

石英砂修饰-蛇床子素表面分子印迹材料的制备

田茂军, 雷以柱, 李 煜, 范志芳, 王毅红

六盘水师范学院化学与材料学院, 贵州 六盘水 553004

摘要:目的 制备石英砂修饰-蛇床子素表面分子印迹材料, 用扫描电镜和红外光谱表征, 并对分子印迹材料进行吸附性能考察。方法 采用 *N*-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷 (KH-602) 修饰的石英砂作为载体, 蛇床子素 (OST) 为模板分子, 甲基丙烯酸 (MAA) 为单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA) 为交联剂, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 甲醇为溶剂制备蛇床子素表面分子印迹材料 (MIP), 采用扫描电镜观察了分子印迹材料表面, 用红外光谱对分子印迹材料的化学结构进行表征。结果 动态吸附表明分子印迹材料对蛇床子素随时间增加吸附量逐渐达到饱和, 静态吸附研究分子印迹材料对蛇床子素的最大吸附量 (16.71 mg/g), 选择性吸附结果表明, 分子印迹材料对蛇床子素具有特异的结合性能与分子识别特性。结论 分子印迹材料对蛇床子素具有特异的识别选择性、优良的结合亲和性及洗脱性, 蛇床子素分子印迹材料对蛇床子素的吸附能力明显强于花椒毒素和欧前胡素。

关键词: 石英砂; 修饰; 表面分子印迹材料; 蛇床子; 表征; 吸附性能

中图分类号: R283.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)14-3324-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.14.009

Preparation of molecularly imprinted osthole on surface-modified quartz sand

TIAN Mao-jun, LEI Yi-zhu, LI Yu, FAN Zhi-fang, WANG Yi-hong

School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal College, Liupanshui 553004, China

Abstract: Objective The molecularly imprinted osthole on surface-modified quartz sand was prepared and characterized by SEM and FT-IR. The adsorption properties of molecularly imprinted materials were investigated. **Methods** The morphology of MIP was prepared using *N*-(β -aminoethyl)- γ -aminopropylmethylbimethoxy silane (KH-602) modified quartz sand as supporter, osthole as template, methacrylic acid (MAA) as functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinker, axodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator, and methanol as porogen, observed by SEM, and the chemical structure of MIP was characterized by FT-IR. **Results** The dynamic adsorption experiment showed that the adsorption capacity of molecularly imprinted materials to osthole gradually reached saturation with the increase of time. The maximum adsorption capacity of molecularly imprinted materials for osthole was studied by static adsorption experiment. The selective adsorption experiment was adopted to study the binding properties and molecule recognition characters of molecularly imprinted materials for osthole. **Conclusion** The experimental results showed that MIP had specific recognition selectivity, excellent binding affinity and elution property for ractopamine. The MIP on the adsorption ability of osthole was significantly better than xanthotoxin and imperatorin.

Key words: quartz sand; modify; surface molecular imprinted polymer; osthole; characterization; adsorption properties

蛇床子为伞形科蛇床属植物蛇床 *Cnidium monnieri* (L.) Cuss 的干燥成熟果实, 内用具有温肾壮阳, 外用具有燥湿祛风、杀虫止痒等作用; 用于治疗阳痿、宫冷、寒痹腰痛, 外治滴虫性阴道炎, 手、足癣感染等。蛇床子中主要药理活性成分是香豆素类化合物, 其中蛇床子素 (osthole, Ost) 是其

主要成分, 含量约占总豆香素的 60%^[1]。Ost 也广泛存在于其他伞形科植物当归、白芷、补骨脂、羌活、独活等中^[2]。现代药理实验证明, Ost 具增强肾阳虚小鼠的免疫功能^[3]、抗氧化^[4]、抗诱变、抗肿瘤、抗心律失常等作用^[5-6], 以及抗血栓、抗凝血^[7]、神经保护等作用^[8]。

收稿日期: 2019-04-01

基金项目: 贵州省科技厅科学技术基金项目 (黔科合 LH 字[20157629]号); 六盘水市科技局科技创新平台: 六盘水高性能纤维与先进多孔材料重点实验室 (52020-2017-02-02); 六盘水师范学院校级③基金项目; 六盘水师范学院重点学科-化学 (LPSSYZDXK201602)

作者简介: 田茂军 (1973—), 男, 硕士研究生, 贵州赫章人, 副教授, 主要从事有机化学教学与科研工作。E-mail: 664112165@qq.com

分子印迹聚合物(MIPs)是通过分子印迹技术合成的对特定目标分子(模板分子)及其结构类似物具有特异性识别和选择性吸附的聚合物,其内部分布有印迹空穴,这些印迹空穴与模板分子在大小、空间结构、结合位点等方面相匹配,因而MIPs具有亲和性好、选择性高、稳定性好等优点^[9-12]。目前MIPs已被广泛应用于高效液相色谱分离、毛细管电泳色谱、固相萃取、传感器及膜分离等^[13-21]诸多领域。制备MIPs方式有共价法、非共价法和半共价法。这些制备方式,模板分子通过共价键或非共价键与单体分子作用生成可分解的复合物,然后交联聚合,聚合后再通过化学途径将键断裂而除去印迹分子。MIPs通常是制备成块状,碾磨、过筛后取一定粒径范围的颗粒。但是MIPs具有难以洗脱、印迹效率低、不易与识别位点结合、粉碎研磨破坏大量印迹空穴使材料的结合性能降低等缺点。为有效克服上述缺点,研究者们提出了不同的表面分子印迹方法,试图将分子印迹空穴置于具有良好可接近性的固体颗粒表面,从而有利于模板分子的脱除和再结合,提高分子印迹的效率。本实验以硅偶联剂修饰石英砂作为载体^[22-23],Ost为模板分子,甲基丙烯酸(MAA)为单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,甲醇为溶剂制备Ost表面分子印迹材料(MIP)。红外光谱和电镜扫描表征表面分子印迹材料,动态吸附、静态平衡吸附以及选择性吸附实验考察该印迹材料对Ost的吸附性能,为表面分子印迹技术应用于分离纯化Ost提供参考和依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

TU-1901型双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;SHA-GW型多功能振荡仪,金坛市科析仪器有限公司;AL204型电子分析天平,梅特勒-托利多仪器上海有限公司;STA449F3型同步热分析仪,德国NETZSCH公司;JEM-2100透射电子显微镜(TEM),日本JEOL公司;FTIR-7600傅里叶变换红外光谱仪,澳大利亚Lambda Scientific公司。

1.2 材料

N-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷(KH-602),山东优索化工科技有限公司;石英砂,100目,新沂市高流镇明盛石英砂厂;Ost,质量分数≥98%,上海如吉生物技术有限公司;花椒毒素,质

量分数≥98%,成都植本化纯生物技术有限公司;欧前胡素,质量分数≥98%,贵州迪大生物科技有限责任公司;甲基丙烯酸(MAA,分析纯)、偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯),天津市光复精细化工研究所;乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA),分析纯,上海海曲化工有限公司;甲醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;盐酸,分析纯,重庆川东化工有限公司。

2 方法与结果

2.1 表面分子印迹材料的制备

2.1.1 石英砂的活化 称取100 g石英砂(100目)置于锥形瓶中,加入100 mL 4 mol/L的盐酸溶液,静置24 h,除去石英砂中的少量无机杂质并增加硅胶表面的羟基数目,蒸馏水洗涤至中性,100℃烘干使石英砂活化。

2.1.2 石英砂的修饰 称取10 g活化后的石英砂置于100 mL三颈烧瓶中,加入3 mL KH-602和5 mL乙醇,于72℃下搅拌20 h,冷却后用乙腈洗涤滤过,70℃烘干24 h,即得硅烷化修饰的石英砂。

2.1.3 表面分子印迹材料的制备 称取80 mg Ost溶于20 mL甲醇中,加入3 g硅烷化修饰的石英砂、1 mL MAA、2 mL EDMA、0.2 g AIBN,超声脱气10 min,密封后52℃恒温搅拌反应48 h,冷却后用10%乙酸的甲醇溶液除去印迹材料中的Ost,于70℃烘干12 h即得Ost表面分子印迹材料(Ost-SMIP)。空白印迹材料(SNIP)的制备方法与上述过程相同,只是不加模板分子Ost。

石英砂经盐酸活化后,石英砂表面带有了大量可反应的硅羟基,使*N*-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷枝接到石英砂表面,形成*N*-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷修饰的石英砂。修饰的石英砂作为载体,Ost为模板分子,甲基丙烯酸为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,在偶氮二异丁腈作为引发剂下进行自由基聚合反应制备Ost-SMIP。在SMIP的制备过程中,模板分子Ost上羰基、烷氧基和双键与石英砂表面上的*N*-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷上的胺基以及功能单体MAA的羧基通过静电、氢键等非共价键作用形成复合物。

2.2 石英砂印迹材料的表征

采用扫描电镜、热分析和红外光谱等方法对所制备的石英砂印迹材料进行表征。红外光谱采用粉末KBr压片共研磨法测试,分辨率2 cm⁻¹,扫描范围450~4 000 cm⁻¹。

图 1 为活化石英砂、硅烷化石英砂、Ost-SMIP 和 SNIP 的红外吸收光谱图。由图 1 可见, $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 是 -OH 反对称伸缩振动峰, $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为 H-OH 弯曲振动峰, $1\,181$ 、 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 为 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰, 787 、 685 cm^{-1} 为 Si-O 对称伸缩振动峰, $3\,002$ 、 $2\,822\text{ cm}^{-1}$ 为石英砂的有机物的峰。 $2\,350\text{ cm}^{-1}$ 为 C-N 三键的吸收峰^[24]。

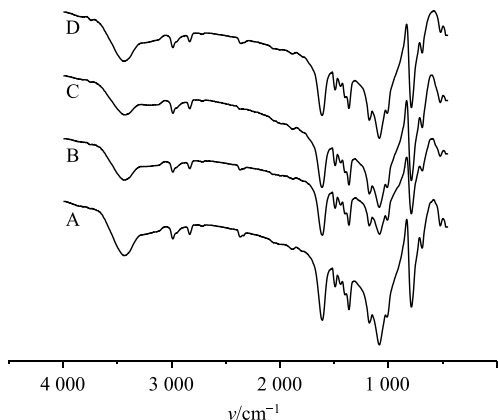


图 1 活化石英砂 (A)、硅烷化石英砂 (B)、Ost-SMIP (C) 和 SNIP (D) 的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of activated quartz sand (A), silanized quartz sand (B), Ost-SMIP (C), and SNIP (D)

取硅烷化修饰的石英砂 7 mg 样品以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行热重分析 (TGA) 扫描。Ost-SMIP 印迹材料和 SNIP 印迹材料的扫描电镜图见图 2, Ost-SMIP 材料 (图 2-A) 表面粗糙、凹凸不平, 有很多微球堆积, 这是因为模板离子洗脱后, 留下了很多印迹空穴所致, 印迹过程使硅胶表面变得粗糙, 不仅增大了吸附表面积, 而且使结合位点分布数目增加, 利于提高其吸附容量, 提高对模板离子的识别能力。SNIP 材料 (图 2-B) 表面破碎、不规则且比较平坦光滑。

硅烷化修饰的石英砂的 TGA 结果见图 3, DTG 曲线在 229 、 $293\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处有 2 个放热峰, 这主要是由于硅烷化修饰的石英砂官能团分 2 次发生了热分解。

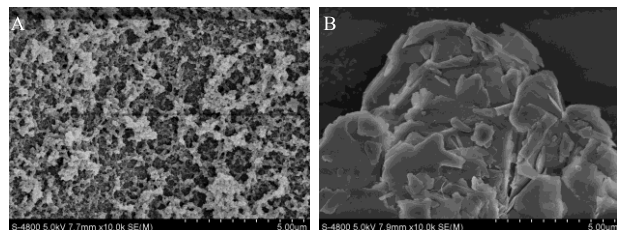


图 2 Ost-SMIP (A) 和 SNIP (B) 的扫描电镜图

Fig. 2 Micrographs from transmission electron microscope of Ost-SMIP (A) and SNIP (B)

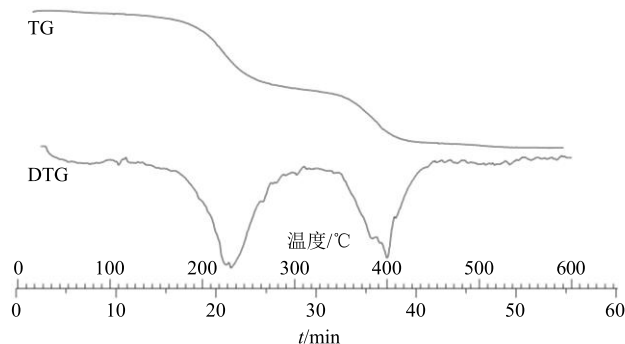


图 3 硅烷化石英砂的 TGA

Fig. 3 Thermogravimetric analysis of silanized quartz sand

硅烷化修饰的石英砂在 $224\sim 312\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内, 修饰的石英砂约有 32.33% 的失重率, $403\sim 529\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内约有 20.03% 。由上所知 KH-602 成功枝接上石英砂表面。

2.3 吸附性能考察

2.3.1 蛇床子素标准曲线绘制 精确称取蛇床子素 10 mg 用甲醇溶解并定容于 100 mL 量瓶中, 摇匀, 备用。分别移取 0 、 0.15 、 0.30 、 0.60 、 0.90 、 1.20 、 1.80 mL 蛇床子素溶液稀释至 10 mL , 用紫外分光光度计在 322 nm 处测定吸光度 (A), 以 A -质量浓度 (C) 做图得标准曲线, 曲线方程为 $A=0.083\,2\,C-0.006\,0$, $r=0.999\,0$, 表明蛇床子素在 $1.5\sim 18.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ C 与 A 有较好的线性关系。

2.3.2 花椒毒素标准曲线绘制 精确称取花椒毒素 10 mg 用甲醇溶解并定容于 100 mL 量瓶中, 摇匀, 备用。分别移取 0 、 0.15 、 0.30 、 0.60 、 0.90 、 1.20 、 1.80 mL 花椒毒素溶液稀释至 10 mL , 用紫外分光光度计在 297 nm 处测定 A , 以 A - C 做图得标准曲线, 曲线方程为 $A=0.056\,1\,C-0.000\,8$, $r=0.999\,7$, 表明花椒毒素在 $1.5\sim 18.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ C 与 A 有较好的线性关系。

2.3.3 欧前胡素标准曲线绘制 精确称取欧前胡素 10 mg 用甲醇溶解并定容于 100 mL 量瓶中, 摇匀, 备用。分别移取 0 、 0.15 、 0.30 、 0.60 、 0.90 、 1.20 、 1.80 mL 欧前胡素溶液稀释至 10 mL , 用紫外分光光度计在 250 nm 处测定 A , 以 A - C 做图得标准曲线, 曲线方程为 $A=0.066\,9\,C-0.000\,1$, $r=0.999\,1$, 表明欧前胡素在 $1.5\sim 18.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ C 与 A 有较好的线性关系。

2.3.4 动态吸附实验 在 4 mL $300\text{ }\mu\text{g/mL}$ Ost 溶液中加入 40 mg 印迹材料, 分别恒温振荡 3 、 5 、 10 、 15 、 20 、 30 、 40 、 50 、 60 、 70 、 80 min , 移取上清液 1 mL , 用甲醇定容至 10 mL , 甲醇作空白, 在

322 nm 处测定 A , 计算溶液中剩余 Ost 的质量浓度, 用差减法计算聚合物对底物 Ost 的吸附量 (Q)。

$$Q = (C_0 - C)V/W$$

Q 为 Ost 印迹材料或空白材料的吸附量, C 为 Ost 的平衡质量浓度, C_0 为 Ost 的原始质量浓度, W 为印迹材料质量, V 为吸附溶液体积

图 4 为印迹材料对蛇床子的吸附动态曲线, 从图中可以看出, 随着时间的增加, 印迹材料对蛇床子的吸附逐渐增大, 在 0~5 min 吸附量增加迅速, 5 min 后吸附量增加缓慢, 30 min 达到最大值, 最大吸附为 16.71 mg/g。等温吸附实验以 30 min 作为印迹材料的吸附时间。

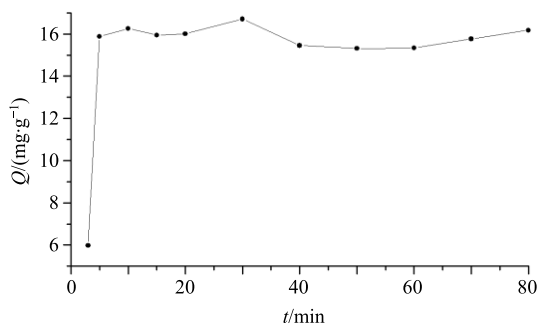


图 4 印迹材料对 Ost 的动态吸附曲线

Fig. 4 Dynamic adsorption curves of osthole on imprinted materials

2.3.5 静态吸附实验 在 4 mL Ost 质量浓度为 30、60、90、120、150、180、240、270、300 $\mu\text{g/mL}$ 溶液中加入 10 mg 印迹材料, 恒温振荡 30 min, 移取上清液 1 mL, 用甲醇定容至 10 mL, 紫外可见分光光度法测定溶液中剩余 Ost 的质量浓度。

用静态吸附实验测定了 Ost-SMIP 和 SNIP 对 Ost 的吸附量, 绘制静态吸附曲线见图 5。从图 5 可以看出, 随着溶液中 Ost 质量浓度的增加, Ost-SMIP 对 Ost 的吸附量随着质量浓度增加也逐渐增加并最终达到饱和, 而 SNIP 对 Ost 的吸附量增加缓慢, 两者吸附量有明显的区别, Ost-SMIP 的吸附量是 SNIP 的吸附量的 2 倍。这是由于 Ost-SMIP 和 SNIP 在空间结构上有明显的差异, Ost-SMIP 存在着与模板空间大小相匹配的孔穴, 这可以从扫描电镜图中也可以看到, 此孔穴对模板分子有良好的识别性能。SNIP 则不具有相应的孔穴, 印迹材料上的官能团是无序排列的, 因此 SNIP 中也有与目标分子结合作用的原子或基团, 但是对目标分子无特异性的识别, 所以吸附量较低。

2.3.6 选择性吸附实验 在 4 mL 质量浓度为 300

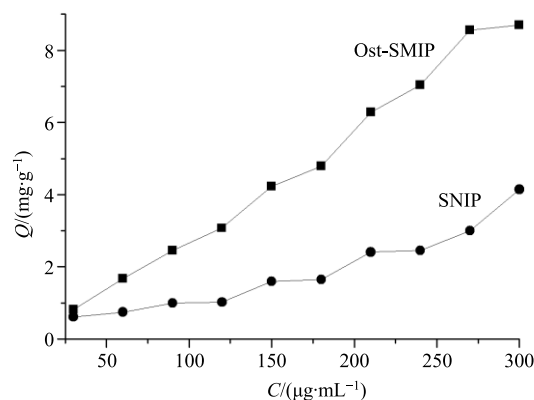


图 5 印迹材料对 Ost 的静态吸附曲线

Fig. 5 Static adsorption curves of osthole on imprinted materials

$\mu\text{g/mL}$ 的 Ost、花椒毒素和欧前胡素的溶液中加入 40 mg 印迹材料, 恒温振荡 30 min, 移取上清液 1 mL, 用甲醇定容至 10 mL, 甲醇作空白, 分别于 322、297、250 nm 处测定 A , 计算剩余 Ost、花椒毒素和欧前胡素的质量浓度。

为了考察印迹材料对 Ost 的特异性识别, 选择了花椒毒素和欧前胡素作为竞争底物。花椒毒素和欧前胡素都是香豆素类化合物, 与 Ost 具有香豆素母体结构。从图 6 可以看出 Ost-SMIP 对 Ost 的吸附量远大于花椒毒素和欧前胡素, 是由于 Ost-SMIP 中存在与 Ost 空间大小匹配的空穴因而有极高的选择吸附特性, 吸附作用远高于花椒毒素和欧前胡素。SNIP 对 Ost、花椒毒素和欧前胡素吸附量大体相当, 是由于 SNIP 不具有与目标物的相匹配空穴, 因此没有选择性地吸收目标物。

2.4 含量测定

准确称取 1.000 g 蛇床子于 100 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 甲醇密封, 超声 30 min。称取 1 g 印迹材料, 均匀装填入自制的色谱柱, 用甲醇活化, 上样上述上层清液 10 mL, 然后用 5 mL 甲醇淋洗,

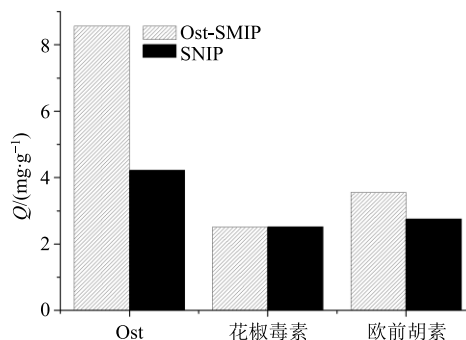


图 6 Ost-SMIP 和 SNIP 选择性吸附

Fig. 6 Selective adsorption of Ost-SMIP and SNIP

最后用 10% 的乙酸, 甲醇为洗脱液进行洗脱^[25], 并将洗脱液定容至 10 mL, 甲醇作空白, 在 322 nm 处测定 *A*, 计算 Ost 含量, 测定的 Ost 含量为 1.82%。

3 讨论

表面分子印迹材料是通过合成具有分子识别功能材料, 在表面分子印迹材料的制备过程中模板分子通过共价键和非共价键作用而确定表面分子印迹材料基质空穴的形状和大小。所制备的表面分子印迹材料在立体空穴和作用点位上与模板分子互补的结构, 因此表面分子印迹材料对模板分子具有极高选择性识别。表面分子印迹材料具有选择性高、制备简单、稳定性好、可重复使用等优点。硅烷修饰石英砂制备的表面分子印迹材料与硅胶为基质的表面印迹材料相比较, 具有以下优点: 石英砂印迹材料容易液固分离, 不需离心等繁琐操作; 在石英砂和硅胶硅烷修饰过程中, 石英砂和硅胶表面不能完全被修饰, 总有少量没有硅烷化石英砂和硅胶, 而由于石英砂本身没有空穴不具有吸附能力, 硅胶具有空穴有一定吸附能力, 因此硅胶为基质的表面印迹材料就会有一定的死吸附, 多次使用后, 吸附量会相应的降低。本实验制备的表面分子印迹材料吸附最大量 16.71 mg/g, 吸附平衡时间 5 min 就基本达到平衡时的吸附量, 其原因在于实验用石英砂颗粒直径大具有更大的表面积, 导致吸附量大、吸附速度快。

参考文献

- [1] 向仁德, 张新勇, 韩 英, 等. 中药蛇床子水提物活性成分的研究 [J]. 中草药, 1999, 30(11): 813-815.
- [2] 刘建新, 连其深. 蛇床子素的药理学研究进展 [J]. 时珍国医国药, 2005, 16(12): 1235-1237.
- [3] 秦路平, 王洪斌, 张家庆, 等. 蛇床子素和蛇床子总香豆素对肾阳虚小鼠免疫功能的影响 [J]. 中国中西医结合杂志, 1995, 15(9): 547-549.
- [4] 谭晓虹, 田嘉铭, 赵江垒, 等. 蛇床子素体外抗氧化活性研究 [J]. 中成药, 2013, 35(5): 1070-1072.
- [5] 中国药科大学. 中药辞海 (第 3 卷) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1997.
- [6] 陈炯玉, 张 凡, 庄轶轩, 等. 蛇床子素对低分化鼻咽癌 CNE2 干细胞增殖、放疗敏感性的影响 [J]. 中草药, 2018, 49(16): 3854-3860.
- [7] 李小花, 程赣中, 周 青, 等. 蛇床子素抗凝血作用的初探 [J]. 赣南医学院学报, 2007, 27(2): 173-174.
- [8] 何 蔚, 连其深, 刘建新. 蛇床子素对大鼠局灶性脑缺血再灌注损伤的保护作用 [J]. 中草药, 2009, 40(1): 86-89.
- [9] 廖 辉, 金 晨, 何玉琴, 等. 槲皮素分子印迹聚合物的合成及表征 [J]. 中草药, 2017, 48(8): 1537-1543.
- [10] 徐伟箭, 项伟中, 周 晓, 等. 基于硅胶表面修饰的分子印迹技术研究进展 [J]. 应用化学, 2003, 20(10): 919-923.
- [11] 吕俊杰, 薛燕斌, 乔 华, 等. 硅胶表面高良姜素分子印迹聚合物的制备及其吸附性能 [J]. 中草药, 2018, 49(21): 5093-5099.
- [12] 左振宇, 张光辉, 雷福厚, 等. 分子印迹聚合物在中药活性成分分离中的应用进展 [J]. 中草药, 2017, 48(23): 5019-5031.
- [13] 苏立强, 梁云凯, 张晓林. 咖啡酸分子印迹聚合物的制备及其用于咖啡酸的高效液相色谱分离 [J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(6): 677-679.
- [14] 闫伟英, 张智超, 高如瑜, 等. 4-氨基吡啶分子印迹聚合物毛细管整体柱的制备及电色谱性能研究 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1026-1030.
- [15] 倪付勇, 刘 露, 宋亚玲, 等. 分子印迹技术定向分离桂枝茯苓胶囊中活性成分去氢土莫酸 [J]. 中草药, 2015, 46(6): 853-856.
- [16] 史 伟, 付绍平, 朱靖博. 双酚 A 分子印迹硅胶微球制备及固相萃取应用研究 [J]. 化学研究与应用, 2012, 24(8): 1213-1216.
- [17] 李亚辉, 王悦秋, 张朔瑶, 等. 孔雀石绿分子印迹物的制备及其在固相萃取中的应用 [J]. 化学研究与应用, 2008, 20(9): 1163-1165.
- [18] 朱俊访, 李 博. 左旋延胡索乙素印迹聚合物的制备及固相萃取应用 [J]. 中草药, 2016, 47(1): 72-75.
- [19] 曹丙庆, 潘 勇, 赵建军, 等. 分子印迹聚合物的制备及其传感器应用研究 [J]. 高分子通报, 2007(8): 34-42.
- [20] 王良于, 欣 平. 分子印迹聚合物在分离分析化学中的应用进展 [J]. 化学试剂, 2013, 35(12): 1089-1093.
- [21] 李 蕾, 余倩倩, 黄小清, 等. 以水杨酸为假模板制备印迹聚合物对银杏酸的吸附性能研究 [J]. 中草药, 2019, 50(5): 1075-1081.
- [22] 包彩霞, 未碧贵, 常 青. 硅烷偶联剂对石英砂滤料的表面改性 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(5): 848-853.
- [23] 李建强, 汪本高. 硅烷偶联剂 KH570 对石英砂的表面改性工艺研究 [J]. 非金属矿, 2013, 36(2): 26-29.
- [24] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究 [J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 934-937.
- [25] 苏立强, 李继姣, 高 源. 槲皮素表面分子印迹聚合物的制备及其应用研究 [J]. 化学通报, 2016, 79(4): 349-354.