

Cr(VI)阴离子印迹荧光传感微球的制备与性能研究

李维芳,代昭*,黄丹丹

(天津工业大学环境与化学工程学院,天津300387)

摘要:提出了一种新型阴离子印迹荧光传感磁性微球,他不仅对重金属Cr(VI)阴离子具有特异印迹吸附性能,还能通过印迹前后荧光的变化对Cr(VI)进行传感检测。该微球以磁性 Fe_3O_4 为核, SiO_2 进行包裹改性,选择N-乙烯基咔唑(NVC)为荧光单体,N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为聚合单体,二乙烯基苯(DVB)为交联剂,Cr(VI)阴离子为模板,通过蒸馏沉淀聚合得到。结果表明,该微球对Cr(VI)具有良好的印迹与传感性能,在水溶液中对Cr(VI)的最大吸附量可达90.84 mg/g,最大吸附效率为85.31%。

关键词:Cr(VI)阴离子;离子印迹;荧光传感

中图分类号:O63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0051-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.12.012

Preparation and characterization of Cr(VI) anion imprinted fluorescence sensing microspheres

LI Wei-fang, DAI Zhao*, HUANG Dan-dan

(School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: A novel anion-imprinted and fluorescent sensing microspheres (IFMMs) is presented, which not only could imprint the Cr(VI) anions, but also could detect the Cr(VI) by changing fluorescence before and after imprinting. The IFMMs is prepared by precipitation polymerization, using SiO_2 coated Fe_3O_4 nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) as the seeds, N-vinyl carbazole (NVC) as fluorescent monomer, N-isopropylacrylamide (NIPAM) as polymerizable monomers, divinylbenzene (DVB) as cross-linker and Cr(VI) anion as the template. The result shows that the microspheres have good imprinting and sensing properties for Cr(VI). The maximum adsorption capacity of Cr(VI) in aqueous solution is 90.84 mg/g and the maximum adsorption efficiency is 85.31%.

Key words: Cr(VI) anion; ion imprinting; fluorescence sensing

重金属对环境会产生很大危害,此类污染物在生物体内易沉积而难以排除体外,对人类的健康带来很大威胁^[1]。目前使用离子交换树脂去除阳离子重金属污染物如Hg、Pb、Cd等方法早已成熟。与其不同,铬的污染物常以阴离子形态存在,去除与检测难度较大。大多数Cr(III)化合物都难溶于水,对环境的危害相对较小;Cr(VI)化合物大都易溶于水,易在水和土壤中沉积,对环境的危害很大^[2]。因此,急需快速且有效地去除与检测Cr(VI)的方法。

离子印迹技术引起人们的关注^[3-5]。通过此技术制备的聚合物叫做离子印迹聚合物,其对目标离子具有高度的选择印迹性能。合成离子印迹聚合物一般包括选择单体、聚合、洗脱3个主要步骤,目前该领域已经取得了良好的进展^[6]。如Zhao等^[7]以甲基丙烯酸甲酯为单体,通过沉淀聚合法制备了一

种乙二醇功能化的 Fe_3O_4 磁性印迹微球,用以吸附废水中的Cr(VI)。最佳条件时($\text{pH} = 2.5$, $T = 35^\circ\text{C}$),能在60 min内达到吸附平衡,最大吸附量为61.35 mg/g。Hu等^[8]制备了一种磁性微球,能在15 min内快速达到吸附平衡,在最佳 $\text{pH} = 2.5$ 时最大吸附量为65.70 mg/g,解吸效率可达87.70%。传统离子印迹微球虽可对Cr(VI)形成良好的吸附去除效果,但仍需借助常规的络合滴定、离子色谱等方法测量体系中剩余离子浓度,经换算得到印迹效率等指标,比较耗时费力^[9-11]。

因此,笔者提出一种同时具备Cr(VI)印迹与荧光传感性能的新型微球(ion-imprinted, fluorescent sensing and magnetic microspheres, IFMMs),此微球具有磁性内核和荧光印迹传感壳层。Cr(VI)能淬灭NVC的荧光,因此可以通过直接测量微球吸附前后荧光变化实现传感,从而直接获得吸附量、吸附效

收稿日期:2016-06-16

作者简介:李维芳(1988-),女,硕士研究生,从事纳米与生物材料研究,894900131@qq.com;代昭(1975-),博士,教授,硕士生导师,从事纳米与生物材料研究,通讯联系人,6291875@qq.com。

率等指标。而微球具有磁性,可以使微球从体系中快速分离,简单环保。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

六水合三氯化铁、柠檬酸钠、重铬酸钾,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司生产;正硅酸乙酯(TEOS),天津市化学试剂研究所生产;*N*-乙炔基咪唑(NVC)、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),梯希爱化成工业公司生产;3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)、二乙烯基苯(DVB),阿法埃莎化学有限公司生产;偶氮二异丁腈(AIBN),天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

1.2 Fe₃O₄ 磁球的制备

Fe₃O₄ 磁球通过水热法制备^[12-13]:将 2.7 g 六水合三氯化铁溶于 80 mL 乙二醇,超声溶解完全,随后加 0.5 g 柠檬酸钠、3.6 g 无水乙酸钠。混合液快速搅拌 1~2 h,然后装入聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,移至 200℃ 烘箱反应 12 h。反应完成后取出反应釜冷却至室温,产物用无水乙醇洗涤数次,磁分离。然后放入真空干燥箱中干燥至恒重。

1.3 Fe₃O₄/SiO₂ 微球的制备与表面修饰

利用溶胶-凝胶法制备 Fe₃O₄/SiO₂ 微球^[14-20]:
①配置溶液 A:将 140 mL 无水乙醇和 3 mL 质量分数为 28% 氨水加入到 250 mL 三口瓶中,之后加入 0.30 g Fe₃O₄,超声同时机械搅拌;②配置溶液 B:将 10 mL 乙醇和 0.50 mL TEOS 加入到烧杯中,超声混

匀;③将溶液 B 以 0.4 mL/min 的速度滴入溶液 A 中,边超声边机械搅拌 2 h 后停止超声,继续搅拌 6 h。之后加入 2 mL MPS,继续反应 24 h。反应完成后,用无水乙醇清洗 3~4 次,真空干燥至恒重,即得表面具有双键的磁性复合微球 Fe₃O₄/SiO₂。

1.4 IFMMs 微球的制备

利用蒸馏沉淀聚合法制备 IFMMs^[21-22]:量取 20 mL 乙腈加入到三口瓶中,再用移液枪取 0.5 mL 不同浓度 Cr(VI) 溶液加入其中,超声并随后加 1 mmol NIPAM 和 0.5 mmol NVC。超声混均之后加 0.1 g Fe₃O₄/SiO₂,再补加 20 mL 乙腈,边超声边加入 1.6 mmol DVB 和 0.015 g AIBN,超声均匀后,组装蒸馏沉淀反应装置,通 15 min N₂ 以除去反应体系中的空气。加热使其在 25~30 min 内由室温升至沸腾,并开始蒸出乙腈,控制 1.5 h 内蒸出 20 mL 乙腈,停止反应。所得混合液离心分离,弃去上清液,分别用四氢呋喃、丙酮、无水乙醇超声洗涤各 3 次。将产物置于真空干燥箱中干燥。将一定量的上述微球分散于 3 mol/L HCl 溶液中,置于摇床振荡器中反应 12 h 洗脱 Cr(VI);二次水洗涤数次,磁分离,至 pH 显中性,干燥后得到 IFMMs 微球。

1.5 IFMMs 的 Cr(VI) 离子吸附性能

荧光增强率和淬灭率分别为:

$$\text{荧光增强率}(\%) = [(f_1 - f_2)/f_2] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{荧光淬灭率}(\%) = [(f_1 - f_3)/f_1] \times 100\% \quad (2)$$

其中: f_1 为除去 Cr(VI) 后微球的荧光强度; f_2 为未除去 Cr(VI) 时微球的荧光强度; f_3 为将微球用于吸附后的荧光强度。

(上接第 50 页)

验证结果表明,鬼臼毒素提取率的 RSD 值为 0.57%,与模型预测值偏差为 -0.70%,均小于 2%,说明最优工艺的合理性和可重复性,也证明 CCD 模型可信度较高,可用于工艺优化。

3 结论

采用 HPLC 法对鬼臼毒素进行分析,确定了 HPLC 检测条件,系统适用性试验符合要求,方法重复性良好。通过单因素试验选出对鬼臼毒素提取率影响较大的 3 个因素:液料比、乙醇体积分数、鬼臼与甘草的质量比,并进行进一步的优化;采用 CCD 设计响应曲面法对 3 个因素进行优化,以鬼臼毒素提取率为响应值,得到了鬼臼甘草配伍回流法的最优工艺条件。在最优工艺条件下进行 3 批验证,验证结果与预测值相符较好。

参考文献

- [1] 张杰. 小八角莲活性成分提取分离、质量控制及药效研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
- [2] 陈毓亨. 我国鬼臼类植物资源的研究[J]. 药学学报,1979,14(2):101-107.
- [3] 石磊岭,魏鸿雁,夏提古丽. 阿不利孜,等. 正交试验优选八角莲中鬼臼类化合物的提取工艺研究[J]. 中国医药指南,2011,33(9):45-47.
- [4] 杨磊,唐晓溪,赵春建,等. 响应面法优选桃儿七中的鬼臼毒素的超声提取工艺[J]. 化工进展,2009,28(2):297-304.
- [5] 杜微,李唯,杨德龙,等. 响应面分析法在优化桃儿七鬼臼毒素 CO₂ 超临界萃取工艺中的应用[J]. 甘肃农业大学学报,2011,46(1):144-150.
- [6] 欧小群,杨秀梅,谭茂兰,等. 星点设计-效应面法辅助优选姜黄和甘草的提取方法[J]. 成都中医药大学学报,2015,38(3):32-34. ■

首先配置一系列不同质量浓度的 Cr(VI) 溶液, 然后建立微球的荧光淬灭率与 Cr(VI) 质量浓度间的工作曲线, 通过线性回归得到两者之间的关系。随后应用此线性回归方程测量不同检测体系时的 Cr(VI) 离子质量浓度与吸附情况, 分别计算吸附量 Q_e 和吸附率 AE :

$$Q_e = (C_0 - C_1)V/M \quad (3)$$

$$AE\% = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (4)$$

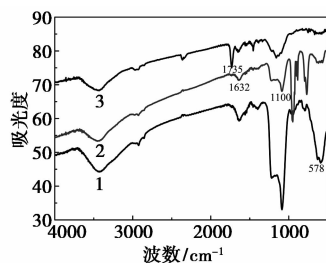
其中: C_0 为 Cr(VI) 溶液的初始质量浓度, mg/L; C_1 为印迹吸附后溶液中剩余的 Cr(VI) 的质量浓度, mg/L; Q_e 为平衡吸附量, mg/g; V 为溶液的体积, L; M 为微球的总质量, g。

2 结果与讨论

2.1 IFMMs 微球的合成

IFMMs 微球具有磁性内核与印迹荧光传感外壳, Fe_3O_4 磁核由水热法合成, 随后通过 Stöber 法在其表面包裹一层 SiO_2 。 SiO_2 不仅可以保护 Fe_3O_4 内核不受印迹体系中酸碱影响使其更加稳定^[23], 而且可以提供大量的活性硅羟基, 通过简单的改性可使其带有活性双键^[24], 从而通过进一步的聚合获得功能性的壳层。笔者以 NVC 为荧光单体, NIPAM 为功能单体, 通过蒸馏沉淀聚合使微球同时具有印迹与荧光传感双功能的壳层。

Fe_3O_4 、MPS 修饰的 Fe_3O_4/SiO_2 、IFMMs 微球的 FT-IR 光谱图如图 1 所示。



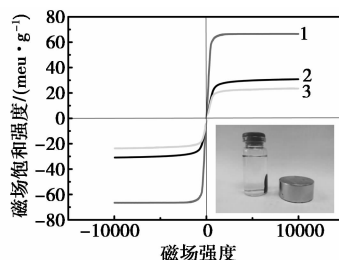
1— Fe_3O_4 ; 2—MPS 修饰的 Fe_3O_4/SiO_2 ; 3—IFMMs

图 1 Fe_3O_4 、MPS 修饰的 Fe_3O_4/SiO_2 、IFMMs 微球的 FT-IR 光谱图

从图 1 可以看出, 在 578 cm^{-1} 处有吸收峰, 表明存在 Fe_3O_4 , 如图 1 中谱线 1 所示^[12]; SiO_2 包裹后, 578 cm^{-1} 处的吸收峰减弱, 在 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了 Si—O—Si 伸缩振动峰, 如图 1 中谱线 2 所示^[12], 表明 SiO_2 已经包裹于 Fe_3O_4 表面, 而 $1\ 632\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=C 伸缩振动峰表明微球此时已经修饰上了双键^[25,27]; $1\ 735\text{ cm}^{-1}$ 处 NIPAM 的 C=O 伸缩振动峰, $1\ 393\text{ cm}^{-1}$ 处环上 C=C 的特征峰与 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$

处的苯环吸收峰表明聚合已经完成, 如图 1 中谱线 3 所示。

Fe_3O_4 、MPS 修饰的 Fe_3O_4/SiO_2 及 IFMMs 微球的磁场饱和强度如图 2 所示。



1— Fe_3O_4 ; 2—MPS 修饰的 Fe_3O_4/SiO_2 ; 3—IFMMs

图 2 Fe_3O_4 、MPS 修饰的 Fe_3O_4/SiO_2 及 IFMMs 微球的磁场饱和强度

由图 2 可以看出, Fe_3O_4 的饱和磁场最强, 达到 66.61 emu/g , 包裹 SiO_2 后, Fe_3O_4/SiO_2 的饱和磁强降为 30.43 emu/g , 再包裹印迹层后, 所得 IFMMs 微球的饱和磁强降为 23.30 emu/g , 这与大部分核壳型磁性微球的趋势相同^[28]。虽然其饱和磁场强度有所下降, 但 IFMMs 微球依然能够在磁铁的作用下从溶液快速分离。

2.2 Cr(VI) 离子浓度对 IFMMs 微球荧光性能的影响

IFMMs 微球壳层中的 NIPAM 和 NVC 单体中都含有 N 原子, 而 Cr(VI) 能同时与这 2 种单体的 N 原子发生配位作用, 形成 Cr(VI) 的印迹空间结构。而聚合层中的 NVC 单体与 Cr(VI) 配位后, 还会淬灭自身荧光; 将 Cr(VI) 洗脱后, 微球的荧光将有所恢复。定量研究荧光的淬灭与增强作用可以用来对 Cr(VI) 进行传感。由于 NVC 的荧光很强, 而一般检测体系中的 Cr(VI) 离子的浓度很低, 因此 NVC 的用量不可过高。采用 NIPAM 与 NVC 摩尔比为 2:1, 考察 Cr(VI) 浓度对荧光增强率的影响, 结果如表 1 所示。

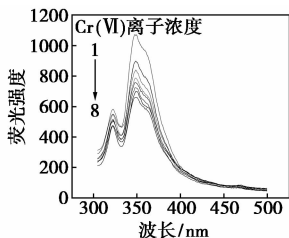
表 1 Cr(VI) 离子浓度对 IFMMs 微球荧光增强的影响^①

	1	2	3	4	5	6
$C(\text{Cr})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.138	0.188	0.238	0.268	0.288	0.313
荧光增强率/%	28.04	39.96	71.74	79.78	57.00	48.65

注: ①激发波长为 290 nm 。

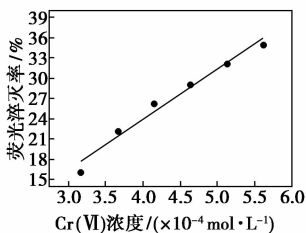
由表 1 可以看出, 微球的荧光增强率总体上呈现出先增高后降低的趋势。投入较少模板 Cr(VI) 时, 能进入微球壳层的离子较少, 荧光增强率较低, 因此提高模板离子浓度可增加微球的荧光增强率;

当模板离子浓度很高时,与模板 Cr(VI) 结合的单体较多,会使聚合受到影响,因此微球的荧光增强率降低。当模板 Cr(VI) 浓度为 0.268 mmol/L 时,所得 IFMMs 微球的荧光增强率最高,因此也具有优良的 Cr(VI) 离子检测性能。使用此微球对不同浓度的 Cr(VI) 溶液进行吸附研究,结果如图 3 所示。



1—0.263 mmol/L; 2—0.314 mmol/L; 3—0.363 mmol/L;
4—0.412 mmol/L; 5—0.463 mmol/L; 6—0.514 mmol/L;
7—0.563 mmol/L; 8—0.610 mmol/L

(a) IFMMs 微球的荧光发射图及线性回归图

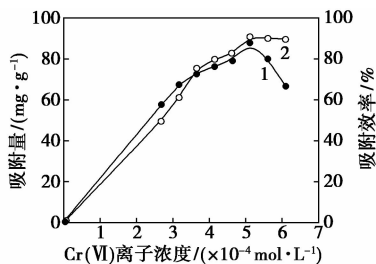


(b) Cr(VI) 浓度对 IFMMs 微球荧光的影响

图 3 IFMMs 微球对不同浓度的 Cr(VI) 溶液吸附

从图 3(a) 中可以看出,随着吸附与检测体系中 Cr(VI) 离子浓度的升高,微球的荧光淬灭程度增加,荧光强度逐渐下降。微球的荧光淬灭率(y)与体系中吸附的 Cr(VI)(x)之间基本呈线性关系: $y = 7x - 6$,如图 3(b) 所示。这表明微球不仅可以选择性印迹吸附 Cr(VI),还能够通过荧光变化实现传感。

根据式(3)、式(4)得到不同 Cr(VI) 浓度下微球的饱和吸附量 Q_e 与吸附效率 AE ,如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着 Cr(VI) 浓度的增加,IFMMs



1—AE; 2— Q_e 。

图 4 Cr(VI) 离子浓度对 IFMMs 微球 Q_e 和 AE 的影响

微球对 Cr(VI) 的吸附量与吸附效率均开始增加,且在 Cr(VI) 浓度为 0.268 mmol/L 时达到最大值,最大吸附量为 90.84 mg/g,最高吸附效率为 85.31%。随后微球的最大吸附量保持不变,而吸附效率逐渐降低。

2.3 IFMMs 微球的吸附特异性

吸附特异性是印迹微球的重要指标。当 IFMMs 微球与其他离子混合时,可通过荧光变化直接反映出微球对其他离子是否具有吸附能力。因此,将 IFMMs 微球加入到浓度均为 0.268 mmol/L 的铬酸钾、硫酸钾、氯化铬、过硫酸钾、硫酸铬钾溶液中,检测吸附前后的荧光变化。结果如表 2 所示。

表 2 干扰离子对 IFMMs 微球荧光淬灭率的影响

离子名称	铬酸钾	硫酸钾	氯化铬	过硫酸钾	硫酸铬钾	重铬酸钾
荧光淬灭率/%	5.3	3.1	2.2	2.1	4.26	40.18

由表 2 可以看出,在干扰离子中,对微球荧光影响较大的是铬酸钾,达到了 5% 左右,而其他阴离子的荧光淬灭率基本都小于 3%。相比于 Cr(VI) 离子 40.18% 的淬灭率,这些离子对微球的荧光淬灭率很低,表明 IFMMs 微球对 Cr(VI) 具有良好的特异性。

2.4 重复利用性能

循环利用性是吸附剂优劣的重要指标。用 IFMMs 吸附特定浓度的 Cr(VI) 研究其在吸附和脱附 Cr(VI) 时荧光的变化,进而得到吸附效率的变化。经过 5 次吸附/脱附后,微球的吸附效率略有降低,降低约 5%,如图 5 所示。总体吸附效率仍保持 80% 左右,表明重复利用后微球的机械性能变化较小,循环利用性能较好。

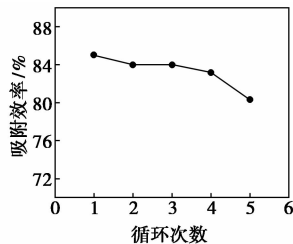


图 5 IFMMs 微球的循环应用性能

3 结论

(1) 将离子印迹、荧光传感与磁分离技术结合起来,制备了 1 种新型 Cr(VI) 离子印迹荧光传感磁性微球。

(2)该微球不但可实现对水中Cr(VI)的印迹吸附,还能通过自身荧光变化了解此时Cr(VI)浓度。

(3)微球的最大吸附量为90.84 mg/g,最大吸附率为85.31%,5次吸附/脱附循环,该微球依然具有良好的循环性能。

(4)目前的研究大多只针对于特定的1种模板,多种模板的综合研究并未成熟,因此以后的研究中应着重结合具体的污染情况进行探索。

参考文献

- [1] Zhang W F, Liu X P, Cheng H F, *et al.* Heavy metal pollution in sediments of a typical mariculture zone in South China [J]. *Mar Pollut Bull*, 2012, 64: 712 - 720.
- [2] Sinha V, Pakshirajan K, Chaturvedi R. Evaluation of Cr(VI) exposed and unexposed plant parts of *Tradescantia pallida* D. R. Hunt. for Cr removal from wastewater by biosorption [J]. *Int J Phytoremediat*, 2015, 17(12): 1204 - 1211.
- [3] Liu H J, Yang F, Zheng Y M, *et al.* Improvement of metal adsorption onto chitosan/Sargassum sp. composite sorbent by an innovative ion-imprint technology [J]. *Water Res*, 2011, 45: 145 - 154.
- [4] 宋秉政, 赵亚萍, 蔡再生, 等. 金属离子印迹技术 [J]. *印染*, 2013, 15: 46 - 50.
- [5] Saraji M, Yousefi H. Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 167: 1152 - 1157.
- [6] Fu J Q, Chen L X, Li J H, *et al.* Current status and challenges of ion imprinting [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(26): 13598 - 13627.
- [7] Zhao Y G, Shen H Y, Pan S D, *et al.* Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe₃O₄ magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 182: 295 - 302.
- [8] Hu J, Chen G H, Irene M C Lo. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles [J]. *Water Res*, 2005, 39(18): 4528 - 4536.
- [9] Qian J, Zhang S, Zhou Y, *et al.* Synthesis of surface ion-imprinted magnetic microspheres by locating polymerization for rapid and selective separation of uranium(VI) [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 4153 - 4161.
- [10] Sadeghi S, Aboobakri E. Magnetic nanoparticles with an imprinted polymer coating for the selective extraction of uranyl ions [J]. *Microchim Acta*, 2012, 178: 89 - 97.
- [11] Liu M C, Chen C L, Wen T, *et al.* Synthesis of magnetic ion-imprinted composites and selective separation and preconcentration of U(VI) [J]. *Dalton Trans*, 2014, 43(19): 7050 - 7056.
- [12] Berger P, Adelman N B, Bechman K J. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid [J]. *Chem Edu*, 1999, 76: 943 - 948.
- [13] Bruce I J, Taylor J, Todd M, *et al.* Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites [J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 284: 145 - 160.
- [14] Zhu Y H, Da H, Yang X L, *et al.* Preparation and characterization of core-shell monodispersed magnetic silica microsphere [J]. *Physico chem Eng Aspects*, 2003, 231(1/2/3): 123 - 129.
- [15] 刘大锐, 高桂梅, 张宝亮, 等. 多空 Fe₃O₄/C 磁性复合微球的制备及其对 Rhb 的吸附性能 [J]. *现代化工*, 2014, 34(4): 81 - 84.
- [16] Oliveira L C A, Rios R V R A, Fabris J D, *et al.* Clayiron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water [J]. *Applied Clay Science*, 2003, 22(4): 169 - 177.
- [17] 李谦定, 王甜甜, 孟祖超, 等. Fe₃O₄@SiO₂/P(MA-AM) 复合微球调剖剂制备及性能稳定研究 [J]. *现代化工*, 2015, 35(12): 67 - 70.
- [18] 李毅, 张宝亮, 张和鹏, 等. 沉积法制备 Fe₃O₄/P(AA-DVB) 磁性复合微球 [J]. *现代化工*, 2015, 35(10): 98 - 100.
- [19] Bai F, Yang X L, Huang W Q. Synthesis of narrow or monodisperse poly (divinylbenzene) microspheres by distillation-precipitation polymerization [J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 9746 - 9752.
- [20] Vadala M L, Z, Zalich M A, Fulks D B, *et al.* Cobalt-silica magnetic nanoparticles with functional surfaces [J]. *J Magn Magn Mater*, 2005, 293(1): 162 - 170.
- [21] Wang X, Wang L Y, He X W, *et al.* A molecularly imprinted polymer-coated nanocomposite of magnetic nanoparticles for estrone recognition [J]. *Talanta*, 2009, 78(2): 327 - 332.
- [22] Zhang H X, Dou Q, Jin X H, *et al.* Magnetic Pb(II) ion-imprinted polymer prepared by surface imprinting technique and its adsorption properties [J]. *Sep Sci Technol*, 2015, 50(6): 901 - 910.
- [23] Graf C, Vossen D L J, Imhof A, *et al.* A general method to coat colloidal particles with silica [J]. *Langmuir*, 2003, 19: 6693 - 6700.
- [24] Luo B, Song X J, Zhang F, *et al.* Multi-functional thermosensitive composite microspheres with high magnetic susceptibility based on magnetite colloidal nanoparticle clusters [J]. *Langmuir*, 2009, 26: 1674 - 1679.
- [25] Shamsipur M, Fasihi J, Ashtari K. Grafting of ion-imprinted polymers on the surface of silica gel particles through covalently surface-bound initiators: A selective sorbent for uranyl ion [J]. *Anal Chem*, 2007, 79(18): 7116 - 7123.
- [26] Luo X B, Luo S L, Zhan Y C, *et al.* Novel Cu(II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol-gel process [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 192(3): 949 - 955.
- [27] Fang G Z, Tan J, Yan X P. An ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a sol-gel process for selective solid-phase extraction of cadmium(II) [J]. *Anal Chem*, 2005, 77(6): 1734 - 1739.
- [28] Ahmadi S J, Noori-Kalkhoran O, Shirvani-Arani S, *et al.* Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl (UO₂²⁺) ions [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 175(3): 193 - 197. ■