{r,i}$ 是通过半高法测得的第 i 个平台的洗脱体积; V_0 是死体积; V_{sp} 为固定相体积. 图 1 给出了 25 °C, 以四氢呋喃为流动相时二氢杨梅素的前沿展开色谱图.

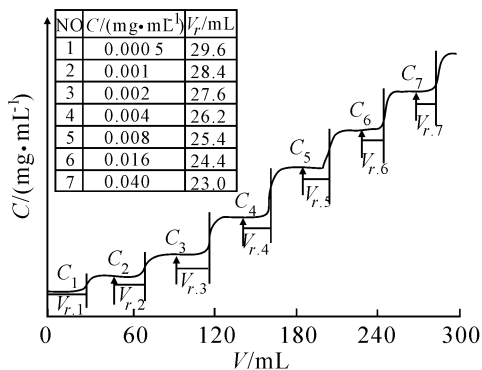


图 1 二氢杨梅素在分子印迹聚合物块固定相上的前沿展开色谱图(部分)

2.6 数据拟合

等温吸附数据用上述 3 种方程通过 Origin 5.0 非线性最小二乘拟合器进行拟合. 为了得到最好的拟合结果, 应使实验点与理论值的方差最小, 即

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N (q_i^{th} + q_i^{exp})^2$$

值最小, 其中 N 为实验点个数, q_i^{th} 和 q_i^{exp} 分别为理论值和实验值.

3 结果和讨论

3.1 不同温度下二氢杨梅素印迹聚合物固定相的吸附等温线

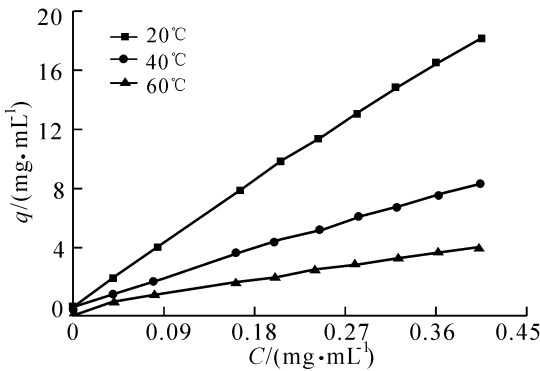


图 2 温度对吸附等温线的影响

图 2 给出了 20, 40 和 60 °C 时, 以四氢呋喃为流动相的二氢杨梅素在 MIPs 固定相上的吸附等温线. 从图 2 可见: 当底物浓度相同时, 温度升高, 二氢杨梅素的吸附量降低. 对实验吸附等温线分别用 3 种等温吸附模型进行拟合, 发现用 Bi-Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合效果较好, 表明在聚合物基体中主要存在 2 类不同能量的键合位点. 从 Bi-Langmuir 模型拟合的最佳参数, 可以获得以四氢呋喃为流动相时不同键合位点的键合常数和饱和吸附量. 如表 1 所示.

表 1 不同温度下印迹聚合物的吸附常数

温度/°C	第 1 类吸附位点		第 2 类吸附位点	
	键合常数/(mL·mg ⁻¹)	饱和吸附量/(mg·mL ⁻¹)	键合常数/(mL·mg ⁻¹)	饱和吸附量/(mg·mL ⁻¹)
20	0.39	133.23	135.07	0.071
40	0.21	106.23	67.77	0.048
60	0.15	71.67	37.38	0.028

从表 1 可知: 温度对分子印迹聚合物键合位点的键合常数和饱和吸附量有很大影响, 当温度较高时, 由于吸附位点的吸附解平衡加速, 自由能变降低, 导致键合常数和饱和吸附量均降低; 低温下测量二参数较为有利. 在第 2 类吸附位点上高的键合常数和低的饱和吸附量, 表明此类位点为聚合物中选择性的键合位点.

3.2 不同流动相组成对吸附等温线和吸附位点常数的影响

由于醋酸是极性质子溶剂, 它会占据印迹聚合物中的吸附位点, 从而降低聚合物的选择性和饱和吸附量. 图 3 给出了 20 °C 分别用 THF、THF+ 1% HAc、THF+ 3% HAc 和 THF+ 5% HAc 为流动相时的实验吸附等温线. 从图 3 可以看出: 当在 THF 流动相中加入了醋酸后, 分子印迹聚合物对二氢杨梅素的吸附能力降低, 吸附量减少; 但当醋酸含量为 1% ~ 5% 之间时, 等温吸附量变化不大.

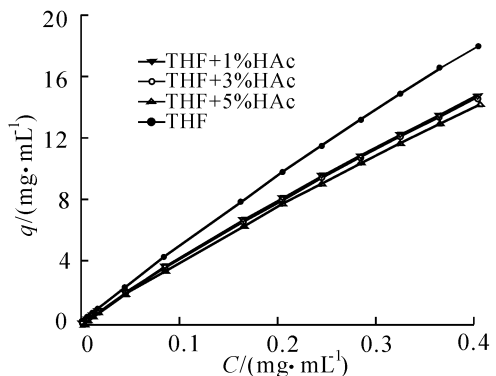


图 3 不同流动相组成时的吸附等温线

为了进一步考察使用不同的流动相时, 吸附位点性能参数的改变程度, 笔者也用 3 种平衡等温吸

附模型对实验吸附等温线进行拟合,结果表明用 Bi-Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合时,理论值与实验值的最小,效果较好.尽管使用的流动相不同,但都说明了在二氢杨梅素印迹聚合物块中主要存在 2 类不同能量的吸附位点.表 2 给出了 20 °C 下用不同醋酸含量的四氢呋喃溶液作流动相时,2 类吸附位点的键合常数和饱和吸附量.

表 2 醋酸含量对吸附常数测定的影响

流动相	第 1 类吸附位点		第 2 类吸附位点	
	键合常数/($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$)	饱和吸附量/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	键合常数/($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$)	饱和吸附量/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)
THF+ 1% HAc	0.42	102.07	132.14	0.061
THF+ 3% HAc	0.38	101.53	109.33	0.061
THF+ 5% HAc	0.36	100.94	87.62	0.058

与不加醋酸相比,第 1 类吸附位点饱和吸附量大幅下降,因为这类非选择性的键合位点大量被醋酸分子占据.但对于选择性的键合位点,虽然饱和吸附量也有所下降,但改变不大.

参考文献:

- [1] SELLERGREN B. Imprinted Chiral Stationary Phases in High-Performance Liquid Chromatography [J]. J. Chromatogr. A, 2001, 906 (3): 227- 252.
- [2] TAKEUCHI T, HAGINAKA J. Separation and Sensing Based on Molecular Recognition Using Molecularly Imprinted Polymers [J]. J. Chromatogr. B, 1999, 728 (1): 1- 20.
- [3] RAMSTROM O, ANSELL R. Molecular Imprinting Technology: Challenges and Prospects for the Future [J]. J. Chirality, 1998, 10 (3): 195- 209.
- [4] ZHANG M L, XIE J P, ZHOU Q, et al. On-Line Solid-Phase Extraction of Ceramides from Yeast with Ceramide III Imprinted Monolith [J]. J. Chromatogr. A, 2003, 984 (2): 173- 183.
- [5] OWENS P K, KARLSSON L. Molecular Imprinting for Bio- and Pharmaceutical Analysis [J]. Trends Anal. Chem., 1999, 18 (3): 146 - 154.
- [6] YAMAMURA H L, ENNA S J, KUCHAR M J. Neurotransmitter Receptor Binding [M]. New York: Raven Press, 1985.
- [7] MASTSUI J, MIYOSHI Y, DOBLHOFF-DIER O, et al. A molecularly Imprinted Synthetic Polymer Receptor Selective for Atrazine [J]. Anal. Chem., 1995, 67 (22): 4 404- 4 408.
- [8] SAJONZ P, GUAN-SAJONZ H, ZHONG G, et al. Kinetic Study of the Mass Transfer of Bovine Serum Albumin on Molecularly Imprinted Polymer [J]. Biotechnol. Progr., 1997, 13 (2): 170- 178.
- [9] MAYES A G, MOSHBCH K. Molecularly Imprinted Polymers: Useful Materials for Analytical Chemistry [J]. Trends Anal. Chem., 1997, 16 (3): 321- 332.
- [10] SELLERGREN B, SHEA K J. Origin of Peak Asymmetry and the Effect of Temperature on Solute Retention in Enantiomer Separations on Imprinted Chiral Stationary Phases [J]. J. Chromatogr. A, 1995, 690(1): 29- 39.
- [11] GUIOCHON G, GOLSHAN-SHIRAZI S, KATTI A. Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography [M]. New York: Academic Press, 1994.
- [12] RUDZINSKE W, EVERETT D H. Adsorption of Gases on the Heterogeneous Surface [M]. New York: Academic Press, 1992.
- [13] SAJONZ P, KELE M, ZHONG G, et al. Study of the Thermodynamics and Mass Transfer Kinetics of Two Enantiomers on a Polymeric Imprinted Stationary Phase [J]. J. Chromatogr. A, 1998, 810 (1): 1- 17.
- [14] SAJONZ P, ZHONG G, GUIOCHON G. Influence of the Concentration Dependence of the Mass Transfer Properties on Chromatographic Band Profiles: II. Accuracy of the Determination of Isotherm Data by Frontal Analysis [J]. J. Chromatogr. A, 1996, 731 (1): 1- 25.

(下转第 128 页)

利用信息技术开发利用信息资源、进行知识创新的能力,以适应知识管理的需要。

参考文献:

- [1] 柯平. 知识管理在图书馆中的应用 [J]. 图书馆学研究, 2003, (9): 8-12.
- [2] 董小英. 知识管理: 老树开新花还是新瓶装旧酒 [J]. 图书情报工作, 2001, (5): 7-9.
- [3] 盛小平. 21世纪的图书馆知识管理 [J]. 图书馆杂志, 1999, (8): 12-15.
- [4] PETER M SENGE. The Fifth Discipline: The Art and Practice of the Learning Organization [M]. New York: Doubleday Currency, 1990.
- [5] 彼得·德鲁克. 知识管理 [M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2000.

Strategies of Library Management Based on Knowledge Management

LU Ming-fang

(Management School, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan China)

Abstract: The knowledge management is a new issue of library management in knowledge economy era and a product of economic and technological development as well. The knowledge management provides some new instruction and technical support for library management. The realization of the library knowledge management should be based on the ideas innovation, mechanism safeguard and talented person cultivation.

Key words: library; knowledge management; management strategy

(责任编辑 陈炳权)

(上接第106页)

Investigation on the Surface Behavior of Dihydropyridin Imprinted Polymer Monolith

LI Hui^{1,2}, LI Yan-nan¹, ZHANG Zhao-hui², NIE Li-hua³, OUYANG Yu-zhu¹, LI Zhi-ping¹

(1. Hunan Key Laboratory of Chemical Engineering of Forest Products, Zhangjiajie 427000, Hunan China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China; 3. State Key Laboratory of Chemical/Biological Sensing & Chemometrics, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Determination of adsorption isotherm of dihydropyridin imprinted polymer monolith was carried out by frontal analysis technique. Langmuir, Bi-Langmuir and Freundlich equations were used for the fit of these isotherms in order to obtain the site distribution, binding constants and saturation capacities of the polymer monolith at different temperatures and under different mobile phase make-up, respectively. The results indicated that the fittings of the data to Bi-Langmuir and Freundlich model were both good. From the best fitting of Bi-Langmuir equation, it was obtained that the binding constants and saturation capacities at 20 °C using tetrahydrofuran as mobile phase were 0.39 mL/mg and 133.23 mg/mL for the first site class and 135.07 mL/mg and 0.071 mg/mL for the second site class, respectively.

Key words: frontal analysis; molecularly imprinted polymer monolith; dihydropyridin; adsorption isotherm; sites distribution

(责任编辑 易必武)