沉淀聚合制备诺氟沙星-Zn²⁺ 分子印迹聚合物及其印迹方式的研究

孙妍 王兵*

(天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地,
天津工业大学环境与化学工程学院 天津 300160)

摘要 采用沉淀聚合的方式以诺氟沙星(NFA)-Zn²⁺为模板分子, 乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 分别选取酸性功能单体甲基丙烯酸与碱性功能单体4-乙烯基吡啶制备了诺氟沙星-Zn²⁺的分子印迹聚合物. 通过紫外光谱研究发现诺氟沙星与 Zn²⁺及两种功能单体均发生了金属配位印迹作用且形成了比例不同的印迹复合物. 红外光谱的功能基团的表征结果显示, 甲基丙烯酸与诺氟沙星-Zn²⁺形成了以诱导作用占优的三元配合物, 而 4-乙烯基吡啶则与诺氟沙星-Zn²⁺形成了共轭作用占优的三元配合物. 扫描电镜及粒径分布实验表征了聚合物的物理特性, 结果显示印迹聚合物的表面存在孔及孔道结构而非印迹聚合物的表面较致密不存在孔且制备的印迹聚合物的粒径均在 100 μm 以下, 其平均粒径为 39 μm. 等温结合及选择性实验的结果表明 4-乙烯基吡啶为功能单体制备的印迹聚合物的选择性识别性能优于甲基丙烯酸为功能单体制备的印迹聚合物, 其特异性吸附容量和印迹指数分别为 66.84 μmol/g 和 4.207. 同时在混合溶液的选择性实验中以 4-乙烯基吡啶(4-VP)为功能单体制备的印迹聚合物的选择识别诺氟沙星的能力优于以甲基丙烯酸为功能单体的聚合物, 其识别因子分别为 3.408 和 2.909, 而非印迹聚合物对底物的吸附量较小且识别因子均接近于 1, 说明非印迹聚合物对底物的识别为非选择性的.

关键词 诺氟沙星-Zn²⁺; 沉淀聚合; 金属配位; 诱导作用; 共轭作用

Synthesis of Norfloxacin-Zinc (II) Imprinted Polymer by Precipitation Polymerization and Study on Its Imprinting Form

Sun, Yan Wang, Bing*

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

Abstract A group of molecularly imprinted polymer (MIP) with specific molecule identification properties for norfloxacin (NFA) was prepared by precipitation polymerization using norfloxacin-Zn²⁺ as template molecule, ethyleneglycol dimethacrylant as the cross-linker, methacrylic acid and 4-vinyl pyridine as functional monomer respectively. The coordination proportion of the template molecule and functional monomer was studied by ultraviolet spectrum and the characterization of the molecularly imprinted polymer can be achieved by the infrared spectrum analysis. The result indicated that dominant induction imprinted complex with the ratio 1 : 1 was formed between norfloxacin-Zn²⁺ and methacrylic acid, while the dominant conjugation imprinted complex was formed by 4-vinyl pyridine as the functional monomer with the ratio of 1 : 2, and the ChemDraw pictures were used to display the imprinted form of the polymers. Then the scanning electron microscopy and the particle size distribution were used to characterize the physical properties of the molecularly imprinted polymer, the result showed irregular holes and porous scattered in the prepared molecularly imprinted polymer and the non-imprinted polymer surface was dense with no holes, then the particle size of the prepared polymer was less than 100 μm and the average particle size was 39 μm. The adsorption ability of the prepared polymer were researched by the isothermal combined experiment and the result revealed that the prepared molecularly imprinted polymer using 4-vinyl pyridine with the ring space structure as the functional monomer showed better selectivity recognition ability for norfloxacin than methacrylic acid with the chain structure, the specificity adsorption was 66.84 μmol/g and the imprinted index was 4.207, and it also showed better selective ability in the norfloxacin-Zn²⁺ and ofloxacin-Zn²⁺ mixture solution, the recognition factor was 3.408. Meanwhile the selective experiment displayed that the adsorption capacity of the non-imprinted polymer was small and closed to each other, therefore the recognition factor was close to 1, this indicated that the recognition ability of the non-imprinted polymer to the adsorption substrate was non selective.

Keywords norfloxacin-Zn²⁺; precipitation polymerization; metal coordination; induction; conjugation

* E-mail: bingwang666@yahoo.com.cn

Received March 28, 2012; published May 23, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>

Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin (No. 10JCZDJC21900).

项目受天津市自然科学基金重点项目(No. 10JCZDJC21900)资助.

1 引言

分子印迹技术是一种具有分子特异性识别能力的新型分离技术^[1-3], 基于印迹技术制备的印迹聚合物在诸多领域具有潜在的应用价值^[4-7]. 传统的印迹聚合物的制备多采用本体聚合或溶液聚合, 但后处理过程繁琐且印迹聚合物的收率较低^[8,9]. 沉淀聚合是一种优于本体聚合的制备方法, 其优点在于避免了本体聚合中聚合物粉碎过筛时的印迹位点的破坏及聚合物的浪费, 且制得的聚合物粒径较均一, 印迹孔穴多暴露在聚合物表面^[10-12]. 同时人们在研究生物识别过程中的相互作用力时发现生物或者药物分子和金属离子的结合具有高度专一性及温和的结合和断裂条件^[13,14]. 即金属离子配位作用具有强度优于传统印迹聚合物中的非共价键作用力, 且在极性溶剂体系中较稳定等优势.

目前应用金属离子配位作用制备分子印迹聚合物的报道较多, 且制备的金属印迹聚合物得到了多方面的广泛应用, 但对金属印迹作用机理的研究较少. 特别是制备金属印迹聚合物时功能单体的选择及其对印迹方式的影响^[15,16]. 本文选取易与金属配位的诺氟沙星(NFA)为研究对象, 甲基丙烯酸(MAA)和 4-乙烯基吡啶(4-VP)分别为功能单体, 在沉淀聚合法制备印迹聚合物的同时研究功能单体对印迹方式的影响. 由于诺氟沙星为第二代喹诺酮类抗菌药^[17], 其学名为 1-乙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)喹啉-3-羧酸(图 1), 通过作用于消化道内致病细菌 DNA 拓扑异构酶, 抑制细菌 DNA 的正常合成和复制而导致细菌死亡, 具有广谱抗菌作用, 故大量广泛地用于人体临床和畜禽养殖, 但 30%左右是通过原形排出体外进入环境, 而 15%是以代谢物的形式从尿液中排出, 对生态环境具有潜在的不良影响且制备的印迹聚合物在诺氟沙星的环境检测及富集方面具有潜在应用前景^[18,19].

图 1 诺氟沙星和氧氟沙星的化学结构式

Figure 1 Chemical structure of norfloxacin and ofloxacin

2 结果与讨论

2.1 紫外结果分析

2.1.1 作用力分析

在弱酸性条件下 NFA 有两个峰, 272 nm 处的单峰, 322 nm 处的肩峰. 272 nm 处为 π - π^* (A 环)归属于苯环连接生色团 N 杂环与助色团杂原子 F 产生. 322 nm 处肩峰

为 π - π^* (B 环)归属于苯酰基化合物 K 带. 在 NFA 结构中 C=O, COOH 及哌嗪基上的 N 原子都可以作为电子供体易参与金属配位^[20]. 而哌嗪基上的 N 原子由于在弱酸性溶液中被质子化而不易参与金属配位. 保持 NFA 的浓度不变, 逐渐增大 Zn^{2+} 的浓度(图 2a~2d) 272 nm 单峰红移至 276 nm, 322 nm 处的峰值不断蓝移且两峰发生增色效应. 说明超分子体系的形成, 即 NFA 与金属离子发生了配位作用. 同时在溶液 $n(\text{NFA}) : n(\text{Zn}^{2+}) = 1 : 1$ 加入不同功能单体后谱图发生较大的变化, 说明加入的功能单体与模板金属配合物发生了较强的作用, 图 3 中 A 与 C 谱线分别为功能单体 MAA 与 4-VP, B 与 D 谱线则为分别加入模板金属配合物的 MAA 与 4-VP 变化的谱线. 对比 A 与 B 谱线发现 218 nm 处的 n - π^* 跃迁红移至 224 nm 并伴随吸光度下降而在 306 nm 处出现了新的吸收峰, 说明功能单体与模板金属配合物之间发生了配位作用, 配位作用使共轭体系延长, 使共轭体系中电子云密度降低, 同时增加了 π 电子的流动性, 从而 n - π^* 跃迁发生了小幅红移. 同时配合物的 π 轨道耦合后因 π 电子的流动性填充, 使跃迁几率减小, 产生减色效应. 再对比谱线 C 与 D 205 nm 处及 242 nm 处的峰都发生了较大幅度的红移及减色效应, 特别是 242 nm 处的峰红移至 278 nm 处且吸光度减小幅度较大. 这是由于形成复合物所结合的 4-乙烯基吡啶增加了诺氟沙星分子中苯环周围的空间位阻, 使其电子跃迁几率减小, 吸光度也相应降低. 两功能单体吸收峰位的改变说明诺氟沙星- Zn^{2+} 与两功能单体分别发生了配合作用^[21].

2.1.2 配合比例分析

设模板分子(T)浓度为 a_0 , 功能单体(M)浓度 b_0 , 化学配位比为 n , 则结合反应如下^[22]:

$$K = [\text{T}[\text{M}]_n] / [\text{T}][\text{M}]^n \quad (2)$$

根据物料平衡

$$[\text{T}] + [\text{T}[\text{M}]_n] = a_0$$

$$[\text{M}] + [\text{T}[\text{M}]_n] = b_0 \quad (3)$$

因为 b_0 远大于 a_0 , 可忽略 $[\text{T}[\text{M}]_n]$, 所以

$$[\text{M}] \approx b_0 \quad (4)$$

将(3)和(4)带入(2)得

$$[\text{T}[\text{M}]_n] = a_0 b_0^n K / (1 + b_0^n K) \quad (5)$$

根据 Lambert-Beer 定律, 若溶液中只有 T 和 $\text{T}[\text{M}]_n$ 有吸收, 设 ε_1 和 ε_2 分别为 T 和配合物的摩尔吸收系数, 则总吸光度为

$$A = \varepsilon_1 l [\text{T}] + \varepsilon_2 l [\text{T}[\text{M}]_n] = \varepsilon_1 l (a_0 - [\text{T}[\text{M}]_n]) +$$

$$\varepsilon_2 l [\text{T}[\text{M}]_n] = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) l [\text{T}[\text{M}]_n] + \varepsilon_1 l a_0 \quad (6)$$

令 $A_0 = \varepsilon_1 l a_0$, 则吸光度的变化为

$$\Delta A = A - A_0 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) l [\text{T}[\text{M}]_n] = \Delta \varepsilon l [\text{T}[\text{M}]_n] \quad (7)$$

将(7)带入(5)得:

$$\Delta A / b_0^n = -K \Delta A + K \Delta \varepsilon l a_0 \quad (8)$$

化学配位比 n 分别取 1, 2, 3 时, 以 $\Delta A/b_0^n$ 对 ΔA 作图, NFA- Zn^{2+} 为客体, 4-VP 为主体, 当 $n=2$ 时 $\Delta A/b_0^n$ 与 ΔA 有线性函数关系(图 4A), 回归方程为: $\Delta A/b_0^n = -0.0501\Delta A + 0.0191$, $r=0.9974$. NFA- Zn^{2+} 为客体, MAA 为主体, 当 $n=1$ 时 $\Delta A/b_0^n$ 与 ΔA 有线性函数关系

图2 乙腈溶液中诺氟沙星与 Zn^{2+} 在不同物质的量之比时的紫外谱图
Figure 2 UV-Vis spectra of norfloxacin and Zn^{2+} with different molar ratios in acetonitrile
(a) 1 : 2; (b) 1 : 1; (c) 1 : 0.5; (d) 1 : 0

图3 模板分子与功能单体的紫外谱图
Figure 3 UV-vis spectra of monomer and complexes

图4 印迹聚合物的配位方程
Figure 4 Line of coordination equation of MIP
The functional monomer of MIP₁ and MIP₂ were methacrylic-acid and 4-vinyl pyridine, respectively

(图 4B), 回归方程: $\Delta A/b_0^n = -0.0819\Delta A + 0.0592$.

以上说明在聚合反应中, 模板分子分别与 4-VP 及 MAA 形成 1 : 2 及 1 : 1 型配合物, 其复合物的结合常数 K 分别为 $5.01 \times 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ 和 $8.19 \times 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$.

2.2 红外光谱分析

红外光谱是一种较直接的表征金属配合作用形成的谱学手段之一, 金属配合作用会影响模板分子中的官能团的振动, 故对比模板分子及印迹聚合物可以推测进行金属印迹的官能团^[23]. 图 5 中的三条曲线分别为诺氟沙星(a), MIP₂(b), MIP₁(c), 都存在 $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 的 O—H 与 N—H 的伸缩振动叠加峰, 3000 cm^{-1} 左右的 Ar—H 的伸缩振动谱带, 及 $2500, 1460, 1265, 1150, 1033 \text{ cm}^{-1}$ 分别归属于 C=N、芳环骨架、C—N、C—F 取代伸缩振动是 NFA 的特征官能团. 同时谱线 b 中存在 4-VP 芳香环的骨架振动峰 $1605, 1585$ 和 1477 cm^{-1} , 而谱线 c 中存在 1454 cm^{-1} MAA 中甲基的变形振动峰, 说明模板分子与功能单体成功地进行了配位印迹作用.

图5 诺氟沙星(a), MIP₂ (b)和 MIP₁ (c)的红外光谱
Figure 5 Infrared spectra of norfloxacin (a), MIP₂ (b) and MIP₁ (c)
The functional monomer of MIP₁ and MIP₂ were methacrylic-acid and 4-vinyl pyridine, respectively

根据谱线 b, c 的变化可知在与金属及功能单体发生配位作用后 NFA 中的 C=O 的伸缩振动频率变化最为显著. 由于 NFA 中的两个 C=O 是同类官能团(谱线 a), 且在结构中彼此接近, 它们的振动频率发生了干扰, 产生了吸收峰相差较大的情况, 即 1718 与 1619 cm^{-1} 处的两个吸收峰, 其中高频谱带相应于两个 C=O 的不对称伸缩振动, 低频的谱带则相当于对称伸缩振动. 其综合峰位应在 1670 cm^{-1} 左右. 在发生配位作用后, 两吸收峰变为单峰且发生了不同程度的移动, 即 b 中 C=O 峰位红移至 1631 cm^{-1} , 而 c 中则蓝移至 1731 cm^{-1} . 说明 4-VP 和 MAA 与 NFA 的配位方式不同. NFA- Zn^{2+} 与 4-VP 配位后, 使得 NFA 中 C=O 的电子离域发生改变, 且一个 Zn^{2+} 离子需要两个 4-VP 中的 N 原子进行配位, 4-VP 的吡啶环在一定程度上使得共轭效应占优, 并通过 π 键的传递, 引起双键的极性增加, 双键性降低, 从而使 C=O 的伸缩振动频率下降, 产生了红移现象, 同

时吡啶环也增强了 NFA 的场效应从而增强了红移幅度. 而与 MAA 作用时, MAA 中的 O 原子的电负性较大, 且 MAA 的共轭结构简单, 使得诱导效应占优, 并沿着分子中的 σ 键传递, 引起 C=O 氧原子上的电荷相对贫乏,

C=O 键的伸缩振动能升高, C=O 峰波数增加, 产生了蓝移现象. 根据 NFA 的结构推测印迹作用方式如图 6 和图 7.

图 6 NFA-Zn²⁺和 MAA 的印迹作用图

Figure 6 Schematic diagram of NFA-Zn²⁺ and MAA

图 7 NFA-Zn²⁺和 4-VP 的印迹作用图

Figure 7 Schematic diagram of NFA-Zn²⁺ and 4-VP

2.3 电镜及粒径分布

利用 SEM 可以直接观察聚合物表面表观形态、孔分布等. 由扫描电镜图(图 8)对比 A 与 B 发现在印迹聚合物的表面存在很多大小不一的孔, 而非印迹聚合物的表面较平滑, 且不含有交错的孔洞结构. 这也说明制备的印迹聚合物是一种多孔的交联聚合物, 由于模板分子的加入形成了多孔结构, 这些结构为溶质的扩散和质量的交换提供了良好的场所和通道. 同时根据粒径分布曲线可知(图 9), 制备的聚合物的粒径均在 $100\ \mu\text{m}$ 以内, 平均粒径为 $39\ \mu\text{m}$.

图 8 印迹聚合物 MIP₂ (A) 及非印迹聚合物 NIP₂ (B) 的扫描电镜图
Figure 8 SEM picture of MIP₂ (A) and NIP₂ (B)
The functional monomer of MIP₂ was 4-VP

图 9 印迹聚合物 MIP₂ 的粒径分布图
Figure 9 Particle size distributions of MIP₂ particles
The functional monomer of MIP₂ was 4-vinyl pyridine

2.4 聚合物吸附性能研究

2.4.1 等温结合曲线

测定聚合物的平衡吸附量 Q 随着 NFA 初始浓度的变化 ($0.05 \sim 2.5\ \text{mmol/L}$), 如图 10 所示在研究浓度范围内, MIP₁ 与 MIP₂ 的吸附曲线都基本符合朗格缪尔单分子层吸附模型, NIP₁ 与 NIP₂ 的吸附曲线线性较高, 且 MIP₁ 及 NIP₁ 的单点吸附量均略高于 MIP₂ 及 NIP₂. 说明印迹识别位点基本暴露在聚合物的表面, 随着初始浓度的增大印迹聚合物对 NFA-Zn²⁺ 的吸附量均增加, 但 MIP₁ 的结合量总是略大于 MIP₂, 表现出更优越的结合性能. 而非印迹聚合物的结合曲线线性增加, 难于达到饱和, 即

图 10 印迹聚合物及非印迹聚合物的等温结合曲线
Figure 10 Adsorption curve of MIP and NIP under different initial concentration

NIP₁ 与 NIP₂ 对 NFA-Zn²⁺ 为非选择性吸附. 特异性吸附容量 Q' 和印迹指数 B 的计算^[24]: $Q' = Q_M - Q_N$, $B = Q_M/Q_N$, 式中 Q_M 和 Q_N 分别是 MIP 和 NIP 在相同条件下对模板分子的吸附量. MIP₁ 的特异性吸附量 $Q' = 65.97\ \mu\text{mol/g}$, 印迹指数为 3.380. MIP₂ 的特异性吸附量 $Q' = 66.84\ \mu\text{mol/g}$, 印迹指数为 4.207.

在分子印迹聚合物的制备过程中, 预组织复合物的有效固定量及复合物固定时形成的特定的三维空间结构, 直接影响再识别过程中印迹聚合物对模板分子的结合量. 根据 MIP₁ 与 MIP₂ 的印迹方式可知, MIP₁ 中 MAA 与 NFA-Zn²⁺ 形成了 1:1 的三元配合物, 由于 MAA 的分子体积较小, 与模板分子的配位比为 1:1 且形成的配合物较稳定有利于交联剂对复合物的固定, 洗脱除去模板分子时留下较多的结合位点, 有助于对模板分子的结合, 但在 NIP₁ 中同样存在较多的非选择性结合位点, 增大非选择性吸附的量. 故 MIP₁ 及 NIP₁ 的单点吸附量均略高于 MIP₂ 及 NIP₂. 而 4-VP 的分子体积较大, 与模板分子的配位比为 1:2, 且形成的复合物的空间体积较大, 有利于交联剂记忆固定三维结构, 在洗脱除去模板分子后留下利于分子识别的特定的空间结构, 故 MIP₂ 的印迹指数高于 MIP₁.

2.4.2 混合溶液中聚合物的识别性能研究

印迹聚合物的选择性吸附能力在混合溶液中能很好地体现. 聚合物在含 Zn²⁺ 及不含有 Zn²⁺ 的混合溶液中对 NFA 的吸附量分别为 Q_1 和 Q_2 ; 聚合物在含 Zn²⁺ 及不含有 Zn²⁺ 的混合溶液中对 Ofloxacin 的吸附量分别为 Q_3 和 Q_4 , 识别因子定义为: $K_1' = Q_1/Q_3$; $K_2' = Q_2/Q_4$. 由表 1 的结果显示, 印迹聚合物对底物溶液中的 NFA 及 Ofloxacin 均有吸附, 但对 NFA 的吸附量明显的高于 Ofloxacin, MIP₂ 对 NFA 的吸附量高于 MIP₁ 但对 Ofloxacin 的吸附量低于 MIP₁, 且 K_1' 为 3.408 高于 MIP₁, 说明 MIP₂ 在混合溶液中的选择性优于 MIP₁. 同时印迹聚合物在含有 Zn²⁺ 溶液中对 NFA 的吸附量明显高于未

加入 Zn^{2+} 溶液中的吸附量, 说明 Zn^{2+} 在选择性识别中起到了桥梁及牵引作用, 在与 NFA 配位后并引领 NFA 进入印迹聚合物的特定的空间孔道中完成识别. 而 K_2' 的值均略大于 1 说明印迹聚合物对 Ofloxacin 的识别为非选择性的. 而表 1 中非印迹聚合物对底物的吸附量均较小且其识别因子均接近于 1, 即底物溶液中是否含有金属离子对识别因子的影响较小, 可知非印迹聚合物对两底物的吸附也是非选择性的.

表 1 混合溶液中印迹聚合物的特异性吸附量及识别因子
Table 1 Values of Q and K of polymers for mixed substrates

Polymer	Q_1^a	Q_2^b	Q_3^c	Q_4^d	K_1'	K_2'
MIP ₁	55.864	24.376	19.201	18.983	2.909	1.284
MIP ₂	59.927	20.703	17.583	18.394	3.408	1.125
NIP ₁	20.316	21.108	20.874	21.259	0.973	0.993
NIP ₂	18.065	17.837	17.992	18.521	1.004	0.963

^a Capacity of the polymer for norfloxacin in the mixture solution with Zn^{2+} ;

^b capacity of the polymer for norfloxacin in the mixture solution without Zn^{2+} ;

^c capacity of the polymer for ofloxacin in the mixture solution with Zn^{2+} ;

^d capacity of the polymer for ofloxacin in the mixture solution without Zn^{2+} .

3 结论

沉淀聚合的方法成功地制备了诺氟沙星- Zn^{2+} 分子印迹聚合, 其中诺氟沙星、 Zn^{2+} 离子与两种功能单体分别通过金属印迹方式形成了三元配合物, 通过对聚合物性能的研究, 以碱性 4-乙烯基吡啶为功能单体制备的印迹聚合物具有更好的识别性能, 且此金属印迹方式制备的分子印迹聚合物可以用于氢键不易形成或易受干扰的极性溶剂中进行分子识别, 识别环境更接近于天然分子识别系统. 本文制备的金属分子印迹聚合物对诺氟沙星具有良好的特异性识别能力, 在混合溶液中分离和识别诺氟沙星具有良好的应用前景.

4 实验部分

4.1 紫外分析

4.1.1 作用力的研究

在加入 0.5 mL 0.1 mol/L 盐酸的乙腈溶液中固定 NFA 的浓度为 0.025 mmol/L, 配制 NFA 和 Zn^{2+} 的物质的量比为 1:0, 1:0.5, 1:1 和 1:2 的系列溶液, 同时配制 $n(\text{NFA}):n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{功能单体})$ 为 1:1:4 的溶液, 上述溶液震荡 2 h 后在 200~500 nm 波长范围内进行紫外光谱扫描. 其中系列溶液的参比溶液为相应浓度的 Zn^{2+} 溶液, 而加入功能单体样品的参比溶液为 $n(\text{NFA}):n(\text{Zn}^{2+})=1:1$ 溶液.

4.1.2 配合比例的研究

固定 $n(\text{NFA}):n(\text{Zn}^{2+})=1:1$ 的比例配制 NFA- Zn^{2+} 与功能单体的物质的量比为 1:3, 1:5, 1:7, 1:9 和 1:12 的系列溶液上述溶液震荡 2 h 后于紫外 273 nm

进行光度测量, 参比溶液为 $n(\text{NFA}):n(\text{Zn}^{2+})=1:1$ 溶液.

4.2 沉淀聚合制备诺氟沙星- Zn^{2+} 分子印迹聚合物

称取一定量的模板分子与功能单体(表 2), 溶于含有 0.5 mL 0.1 mol/L 盐酸的乙腈中(5 mL), 置于冰箱中过夜, 使模板分子与功能单体充分进行预组织并均匀分散在溶剂中. 后将预聚合溶液转入三口烧瓶中, 加入 2 mL 乙二醇、6 mL EGDMA 及 50 mg AIBN, 将混合液超声 5 min 后通氮气 10 min, 排除氧气, 氮气氛围下密封并将其放入磁力搅拌器中先于 20 °C 400 r/min 条件下反应 4 h 后升高温度至 60 °C 400 r/min 搅拌 8 h. 反应完成后, 以 4000 r/min 离心分离 10 min, 移去上清液, 得到分子印迹聚合物(MIP 系列). 后处理过程, 将得到的聚合物在索氏提取中以洗脱液甲醇-乙酸(8:2, 体积比)的比例洗至无模板分子, 后将聚合物转移至 0.2 mmol/L 的 EDTA 溶液中浸泡 24 h, 用以除去聚合物内未完全反应的金属离子. 得到聚合物 60 °C 干燥备用. 非印迹聚合物(NIP 系列)的制备方法同上.

表 2 聚合物的合成配比

Table 2 Composition of the imprinted polymer

Polymer	Template (n)	Monomer (n)
MIP ₁	Norfloxacin-Zn (1:1)	MAA ^a (4)
MIP ₂	Norfloxacin-Zn (1:1)	4-VP ^b (6)
NIP ₁	—	MAA (4)
NIP ₂	—	4-VP (6)

^a Methacrylic acid, ^b 4-vinyl pyridine.

4.3 红外光谱

将诺氟沙星及印迹聚合物 MIP₁, MIP₂ 用 KBr 压片法制样, 在 TENSOR37 型傅里叶变换红外光谱仪上扫描各聚合物的红外谱图.

4.4 扫描电镜分析

将分子印迹聚合物 MIP₂ 及 NIP₂, 均匀黏贴在导电胶上, 镀金制样后, 利用 QUANTA-200 扫描电镜观察表面形貌.

4.5 聚合物的结合性能研究

4.5.1 等温吸附实验

制备浓度为 0.5~2.5 mmol/L 范围的 NFA- Zn^{2+} 含有 0.5 mL 0.1 mol/L 盐酸的乙腈溶液(50 mL), 室温分别取 MIP₁, MIP₂, NIP₁ 和 NIP₂ (5 mg) 进行等温吸附实验吸附时间为 24 h. 通过紫外测定溶液吸附前后的吸光度变化. 根据公式 $Q=(C_0-C_e)V/m$ 计算吸附量, 取 3 次平行测定结果. 式中: Q 为底物结合量($\mu\text{mol/g}$), C_0 为底物的初始浓度(mmol/L), C_e 为吸附后底物的平衡浓度(mmol/L), V 为溶液的体积(mL), m 为 MIP 的质量(g).

4.5.2 混合溶液中选择性识别实验

分别取 MIP₁, MIP₂, NIP₁ 和 NIP₂ (5 mg) 加入

$n(\text{NFA}) : n(\text{Zn}^{2+}) = 1 : 1$ 及 $n(\text{Ofloxacin}) : n(\text{Zn}^{2+}) = 1 : 1$ 的混合溶液(2.5 mmol/L, 50 mL), 再称取等量的 MIP₁ 和 MIP₂ 并将底物换做含有 NFA 和 Ofloxacin 的同浓度乙腈溶液, 进行等温吸附实验吸附时间为 24 h, 按上述方法计算吸附量。

References

- [1] Alexander, C.; Davidson, L.; Hayes, W. *Tetrahedron* **2003**, 59(12), 2025.
- [2] Alexander, C.; Andersson, H. S.; Andersson, L. I.; Ansell, R. J.; Kirsch, N.; Nicholls, I. A.; O'Mahony, J.; Whitcombe, M. J. *J. Mol. Recognit.* **2006**, 19(2), 106.
- [3] Masque, N.; Marce, R. M.; Borrull, F. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2001**, 20(9), 477.
- [4] Apodaca, D. C.; Pernites, R. B.; Ponnappati, R.; Del Mundo, F. R.; Advincula, R. C. *Macromolecules* **2011**, 44(17), 6669.
- [5] Chen, Y. X.; Gao, B. J.; Jiang, G. M.; Zhang, R. X. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69(14), 1705. (陈迎鑫, 高保娇, 姜桂明, 张瑞霞, 化学学报, **2011**, 69(14), 1705.)
- [6] Gupta, R.; Kumar, A. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 58(1), 182.
- [7] Li, D.; Gao, B. J.; Xu, W. M. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69(24), 3019. (李丁, 高保娇, 许文梅, 化学学报, **2011**, 69(24), 3019.)
- [8] Chen, L. X.; Xu, S. F.; Li, J. H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40(5), 2922.
- [9] Vasapollo, G.; Del Sole, R.; Mergola, L.; Lazzoi, M. R.; Scardino, A.; Scorrano, S.; Mele, G. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, 12(9), 5908.
- [10] Long, Y. Y.; Philip, J. Y. N.; Schillen, K.; Liu, F.; Ye, L. *J. Mol. Recognit.* **2011**, 24(4), 619.
- [11] Zhu, G. F.; Gao, Y. B.; Gao, X.; Fan, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69(8), 973. (朱桂芬, 高燕哺, 高霞, 樊静, 化学学报, **2011**, 69(8), 973.)
- [12] Mohajeri, S. A.; Karimi, G.; Aghamohammadian, J.; Khansari, M. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121(6), 3590.
- [13] Akperov, O. H.; Maharramov, A. M.; Akperov, E. O.; Kadimova, H. A. *Iran. Polym. J.* **2010**, 19(9), 717.
- [14] Bagheri, B.; Abdouss, M.; Aslzadeh, M. M.; Shoushtari, A. M. *Iran. Polym. J.* **2010**, 19(12), 911.
- [15] Wang, X. H.; Chen, L. R.; Xu, X. J.; Li, Y. Z. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 401(4), 1423.
- [16] Yang, W. H.; Yan, S. L.; Wei, C.; Wang, Q. Z. *Acta Polym. Sinica* **2010**, (10), 1163. (杨卫海, 严守雷, 卫晨, 王清章, 高分子学报, **2010**, (10), 1163.)
- [17] Azimi, O.; Salari, H.; Emami, Z.; Chamani, J. *Eur. Biophys. J. Biophys. Lett.* **2011**, 40, 38.
- [18] Bel'tyukova, S. V.; Malinka, E. V.; Liventsova, E. O. *J. Water Chem. Technol.* **2008**, 30(1), 38.
- [19] Conkle, J. L.; Lattao, C. V.; White, J. R.; Cook, R. L. *Anal. Lett.* **2009**, 42(18), 2937.
- [20] Khallow, K. I.; Al-Assaf, A. Y. R. *E-Journal of Chemistry* **2011**, 8(2), 576.
- [21] Refat, M. S.; Mohamed, G. G.; de Farias, R. F.; Powell, A. K.; El-Garib, M. S.; El-Korashy, S. A.; Hussien, M. A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 102(1), 225.
- [22] Gautam, L.; Scott, K. S.; Cole, M. D. *J. Anal. Toxicol.* **2005**, 29(5), 339.
- [23] Elghobashi, N.; Gonzalez, L.; Manz, J. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2003**, 217(12), 1577.
- [24] Zhang, M. S.; Huang, J. R.; Tang, L. P. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67(24), 2840. (张茂升, 黄佳蓉, 唐丽萍, 化学学报, **2009**, 67(24), 2840.)

(Lu, Y.)