

硝化腐植酸基离子印迹聚合物的制备及吸附性能研究

王安¹, 边思梦¹, 樊凯丽¹, 赵 峰¹, 尚宏周², 孙晓然^{1*}

(1. 华北理工大学化学工程学院, 河北 唐山 063210;
2. 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要:以腐植酸为原料、浓硝酸为氧化剂合成硝化腐植酸(NA),再以硝化腐植酸为基质、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为功能单体、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为模板、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)与亚硫酸氢钠(NaHSO_3)为复合引发剂,经过沉淀聚合法制备铅离子印迹聚合物IIPs。利用SEM、FT-IR、TG-DSC表征所得产物,探究产物的结构与性能,并通过紫外-可见分光光度法(UV-Vis)研究了IIPs的吸附性能。结果表明,IIPs对 Pb^{2+} 的最大吸附量为21.71 mg/g,该吸附过程符合二级动力学模型和Langmuir热力学模型;IIPs最佳循环次数为7次;在竞争离子 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 存在时,选择性系数分别为6.97($\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$)和7.36($\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$)。

关键词:腐植酸;印迹;硝化;吸附

中图分类号:O632.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0161-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.031

Preparation and application of nitrified humic acid-based ionic imprinted polymer

WANG An¹, BIAN Si-meng¹, FAN Kai-li¹, ZHAO Zheng¹, SHANG Hong-zhou², SUN Xiao-ran^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;

2. College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Nitrohumic acid is obtained through taking humic acid as raw materials, and HNO_3 as modifiers. Three kinds of lead ion imprinted polymers (IIPs) are prepared via precipitation polymerization method by using Nitrohumic acid as substrate, *N*-isopropylacrylamide as functional monomer, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ as template, *N,N*-methylene bisacrylamide as crosslinking agent, and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and NaHSO_3 as composite initiators. SEM, FT-IR and TG-DSC are employed to characterize the obtained IIPs, and explore the structure and performance. The adsorption performance of IIPs is studied by ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis). The results show that the maximum adsorption capacity of IIPs for Pb^{2+} is 21.71 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and the adsorption process conforms to the second-order kinetic model and Langmuir thermodynamic model. The optimal number of cycles of IIPs is 7. In the presence of competing ions Cu^{2+} and Cd^{2+} , the selectivity coefficients are 6.97 ($\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$) and 7.36 ($\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$).

Key words: humic acid; imprinted; nitrification; adsorption

离子印迹技术是指用不同金属离子作为模板离子与功能单体结合,通过特殊方法去除模板离子,产生的相应空穴会对金属离子具有特异性识别的功能^[1]。一般制备离子印迹聚合物时先将模板离子与功能单体在某一介质中进行预聚合,然后进行交联聚合反应,最后洗脱模板离子,从而得到印迹聚合物^[2-4]。目前离子印迹聚合物所用到的基质主要有碳纳米管^[5-8]、硅胶^[9-10]、四氧化三铁^[11-12]、蒙脱石^[13-14]和二氧化硅^[15-18]等。

腐植酸是一种环保型天然高分子、含有多种活

性官能团、结构复杂的天然大分子的混合物^[19]。腐植酸分子结构中包含各类官能团,具有良好的螯合、络合能力,易于富集和分离重金属离子^[20]。以腐植酸或改性腐植酸为原材料合成的各类吸附剂拥有较强的重金属离子吸附性能,实现重金属的富集分离,缓解重金属污染^[21]。

笔者以腐植酸为原材料合成了对痕量、超痕量重金属离子拥有良好富集分离能力的新型离子印迹材料。通过对离子印迹聚合物吸附性能的研究建立了吸附模型,阐释了聚合物对 Pb^{2+} 的专一吸附性能

收稿日期:2021-05-07;修回日期:2022-02-03

基金项目:河北省重点研发计划项目(20373805D,202006-20211)

作者简介:王安(1995-),男,硕士研究生,研究方向为功能高分子材料,wanganchina@126.com;孙晓然(1966-),女,博士,教授,研究方向为绿色功能高分子及天然腐植酸类物质的改性与应用研究,通讯联系人,xiaoranhb@sohu.com。

及吸附机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

腐植酸(HA, $C_9H_9NO_6$), 山东西亚化学工业有限公司生产; 浓硝酸(HNO_3), 质量分数为 65% ~ 68%, 北京试剂北京化工厂生产; *N*-异丙基丙烯酰胺、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺、硝酸铅、4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; 过硫酸钾、亚硫酸氢钠、氢氧化钠、无水乙醇、浓盐酸、乙二胺四乙酸二钠(EDTA), AR, 上海麦克林试剂公司生产。

1.2 硝化腐植酸基离子印迹聚合物的制备

1.2.1 硝化腐植酸的制备

准确称取 5.0 g 腐植酸(HA)于三口烧瓶中, 加入 100 mL 体积分数为 15% 的浓 HNO_3 , 通入 N_2 去除 O_2 , 升温至 80℃ 冷凝回流 2 h。硝化反应结束后冷却至室温, 将反应后的固-液混合物转移至 100 mL 反应釜中, 将其放入恒温加热箱中, 升温至 105℃ 反应 6 h, 冷却至室温后用离心机在 8 000 r/min 下离心 10 min, 分离固体产物, 用蒸馏水洗涤产物 2 次后真空干燥 24 h, 得到硝化腐植酸(NA)。

1.2.2 离子印迹聚合物的制备

称取 0.02 g $K_2S_2O_8$ 和 0.01 g $NaHSO_3$ 放在小烧杯中, 加入 20 mL 蒸馏水, 超声溶解, 配制成复合引发剂。称取 0.3 g 的 NA 和 0.15 g 的 NIPAM 于三口烧瓶中, 加入 80 mL 蒸馏水, 加热至 40℃ 下搅拌 0.5 h 后, 加入 0.15 g 的 $Pb(NO_3)_2$ 和 0.03 g 交联剂 MBA, 继续混合搅拌 0.5 h。用滴液漏斗将复合引发剂缓慢滴入到三口烧瓶中, 通入氮气保护, 反应结束后, 冷却至室温减压过滤得到固体产物, 用蒸馏水洗涤 2 ~ 3 遍, 然后用 2% 的盐酸溶液和 0.5 mol/L 的 EDTA 混合液浸泡产物 24 h, 减压过滤得到固体, 经真空干燥后得到铅离子印迹聚合物 IIPs。相应地, 非离子印迹聚合物 NIIPs 的制备方法和上述步骤相同, 反应过程中不添加模板铅离子。

1.3 IIPs 吸附性能测试

1.3.1 Pb^{2+} 标准曲线的绘制

分别移取 500 mg/L 的硝酸铅标准溶液 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 依次加入氯化铵-氨水缓冲溶液 4 mL、PAR 显色剂 9 mL, 再用去离子水定容。利用紫外-可见光谱仪依次测定所配不同浓度溶液在波长为 520 nm 处的吸光度 A, 绘制 Pb^{2+} 标准曲线, 结果如图 1 所示。

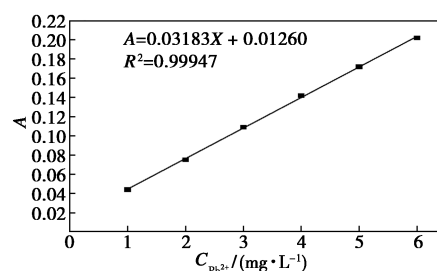


图 1 Pb^{2+} 溶液标准曲线

经过计算拟合得到 Pb^{2+} 标准曲线:

$$A = 0.03183X + 0.01260 (R^2 = 0.99947) \quad (1)$$

式中: A 为吸光度; C 为铅离子质量浓度, mg/L; R 为相关系数。

1.3.2 吸附实验

利用水浴振荡法测定印迹材料 IIPs 对 Pb^{2+} 的吸附性能。将一定浓度的 IIPs 加入到盛有一定浓度 Pb^{2+} 溶液的振荡瓶中, 一段时间后过滤溶液, 测定溶液中的 Pb^{2+} 质量浓度, 并计算该材料的吸附量与去除率:

$$q_e = [(c_0 - c_e)V]/m \quad (2)$$

$$E = [(c_0 - c_e)/c_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; c_0 为溶液中 Pb^{2+} 离子初始质量浓度, mg/L; c_e 为溶液中 Pb^{2+} 离子平衡浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; E 为 Pb^{2+} 去除率, %; m 为印迹材料或非印迹材料的质量, g。

1.4 结构与表征

利用红外光谱分析仪(FT-IR)(VERTEX70, 德国布鲁克公司生产)对 HA、NA、IIPs 进行表征, 采用溴化钾压片法, 测试范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1} ; 将 HA、IIPs 进行喷金处理, 利用扫描电子显微镜观(S-4800, 日本日立公司生产)察样品表面的形貌结构; 在氮气气氛保护下, 利用热重分析仪(STA449F5, Netzsch)对 HA、IIPs 进行热重分析, 温度范围在 20 ~ 800℃, 升温速率为 10℃/min; 利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)(Uv-1900i, 津岛仪器苏州有限公司生产)对样品进行分析。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析(FT-IR)

通过红外光谱仪对 HA、NA、IIPs 进行红外分析, 结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 2 995 cm^{-1} 和 2 912 cm^{-1} 处分别是 $-CH_3$ 与 $-CH_2-$ 的伸缩振动峰。1 267 cm^{-1} 和 1 690 cm^{-1} 是硝基的对称和反对称伸缩振动峰, 1 565 cm^{-1} 是脂肪族硝基化合物的特

征峰,说明经过浓硝酸对腐植酸的改性,硝基被成功接枝到了腐植酸上。IIPs 的谱图中,880 cm^{-1} 处的峰是 NIPAM 上—C—N—的伸缩振动带,说明 NIPAM 成功地与硝基腐植酸发生了聚合反应,成功合成了印迹聚合物。

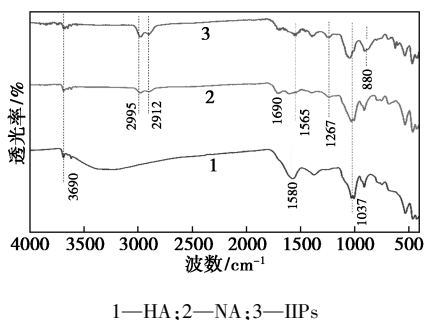


图 2 HA、NA、IIPs 的红外光谱

2.2 SEM 分析

通过扫描电子显微镜分别对 NA 和 IIPs 进行表征,结果如图 3 所示。由图 3(a) 和图 3(b) 中可以看出,NA 表面比较光滑、轮廓清晰,呈现不规则块状堆积的状态。由图 3(c) 和图 3(d) 可以看出,IIPs 表面有类似聚合物团聚的效果,说明了印迹聚合物成功制成。

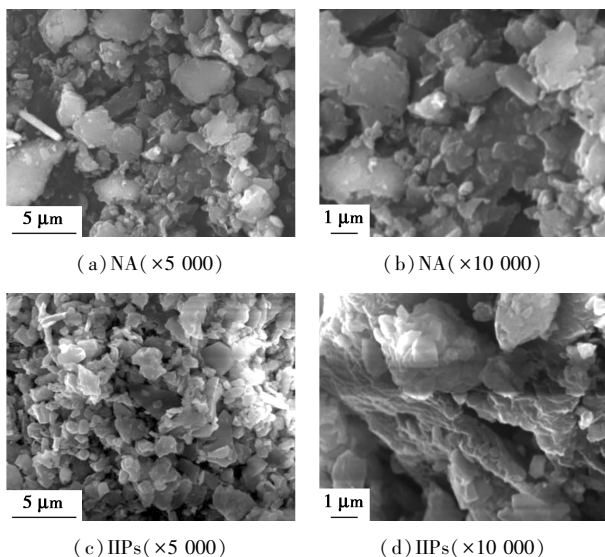


图 3 NA、IIPs 的扫描电镜图

2.3 TG-DSC 分析

NA 与 IIPs 的热重分析图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,NA 在 200~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间损失了 5% 左右的质量,这是由于硝基腐植酸上裸露在外部的羧基、羟基受热分解;IIPs 在 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间损失了 20% 左右的质量,这是因为硝基腐植酸单体官能团的受热分解或是 IIPs 表面上聚合物框架在高温下对热不稳定,受热断裂分解导致失重增多。在 500 $^{\circ}\text{C}$ 之

后聚合物的主链开始碳化、降解,质量损失了 5% 左右。

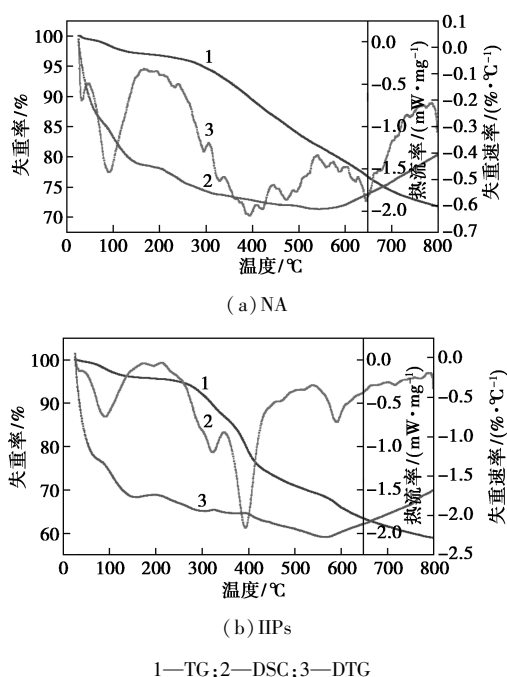


图 4 NA 和 IIPs 的 TG-DTG-DSC 热重分析图

2.4 吸附性能分析

2.4.1 循环吸附性分析

IIPs 对 Pb^{2+} 的循环吸附能力如表 1 所示。从表 1 中可以看出,吸附容量随着循环次数的增加而略有降低,在 20~21 mg/g 之间,这是由于经过多次循环印迹聚合物有所损耗,所以导致吸附量略有下降,建议循环次数控制在 7 次以内。

表 1 IIPs 的循环吸附能力

循环次数	1	2	3	4	5
吸附量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	21.75	21.57	21.51	21.40	21.34
循环次数	6	7	8	9	10
吸附量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	21.40	21.17	20.82	20.48	20.01

2.4.2 选择吸附性分析

称取 10 mg 的 IIPs 和 NIIPs,分别投入到 100 mL 10 mg/L 混有的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液中,振荡 100 min 后静置过滤,检测溶液中 3 种金属离子的含量,计算静态分配系数(K_d)、选择性系数(K):

$$K_d = q_e/c_e \quad (4)$$

$$K = [K_d(M^{n+})]/[K_d(N^{n+})] \quad (5)$$

式中: K_d 为静态分配系数; K 为选择性系数; $K_d(M^{n+})$ 为模板离子的分配系数; $K_d(N^{n+})$ 为竞争离子的分配系数。

IIPs 和 NIIPs 对 Pb^{2+} 的选择吸附性如表 2 所

示。由表 2 可知, IIPs 的选择吸附系数为 6.97 (Pb²⁺/Cu²⁺) 和 7.36 (Pb²⁺/Cd²⁺), 均远大于 1; NIIPs 的选择吸附系数为 0.976 7 (Pb²⁺/Cu²⁺) 和 0.988 2 (Pb²⁺/Cd²⁺), 均小于 1, 因此, IIPs 对 Pb²⁺ 的选择吸附能力高于 NIIPs。

表 2 IIPs、NIIPs 的选择吸附性

金属离子	IIPs			NIIPs		
	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	K_d	K	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	K_d	K
Pb ²⁺	21.71	0.2773	—	3.25	0.0336	—
Cu ²⁺	3.83	0.0398	6.97	3.33	0.0344	0.9767
Cd ²⁺	3.62	0.0376	7.36	3.29	0.0340	0.9882

2.5 吸附机理分析

2.5.1 吸附动力学分析

称取 10 mg 的 IIPs 放入 100 mL 10 mg/L 的硝酸铅溶液中, 保持温度不变, 振荡溶液, 每隔 10 min 取 5 mL 上清液, 检测溶液中 Pb(NO₃)₂ 的含量, 建立吸附量随时间变化曲线, 结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 120 min 之内, 随着时间的增加, IIPs 的吸附量逐渐增加至平衡。前 30 min 内 IIPs 吸附量大幅度增加, 30 min 以后 IIPs 的吸附量增加的趋势慢慢降低, 直到 90 min 左右 IIPs 的吸附量达到最大值 20.10 mg/g 并保持平衡。

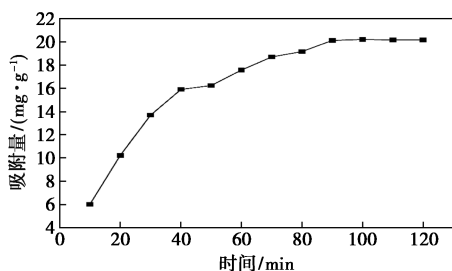


图 5 吸附量随时间的变化情况

为了进一步探究 IIPs 对铅离子的吸附机理, 采用一级动力学与二级动力学方程拟合吸附数据。吸附动力学方程如下:

准一级吸附速率动力学方程:

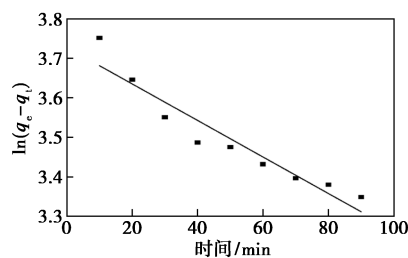
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_m - K_1 t \quad (6)$$

准二级吸附速率动力学方程:

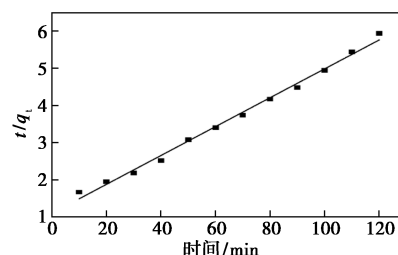
$$t/q_t = 1/(K_2 q_m^2) + t/q_m \quad (7)$$

式中: q_e 为吸附平衡量, mg/g; q_m 理论饱和吸附平衡量, mg/g; q_t 为 t 时刻吸附量, mg/g; t 为吸附时间, min; K_1 为竞争离子的分配系数; K_2 为二级吸附速率常数, mg/(g·min^{1/2})。

IIPs 吸附 Pb²⁺ 的准一级动力学和准二级动力学拟合曲线如图 6 所示。



(a) 准一级动力学拟合曲线



(b) 准二级动力学拟合曲线

图 6 IIPs 吸附 Pb²⁺ 的准一级动力学和准二级动力学拟合曲线

吸附动力学参数如表 3 所示。由表 3 可知, 准一级动力学拟合结果表明, $R^2 = 0.8993$, 相关性较低; 准二级动力学拟合结果表明, 相关性 R^2 高达 0.9971, 且最大饱和吸附量较接近测量值。可以判定 IIPs 对铅离子的吸附符合准二级动力学模型, 说明属于化学吸附过程。

表 3 吸附动力学参数

参数	准一级动力学		准二级动力学			
	$k_1/$ min ⁻¹	R^2	$q_m/$ (mg·g ⁻¹)	$k_2/(g·$ mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2	$q_m/$ (mg·g ⁻¹)
数值	0.0046	0.8993	41.55	0.0015	0.9971	25.7279

2.5.2 吸附热力学分析

量取不同质量浓度 (5、10、15、20、25 mg/L) 的硝酸铅溶液, 探究不同铅离子溶液的质量浓度对吸附量的影响, 结果如图 7 所示。

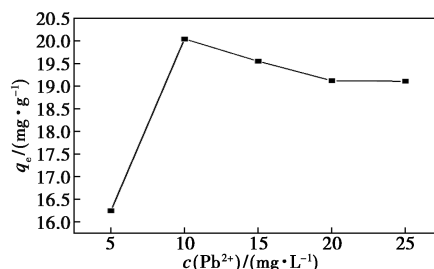


图 7 溶液的初始浓度对 IIPs 吸附 Pb²⁺ 的影响

从图 7 中可以看出,随着溶液初始质量浓度的增加,IIPs 的最大吸附量呈现先升高后趋于平稳。这是因为 IIPs 的印迹点数量一定,当铅离子质量浓度较低时,印迹点数量足够,能够容纳铅离子数量多,故随着 Pb^{2+} 质量浓度的增加,IIPs 对 Pb^{2+} 的吸附量增大,当 Pb^{2+} 质量浓度为 10 mg/L 时,吸附量达到最大值 20.04 mg/g;随着 Pb^{2+} 质量浓度继续增大,IIPs 对 Pb^{2+} 的吸附量趋于不变,并略有下降,这是因为在离子印迹点附近的铅离子数量多,由于印迹点只能容纳 1 个铅离子,其周围的铅离子数量太多产生拥挤,反而使铅离子进入印迹点受阻,致使 IIPs 对 Pb^{2+} 的螯合吸附能力下降,吸附量降低。

为了进一步研究 IIPs 对 Pb^{2+} 的吸附机理,分别应用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对吸附数据进行线性拟合,并对结果进行分析。吸附热力学方程如下:

Langmuir 等温吸附模型:

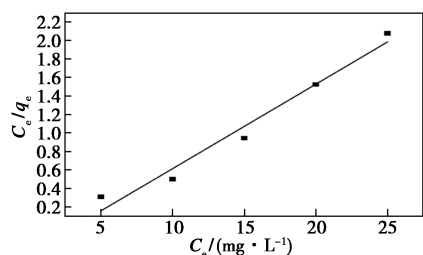
$$c_e/q_e = 1/(K_L q_m) + c_e/q_m \quad (8)$$

Freundlich 等温吸附模型:

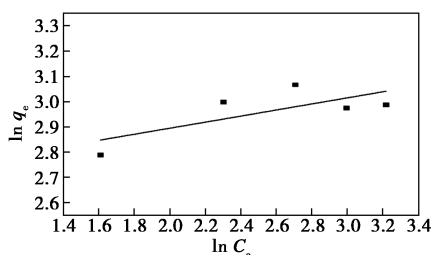
$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln c_e \quad (9)$$

式中: q_m 为理论饱和吸附平衡量,mg/g; c_e 为吸附平衡质量浓度,mg/L; q_e 为吸附平衡量,mg/g; K_L 为 Langmuir 平衡吸附常数; K_F 为 Freundlich 平衡吸附常数; n 为 Freundlich 方程非均质因子。

IIPs 吸附铅离子的 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型如图 8 所示。



(a) Langmuir 等温吸附模型



(b) Freundlich 等温吸附模型

图 8 IIPs 吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型

吸附热力学参数如表 4 所示。由表 4 中可以看

出,Langmuir 等温吸附模型($R^2 = 0.9857$)比 Freundlich 等温吸附模型($R^2 = 0.3841$)的相关性高得多,且模拟的最大饱和吸附量更接近实际测量值,因此,IIPs 吸附铅离子更加符合 Langmuir 等温吸附模型,该吸附过程属于单分子层吸附。

表 4 吸附热力学参数

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$K_L/$ ($L \cdot mg^{-1}$)	R^2	$q_m/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$K_F/$ ($L \cdot mg^{-1}$)	R^2	n
0.0913	0.9857	10.95	14.22	0.3841	8.3380

3 结论

(1)通过 SEM 可以直观地观察到离子印迹聚合物 IIPs 的表面团聚着大量的聚合物,FT-IR 图谱印证了 2 种单体的特殊官能团都被接枝在印迹聚合物 IIPs 的表面;TG-DSC 曲线表征了聚合物的对热稳定性,同时发现印迹聚合物表面的有机成分约为 40%左右,对热稳定性较好。

(2)通过对 IIPs 吸附 Pb^{2+} 的最佳吸附条件的探究,得到 IIPs 的最佳循环次数为 7 次左右,循环吸附能力随着循环次数的升高略降低;在竞争离子 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 同时存在时,选择性系数分别为 6.97 (Pb^{2+}/Cu^{2+})和 7.36 (Pb^{2+}/Cd^{2+}),均远大于 1,说明 IIPs 具有较好的特异性识别能力。通过对 IIPs 吸附 Pb^{2+} 的数据分析并建立吸附模型发现,吸附过程更符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,相关性系数分别为 0.9971 和 0.9857,说明该吸附是单分子层化学吸附过程。

参考文献

- [1] 张兴.温敏型表面离子印迹聚合物的制备及性能研究[D].唐山:华北理工大学,2019.
- [2] Tjasa G,Sundhirkumar S,Lea L,et al.Molecularly imprinted polymers for the removal of antide-pressants from contaminated wastewater[J].Polymers,2020,13(1):120.
- [3] Deng D,He Y,Li M,et al.Preparation of multi-walled carbon nanotubes based magnetic multi-template molecularly imprinted polymer for the adsorption of phthalate esters in water samples[J].Environmental Science and Pollution Research,2020,28(5):5966-5977.
- [4] Zhao L,Chai M,Yao H,et al.Molecularly imprinted polymers doped with carbon nanotube with aid of metal-organic gel for drug delivery systems[J].Pharmaceutical Research,2020,37(10):193.
- [5] He J,Shang H,Zhang X,et al.Synthesis and application of ion imprinting polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for

- selective adsorption of nickel ion [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 110–117.
- [6] Taghizadeh M, Hassanpour S. Selective adsorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions using a Cr (VI)-imprinted polymer supported by magnetic multiwall carbon nanotubes [J]. *Polymer*, 2017, 132: 1–11.
- [7] Huang Y, Wang R. An efficient lithium ion imprinted adsorbent using multi-wall carbon nanotubes as support to recover lithium from water [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 205: 201–209.
- [8] Santos W, Santhiago M, Yoshida I, *et al.* Electrochemical sensor based on imprinted sol-gel and nanomaterial for determination of caffeine [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2012, 166 (6): 739–745.
- [9] Fallah N, Taghizadeh M, Hassanpour S. Selective adsorption of Mo (VI) ions from aqueous solution using a surface-grafted Mo (VI) ion imprinted polymer [J]. *Polymer*, 2018, 144: 80–91.
- [10] 程玉雯, 黎先财, 胡伟强. 硅胶印迹聚合物的制备及对钆离子吸附性能研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2018, 34 (1): 19–28.
- [11] 王燕, 叶思, 吕珊珊, 等. 磁性 Fe₃O₄@ 离子印迹聚 (MMA-HPMA-DVB) 复合材料的合成及其对水中 Ni (II) 选择性吸附 [J]. *复合材料学报*, 2017, 34 (12): 2846–2855.
- [12] Jiang H, Zhang Y, Chen R, *et al.* Preparation of ion imprinted magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for selective remediation of Pb (II) [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 80: 184–191.
- [13] Zhu C, Hu T, Tang L, *et al.* Highly efficient extraction of lead ions from smelting wastewater, slag and contaminated soil by two-dimensional montmorillonite-based surface ion imprinted polymer absorbent [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 246–255.
- [14] Rahangdale D, Kumar A. Chitosan as a substrate for simultaneous surface imprinting of salicylic acid and cadmium [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 334–344.
- [15] Zhang M, Zhang Z, Liu Y, *et al.* Preparation of core-shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb (II) from environmental samples [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178: 443–450.
- [16] 张明磊, 张朝晖, 罗丽娟, 等. 磁性 Fe₃O₄@ SiO₂@ CS 镉离子印迹聚合物的制备及吸附性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32 (12): 2763–2768.
- [17] 张英英, 王兵, 鲁佩佩. 碳纳米管表面苯唑西林印迹聚合物的制备及应用 [J]. *功能材料*, 2017, 48 (4): 4199–4204.
- [18] Yang W, Jiao F, 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, 284 (11): 692–699.
- [19] Wang A, Li B, Wang Y. Adsorption behavior of Congo red on a carbon material based on humic acid [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46: 498–510.
- [20] Wang A, Sun X, Li B, *et al.* Preparation of carbon-iron composites materials and studies of its adsorption properties for the methylene blue [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, (31): 1293–1303.
- [21] Cha J, Kang S, Ali I, *et al.* Humic acid enhances heat stress tolerance via transcriptional activation of Heat-Shock Proteins in Arabidopsis [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10 (1): 810–832. ■
- (上接第 160 页)
- [9] 赵桂芳, 苏重时, 刘灏. 页岩油加氢裂化生产柴油的研究 [J]. *当代化工*, 2007, 36 (4): 361–362.
- [10] 刘洁, 马波. 我国页岩油非加氢脱氮技术的研究现状 [J]. *现代化工*, 2015, 35 (5): 21–24.
- [11] 王乃鑫, 汪燮卿, 刘泽龙, 等. 生物重油与减压蜡油共催化裂化生产高辛烷值汽油的研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 47 (7): 27–31.
- [12] 田华, 李春义, 杨朝合, 等. 动植物油脂在催化裂化装置上的掺炼应用 [J]. *石化技术与应用*, 2007, 25 (5): 425–428.
- [13] Corma A, Cristina Martinez, Sauvanaud L. New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content [J]. *Catalysis Today*, 2007, 127 (1–4): 3–16.
- [14] 山红红, 刘熠斌, 陈小博, 等. 废弃油脂与减压蜡油共催化裂化技术开发及工业试验 [J]. *石油学报*, 2015, 31 (2): 460–467.
- [15] 丁传芹, 陈胜利, 杨朝合. 废弃油脂替代石油资源研究进展 [J]. *中国油脂*, 2012, 37 (8): 53–56.
- [16] Chen G, Cong L, Ma W, *et al.* Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 61 (8): 2363–2366.
- [17] 李臣, 周洪星, 石骏, 等. 地沟油的特点及其危害 [J]. *农产品加工*, 2010, 35 (6): 69–70.
- [18] 余擎宇, 何若滢. 地沟油对人体健康的危害 [J]. *粮油食品科技*, 2011, 19 (4): 36–37.
- [19] Wang Y, Cao Y, Li J, *et al.* Preparation of biofuels with waste cooking oil by fluid catalytic cracking: The effect of catalyst performance on the products [J]. *Renewable Energy*, 2018, 124: 34–39.
- [20] 陈洪雁, 潘高峰, 刘艳杰, 等. 页岩油含氮化合物分离研究 [J]. *辽宁化工*, 2011, 40 (11): 1124–1126.
- [21] 王妍, 张玫美, 宋林, 等. 抚顺页岩油碱性氮化物的脱除 [J]. *当代化工*, 2011, 40 (8): 856–858.
- [22] Maher K D, Bressler D C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals [J]. *Bioresour Technology*, 2007, 98 (12): 2351–2368.
- [23] 高晓龙. 地沟油制备生物柴油的工艺研究 [D]. 长沙: 长沙理工大学, 2016.
- [24] 石剑. 沥青作为中间产物的油页岩热解特性研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2016.
- [25] 顾浩. 地沟油流化床催化裂解研究 [D]. 常州: 常州大学, 2019. ■