

# 碳纳米管基表面温敏离子印迹材料的制备及吸附性能研究

朱正雄,王皓卿,尚宏周\*,何俊男,张明,袁飞  
(华北理工大学化学工程学院,河北唐山063210)

**摘要:**以磁性碳纳米管为基质,壳聚糖为主功能单体,*N*-异丙基丙烯酰胺为接枝聚合单体,Ni(II)为金属离子模版,采用反相悬浮聚合法制备磁性表面温敏离子印迹材料(MIIPs),并通过单因素实验法优化MIIPs的制备工艺。利用红外、扫描电镜(SEM)对其结构和表面形貌进行表征,利用分光光度法测定MIIPs的吸附性能。结果表明,MIIPs对Ni(II)具有良好的饱和吸附量和温敏吸附特性,其最大平衡吸附量为24.58 mg/g。

**关键词:**碳纳米管;温敏;表面离子印迹

**中图分类号:**0614.813;0647.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)09-0113-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.09.026

## Preparation and adsorption performance of surface thermo-sensitivity ion imprinted material based on carbon nanotube

ZHU Zheng-xiong, WANG Hao-qing, SHANG Hong-zhou\*, HE Jun-nan, ZHANG Ming, YUAN Fei

(College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** A novel magnetic surface thermo-sensitivity ion imprinted polymer (MIIP) is synthesized through inverse suspension polymerization method with magnetic carbon nanotubes as matrix, chitosan as main functional monomer, *N*-isopropylacrylamide as grafting monomer and Ni(II) as a metal ion imprinting template. The preparation process of MIIP is optimized by single factor experiment. The structure and properties of prepared MIIP are characterized by FTIR and SEM and its adsorption properties are determined by spectrophotometry. The results show that the prepared MIIP has good saturated adsorption and thermo-sensitive adsorption properties to Ni(II), with the maximum equilibrium adsorption capacity at 24.58 mg·g<sup>-1</sup>.

**Key words:** carbon nanotubes; temperature sensitivity; surface ion imprinting

随着社会工业的飞速发展,所带来的环境污染问题也越来越受到人们的关注。矿冶、化工、电子、机械制造、仪表等工业生产过程中产生的铬、镉、铜、汞、镍、锌等重金属废水,严重污染了水体和土壤,影响水体系统和人类生存环境。水体环境中重金属离子的去除尤其是痕量或超痕量重金属离子的富集和分离成为研究的难点和重点问题<sup>[1-3]</sup>。由于离子印迹材料对金属离子具有选择吸附性好、可重复使用和生产成本低等优点,逐渐成为研究的热点<sup>[4-13]</sup>。

笔者以磁性碳纳米管为基质,壳聚糖为主功能单体,*N*-异丙基丙烯酰胺为接枝聚合单体,Ni(II)为金属离子模版,利用反相悬浮聚合法制备表面温敏性离子印迹材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

傅里叶红外光谱仪,AVATAR 360型,美国尼高力公司生产;高分辨场发射扫描电镜,SU8010型,日本日立公司生产;紫外-可见分光光谱仪,UV-1600PC型,上海美谱达仪器有限公司生产。

磁性碳纳米管(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs-COOH),自制<sup>[14]</sup>;壳聚糖(CS),脱乙酰度≥90%,成都华夏化学试剂有限公司生产;其他试剂均为分析纯。

### 1.2 磁性表面温敏离子印迹材料(MIIPs)的制备

取30 mL液体石蜡和1 mL span 80 搅拌30 min,制成油相。称取10 mL溶有50~250 mg CS的醋酸溶液(质量分数为2%,下同)中,加入0.1 g

收稿日期:2018-01-08;修回日期:2018-07-04

基金项目:河北省高等学校自然科学重点项目(ZD2017059);河北省大学生创新性实验计划项目(X2016043)

作者简介:朱正雄(1994-),男,本科生,研究方向为应用化学,1315343359@qq.com;尚宏周(1982-),男,博士,教授,主要研究方向为功能有机材料制备及应用,通讯联系人,zhouzhou198213@163.com。

磁性碳纳米管搅拌均匀,然后分别加入 10 mL 溶有 40 mg *N*-异丙基丙烯酰胺的醋酸溶液和 0.5 ~ 2.5 mL 的  $\text{NiCl}_2(0.1 \text{ mol/L})$  溶液,制备成水相。

将油相和水相移入四口反应烧瓶混合乳化均匀后,通氮除氧 30 min,加入亚硫酸氢钠/过硫酸铵复合引发剂,在 40℃ 下恒温反应 2.5 h。然后用氨水调节反应体系 pH 为 10~14,滴加戊二醛进行交联 4 h。反应产物冷却至室温后反复洗涤,脱除镍离子,真空干燥至恒重,即制得磁性表面温敏离子印迹材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}-\text{COOH}/\text{CS}$ ,简称为 MIIPs)<sup>[15-20]</sup>。

非离子印迹材料(NIIPs)的制备除了不加模板离子外,其他制备步骤同表面温敏离子印迹材料。

### 1.3 磁性表面离子印迹材料的吸附性能

#### 1.3.1 标准曲线的绘制

标准曲线绘制参考 GB/T 223.23。采用分光光度计测量所配制溶液的吸光度,拟合 Ni(II) 标准曲线方程为:  $Y=0.19984X+0.04394(R^2=0.99161)$  ( $Y$  为吸光度;  $X$  为镍离子质量浓度, mg/L;  $R$  为相关系数)。

#### 1.3.2 平衡吸附量及脱附率

平衡吸附量及脱附率的计算方法参考文献[14]。

(上接第 112 页)

报道的生产工艺相比,采用固定床连续加氢工艺制顺式蒎烷简化了生产过程,单位时间的处理能力明显提高,生产的安全性也得到一定程度的改善。

### 参考文献

- [1] 廖圣良, 商士斌, 司红燕, 等. 松节油加成反应的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(7): 1856-1864.
- [2] 蔡蔓萍, 范国紫, 王宗德. 蒎烯催化加氢催化剂研究进展[J]. 林产业化学与工业, 2011, 31(2): 115-123.
- [3] Laitinen A, Aaltonen O, Kaunisto J. Hydrogenation of  $\alpha$ -pinene: WO, 2002072508[P]. 2002-09-19.
- [4] Wachholz G, Thelen G, Voges H W. Ultrasound method of reactivating deactivated hydrogenation catalysts: US, 5132270[P]. 1992-07-21.
- [5] 杨晓, 刘仕伟, 解从霞, 等. 水促进的氯化钨催化  $\alpha$ -蒎烯加氢反应[J]. 催化学报, 2011, 32(4): 643-646.
- [6] 余小兵, 谈燮峰, 冯爱群, 等. 改性 Pd/C 催化氢化蒎烯的研究[J]. 广州化学, 1999, 24(2): 23-27.
- [7] Chouchi D, Gourgouillon D, Courel M, et al. The influence of phase behavior on reactions at supercritical conditions: The hydrogenation of  $\alpha$ -pinene [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40: 2551-2554.
- [8] Casella M L, Santori G F, Mogliani A, et al. Stereoselective hydrogenation of terpenes using platinum-based catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 318: 1-8.
- [9] Milewska A, Osuna A M B, Fonseca I M, et al. Biphasic hydrogenation of  $\alpha$ -pinene in high-pressure carbon dioxide [J]. Green Chemistry, 2005, 7: 726-732.
- [10] dos Santos E N. Hydroformylation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene catalyzed by rhodium and cobalt carbonyls [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1993, 83: 51-65.
- [11] 王碧玉, 吴燕翔, 蔡国辉.  $\alpha$ -蒎烯加氢反应制蒎烷的工艺研究[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2003, 31(3): 52-54.
- [12] 张忠富. 蒎烯催化加氢制高顺式蒎烷的研究[J]. 香料香精化妆品, 1999, 27(4): 8-10.
- [13] 陈小鹏.  $\alpha$ -蒎烯催化加氢反应的研究[J]. 精细化工, 2002, 19(6): 55-57.
- [14] 黄宗凉, 马新宾, 那平, 等.  $\alpha$ -蒎烯催化加氢合成顺式蒎烷的研究[J]. 化学工业与工程, 2002, 25(3): 19-24.
- [15] 毕梦宇, 曾韬. 蒎烯催化加氢制备顺式蒎烷[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2003, 27(1): 41-44.
- [16] Ko S H, Chou T C, Yang T J. Selective hydrogenation of (-)- $\alpha$ -pinene over nickel catalysts prepared by electroless deposition [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34: 457-467.
- [17] 马庆丰, 李凝, 吕义浩, 等.  $\alpha$ -蒎烯催化加氢催化剂制备及催化性能[J]. 2010, 18(10): 33-37.
- [18] 李忠海, 黄卫文, 黎继烈, 等. 蒎烯催化加氢制备蒎烷工艺参数的优化[J]. 2011, 11(8): 118-126.
- [19] 曹玉霞, 陈群, 周继东, 等. 催化加氢法提高乙二醇质量[J]. 化工学报, 2008, 59(6): 1601-1605.
- [20] 曹玉霞, 孙家兴, 陈群, 等. 提高乙二醇 UV 值的加氢催化剂研制[J]. 化工进展, 2007, 26(11): 1636-1640. ■

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性表面温敏离子印迹材料的制备

考察戊二醛、复合引发剂、Ni(II) 离子溶液以及 *N*-异丙基丙烯酰胺等反应投料用量对制备磁性表面温敏离子印迹材料(MIIPs) 吸附量的影响, 优化制备工艺。平衡吸附测试采用 20 mL 初始质量浓度为 50 mg/L Ni(II) 离子溶液。

#### 2.1.1 戊二醛用量的影响

保持其他条件不变, 戊二醛的用量(0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mL) 对 MIIPs 平衡吸附性能的影响如图 1 所示。

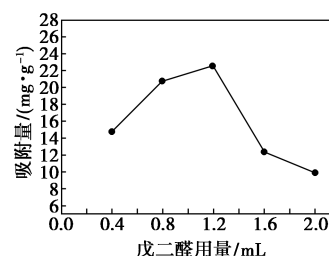


图 1 戊二醛用量对 MIIPs 吸附性能的影响

由图 1 可以看出,随着戊二醛用量的增加,MIIPs 对 Ni(II) 的平衡吸附量先增加后减少。戊二醛用量为 1.2 mL 时,平衡吸附量达到最大值,为 22.58 mg/g。当戊二醛用量较少时,不能最大限度地接枝在磁性碳纳米管表面,形成的空穴结构不稳定且不完整,MIIPs 对 Ni(II) 的特异选择性降低,吸附不牢固;当戊二醛用量较多时,聚合物的容量下降,接枝在磁性碳纳米管表面的官能团交联过度,刚性过强,导致空穴的识别位点可接近性差,使 Ni(II) 不易被空穴吸附,同时,过量的交联剂与壳聚糖反应,使得氨基数量减少,导致 MIIPs 对 Ni(II) 的平衡吸附量下降。因此,戊二醛的最佳用量为 1.2 mL。

### 2.1.2 引发剂质量的影响

保持其他条件不变,复合引发剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $\text{NaHSO}_3$  的质量 (40、50、60、70、80 mg) 对 MIIPs 平衡吸附性能的影响如图 2 所示。

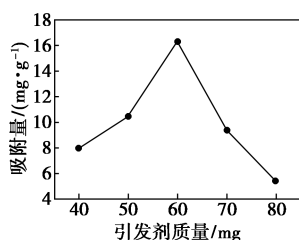


图 2 引发剂质量对 MIIPs 吸附性能的影响

由图 2 可以看出,随着引发剂质量的增加,MIIPs 对 Ni(II) 离子的平衡吸附量先增加后减少。当过硫酸铵和亚硫酸氢钠质量为 60 mg 时,平衡吸附量达到最大值,为 16.30 mg/g。随着引发剂质量的增加,接枝率增加,磁性碳纳米管表面包裹上的功能单体增多,MIIPs 对 Ni(II) 离子的平衡吸附量增大;当引发剂质量较多时,聚合体系产生过多的单体自由基,发生均聚反应,单体总量不变的情况下,接枝率反而下降,所以导致 MIIPs 对 Ni(II) 离子的平衡吸附量下降。因此,引发剂最佳质量为 60 mg。

### 2.1.3 镍离子用量的影响

保持其他条件不变,浓度为 0.1 mol/L Ni(II) 离子溶液的用量 (0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL) 对 MIIPs 平衡吸附性能的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出,金属离子 Ni(II) 作模板,在聚合过程中能使聚合物形成三维空穴结构。随着 Ni(II) 离子溶液用量的增加,MIIPs 对 Ni(II) 的平

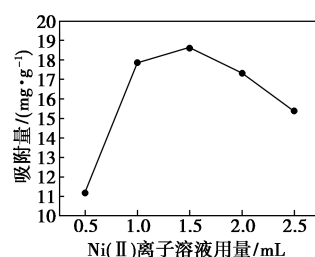


图 3 Ni(II) 离子用量对 MIIPs 吸附性能的影响

衡吸附量先增加后减小,在 Ni(II) 离子溶液用量为 1.5 mL 时,平衡吸附量达到最大值,为 18.63 mg/g。当 Ni(II) 离子溶液用量较少时,MIIPs 形成的空穴结构较少,对 Ni(II) 离子识别位点较少,MIIPs 对 Ni(II) 离子平衡吸附量较低;当 Ni(II) 离子溶液用量较多时,体系中交联剂用量相对较少,单体与碳纳米管交联程度下降,致使空穴刚性不足,结构不稳定,MIIPs 对 Ni(II) 离子的平衡吸附量下降。因此,选择浓度为 0.1 mol/L Ni(II) 离子溶液的最佳用量为 1.5 mL。

### 2.1.4 N-异丙基丙烯酰胺质量的影响

保持其他条件不变,N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 质量 (30、40、50、60、70 mg) 对平衡吸附性能的影响如图 4 所示。

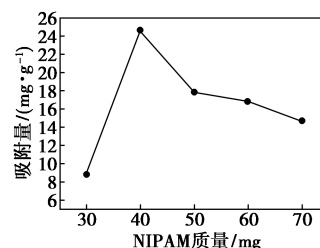


图 4 NIPAM 的质量对 MIIPs 吸附性能的影响

由图 4 可以看出,随着 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 质量的增加,MIIPs 对 Ni(II) 离子的平衡吸附量先增加后减少。当 N-异丙基丙烯酰胺质量为 40 mg 时,平衡吸附量达到最大值,为 24.58 mg/g。这是因为 N-异丙基丙烯酰胺通过与壳聚糖共聚合反应将 Ni(II) 离子安装包裹在聚合物的空穴网状结构中。当 N-异丙基丙烯酰胺质量较少时,磁性碳纳米管表面包裹的聚 N-异丙基丙烯酰胺较少,形成的识别空穴少,所以 MIIPs 对 Ni(II) 离子吸附较少;当 N-异丙基丙烯酰胺的质量过多时,反应体系黏度增加,单体在接枝链自由基扩散过程中受阻,使得接枝效率下降,形成的聚合结构不稳定或 N-异丙基丙烯酰胺并未包裹在碳纳米管的表面,导致

MIIPs 对 Ni(II) 离子的吸附性能下降。因此,最终确定 *N*-异丙基丙烯酰胺的最佳质量为 40 mg。

## 2.2 吸附性能分析

### 2.2.1 吸附时间对吸附性能的影响

取 20 mg MIIPs, 放入 20 mL 初始质量浓度为 50 mg/L Ni(II) 离子溶液, 在 30℃ 下恒温水浴震荡, 每 20 min 取 1 次样, 抽滤取清液, 考察吸附时间与 Ni(II) 吸附性能的关系, 结果如图 5 所示。

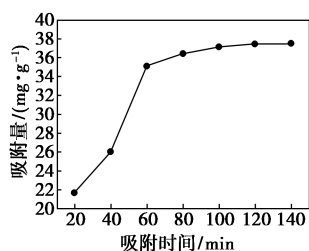


图 5 吸附时间对 MIIPs 吸附性能的影响

由图 5 可以看出, 吸附时间对 MIIPs 的吸附性能有影响, 符合一般吸附规律。随着吸附时间的增加, 印迹材料的吸附能力逐渐增强, 当吸附 60 min 后, 吸附速率逐渐减慢, 在 120 min 后其平衡吸附量不变化, 即 MIIPs 在 2 h 对 Ni(II) 离子的吸附达到平衡, 平衡吸附量达到 37.48 mg/g。

### 2.2.2 温度对平衡吸附量的影响

取 20 mg MIIPs, 放入 20 mL 初始质量浓度为 50 mg/L Ni(II) 离子溶液, 在振荡器上水浴振荡 2 h, 考察温度对 MIIPs 吸附性能的影响, 结果如图 6 所示。

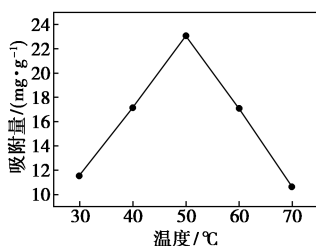


图 6 温度对 MIIPs 吸附性能的影响

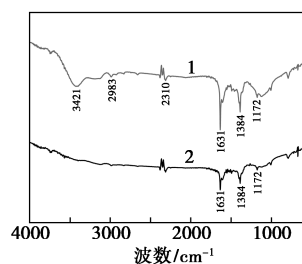
由图 6 可以看出, 当温度较低时, MIIPs 的平衡吸附量虽呈上升趋势, 但吸附量较低; 随着温度的上升, MIIPs 的平衡吸附量先增加后减少, 当温度为 50℃ 时, 平衡吸附量达到最大值, 为 23.05 mg/g。当温度继续升高时, 其吸附量下降。出现这种现象的原因是: *N*-异丙基丙烯酰胺为特殊的温敏单体, 存在最低临界温度(LCST), 能随温度的改变发生明显的膨胀和收缩。其 LCST 特性是亲水性的酰胺基

与疏水性的异丙基共同作用的结果。当温度低于 LCST 时, 酰胺基的亲水性起决定性作用, 使 *N*-异丙基丙烯酰胺舒展, 使印迹聚合材料吸附性能上升, 但吸附量较小, 这是由于聚合物分子链舒展太大, 造成与离子大小相吻合的印迹空穴大, 对离子的吸附量少; 当温度高于 LCST 时, 异丙基疏水作用起主要作用, 使 *N*-异丙基丙烯酰胺收缩, 进而印迹聚合材料的分子链逐渐收缩, 三维空穴逐渐变小, 使 Ni(II) 离子不易进入空穴内, 所以印迹材料平衡吸附量下降且较小。因此, MIIPs 对温度具有敏感性。

## 2.3 结构性能表征

### 2.3.1 红外光谱(FT-IR)分析

采用溴化钾压片法对氧化碳纳米管(MWCNTs-COOH)、MIIPs 进行红外光谱分析, 测试范围为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>。结果如图 7 所示。



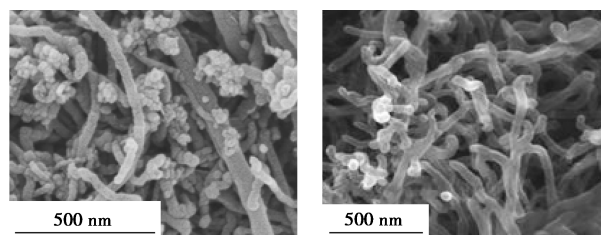
1—MIIPs; 2—MWCNTs-COOH

图 7 MIIPs 和 MWCNTs-COOH 的红外光谱图

由图 7 可以看出, 相对于谱线 2, 谱线 1 在 2 983 cm<sup>-1</sup> 处为异丙基中甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰, 在 1 631 cm<sup>-1</sup> 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 吸收峰增强, 是 *N*-异丙基丙烯酰胺 I 带特征吸收峰。说明壳聚糖与 *N*-异丙基丙烯酰胺成功包裹在磁性碳纳米管表面。

### 2.3.2 扫描电镜(SEM)分析

利用扫描电子显微镜(SEM)对 MIIPs、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs-COOH 进行形貌分析, 结果如图 8 所示。



(a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs-COOH

(b) MIIPs

图 8 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs-COOH 和 MIIPs 的扫描电镜图

由图 8(a) 可以看出, 磁性碳纳米管表面比较粗

糙且互相缠绕,这是因为碳纳米管表面及管壁已经粘附上 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。由图8(b)中可以看出,MIIPs形成了具有空间网状的多孔结构,碳纳米管端口光亮突起,且碳纳米管之间分散比较均匀,这是因为磁性碳纳米管表面已经包覆上壳聚糖和 $N$ -异丙基丙烯酰胺,有效地避免了团聚现象,进而增加了碳纳米管的比表面积,提高了吸附性能。

### 3 结论

(1)当磁性碳纳米管质量为100 mg,戊二醛用量为1.2 mL,复合引发剂(质量比为1:1)质量为60 mg,模板离子用量为1.5 mL, $N$ -异丙基丙烯酰胺质量为40 mg,反应温度为 $30^\circ\text{C}$ ,反应8 h时,MIIPs的最大平衡吸附量为24.58 mg/g。

(2)考察了吸附时间、吸附温度等对MIIPs吸附性能的影响。磁性表面离子印迹材料2 h内对 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子达到吸附平衡,平衡吸附量为37.48 mg/g。改变吸附温度,平衡吸附量存在极大值,当吸附温度为 $50^\circ\text{C}$ 时,平衡吸附量极大值为23.05 mg/g,说明MIIPs具有良好的温敏性。当 $\text{Ni}(\text{II})$ 溶液质量浓度为70 mg/L,MIIPs对 $\text{Ni}(\text{II})$ 的平衡吸附量为43.52 mg/g。

### 参考文献

- [1] 杨潇,张朝晖,张华斌,等.基于壳聚糖修饰碳纳米管表面铅离子印迹材料的制备及其性能研究[J].分析化学,2011,39(1):34-38.
- [2] Zhu F, Li L W, Xing J D. Selective adsorption behavior of  $\text{Cd}(\text{II})$  ion imprinted polymers synthesized by microwave-assisted inverse emulsion polymerization; Adsorption performance and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 103-110.
- [3] Long J, Luo X B, Yin X C, et al. An ion-imprinted polymer based on the novel functional monomer for selective removal of  $\text{Ni}(\text{II})$  from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(4): 4776-4785.
- [4] Maryam F, Mohammad A T, Daryoush A, et al. Synthesis and application of novel ion-imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective solid phase extraction of lead ( $\text{II}$ ) ions [J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 60: 365-373.
- [5] 刘曦,张朝晖,张华斌,等.印迹聚合物改性多壁碳纳米管固相萃取熊果酸[J].分析化学,2011,39(6):839-845.
- [6] Gouda A A, Al Ghannam S M. Impregnated multiwalled carbon nanotubes as efficient sorbent for the solid phase extraction of trace amounts of heavy metal ions in food and water samples [J]. Food Chemistry, 2016, 202: 409-416.
- [7] Mohammad S, Mohammad T J, Mehdi M. Carbon nanotubes@silicon dioxide nanohybrids coating for solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides followed by gas chromatography-corona discharge ion mobility spectrometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1429(15): 30-39.
- [8] 贾晋,吴爱华,栾胜基.离子印迹材料的发展及在识别吸附重金属中的应用[J].化学研究与应用,2015,(1):8-19.
- [9] 韩霜.离子印迹技术的研究进展[J].当代化工,2016,(7):1495-1497.
- [10] Yang W J, Jiao F P, Zhou L, et al. Molecularly imprinted polymers coated on multi-walled carbon nanotubes through a simple indirect method for the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental water [J]. Applied Surface Science, 2013, 258: 692-699.
- [11] Chi Y H, Shi H G, Shi W, et al. 4-Nitrophenol surface molecularly imprinted polymers based on multiwalled carbon nanotubes for the elimination of paraoxon pollution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 228: 243-249.
- [12] 杨林,李生芳,孙春艳.磁性铯离子印迹聚合物的制备及其吸附性能研究[J].硅酸盐通报,2017,36(2):425-432.
- [13] 尚宏周,何俊男,赵敬东,等.碳纳米管/壳聚糖自组装离子印迹材料的制备及性能[J].精细化工,2017,34(11):1213-1218.
- [14] Hiratsuka Y, Funaya N, Matsunaga H, et al. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers for bisphenol A and its analogues and their application to the assay of bisphenol A in river water [J]. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2013, 75(5): 180-185.
- [15] Gao L, Chen L, et al. Preparation of magnetic carbon nanotubes for separation of pyrethroids from tea samples [J]. Microchimica Acta, 2013, 180(5-6): 423-430.
- [16] Cai X, Li J, Zhang Z, et al. Novel  $\text{Pb}^{2+}$  ion imprinted polymers based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of  $\text{Pb}^{2+}$  in water samples [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(1): 305-313.
- [17] Yilmaz V, Hazer O, Kartal S. Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper ( $\text{II}$ ) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS [J]. Talanta, 2013, 116(12): 322-329.
- [18] Wang Y, Shi L, Gao L, et al. The removal of lead ions from aqueous solution by using magnetic hydroxypropyl chitosan/oxidized multi-walled carbon nanotubes composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 451: 7-14.
- [19] Mafu L D, Mamba B B, Msagati T A M. Synthesis and characterization of ion imprinted polymeric adsorbents for the selective recognition and removal of arsenic and selenium in wastewater samples [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2016, 20: 594-605.
- [20] 李建军,鲍旭,吴先锋,等.磁性壳聚糖复合微球的制备及其 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附性能[J].无机化学学报,2017,33(3):383-388. ■