

焦性没食子酸分子印迹聚合物的 制备与吸附特征研究

方卢秋, 祝媛

(长江师范学院 化学化工学院, 重庆 408100)

摘要:以焦性没食子酸为模板分子, 丙烯酸为功能单体, 甲醇为溶剂, 研究了模板分子与功能单体的结合比例, 表明焦性没食子酸和丙烯酸之间通过氢键形成 1:1 型配合物。在模板分子与功能单体、交联剂物质的量的比为 1:4:20 的条件下, 采用沉淀聚合合法制备了焦性没食子酸分子印迹聚合物微球。静态吸附实验表明, 可制备出吸附量大且特异性识别能力较高的分子印迹聚合物, 对焦性没食子酸有较高的亲和性和选择性。采用恒温振荡平衡吸附法以及 Scatchard 分析研究了聚合物的吸附特征, 结果表明焦性没食子酸分子印迹聚合物在水环境下存在 2 种吸附位点, 最大表观吸附量分别为 7.5516 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 和 11.9225 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 平衡解离常数分别为 9.2720×10^{-3} mmol/L 和 0.1892 mmol/L。

关键词:焦性没食子酸; 分子印迹聚合物; 吸附

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2012)01-0057-04

Preparation and adsorption characteristics of molecularly imprinted polymers with pyrogalllic acid as template

FANG Lu-qiu, ZHU Yuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: In this paper, using pyrogalllic acid as the template, acrylic acid as the functional monomer, and methanol as the solvent, the molecularly imprinted polymers were prepared for the pyrogalllic acid separation and enrichment to remove the pyrogalllic acid in the industrial sewage. The combination ratio of template molecule and functional monomer was studied. The results show that the pyrogalllic acid combined with acrylic acid can be obtained by hydrogen bonding with 1:1 of the combination ratio. The molecularly imprinted polymer microspheres of pyrogalllic acid are prepared by precipitation polymerization. The static adsorption experiment indicates that when the molar ratio of template molecule, functional monomer and crosslinker is 1:4:20, the molecularly imprinted polymer with high adsorption quantity and high selectivity could be prepared. By constant temperature shaking, the adsorption characteristics of polymer are analyzed by adsorption equilibrium and Scatchard. The results show that there are two kinds of adsorption sites in the polymer. Their maximum apparent adsorption amounts are 7.5516 $\mu\text{g}/\text{mg}$ and 11.9225 $\mu\text{g}/\text{mg}$, and the balance dissociation constants are 9.2720×10^{-3} mmol/L and 0.1892 mmol/L, respectively.

Key words: pyrogalllic acid; molecularly imprinted polymers; adsorption

焦性没食子酸(Pyro)是一种存在于许多植物果实中的天然多酚类化合物, 是许多药物的有效成分和重要的抗氧化剂, 多用于化学试剂和有机化工原料。此外, 多酚类化合物对于人体及其他生物的毒性较大, 接触、吸入或是吞服都可能对人体产生危害^[1-5]。

以焦性没食子酸为模板分子, 选择适宜的功能单体和溶剂, 研究了模板分子与功能单体的识别机理。以二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 采用沉淀聚合合法制备焦性没食子酸分子印迹聚合物微球, 运用恒温振荡平衡吸附法以及 Scatchard 分析, 在水和甲醇溶液中研究了印迹聚合物对模板分子的吸附特征, 计算出饱和吸附量、结合常数、最大表观吸附量和平衡解离常数。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇(天津市大茂化学试剂厂, 色谱纯); 丙烯酸(AA, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯); α -甲基丙烯酸(MAA, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯); 丙烯酰胺(AM, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯); 二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA, 东京化成工业株式会社, 质量分数 $\geq 99.0\%$); 焦性没食子酸(贵州遵义佳宏化工有限责任公司, 分析纯); 偶氮二异丁腈(AIBN, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯); 标准溶液: 称取 0.6305 g 焦性没食子酸分别配制 50.0 mmol/L 标准甲醇溶液和水溶液各 100 mL。

超声波清洗仪(SB-5200 型, 宁波新芝生物科技

收稿日期: 2011-08-03

作者简介: 方卢秋(1965-), 男, 大学, 副教授, 主要从事化学发光分析研究与应用、无机及分析化学、农业化学教学与科研工作, fangluqiu1965@yzhu.cn。

股份有限公司);电子天平(EL104型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);调速振荡器(HY-8型,常州国华电器有限公司);数显恒温水浴锅(HH-6型,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司);台式离心机(TDL-50B型,上海安亭科学仪器厂);紫外可见分光光度计(U-3010型,日立高新技术公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 功能单体的选择

以甲醇为参比溶液,分别将Pyro-甲醇、AA-甲醇、Pyro-AA-甲醇、AM-甲醇、Pyro-AM-甲醇、MAA-甲醇、Pyro-MAA-甲醇(1 mmol Pyro 0.1261 g, 4 mmol AM 0.2843 g, 4 mmol AA 0.28 mL, 4 mmol MAA 0.35 mL,用5 mL甲醇稀释)几种混合溶液超声振荡30 min,室温下放置24 h,分别移取0.1 mL用甲醇溶液稀释至10.0 mL,再移取稀释后的溶液0.2 mL稀释至10.0 mL,在波长190~350 nm内进行紫外光谱扫描。

1.2.2 Pyro与功能单体的结合

称取1 mmol Pyro(0.1261 g)于10.0 mL干燥的比色管中,加入5.0 mL甲醇溶液,配制Pyro与不同物质的量的AA混合溶液,分别加入0, 0.069, 0.103, 0.138, 0.173, 0.207, 0.242, 0.276, 0.311, 0.345, 0.380, 0.414 mL AA,得到Pyro与AA的物质的量比为1:0, 1:1.0, 1:1.5, 1:2.0, 1:2.5, 1:3.0, 1:3.5, 1:4.0, 1:4.5, 1:5.0, 1:5.5, 1:6.0的混合溶液。混合溶液超声振荡30 min,取0.05 mL稀释至5.0 mL,取稀释后的溶液0.1 mL稀释至10.0 mL,在波长190~350 nm内进行紫外光谱扫描。

1.2.3 Pyro分子印迹聚合物的制备

称取2 mmol Pyro(0.2522 g)于25 mL干燥的比色管中,加甲醇溶液50 mL,加功能单体AA 8 mmol(体积0.56 mL),超声振荡15 min,放入4℃冰箱中预聚合12 h,加交联剂EGDMA 40 mmol(体积7.62 mL),加引发剂AIBN 100 mg,超声振荡15 min,通N₂ 5 min,密封后于60℃恒温水浴中聚合12 h。生成的焦性没食子酸分子印迹聚合物(MIP)在80℃下干燥除去溶剂后,压碎,以V(甲醇):V(乙酸)为9:1溶液200 mL为溶剂,索氏提取法洗脱模板分子,紫外可见分光光度计跟踪检测至无焦性没食子酸检出。甲醇反复洗涤聚合物除去残留乙酸,80℃下干燥压碎,得到去模板分子的分子印迹聚合物待用。

1.2.4 Pyro分子印迹聚合物静态吸附的研究

称取去模板分子的分子印迹聚合物(简称MIP)0.1000 g于10 mL离心管中,分别移取10.0

mmol/L焦性没食子酸甲醇溶液或者水溶液0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00 mmol/L 5.0 mL,平行实验2次。25℃恒温振荡8 h后,以3 500 r/min离心15 min,静置,取上清液,在波长为190~350 nm内,以甲醇为参比溶液进行紫外光谱扫描。作焦性没食子酸的标准曲线,根据标准曲线计算上清液中焦性没食子酸浓度,以吸附前后溶液中焦性没食子酸的浓度变化计算出印迹聚合物对焦性没食子酸的吸附量,平行测定2次取平均值。用Q值作出吸附等温线和Scatchard分析图,对印迹聚合物的吸附特征进行评价。非分子印迹聚合物(简称NIP)做同样操作,只是不含模板分子。

以10.0 mmol/L焦性没食子酸水溶液作静态吸附实验,所有操作同上。焦性没食子酸分子印迹聚合物的吸附量Q值为:

$$Q = C_p V / m$$

其中,V为溶液体积(mL),m为分子印迹聚合物的质量(mg),C_p为分子印迹聚合物吸附焦性没食子酸的质量浓度(μg/mL)。

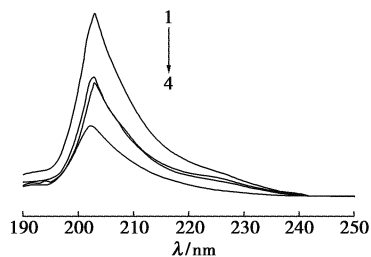
2 结果与讨论

2.1 功能单体的选择

以甲醇作参比溶液,采用紫外吸收光谱法比较了模板分子焦性没食子酸(图1)与AA、AM、MAA 3种不同的功能单体相互结合的情况,紫外吸收光谱图分别如图2~图4所示。



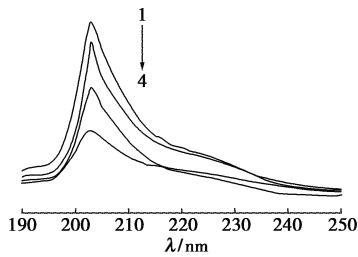
图1 焦性没食子酸的分子结构



1—Pyro-甲醇+AA-甲醇;2—Pyro-AA-甲醇;
3—Pyro-甲醇;4—AA-甲醇

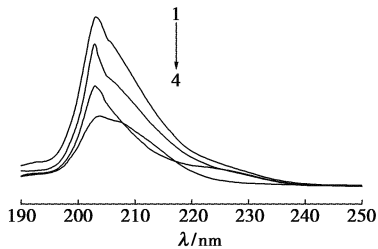
图2 Pyro与AA相互作用的紫外吸收光谱图

在图2中,焦性没食子酸的紫外特征吸收峰在203 nm处,功能单体AA的最大吸收峰在202 nm,与焦性没食子酸的最大吸收峰很接近。焦性没食子酸与AA混合溶液的紫外扫描光谱的最大吸收峰在



1—Pyro-甲醇+AM-甲醇; 2—Pyro-AM-甲醇;
3—Pyro-甲醇; 4—AM-甲醇

图3 Pyro与AM相互作用的紫外吸收光谱图



1—Pyro-甲醇+MAA-甲醇; 2—Pyro-MAA-甲醇;
3—Pyro-甲醇; 4—MAA-甲醇

图4 Pyro与MAA相互作用的紫外吸收光谱图

203 nm,最大吸收峰与混合前相比未发生改变。将Pyro-甲醇与AA-甲醇的紫外光谱图叠加处理得到紫外吸光度值,反映出Pyro-AA-甲醇的吸光度值小于Pyro-甲醇与AA-甲醇紫外光谱叠加的紫外吸光度值,表明2种溶液混合后的吸光度值不是两者的简单叠加,而是两者自组装作用之后形成了新物质的紫外吸收光谱。同理分析图3、图4。当模板分子与功能单体混合溶液与分别进行紫外扫描的叠加光谱图的最大紫外吸收峰值相差越大,说明功能单体与模板分子的相互作用越强^[6]。从图2~4可以得出,与MAA、AM相比,AA与焦性没食子酸的相互作用更强。理论上AA是比MAA、AM更为理想的功能单体。因此,本实验选择AA作为功能单体。

2.2 Pyro与功能单体的结合

模板分子与功能单体的结合作用强弱直接影响分子印迹聚合物的选择性和亲和性。结合作用强,分子印迹聚合物对模板分子的亲和性高。Pyro分子中的酚羟基可与AA分子中的羧基形成氢键,通过紫外吸光度差光谱法研究可以得知Pyro和AA分子的结合比例,分别如表1和图5、图6所示。根据参考文献[7-9],可推导出Pyro与AA分子的结合反应模式表达式:

$$\Delta A/b_0^n = -K\Delta A + K\Delta\xi ca_0L$$

式中: ΔA 为功能单体与模板分子在甲醇溶液中作用

前后的紫外吸光度差值; b_0 为AA浓度; K 为常数; $\Delta\xi$ 为模板分子与功能单体形成的复合物与Pyro和AA的摩尔吸光系数差值; a_0 为Pyro浓度; L 为光程值;一定条件下, $K\Delta\xi ca_0L$ 为常数; n 为模板分子与功能单体的结合系数,可取正整数,取 $n=1,2,3,\dots$ 时,以 $\Delta A/b_0^n$ 对 ΔA 作图可以推导出 n 的值。结果发现: $n=1$ 时,回归直线方程为 $\Delta A/b_0 = 7.8759\Delta A + 2.285$,相关系数 $r=0.9782$; $n=2$ 时,回归直线方程的 r 值小。由图5、图6可推测,Pyro和AA之间是通过氢键形成1:1型配合物,加入交联剂引发聚合反应后能够有效地印迹在聚合物中。

表1 Pyro-AA-甲醇结合实验数据

[Pyro]/[AA]	1:3.5	1:4.0	1:4.5
ΔA	9.9120	9.7810	9.2480
[AA]/(mmol·L ⁻¹)	0.0700	0.0800	0.0900
$\Delta A/[AA]$	141.6000	122.2625	102.7556
$\Delta A/[AA]^2$	2022.857	1528.2810	1141.7280
[Pyro]/[AA]	1:5.0	1:5.5	1:6.0
ΔA	9.2250	9.1950	9.1490
[AA]/(mmol·L ⁻¹)	0.1000	0.1100	0.1200
$\Delta A/[AA]$	92.2500	83.5909	76.2417
$\Delta A/[AA]^2$	922.5000	759.9174	635.3472

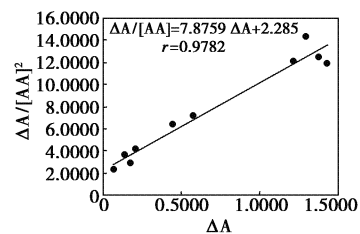


图5 Pyro-AA-甲醇结合比例(n=1)

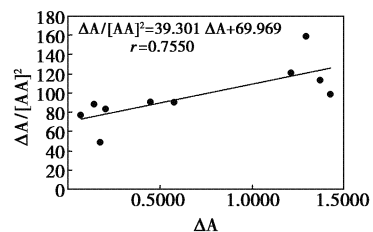


图6 Pyro-AA-甲醇结合比例(n=2)

2.3 Pyro分子印迹聚合物静态吸附的研究

在水和甲醇的环境下,选择最佳合成条件合成的印迹聚合物及其对应的非印迹聚合物为实验对象,研究其吸附特性。采用恒温振荡平衡吸附法测定焦性没食子酸的吸附等温线,如图7、图8所示。

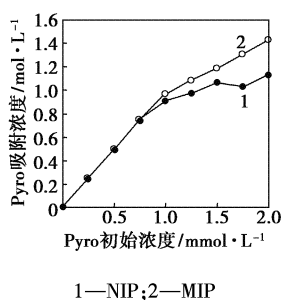


图7 水环境下分子印迹聚合物静态吸附图

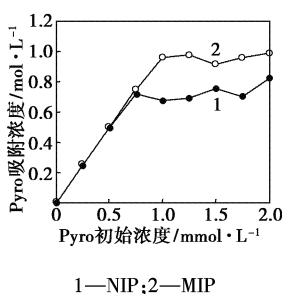


图8 甲醇环境下分子印迹聚合物静态吸附图

从图7、图8中可知:当焦性没食子酸的初始浓度小于0.75 mmol/L时,MIP和NIP对模板分子可实现完全吸附;当其浓度大于0.75 mmol/L时,随着其浓度的增加,MIP和NIP对模板分子的吸附量逐渐增加。比较2条曲线发现,MIP的吸附量明显高于NIP的吸附量。说明MIP聚合物结构中的特异性立体空穴对模板分子有较高的选择性吸附。在水环境下,MIP的Pyro吸附符合Langmuir模型, $1/Q = 0.0069/C + 0.1045$, $r = 0.9921$ 。可以计算得出:结合常数 K_b 为 15.1499 L/mmol,饱和吸附量 Q_m 为 9.5694 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。在甲醇环境下,分子印迹聚合物的Pyro吸附符合Langmuir模型, $1/Q = 0.0184/C + 0.1424$, $r = 0.9997$ 。可以计算得出:结合常数 K_b 为 0.1292 L/mmol,饱和吸附量 Q_m 为 7.0225 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。

2.4 Scatchard 分析

用以评价分子印迹聚合物识别特性的 Scatchard 方程为:

$$Q/C = (Q_{\max} - Q)/K_d$$

式中: Q 为聚合物对模板分子的吸附量($\mu\text{g}/\text{mg}$), K_d 为吸附位点的离解常数(mmol/L), C 为平衡吸附后游离模板分子的浓度(mmol/L), Q_{\max} 为聚合物与模板分子的最大吸附量($\mu\text{g}/\text{mg}$),也就是聚合物与模板分子的最大表观吸附量。用静态吸附数据分析了水环境中Pyro的吸附特性,数据见表2。

从图9可见,在实验浓度范围内, Q/C 对 Q 呈非线性关系,但在 $Q < 7.4878 \mu\text{g}/\text{mg}$ 及 $Q > 7.4878 \mu\text{g}/\text{mg}$ 的区域均呈较好的线性关系,印迹聚合物对

表2 水体系中MIP对不同浓度的底物的吸附性能

Pyro 初始浓度/ mmol · L ⁻¹	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
Pyro 平衡浓度/ mmol · L ⁻¹	0.0354	0.1603	0.3125	0.4448	0.5696
$Q/\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	6.0823	6.8711	7.4878	8.2299	9.0194
$Q/C(\mu\text{g} \cdot \text{L} / \text{mg} \cdot \text{mmol})$	171.8164	42.8640	23.9601	18.5025	15.8346

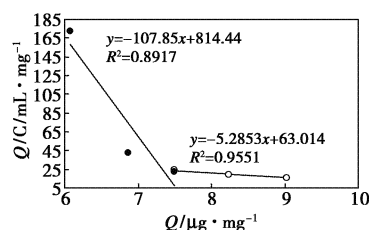


图9 水环境下Pyro MIP 吸附性能的 Scatchard 线性拟合图

印迹分子的作用可以形成2类不同的客体键合位点。当溶质浓度较低时,主要是高吸附位点起作用,当溶质浓度增大到一定程度,高吸附位点趋近于饱和,此时低亲和位点起主要作用^[10-11]。利用图9中2条线性回归方程,得到高亲和位点的平衡离解常数 $K_{d1} = 9.2720 \times 10^{-3}$ mmol/L,最大表观吸附量 $Q_{\max1} = 7.5516 \mu\text{g}/\text{mg}$,低亲和位点的平衡离解常数 $K_{d2} = 0.1892$ mmol/L,最大表观吸附量 $Q_{\max2} = 11.9225 \mu\text{g}/\text{mg}$ 。由实验可以推测,实验制得的焦性没食子酸分子印迹聚合物微球可能存在球面和球内的吸附位点,位于表面的吸附位点使得印迹聚合物在吸附模板分子时更容易,表征出来就是最大表观吸附量大,位于球内的吸附位点吸附能力相对较低,表征出来则是最大表观吸附量小。

3 结语

以焦性没食子酸为模板分子,丙烯酸为功能单体,甲醇为溶剂,利用沉淀聚合法成功制备了具有特异性识别能力的分子印迹聚合物。焦性没食子酸和丙烯酸之间通过氢键形成1:1型配合物。印迹聚合物的最佳制备条件为:溶剂用量为50 mL,模板分子物质的量为2 mmol,功能单体物质的量为8 mmol,交联剂物质的量为40 mmol,模板分子与功能单体、交联剂的物质的量的比为1:4:20。静态吸附实验表明,在最佳制备条件下得到的分子印迹聚合物对焦性没食子酸有亲和性和特异性吸附。Pyro分子

(下转第62页)

1.2 材料表征

按照 GB 1966—1980 规定的方法测定其孔隙率和表观密度;用电子压力试验机测定其抗压强度;用 AB104-N 型电子分析天平测定负载前后陶粒的质量变化;用 Autosorb-1-MP/LP 型比表面积测量仪测定其比表面积及孔径分布;用 XL30TMP 型扫描电子显微镜(荷兰 PHILIPS 公司生产)进行形貌特征及表面元素分析;用 HZG41B-PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析;用 VERTEX70 型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司生产)进行表面结构分析。

1.3 吸附实验

用蒸馏水配制 100 mL 一定浓度的 KH_2PO_4 溶液,加入到 250 mL 的锥形瓶中,用 NaOH 溶液和 HCl 溶液调节 pH,然后投入一定量的陶粒,放入恒温摇床上以 90 r/min 的速度振荡一段时间后,取样经滤纸过滤,用钼锑抗分光光度法(GB 11893—1989)测定其磷浓度。

1.4 解吸实验

在 50 mL 的比色管中,将 0.1 g 吸附了磷酸根的陶粒投加到 5 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液中,30℃ 下以 90 r/min 的速度振荡 16 h,上清液离心后测定其磷浓度,以此计算解吸磷量。解吸磷量与解吸前陶粒吸磷量之比来计算解吸率。

2 实验结果与讨论

2.1 材料表征分析

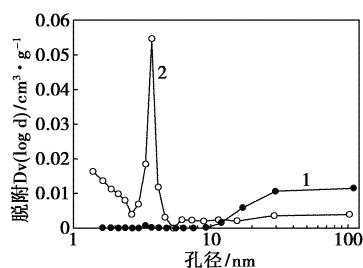
2.1.1 孔隙率、表观密度、抗压强度及质量测定

负载前,陶粒孔隙率、表观密度、单球抗压强度

分别为 45.93%、 1.37 g/cm^3 和 47.73 N,性能符合实际需要。负载前后陶粒质量分别为 25 g 和 30.12 g,负载效果较好。

2.1.2 比表面积及孔径测定

测定表明,陶粒负载水合氧化锆前后比表面积分别为 $7.15 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $19.35 \text{ m}^2/\text{g}$;负载前后陶粒孔径分布如图 1 所示。由图 1 可知,负载前滤料内部孔径多在 10 nm 以上,以大孔结构为主;负载后内部孔径多在 4 nm 左右,以介孔结构为主。所以,水合氧化锆同时负载在陶粒的外表面和内孔隙,使陶粒的内部孔径变小,比表面积增大。



1—负载前;2—负载后

图 1 滤料的孔径分布

2.1.3 表面元素及形态分析

负载水合氧化锆前后,陶粒表面元素分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,负载后 Zr 元素质量分数达到了 2.5%,负载效果较好。SEM 分析表明,负载前滤料为多孔结构且表面粗糙,这有利于金属氧化物涂层的负载;负载后滤料表面新生许多微小颗粒状颗粒物,这些新生颗粒物可能是水合氧化锆。

(上接第 60 页)

印迹聚合物在水溶液中,通过 Scatchart 分析发现,印迹聚合物存在 2 种吸附位点,最大表观吸附量为 $7.5516 \mu\text{g}/\text{mg}$ 和 $11.9225 \mu\text{g}/\text{mg}$ 。平衡离解常数为 $9.2720 \times 10^{-3} \text{ mmol/L}$ 和 0.1892 mmol/L 。所制备的高选择性分子印迹聚合物可用于环境中有毒污染物质的去除,实现对微量物质吸附富集和分离检测。

参考文献

[1] 成春喜,耿芹. HPLC 法测定从五倍子提取的单宁酸中焦性没食子酸的含量[J]. 化学与生物工程,2007,24(4):73-74.
 [2] 刘丽梅,项朋志. 焦性没食子酸在双水相中分配行为的研究[J]. 云南化工,2009,36(2):14-17,25.
 [3] 杜运平,张宗和. 焦性没食子酸的制备方法及应用[J]. 生物质化学工程,2011,45(1):47-52.
 [4] 王斌,王榕妹,王俊卿,等. 新型分子印迹材料研究进展[J]. 化学研究与应用,2010,22(2):129-135.

[5] 黄萍,郑燕玉,卢英华,等. 4-氨基安替比林分子印迹聚合物的合成及吸附性质[J]. 泉州师范学院学报:自然科学版,2008,26(4):59-62.
 [6] 李国良,姚伟,韩建光,等. 农药丙溴磷分子印迹聚合物微球的制备与结合性能研究[J]. 分析测试学报,2009,28(2):207-211.
 [7] 申中兰,杨俊,朱晓兰,等. 甲胺磷分子印迹聚合物的结合机理及其分子识别特性的光谱学研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(1):78-81.
 [8] 杨卫海,严守雷,黄镭,等. 4-甲基咪唑印迹聚合物的制备及其识别特性研究[J]. 中国酿造,2009,206(5):73-76.
 [9] 贺敏强,宋承成,陈永强,等. 芹菜素分子印迹聚合物的分子识别性能及机理[J]. 江苏大学学报:自然科学版,2010,31(5):596-600.
 [10] 张成丽,周艳梅,马同森,等. 利福平分子印迹聚合物微球的制备及性能研究[J]. 河南大学学报:自然科学版,2010,40(5):483-488.
 [11] 陈奋强,刘守信,房喻,等. 鹅去氧胆酸分子印迹聚合物微球的制备及选择性分子识别[J]. 高等学校化学学报,2007,28(11):2195-2199. ■