

离子印迹聚合物的最新研究进展

尚宏周*, 赵敬东, 何俊男, 张鑫

(华北理工大学化学工程学院, 河北唐山 063009)

摘要:归纳了离子印迹聚合物应用于重金属离子的富集和分离方面的最新研究进展, 分析离子印迹技术目前所面临的主要问题, 同时对该技术的研究和应用前景进行了展望。

关键词:离子印迹技术; 选择识别; 发展前景

中图分类号: TQ424.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0032-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.008

Latest research development of ion imprinted polymer

SHANG Hong-zhou*, ZHAO Jing-dong, HE Jun-nan, ZHANG Xin

(College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: The latest research development of ion imprinted polymer in the enrichment and separation of heavy metal ions are summarized. The existing problems of ion imprinted technology are analyzed. The research and application prospects of this technology in the future are also proposed.

Key words: ion imprinted technology; selective recognition; development prospect

离子印迹聚合物对特定金属离子具有极强的选择识别和分离富集能力, 已经被广泛应用于金属离子的富集和分离。自从 Nishide 等首次制备出离子印迹聚合物以来, 新型离子印迹聚合物的研究和应用就如雨后春笋般发展起来。离子印迹技术是以金属离子为模板, 利用配位键、共价键等作用与功能单体结合, 在一定条件下反应制备具有特定空间结构、能够选择性吸附分离重金属离子的材料制备新技术。由离子印迹技术所制备的离子印迹聚合物兼具生物和化学识别体系的优点, 可选择性富集分离各种重金属离子。当前, 离子印迹聚合物在固相萃取^[1-2]、化学传感器^[3]、膜分离^[4]、药物分析^[5]等领域有着广泛的应用。本文中离子印迹聚合物的最新研究进展进行了归纳总结, 并对其应用前景进行了展望。

1 离子印迹技术的基本原理

离子印迹聚合物结构中, 功能单体分子结构含有各种不同的活性基团, 可以和重金属离子通过螯合、离子交换等相互作用, 将金属离子从溶液中吸附分离。离子印迹聚合物的制备主要分为3个步骤: 首先模板离子与功能单体在一定环境中结合形成主

客体配合物; 然后在交联剂存在条件下, 通过交联聚合形成交联聚合物; 最后, 用洗脱剂脱除模板离子, 得到具有特异性识别位点的三维空穴印迹聚合物。

2 传统离子印迹聚合物

传统离子印迹聚合物是通过功能单体和模板离子相互作用后, 直接聚合制备的离子印迹聚合物。常通过本体聚合、悬浮聚合、沉淀聚合等方法制备成树脂类化合物。

康永锋等^[6]通过沉淀聚合法制备 Hg(II) 离子印迹聚合物。该聚合物的吸附速率快, 最佳条件下 90 min 可达到最大吸附量, 对实际水样中 Hg(II) 离子的加标回收率在 89.8% ~ 100.7%。陆荣等^[7]采用沉淀聚合法制备了纳米离子印迹聚合物微球并优化了制备工艺。印迹微球的粒径比非印迹微球的粒径小, 粒径分布均匀。Mahmoud 等^[8]采用沉淀聚合方法合成 Fe(III) 离子印迹聚合物, 其对 Fe(III) 离子的预富集能力受溶液 pH、吸附-解吸时间及吸附剂加入量的影响, 最佳实验条件下, 对 Fe(III) 离子的吸附量约为 40.41 mg/g。

离子印迹材料不仅能够吸附阳离子, 在阴离子废液的处理中也收到良好效果。Taher 等^[9]以

收稿日期: 2016-01-19

基金项目: 河北省自然科学基金项目(B2014209200)

作者简介: 尚宏周(1982-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能新材料和精细化学品的合成与应用研究, 通讯联系人, 0315-2592060, zhouzhou198213@163.com。

CN(I)离子为模板合成阴离子 CN(I)离子印迹聚合物并制成 CN(I)离子选择性电极。功能单体的存在提高了电极的传感特性,碳糊电极中存在的少量多层碳纳米管提高了电极检测范围和响应时间。陶晋飞等^[10]以 RhCl_6 (III)离子为模板,运用离子印迹技术合成一系列铑离子印迹聚合物,结果表明,本体聚合法制备的离子印迹聚合物吸附量最大,沉淀聚合法制备的离子印迹聚合物印迹因子最高。

传统离子印迹聚合物的制备工艺简单,粒径分布均一,制备周期短,对重金属离子有较好的富集分离能力。但其结合位点包埋过深、分布不均匀,识别动力学慢,在溶液中无法实现离子印迹聚合物的简单快速分离。为解决这一问题,研究者们提出了新型表面离子印迹技术。

3 表面离子印迹聚合物

许多研究者将离子印迹聚合物涂覆、包覆和通过自组装等方式负载在其他材料上,制备表面离子印迹聚合物,提高其机械稳定性、热稳定性,扩大了离子印迹聚合物的应用领域和适用范围。表面离子印迹聚合物的结合位点在核的外表面,解决了结合位点包埋深的问题。

3.1 离子印迹聚合物膜

Sui 等^[11]以 Pb(II) 离子印迹硅材料为基础,制备醋酸纤维透析膜。该膜在弱酸性条件下能吸附溶液中微量甚至痕量重金属 Pb(II) 离子,实现痕量重金属离子的回收再利用。He 等^[12]制备了一种新型的 Pb(II) 离子印迹半渗透聚乙烯醇/聚丙烯酸网膜。该膜经6次吸附-解吸循环后,其吸附能力仍然保持在96%以上,是一种强有力的水处理材料。Du 等^[13]将铁氰化物包埋入导电聚吡咯中形成一种新型电活化的3价钇离子印迹聚合物膜,该膜只需要调节操作电势即可以实现印迹离子的吸附-解吸过程。制备的离子印迹聚合物膜表层和内部可以同时印迹离子进行吸附,使得其吸附量大大增加。Fan 等^[14]在薄膜上呈梯度地负载 Cd(II) 离子印迹聚合物。该聚合物薄膜对游离 Cd(II) 离子的吸附量与时间呈线性关系,最终吸附浓度与原溶液中 Cd(II) 离子浓度十分相近,说明 Cd(II) 离子几乎被聚合物完全吸附。Salehi 等^[15]以 Ni(II) 离子为模板,在聚偏氟乙烯微孔膜表面合成了 Ni(II) 离子印迹聚合膜。通过比较多种吸附等温模型,Langmuir - Freundlich 模型能够很好地揭示聚合膜对离子的平

衡吸附。由于离子印迹的作用,聚合膜对 Ni(II) 离子的透过率明显大于 Co(II) 离子,约为 Co(II) 离子的1.5倍。

3.2 硅基表面离子印迹聚合物

硅胶是一种高活性吸附材料,不溶于水和任何溶剂,化学性质稳定,与绝大多数物质都不发生反应,有较大的比表面积和较强的机械强度。

Li 等^[16]以硅胶为核心,采用表面印迹技术制备 Cd(II) 离子印迹硅胶材料,该印迹硅胶材料具有良好的化学性能和热稳定性,吸附速率快,选择识别能力强,重复使用性好。Javad 等^[17]在硅纳米柱表面涂覆离子印迹聚合物,结合电感耦合等离子体发射光谱进行痕量铈离子的富集与测定。微型柱的处理能力为 1.7×10^{-3} mmol/g,检测极限达 $0.09 \mu\text{g/L}$ 。该离子印迹聚合物能够准确测定泉水、井水和自来水中铈离子的含量。Zhao 等^[18]合成了一种新型 Cd(II) 离子印迹磁性介孔硅材料,能够将溶液中的痕量重金属离子浓缩50倍,检测极限为 6.1 ng/L ,相对标准偏差4.0%,高浓度回收环境中的 Cd(II) 离子。Madhappan 等^[19]合成了离子印迹混合有序介孔硅材料。电感耦合等离子体原子发射光谱表征了该印迹硅材料对金属模板离子的去除能力,结果证实其对 $\text{Co(II)}/\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Co(II)}/\text{Cd(II)}$ 及 $\text{Co(II)}/\text{Zn(II)}$ 的相对选择性系数分别为10.1、7.4、9.3,吸附选择性高。Liu 等^[20]以有序介孔硅材料 SBA-15 为核心,制备表面离子印迹聚合物。该印迹聚合物拥有介孔材料和印迹聚合物的双重优势,在近中性的条件下,该离子印迹聚合物对离子的吸附率达到了97%以上,能够很快达到吸附平衡。

3.3 碳纳米管基表面离子印迹聚合物

碳纳米管是一维纳米材料,主要由呈六边形排列的碳原子构成层状同轴圆管,重量轻,具有许多异常的力学、电学和化学性能,抗拉强度高,结构稳定,可以与其他材料结合制备出性能优异的复合材料,不易对环境造成污染。

Hu 等^[21]以 β 环糊精改性的羧基碳纳米管为支撑体,制备 Ga(III) 离子印迹聚合物。该材料对重金属 Ga(III) 离子具有很好的选择性,同时,碳纳米管的应用提高了材料的活化性能,对离子拥有高响应特性。黄水波等^[22]以苯胺修饰的磁性碳纳米管为基质,在其表面合成一种新型磁性 Cd(II) 离子印迹聚合物。对大米中 Cd(II) 离子进行分离测定,该印迹聚合物对 Cd(II) 离子的最大吸附量为

16.96 mg/g,回收率在 98% 以上,这表明离子印迹聚合物对印迹离子具有极高的吸附能力,对食品中有害重金属离子的去除提供了一种有效方法。Homeira 等^[23]首次合成金离子印迹聚合物并将其接枝到多壁碳纳米管上。吸附性能测试,将离子印迹聚合物接枝在碳纳米管上的吸附效率约是聚合物单独吸附的 4~5 倍,对模板离子的去除能力更强。Hamid 等^[24]在碳纳米管上制备 Cu(II) 离子印迹聚合物,以测定溶液中的金属 Cu(II) 离子。红外光谱分析发现,离子印迹过程没有改变碳纳米管原有结构,扫描电镜下聚合物为多孔结构且有大的比表面积,能够有效地吸附重金属离子。

3.4 磁性表面离子印迹聚合物

磁性印迹聚合物微球是近年发展起来的一种新型多功能材料,已广泛应用到生物、医学、环境等领域。通过外加磁场作用,能实现简单快速分离过程,效率高,吸附性好。磁分离时,只有磁性离子印迹聚合物有特殊的选择性磁响应,可避免共存固体颗粒性物质的干扰。

Bhim 等^[25]运用表面接枝方法在磁性铁氧化物纳米材料表面合成 Ce(IV) 离子印迹微球和 Gd(III) 离子印迹微球,并涂覆在平面碳电极表面制成电化学传感器。该电化学传感器被用来测定离子液体、血清及工业废水中的重金属离子,对 Ce(IV) 离子和 Gd(III) 离子的检测极限分别低至 0.07、0.19 ng/mL,能够实现镧系元素的痕量测定。Fu 等^[26]和 Nafiseh 等^[27]分别在 Fe₃O₄ 表面包覆黄腐酸及 TiO₂ 制备磁性核壳式离子印迹聚合物。这种磁性核壳式离子印迹聚合物在 2 h 内就达到吸附平衡,外加磁场作用下,能够快速从溶液中分离该聚合物,重金属离子的去除率达到 95% 以上。但 Fe₃O₄ 的分散性较差,易发生团聚,形成的磁核较大,Fe₃O₄ 利用率低。

为了提高 Fe₃O₄ 的利用效率,人们对 Fe₃O₄ 进行了化学改性。Gao 等^[28]以 Fe₃O₄ 为核,合成 Cu(II) 介导核壳式牛血红蛋白超顺磁印迹聚合物。对 Fe₃O₄ 纳米材料进行羧基功能化,通过表征,磁性纳米材料具有良好的分散性、结晶度和超顺磁性。Homeira 等^[29]首先用 3-乙基三乙氧基硅烷对 Fe₃O₄ 进行乙基功能化,Shu 等^[30]在 Fe₃O₄ 表面包裹一层 SiO₂,通过“一步法”自由基聚合及季铵化反应制备离子印迹磁性微球,最大吸附量为 62.8 mg/g,印迹微球表现出良好的吸附选择性和吸

附动力学性能,可被应用到环境中高钨酸盐的处理。

4 结论与展望

离子印迹聚合物对特定重金属离子具有富集、分离等作用,在研究和应用方面得到了极大关注,但在制备和应用表面离子印迹聚合物时也存在可采用的功能单体种类较少、对重金属离子的选择性低、饱和吸附量小、热稳定性差、工业应用领域小等不足。因此,在今后的研究和应用工作中,应该重点在以下几方面进行开展:①根据应用目的,设计合成新型功能单体,引入活性基团,为开发新型离子印迹高聚物提供新思路;②采用多种功能单体交联、缩聚等方式优化离子印迹聚合物微观结构;③制备新型无机、有机复合离子印迹材料,优化制备工艺;④开拓离子印迹聚合物的工业应用范围,加强在选矿、冶金、生物医药、化学分析中的应用。

总体说来,离子印迹聚合物的研究与应用还处在初期阶段,离子印迹技术和离子印迹聚合物对人类生产生活将产生深远影响。

参考文献

- [1] Hamid Reza Rajabi, Saham Razmpour. Synthesis, characterization and application of ion imprinted polymeric nanobeads for highly selective preconcentration and spectrophotometric determination of Ni²⁺ ion in water samples[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 153: 45-52.
- [2] Maryam Fayazi, Mohammad Ali Taher, Daryoush Afzali, et al. Synthesis and application of novel ion-imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective solid phase extraction of lead(II) ions[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 60: 365-373.
- [3] Taher Alizadeh, Mohamad Reza Ganjali, Parviz Nourozi, et al. A carbon paste electrode impregnated with Cd(II) imprinted polymer as a new and high selective electrochemical sensor for determination of ultra-trace Cd(II) in water samples[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 657: 98-106.
- [4] 王笑薇. 银离子印迹膜的制备、表征及其吸附性能研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2010.
- [5] Vijayakumari Sasidharan Sumi, Ramakrishnan Kala, Ramachandran Sarojam Praveen, et al. Imprinted polymers as drug delivery vehicles for metal-based anti-inflammatory drug[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 349(1): 30-37.
- [6] 康永锋, 赵子琦, 郑杰世, 等. 沉淀聚合法制备汞离子印迹聚合物及其性能研究[J]. 分析实验室, 2015, 34(9): 1094-1098.
- [7] 陆荣, 张峰, 邢雪琴, 等. 沉淀聚合法制备 Cd(II) 印迹聚合物微球[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 45-47.

- [8] Mahmoud Roushani, Tahereh Musa Beygi, Zahra Saedi. Synthesis and application of ion-imprinted polymer for extraction and pre-concentration of iron ions in environmental water and food samples [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 153: 637 – 644.
- [9] Taher Alizadeh, Reza Emamali Sabzi, Hassan Alizadeh. Synthesis of nano-sized cyanide ion-imprinted polymer via non-covalent approach and its use for the fabrication of a CN^- -selective carbon nanotube impregnated carbon paste electrode [J]. *Talanta*, 2016, 147: 90 – 97.
- [10] 陶晋飞, 杨赟金, 李承蹊, 等. 铊(III)离子印迹聚合物的制备及其作为吸附材料的应用探索 [J]. *贵金属*, 2014, 35(1): 12 – 18.
- [11] Sui Dianpeng, Chen Huaxia, Liu Lin, *et al.* Ion-imprinted silica adsorbent modified diffusive gradients in thin films technique: Tool for speciation analysis of free lead species [J]. *Talanta*, 2016, 148: 285 – 291.
- [12] He Jinsong, Liu Aoyun, Chen J Paul. Introduction and demonstration of a novel Pb(II)-imprinted polymeric membrane with high selectivity and reusability for treatment of lead contaminated water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 439: 162 – 169.
- [13] Du Xiao, Sun Xiaolong, Zhang Hao, *et al.* A facile potential-induced in-situ ion removal trick; Fabrication of high-selective ion-imprinted film for trivalent yttrium ion separation [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 1313 – 1323.
- [14] Fan Hongtao, Liu Yan, Liu Aijuan, *et al.* A method for measurement of free cadmium species in waters using diffusive gradients in thin films technique with an ion-imprinted sorbent [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 897: 24 – 33.
- [15] Salehi E, Madaeni S S, Vatanpour V. Thermodynamic investigation and mathematical modeling of ion-imprinted membrane adsorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 389: 334 – 342.
- [16] Li Min, Feng Changgen, Li Mingyu, *et al.* Synthesis and characterization of a surface-grafted Cd(II) ion-imprinted polymer for selective separation of Cd(II) ion from aqueous solution [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 332: 463 – 472.
- [17] Javad Fasihi, Mojtaba Shamsipur, Alireza Khanchi, *et al.* Imprinted polymer grafted from silica particles for on-line trace enrichment and ICP OES determination of uranyl ion [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 126: 316 – 321.
- [18] Zhao Bingshan, He Man, Chen Beibei, *et al.* Novel ion imprinted magnetic mesoporous silica for selective magnetic solid phase extraction of trace Cd followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 107: 115 – 124.
- [19] Madhappan Santha Moorthy, Pradip Kumar Tapaswi, Sung Soo Park, *et al.* Ion-imprinted mesoporous silica hybrids for selective recognition of target metal ions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 180: 162 – 171.
- [20] Liu Yan, Liu Zhanchao, Gao Jie, *et al.* Selective adsorption behavior of Pb(II) by mesoporous silica SBA-15-supported Pb(II)-imprinted polymer based on surface molecularly imprinting technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 197 – 205.
- [21] Hu Yufang, Zhang Zhaohui, Zhang Huabin, *et al.* Electrochemical sensor for sensitive determination of Ga(III) ion based on β -cyclodextrin incorporated multi-walled carbon nanotubes and imprinted sol-gel composite film [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30: 377 – 385.
- [22] 黄水波, 张朝辉, 周必武, 等. 磁性碳纳米管表面新型镉离子印迹聚合物制备及其对大米中的镉离子富集 [J]. *应用化学*, 2015, 32(11): 1299 – 1306.
- [23] Homeira Ebrahimzadeh, Elahe Moazzen, Mostafa M Amini, *et al.* Novel ion imprinted polymer coated multiwalled carbon nanotubes as a high selective sorbent for determination of gold ions in environmental samples [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216: 315 – 321.
- [24] Hamid Ashkenani, Mohammad Ali Taher. Selective voltammetric determination of Cu(II) based on multiwalled carbon nanotube and nano-porous Cu-ion imprinted polymer [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 683: 80 – 87.
- [25] Bhim Bali Prasad, Darshika Jauhari. Double-ion imprinted polymer @ magnetic nanoparticles modified screen printed carbon electrode for simultaneous analysis of cerium and gadolinium ions [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 875: 83 – 91.
- [26] Fu Qingchun, Zhou Xiaode, Xu Lihong, *et al.* Fulvic acid decorated Fe_3O_4 magnetic nanocomposites for the highly efficient sequestration of Ni(II) from an aqueous solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 208: 92 – 98.
- [27] Nafiseh Khoddami, Farzaneh Shemirani. A new magnetic ion-imprinted polymer as a highly selective sorbent for determination of cobalt in biological and environmental samples [J]. *Talanta*, 2016, 146: 244 – 252.
- [28] Gao Ruixia, Cui Xihui, Hao Yi, *et al.* Preparation of Cu(II)-mediated magnetic imprinted polymers for the selective sorption of bovine hemoglobin [J]. *Talanta*, 2016, 150: 46 – 53.
- [29] Homeira Ebrahimzadeh, Ali Akbar Asgharinezhad, Elahe Moazzen, *et al.* A magnetic ion-imprinted polymer for lead(II) determination: A study on the adsorption of lead(II) by beverages [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2015, 41: 74 – 80.
- [30] Shu Xiaowen, Shen Liang, Wei Yanqi, *et al.* Synthesis of surface ion-imprinted magnetic microsphere for efficient sorption of perchlorate: A structural surrogate for perchlorate [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 211: 621 – 627. ■