

文章编号:1001-6880(2014)10-1568-06

改性松香-丙烯酰胺共聚物对青蒿素的吸附性能研究

全海娟¹,李小燕^{1,2*},罗伟强¹,李鹏飞^{1,2},石展望¹,雷福厚^{1,2}¹广西民族大学 化学化工学院;²广西林产化学与工程重点实验室,南宁 530008

摘要:以改性松香(马来松香乙二醇丙烯酸酯,EGMRA)和丙烯酰胺(AM)为聚合单体,采用悬浮聚合法合成了改性松香-丙烯酰胺二元共聚物。采用静态法研究了该聚合物对青蒿素吸附过程的热力学和动力学特性,对吸附过程进行控制机理判断。结果表明,该共聚物对青蒿素具有良好的吸附能力,最佳吸附条件为:以体积分数为60%的乙醇为溶剂配制青蒿素溶液,质量浓度为4.0 mg/mL,聚合物为20~40目,吸附温度50℃,振荡频率110 rpm,平衡吸附时间为5 h,饱和吸附量 $Q_e = 39.78 \text{ mg/g}$ 。聚合物等温吸附青蒿素的平衡吸附数据符合Langmuir方程,属单分子层吸附。吸附等温线与Langmuir方程高度相关,相关系数 $R^2 > 0.99$ 。拟一级吸附动力学模型可较好的描述吸附过程,膜扩散为此吸附体系控制步骤,通过菲克定律计算出膜扩散系数 $D = 6.55 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

关键词:改性松香;丙烯酰胺;共聚物;吸附;热力学;动力学;青蒿素

中图分类号:O647.3

文献标识码:A

Adsorption Properties of Modified Rosin-Acrylamide Copolymer for Artemisinin

TONG Hai-juan¹, LI Xiao-yan^{1,2*}, LUO Wei-qiang¹, LI Peng-fei^{1,2}, SHI Zhan-wang¹, LEI Fu-hou^{1,2}¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities; ²Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning 530008, China

Abstract: The copolymer was synthesized with modified rosin (ethylene glycol maleic rosinate acrylate, EGMRA) and acrylamide (AM) as the polymerization monomers by using suspension polymerization. The thermodynamic and kinetic characteristics of the copolymer for artemisinin were studied under static conditions. The control mechanism of the adsorption process was also investigated. The experimental results showed that the copolymer possessed excellent adsorption performance for artemisinin. The optimal static adsorption conditions were: 4.0 mg/mL of artemisinin (mass concentration) in 60% alcohol solution (volume fraction) was adsorbed by 20~40 mesh copolymer at 50℃ with oscillating at 110 rpm. The equilibrium adsorption time and the saturation adsorption capacity were 5 h and 39.78 mg/g dried copolymer, respectively. The equilibrium adsorption data can be well fitted to the Langmuir equation, the correlation coefficient was higher than 0.99. The pseudo first-order equation can describe the adsorption process well. Film diffusion was the key step in this adsorption system. The diffusion coefficient (D) was calculated using Fick's equation from the first portions of the adsorption curves, $D = 6.55 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Key words: modified rosin; acrylamide; copolymer; adsorption; thermodynamics; kinetics; artemisinin

青蒿素是我国科技工作者于1972年首次从菊科蒿属植物青蒿中提取,并获得国际承认的具有自主知识产权的强效抗疟特效药。青蒿素结构独特(图1),是一种含过氧桥的新型倍半萜内酯,其全新结构和独特抗疟活性,改写了只有生物碱成分抗疟的历史,具有速效和低毒的特点,已成为世界卫生组织推荐的药品。随着对青蒿素类药物药理作用研究

的不断深入,证实青蒿素类药物均具有抗疟、抗孕、抗纤维化、抗血吸虫、抗弓形虫、抗心律失常和抗肿瘤细胞毒性等作用^[1]。青蒿素类药物具有广阔的开发前景和重要的科学价值。目前,青蒿素的化学合成虽取得了一定进展,但由于合成难度大,成本高,尚未显现出商业价值^[2]。因此,青蒿素的商用来源主要依靠从青蒿类植物中分离提取。青蒿素的提取分离方法主要有溶剂浸提、索氏提取、超声波提取、微波辅助提取、超临界流体提取等,而纯化方法除传统的重结晶法外,还有氧化铝、硅胶柱层析法

收稿日期:2013-12-24 接受日期:2014-03-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21165003,31360162);广西自然科学基金项目(2010GXNSFA013047)

*通讯作者 Tel:86-771-3260558;E-mail:lixiaoyan73515@163.com

及大孔吸附树脂法^[3-6]。这些提取纯化方法各有利弊,有的生产周期较长,步骤繁杂或需使用大量有机溶剂;有的虽然吸附容量较大,但可能存在吸附剂有机溶剂残留等问题,不甚安全和环保。

松香是一种可再生的天然有机物质,因其具有三环菲骨架结构,分子骨架大,天然无毒,对其进行化学改性,有重要的理论及应用价值。马来松香乙二醇丙烯酸酯^[7](改性松香)为本课题组近年来研制成功的一种新型功能高分子聚合单体,作者以其作为主要合成原料,采用悬浮聚合法合成了改性松香-丙烯酰胺二元共聚物,研究其对青蒿素的吸附行为,结果表明,此二元共聚物具有环保、机械性能好、识别性能稳定、耐热性好等优点,对青蒿素具有良好的吸附性能。近年来对松香的改性研究已越来越受到研究人员的关注,松香基聚合物有望成为一类新型的吸附分离材料^[8,9]。

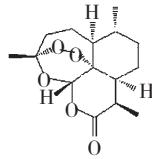


图1 青蒿素结构式

Fig. 1 Chemical structure of artemisinin

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

青蒿素:纯度 99.0%,广西金秀寇峰青蒿开发有限公司;青蒿素对照品:批号 100202-200603,纯度 100.0%,中国药品生物制品检定所;十二烷基硫酸钠(SDS):分析纯,广东汕头市西陇化工厂;偶氮二异丁睛(AIBN):分析纯,广东光华化学有限公司;丙烯酰胺(AM):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;马来松香乙二醇丙烯酸酯:(EGMRA,固态,可溶于氯仿、乙酸乙酯等弱极性溶剂,不溶于甲醇、乙醇等极性溶剂;自制,其合成路线见参考文献^[7]);其余试剂均为分析纯。

SP-752 型紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;SH-Z 型水浴恒温振荡器,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;800 型离心沉淀器,上海手术器械厂。

1.2 实验方法

1.2.1 改性松香-丙烯酰胺共聚物的制备

称取 EGMRA 9.21g(15 mmol), AM 0.284 g(4

mmol), AIBN 0.25 g,加入 20 mL 乙酸乙脂,超声溶解。将此混合液缓慢加入到装有 150 mL 的 0.15% SDS 水溶液的三颈瓶中,在转速为 350 rpm,温度为 75~78 ℃下反应 1 h 后,加装分水器,在温度为 95~98 ℃下,继续加热 1 h。滤出聚合物,用热的蒸馏水淋洗聚合物数遍,自然晾干。将聚合物过标准筛,取 20~40 目颗粒,置于索氏提取器中,用无水乙醇抽提 3 h,将抽提后的聚合物自然晾干。

此二元共聚物为乳白色表面多孔的近球状颗粒。聚合物交联度为 97%,在甲醇、乙酸、氯仿、乙酸乙酯、正己烷等常用极性、弱极性、非极性溶剂中均不溶;含 C、H、N 元素的质量分数分别为 65.19%、7.52%、0.21%,与理论值相符;软化点 178 ℃;有较高的热稳定性和机械强度。

1.2.2 青蒿素紫外分光光度测定方法

精密称取青蒿素对照品 0.2022 g,置于 100 mL 容量瓶中,加入无水乙醇稀释至刻度,得青蒿素对照品贮备液。分别精密量取此贮备液 1.0、2.0、2.5、3.0、4.0、4.5、5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,以无水乙醇稀释至刻度,得青蒿素对照品系列溶液 I。再分别精密量取 5 mL 此对照品系列溶液 I 于 50 mL 容量瓶中,加入 0.2% NaOH 溶液至刻度,混匀,即得 2.022~10.11 μg/mL 对照品系列溶液 II,置(50 ± 1) ℃恒温水浴中保温 30 min,冷却至室温。在 λ = 292 nm 处分别测定各溶液吸光度,以浓度(C)对吸光度(A)作图,绘制标准曲线,线性回归方程:A = 0.0535C + 0.0038,相关系数 R² = 0.9999。

1.2.3 静态吸附实验

取聚合物 0.2 g,精密称定,置于 100 mL 具塞三角锥瓶中,准确加入 4.0 mg/mL 的青蒿素底液 40 mL,置振荡器上,在温度为 50 ℃,振荡频率为 110 rpm 下,振荡 5 h。将吸附后的底液高速离心后,取上清液适量,按“1.2.2”项下紫外分光光度法测定其中青蒿素的浓度。根据吸附前后底液浓度的变化,按下式计算聚合物对青蒿素的吸附量:

$$Q = (C_0 - C_e) \times V/W \quad (1)$$

式中:Q 为吸附容量(mg/g);C₀ 和 C_e 分别为吸附前后青蒿素底液的浓度(mg/mL);V 为底液体积(mL);W 为聚合物干重(g)。

1.2.4 解吸实验

取聚合物 0.2 g,精密称定,置于 100 mL 具塞锥形瓶中,准确加入 4.0 mg/mL 的青蒿素溶液,按“1.2.3”项下方法进行吸附实验,抽滤,取经饱和吸附

后的聚合物置于具塞锥形瓶中。准确加入无水乙醇:36%醋酸溶液(9:1,V/V)40 mL,将锥形瓶置于振荡器上,调节振荡频率为110 rpm振荡1 h。离心,取上清液,用紫外分光光度法测定解吸液中青蒿素的浓度,确定解吸量,按下式计算解吸率 η :

$$\eta = (Q_1/Q) \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为解吸率(%), Q 为吸附量(mg/g), Q_1 为解吸量(mg/g)。

2 结果与讨论

2.1 乙醇体积分数对吸附量的影响

取适量体积的无水乙醇,加水至100 mL,配制成不同体积分数的系列乙醇水溶液(V/V)。以此系列乙醇水溶液作溶剂,配制质量浓度为4.0 mg/mL的青蒿素溶液。由于在乙醇体积分数低于50%时,青蒿素会析出,因此,乙醇最低体积分数为50%。取聚合物0.2 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中,加入40 mL上述青蒿素底液,室温下,以振荡频率80 rpm振荡24 h,准确量取上清液5 mL于100 mL容量瓶中,用相应的底液溶剂定容。再分别准确量取2 mL于50 mL容量瓶中,用0.2%氢氧化钠溶液定容,摇匀。置(50±1)℃恒温水浴中保温30 min,冷却至室温。按紫外分光光度法测定吸光度,计算吸附量,结果见图2。

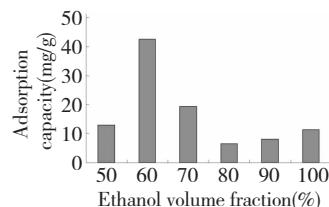


图2 乙醇体积分数对吸附量的影响

Fig. 2 Effect of ethanol volume fraction on the adsorption capacity

从吸附质和吸附剂的结构来看,聚合物对青蒿素的吸附作用主要体现在分子间作用力、氢键及疏水作用。二元共聚物中含有氨基、羰基和羧基,可与青蒿素形成氢键;改性松香分子量较大,因此其对青蒿素的分子间作用力较大;而在乙醇中加入适当比例的水,由于疏水效应可使青蒿素向弱极性二元聚合物表面聚集而被吸附。实验结果表明:以体积分数为60%乙醇作为青蒿素底液的溶剂进行吸附实验时,聚合物对青蒿素的吸附量最大,由此确定60%乙醇水溶液作为底液溶剂。

2.2 振荡频率对吸附量的影响

以体积分数为60%乙醇作为青蒿素底液的溶剂,配制质量浓度为4.0 mg/mL的青蒿素溶液,改变振荡频率依次为:80、110、140、170、220 rpm,振荡24 h,进行吸附实验,计算吸附量。实验结果表明,在吸附实验中,适当的振荡有助于底液中的吸附质向聚合物表面扩散而加速吸附,但振荡频率也不能过大,否则会使已吸附在聚合物表面上的青蒿素脱附。当振荡频率为110 rpm时聚合物对青蒿素的吸附量最大。由此确定适宜的振荡频率为110 rpm。

2.3 温度对吸附量的影响

分别取聚合物0.2 g,精密称定,置于100 mL具塞锥形瓶中,共5份,分别加入4.0 mg/mL的青蒿素溶液40 mL,振荡频率为110 rpm,时间24 h,温度分别为30、40、50、60、70 ℃,进行吸附实验,计算吸附量,结果见图3。

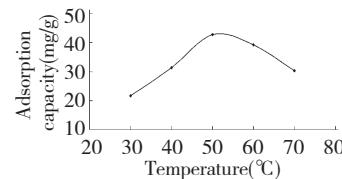


图3 温度对吸附量的影响

Fig. 3 Effect of different temperatures on the adsorption capacity

由图3可以看出,在50 ℃以前吸附量是随着温度的升高而增大,温度超过50 ℃后,吸附量随着温度的升高而呈现明显下降的趋势。50 ℃时吸附量最大,因此确定吸附温度为50 ℃。

2.4 吸附热力学方程

分别取聚合物0.2 g,精密称定,置于100 mL具塞锥形瓶中,共6份,分别加入0.2、1.0、2.0、3.0、3.5、4.0 mg/mL的青蒿素溶液40 mL,振荡频率为110 rpm,时间24 h,在温度为50 ℃下,进行吸附实验,计算吸附量,绘制等温吸附线,结果见图4。结果表明,吸附量随青蒿素浓度增大而显著增大。

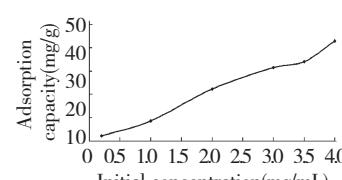


图4 聚合物对青蒿素的等温吸附线

Fig. 4 Adsorption isotherm for artemisinin

分别用 Freundlich 等温方程 $\ln Q_e = n \ln C_e + \ln K$ (3) 和 Langmiur 等温方程 $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \cdot \frac{1}{C_e}$ (4) 拟合实验数据^[10], 其中 C_e 为吸附平衡时的浓度 (mg/mL); Q_e 为吸附平衡时的吸附量 (mg/g); Q_m 为理论单层饱和吸附量 (mg/g); b 吸附平衡常数 (mL/mg); n 和 K 为经验常数。结果见图 5 和图 6。

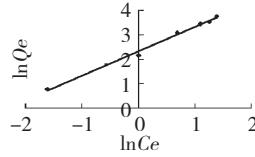


图 5 Freundlich 等温吸附方程

Fig. 5 Freundlich isotherm by least squares

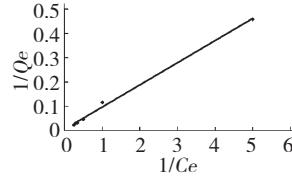


图 6 Langmiur 等温吸附方程

Fig. 6 Langmiur isotherm by least squares

$\ln Q_e$ 对 $\ln C_e$ 作图的线性相关系数 $R^2 = 0.9929$, $1/Q_e$ 对 $1/C_e$ 作图的线性相关系数 $R^2 = 0.9968$, 说明吸附行为与 Freundlich 和 Langmiur 等温吸附式均有较高的相关性; 从 R^2 的数值大小来看, 聚合物的吸附行为更适合用 Langmiur 等温吸附方程描述, 聚合物对青蒿素的吸附为单分子层吸附。由图 6 直线的斜率和截距可知, Langmiur 吸附平衡常数 $b = 0.06$, 理论单层饱和吸附量 $Q_m = 181.8 \text{ mg/g}$ 。由于吸附平衡常数较小, 说明聚合物对青蒿素的吸附为弱吸附, 已被吸附的青蒿素很容易被洗脱下来, 此特性利于青蒿素的分离和纯化。

2.5 吸附动力学曲线

取聚合物 1.25 g, 精密称定, 置于 500 mL 具塞锥形瓶中, 准确加入 4.0 mg/mL 的青蒿素溶液 250 mL, 置于 50 °C 恒温水浴振荡器内振荡, 振荡频率为

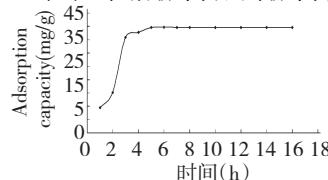


图 7 吸附动力学曲线

Fig. 7 The curve of adsorption kinetics for artemisinin

110 rpm, 进行吸附实验, 计算吸附量, 绘制吸附动力学曲线, 结果见图 7。

由图 7 可知, 随着吸附时间的变化, 吸附量也随之增大, 在 0 ~ 3 h 内吸附量迅速增加, 当吸附实验进行至 5 h 时, 随着时间的增长, 吸附量基本保持不变。说明吸附达到平衡, 由此可确定适宜的吸附时间为 5 h。在此实验条件下的饱和吸附量为 39.78 mg/g。

2.6 吸附动力学模型

分别采用拟一级(公式 5)和拟二级(公式 6)吸附动力学模型对吸附数据进行拟合^[11], 以 $\ln(Q_e - Q_t)$ 对 t 作图或 t/Q_t 对 t 作图, 如得一直线, 则证明可用拟一级或拟二级动力学模型描述该吸附过程, 且可通过斜率或截距计算吸附平衡速率常数 k 。结果如图 8 和图 9 所示。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

式中 Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时聚合物的吸附量, k_1 和 k_2 分别为一级速率常数和二级速率常数。

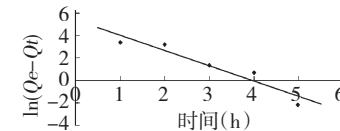


图 8 拟一级动力学方程

Fig. 8 The curve of pseudo first-order equation

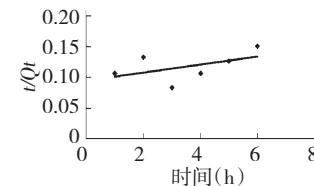


图 9 拟二级动力学方程

Fig. 9 The curve of pseudo second-order equation

从图 8 得出吸附速率方程为: $\ln(Q_e - Q_t) = -1.358t + 5.383$, $R^2 = 0.9143$; 从图 9 得出吸附速率方程为 $t/Q_t = 0.0065t + 0.0946$, $R^2 = 0.2637$ 。表明聚合物吸附青蒿素的动力学特性与拟一级动力学速率方程相关性更好, 其吸附速率常数 $k_1 = 1.358/\text{h}$, 表明吸附速率较快。

2.7 吸附控制机理判断

吸附过程一般分为四个连续步骤:(1) 在溶液

中进行外扩散;(2)在吸附剂表面的液膜中进行膜扩散;(3)在吸附剂内部孔穴中进行粒扩散;(4)吸附质在吸附剂上进行吸附和解吸^[11]。研究表明,可通过混合或振荡等方式消除外扩散对吸附速率的影响,因此,吸附过程即可认为是由膜扩散,粒扩散和吸附-解吸等步骤组成,其中较慢步骤即为吸附全过程的速率控制步骤。在液相中可通过菲克第二定律的变换形式描述球状表面的扩散过程,以 Q_t/Q_e 对 $t^{1/2}$ 作图,即可判断吸附控制机理。

$$\frac{Q_t}{Q_e} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (7)$$

其中 r 为吸附剂半径, cm; D 为扩散系数, cm^2/s 。

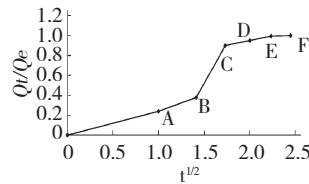


图 10 青蒿素在聚合物上的吸附控制步骤

Fig. 10 The curve of adsorption step for artemisinin

从图 10 可以看出,青蒿素在聚合物上的吸附分为 3 个阶段:OB 线性部分为液膜扩散阶段,此时,聚合物被一层液体薄膜包裹,吸附质青蒿素需透过此液膜进而吸附在聚合物表面;BC 段线性部分为粒扩散阶段;CF 为吸附-解吸平衡阶段,此阶段溶液组成变化较小,聚合物对青蒿素的吸附量基本达平衡,对整个吸附过程速率的影响很小。而膜扩散过程所用时间较长,相当于粒扩散所用时间的 2 倍,故膜扩散为吸附全过程的控制步骤。

按聚合物平均粒径 30 目约 0.625 mm 计算,根据 OB 段的斜率为 0.263,BC 段的斜率为 1.641,按公式(7)计算可得:膜扩散系数 $D = 6.55 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$,粒扩散系数 $D = 2.55 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

2.8 解吸剂的选择

解吸过程实质上是解吸溶剂与吸附剂(聚合物)对吸附质(青蒿素)的竞争过程,因此,解吸剂必须对青蒿素具有较好的溶解能力,而且还可形成较强的分子间作用力。青蒿素在丙酮、乙酸乙酯、氯仿、冰醋酸中易溶,在甲醇、乙醇、乙醚及石油醚中溶解。因此,上述溶剂均可作为解吸剂,而从绿色环保的角度出发,选择乙醇作为解吸剂较好。准确称取聚合物 0.2 g,按“1.2.3”项下方法进行吸附实验。

再分别以不同体积分数的乙醇水溶液、无水乙醇、乙醇:36% 醋酸(9:1, V/V)的混合溶液作为解吸剂,按“1.2.4”项下方法进行解吸实验,分别测定解吸量及解吸率。结果表明,无水乙醇与甲醇对青蒿素的解吸能力基本相当,可将 90% 以上的青蒿素解吸。而当解吸剂为无水乙醇:36% 醋酸(9:1, V/V)时,解吸率达 97.06%,因此确定无水乙醇:36% 醋酸溶液(9:1, V/V)为解吸剂。实验结果提示,先用无水乙醇:36% 醋酸(9:1, V/V)的混合溶液为解吸剂,再用无水乙醇将聚合物洗涤至中性,可将聚合物再生。

2.9 解吸平衡时间的确定

取聚合物 1.25 g,精密称定,准确加入 4.0 mg/mL 的青蒿素溶液 250 mL,按“1.2.3”项下方法进行吸附实验,计算吸附量,取达吸附平衡后的聚合物,准确加入 200 mL 乙醇:36% 醋酸(9:1, V/V)混合溶液作为解吸剂,按“1.2.4”项下方法进行解吸实验,每隔 1 h 取上清液,测定吸光度,计算解吸量和解吸率。结果见图 11。

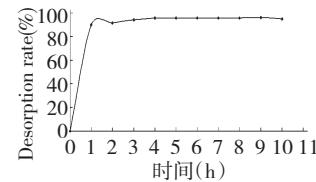


图 11 解吸平衡时间

Fig. 11 Equilibrium time of desorption

实验结果表明,1 h 之内解吸率已接近 90%,此后随着时间的延长,解吸率增加很少。故将解吸平衡时间确定为 1 h。

3 结论

以改性松香-丙烯酰胺二元共聚物为吸附分离材料,对影响青蒿素的吸附分离各因素进行了探讨,得出最佳吸附条件为:底液溶剂为 60% 乙醇,底液浓度 4 mg/mL,温度为 50 °C,振荡频率为 110 rpm,时间为 5 h。此条件下的饱和吸附量为 39.78 mg/g。饱和吸附量在数值上与理论吸附量有一定差距,提示仍需对此二元共聚物从合成条件、吸附条件等方面进行更深入的研究,从理论上探究实验与吸附模型之间的相关性。

最佳解吸剂为无水乙醇-36% 醋酸(9:1, V/V),解吸速率快,解吸 1 h 解吸率即可达到 90%。吸附热力学特性研究结果表明,聚合物对青蒿素有明显的吸附效果,用 Langmuir 等温方程拟合实验数据,

与 Langmuir 吸附等温方程高度相关 ($R^2 > 0.99$) , 表明聚合物对青蒿素的吸附为单分子层吸附。拟一级动力学方程能较好地描述青蒿素在聚合物上的吸附动力学行为, 吸附速率常数 $k_1 = 1.358 / \text{h}$ 。青蒿素在聚合物上的吸附过程的控制步骤为膜扩散过程, 扩散系数为 $D = 6.55 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。改性松香-丙烯酰胺二元共聚物是一种新型松香基吸附分离材料, 目前在实验和理论上仍存在不尽完善之处, 如何提高其吸附容量及吸附选择性有待进行大量细致的研究工作。

参考文献

- 1 Ding HX (丁焕新), Li JF (李镜锋), Chen XM (陈旭明), et al. Advances of pharmacological action research of natural medicine artemisinin and its derivative. *Chin J Bases Clin General Surg* (中国普外基础与临床杂志), 2010, 17: 519-521.
- 2 Jing Y(静一), Luo AC(罗安才). Progreas in biosynthesis of artemisini. *J Anhui Agric Sci* (安徽农业科学), 2010, 38: 1698-1701.
- 3 Li ZY(李自勇), Qin HM(秦海敏), Yu ZY(喻宗沅), et al. Extraction of artemisinin by industrial alcohol infusion method. *Adv Fine Petrochem* (精细石油化工进展), 2008, 9:35-37.
- 4 Deng QH(邓启华), Li ZC(李子成), Yang ZW(杨宗伟). Novel method of extraction of artemisinin by ultrasonic and continuous reverseflow. *Sichuan Chem Ind* (四川化工), 2008, 11(3):17-19.
- 5 Zhou LY(周凌云). Study on the purification of Artemisinin. *Chin Ethnomed Ethnopharm* (中国民族民间医药), 2010, (21):49.
- 6 Wei GF(韦国锋), Huang ZL(黄祖良), He YC(何有成). The extraction of artemisinin by macroporous resin. *Ion Exchange Adsorption* (离子交换与吸附), 2007, 23:373-377.
- 7 Lei FH(雷福厚), Zhao K(赵慷), Li XY(李小燕), et al. Study on adsorption properties of dehydroab ietylamine molecularly imprinted polymer. *Fine Chem* (精细化工), 2010, 27(1):11-15.
- 8 Lei FH(雷福厚), Lu JF(卢建芳), Zhao K(赵慷), et al. Study on adsorptive separation of berberine by rosin-based functional polymer. *Ion Exchange Adsorption* (离子交换与吸附), 2009, 25:456-462.
- 9 Li XY(李小燕), Lei FH(雷福厚), Huang AB(黄安宝), et al. Study on selecting sorption properties of ligustrazine hydrochloride molecularly imprinted polymer with modified rosin as the cross-linking agent. *Chem Res Appl* (化学研究与应用), 2009, 21:1397-1403.
- 10 Yao C(姚超), Qin ZY(秦泽勇), Wu FQ(吴凤芹), et al. Kinetic and thermodynamic characteristics of direct fast Bordeaux adsorption on activated carbon from silicon-free rice hull. *CTESC J* (化工学报), 2011, 62:977-985.
- 11 Qin LH(秦丽红), Zhang FB(张凤宝), Zhang GL(张国亮), et al. Kinetics and mechanism of the sorption of NTS macroporous adsorption resin. *Chem Ind Eng* (化学工业与工程), 2007, 24:245-248.