

一种氯霉素印迹聚合物的制备及其性能研究

蒋彩云¹, 刘家勋², 吴 婷², 葛伟丽¹, 杨爱萍¹, 王 新¹, 吉志林¹, 王玉萍²

(1. 江苏经贸职业技术学院健康学院, 江苏省食品安全工程技术研发中心, 江苏 南京 210007)

(2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以 N-异丙基丙烯酰胺为功能单体, 氯霉素为模板分子, 采用热聚合法制备了氯霉素分子印迹聚合物 (MIPs)。通过 FE-SEM、FT-IR 等表征手段对其进行了表征, 并通过静态吸附实验考察温度、pH、初始浓度、平衡时间等因素对该聚合物吸附性能的影响。该聚合物在 25 ℃, pH=7 的条件下, 静态吸附 2 h 达到吸附平衡, 理论最大吸附量为 127.8 mg/g, 吸附机理主要为单分子层化学吸附过程, 并且对氯霉素类抗生素显示出良好的选择性。

[关键词] 分子印迹, 氯霉素, N-异丙基丙烯酰胺, 吸附机理

[中图分类号] O647 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2021)01-0043-07

Preparation and Properties of Chloramphenicol Imprinted Polymers

Jiang Caiyun¹, Liu Jiaxun², Wu Ting², Ge Weili¹, Yang Aiping¹, Wang Xin¹, Ji Zhilin¹, Wang Yuping²

(1. School of Health, Jiangsu Vocational Institute of Commerce; Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, Nanjing 210007, China)

(2. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Chloramphenicol imprinted polymers (MIPs) were prepared by thermal polymerization with chloramphenicol as template molecule and isopropyl acrylamide as functional monomer. Their physicochemical properties were characterized by FE-SEM and FT-IR. The effects of temperature, pH, initial concentration and equilibrium time on the adsorption performance were investigated by static adsorption experiments. The results showed that the adsorption equilibrium was reached at 25 ℃ after 2h and the pH of solution was 7. The theoretical maximum adsorption capacity was 127.8 mg/g. The adsorption mechanism was mainly single-molecular layer chemical adsorption process. The polymer provided good selective adsorption effect on chloramphenicol antibiotics.

Key words: molecular imprinting, chloramphenicol, N-isopropylacrylamide, adsorption mechanism

氯霉素类抗生素属抑菌性广谱抗生素, 广泛应用于各种传染性疾病的治疗^[1-2]。由于其对人体的毒性较大, 能够抑制骨髓造血功能, 引起包括白细胞减少、红细胞减少、血小板减少等在内的再生障碍性贫血, 因此为了防止残留氯霉素通过食物链进入人体, 该药已被禁用于动物性食品和水产品中^[3-5]。

目前, 对于氯霉素残留的检测方法主要采用液相色谱法^[6-9], 该方法准确度高, 但样品前处理过程较复杂, 而分子印迹技术^[10-14]是近几年发展起来的新兴技术, 其技术原理为模板分子与功能单体特异性相结合形成印迹空穴, 制备的印迹聚合物可用于选择性识别模板分子^[15-17], 并能够避免杂质物干扰。因而分子印迹技术可应用于生物样品中残留抗生素检测的前处理过程, 进一步提高抗生素的液相色谱检测效率。

本文以氯霉素为研究对象, 采用热聚合法, 以 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 为功能单体, 成功制备出一种对氯霉素类抗生素具有选择性吸附效果的印迹聚合物 (MIPs)。采用 FE-SEM、FT-IR、TG、BET 表征手段对其形貌、表面官能团、孔径及比表面积等方面进行表征。实验考察了温度、pH、初始浓度、平衡时间等因素对 MIPs 吸附量的影响, 并确定了等温吸附模型和吸附动力学方程。此外, 还探究了该印迹聚合物对氯霉素的选择性吸附效果。

收稿日期: 2019-07-07.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51578295)、江苏省自然科学基金项目 (BK20161479)、江苏经贸职业技术学院重大课题 (JSJM19002)。

通讯作者: 王玉萍, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纳米半导体光催化材料及其在环境中的应用。E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验试剂

N-异丙基丙烯酰胺(阿拉丁试剂有限公司,NIPAM);氯霉素(阿拉丁试剂有限公司,CAP),甲砒霉素(阿拉丁试剂有限公司,TAP),氟甲砒霉素(上海麦克林生化科技有限公司,FLR),氧氟沙星(阿拉丁试剂有限公司,OFL),四环素(阿拉丁试剂有限公司,CTY),乙二醇二甲基丙烯酸酯(阿拉丁试剂有限公司,EGDMA),偶氮二异丁腈(阿拉丁试剂有限公司,AIBN),四氢呋喃(国药集团化学试剂有限公司,THF),甲醇(国药集团化学试剂有限公司),乙酸(国药集团化学试剂有限公司),纯水(SAGA-10TY 纯水仪,南京易普易达科技发展有限公司).

1.2 实验仪器

SHZ-88A 型恒温水浴振荡器(太仓市仪器设备厂),DF-101SA-H 恒温水浴锅(南京晚晴化玻仪器有限公司),LG16-B 型离心机(北京雷勃尔离心机有限公司),TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司),Pyris 1 热重分析仪(美国 PERKIN-ELMER),HITACHI S4800 高分辨热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM 日本 JEOL 公司),Cary 5000 傅里叶变换红外光谱(美国 Agilent 公司),ASAP2020 比表面积测定仪(Micromeritics 公司)

1.3 MIPs 的制备

准确称取功能单体 N-异丙基丙烯酰胺 0.2 g 与模板分子氯霉素 0.1 g 于离心管中预聚合,使用移液枪吸取溶剂四氢呋喃(THF)670 μL 与上述离心管中,将所得溶液置于超声波清洗器中超声分散,直至模板分子与温敏单体完全溶解,并且溶液呈清澈透明状时取出,然后在上述分散液中加入交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯 500 μL ,使其易交联聚合,然后在上述混合溶液中加入引发剂偶氮二异丁腈 0.05 g,并置于超声波清洗器中超声溶解,最后将含有混合溶液的离心管用保鲜膜包裹,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中反应 2 h,即得到氯霉素印迹聚合物.按照上述方法,不加 CAP,制备非印迹聚合物(NIPs).

1.4 模板分子的去除

将上述所得产物研磨成粉末,采用体积比甲醇:乙酸=9:1 溶液作为脱附溶剂,将 MIPs 用过滤纸双层包裹放置于索式提取装置中,再将索式提取装置的烧瓶部分置于油浴锅中,油浴温度为 100 $^{\circ}\text{C}$,油浴脱附液若干小时,每隔固定时间更换脱附液,利用紫外可见分光光度计测定脱附液中 CAP 的浓度,直至回流出的脱附液在紫外可见分光光度计 275 nm 处检测不出氯霉素为止.同时,将 NIPs 亦用体积比甲醇:乙酸=9:1 溶液浸泡 4 h 以出去未反应单体.最后用纯水洗涤 NIPs 与脱附完全的 MIPs,除去有机溶剂并烘干留有备用.

1.5 材料表征

将制备得到的 MIPs 与 NIPs 采用高分辨率场发射电子扫描显微镜(FE-SEM)对其表面形貌进行表征,将粉末样品微量并均匀的平铺于具有导电胶的样品台上,然后对样品台各个表面进行喷金制样,工作电压为 15 kV,工作距离为 7.5 mm.利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对其化学结构进行表征,以溴化钾为背景,将溴化钾与样品按照一定比例(一般为 30~100:1)混合研磨压片制样,扫描范围 400~4 000 cm^{-1} .热重分析(TG)的测试条件为氮气氛围,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为 25~800 $^{\circ}\text{C}$.Brunauer-Emmett-Teller 比表面积测定(BET)测试条件为氮气氛围,活化温度为 25~250 $^{\circ}\text{C}$.

1.6 吸附实验

1.6.1 静态吸附实验

通过静态吸附实验,考察温度、溶液初始 pH 值、反应时间、CAP 初始浓度等参数对吸附性能的影响.

MIPs 与 NIPs 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下的等温吸附实验如下:准确称取 20 mg MIPs 与 NIPs 分别加入到体积均为 10 mL,浓度为 30 mg/L 到 900 mg/L 范围的 CAP 溶液中,置于恒温水浴振荡器中吸附 12 h 后,离心收集上清液,最后利用紫外可见分光光度计测定上清液中 CAP 的浓度,最大吸收波长在 275 nm 处.

MIPs 与 NIPs 的吸附动力学实验如下:准确称取 20 mg MIPs 与 NIPs 分别加入到体积为 10 mL,初始浓度为 30 mg/L 的 CAP 溶液中,然后分别在吸附 20 min、40 min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min 后,离心收集上清液,利用紫外可见分光光度计测定上清液中 CAP 的浓度. MIPs 与 NIPs 在时间 t 或平衡时的吸附量通过式(1)和(2)进行计算

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M}, \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}, \quad (2)$$

式中, Q_t (mg/g) 和 Q_e (mg/g) 分别是 CAP 的 t 时刻吸附容量和平衡吸附量, C_0 (mg/L) 和 C_t (mg/L) 分别是 CAP 的初始浓度和时间 t 时的浓度, V (L) 是溶液体积, M (mg) 是吸附剂的质量。

1.6.2 选择性吸附实验

为了考察 MIPs 和 NIPs 对 CAP 的特异识别性能, 选择 CAP 的结构性类似物甲砒霉素、氟甲砒霉素和结构非类似物氧氟沙星、四环素进行单组分选择性吸附试验。分别配制浓度为 30 mg/L 的 CAP 和以上 4 种抗生素的溶液, 向其中分别加入 20 mg MIPs 与 NIPs, 置于恒温水浴振荡器中反应 12 h, 离心收集上清液, 用紫外分光光度计分别在 275 nm、224 nm、225 nm、294 nm、357 nm 处分别测定上清液中 CAP、TAP、FLR、OFL、TCY 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM 谱图分析

MIPs 和 NIPs 的形貌表征如图 1 所示, 采用热聚合法制备出的 MIPs 和 NIPs 具有不同的形貌特征。NIPs 的形貌是由尺寸在 50~100 nm 之间的小颗粒堆积形成的块状, 并最终呈现出多层分布的镂空状; MIPs 亦是由尺寸在 50~100 nm 之间的小颗粒堆积而成的块状, 但不同的是, MIPs 最终呈现的形态是块状表面散落的分布着不规则的小颗粒。这可能是由于 MIPs 在制备过程由于交联剂的作用将模板分子与功能单体交联成结导致的, 而 NIPs 由于在制备过程中没有加入模板分子, 使其表面没有形成散落的颗粒。

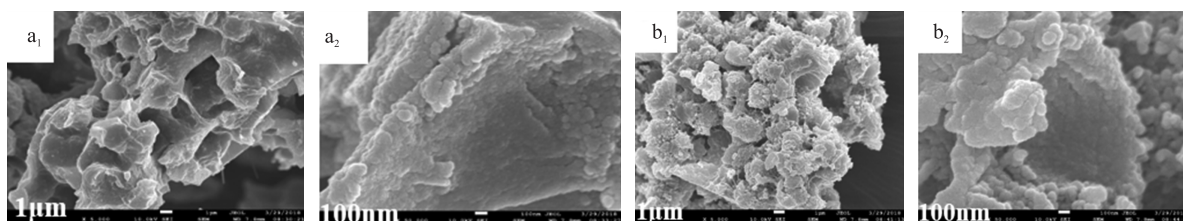


图1 NIPs(a_1 、 a_2)与MIPs(b_1 、 b_2)的FE-SEM表征

Fig. 1 FE-SEM images of NIPs(a_1 , a_2) and MIPs(b_1 , b_2)

2.2 FT-IR 谱图分析

本文借助于功能单体 NIPAM 分子与模板分子 CAP 的氢键相互作用, 从而使得合成的印迹聚合物具备氯霉素的空穴位点, 进而利于印迹聚合物在后续吸附实验中能够与 CAP 特异性结合。图 2 为 MIPs 和 NIPs 的 FT-IR 光谱分析结果, 如图所示, MIPs 和 NIPs 在 $1\ 645\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 560\text{ cm}^{-1}$ 、 792 cm^{-1} 处均具有较强的 NIPAM 酰胺 I 带和酰胺 II 带的特征吸收峰^[18-19]; 在 $1\ 155\text{ cm}^{-1}$ 、 960 cm^{-1} 处均存在醇类羟基弯曲振动和 C—O 的伸缩振动峰, 即为 EGDMA 的特征峰。所不同的是, MIPs 在 $2\ 974\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 728\text{ cm}^{-1}$ 处存在烷烃类 C—H 基团的收缩振动峰和酮类羰基基团的收缩振动峰, 且特征峰强度较 NIPs 明显增强。这可能是由于 MIPs 聚合物中氯霉素的存在而导致红外谱图中存在特征峰强度的差异^[20]。综上结果表明, 模板分子氯霉素在 MIPs 的制备过程中被成功聚合。

2.3 TG 谱图分析

MIPs 和 NIPs 的热重图谱分析结果如图 3 所示, 由图可知 MIPs 和 NIPs 均有两个重量损失阶段: (1) 室温~300 °C, MIPs 和 NIPs 材料中结晶水的损失; (2) 300 °C~500 °C, 骨架结构的分解。不同的是, NIPs 在 500 °C 时达到完全失重, 而 MIPs 在 800 °C 时仍然剩余 8.5% 的重量, 这是由于 MIPs 在制备过程中加入了氯霉素, 并且氯霉素与功能单体和交联剂形成了一种不易热分解的物质^[21]。由此表明, 加入模板分子制备而成的 MIPs 具有更高的热稳定性, 并且进一步证明模板分子被成功聚合。

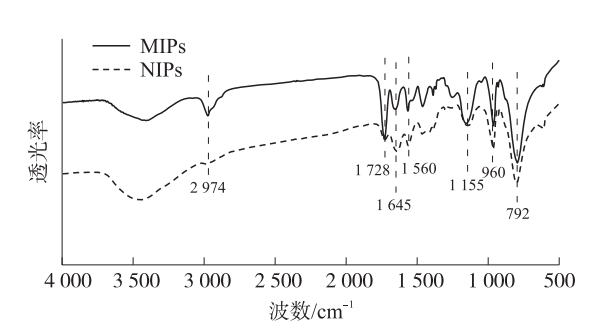


图 2 MIPs 与 NIPs 的 FT-IR 表征

Fig. 2 FT-IR spectra of MIPs and NIPs

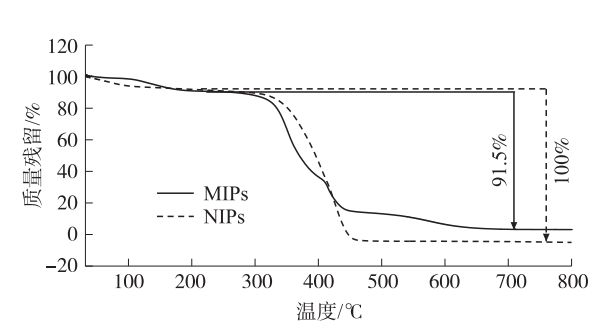


图 3 MIPs 与 NIPs 的 TG 表征

Fig. 3 TG curves of MIPs and NIPs

2.4 BET 谱图分析

MIPs 与 NIPs 的氮气吸附-脱附曲线以及孔径分布图如图 4 所示,从图 4 可以看出,MIPs 和 NIPs 的吸附-脱附等温线在 0~1.0 的相对压力范围内属于典型的 IV 型等温线,而曲线中的滞后环表明 MIPs 和 NIPs 存在介孔结构. MIPs 的吸附-脱附等温线在低压($P/P_0<0.8$)阶段,氮气在 MIPs 内表面主要以单层吸附的方式附着,随着 P/P_0 的逐渐升高,MIPs 的吸附量随之增大. 根据氮气吸附-脱附曲线的最大吸附量可以看出 MIPs 具有较好的吸附容量. 根据孔径分布曲线可以看出,MIPs 主要以介孔存在,并且孔径分布不均匀. MIPs 与 NIPs 的比表面积分别为 $105.7\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $32.13\text{ m}^2/\text{g}$,孔容分别为 $0.4025\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.1583\text{ cm}^3/\text{g}$. 实验结果表明,MIPs 的比表面积是 NIPs 的 3 倍,出现这一结果的原因可能是由于经过脱附后的 MIPs 聚合物,其内部结构形成了较 NIPs 内部结构中没的印迹空穴.

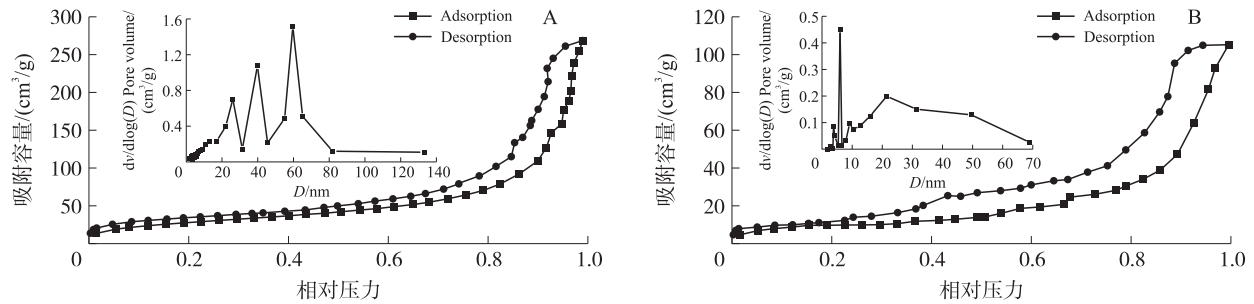


图 4 MIPs(A) 与 NIPs(B) 的吸附脱附等温曲线以及孔径分布图

Fig. 4 N_2 and sorption-desorption isotherms and pore size distributions of MIPs and Nips

表 1 MIPs 与 NIPs 的 BET 表征参数

Table 1 BET data of MIPs and NIPs

样品	比表面积/ (m^2/g)	孔容/ (cm^3/g)	平均孔径/nm
MIPs	105.70	0.402 5	16.56
NIPs	32.12	0.158 3	15.26

2.5 溶液初始 pH 对吸附影响

实验环境因素在材料吸附方面具有一定的影响. 本文首先考察了溶液初始 pH 的变化对 CAP 在 MIPs 与 NIPs 上吸附量的影响. 已报道的研究表明,氯霉素宜保存于 pH 条件为酸性或中性环境中,而在碱性环境中易水解失效. 因此,本文实验选取了溶液初始 $\text{pH}=2\sim8$ 之间的实验条件(初始浓度为 30 mg/L),考察 CAP 在 MIPs 与 NIPs 上的吸附量的变化. 由图 5 可以看出,随着溶液初始 pH 的增大,CAP 在 MIPs 和 NIPs 上的吸附量呈先减少后增大最后趋于平稳的趋势. 其中,当溶液初始 $\text{pH}=2$ 时,CAP 在 MIPs 上的吸附量为最大, Q_e 为 8.39 mg/g ,当溶液初始 $\text{pH}=4$ 时,CAP 在 MIPs 与 NIPs 上的吸附量均为最低, Q_e 分别为 7.09 mg/g 和 4.29 mg/g . 这是由于当溶液初始 $\text{pH}=4$ 时,MIPs 与 NIPs 材料表面正电荷较多,而 CAP 的 $\text{PKa}=9.61$,此时 CAP 溶液亦是正电荷偏多,由于同种电荷相互排斥作用,从而导致在溶液初始 $\text{pH}=4$ 时,CAP 在 MIPs 与 NIPs 上的吸附量均减少的原因. 由于在实际水体中 pH 为中性,所以在后续实验中,选择溶液 $\text{pH}=7$ 条件进行探究.

2.6 温度对吸附的影响

为考察温度因素对 CAP 在 MIPs 与 NIPs 上吸附的影响,实验研究了 MIPs 与 NIPs 在 25 ℃、30 ℃、35 ℃ 和 40 ℃ 条件下(初始浓度为 30 mg/L),MIPs 与 NIPs 对 CAP 的吸附量的变化. 由图 6 可知,随着温度的升高,MIPs 和 NIPs 对 CAP 的吸附量没有明显的变化. 这可能一方面是由于该制备方法采用的是热聚合法,制备的聚合物本身处于比较稳定状态,不易受环境温度干扰. 另一方面是由于聚合体系使用的溶剂为极性较强的四氢呋喃,导致制备出的聚合物为坚硬块状,使得 NIPAM 的温度响应性能没有完全表现出来.

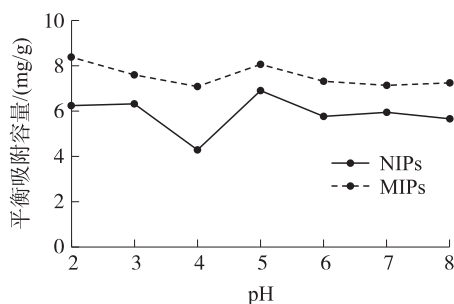


图 5 溶液初始 pH 对吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH on adsorption

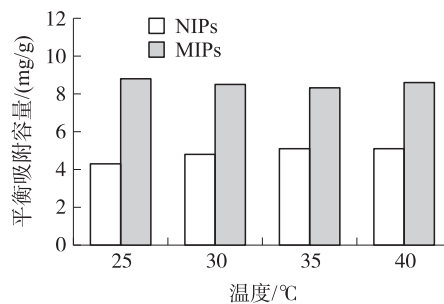


图 6 温度对 MIPs 与 NIPs 吸附的影响

Fig. 6 Effect of temperature on adsorption

2.7 吸附等温线

实验测定了 25 ℃ 下在 MIPs 和 NIPs 上的吸附等温线. 实验结果如图 7 所示. CAP 在 MIPs 与 NIPs 上的平衡吸附容量随着初始浓度的增加而增加. 实验测定 CAP 在 MIPs 上的理论最大吸附容量为 127.8 mg/g, 而在 NIPs 上的理论最大吸附容量为 112.9 mg/g.

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}. \quad (4)$$

Langmuir 方程(3)可以用来描述单层吸附,而 Freundlich 方程(4)可以用来描述多层吸附^[22-23]. 其中 Q_e 是平衡吸附容量(mg/g), C_e 是 CAP 的平衡浓度, Q_m 是最大吸附容量, K_L 是朗缪尔常数(mL/g), n 和 K_F 是弗氏常数. 图 7 为拟合曲线,表 2 列出了拟合参数 Q_m 、 K_L 、 K_F 、 n 和 R^2 (相关系数),发现 MIPs 与 NIPs 对于 Langmuir 方程来说, R^2 均大于 0.97,由此说明 Langmuir 方程能更好地拟合等温线数据,即 MIPs 与 NIPs 吸附过程为单分子层吸附.

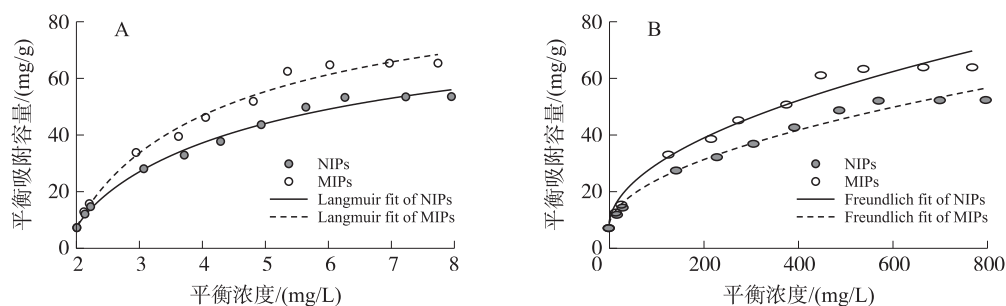


图 7 MIPs 与 NIPs 等温吸附模型

Fig. 7 Isothermal adsorption model of MIPs and NIPs

表 2 MIPs 与 NIPs 等温模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of isothermal adsorption

样品	朗缪尔模型			弗兰德里希模型		
	最大吸附容量 $Q_m/(mg/g)$	朗缪尔常数 $K_L/(L/mg)$	拟合相关系数 R^2	弗代常数 K_F	费氏常数 $1/n$	拟合相关系数 R^2
NIPs	112.9	0.565 3	0.983	2.182	0.518 2	0.973
MIPs	127.8	0.409 6	0.979	3.092	0.504 0	0.962

2.8 吸附动力学

由 MIPs 和 NIPs 的吸附动力学实验可知,CAP 的吸附容量随吸附时间的增加而增加,动力学吸附量在 2 h 达到吸附平衡(图 8). 利用准一级方程(5)和准二级方程(6)对反应动力学数据进行了分析^[24-25],确定了反应速率控制和传质机理. 模型参数拟合结果和 R^2 值见表 3,结果表明,两种动力学模型对于 MIPs 的吸附过程均具有较高的拟合相关系数($R^2>0.98$). 这是由于 MIPs 具备的立体空腔和结合位点上的特定分子识别作用,以及随机分布在表面上的官能团的共同吸附所致,即该吸附过程既有物理吸附,也有化学吸附. 然而,准二级动力学模型对于 NIPs 的动力学吸附过程有更高的拟合相关系数($R^2=0.997$),这表明化学相互作用在此吸附过程起主要作用. 由此进一步说明 MIPs 的功能单体与模板分子的印迹作用.

$$\log Q_e-Q_i=\log Q_e-K_1t,$$

(5)

$$\frac{t}{Q_i}=\frac{t}{Q_e}+\frac{1}{Q_e^2K_2},$$

(6)

式中, $K_1(\text{min}^{-1})$ 是准一级速率常数, $K_2(\text{g}/(\text{mg}/\text{min}))$ 是准二级速率常数.

表 3 MIPs 与 NIPs 吸附动力学拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetics

样品	准二级动力学模型			准一级动力学模型		
	平衡吸附容量 $Q_e/(\text{mg}/\text{g})$	准二级速率 常数 K_2	拟合相关 系数 R^2	平衡吸附容量 $Q_e/(\text{mg}/\text{g})$	准一级速率 常数 K_1	拟合相关 系数 R^2
NIPs	3.820	0.040 9	0.997	3.728	0.059 5	0.985
MIPs	4.256	0.298 6	0.999	4.218	0.189 0	0.998

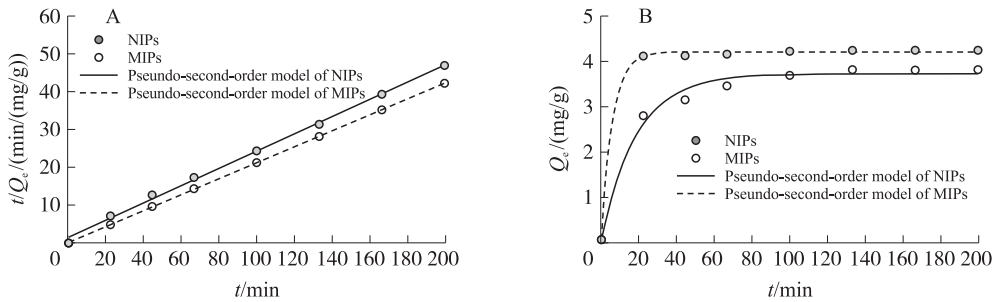


图 8 MIPs 与 NIPs 吸附动力学模型

Fig. 8 Adsorption kinetic model of MIPs and NIPs

2.9 MIPs 与 NIPs 对各个抗生素的吸附效果

选择性吸附效果是评价分子印迹聚合物材料性质优劣的重要指标. 本文选用了两种氯霉素同类别抗生素 FLR 和 TAP,以及另外两种氯霉素非同类别抗生素 OFL 和 CTY,评价 MIPs 和 NIPs 材料对各个抗生素的吸附效果. 由图 9 可知,MIPs 对 OFL 和 CTY 的吸附量分别为 2.149 和 2.152 mg/g,以及对 TAP、FLR、CAP 的吸附量分别为 4.203、6.702 和 7.722 mg/g. 结果表明,MIPs 对氯霉素类抗生素的吸附比起非同类别抗生素具有明显优势. 由于 OFL 和 CTY 在结构上与 CAP 的结构差异较大,而 FLR 和 TAP 分子结构与 CAP 结构相似,

并且 MIPs 在制备过程中形成了 CAP 印迹空穴位点,从而对氯霉素类抗生素具有明显的选择性吸附效果. 其吸附效果顺序为 CAP>FLR>TAP>TCY>OFL. 结果说明制备的 MIPs 对氯霉素具有选择性吸附性能.

3 结论

本文以氯霉素为模板分子,异丙基丙烯酰胺为功能单体,采用热聚合法,制备出了一种对氯霉素类抗生素具有较大的吸附量和较好选择性的印迹聚合物. 通过 FT-IR 和 TG 的结果表明,MIPs 的模板分子在制

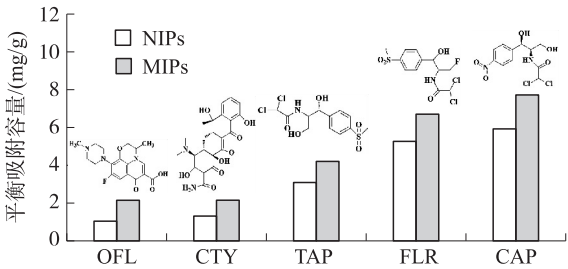


图 9 MIPs 与 NIPs 对各个抗生素的吸附效果

Fig. 9 Adsorption effects of MIPs and NIPs on antibiotic

备过程中被成功印迹。氮气吸附-脱附曲线结果显示, MIPs 为介孔吸附剂, 并具有一定的比表面积, 为吸附效果良好提供佐证。通过静态吸附实验结果显示, MIPs 在室温下, pH = 7 条件下, 吸附 2 h 达到吸附平衡, 理论最大吸附量为 127.8 mg/g, 并且该吸附过程更符合 Langmuir 单分子层等温吸附模型以及准二级动力学方程。选择性吸附实验结果表明 MIPs 对氯霉素类抗生素具有较好的选择性。

[参考文献]

- [1] 李秀萍, 尉新华, 孙艳. 浅谈氯霉素的危害及控制[J]. 中国动物免疫, 2003, 20(5): 18.
- [2] ZHU X, GAO L, TANG L, et al. Ultrathin PtNi nanozyme based self-powered photoelectrochemical aptasensor for ultrasensitive chloramphenicol detection[J]. Biosensors & bioelectronics, 2019, 146: 111756.
- [3] 胡项飞, 沈建忠. 氯霉素类抗生素的残留分析[J]. 中国兽药杂志, 2001, 35(5): 55-57.
- [4] 林中, 黄萍, 方光伟. 兽药中非法添加违禁药物的原因分析及监管对策[J]. 中国兽药残留, 2014, 48(5): 63-65.
- [5] MA X, LI H, QIAO S, et al. A simple and rapid sensing strategy based on structure-switching signaling aptamers for the sensitive detection of chloramphenicol[J]. Food chemistry, 2020, 302: 125359.
- [6] 占春瑞, 温志海, 卜延刚, 等. 鸡肉中多种喹诺酮类兽药残留量的高效液相色谱测定研究[J]. 食品科学, 2005, 26(10): 172-176.
- [7] CLIQUET P, COX E, HAASNOOT W, et al. Generation of group-specific antibodies against sulfonamides[J]. Journal of agriculture and food chemistry, 2003, 51(20): 5835-5842.
- [8] JEON M, KIM J, PAENG K J, et al. Biotin-avidin mediated competitive enzyme-linked immunosorbent assay to detect residues of tetracyclines in milk[J]. Microchemical journal, 2008, 88(1): 26-31.
- [9] LAMAR J, PETZ M. Development of a receptor-based microplate assay for the detection of beta-lactam antibiotics in different food matrices[J]. Analytica chimica acta, 2007, 586(1/2): 296-303.
- [10] MOSBACH K. Molecular imprinting[J]. Trends in biochemical sciences, 1994, 19(1): 9-14.
- [11] MOSBACH K, RAMSTOM O. The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology[J]. Nature biotechnology, 1996, 14(2): 163-170.
- [12] HIRAKYAMA K, SAKAI Y, KAMEOKA K, et al. Synthesis of polymer particles with specific lysozyme recognition sites by a molecular imprinting technique[J]. Journal of applied polymer science, 2001, 81(14): 3378-3387.
- [13] HAUPT K. Molecularly imprinted polymers: the next generation[J]. Analytical chemistry, 2003, 75(17): 376-383.
- [14] 姜忠义. 分子印迹技术在药物分离和分析中的应用[J]. 药物分析杂志, 2002, 22(5): 414-417.
- [15] CARO E, MARCE R, BORRULL F, et al. Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of compounds from environmental and biological samples[J]. Trends in analytical chemistry, 2006, 25(2): 143-154.
- [16] LI Y Q, LI X, LI Y, et al. Selective recognition of veterinary drugs residues by artificial antibodies designed using a computational approach[J]. Biomaterials, 2009, 30(18): 3205-3211.
- [17] SUN X L, HE X W, ZHANG Y K, et al. Determination of tetracyclines in food samples by molecularly imprinted monolithic column coupling with high performance liquid chromatography[J]. Talanta, 2009, 79(3): 926-934.
- [18] EKICI S. Intelligent poly(N-isopropylacrylamide)-carboxymethyl cellulose full interpenetrating polymeric networks for protein adsorption studies[J]. Journal of materials sciences, 2011, 46(9): 2843-2850.
- [19] WU L, GLEBE U, BÖKER A. Synthesis of hybrid silica nanoparticles densely grafted with thermo and pH dual-responsive brushes via surface-initiated ATRP[J]. Macromolecules, 2016, 49: 9586-9596.
- [20] 曹洪杨, 金明亚, 张魁芳, 等. 8-羟基喹啉印迹聚合物合成及吸附过程红外光谱分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(12): 26-30.
- [21] 李秀媛. 基于金属离子枢纽的分子印迹整体柱的制备及评价[D]. 天津: 天津医科大学, 2016.
- [22] FOWLER R H. A statistical derivation of langmuir's adsorption isotherm[J]. Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, 1935, 31(2): 260-264.
- [23] HOLFORD I. The comparative significance and utility of the freundlich and langmuir parameters for characterizing sorption and plant availability of phosphate in soils[J]. Australian journal of soil research, 1982, 20(3): 233-242.
- [24] DING D H, ZHAO Y X, YANG S J, et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue—Walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies[J]. Water research, 2013, 47: 2563-2571.
- [25] SHEN X T, YE L. Interfacial molecular imprinting in nanoparticle-stabilized emulsions[J]. Macromolecules, 2011, 44: 5631-5637.

[责任编辑: 顾晓天]