

Application of Molecularly Imprinted Polymer in Water

Yushan Jiang, Linnan Zhang*, Yun Jiang

School of Science, Shenyang University of Technology, SUT, Shenyang Liaoning
Email: *13082483903@163.com

Received: Mar. 17th, 2019; accepted: Apr. 1st, 2019; published: Apr. 8th, 2019

Abstract

The molecularly imprinted polymer is a polymer prepared on the basis of molecular imprinting technology, which has specific recognition, simple operation and continuous operation. Firstly, the main preparation methods of molecularly imprinted polymers, including *in-situ* polymerization, blending, surface modification and electrochemical polymerization, were reviewed. Then the application progress of molecularly imprinted polymers in inorganic and organic components was introduced. Existing defects of molecularly imprinted polymers and future development prospects are also analyzed.

Keywords

Molecularly Imprinted Polymer, Molecularly Imprinted Membrane, Heavy Metal, Organic Component

分子印迹聚合物在水体中的应用

蒋育杉, 张林楠*, 蒋 贇

沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳
Email: *13082483903@163.com

收稿日期: 2019年3月17日; 录用日期: 2019年4月1日; 发布日期: 2019年4月8日

摘 要

分子印迹聚合物是以分子印迹技术为基础制备出的一种聚合物, 具有特定的专一识别性, 操作简单, 可连续化操作。首先对分子印迹聚合物主要制备方法, 包括原位聚合, 共混法, 表面修饰与电化学聚合法进行了评述, 而后介绍了分子印迹聚合物分别在无机组分和有机组分中的应用研究进展, 分析了分子印

*通讯作者。

迹聚合物的现有缺陷以及以后的发展前景。

关键词

分子印迹聚合物, 分子印迹膜, 重金属, 有机组分

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 随着石油化工, 制药行业, 合成纤维, 印染行业的迅速发展, 各种含有持久性污染物的废水相应增多, 它们进入水体给环境造成了严重的污染, 含有持久性难降解污染物废水危害极大, 特别是小分子的酚类, 卤代有机物, 芳香族化合物和硝基化合物和无机类重金属离子。由于污染物具有毒性, 传统的生物处理和化学沉淀方法和工艺往往不能很好地达到预期目的或根本无效。

分子印迹膜(MIM)是近年来最受瞩目的基于一种新型膜的分离方法, 最大的特点是对特定的物质可以有针对性的吸附分离, 并且可连续化操作。在生物大分子分离, 手性化合物的分离等方面有较大的应用潜力[1], 并已在氨基酸衍生物分离, 核糖核苷酸分离, 药物及手性拆分方面取得初步效果, 而将分子印迹膜与分离膜复合, 得到的分子印迹复合膜(MICM), 更是因为具有特定分子印迹专一识别性, 操作简单, 可连续化操作而具有广阔前景。

2. 分子印迹聚合物膜的制备方法

2.1. 原位聚合

将模板分子、功能单体、交联剂按一定比例混合。在两块基板之间整体交联聚合得到具有一定厚度的分子印迹膜。原位聚合操作简单, 但制备的膜较厚, 机械性能差且孔隙率低。

管萍等[2]采用原位聚合制备了红霉素分子印迹聚合物膜(MIPM), 以红霉素(EM)为模板分子, 甲基丙烯酸甲酯(MAA)为功能单体系统研究了 EM 与 MAA 用量比、交联剂用量、引发剂种类和用量、洗脱时间等因素对印迹位点及膜分离性能的影响。结果表明, 当 MAA 用量为 0.0461 mol, EM 用量为 0.724 mmol, 交联剂 EDMA 与 MAA 摩尔比为 5:1, 引发剂 AIBN 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量各为 0.12 g, 超声洗脱 40 min 时, 膜中印迹位点数多, 对红霉素分子的截留率达到 55%以上, 水通量达 70 L/m²·h 以上。

为保证良好的识别性能, 分子印迹聚合物(MIP)的交联度往往很高, 高交联体系导致较大的传质阻力, 形成的印迹膜通量都非常低, 王小骥等[3]将 Fe_3SO_4 纳米粒子包裹入壳聚糖粒内, 制备了能够选择性吸附 Cd^{2+} 的磁性印迹壳聚糖颗粒, 能够利用磁性分离的方式, 在外界磁场的作用下方方便快捷地与水体发生分离, 从而实现水体中重金属离子的移除与回收。

2.2. 共混法

将模板分子、功能单体、交联剂按一定比例混合, 区别于原位聚合法的是共混法是在聚合物材料中引入模板分子的识别位点, 无需自由基聚合, 然后将混合液刮涂在适当的支撑体上, 再浸入凝固浴或惰性气氛中, 而后对制得的膜进行洗脱去除模板分子, 即得分子印迹膜, 该技术也具有拦截其他非模板分子的功能。Wei Liu 等[4]以诺氟沙星(NFXC)为模板分子, 甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, 三羟甲基丙烷

三甲基丙烯酸酯(TRIM)为交联剂,采用本体聚合法制备诺氟沙星分子印迹聚合物。并且通过共混方法制备了聚砜基质的印迹聚合物膜。通过傅里叶红外光谱(FTIR)和透射电镜(TEM)光谱分别测定并证实了诺氟沙星分子印迹聚合物的结构。通过扫描电子显微镜(SEM)和组合方程实验研究了该分子识别膜的组合特征和机理,结果表明,分子识别膜对诺氟沙星具有较高的选择性。

2.3. 表面修饰

表面修饰法即在已有商品膜的基础上对其进行表面修饰,通过光或热引发在膜表面进行接枝共聚,模板分子用量少,印迹位点可及性高,可大大提高分子印迹膜的通量。吕春晖等[5]采用表面印迹法,以恩诺沙星为模板,甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)为交联剂,在聚苯乙烯酶标板表面直接合成恩诺沙星分子印迹聚合物膜。通过傅立叶红外光谱分析、电镜扫描、吸附平衡结合实验、Scatchard 方程分析及吸附动力学实验对恩诺沙星印迹聚合物膜进行性能表征。合成的分子印迹聚合物膜具有很好的印迹效果,对恩诺沙星有较高的特异性吸附,且传质速率快。

2.4. 电化学聚合

电化学聚合通常用于制备传感器敏感膜,而膜与传感器的接触面是非常重要的,聚合法等技术制成的膜,厚度较厚,均匀性差,极大地影响了传感器的灵敏度。采用电化学法制备分子印迹膜能使所得印迹膜与传感器界面较好的结合。

Liu W.等[6]将 Au 膜用作折射率敏感金属膜,与从光纤芯和用于电聚合(分子印迹聚合物)MIP 膜的电极同时照射的光耦合。制造的探针非常高的灵敏度,合成的 MIP 薄膜的表面形态和官能团通过原子力显微镜(AFM)和傅里叶变换红外显微光谱(FTIR)表征,以进一步了解吸附和解吸过程。鉴于低成本,无标记测试,简单的制备过程和快速响应,该方法可用于监测复杂实际样品中的物质,以便将来进行实验室外测试。

3. 分子印迹聚合物在水体中的应用

3.1. MIP 在无机组分分离中的应用

垃圾无机物中的重金属类物质会导致严重的健康疾病,对人类的危害极大并被认为是最严重的环境污染物,尤其是镉,铅等长时间接触即使是很低浓度也会导致肾功能不全,心血管疾病。而已经提出的大量消除重金属污染物的方法,包括化学沉淀、氧化还原法、电化学处理、膜过滤,吸附等[7] [8],其中吸附方法由于其高效率,便利性,可以通过适当的解吸处理就能将吸附剂再生利用而受到广泛关注[9] [10]。活性炭,树脂等。然而吸附时间较长,吸附效率低,成本高,限制了它们的应用。而分子印迹技术因其具有针对特定物质的选择性识别能力,具有高选择性低成本,耐用性,可重用性,得到广泛的应用。

刘坪鑫等[11]首次以异烟酸为功能单体,以 Mo(VI)为印迹模板分子,以氨基化二氧化硅为支撑体,正硅酸乙酯为交联剂,采用溶胶-凝胶法制备 Mo(VI)分子印记吸附剂,并采用索氏提取和酸洗的洗脱方法成功的达到了洗脱模板分子的目的,且符合吸附过程规律,首次回用后性能削减不大,对 Mo(VI)去除率仍在 90%左右,而再生 5 次后去除率仍保持在 85%左右,仅下降约 6%,且吸附剂表面形态结构经扫描电镜观察后变化不大,仍保持原有的表面特性,通过配位作用与目标离子相结合,从而形成分子印迹吸附点,达到选择性识别的目的。

Esen C.等[12]通过无表面活性剂聚合制备了聚(甲基丙烯酸羟乙酯-共-甲基丙烯酰谷氨酸) p(HEMA-MAGA)纳米球,并用于吸附水中的 Cd^{2+} 离子。通过无表面活性剂乳液聚合制备纳米球,通过测试实验表明 Cd^{2+} 离子的吸附量随着 PH 的增加而增加,并在 PH = 4.0 达到一个最高值, p(HEMA-MAGA)纳米球可以重复

使用,在连续吸附和洗脱操作中不会损失其初始性质。

铅是电子行业、印刷电路板行业、铅蓄电池等废水中的主要污染物,由于铅的毒性和特性,所以对铅在环境中的标准要求很高。Girija P.等[13]采用分子印迹技术,制备了一种新型 Pb(II)离子印迹海藻酸互穿的聚合物网络(IPN),用于去除 Pb(II)离子。在藻酸存在下,用丙烯酰胺合成 Pb(II)离子印迹藻酸盐和 N,N-亚甲基-双丙烯酰胺(NNMB)交联的聚丙烯酰胺基 IPN。研究了基质对 Pb(II)离子的吸附效率和对 IPN 上的金属离子如 Zn(II), Cu(II)和 Cd(II)离子的选择性的影响。分离过程遵循吸附分离规律。基于 Pb(II)离子印迹 IPN 的填充柱,采用印迹方法开发了一种高选择性的水溶液中 Pb(II)离子吸附剂,开发的聚合物可用于来自废水中 Pb 的选择性吸附。

Liu Y.等[14]制备了高度热响应的磁性 Sr(II)-印迹聚合物(Sr(II)-TMIP)成功地合成了一种潜在的有效吸附剂,用于有效吸附水中的 Sr(II)。首先,通过简单的聚合物介导的自组装方法制备负载磁性聚乙烯亚胺的中孔 SBA-15 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI\text{-SBA-15}$)。然后,通过用 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(MPS)改性,赋予 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI\text{-SBA-15}$ 表面活性乙烯基。借助乙烯基团,添加 Sr(II)的情况下,使 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)的自由基聚合,甲基丙烯酸(MAA)和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)自由聚合,将 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂,制备了涂覆在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI\text{-SBA-15}$ 上以 Sr(II)为模板的分子印迹膜。通过傅立叶透射红外光谱(FT-IR),X 射线衍射仪(XRD),热重分析(TGA),扫描电子显微镜(SEM),透射电子显微镜(TEM)表征所制备的 Sr(II)-TMIP。而后进行了批量模式吸附研究,以研究 Sr(II)-TMIP 的特异性结合动力学,吸附平衡和选择性识别能力。吸附平衡实验表明,吸附量强烈依赖于温度,并在低临界溶解温度(LCST)附近达到最大值。再生实验表明,通过调节温度可以重复吸附和解吸。与非印迹聚合物(NIP)相比, Sr(II)-TMIP 具有良好的温度响应和优异的选择性和可重复性,可用于 Sr(II)3 分离和控释。

王小骥等[3]制备了一种能够选择性吸附 Cd^{2+} 的磁性印迹壳聚糖颗粒,该壳聚糖是以 Cd^{2+} 为模板,通过分子印迹技术将磁性的 Fe_3SO_4 纳米粒子包裹入壳聚糖粒内,此时壳聚糖球具有磁性,结果表明磁性印迹壳聚糖球粒对 Cd^{2+} 具有很高的选择性吸附能力,能够利用磁性分离的方式,在外界磁场的作用下方便快捷地与水体发生分离[15][16][17][18][19],从而实现对水体中重金属离子的移除与回收,将饱和吸附后的磁性印迹壳聚糖球粒浸泡在 0.01 mol/L HCL 溶液 12 h 处理后即可实现 Cd^{2+} 的移除。在重复循环 5 次后,最大吸附能力为 0.78 mmol/g 达到初始值 0.85 mmol/g 的 90%。

而后 Cen S.等[20]制备了选择性吸附的磁性离子印记介孔二氧化硅(MIIMS)纳米复合材料,被 γ -(氨基乙基氨基)丙基螯合基团官能化,用于特异性识别和快速去除废水中有毒重金属离子,通过共缩合合成方法将超顺磁性 Fe_3O_4 纳米晶体封装在印迹介孔有机二氧化硅壳中,且印迹介孔二氧化硅保留了高度有序的二氧化硅结构。在 $\text{PH} = 5.0$ 下,MIIMS 对镉的饱和吸附容量达到 0.224 mmol/g,镉的吸附在 4 至 5 分钟内达到平衡,对 Cd^{2+} 的吸附能力远高于其他共存的金属离子。六次萃取汽提循环后,MIIMS 的吸附效率仍高于 94.2%。

3.2. MIP 在有机组分分离中的应用

有机物被微生物分解速度很慢,这类污染物易在生物体内富集,也容易成为水体中潜在的污染源,包括多环芳烃,卤代烃,有机氮化物,有机磷化物,表面活性剂,有机染料等。

Sikiti P.等[21]通过本体聚合合成了分子印迹聚合物,将 2,3,7,8-四氯二苯并二恶英作为模板分子,甲基丙烯酸(MAA)作为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)作为交联剂,氯仿用做成孔溶剂,1,1-偶氮二(环己基脲脞)(ABCHC)作为引发剂。在该研究中,制备不同摩尔比的模板与官能单体已获得最佳聚合摩尔比,经实验测试表明,最佳为 1:6。该研究结合通过改变 0.3 至 10 $\mu\text{g/L}$ 的初始浓度进行,保持其他参数如 PCB 的体积(5 mL)恒定和 MIP 或 NIP 的质量(5 mg)。发现 MIP 中 PCB-77 的最大结合能力为 10

mg/g, NIP 为 3.5 mg/g。MIP 能力明显高于 NIP。制备的分子印迹聚合物具有很好的吸附分离能力。

Yu P.等[22]制备了一种表面分子印迹聚合物(SMIPs), 它是基于酵母为基质材料的细乳液聚合合成的。然后, 通过傅立叶透射红外光谱(FT-IR), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM), 热重分析(TGA)和元素分析来表征分析测试。结果表明, 所得椭圆形分子印迹聚合物涂有一定厚度的印迹层。然后, 使用 SMIP 作为吸附剂从水溶液中选择性除去 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)。进行结合实验的批量模式以确定 SMIP 的平衡等温线, 动力学, 再生和选择性识别。结果表明, SMIPs 对 2,4-DCP (298 K 时 29.25 mg/g) 具有突出的特异性识别能力。在其他竞争性化合物(如 2,4,6-TCP, 3-CP 和 2,6-DCP)存在下, SMIPs 对 2,4-DCP 也具有出色的选择性识别能力。最后, 成功地采用 SMIPs 从水环境样品中选择性吸附 2,4-DCP。

Roxarsone 是一种含有砷的饲料添加药物, 最广泛用于家禽和养猪业。Roxarsone 排入环境已造成严重的污染问题。

在此, Fan W.等[23]设计并合成了用于选择性识别和吸附洛克沙肿及其衍生物的可重复使用的功能材料。相互作用机制基于酸碱相互作用和表面分子印迹。制备以硅胶为核心的双官能化核壳结构, 用作表面分子印迹聚合物的载体。以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷为功能单体, 以乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 乙腈为溶剂, 成功设计合成了洛克沙肿表面分子印迹聚合物。结合研究表明, 用分子印迹可以显著提高洛克沙肿及其衍生物的选择性(3.5~4 倍)。此外, 所制备的用于选择性识别和吸附洛克沙肿的功能材料可重复使用多次而不会显著降低其吸附能力。

Zhang Y.等[24]将分子印迹技术与 Fenton 氧化技术结合。通过增加非均相 Fenton 催化剂对目标污染物的选择性吸附来达到增加。非均相 Fenton 催化剂通过两步法制备。首先, 沸石颗粒由目标污染物亚甲基蓝(MB)在其聚集体中印迹, 其次, 铁离子负载在沸石聚集体上以形成分子印迹的 Fe-沸石(MI-FZ) Fenton 催化剂。其对 MB 的吸附量高达 44.6 mg/g, 而未印迹的 Fe-沸石(FZ)的吸附量仅为 15.6 mg/g。MI-FZ 对 MB 的 Fenton 去除率为 87.7%, 比 FZ 高 33.9%。MI-FZ 对 MB 的选择性 Fenton 氧化进一步通过其对溶液中混合的 MB 和双酚 A(BPA)的去除性能得到证实。MB 的去除率为 44.7%, 而 BPA 的去除率仅为 14.9%。这一事实表明, 分子印迹适合制备 Fe-沸石(FZ)基 Fenton 催化剂, 具有高选择性, 可去除目标物。

磺酰胺是广泛使用的合成抗生素, 具有亲水性和稳定性。它们很容易迁移到环境和水生动物中, 如果被人类食用, 会增加患癌症, 耐药性和过敏症状的风险。

Hu Y.等[25]开发了一种表位磁性印迹方法, 可以从水样中富集多种磺胺类抗生素。表位磁性分子印迹聚合物(EMMIPs)通过自由基聚合制备, 使用乙烯基官能的 Fe_3O_4 作为核心, 磺胺(SA)作为模板, 甲基丙烯酸作为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯作为交联剂。结合实验表明, EMMIPs 仅在 5 分钟内达到吸附平衡, 吸附 SA 为 2040 $\mu\text{g/g}$, 而表位磁性非印迹聚合物仅为 462 $\mu\text{g/g}$ 。EMMIPs 与 HPLC 结合用于检测地表水样品中的六种磺胺类抗生素。回收率为 79.3%至 92.4%, 相对标准偏差为 0.9%至 7.3%。

Lin Z.等[26]制备单单体分子印迹磁性纳米颗粒作为吸附剂, 用于在该研究中从水中选择性萃取双酚 A。采用单一的双功能单体制备分子印迹聚合物, 避免了传统策略的繁琐的试错优化。此外, 双酚 F 用作双酚 A 的虚拟模板, 以避免残留模板分子的干扰。这些纳米粒子不仅具有较大的吸附容量和对双酚 A 的良好选择性, 而且具有优异的磁响应性能。此外, 它们还成功地用作各种水样中双酚 A 的磁性固相萃取吸附剂, 包括自来水, 河水和海水。与传统的固相萃取相比, 发现该方法对双酚 A 的选择性萃取更有效, 方便和经济。这些纳米颗粒的分离可以通过外部磁场轻松实现, 优化的吸附时间仅为 15 分钟。不同水样中双酚 A 的回收率为 85.38%~93.75%, 相对标准偏差小于 7.47%。这些结果表明, 单体分子印迹磁性纳米颗粒有可能成为流行的吸附剂, 用于从水中选择性提取污染物。

全氟辛烷磺酸(PFOS)是一种持久性有机污染物, 具有很高的生物和化学稳定性。开发快速, 选择性

的 PFOS 废水处理吸附方法非常重要。

Guo H.等[27]制备了用于全氟辛烷磺酸吸附的新型分子印迹聚合物(MIP)。为了获得快速吸附动力学,使用碳微球作为载体(MIP-CMSs)将 MIP 设计为表面聚合物。为了确保对模板的高吸附选择性,使用具有不同功能结构的两种单体,即甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(DMC)和 2-(三氟甲基)丙烯酸(TFMA)作为双功能单体。采用场发射扫描电子显微镜,采用能量色散谱仪,透射电子显微镜和傅里叶变换红外光谱对 MIP-CMSs 的结构和形貌进行了表征。基于吸附实验,可以得出结论, MIP-CMSs 在酸性条件下对 PFOS 具有特异性结合特性。吸附平衡时间为 1 h,而 pH = 3 时吸附容量为 75.99 mg/g。与不同结构的污染物共存对 PFOS 的选择性影响不大。

Abbasi Ghaeni F.等[28]制备了一系列分子印迹的微米和纳米聚合物,用于识别和分离水介质中的一些有机磷农药(OPPs)。与非印迹聚合物(NIP)相比,研究了分子印迹聚合物(MIP)的结合特性。我们的数据显示,所有 MIPs 对水中的马拉硫磷,敌敌畏,二嗪农和草甘膦具有比 NIP 更高的亲和力(75:25, v/v)。优化聚合物的结合因子显著高于其他 MIP 的结合因子。优化的 MIP 用于 OPPs 的水处理和纯化的能力与活性炭粉末在水性介质中的能力相当。

4. 展望

分子印迹聚合物能够在复杂的体系中识别专门的化合物,即具有专属性,能够很好地将待分析污染物从复杂的环境体系中分离出来。分子印迹技术经过多年的发展,涌现出来了很多新型的分子印迹材料,这种印迹材料克服了传统印迹材料制备过程繁琐,传质速度慢,吸附容量低的缺点。

但是分子印迹材料尚未实现工业化,稳定性较差,应作为以后应加强的方向。

参考文献

- [1] 杨座国,许振良,邴乃慈. 分子印迹膜的研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(2): 131-135.
- [2] 管萍,胡小玲. 红霉素分子印迹膜的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(S2): 379-382.
- [3] 王小骥,刘威,薛腾,等. 选择性吸附 Cd^{2+} 的磁性印迹壳聚糖球粒[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2015(6): 837-841.
- [4] Liu, W. and Wang, B. (2009) Preparation and Application of Norfloxacin-MIP/Polysulfone Blending Molecular Imprinted Polymer Membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, 1125-1132. <https://doi.org/10.1002/app.30052>
- [5] 吕春晖,方国臻,王硕. 恩诺沙星分子印迹聚合物膜的制备及吸附性能研究[J]. 现代食品科技, 2017(11): 134-139.
- [6] Li, W., et al. (2018) A Surface Plasmon Resonance-Based Optical Fiber Probe Fabricated with Electropolymerized Molecular Imprinting Film for Melamine Detection. *Sensors*, **18**, 828-834. <https://doi.org/10.3390/s18030828>
- [7] 王靖宇,刘敬勇. 吸附剂在工业废水重金属处理中的应用研究进展[J]. 安徽农学通报, 2011, 17(16): 128-130.
- [8] 李倩倩,李义久,相波. 高分子螯合剂在重金属废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2004, 24(7): 5-8.
- [9] Jusoh, A., Shiung, L.S. and Noor, M. (2007) A Simulation Study of the Removal Efficiency of Granular Activated Carbon on Cadmium and Lead. *Desalination*, **206**, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.048>
- [10] Kang, K.C., Kim, S.S., Choi, J.W., et al. (2008) Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto Acid- and Base-Pretreated Granular Activated Carbon and Activated Carbon Fiber Samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**, 131-135. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2007.08.007>
- [11] 刘坪鑫. Mo(VI)离子印迹吸附剂去除水中污染物的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2004.
- [12] Esen, C., Raziye, H., Feyzioğlu, et al. (2014) Poly(hydroxyethyl methacrylate-co-methacryloylglutamic acid) Nanospheres for Adsorption of Cd^{2+} Ions from Aqueous Solutions. *Journal of Nanoparticle Research*, **16**, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2255-z>
- [13] Girija, P. and Beena, M. (2014) Sorption of Trace Amounts of Pb(II) Ions on an Ion Imprinted Interpenetrating Polymer Network Based on Alginic Acid and Crosslinked Polyacrylamide. *Separation Science and Technology*, **49**, 1053-1061. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.866682>

- [14] Liu, Y., Chen, R., Yuan, D., *et al.* (2015) Thermal-Responsive Ion-Imprinted Polymer Based on Magnetic Mesoporous Silica SBA-15 for Selective Removal of Sr(II) from Aqueous Solution. *Colloid and Polymer Science*, **293**, 109-123. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3393-7>
- [15] Ge, H. and Fan, X. (2011) Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ onto a Novel Activated Carbon-Chitosan Complex. *Chemical Engineering & Technology*, **34**, 1745-1752. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000182>
- [16] Peng, S., Meng, H., Ou, Y.Y., *et al.* (2014) Nanoporous Magnetic Cellulose-Chitosan Composite Microspheres: Preparation Characterization and Application for Cu(II) Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 2106-2113. <https://doi.org/10.1021/ie402855t>
- [17] Yang, H., Yuan, B., Lu, Y.B., *et al.* (2009) Preparation of Magnetic Chitosan Microspheres and Its Applications in Wastewater Treatment. *Science in China Series B: Chemistry*, **52**, 249-256. <https://doi.org/10.1007/s11426-008-0109-1>
- [18] Monier, M., Ayad, D.M., Latif, D.A., *et al.* (2012) Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) Ions by Cross-Linked Magnetic Chitosan-2-Minopyridine Glyoxal Schiff's Base. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **94**, 250-258. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.01.051>
- [19] Zhang, S., Zhou, Y.F., Nie, W.Y., *et al.* (2012) Preparation of Fe₃O₄/Chitosan/Poly(acrylic acid) Composite Particles and Its Application in Adsorbing Copper Ion (II). *Cellulose*, **19**, 2081-2091. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9783-4>
- [20] Cen, S., Li, W., Xu, S., *et al.* (2017) Application of Magnetic Cd²⁺ Ion-Imprinted Mesoporous Organosilica Nanocomposites for Mineral Wastewater Treatment. *RSC Advances*, **7**, 7996-8003. <https://doi.org/10.1039/C6RA27679B>
- [21] Sikiti, P., Msagati, T.A., Mamba, B.B., *et al.* (2014) Synthesis and Characterization of Molecularly Imprinted Polymers for the Remediation of PCBs and Dioxins in Aqueous Environments. *Journal of Environmental Health Science Engineering*, **12**, 82-90. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-82>
- [22] Yu, P., Sun, Q. and Li, J.F. (2015) Selective Removal of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solutions by Nanoparticles Modified Yeast Using Miniemulsion Imprinting Polymerization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 797-806. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.029>
- [23] Fan, W., Zhang, X., Zhang, Y., *et al.* (2017) Functional Organic Material for Roxarsone and Its Derivatives Recognition via Molecular Imprinting. *Journal of Molecular Recognition*, **31**, 1-9.
- [24] Zhang, Y., Shang, J., Song, Y., *et al.* (2017) Selective Fenton-Like Oxidation of Methylene Blue on Modified Fe-Zeolites Prepared via Molecular Imprinting Technique. *Water Science & Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, **75**, 659-669. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.525>
- [25] Hu, Y., Wang, C., Li, X., *et al.* (2017) Preparation and Application of Epitope Magnetic Molecularly Imprinted Polymers for Enrichment of Sulfonamide Antibiotics in Water. *Electrophoresis*, **38**, 2462-2467. <https://doi.org/10.1002/elps.201700031>
- [26] Lin, Z., Zhang, Y., Su, Y., *et al.* (2018) Selective Extraction of Bisphenol a from Water by One-Monomer Molecularly Imprinted Magnetic Nanoparticles. *Journal of Separation Science*, **41**, 2029-2036. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701162>
- [27] Guo, H., Liu, Y., Ma, W., *et al.* (2018) Surface Molecular Imprinting on Carbon Microspheres for Fast and Selective Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate. *Journal of Hazardous Materials*, **348**, 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.018>
- [28] Abbasi Ghaeni, F., Karimi, G., Mohsenzadeh, M.S., *et al.* (2018) Preparation of Dual-Template Molecularly Imprinted Nanoparticles for Organophosphate Pesticides and Their Application as Selective Sorbents for Water Treatment. *Separation Science and Technology*, **53**, 2517-2526. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1461112>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5485，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org