

新型离子印迹磁球的制备及吸附性能研究

王皓卿, 杜耀龙, 张鑫, 尚宏周*, 赵敬东, 何俊男
(华北理工大学化学工程学院, 河北唐山 063009)

摘要:以黄腐酸(FA)为功能单体, Ni^{2+} 为模板, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 为磁核, 成功制备了新型离子印迹磁球 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$)。研究表明:当水溶剂总体积为 50 mL 时, 其最佳制备工艺条件是: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 为 1 g, KH-560 为 1.2 mL, FA (0.01 g/mL) 为 30 mL, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.03 g/mL) 为 12 mL, 反应温度为 60°C。在 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 竞争离子存在条件下, 相对选择性系数 $\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 分别是 221.44 和 609.72, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 对 Ni^{2+} 离子具有较高的选择识别能力; 经过 5 次吸附-脱附实验后, 离子印迹磁球仍然具有较好的吸附使用性能。

关键词: 离子印迹; 黄腐酸; 镍离子; 吸附性能

中图分类号: 0636.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0057-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.015

Preparation and adsorption performance of novel ion imprinting magnetic microspheres

WANG Hao-qing, DU Yao-long, ZHANG Xin, SHANG Hong-zhou*, ZHAO Jing-dong, HE Jun-nan
(North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: A novel ion-imprinted magnetic ball ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$) is prepared with fulvic acid as a functional monomer, Ni^{2+} as a template and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ as the core. The imprinted polymer is characterized by FT-IR, TG and laser particle size analyzer. The adsorption performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ is also evaluated. When the dosage of aqueous solvent is 50 mL, the optimized conditions are: 1 g of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, 1.2 mL of KH-560, 30 mL of FA (0.01 g/mL), 12 mL of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.03 g/mL) and 60°C of reaction temperature. In presence of competitive ions such as Cr^{3+} and Pb^{2+} , the relative selectivity coefficient of $\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ and $\text{Ni}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ is 221.44 and 609.72, respectively, indicating that $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ have a high selective recognition ability for Ni^{2+} ion. The ion-imprinted magnetic ball still has good adsorption performance after five adsorption-desorption experiments.

Key words: imprinted polymer; fulvic acid; nickel ion; adsorption performance

离子印迹聚合物是一种新型功能高分子材料, 对模板离子具有迅速选择和辨别能力^[1-2], 已经应用在固相萃取^[3-5]、色谱分析^[6]、电化学传感器^[7-9]和药物分析^[10]等领域, 其中表面离子印迹聚合物综合了表面印迹技术与磁分离技术双重优势, 是离子印迹聚合物发展的重要方向^[11]。

黄腐酸是环境友好型有机分子, 分子结构中含有大量的羧基、羟基和少量的氨基, 其接枝共聚物或交联产物能与重金属离子发生络合作用, 可有效吸附脱除废水中的重金属离子。笔者以黄腐酸为功能单体, Ni^{2+} 为模板, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 为磁核, 制备了核壳型表面离子印迹聚合物, 并对其吸附性能进行了研究。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

傅里叶变换红外光谱仪, Avatar 360 型, 美国尼

高力公司生产; 热重分析仪, ZRT-B 型, 德国耐驰公司生产; 激光粒度仪, Mastersizer 2000 型, 英国马尔文公司生产; 721 型分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司生产; 原子吸收光谱仪, TAS-986 型, 北京普析通用仪器有限公司生产。

黄腐酸, 上海通微微生物技术有限公司生产; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 北京 57601 工厂生产; 正硅酸乙酯, 质量分数为 28%, 天津市光复精细化工研究所生产; γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-560), 南京创世助剂公司生产; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, 微米级, 自制; 实验用水为蒸馏水。试剂均为分析纯。

1.2 离子印迹聚合物的制备

量取一定量的黄腐酸 (FA) 溶液 (0.01 g/mL)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (0.03 g/mL) 和蒸馏水放入三口瓶中, 配制成 50.00 mL 的溶液, 然后依次加入交联剂 KH-560 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, 超声震荡 10 min, 60°C 下恒温反应 24 h。粗反应产物先用蒸馏水多次洗涤, 再

收稿日期: 2015-10-18

基金项目: 河北省自然科学基金 (B2014209200); 国家大学生创新训练计划 (201510081024)

作者简介: 王皓卿 (1994-), 男, 在读本科生, 810106242@qq.com; 尚宏周 (1982-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能有机材料的制备及应用研究, 通讯联系人, zhouzhou198213@163.com。

用乙二胺四乙酸二钠溶液浸泡,直至检测不到 Ni^{2+} 为止。最终产物用真空烘箱干燥。

非印迹聚合物与印迹聚合物的制备方法相似,只是在制备过程中不加入模板离子。

1.3 吸附性能测定

1.3.1 绘制标准曲线

依据 L-B 定律绘制标准曲线。拟合方程为:

$$Y = 0.14514 - 0.00181X (R^2 = 0.99936)$$

式中, 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 吸附实验

在 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入 50 mL Ni^{2+} 溶液和一定量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$,用 0.1 mol/L 的 HCl 调节溶液 pH 为 6,然后将混合物置于恒温振荡水槽,以 100 r/min 的速度振荡,间隔一定时间用磁铁分离聚合产物取样分析。

1.3.3 计算公式

平衡吸附量及去除率公式:

$$Q_e = V(C_0 - C_e)/m \quad (1)$$

$$E = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中, Q_e 为吸附平衡量, mg/g ; C_0 为 Ni^{2+} 的初始质量浓度, mg/L ; C_e 为 Ni^{2+} 的平衡质量浓度, mg/L ; V 为 Ni^{2+} 溶液的体积, L; E 为脱附率, %; M 为离子印迹聚合物的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 离子印迹聚合物制备工艺条件优化

在初始质量浓度为 5 mg/L , 体积为 50 mL, 吸附剂质量为 0.10 g, 震荡时间为 6 h, 震荡温度为 30℃ 条件下, 通过单因素与正交实验研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 用量、KH-560 用量、FA (0.01 g/mL) 用量、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.03 g/mL) 用量、反应温度等因素对聚合物吸附性能的影响, 优化制备工艺条件。

2.1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 用量对吸附性能的影响

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 质量对印迹聚合物吸附性能的影响如图 1 所示。从图 1 中可知, 随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 投加量的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 对 Ni^{2+} 脱除率和吸附量先增大后平稳。当投加量达到 0.80 g 时, 去除率和吸附量达到最大, 分别为 72.30% 和 1.56 mg/g 。这是由于吸附主要靠黄腐酸分子官能团的络合作用完成, 随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 投加量的逐渐增多, 印迹磁球表面的有机层由厚逐渐变薄, 吸附能力逐渐增加, 而当 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 投加量达到 0.8 g 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面的有机层已经足够薄, 吸附能力达到极大。

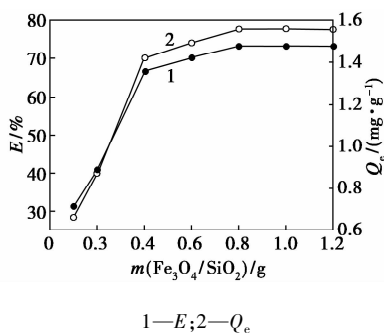


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 用量对印迹磁球吸附性能的影响

2.1.2 KH-560 用量对吸附性能的影响

硅烷偶联剂 KH-560 的用量对印迹磁球吸附性能的影响如图 2 所示。

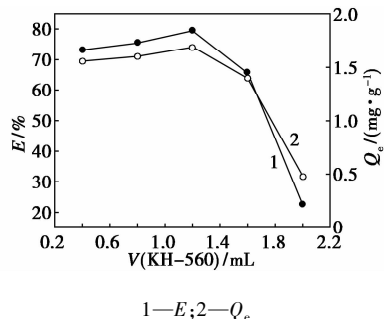


图 2 KH-560 用量对印迹磁球吸附性能的影响

从图 2 可知, 随着 KH-560 用量的增加, 去除率和饱和吸附量都先增加再减少。当 KH-560 用量为 1.20 mL 时, 去除率和吸附量达到最大, 分别为 80% 和 1.70 mg/g 。KH-560 分子的环氧基团可以与黄腐酸分子产生交联反应, 当 KH-560 投加量较少时, 不能完全将 FA 固载在磁核表面, 孔穴结构不稳定, 对金属离子的吸附不够牢固; 当 KH-560 投加量较多时, 固载在磁核表面的官能团交联程度较大, 金属离子不易被内部孔穴吸附, 吸附性能反而下降。

2.1.3 FA 用量对吸附性能的影响

FA 用量对吸附性能的影响如图 3 所示。

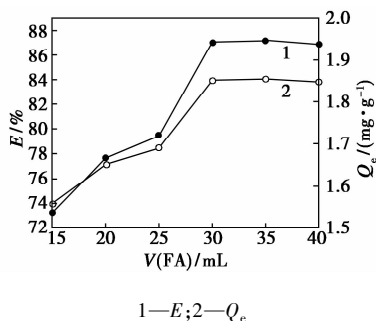


图 3 FA 用量对印迹磁球吸附性能的影响

从图 3 可知, 随着 FA 用量的增加, 印迹磁球的

吸附能力先增大后略有下降。这主要是因为 FA 用量较少时,没有足够的活性基团与 Ni^{2+} 相互作用;当 FA 用量较大时,不能有效交联,导致孔穴结构不稳定,因此吸附能力略有下降。当 FA 的投加量为 30 mL 时, Ni^{2+} 的去除率达到最大。

2.1.4 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量对吸附性能的影响

通过改变重金属离子溶液的用量来调节溶液中的模板离子初始质量浓度,其对吸附性能的影响如图 4 所示。

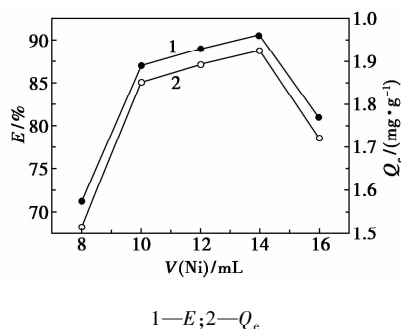


图 4 Ni^{2+} 用量对印迹磁球吸附性能的影响

从图 4 可知,印迹磁球的吸附能力随重金属离子溶液初始质量浓度的增大先增大后降低,当 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.03 g/mL) 为 14.00 mL 时,离子印迹磁球的去除率和吸附容量达到最大,分别为 90.57% 和 1.93 mg/g。这是由于模板离子较少时,印迹磁球形成的孔穴较少,而模板离子较多时,稀释了功能单体和交联剂的浓度,印迹磁球孔穴结构不稳定性,导致吸附能力不高。

2.1.5 反应温度对吸附性能的影响

反应温度是制备印迹磁球的重要影响因素,反应温度对吸附性能的影响如图 5 所示。

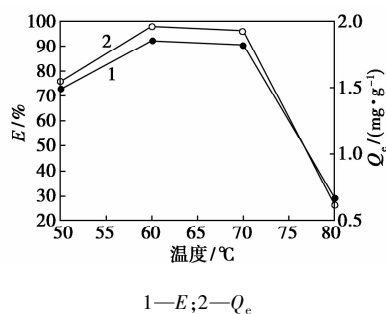


图 5 反应温度对印迹磁球吸附性能的影响

由图 5 可知,随着温度的升高,吸附量和去除率逐渐增大,60°C 时去除率和吸附量达到最大,分别为 92.21% 和 1.96 mg/g。随后温度升高,吸附量和去除率明显下降。

2.1.6 正交实验

根据单因素实验结果设计了正交实验。因素水

平表和正交实验结果分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 正交实验因素水平表

序号	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2)/\text{g}$ (A)	$V(\text{KH}-560)/\text{mL}$ (B)	$V(\text{FA})/\text{mL}$ (C)	$V(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$ (D)	温度/ °C (E)
1	0.6	0.8	25	10	50
2	0.8	1.2	30	12	60
3	1.0	1.6	35	14	70
4	1.2	2.0	40	16	80

表 2 正交实验结果

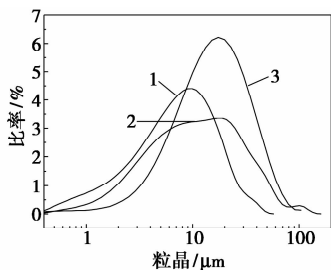
序号	A	B	C	D	E	去除率/%	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	1	1	1	1	1	70.28	1.49
2	1	2	2	2	2	94.87	2.02
3	1	3	3	3	3	82.65	1.76
4	1	4	4	4	4	19.81	0.42
5	2	1	2	3	4	31.69	0.67
6	2	2	1	4	3	86.43	1.84
7	2	3	4	1	2	85.39	1.82
8	2	4	3	2	1	64.38	1.37
9	3	1	3	4	2	86.28	1.84
10	3	2	4	3	1	73.57	1.56
11	3	3	1	2	4	28.74	0.61
12	3	4	2	1	3	84.26	1.80
13	4	1	4	2	3	87.85	1.87
14	4	2	3	1	4	27.63	0.59
15	4	3	2	4	1	69.43	1.48
16	4	4	1	3	2	84.37	1.80
K1	267.6	276.1	269.8	267.6	277.7		
K2	267.9	282.5	280.3	275.8	350.9		
K3	272.9	266.2	260.9	272.3	341.2		
K4	269.3	252.8	266.6	262.0	107.9		
k1	66.9	69.0	67.5	66.9	69.4		
k2	67.0	70.6	70.1	69.0	87.7		
k3	68.2	66.6	65.2	68.1	85.3		
k4	67.3	63.2	66.7	65.5	27.0		
R	1.3	7.4	4.9	3.5	60.7		
最优条件	A3	B2	C2	D2	E2		

从表 2 可知,温度对磁性离子印迹磁球吸附能力的影响最大,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 质量对吸附效果影响最小,影响大小依次为 $E > B > C > D > A$ 。正交试验的优化结果为 A3B2C2D2E2,即最佳制备工艺为: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 质量为 1.00 g, KH-560 用量为 1.20

mL, 0.01 g/mL 的 FA 用量为 30 mL, 0.03 g/mL 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量为 12.00 mL, 反应温度为 60℃。

2.1.7 粒径分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 粒径分布如图 6 所示。由图 6 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 粒径均呈正态分布。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 粒径峰值为 10.29 μm , 平均粒径为 9.582 μm 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 粒径峰值为 17.378 μm , 平均粒径为 49.799 μm , 粒径明显增大是由于 FA 成功固载在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 颗粒表面造成的, 这与红外分析结果相互佐证。



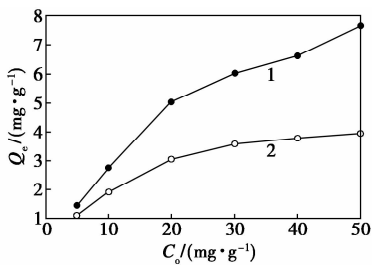
1— Fe_3O_4 ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$

图 6 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 粒径分布图

2.2 吸附性能研究

2.2.1 印迹与非印迹磁球吸附性能比较

在同等条件下, 对印迹和非印迹磁球的吸附能力进行了比较, 结果如图 7 所示。在研究范围内, 印迹磁球的吸附能力明显高于非印迹磁球。当溶液初始质量浓度为 50 mg/L 时, 印迹磁球和非印迹磁球的最大吸附量分别为 7.66 mg/g 和 3.94 mg/g , 印迹磁球最大吸附量是非印迹磁球的 1.94 倍。



1—M-IIP; 2—N-IIP

图 7 离子印迹磁球与非离子印迹磁球的饱和吸附量比较

2.2.2 竞争吸附

称取一定量 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$, 置于 50 mL 含有 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 各 5 mg/L ($\text{pH} = 6.0$) 的混合溶液中, 考察印迹磁球的选择识别性, 结果如图 8 所示。随着用量的增加, 印迹磁球对 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 离

子的去除率虽呈增大趋势, 但 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 对 Ni^{2+} 的吸附效果明显好于另外 2 种离子, 当离子印迹磁球质量为 0.12 g 时, 对 Ni^{2+} 最大去除率为 99.35%, 对 Cr^{3+} 的最大去除率是 41.03%, 对 Pb^{2+} 的最大去除率是 20.14%。选择性系数 $\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 分别是 221.44 和 609.72, 说明磁性印迹磁球对 Ni^{2+} 具有较好的选择吸附性。

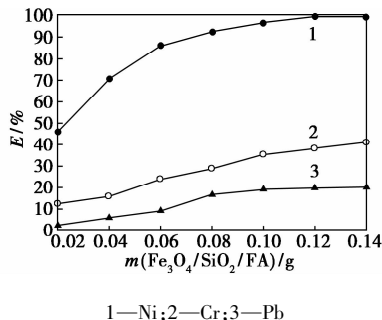


图 8 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的竞争吸附

2.2.3 再生性能

良好的再生性能可以降低使用成本。采用 0.25 mol/L 的 EDTA 对离子印迹磁球进行解吸附。经过 5 次吸附-脱附后, 离子印迹磁球对 Ni^{2+} 的吸附结果如表 3 所示。

表 3 离子印迹磁球的循环次数

吸附循环次数	1	2	3	4	5
吸附容量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	2.10	2.06	2.01	1.97	1.92

5 次吸附-解吸, 离子印迹磁球的吸附容量依次是 2.10、2.06、2.01、1.97、1.92 mg/g 。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 对 Ni^{2+} 吸附容量变化不大, 表明此离子印迹磁球具有良好的再生吸附性能。

3 结论

(1) 以黄腐酸为功能单体, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 为磁核, Ni^{2+} 为模板离子, 成功制备新型磁性印迹磁球。最佳制备工艺条件是: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 质量为 1.00 g, KH-560 用量为 1.20 mL, 0.01 g/mL 的 FA 用量为 30 mL, 0.03 g/mL 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量为 12.00 mL, 反应温度为 60℃。

(2) 离子印迹磁球的吸附性能优于非离子印迹磁球, 在 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 离子共存时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 对 Ni^{2+} 的吸附效果明显好于另外 2 种离子, 其选择性系数 $\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 分别是 221.44 和 609.72, 说明磁性印迹磁球对 Ni^{2+} 具有较好的选择

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

将计量的 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入含 100 mL 碳酸丙二醇酯(PC)的磁力搅拌釜(500 mL)中,充入 H_2 至压力为 4 MPa,在一定温度下反应 2 h,即获得一定粒径的 Ru 纳米颗粒溶液。向溶液中加入计量的载体 M(M = SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和活性炭等),搅拌吸附 6 h。过滤,洗涤,真空干燥得到 Ru/M 催化剂。

1.2.2 催化剂的催化性能评价

在磁力搅拌釜中加入 20 g 双酚 A、100 mL 溶剂和 1 g Ru/M 催化剂。用氢气置换釜内空气后,向釜内充入一定量的氢气,缓慢加热高压釜至所需温度后,打开搅拌按钮,开始反应。

1.2.3 分析方法

利用气相色谱仪进行定量分析,采用 SE-54 型极性毛细管柱(0.25 mm × 30 m × 0.5 μm),用恒温法测定,柱温为 240℃,FID 检测器,检测器温度为 280℃,进样器温度为 260℃,载气为氮气,进样量为 0.5 μL,产物分析采用峰面积归一化法。

1.2.4 Ru/C 催化剂的表征

利用 JEOL JEM-1200EX 透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司生产)观测催化剂表面的颗粒尺径及其分布,工作电压为 60 kV。

利用 Thermol ARLX'Tra 型 X 射线衍射仪

(XRD,瑞士,青岛孚必达机电科技有限公司生产)测试催化剂各物种的晶态结构,Cu Kα 射线,电压为 45 kV,电流为 40 mA,连续扫描记录衍射强度。

利用 Perkin-Elmer PH I 5000C 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Perkinelmer Instruments LLC 公司生产)表征催化剂的电子状态,X 射线源 Mg Kα,功率为 250 W,高压为 14 kV。

利用 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪(美国 Micromeritics 公司生产)测定催化剂的比表面积及孔结构, N_2 为吸附质,结果用 BET 公式计算得出。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 Ru/C 催化剂的 TEM 分析

5% Ru/C 催化剂的 TEM 图可以看出,TEM 图中的黑点是钌纳米颗粒,Ru 纳米颗粒粒径小于 4 nm,结构均匀,分散度好,Ru 纳米颗粒主要分布在载体表面。这是由于 PC 不仅可以用作溶剂,还起到了保护剂的作用,使得 Ru 颗粒不易团聚,在还原过程中 Ru 颗粒稳定增长,并且颗粒大小相近。同时,钌纳米颗粒在活性炭上负载均匀,这是 Ru/C 催化剂活性高的主要原因。

2.1.2 Ru/C 催化剂的 XRD 分析

5% Ru/C 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。

(上接第 60 页)

吸附性。经过 5 次吸附-解吸实验, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$ 对 Ni^{2+} 吸附容量变化不大,表明此离子印迹磁球具有良好的再生吸附性能。

参考文献

- [1] 杨强,罗贵桃,肖蓉. 分子印迹聚合物的吸附行为研究[J]. 化工新型材料,2013,41(4):87-89.
- [2] 郭佳佳,苏庆德,凌飞,等. 锂离子印迹硅胶吸附剂的制备及其选择性固相萃取研究[J]. 功能材料,2010,增刊(41):288-291.
- [3] Chen Fangfang, Wang Rui, Shi Yanping. Molecularly imprinted polymer for the specific solid-phase extraction of kirenonol from *Siegesbeckia pubescens* herbal extract[J]. *Talanta*, 2012, 89(30):505-512.
- [4] Duan Yanping, Dai Chaomeng, Zhang Yalei, et al. Selective trace enrichment of acidic pharmaceuticals in real water and sediment samples based on solid-phase extraction using multi-templates molecularly imprinted polymers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 758:93-100.

- [5] 林灿荣. 钌(IV)离子印迹聚合物的制备及吸附性能研究[D]. 湖南:南华大学,2010.
- [6] 岳春月,丁国生,唐安娜. 分子印迹聚合物颗粒在毛细管电色谱中的应用[J]. 色谱,2013,31(1):10-14.
- [7] Liu Yuan, Liu Jiang, Tang Hui, et al. Fabrication of highly sensitive and selective electrochemical sensor by using optimized molecularly imprinted polymers on multi-walled carbon nanotubes for metronidazole measurement[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206:647-652.
- [8] Liang Rongning, Kou Lijuan, Chen Zhaopeng, et al. Molecularly imprinted nanoparticles based potentiometric sensor with a nanomolar detection limit[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188:972-977.
- [9] 马永飞. 四种新型分子印迹电化学传感器的研究及应用[D]. 山东:山东农业大学化学与材料科学学院,2009.
- [10] Gurler B, Özkorucuklu S P, Kir E. Voltammetric behavior and determination of doxycycline in pharmaceuticals at molecularly imprinted and non-imprinted overoxidized polypyrrole electrodes[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, 84:263-268.
- [11] 张明磊,张朝晖,罗娟娟,等. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{CS}$ 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. ■