

# 悬浮聚合法制备罗丹明 B 磁性分子印迹微球及其性能

吴云霞<sup>a,b</sup> 黄 静<sup>a,b</sup> 尹争志<sup>b</sup> 曾延波<sup>b</sup> 张祖磊<sup>b</sup> 李 蕾<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>常州大学化学化工学院 常州 213016; <sup>b</sup>嘉兴学院生物与化学工程学院 嘉兴 314001)

**摘 要** 以罗丹明 B(RhB)为模板分子,采用悬浮聚合法制备了罗丹明 B 磁性印迹微球(M-MIPs),对其进行了结构表征,并与本体聚合的印迹材料进行了对比。结果表明,2种聚合物中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 均呈现良好的晶形。悬浮法制得的M-MIPs呈球形,粒径在50  $\mu\text{m}$ 左右,其饱和磁化强度(5.406 emu/g)比本体法制得的M-MIP(1.772 emu/g)更大,有利于快速磁性分离。悬浮法所得M-MIPs的吸附量是本体法所得M-MIPs吸附量的近1.8倍,且在吸附速率、选择性、重复使用性能等方面,均明显优于后者。2种材料均符合Langmuir吸附模型;悬浮法所得M-MIPs对RhB的吸附过程更符合二级动力学方程,而本体法所得M-MIPs较符合一级动力学方程。悬浮法制得的M-MIPs更适合于RhB的识别、富集与分析应用。

**关键词** 磁性分子印迹聚合物,磁性分离,悬浮聚合,本体聚合,罗丹明 B

中图分类号:O656

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)12-1481-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20594

磁性分离是根据物质的磁性差异,在磁场的作用下把磁性组分从非磁性组分中分离出来的一种技术<sup>[1]</sup>。将磁性分离与分子印迹技术(Molecular imprinting technique,简称MIT)相结合,制得的磁性分子印迹聚合物(Magnetic-Molecularly Imprinted Polymers, M-MIPs)具有优越的磁场响应和专一的识别性能,已成为一类较理想的分子印迹复合材料<sup>[2-4]</sup>。

悬浮聚合法制备MIPs比较简便、周期较短,所制得的MIPs具有形貌均一、比表面积大、吸附能力强、粒径可控和易功能化等优势<sup>[5]</sup>。Hu等<sup>[6]</sup>采用微波热引发悬浮聚合法制备M-MIPs,大大缩短了聚合时间,粒径分布均匀,磁性和热稳定性有较大的改善。Chen等<sup>[7]</sup>以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为磁性组分,通过悬浮聚合法制备了土大黄苷磁性分子印迹微球,其表面粗糙,粒径分布均匀。Wang等<sup>[8]</sup>采用悬浮聚合法制备了磁性分子印迹聚合物微球,粒径在40~200  $\mu\text{m}$ 范围内,微球表面多孔且粗糙,有利于模板分子的结合和释放。Luo等<sup>[9]</sup>同样采用悬浮聚合法制备的一种M-MIPs,其粒径均匀,热稳定性和磁性均得到很大改善,对废水中染料的结合性能较强。Xu等<sup>[10]</sup>用热引发悬浮聚合法,制备了对水溶液中磺胺类抗生素有高选择识别性的磁性印迹微球,具有很好的热响应、选择性和稳定性。

罗丹明 B(Rhodamine B, RhB)是一种氧杂蒽型碱性染料,具有鲜艳的桃红色和优良的荧光性能,在医药、环保、纺织、造纸、有色玻璃和化妆品等领域广泛应用<sup>[11]</sup>。RhB也曾用作食品添加剂,但RhB属于潜在的致癌、致突变物质<sup>[12]</sup>,因此,国内2008年便予以禁用。为保证食品安全对于含RhB食品的前处理和灵敏检测,具有很大的现实意义。目前制备罗丹明 B MIPs的方法大多是传统的本体聚合法<sup>[13]</sup>和沉淀聚合法<sup>[14]</sup>,而采用悬浮聚合法制备罗丹明 B 的磁性印迹聚合物迄今尚未见报道。本文采用悬浮聚合法制备了罗丹明 B 磁性分子印迹微球,并与传统的本体聚合法制备的M-MIPs作对比,将之用于对罗丹明 B 的分离富集。为国内食品安全检测提供了有效的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、PEG-6000(购于上海晶纯试剂有限公司)均为分析纯试剂,罗丹明 B

2012-12-10 收稿,2013-05-03 修回

浙江省科技计划项目(2011C22096,2011C37033),嘉兴市科技计划项目(2010AY1018,2011AY1027,2011AY1007)

通讯联系人:李蕾,教授;Tel/Fax:0573-83646280;E-mail:lei.li@mail.zjxu.edu.cn;研究方向:分子识别与分离分析技术

(RhB)、罗丹明 6G、Span80、氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸(购于国药集团化学试剂有限公司)均为分析纯试剂,丙烯酰胺(AAm)  $\geq 99.9\%$ 、偶氮二异丁腈(AIBN)化学纯,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)(购于上海百灵威有限公司)  $\geq 98\%$ ,磷酸缓冲溶液(PBS)  $0.1\text{ mmol/L}$ ; pH 值(6.0)由  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{NaHPO}_4$  配制而成。其它试剂均为分析纯,实验用超纯水由 MiLLi-Q 超纯水器(美国)制备。

Siemens D-5005 型转靶 X 射线衍射仪(德国 SIEMENS),  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418\text{ nm}$ ); NEXUS470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国热电尼高力公司),溴化钾压片制样; Lake Shore 7410 型振动样品磁强计(美国 Lake Shore Cryotronics 公司); STA-409PC 型热重分析仪(德国 Netzsch); UV-2550 型紫外可见分光光谱仪(日本岛津公司); Hitachi-4800 型扫描电子显微镜(日本电子)。

### 1.2 悬浮聚合法与本体聚合法制备罗丹明 B 磁性印迹聚合物

取  $10.00\text{ g}$  PEG-6000 溶于  $50.00\text{ mL}$   $60\text{ }^\circ\text{C}$  水中,然后取  $1.0\text{ g}$  制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒<sup>[15]</sup>加入到 PEG 水溶液中, $60\text{ }^\circ\text{C}$  下反应  $3\text{ h}$ ,将制得的悬浮液静置  $24\text{ h}$ ,弃除上清液,即得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体<sup>[16]</sup>。

悬浮聚合法操作如下:量取  $2.00\text{ mL}$  氯仿于烧杯中,加入  $0.1\text{ g}$  AIBN、 $2.83\text{ mL}$  EGDMA 和一滴 Span 80,搅拌均匀。然后加入  $10.00\text{ mL}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体,混合液搅拌和超声各  $5\text{ min}$ ,形成反相乳液。在三口烧瓶中加入  $80.00\text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}$  和  $2.00\text{ g}$  PEG,搅拌溶解。取  $0.48\text{ g}$  RhB 和  $0.43\text{ g}$  AAm 加入到  $50.00\text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}$  中,溶解之后预聚合  $30\text{ min}$ 。然后,将该混合液加入三口烧瓶中,接着加入反相乳液。 $\text{N}_2$  气氛下  $70\text{ }^\circ\text{C}$  聚合反应  $12\text{ h}$ 。反应结束后,将得到的 M-MIP 用甲醇和  $\text{H}_2\text{O}$  洗 3 次。最后,用配制好的 10% 的乙酸-甲醇溶液进行索氏提取洗脱模板分子,直至洗脱液用 UV-Vis 检测不出罗丹明 B 为止。用同样的方法制得罗丹明 B 磁性空白印迹聚合物(M-NMIP),只是不加入模板分子罗丹明 B。

本体聚合法:称取  $0.48\text{ g}$  RhB 和  $0.43\text{ g}$  AAm 加入含  $10\text{ mL}$  氯仿的圆底烧瓶中,超声  $5\text{ min}$ ,再加入  $2.83\text{ mL}$  EGDMA、 $0.1\text{ g}$  AIBN 和  $10\text{ mL}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体, $\text{N}_2$  气氛下  $70\text{ }^\circ\text{C}$  聚合反应  $24\text{ h}$ ,反应结束后,将块状固体聚合物粉碎研磨并过筛,洗脱方法同上。非印迹聚合物的合成步骤同上,只是不加印迹分子。

### 1.3 M-MIPs 吸附性能测定

称取  $20\text{ mg}$  罗丹明 B M-MIPs 加入锥形瓶中,然后加入  $5\text{ mL}$  不同浓度的罗丹明 B-甲醇标准溶液,室温振荡  $12\text{ h}$  后,用强磁铁分离底物和上清液,上清液用甲醇稀释至一定体积,通过 UV-Vis 测定残留底物的浓度,用差减法计算吸附量  $Q$ ,用同样方法测定 M-NMIPs 吸附量。

### 1.4 M-MIPs 选择吸附性能

选择与 RhB 结构相似的罗丹明 6G 作为目标分子,考察 M-MIPs 的选择性,在浓度均为  $10\text{ }\mu\text{mol/L}$  的甲醇溶液中进行静态吸附,测定了 M-MIPs 和 M-NMIPs 对 RhB、罗丹明 6G 的吸附量。

### 1.5 重复使用性

将吸附饱和的 M-MIPs 用甲醇超声洗脱,直至检测不到 RhB,之后用超纯水洗至中性,在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥。将此 M-MIPs 用  $20\text{ }\mu\text{mol/L}$  的 RhB 标准溶液连续进行 3 次印迹结合-洗脱实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的结构表征

2.1.1 扫描电子显微镜(SEM)观察 用 2 种聚合法所得 M-MIPs 的 SEM 照片如图 1 所示。悬浮聚合法制备的 M-MIPs(A,B),颗粒呈球形,粒径  $50\text{ }\mu\text{m}$  左右;表面不光滑,有利于分布大量的结合位点。这是因为在制备过程中使用了较多的分散剂,反应液体体系的浓度和粘度均较小,形成的聚合物相互碰撞的几率小,所以分散较好。本体聚合法制得的 M-MIPs(C,D)呈无规则的块状结构。这是在后期通过粉碎过筛的方法得到的,所以形状不规则。

2.1.2 X 射线衍射(XRD)表征 图 2 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PEG 磁流体、悬浮法和本体法制得 M-MIPs 的 XRD 图谱。其中, $2\theta$  为  $30.33^\circ$ 、 $35.73^\circ$ 、 $43.40^\circ$ 、 $53.96^\circ$ 、 $57.37^\circ$  和  $63.13^\circ$  处,分别归属于 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面,可见 2 种 M-MIPs 的衍射谱图中均出现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准衍射峰,表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗

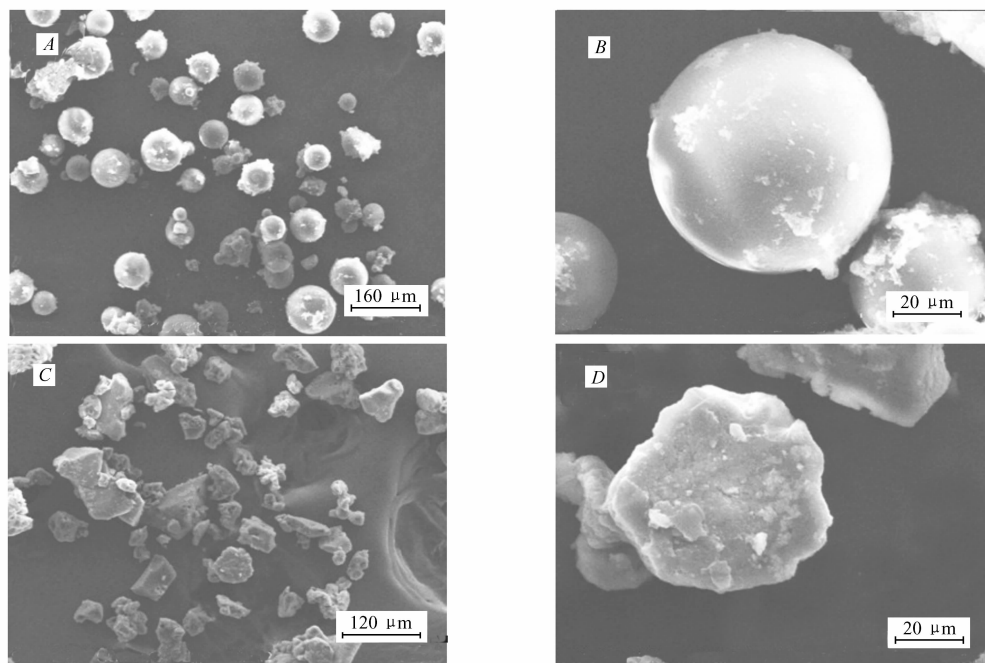


图 1 悬浮聚合法制得的 M-MIPs(A,B)和本体聚合法制得的 M-MIPs(C,D)的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of RhB-magnetic molecularly imprinted microsphere(M-MIPs) synthesized *via* suspension(A,B) and bulk(C,D) polymerizations

粒已掺杂到复合物中。但是,本体法制得的 M-MIPs 中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  峰很弱,说明它不利于保持  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  原有的晶型。

**2.1.3 傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征** 图 3 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、PEG、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PEG、MIPs 和 M-MIPs 的红外光谱图。从图 3 可见,在  $1100\text{ cm}^{-1}$  处为 PEG 的 C—O—C 特征峰。 $2800\text{ cm}^{-1}$  处是 C—H 伸缩振动峰。与纯 PEG 相比较, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PEG 在  $578\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征吸收峰,且在  $1633\text{ cm}^{-1}$  处出现了 Fe—O 配位键的特征峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒和 PEG 在  $1633\text{ cm}^{-1}$  均未出现吸收峰,表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子与 PEG 间不是简单的混合,而是存在化学键合作用。可以看出,MIPs 和 M-MIPs 有类似的红外光谱图,但 M-MIPs 谱线中在  $571\text{ cm}^{-1}$  处多了 1 个峰。以上结果说明磁性颗粒与印迹材料之间存在化学键合。

**2.1.4 磁性(VSM)表征** 图 4 为几种材料的常温磁滞回旋(VSM)曲线。可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒饱和磁化强度( $M_s$ )为  $92.5\text{ emu/g}$ ,被 PEG 包覆之后  $M_s$  降为  $69.3\text{ emu/g}$ ;悬浮法制得的 M-MIP 的饱和磁化强度( $5.406\text{ emu/g}$ )比本体法制得的 M-MIP( $1.772\text{ emu/g}$ )大得多,更有利于快速磁性分离。此外所有的磁化曲线均为过原点的单一曲线,说明当外加磁场为 0 时,样品几乎没有剩磁,具有良好的超顺磁性,且悬浮法的 M-MIP 在外加磁场下具有比本体 M-MIP 更强的磁响应。

## 2.2 吸附性能

**2.2.1 溶液 pH 值对吸附量的影响** 图 5 为产物的吸附容量与溶液酸度之间的关系曲线。由图 5 可知,pH 值对 2 种 M-MIPs 吸附量的影响趋势大致相同:当 pH 值约为 6.0 时,吸附量达到最大;然后吸附

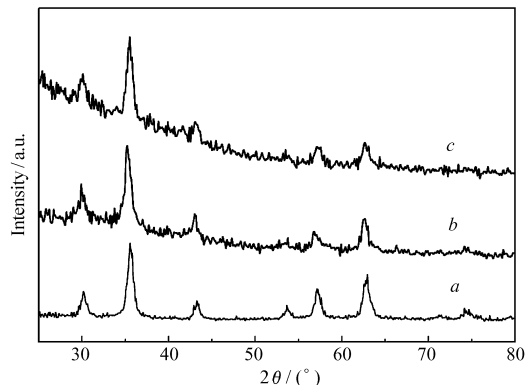


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PEG(a)、悬浮聚合所得磁性印迹颗粒(b)和本体聚合所得磁性印迹颗粒(c)的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PEG(a) and M-MIPs prepared from suspension(b) and bulk(c) polymerizations

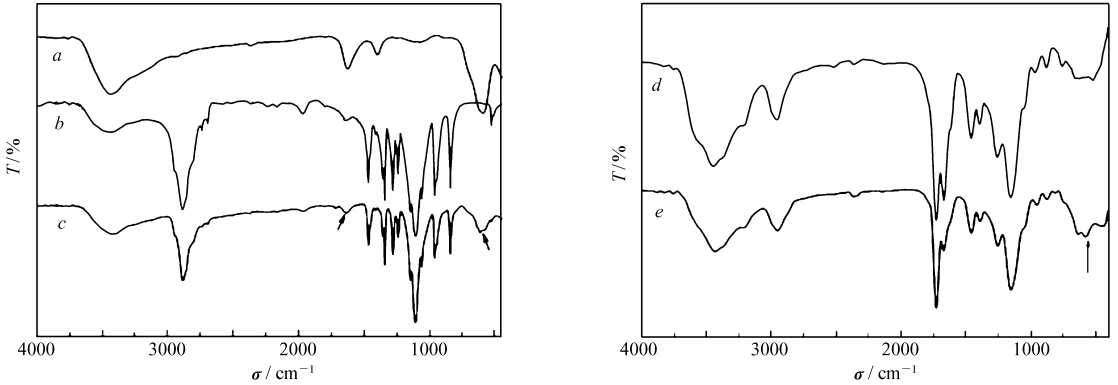


图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒(a)、PEG(b)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PEG(c)、印迹颗粒(d)与加磁流体后的磁性印迹颗粒(e)的红外光谱图  
Fig. 3 Infrared spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a), PEG(b),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PEG(c), MIPs(d) and M-MIPs(e)

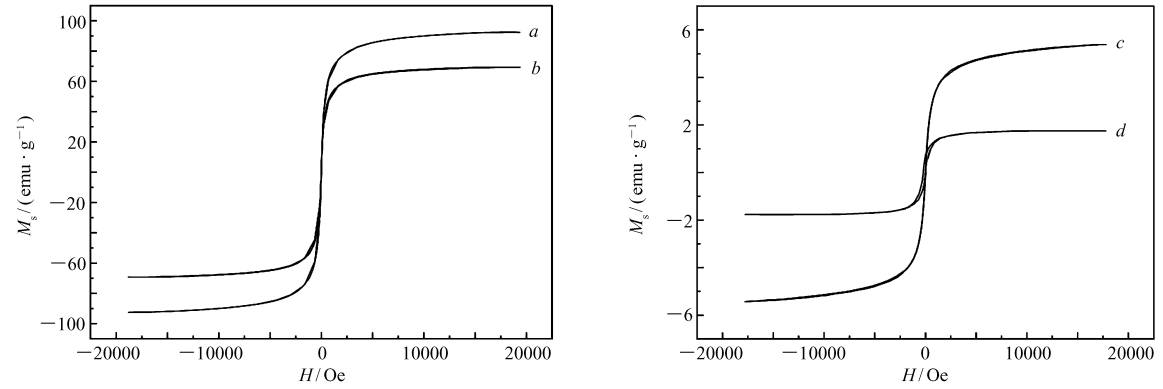


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒(a)、PEG 修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒(b)、悬浮聚合所得的磁性印迹颗粒(c)和本体聚合所得的磁性印迹颗粒(d)的 VSM 曲线  
Fig. 4 VSM magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a), PEG- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b), RhB M-MIPs prepared from suspension(c) and bulk(d) polymerizations

量随 pH 值的增大而下降。其原因可能是 RhB 与 M-MIPs 之间的主要结合力是氢键,当环境处于近中性的时候, $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  对目标分子和结合位点的影响较小。

2.2.2 吸附动力学 图 6 为时间对 2 种印迹微球吸附性能的影响。可见悬浮法所得 M-MIPs 对 RhB 的吸附量明显大于本体法所得 M-MIPs,且达到吸附平衡的时间(约为 30 min)远小于本体法制得的 M-MIPs 达到吸附平衡的时间(70 min),这可能是由于悬浮法得到的 M-MIPs 是球形,比表面积大,印迹孔穴多且均匀,目标分子传输到印迹空穴的时间较短,因而吸附较快;而本体法所得 M-MIPs 呈不规则块状,而且经过粉碎、研磨、过筛,破坏了印迹空穴,留下的有效识别点减少且分布不匀,造成吸附较慢。

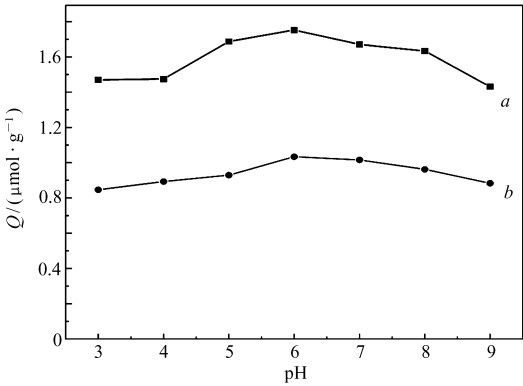


图 5 pH 值对悬浮法制备的 M-MIP(a)和本体法制备的 M-MIP(b)吸附性能的影响  
Fig. 5 The influence of pH value on the adsorption capacity of RhB M-MIPs prepared from suspension(a) and bulk(b) polymerizations

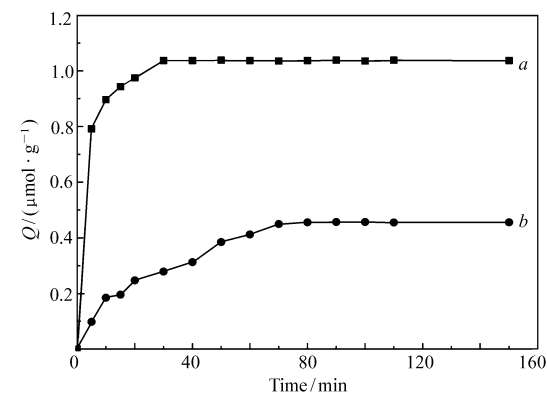


图 6 时间对 2 种磁性印迹微球吸附性能的影响  
Fig. 6 The influence of time on adsorption capacity of RhB M-MIPs prepared from suspension (a) and bulk (b) polymerizations

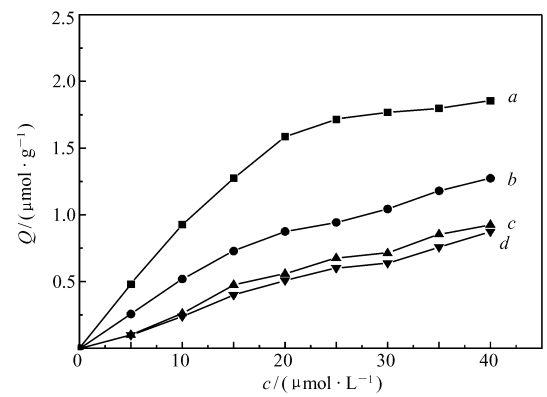


图 7 产物对 RhB 的吸附等温线  
Fig. 7 Adsorption isothermal curves of RhB of M-MIPs (a,b) and M-NMIPs (c,d) by suspension (a,c) and bulk (b,d) polymerizations

2.2.3 吸附等温线 图 7 为悬浮法和本体法制备的 M-MIPs、M-NMIPs 分别对罗丹明 B 的吸附等温线。可见,悬浮法制得的 M-MIPs 吸附量明显大于本体法制得的 M-MIPs,而 2 种磁性非印迹聚合物 (M-NMIPs) 的吸附能力相差不大,是由于材料与模板分子间的吸附主要是通过非特异性吸附,因而吸附无选择性且吸附能力较弱。

Langmuir 吸附模型所描述的是表面上吸附分子间无相互作用的单分子层吸附假设,Freundlich 模型则是基于不同类物质表面吸附时的经验式,其线性表示分别为:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Kc_e Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max}} \tag{1}$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln c_e \tag{2}$$

式中, $Q_{\max}$  和  $Q_e$  分别为 M-MIPs 对罗丹明 B 的最大吸附量和理论平衡吸附量 ( $\mu\text{mol/g}$ ), $c_e$  为溶液中模板的平衡浓度 ( $\mu\text{mol/L}$ ), $K$  为 Langmuir 吸附常数 ( $\text{L}/\mu\text{mol}$ ), $K_f$  和  $n$  为 Frundlich 吸附常数,分别表征吸附能力和吸附强度。由  $Q_e$  对  $c_e$  作图得 Langmuir 拟合方程 (见表 1),由  $\ln Q_e$  对  $\ln c_e$  作图得 Freundlich 拟合方程 (表 1)。可见 2 种材料均较适合 Langmuir 吸附模型,由直线方程的截距求得悬浮法和本体法制得的 M-MIPs 的最大吸附量分别为 3.27 和 2.82  $\mu\text{mol/g}$ ,说明在饱和和吸附前均是以均质单层分子吸附为主。

表 1 2 种方法制备的 M-MIPs 的 Langmuir 和 Freundlich 拟合参数

Table 1 RhB binding parameter values for M-MIPs obtained from suspension and bulk polymerizations					
	M-MIP obtained by	Fitted equation	$K$	$n$	$R$
Langmuir	Suspension polymerization	$1/Q_e = 0.3058 + 5.3177/c_e$	0.057 5		0.993 6
	Bulk polymerization	$1/Q_e = 0.3540 + 13.688/c_e$	0.025 9		0.996 0
Freundlich	Suspension polymerization	$\ln Q_e = -1.1738 + 0.5599\ln c_e$	0.309 2	1.786 0	0.956 6
	Bulk polymerization	$\ln Q_e = -2.1916 + 0.7022\ln c_e$	0.111 7	1.424 1	0.985 3

2.2.4 温度对吸附性能的影响 将不同温度下的吸附等温线进行 Langmuir 方程拟合,所得到的 M-MIPs 对 RhB 的最大吸附容量列于表 2。可见 M-MIPs 对 RhB 的吸附性能受到温度的影响。当温度从 10  $^{\circ}\text{C}$  增加至 25  $^{\circ}\text{C}$  时,2 种 M-MIPs 对 RhB 的吸附量均有所增大,这是由于温度升高增加了吸附剂与吸附质间的碰撞几率,加快了吸附反应。但是,温度对底物最终的吸附容量的影响并不很大,尤其是悬浮法所得 M-MIP,所以最佳吸附温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 2 种磁性印迹颗粒在不同温度下的 Langmuir 等温吸附参数

Table 2 The Langmuiris othermal adsorption parameters under different temperature

M-MIPs obtained by	Temperature/℃	$Q_m/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	$R$
Suspension polymerization	10	2.564	0.992 1
	25	3.269	0.993 6
	40	2.890	0.994 8
Bulk polymerization	10	2.531	0.947 5
	25	2.825	0.996 0
	40	1.658	0.974 4

2.2.5 M-MIPs 的吸附选择性 将不同磁印迹材料在一定浓度的某种溶液中进行不同的吸附实验,其吸附量  $Q$  可由式(3)计算:

$$Q = (c_0 - c) \times V/m$$
 (3)

式中, $Q$  为静态平衡或某个时间点的吸附量 ( $\mu\text{mol/g}$ ), $c_0$  为底物的初始浓度 ( $\mu\text{mol/L}$ ), $c$  为吸附平衡时或某个时间点上清液的浓度 ( $\mu\text{mol/L}$ ), $V$  为底物溶液的体积 (L), $m$  为磁印迹材料的加入量 (g)。

材料的特异性吸附性能通常用静态分配系数  $K_d$ 、分离因子  $\alpha$ ,或分离因子比  $\beta$  来表征:

$$K_d = (c_0 - c_e) V/c_e \times m = Q/c_e \quad \alpha = K_{d1}/K_{d2} \quad \beta = \alpha_{\text{M-MIP}} = \alpha_{\text{M-NMIP}}$$
 (4)

式中, $c_e$  为吸附平衡时溶液中底物的浓度, $K_{d1}$  和  $K_{d2}$  表示不同底物的静态分配系数, $K_d$  越大表明对底物的吸附能力越强, $\alpha$  为 M-MIPs 对模板的选择性, $\alpha$  越大表明 M-MIP 的识别性能越强, $\beta$  表征 M-MIP 的选择性是否由分子印迹造成,即指分子印迹的效果。

表 3 列出了悬浮法和本体法制备的 M-MIPs 对不同底物罗丹明 B (RhB) 和罗丹明 6G (Rh6G) 选择性吸附的相关参数。

表 3 聚合物颗粒对不同底物的选择识别性能

Table 3 Selective recognition performance of the polymers for different substrates

M-MIPs obtained by	Substrates	$Q/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$		$K_d/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$		$\alpha$		$\beta$
		M-MIPs	M-NMIPs	M-MIPs	M-NMIPs	M-MIPs	M-NMIPs	
Suspension polymerization	RhB	0.927	0.260	0.147 4	0.029 1			
	Rh6G	0.675	0.237	0.092 5	0.026 2	1.592	1.110	1.434
Bulk polymerization	RhB	0.519	0.236	0.065 4	0.026 1			
	Rh6G	0.432	0.232	0.052 2	0.025 5	1.254	1.023	1.226

可见悬浮法所得 M-MIPs 对罗丹明 6G 的分离因子是 1.592,大于本体法所得 M-MIPs 的 1.254,说明 M-MIPs 对 RhB 的吸附性强于罗丹明 6G,且悬浮法所得 M-MIPs 选择识别性更好。

2.2.6 重复使用性 将吸附后的磁印迹材料用甲醇超声洗脱底物,干燥后再使用,重复 3 次后,并未发现溶解现象,可见材料的稳定性较好。表 4 列出了悬浮法与本体法制备的 M-MIPs 的重复使用吸附量,可见悬浮法和本体法制得的 M-MIPs 使用 3 次后,对 RhB 的吸附量可分别达到最初吸附量的 96.6% 和 89.3%。

表 4 2 种材料的重复使用吸附量

Table 4 The repeat adsorption capacity of the two M-MIPs

M-MIPs obtained by	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$\frac{Q_3}{Q_1} \times 100/\%$
Suspension polymerization	1.583	1.540	1.532	96.6
Bulk polymerization	0.876	0.792	0.782	89.3

3 结 论

制备了 PEG 基磁流体,采用悬浮聚合法制备了对 RhB 具有选择识别性的 M-MIPs,并与传统的由本体聚合法得到的 M-MIPs 进行了对比研究。结果表明:1)2 种材料的平衡吸附容量均随溶液 pH 值和体

系温度的改变而变化,但变化幅度不大。2) 悬浮法所得 M-MIPs 吸附速率较快,达到平衡状态时间短(约为 30 min),且磁性(5.406 emu/g)明显大于本体法所得 M-MIPs。3) 经过 3 次重复使用后,悬浮法和本体法所得 M-MIPs 对 RhB 的吸附量分别可达最初吸附量的 96.6% 和 89.3%。4) 2 种 M-MIPs 对 RhB 均具有特异性吸附能力,悬浮法所得 M-MIPs 的分离因子(1.592)大于本体法所得 M-MIPs(1.254)。总之,悬浮法制得的 M-MIPs 对 RhB 的印迹识别、分离富集效果更好。期望与固相萃取或高效液相色谱联用发挥其前处理的效果。

## 参 考 文 献

- [1] ZHANG Zhaohui, ZHANG Huabin, LUO Lijuan, *et al.* Preparation and Application of the Multi-walled Carbon Nanotubes Surface Benzoyl Peroxide Imprinted Composite Solid-Phase Extraction Materials[J]. *Acta Chim Sin*, 2009, **67**(24): 2883-2889 (in Chinese).  
张朝晖, 张华斌, 罗丽娟, 等. 多壁碳纳米管表面过氧化苯甲酰印迹复合材料的制备及固相萃取应用[J]. *化学学报*, 2009, **67**(24): 2883-2889.
- [2] Lee M H, Thomas J L, Ho M H, *et al.* Synthesis of Magnetic Molecularly Imprinted Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Nanoparticles and Their Uses in the Extraction and Sensing of Target Molecules in Urine[J]. *Mater Interfaces*, 2010, **2**(6): 1729-1736.
- [3] Lu F G, Li H J, SUN M, *et al.* Flow Injection Chemiluminescence Sensor Based on Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Nanoparticles for Determination of Sulfadiazine[J]. *Anal Chim Acta*, 2012, **718**: 84-91.
- [4] Griffete N, Li H, Lamouri A, *et al.* Magnetic Nanocrystals Coated by Molecularly Imprinted Polymers for the Recognition of Bisphenol A[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 1807-1811.
- [5] He C Y, Long Y Y, Pan J L, *et al.* Application of Molecularly Imprinted Polymers to Solid Phase Extraction of Analytes from Real Samples[J]. *J Biochem Biophys Methods*, 2007, **70**: 133-150.
- [6] Hu Y L, Li Y W, Liu R J, *et al.* Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Beads Prepared by Microwave Heating for Selective Enrichment of  $\beta$ -Agonists in Pork and Pig Liver Samples[J]. *Talanta*, 2011, **84**(2): 462-470.
- [7] Chen F F, Xie X Y, Shi Y P. Magnetic Molecularly Imprinted Polymer for the Detection of Rhaponticin in Chinese Patent Medicines[J]. *J Chromatogr A*, 2012, (1252): 8-14.
- [8] Wang X H, Fang Q X, Chen L, *et al.* Preparation of a Magnetic Molecularly Imprinted Polymer with Pseudo Template for Rapid Simultaneous Determination of Cyromazine and Melamine in Bio-Matrix Samples[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, (404): 1555-1564.
- [9] Luo X B, Zhan Y C, Huang Y N, *et al.* Removal of Water-soluble Acid Dyes from Water Environment Using a Novel Magnetic Molecularly Imprinted Polymer[J]. *J Hazard Mater*, 2011, **187**: 274-282.
- [10] Xu L C, Pan J M, Li X X, *et al.* Preparation of Thermal-Responsive Magnetic Molecularly Imprinted Polymers for Selective Removal of Antibiotics from Aqueous Solution[J]. *J Hazard Mater*, 2012, (233/234): 48-56.
- [11] Baggiani C, Anfossi L, Baravalle P, *et al.* Determination of Banned Sudan Dyes in Food Samples by Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography[J]. *J Sep Sci*, 2009, **32**: 3292-3300.
- [12] HU Xia, XIAO Guang, PAN Wei, *et al.* Simultaneous Determination of 7 Rhodamine Dyes in Hot Chili Products by High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. *Chinese J Chromatogr*, 2010, **28**(6): 590-595 (in Chinese).  
胡侠, 肖光, 潘伟, 等. 高效液相色谱串联质谱法同时测定辣椒粉及辣椒油中的 7 种罗丹明染料[J]. *色谱*, 2010, **28**(6): 590-595.
- [13] WANG Sui, WANG Yongzhen, GONG Guoquan, *et al.* Studies on the Molecular Recognition and Binding Characteristics in Rhodamine B Molecularly Imprinted Polymer[J]. *J Lanzhou Univ*, 2003, **39**(2): 57-60 (in Chinese).  
王邃, 王永珍, 龚国权, 等. 罗丹明 B 分子印迹聚合物的分子识别与结合特性的研究[J]. *兰州大学学报*, 2003, **39**(2): 57-60.
- [14] LEI Xiulan, YI Xiang, YUAN Yang, *et al.* Preparation of Rhodamine B Molecularly Imprinted Polymer Microspheres and Its Application in Solid Phase Extraction[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(5): 531-536 (in Chinese).  
雷秀兰, 易翔, 袁洋, 等. 罗丹明 B 分子印迹聚合物微球的合成及其在固相萃取中的应用[J]. *应用化学*, 2011, **28**(5): 531-536.
- [15] Abareshi M, Goharshadi E K, Zebarjad S M, *et al.* Fabrication, Characterization and Measurement of Thermal Conductivity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanofluids[J]. *J Magn Magn Mater*, 2010, **322**(24): 3895-3901.
- [16] JIANG Bo, GUAN Yueping, WANG Jing, *et al.* Synthesis and Characterization of PEG-modified Polymer Magnetic

Microspheres[J]. *Chinese J Process Eng*, 2001, 1(4): 382-386 (in Chinese).

姜波, 官月平, 王靖, 等. 聚乙二醇修饰的高分子磁性微球的合成及表征[J]. *过程工程学报*, 2001, 1(4): 382-386.

## Properties of Rhodamine B' Magnetic Molecularly Imprinted Polymers Prepared from the Suspension Polymerization Method

WU Yunxia<sup>a,b</sup>, HUANG Jing<sup>a,b</sup>, YIN Zhengzhi<sup>b</sup>, ZENG Yanbo<sup>b</sup>, ZHANG Zulei<sup>b</sup>, LI Lei<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China;

<sup>b</sup> College of Biology and Chemical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

**Abstract** We used a suspension polymerization method to prepare magnetic molecularly imprinted polymers by using Rhodamine B as the template molecule. The obtained materials were characterized, and their properties were compared with those obtained from bulk polymerization. The results reveal that, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles of the two kinds of polymers show good crystal morphologies. The shape of M-MIPs prepared by suspension polymerization are regular with the microspheres size about 50 μm. Saturation magnetization of the M-MIPs (suspension polymerization) is 5.406 emu/g, which is larger than that obtained from bulk polymerization (1.772 emu/g). In addition, the former is in favour of the fast magnetic separation than the latter. Compared with bulk polymerization, the adsorption of M-MIPs (suspension polymerization) is 1.8 times higher. In terms of adsorption's capacity, selectivity and reusability, the results of M-MIPs (suspension polymerization) are superior to those of bulk polymerization. Two kinds of adsorbents follow the Langmuir adsorption model. The processes of suspension polymerization and bulk polymerization can be fitted to the second-order and first-order kinetics adsorption, respectively. Through comparative studies, the M-MIPs of suspension polymerization possess high selective adsorption properties to Rhodamine B molecules, which can be used in enrichment and analysis application.

**Keywords** magnetic molecularly imprinted polymers, magnetic separation, suspension polymerization, bulk polymerization, Rhodamine B