

典型重金属离子印迹技术*

傅骏青^{1,2} 王晓艳² 陈令新^{1,2†}

(1 曲阜师范大学化学与化工学院,山东省生命有机分析重点实验室,山东 曲阜 273165)

(2 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所),中国科学院烟台海岸带研究所,山东 烟台 264003)

摘要 分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)是指制备对特定目标分子具有专一识别性能的聚合物技术。离子印迹技术(ion imprinting technology, IIT)作为分子印迹技术的重要分支,因存在金属离子配位作用而具有很多优势,近年来得到了快速的发展。本文介绍了离子印迹技术原理、制备方法及其在金属的痕量和超痕量分析时的应用,并针对海洋环境监测中非常受关注的典型重金属污染离子(铅、汞、铜、镉、铬、砷)的主要研究进展进行了综述,对其未来的发展做了展望。

关键词 离子印迹;特异性识别;金属离子;重金属

离子印迹技术与分子印迹技术相似,但其大多以目标离子为模板,通过金属键等作用与配位单体和功能单体结合形成螯合物,聚合后用酸性试剂将模板离子洗脱,最终制得具有与目标金属离子相对应的三维孔穴结构的印迹材料,从而达到对金属离子的分离与富集^[1]。1976年, Nishide等^[2]首次制备了金属离子印迹聚合物,讨论了对Cu²⁺等离子的吸附作用,这也引发了国内外学者对分子印迹技术的进一步思考和研究的热潮。

1 离子印迹技术

1.1 重金属离子

重金属不能被降解,易在生物体内积累富集,因此重金属污染对环境(大气、土壤,尤其是海洋水体)和人类的健康有着严重的威胁,从而得到社会的最广泛关注。其中最主要的有铅(Pb)、汞(Hg)、铜(Cu)、镉(Cd)、铬(Cr)、砷(As)六大重金属。

铅是一种被广泛用于工业生产的有毒重金属,铅污染主要来源于汽油燃烧产生的废气,含铅涂料,采矿、冶炼、铸造等工业生产活动等方面,大多数的

铅最终转化为阳离子而排入自然界。它可通过食物链在人体蓄积,对人体的中枢神经系统、消化系统,特别是肝、肾有较大的伤害,且离子态的铅不易被降解,易积累在特定的组织器官中,从而严重威胁人体健康。汞是在常温常压下唯一以液态单质存在的金属,它在环境中的存在形态有金属汞、无机汞化合物和有机汞化合物三种。在好氧或厌氧条件下,水体底质中某些微生物能使二价无机汞盐转变为甲基汞和二甲基汞。甲基汞脂溶性大,化学性质稳定,容易被鱼类等生物吸收,且难以代谢消除,故能在食物链中逐级放大。二甲基汞难溶于水,有挥发性,易散逸到大气中,容易被光解为甲烷、乙烷和汞,故大气中二甲基汞存在量很少。在弱酸性水体(pH值在4~5)中,二甲基汞也可转化为甲基汞。铜元素是人体必不可少的,但是过量的铜对人体的危害非常大,而且游离态铜离子比配合态的铜对人体的危害要大得多。过量的铜离子对许多水生生物有极大的负作用,因为它与蛋白质中的巯基结合,干扰巯基酶的活性。镉不能被土壤微生物分解,且在人体中的半衰期长达6~18年,具有很强的积蓄性和生物富集性,并通过食物链富集危害到人体健康,导致人体骨质

收稿日期:2015-05-15

* 国家自然科学基金(21275158)资助

† 通讯作者;E-mail: lxchen@yic.ac.cn

作者简介:傅骏青(1990—),女,硕士研究生,主要从事离子印迹技术研究。E-mail: fjqa56@163.com

疏松,肝肾功能紊乱以及诱发癌变等。在天然水中,重金属只要在微量的浓度下即可产生毒性效应,其毒性和稳定性也取决于重金属的存在形态,而且随水环境条件的改变而改变。一般情况下,重金属产生毒性的浓度范围大约在 $1.0 \sim 10 \text{ mg L}^{-1}$ 之间,毒性较强的重金属如镉、汞等毒性浓度范围在 $0.001 \sim 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ 。对于重金属离子来说,已有的分析方法有原子吸收分析法、原子发射分析法、原子荧光分析法和离子体光谱仪分析等,这些方法均需要大型仪器,且样品条件苛刻,所以需要一种方便有效的样品前处理方法来进行分离富集纯化,而离子印迹技术可以一定程度上解决该问题。

1.2 印迹技术原理

金属离子印迹技术目前主要包括两类:一是以金属离子自身作为模板离子,利用其与功能单体配位原子之间的配位作用实现金属离子自身的印迹;二是利用金属离子作为功能单体的组成部分,促成能与金属离子形成配位键分子的印迹,可部分解决生物大分子在水相体系中难于印迹的问题。印迹过程由以下三步组成:(1)功能单体和模板离子合成共价配合物或形成非共价的复合物;(2)对上述产物进行聚合反应;(3)采用适当的方法去除模板。在第(1)步中,按照单体与模板之间的结合力不同,合成技术可以分为三种:共价键法^[3]、非共价键法^[4]和半共价键法^[5]。共价键法中,模板分子和单体通过可逆共价键形成单体-模板分子复合物,其优势在于识别位点形状、功能基团精确排列,与印迹离子互补,具有高亲和性和高选择性,但这种方法仅限于少数几种快速的可逆共价键作用,所以其应用受到了很大的限制^[6]。大多数的模板都可以和单体通过一种或多种非共价键结合,并且制备过程简单,因此非共价键法具有很强适用性,是迄今为止使用最多的一种印迹方法。常用的非共价作用有:氢键、静电引力、金属配位作用、电荷转移、疏水作用以及范德华力等,另外,在制备过程中使用多种作用相互结合会使制得的离子印迹聚合物(IIPs)具有较高的选择性和分离能力。但非共价键法常会出现非特征的键合点,降低了产物的特异选择性,并且聚合过程条件必须仔细选择才能使混合物中非共价的加合物能最大程度的稳定存在。半共价键法改善了非共价键方法中特异性结合能力降低的问题:单体和模板分子组装时依靠共价键结合,在识别阶段依靠的是非共价键结合。这种方法集合了共价键方法中单

体的用量和分布严格控制,结合位点均一以及非共价键方法中分子识别速度快的优点,显示了其良好的应用前景^[6]。

1.3 印迹聚合物制备

目前为止,离子印迹聚合物的合成方法包括两种:基于逐步聚合机理的溶胶-凝胶法和基于连锁聚合机理的自由基聚合。

溶胶-凝胶法是通过溶胶-凝胶过程把模板引入到无机网络结构中,使其能与其它分子或者周围的物理环境形成特异性结合位点,并且这些结合位点可以通过适当的条件来控制^[7]。溶胶-凝胶方法具有以下优势^[8,9]:纯度高,均匀性强;可低温合成与处理,反应条件温和;操作简便;抗磨损性和物理刚性强;极好的透光度和自身荧光低。

自由基聚合包括本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合和溶液聚合,这些方法在本文综述的文献中都有涉及。因为过程简单方便、无需昂贵的仪器、产物纯净,本体聚合已成为应用最广泛、成熟的方法,但其缺点是产物必须粉碎并且以一个适当的大小进行筛分,这样必定增加后处理时间而且也降低了产率,更致命的是在研磨粉碎过程中某些结合位点易被破坏。悬浮聚合也是比较传统的方法,它将溶有引发剂的单体以液滴状悬浮于水中进行聚合,反应机理与本体聚合相同,可看作小液滴本体聚合。此聚合反应温度易控制,聚合产物分子量分布窄,聚合后只需经过简单的分离、洗涤、干燥等步骤即得到产品,可直接使用。但悬浮聚合的印迹聚合物往往识别效果欠佳,可能的原因^[10]是水可以削弱非共价相互作用,如模板分子和功能单体之间的氢键或静电作用力,此外,稳定剂或表面活性剂可能会干扰模板分子和功能单体之间的相互作用。乳液聚合是制备大量的单分散聚合粒子的有效方法^[11],它最常用于对蛋白质的印迹。溶液聚合为单体、引发剂溶于适当溶剂中进行聚合的过程。若形成的聚合物溶于溶剂,则聚合反应为均相反应;如果形成的聚合物不溶于溶剂,则聚合反应为非均相反应,称为沉淀聚合,或称为淤浆聚合。沉淀聚合首先混合均相的印迹分子、功能单体、交联剂和引发剂等,之后由热或光等因素刺激引发剂使之分解产生自由基,并引发聚合形成线型的低聚物,经过交联、聚结等最终形成高交联的非均相微球状聚合物^[12]。分散聚合是一种特殊的沉淀聚合,它需要加入分散剂(稳定剂)将最终产物分散在溶液中。

由于传统的合成方法所获得的聚合物可能会产生可接近性差、动力学识别慢、模板离子不易彻底清除等缺点,而一种新兴印迹方法——表面印迹就可以一定程度上解决这些问题。核-壳结构的聚合物微球将结合位点统一建立在壳层结构中,在聚合物表面的结合位点有利于模板分子的洗脱和扩散。在表面印迹过程中需要各种载体的辅助作用,最常使用的是修饰的硅胶颗粒^[13,14],另外,活性聚苯乙烯微球^[15,16]、壳聚糖^[17]、量子点(QDs)^[18]和 Fe_3O_4 磁性纳米离子^[19-21]也较常用。

1.4 离子印迹优势

在进行样品中的痕量和超痕量金属分析时,为了避免大量共存离子和基体等因素的干扰,提高测定方法的灵敏度,降低检测限,必须对金属离子进行分离与富集。

传统的金属离子分离方法有萃取法、沉淀法、离子交换法、液膜法、色谱法等。萃取法包括液液萃取和固液萃取,方法简单、快速,应用较普遍,但往往萃取剂用量大,萃取体系不能重复利用,某些存在着二次污染等缺点。沉淀法是比较基础的离子检测方法,但常常无法富集和释放离子,定量不准确,误差大。离子交换法是以圆球形树脂(离子交换树脂)过滤原水,水中的离子会与固定在树脂上的离子交换,该方法能有效的去除某些离子,但离子交换树脂易被污染。液膜法是通过选择特定离子的不同载体,将该离子从低浓度区向高浓度区迁移,实现逆浓度迁移,可以用于微量元素的提取与浓缩。色谱法是应用最广泛的集离子检测分离富集于一体的方法,检测限低,灵敏度高,离子洗脱完全,分离富集效率高,但仪器投资相对较高。以上方法中都有一个致命的缺点即对特定离子的特异选择性不强,而离子印迹法具有高预定性、强识别性、广泛适用性等特点,能有效解决特异选择性的问题。

此外,由于金属离子形成的配位作用,也形成了金属离子印迹独特的优势:(1)金属配位作用力比氢键强,尤其是在水相中,离子印迹可以实现水溶性分子、金属离子在水相中的识别,由于与金属离子密切相关的生命体系中的分子识别以及自然界的众多过程都是在水相中进行的,因此离子印迹技术的发展对于分析化学、环境科学和生命科学都具有重要的学术意义和应用价值;(2)过渡金属如 $\text{Co}(\text{II})$ ^[22,23]、 $\text{Pt}(\text{II})$ ^[24]等可以作为印迹的一部分,同时可以作为配合物转换的内在催化中心;(3)由于

中心金属离子的相互作用可以同时达到热力学和动力学的平衡。然而,就离子印迹本身而言,也有其劣势,例如由于离子的半径相对较小,与单体的结合力有限;很多离子半径类似,在特异性识别上需要斟酌采取特殊策略等。现通常利用双单体甚至三单体、自合成特殊有机单体和其他复合试剂等方法解决。

下面针对典型重金属离子印迹聚合物近几年的研究进展进行综述,并对离子印迹领域未来的发展提出几点建议。

2 典型重金属离子印迹聚合物

2.1 铅离子印迹聚合物(Pb-IIPs)

重金属污染一直是环境污染的一个重要方面,主族金属铅是生态系统中最危险的物质之一。近几年在铅离子印迹方面的研究主要集中在利用某些载体对铅离子进行表面印迹^[25-30]。Zhu等^[25]采用一步溶胶-凝胶法制备了一种铅离子表面印迹的氨基化吸附剂,方法简单,吸附容量为 19.66 mg g^{-1} ,检测限(3σ)为 $0.20 \mu\text{g L}^{-1}$,结合电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)用于固相萃取(SPE),对植物和水样中的痕量铅离子都有很好的检测结果。王玲玲等^[26]以壳聚糖(CTS)为单体,硅胶为载体, γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)为偶联剂,利用溶胶-凝胶法制备了Pb-IIPs,对模板离子具有较高的选择性,其饱和吸附容量大,是非印迹聚合物的2倍。Li等^[27]同样使用溶胶-凝胶法制备Pb-IIPs,加入的纳米 TiO_2 能形成共价结合的金属醇盐表面层,能更好地连接壳聚糖和交联剂,使整个聚合物更稳定,将该印迹聚合物用于水样中铅离子的分离富集,选择性吸附效果良好。杨潇等^[28]利用壳聚糖修饰的多壁碳纳米管为基本材料,在碳纳米管表面接枝Pb-IIPs印迹层,采用热重分析(TGA)、红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)对聚合物进行表征和分析,结果表明,在碳纳米管上成功制备了一层 $15 \sim 20 \text{ nm}$ 厚的印迹聚合物;采用原子吸收法对此印迹聚合物的吸附性能进行了研究,并用于废水中 Pb^{2+} 的分离及测定。郑细鸣等^[29]通过丙烯酸接枝聚合、壳聚糖共价接枝、离子印迹三步反应,以聚丙烯微孔膜(MPPM)为支撑材料,制备了Pb(II)印迹复合膜,与非印迹复合膜相比,印迹复合膜对Pb(II)展现出更大的吸附速率、更强的吸附亲和性及更好的渗透选择性。Aboufazel等^[30]制备了磁性多孔硅胶纳米离子印迹材料用于选择性分离检测食品

中的铅离子,该方法简单、快速、稳定。

铅离子印迹材料大多应用于 SPE^[28,31-33]。Natalia 等^[31]采用沉淀聚合法制备了 Pb-IIPs,用于固相萃取海水中的 Pb(II),同时采用 ICP-OES 在线流动注射技术,每小时可以实现八个样品的处理。Tarley 等^[32]合成了铅离子印迹聚乙烯基复合硅材料,该高聚物具有低密度、高灵活性、长贮藏寿命等优点。作为一种固相萃取体系,与热喷雾火焰炉原

子吸收光谱法(TS-FF-AAS)相结合能够很好地实现 Pb(II)的检测。本实验室^[33]在铅离子印迹方面也做了尝试,通过甲基丙烯酸(MAA)和乙烯基吡啶(VP)双单体的协同作用,采用悬浮聚合制备了铅离子印迹聚合物,并用于 SPE。相比单一单体,该方法提高了印迹材料整体结构的稳定性和特异选择性,对多种离子有抗干扰作用,萃取效果明显。

铅离子印迹聚合物相关工作总结参见表 1。

表 1 铅离子印迹聚合物

Table 1 Pb-IIPs

合成方法 Polymerization techniques	单体 Monomers	研究内容 Research contents	对比离子 Compared ions	文献 Reference
溶胶凝胶 Sol-gel process	氨基化的硅胶 Amino-functionalized silica gel	一步法制备固相萃取吸附剂,从生物和自然水样中选择性检测痕量 Pb ²⁺ Selective SPE for detection of trace lead in plants and water samples based on a one-step reaction	Cd(II)	[25]
溶胶凝胶 Sol-gel process	CTS	表面印迹技术制备印迹聚合物,用于固相萃取 Pb ²⁺ -imprinted polymer for SPE based on surface imprinting technique	Cd(II)、Co(II)、Cu(II)、Hg(II)、Mn(II)、Ni(II)、Pb(II)、Zn(II)	[26]
溶胶凝胶 Sol-gel process	CTS	加入纳米 TiO ₂ 形成共价结合的金属醇盐表面层的聚合物,用于水样中 Pb ²⁺ 的分离富集 A polymer with surface of metal alkoxide formed by adding nano-TiO ₂ matrix for selective separation and enrichment of trace Pb ²⁺ from aqueous solution	Co(II)、Mg(II)、Ni(II)	[27]
热聚合 Thermal polymerization	CTS	在碳纳米管上成功制备 15~20 nm 厚的 Pb-IIPs Pb-IIPs layers with the thickness of 15~20 nm grafted on chitosan modified multi-walled carbon nanotube	Cu(II)、Cr(II)、Ni(II)	[28]
接枝聚合 Graft polymerization	CTS	通过丙烯酸接枝聚合、壳聚糖共价接枝、离子印迹三步反应制备 Pb(II) 印迹复合膜 Pb(II) imprinted composite membrane prepared by graft polymerization of acrylic acid, chitosan covalent grafting and ion imprinting	Cu(II)、Zn(II)	[29]
溶液聚合 Solution polymerization	DPC	制备磁性多孔硅胶纳米离子印迹材料,用于选择性分离检测食品中 Pb ²⁺ Ion imprinted polymer magnetic mesoporous silica nanoparticles for selective separation and determination of lead ions in food samples	Cu(II)等	[30]
沉淀聚合 Precipitation polymerization	DEM	Pb-IIPs 用于固相萃取在线流动注射技术,每小时处理 8 个铅样品 Lead(II) on-line ionic imprinted polymers selective solid phase extraction of 8 samples containing lead per hour	Cu(II)等	[31]
溶胶凝胶 Sol-gel process	TMSPMA & 1-vinylimidazole	固相萃取与 TS-FF-AAS 相结合,实现水样中 Pb ²⁺ 的检测 A selective solid sorbent for Pb ²⁺ preconcentration using an on-line SPE system coupled to TS-FF-AAS	Cd ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Zn ²⁺	[32]
悬浮聚合 Suspension polymerization	MAA&VP	借助双单体的协同作用制备了高选择性 Pb-IIPs,用于固相萃取 Pb-IIPs based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective SPE of Pb ²⁺	Cu ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Zn ²⁺ 、Mn ²⁺	[33]

注:相关缩略词:AAAPTS: N-[(乙炔基苯基)甲基]-N'-[3-(三甲氧基甲基)丙基]-1,2-乙二胺盐酸盐;APTES: 氨丙基三乙氧基硅烷;CTMAB:十六烷基三甲基溴化铵;CTS:壳聚糖;DEM:甲基丙烯酸乙酯;DPC:二苯卡巴胂;GPTMS:环氧丙基醚丙基三甲氧基硅烷;MAA:甲基丙烯酸;MAC:N-甲基丙烯酰-半胱氨酸甲酯;MPS:3-巯基丙基三甲氧基硅烷;MPTS:三甲氧基硫丙基硅烷;MTMAAm:5-甲基-2-亚硫酸酯甲基丙烯酰胺;PAR:4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚;PVDF:聚偏氟乙烯;SPE:固相萃取;TMSPMA:3-(三甲氧基硅烷)丙基丙烯酸酯;TPED: N-3-(三甲氧基硅基)丙基乙二胺;VCz:乙烯基吡啶;VP:乙烯基吡啶。

2.2 汞离子印迹聚合物 (Hg-IIPs, CH₃Hg-IIPs)

本节重点综述了近几年关于甲基汞和二价汞离子为模板的印迹文献。

甲基汞能和许多有机配体基团相结合,如—COOH、—SH、—NH₂、—OH、—C—S—C—等。例如在蛋氨酸分子中就存在三个潜在的结合位点:—COOH、—NH₂、—C—S—C—。在pH小于2的强酸性条件下,甲基汞会键合在硫醚基上;pH大于2的条件下,甲基汞会键合在羧基上;当pH大于8时,则键合在氨基上,所以甲基汞非常容易与蛋白质和氨基酸发生反应。付坤等^[34]以甲基汞为模板,8-巯基喹啉为荧光单体,4-乙烯基吡啶为功能单体,聚偏氟乙烯(PVDF)膜为支撑介质,65℃热引发聚合得到甲基汞离子荧光印迹膜传感器。该荧光传感器对甲基汞离子表现出良好的选择性,最佳吸附pH值为7.0,在此条件下其荧光强度在10 min内达到平衡值的95%,20 min时基本达到平衡。Liu等^[35]自合成了新型单体,热聚合制备了甲基汞印迹材料,结合冷原子吸收法(CVAAS),最低检测限0.041 μg L⁻¹,线性范围在0.093~22 μg L⁻¹,最大吸附容量是170 μmol g⁻¹,该材料对甲基汞的吸附量是对汞的22.6倍,重复使用20次无明显变化,并对人类的头发样品和土壤样品进行了加标回收实验,取得较好效果。

传统常规的汞离子检测通常采用原子吸收光谱、原子发射光谱和冷原子荧光光谱法等,这些方法均依赖大型仪器,成本比较高。而光化学分析技术(如冠醚类Hg²⁺传感技术^[36])、电化学传感器技术(如Hg²⁺阳极溶出伏安分析法^[37])等方法具有简单、快速、经济的优势,但是却都有选择性局限的缺点,而运用离子印迹的方法正好能弥补低选择性的劣势,如Dakova等^[14]利用核壳分子印迹材料检测白酒中的Hg²⁺,对Cd(II)、Cu(II)、Fe(III)、Pb(II)、Zn(II)和CH₃Hg⁺等离子均具有良好的选择性,另外,此材料重复利用50次后依然保持良好的活性。Alizadeh等^[38]将分子印迹技术与离子选择性电极相结合,实现汞离子的高灵敏检测,对Cr(III)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)和Pb(II)抗干扰性良好,并成功应用于对自来水、河水、湖水的分析检测。Wang等^[39,40]利用表面印迹和双分子印迹结合的方式制备了高选择性的分子印迹吸附材料,并运用SEM和FTIR对结构进行了表征,洗脱时间低于10 min,对Cd(II)和Cu(II)的选择性系数高。

另外本课题组^[41]用溶胶-凝胶法制备了离子印迹材料作为固相萃取剂以检测水样中汞离子,首次合成了新的功能单体T-IPTS,其中胸腺嘧啶作为识别基团,可以达到预浓缩200倍的效果,以原子荧光作为检测器,最低检出限0.03 μg L⁻¹,对Cd(II)、Zn(II)、Pb(II)、Co(II)、Mn(II)、Mg(II)和Ca(II)等离子有良好的抗干扰作用,也阐明了针对模板分子专门设计合成新的功能单体将是分子印迹发展趋势的观点。

对汞离子和甲基汞印迹工作的总结参见表2。

2.3 铜离子印迹聚合物 (Cu-IIPs)

含铜废水是有机合成、电镀、线路板刻蚀、冶金等领域广泛存在的一类污染,如何有效的从混合金属离子溶液中回收铜离子也是目前一个研究热点^[45],对目前涉及到的铜离子印迹总结见表3。其制备方法主要集中在溶液聚合和本体聚合,如Khajeh组^[46-48]通过溶液聚合法进行了一系列的实验,以VP为单体制备了Cu-IIPs,利用ICP-OES等方法分析产品并提出了多变量实验设计技术和一种效应面优化法,此法普适于分析化学领域,合理、快速、有效的优化反应条件,值得研究。Dam等^[49]以自合成的Cu(MAA)₂为单体,通过沉淀聚合制备了核壳结构的铜离子印迹聚甲基丙烯酸酯微球,此法成本低。Yilmaz等^[50]以5-甲基-2-亚硫酰甲基丙烯酸酰胺(MTMAAm)为单体,本体聚合制备了Cu-IIPs用于SPE,检测海水、湖水、自来水、血液透析浓缩液、复合维生素中的铜离子。也有见到悬浮聚合法,如Hoai等^[51]进行一步反应,利用MAA和VP双单体(阴阳离子)制备了一种多孔聚甲基丙烯酸酯微粒,研究了微粒表面形态和吸附分离性能,最大吸附容量达到235 μmol g⁻¹。少见文献用乳液聚合法制备Cu-IIPs。

对铜离子聚合物应用的研究主要集中在固相萃取和电化学传感方面。Dakova组^[52,53]通过变换单体和与铜离子结合的复合基团制备了多种印迹材料,将之用于固相萃取中,并考察了萃取效率。Baghel等^[54]和Buica等^[55]对铜离子印迹聚合物在电化学中的应用作了介绍。Baghel等^[54]制备的铜离子纳米多孔聚合物用于离子选择性电极,对Zn(II)、Ni(II)和Co(II)有良好的抗干扰性能。Buica等^[55]合成了新型单体L,制备了铜离子印迹电化学传感器,最低检测限可达5×10⁻¹⁰ mol L⁻¹。

表 2 汞离子、甲基汞印迹聚合物

Table 2 Hg-IIPs, CH₃Hg-IIPs

模板 Template	单体 Monomers	合成方法 Polymerization techniques	研究内容 Research contents	对比离子 Compared ions	文献 Reference
CH ₃ Hg(I)	4-VP	热聚合 Thermal polymerization	以 PVDF 膜为支撑介质制备甲基汞离子荧光印迹传感器 Methylmercury ion imprinted fluorescent sensor supported by PVDF films	Cd(II)、Co(II)、Cu(II)、 Ni(II)、Pb(II)、Zn(II)、 CH ₃ Hg(I)	[34]
CH ₃ Hg(I)	(4-ethenyl-phenyl)-4-formate-6-phenyl-2,2-bipyridine	热聚合 Thermal polymerization	自合成了新型单体用于制备甲基汞印迹聚合物,用于头发样品和土壤样品检测 Determination for human hair sample and soil sample with methylmercury-imprinted polymers prepared by a self-synthesized monomer	Hg(II)、Cu(II)、 Zn(II)、Cd(II)	[35]
CH ₃ Hg(I)	MAC	分散聚合 Dispersion polymerization	基于印迹技术制备人工受体预富集甲基汞离子 Artificial organomercury lyase based on imprinting technology for preconcentration of methylmercury ion	Hg(II)、Zn(II)、 Pb(II)、Cd(II)	[42]
Hg(II)	MAA	接枝聚合 Graft polymerization	核壳印迹材料检测酒中的 Hg ²⁺ Core-shell ion-imprinted sorbents for determination of mercury in wine	Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)、 Zn(II)、Fe(III)、 CH ₃ Hg(I)	[14]
Hg(II)	4-VP	热聚合 Thermal polymerization	将分子印迹技术与离子选择电极相结合,实现自来水、河水、湖水超痕量汞离子检测 Sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions coupled to molecularly imprinted technology	Cr(III)、Mn(II)、Co(II)、 Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)、 Pb(II)	[38]
Hg(II) & CTMAB	MPS	表面印迹 Surface imprinting	利用表面印迹和双分子印迹结合的方式制备了汞离子印迹巯基硅胶吸附剂 Ion-imprinted thiol-functionalized silica gel sorbent for selective separation of mercury ions based on surface imprinting	Cd(II)、Cu(II)	[39]
Hg(II) & CTMAB	TPED	双重印迹 Double-imprinting	双重印迹法制备汞离子印迹聚合物及其性能研究 Synthesis and properties study of Hg-IIPs based on double-imprinting approach	Cu(II)、Cd(II)	[40]
Hg(II)	4-VP	溶胶凝胶 Sol-gel process	自合成功能单体 T-IPTS,高选择性的预富集水样中的 Hg ²⁺ Self-synthesized functional monomer T-IPTS for highly selective preconcentration of Hg ²⁺ in water samples	Cd(II)、Zn(II)、Pb(II)、 Co(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ca(II)	[41]
Hg(II)	MAA	分散聚合 Dispersion polymerization	汞离子印迹吸附材料可实现汞的预富集和形态分析 Hg ²⁺ ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury	Cd(II)、Co(II)、Cu(II)、 Ni(II)、Pb(II)、Zn(II)、 CH ₃ Hg(I)	[43]
Hg(II) & VCz	4-VP	自由基聚合 Free radical polymerization	汞离子印迹荧光传感器可定量检测汞离子浓度 Molecularly imprinted fluorescent polymers as chemosensors for the detection of mercury ions in aqueous media	Cd(II)、Cu(II)、 Fe(III)、Pb(II)、 Zn(II)	[44]

注:相关缩略词见表 1。

Note: The relevant abbreviation is shown in Table 1.

表 3 铜离子印迹聚合物

Table 3 Cu-IIPs

模板 Template	单体 Monomers	合成方法 Polymerization techniques	研究内容 Research contents	对比离子 Compared ions	文献 Reference
Cu-morin	VP	溶液聚合 Solution polymerization	间歇固相萃取法预富集和检测水样和生物样品中的铜离子 Preconcentration of copper from water and biological samples by batch SPE	Co(II)、Pb(II)、 Zn(II)、Ni(II)、 Cd(II)	[46]
Cu-morin	VP	溶液聚合 Solution polymerization	多变量实验设计技术制备 Cu-IIPs,用于分离检测食品样品中的铜离子 Cu-IIPs based on multivariate experimental design techniques for determination of copper in food sample	Co(II)、Pb(II)、 Zn(II)、Ni(II)	[47]
Cu-morin	VP	溶液聚合 Solution polymerization	运用了基于方差分析的两级全因子设计的效应面优化法考察实验数据,制备了 Cu-IIPs Cu-IIPs based on an analysis of variance demonstrated for determination of copper in water sample	—	[48]
Cu(II)	MAA	沉淀聚合 Precipitation polymerization	铜离子印迹壳结构聚甲基丙烯酸酯微球 Copper(II) imprinted core-shell polymethacrylate microspheres	Ni(II)、Cd(II)、Mg(II)	[49]
Cu(II)	MTMAAm	本体聚合 Bulk polymerization	一种固相萃取剂用于检测海水、湖水、自来水、血液透析浓缩液、复合维生素中的铜离子 A SPE sorbents for determination of Cu ²⁺ in seawater, lake water and tap water samples, and hemodialysis concentrates and multivitamin/multielement supplements	Co(II)、Zn(II)、Ni(II)	[50]
Cu(II)	MAA&VP	悬浮聚合 Suspension polymerization	一步反应制备了一种多孔聚甲基丙烯酸酯聚合粒子 A copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a one-step imprinting method	Zn(II)、Ni(II)	[51]
Cu(II)&PAR	MAA	分散聚合 Dispersion polymerization	制备了印迹微球用作固相萃取吸附剂 Imprinted polymethacrylic microbead sprepared for SPE	Ni(II)、Co(II)	[52]
Cu(II)&PAR	4-VP or 4-VP&MAA	沉淀聚合 Precipitation polymerization	对比三种铜离子印迹聚合微球在海水中的铜离子固相萃取的应用 Application of three Cu ²⁺ ion-imprinted polymethacrylic microbeads for selective SPE for determination of Cu ²⁺ in seawater	Cd(II)、Ni(II)、Pb(II)	[53]
Cu(II)	Acrylamide	本体聚合 Bulk polymerization	设计了一种铜离子选择性电极,使用印迹纳米多孔聚合物 A potentiometric ion selective electrode devised with Cu(II)-MHP fabricated from imprinted polymer.	Co(II)、Zn(II)、Ni(II)	[54]
Cu(II)	L	电化学聚合 Electro polymerization	印迹膜修饰的电极用于铜离子和汞离子传感 Voltammetric sensing of mercury and copper at poly film modified electrode	Hg(II)、Pb(II)、Cd(II)	[55]
Cu(II)	VP&DBDA15C4	本体聚合 Bulk polymerization	印迹螯合树脂结合 ICP-AES 检测水相环境中的铜离子 A stoichiometric imprinted chelating resin combined with ICP-AES for selective recognition of copper(II) in aqueous media	Co(II)、Mn(II)、 Zn(II)、Ni(II)	[56]

注:相关缩略词见表 1。

Note: The relevant abbreviation is shown in Table 1.

2.4 镉离子印迹聚合物 (Cd-IIPs)

硅胶颗粒等为支撑体并通过表面印迹技术聚合是制备镉离子印迹聚合物常用的手段, Li 等^[57]提出了一种两步法表面离子印迹技术, 制备了硅胶支壳聚糖有机-无机杂化吸附材料, 选择性分离水相中的镉离子, 其最大吸附容量可达 1.14 mmol g^{-1} 。另外, Zhang 等^[58]以搅拌棒作支撑体, 通过溶胶-凝胶技术制备镉离子印迹的 MPTS-硅胶包裹的搅拌棒, 用于搅拌棒固相萃取后水样中痕量镉离子的 ICP-MS 检测。Candan 等^[59]制备离子印迹磁性 Fe_3O_4 多孔微球, 用于去除人体血浆中过量的镉离子, 有望应用于生物体的重金属解毒。

在应用方面, 最常用的是作为固相萃取剂, Zhai 等^[60]首先合成了一种新的双配位体的单体 (2Z)-N,N-bis(2-aminoethyl)but-2-enediamide, 之后通过本体聚合制备了镉离子印迹聚合物颗粒, 用于固相萃取柱分离, 结合 ICP-AES 对其性能进行研究, 结果表明检测限为 $0.14 \mu\text{g L}^{-1}$, 吸附解吸时间短, 抗干扰性强。Chen 等^[61]制备了硫脲修饰的磁性壳聚糖/ TiO_2 离子印迹复合吸附材料 MICT, 用以吸附水溶液中镉离子, 能同时光降解 2,4-二氯苯酚, 由于硫脲的修饰使得镉离子的最大吸附容量达到了 256.41 mg g^{-1} , 同时 2,4-二氯苯酚的光降解效率达 98%, 并且此材料的重复使用性强, 此法有望应用于同时治理水体中重金属离子和有机污染。另外在传感器领域, 镉离子印迹材料也有一定的发展, 如 Tan 等^[62]制备了一种荧光离子印迹介孔二氧化硅材料作为荧光传感器的识别元件, 通过记录荧光信号的强弱对传感器的性能进行研究; Prabhakaran 等^[63]通过 L-B 膜组装技术在干净的极薄玻璃片上合成镉离子聚合膜作为传感器的识别元件, 由于生色团与目标离子结合后发出的光颜色的不同, 在很宽的浓度范围内 ($0.04\text{--}44.5 \mu\text{M}$) 可以肉眼观察到色彩过渡, 检测限为 $0.039 \mu\text{mol L}^{-1}$, 并可从一定程度上立即定量离子的浓度, 无需大型仪器, 方法简便, 效果明显。对镉离子印迹聚合物工作总结参见表 4。

另外, Bali 等^[66]溶胶-凝胶法制备了 Cd(II) 和 Cu(II) 的双离子印迹聚合物, 能同时分析检测这两种离子。将此聚合物应用于石墨电极上进行离子的电化学检测, 对 Cd(II) 和 Cu(II) 的检测限分别为 0.050 ng mL^{-1} 和 0.034 ng mL^{-1} , 这种传感器有望应用于多种慢性疾病的原始诊断。

2.5 铬离子印迹聚合物 (Cr-IIPs)

Liu 等^[67]利用一步溶胶-凝胶法结合 SBA-15 介孔分子筛载体材料表面印迹制备了 Cr(III) 印迹聚合吸附剂, 通过 ICP-AES 和紫外分光光度法检测水样中 Cr(III) 和 Cr(VI), 其中 Cr(VI) 可通过盐酸羟胺还原为 Cr(III), 印迹聚合物结构是由 FT-IR、XRD、TEM 和氮气吸附等表征。同样是溶胶-凝胶法, Tavengwa 等^[68]以 4-VP 为单体制备了 γ -MPS 包裹的 Fe_3O_4 磁性聚合吸附剂, 用以去除水体中的 Cr(VI), 探究了选择性和吸附动力学。Bayramoglu 等^[69]也将 4-VP 作为单体进行本体聚合制备了离子印迹材料以去除水相中的 Cr(VI) 阴离子, 最大吸附容量 3.42 mmol g^{-1} , 竞争性实验中对 Cr(III) 和 Ni(II) 的选择性系数分别为 13.8 和 11.7, 材料重复使用性能好。Leśniewska 等^[70]采用悬浮聚合法合成了铬离子印迹聚合吸附材料应用于固相萃取, 结合电热原子吸收光谱法 (ETAAS) 在地表水和污水样品中分离和预富集 Cr(III)。An 等^[71]以聚乙烯亚胺 (PEI) 为单体制备了硅胶表面印迹的铬离子印迹聚胺材料 IIP-PEI/ SiO_2 , 并对印迹过程中的条件和实际用量做了研究和优化, 对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的选择性系数分别为 24.63 和 59.32。

针对铬离子印迹的研究较少, 另外, 对于铬存在的两种离子状态 Cr(III) 和 Cr(VI) 未见到能对其中一种进行特异性吸附结果特别好的工作, 所以今后还应该采取有效的策略加强镉离子印迹材料的特异选择性。

2.6 砷离子印迹 (As-IIPs)

类金属砷在化合物中多以 As(III) 和 As(V) 这两种价态存在, 其中 As(III) 为中等还原态, 主要存在于地下水, 而 As(V) 为氧化态, 主要存在于地表水中; As(III) 的毒性要远大于 As(V) 的毒性, 约为 10~60 倍^[72]。目前应用比较广泛的除砷方法已比较成熟, 在水体中砷污染治理方面已取得了一定的成就^[73,74]。印迹技术的发展为砷污染治理开辟了新的思路与方向, 现已经合成了大量的聚合材料去除水中的其他污染物, 但是利用该技术除去水体中的砷污染方面的应用则寥寥无几。Liu 等^[72]制备了一种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载壳聚糖的印迹聚合材料 (As-IFICB) 用于水溶液中去除 As(III), 通过 SEM、EDAX、XRD 和 BET-氮气吸附等进行表征和检测, 结果表明最大吸附容量为 6.18 mg g^{-1} , 重复使用性良好。同年^[75], 又制备了一种砷离子印迹壳聚糖树脂用于选择性去除海带汁中的 As(III)。Tsoi 等^[76]

通过本体聚合制备的新型砷离子印迹聚合材料能重复使用 20 次,检测限为 $0.025 \mu\text{g L}^{-1}$,并比较了三种功能单体(1-乙烯基咪唑,4-乙烯基吡啶与苯乙烯),证明了 1-乙烯基咪唑能更好的增强材料的选择性和吸附容量,本文是首次报道 As(V) 离子印迹

结合固相萃取和 ICP-MS 用于环境水样中痕量砷元素的检测与回收。Fan 等^[77]在氨基化的硅胶表面印迹制备了砷离子印迹吸附剂用于除去水样中的 As(V),通过 FTIR、SEM 和氮气吸附进行表征,20 min 内达到吸附平衡。

表 4 镉离子印迹聚合物
Table 4 Cd-IIPs

合成方法 Polymerization techniques	单体 Monomers	研究内容 Research contents	对比离子 Compared ions	文献 Reference
溶胶凝胶 Sol-gel process	GPTMS	表面印迹硅胶支载壳聚糖有机-无机杂化吸附材料,选择性分离水相中的镉离子 A surface imprinted silica-supported organic-inorganic hybrid sorbent for selective separation of cadmium(II) from aqueous solution	Zn(II)	[57]
溶胶凝胶 So-gel process	MPTS	MPTS-硅胶包裹的搅拌棒印迹聚合物用于固相萃取水样中 Cd^{2+} Cadmium(II) imprinted 3-mercaptopropyltrimethoxysilane coated stir bar for selective extraction of trace cadmium from environmental water samples	—	[58]
悬浮聚合 Suspension polymerization	MAC	离子印迹磁性 Fe_3O_4 多孔微球用于去除人体血浆中过量的镉离子 Ion-imprinted beads in a magnetic Fe_3O_4 porous column for removal of cadmium in human plasma	Zn(II)、Pb(II)	[59]
本体聚合 Bulk polymerization	Novel monomer	合成一种双配位单体(2Z)-N,N-bis(2-aminoethyl)but-2-enediamide 以制备镉离子印迹聚合物 A Cd-IIPs based on a dual-ligand monomer(2Z)-N,N-bis(2-aminoethyl)but-2-enediamide	Cu(II)、Hg(II)、Zn(II)	[60]
溶胶凝胶 Sol-gel process	CTS	制备的硫脲修饰的磁性壳聚糖/ TiO_2 离子印迹吸附材料,吸附离子的同时降解 2,4-二氯苯酚 Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/ TiO_2 composite for simultaneous removal of cadmium and 2,4-dichlorophenol	—	[61]
表面印迹 Surface imprinting	8-HQ-APTES	离子印迹介孔二氧化硅荧光传感器 A fluorescent sensor array based on ion imprinted mesoporous silica	Zn(II)、Mg(II)、Ca(II)、Al(III)	[62]
原位聚合 In-situ polymerization	—	通过 L-B 膜组装技术在干净的极薄玻璃片上合成镉离子聚合膜传感器 A cadmium sensor prepared by transferring molecular onto precleaned microscopic glass slides based on the Langmuir-Blodgett (L-B) technique	Mn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)、Bi(III)	[63]
水热辅助表面印迹 Hydrothermal-assisted process and surface imprinting technique	AAAPTS	水热辅助离子印迹法制备了硅胶表面镉离子印迹聚合物 A cadmium(II) ion-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent prepared by hydrothermal assisted imprinting technique	Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)、Pb(II)	[64]
沉淀聚合 Precipitation polymerization	VP	纳米镉离子印迹聚合物应用于食品和水样中镉离子检测 A nanosized cadmium(II)-imprinted polymer for determination of cadmium in food and water samples	Cu(II)等	[65]

注:相关缩略词见表 1。

Note: The relevant abbreviation is shown in Table 1.

3 展望

目前,离子印迹领域发展日渐完善,但仍有许多

地方存在着挑战:(1)就研究内容而言,大部分仅仅是进行印迹并将其与一种常见应用结合,创新性还有待今后继续挖掘。将离子印迹技术同某些检测技术相结合,通过电和光甚至磁等多种信号进行多响

应^[78]来实现对金属离子的定量和连续检测是可能的突破点;(2)就制备过程而言,单体、交联剂等的选择有一定局限性和盲目性,有时候需要做大量的尝试工作,所以建立一套完善的离子印迹指导体系将是今后离子印迹领域努力的目标之一;(3)就离子印迹本身而言,也具有某些劣势,例如由于离子的半径相对较小导致很多离子半径类似等。常见的功能单体所合成的印迹聚合物对待测离子选择性较差,需进一步合成可有效配位的配体来提高印迹技术的选择性。除了利用双单体甚至三单体、自合成特殊有机单体和其他复合试剂等方法解决之外,还要探索更有效直接的解决办法,这应该是离子印迹今后的一大出路。另外,更详尽和深层次的机理研究和探索有可能解决或弥补离子本身的缺憾,需要有更多的策略出现;(4)就应用而言,虽然已涉及到电化学、分离、传感、临床药物分析等领域,但少见发表的聚合物投入大量的实际生产和使用。但印迹技术的确常常应用到检测或富集海洋等水体和土壤样品,这也能证明该技术在实际中的应用潜力。

参考文献

[1] 牟怀燕,高云玲,付坤,等. 离子印迹聚合物研究进展. 化工进展, 2011, 30(11): 2467-2480. Mu H Y, Gao Y L, Fu K, et al. Progress in template-ion imprinted polymer. Chem. Ind. Eng. Prog., 2011, 30(11): 2467-2480

[2] Nishide H, Tsuchida E. Selective adsorption of metal ions on poly(4-vinylpyridine) resins in which the ligand chain is immobilized by crosslinking. Makromol. Chem., 1976, 177(8): 2295-2310

[3] Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates—a way towards artificial antibodies. Angew. Chem. Int. Ed., 1995, 34(17): 1812-1832

[4] Andersson L, Sellergren B, Mosbach K. Imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers. Tetrahedron Lett., 1984, 25(45): 5211-5214

[5] Whitcombe M J, Rodriguez M E, Villar P, et al. A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117(27): 7105-7111

[6] 徐守芳. 新型分子印迹聚合物的制备及其在样品前处理中的应用研究. 北京:中国科学院, 2012. Xu S F. Preparation of novel molecularly imprinted polymers and their application as sample pretreatment sorbents. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2012

[7] Gupta R, Kumar A. Molecular imprinting in sol-gel matrix. Biotechnol. Adv., 2008, 26(6): 533-547

[8] 吕运开,严秀平. 分子印迹溶胶-凝胶材料的制备及应用. 分

析化学, 2005, 2(33): 254-260. Lv Y K, Yan X P. Preparation and application of molecularly imprinted sol-gel materials. Chinese J. Anal. Chem., 2005, 2(33): 254-260

[9] Lofgreen J E, Ozin G A. Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol-gel silica. Chem. Soc. Rev., 2014, 43(3): 911-933

[10] Chen L X, Xu S F, Li J H. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. Chem. Soc. Rev., 2011, 40(5): 2922-2942

[11] Tan C J, Tong Y W. Preparation of superparamagnetic ribonuclease a surface-imprinted submicrometer particles for protein recognition in aqueous media. Anal. Chem., 2007, 79(1): 299-306

[12] Ye L, Cornack P A, Mosbach K. Molecular imprinting on microgel spheres. Anal. Chim. Acta, 2001, 435(1): 187-196

[13] 张栓红,孙昌梅,曲荣君. 表面分子(离子)印迹硅胶/聚合物的制备及性能研究进展. 高分子通报, 2010, 4(3): 17-29. Zhang S H, Sun C M, Qu R J. Progress in syntheses and investigation of molecular imprinting polymers on silica-gel surface. Polym. Bull., 2010, 4(3): 17-29

[14] Dakova I, Yordanova T, Karadjova I. Non-chromatographic mercury speciation and determination in wine by new core-shell ion-imprinted sorbents. J. Hazard Mater., 2012, 231-232: 49-56

[15] Qin L, He X W, Zhang W, et al. Surface-modified polystyrene beads as photografting imprinted polymer matrix for chromatographic separation of proteins. J. Chromatogr. A., 2009, 1216(5): 807-814

[16] Hua K, Zhang L, Zhang Z, et al. Surface hydrophilic modification with a sugar moiety for a uniform-sized polymer molecularly imprinted for phenobarbital in serum. Acta Biomater., 2011, 7(8): 3086-3093

[17] Li F, Li J, Zhang S. Molecularly imprinted polymer grafted on polysaccharide microsphere surface by the sol-gel process for protein recognition. Talanta, 2008, 74(5): 1247-1255

[18] Xu S, Lu H, Li J, et al. Dummy molecularly imprinted polymers-capped CdTe quantum dots for the fluorescent sensing of 2,4,6-trinitrotoluene. ACS Appl. Mater. Inter., 2013, 5(16): 8146-8154

[19] Tan C J, Chua H G, Ker K H, et al. Preparation of bovine serum albumin surface-imprinted submicrometer particles with magnetic susceptibility through core-shell miniemulsion polymerization. Anal. Chem., 2008, 80(3): 683-692

[20] Guo W, Hu W, Pan J, et al. Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite/Fe₃O₄ composites. Chem. Eng. J., 2011, 171(2): 603-611

[21] Tavengwa N T, Cukrowska E, Chimuka L. Preparation, characterization and application of NaHCO₃ leached bulk U(VI) imprinted polymers endowed with gamma-MPS coated magnetite in contaminated water. J. Hazard Mater., 2014, 267: 221-228

[22] Lele B, Kulkarni M, Mashelkar R. Productive and nonproductive substrate binding in enzyme mimics. Polymer, 1999, 40(14):

- 4063-4070
- [23] Lele B, Kulkarni M, Mashelkar R. Molecularly imprinted polymer mimics of chymotrypsin: 2. Functional monomers and hydrolytic activity. *React. Funct. Polym.*, 1999, 40(3): 215-229
- [24] Orozco J, Cortes A, Cheng G, et al. Molecularly imprinted polymer-based catalytic micromotors for selective protein transport. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(14): 5336-5339
- [25] Zhu X, Cui Y, Chang X, et al. Selective solid-phase extraction of lead(II) from biological and natural water samples using surface-grafted lead(II)-imprinted polymers. *Microchim. Acta*, 2008, 164(1-2): 125-132
- [26] 王玲玲, 闫永胜, 邓月华, 等. 铅离子印迹聚合物的制备, 表征及其在水溶液中的吸附行为研究. *分析化学*, 2009, 37(4): 537-542. Wang L L, Yan Y S, Deng Y H, et al. Synthesis, characterization and adsorption behavior of Pb²⁺-imprinted polymer in aqueous solution. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2009, 37(4): 537-542
- [27] Li C, Gao J, Pan J, et al. Synthesis, characterization, and adsorption performance of Pb(II)-imprinted polymer in nano-TiO₂ matrix. *J. Environ. Sci.*, 2009, 21(12): 1722-1729
- [28] 杨潇, 张朝晖, 张华斌, 等. 基于壳聚糖修饰碳纳米管表面铅离子印迹材料的制备及其性能研究. *分析化学*, 2011, 39(1): 34-38. Yang X, Zhang C H, Zhang H B, et al. Preparation and evaluation properties of Pb²⁺ on-imprinted polymers on chitosan modified multi-walled carbon nanotube. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(1): 34-38
- [29] 郑细鸣, 范荣玉, 徐志康. 铅(II)离子印迹复合膜的制备及其性能研究. *高分子学报*, 2012, 5: 561-570. Zheng X M, Fan R Y, Xu Z K. Preparation and property evaluation of Pb(II) ion-imprinted composite membranes. *Acta Polym. Sin.*, 2012, 5: 561-570
- [30] Aboufazel F, Zhad H R, Sadeghi O, et al. Novel ion imprinted polymer magnetic mesoporous silica nano-particles for selective separation and determination of lead ions in food samples. *Food Chem.*, 2013, 141(4): 3459-3465
- [31] Garcia-Otero N, Teijeiro-Valino C, Otero-Romani J, et al. On-line ionic imprinted polymer selective solid-phase extraction of nickel and lead from seawater and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, 395(4): 1107-1115
- [32] Tarley C R, Andrade F N, de Oliveira F M, et al. Synthesis and application of imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for Pb²⁺ determination by flow-injection thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 2011, 703(2): 145-151
- [33] Cai X, Li J, Zhang Z, et al. Novel Pb²⁺ ion imprinted polymers based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of Pb²⁺ in water samples. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, 6(1): 305-313
- [34] 付坤, 高云玲, 姚克俭. 离子印迹传感器选择性检测甲基汞离子. *分析测试学报*, 2012, 31(8): 1001-1004. Fu K, Gao Y L, Yao K J. Selective determination of methylmercury ion in aqueous media with molecularly imprinted polymer fluorescent sensor. *J. Instrumental Anal.*, 2012, 31(8): 1001-1004
- [35] Liu Y, Zai Y, Chang X, et al. Highly selective determination of methylmercury with methylmercury-imprinted polymers. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 575(2): 159-165
- [36] Prodi L, Bargossi C, Montalti M, et al. An effective fluorescent chemosensor for mercury ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(28): 6769-6770
- [37] Wang S, Forzani E S, Tao N. Detection of heavy metal ions in water by high-resolution surface plasmon resonance spectroscopy combined with anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, 2007, 79(12): 4427-4432
- [38] Alizadeh T, Ganjali M R, Zare M. Application of an Hg²⁺ selective imprinted polymer as a new modifying agent for the preparation of a novel highly selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions. *Anal. Chim. Acta*, 2011, 689(1): 52-59
- [39] Wang Z, Wu G, He C. Ion-imprinted thiol-functionalized silica gel sorbent for selective separation of mercury ions. *Microchim. Acta*, 2008, 165(1-2): 151-157
- [40] 汪竹青, 沈玉永, 吴根华, 等. 双重印迹法制备汞离子印迹聚合物及其性能研究. *分析化学*, 2009, 37(3): 449-453. Wang Z Q, Shen Y Y, Wu G H, et al. Synthesis and properties study of mercury ion imprinted polymer. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2009, 37(3): 449-453
- [41] Xu S, Chen L, Li J, et al. Novel Hg²⁺-imprinted polymers based on thymine-Hg²⁺-thymine interaction for highly selective preconcentration of Hg²⁺ in water samples. *J. Hazard Mater.*, 2012, 237-238: 347-354
- [42] Buyukiryaki S, Say R, Denizli A, et al. Mimicking receptor for methylmercury preconcentration based on ion-imprinting. *Talanta*, 2007, 71(2): 699-705
- [43] Dakova I, Karadjova I, Georgieva V, et al. Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. *Talanta*, 2009, 78(2): 523-529
- [44] Güney O, Cebeci F Ç. Molecularly imprinted fluorescent polymers as chemosensors for the detection of mercury ions in aqueous media. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, 117(4): 2373-2379
- [45] 李瑞瑞, 范忠雷, 赵利宽. 铜离子印迹聚合物的研究进展. *化工新型材料*, 2011, 39(8): 38-43. Li R R, Fan Z L, Zhao L K. Progress of Copper-ion imprinting technology. *New Chem. Mater.*, 2011, 39(8): 38-43
- [46] Khajeh M, Sanchooli E. Imprinted polymer particles for preconcentration of copper from water and biological samples. *Environ. Chem. Lett.*, 2009, 9(2): 177-183
- [47] Khajeh M, Sanchooli E. Development of a selective molecularly imprinted polymer-based solid-phase extraction for copper from food samples. *Biol. Trace Elem. Res.*, 2010, 135(1-3): 325-333
- [48] Khajeh M, Sanchooli E. A pre-concentration procedure employing

- a new imprinted polymer for the determination of copper in water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2011, 91(13): 1310-1319
- [49] Dam H A, Kim D. Selective copper (II) sorption behavior of surface-imprinted core-shell-type polymethacrylate microspheres. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48(12): 5679-5685
- [50] Yilmaz V, Hazer O, Kartal S. Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS. *Talanta*, 2013, 116: 322-329
- [51] Hoai N T, Yoo D K, Kim D. Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method. *J. Hazard Mater.*, 2010, 173(1-3): 462-467
- [52] Dakova I, Karadjova I, Ivanov I, et al. Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 584(1): 196-203
- [53] Dakova I, Karadjova I, Georgieva V, et al. Synthesis and application of vinylpyridine containing ion-imprinted copolymer gel microbeads for Cu(II) solid-phase extraction. *J. Sep. Sci.*, 2012, 35(20): 2805-2812
- [54] Baghel A, Boopathi M, Singh B, et al. Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper. *Biosens. Bioelectron.*, 2007, 22(12): 3326-3334
- [55] Buica G O, Bucher C, Moutet J-C, et al. Voltammetric sensing of mercury and copper cations at poly(EDTA-like) film modified electrode. *Electroanalysis*, 2009, 21(1): 77-86
- [56] Shamsipur M, Fasihi J, Khanchi A, et al. A stoichiometric imprinted chelating resin for selective recognition of copper(II) ions in aqueous media. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 599(2): 294-301
- [57] Li F, Jiang H, Zhang S. An ion-imprinted silica-supported organic-inorganic hybrid sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a polysaccharide incorporated sol-gel process for selective separation of cadmium(II) from aqueous solution. *Talanta*, 2007, 71(4): 1487-1493
- [58] Zhang N, Hu B. Cadmium (II) imprinted 3-mercaptopropyltrimethoxysilane coated stir bar for selective extraction of trace cadmium from environmental water samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Anal. Chim. Acta*, 2012, 723: 54-60
- [59] Candan N, Tüzmen N, Andac M, et al. Cadmium removal out of human plasma using ion-imprinted beads in a magnetic column. *Mater. Sci. Eng. : C*, 2009, 29(1): 144-152
- [60] Zhai Y, Liu Y, Chang X, et al. Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 593(1): 123-128
- [61] Chen A, Zeng G, Chen G, et al. Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/TiO₂ composite for simultaneous removal of cadmium and 2,4-dichlorophenol. *Chem. Eng. J.*, 2012, 191: 85-94
- [62] Tan J, Wang H F, Yan X P. A fluorescent sensor array based on ion imprinted mesoporous silica. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, 24(11): 3316-3321
- [63] Prabhakaran D, Yuehong M, Nanjo H, et al. Naked-eye cadmium sensor; using chromoionophore arrays of Langmuir-Blodgett molecular assemblies. *Anal. Chem.*, 2007, 79(11): 4056-4065
- [64] Fan H T, Li J, Li Z C, et al. An ion-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent prepared by hydrothermal assisted surface imprinting technique for selective removal of cadmium (II) from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258(8): 3815-3822
- [65] Behbahani M, Barati M, Bojdi M K, et al. A nanosized cadmium (II)-imprinted polymer for use in selective trace determination of cadmium in complex matrices. *Microchim. Acta*, 2013, 180(11-12): 1117-1125
- [66] Bali Prasad B, Jauhari D, Verma A. A dual-ion imprinted polymer embedded in sol-gel matrix for the ultra trace simultaneous analysis of cadmium and copper. *Talanta*, 2014, 120: 398-407
- [67] Liu Y, Meng X, Han J, et al. Speciation, adsorption and determination of chromium(III) and chromium(VI) on a mesoporous surface imprinted polymer adsorbent by combining inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and UV spectrophotometry. *J. Sep. Sci.*, 2013, 36(24): 3949-3957
- [68] Tavengwa N T, Cukrowska E, Chimuka L. Synthesis, adsorption and selectivity studies of N-propyl quaternized magnetic poly(4-vinylpyridine) for hexavalent chromium. *Talanta*, 2013, 116: 670-677
- [69] Bayramoglu G, Arica M Y. Synthesis of Cr(VI)-imprinted poly(4-vinyl pyridine-co-hydroxyethyl methacrylate) particles: its adsorption propensity to Cr(VI). *J. Hazard Mater.*, 2011, 187(1-3): 213-221
- [70] Leśniewska B, Godlewska-Żyłkiewicz B, Wilczewska A Z. Separation and preconcentration of trace amounts of Cr(III) ions on ion imprinted polymer for atomic absorption determinations in surface water and sewage samples. *Microchem. J.*, 2012, 105: 88-93
- [71] An F, Gao B. Adsorption characteristics of Cr(III) ionic imprinting polyamine on silica gel surface. *Desalination*, 2009, 249(3): 1390-1396
- [72] Liu B, Wang D, Li H, et al. As(III) removal from aqueous solution using α -Fe₂O₃ impregnated chitosan beads with As(III) as imprinted ions. *Desalination*, 2011, 272(1-3): 286-292
- [73] 苑宝玲, 李坤林, 邓临莉, 等. 多功能高铁酸盐去除饮用水中砷的研究. *环境科学*, 2006, 27(2): 281-284. Yuan B L, Li K L, Deng L L, et al. Removal of arsenic (III) by ferrate oxidation-coagulation from drinking Water. *Environ. Sci.*, 2006, 27(2): 281-284
- [74] Mohan D, Pittman Jr C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *J. Hazard Mater.*, 2007, 142(1): 1-53
- [75] Liu B, Wang D, Gao X, et al. Removal of arsenic from *Laminaria japonica* Aresch juice using As(III)-imprinted chitosan resin.

- Eur. Food Res. Technol., 2011, 232(5): 911-917
- [76] Tsoi Y K, Ho Y M, Leung K S. Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. Talanta, 2012, 89: 162-168
- [77] Fan H-T, Fan X, Li J, et al. Selective removal of arsenic(V) from aqueous solution using a surface-ion-imprinted amine-functionalized silica gel sorbent. Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51(14): 5216-5223
- [78] Xu S, Lu H, Zheng X, et al. Stimuli-responsive molecularly imprinted polymers: versatile functional materials. J. Mater. Chem. C, 2013, 1(29): 4406-4422

ION IMPRINTING TECHNOLOGY FOR TYPICAL HEAVY METAL IONS

Fu Junqing^{1,2} Wang Xiaoyan² Chen Lingxin^{1,2†}

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University,

Key Laboratory of Life-Drganic Analysis of Shandong Province, Qufu, Shandong 273165, China)

(2 Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone

Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

Abstract Molecular imprinting is known as a technology for creation of tailor-made binding sites with memory of the shape, size and functional groups of the template molecules. Owing to the special coordination, ion imprinting technology, as an important branch of MIT, has gained increasing concerns. This review first introduced the principles and synthesis strategies of ion imprinting, and then summarized the applications of ion imprinting on analysis of trace and ultra-trace, especially for typical heavy metal ions which drew much attention from oceanic environmental monitoring including lead, mercury, copper, cadmium, chromium and arsenic ions. Finally, the challenges and possible solution strategies, and future trends are also proposed.

Key words Ion imprinting; Specific recognition; Metal ion; Heavy metal