

镍离子 (Ni^{2+}) 印迹聚合物的制备及性能研究

杨利峰¹, 王群英¹, 张随成², 胡圣虹²

(1. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学
生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 以镍 (Ni^{2+}) 离子为模板, 丙烯酰胺为功能单体, 二乙烯基苯为交联剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 甲醇为溶剂, 采用本体聚合法制备了镍离子 (Ni^{2+}) 印迹聚合物。用红外光谱对镍离子印迹聚合物的结构进行表征, 红外光谱研究表明聚合物中存在与模板分子相互作用的特征基团。通过研究 Ni^{2+} 与单体的物质的量之比、单体与交联剂的物质的量之比、溶剂量对镍离子 (Ni^{2+}) 印迹聚合物吸附性能的影响, 发现 Ni^{2+} 与功能单体物质的量之比为 1 : 4, 功能单体与交联剂物质的量之比为 1 : 5, 溶剂体积为 10 mL 时制备的聚合物具有最佳吸附能力。结果表明该镍离子 (Ni^{2+}) 印迹聚合物对 Ni^{2+} 具有良好的吸附性、选择性和亲和性, 其最大吸附量为 1.26 mg/g 与饱和吸附量 $Q_{\text{max}} = 1.35 \text{ mg/g}$ 基本相符, 达到吸附平衡的时间为 35 min, 最佳吸附 pH = 8.0, 相对其它金属离子的相对选择系数 (K') 远大于 1, 表明该镍离子印迹聚合物对镍离子有明显的选择识别能力, 且重复性好。

关键词: 镍离子; 离子印迹聚合物; 选择性吸附

中图分类号: O614.813; O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2011)02-0135-06
doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.02.004

Preparation and Characteristics of Nickel (Ni^{2+}) Ion-imprinted Polymer

YANG Li-feng¹, WANG Qun-ying¹, ZHANG Sui-cheng², HU Sheng-hong²

(1. Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Key Lab of Biogeology and Environmental Geology, Ministry of Education, China
University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: A new nickel (Ni^{2+}) ion-imprinted polymer (IIP) material was synthesized by using bulk polymerization of acrylamide as monomer, divinylbenzene as crosslinking agent, 2, 2'-azobisisobutyronitrile as initiator and methanol as solvent in the presence of nickel (Ni^{2+}). The structure of polymer was studied by IR spectrometry. The result indicated that some characteristic groups in the ion-imprinted polymer interacted with the template. To get the optimal reaction conditions, the effect of the molar ratio of Ni^{2+} /monomer and monomer/crosslinker and the volume of solvent on adsorption properties of Ni^{2+} imprinted polymers was investigated. The best adsorption capacity of the polymer adsorbent was obtained when using Ni^{2+} -functional monomer of 1 : 4 (molar ratio), functional monomer-crosslinking agent of 1 : 5 (molar ratio) and solvent volume of 10 mL. The adsorption and selectivity capacity of nickel (Ni^{2+}) ion-imprinted polymer for Ni^{2+} ion were studied. The results showed that the imprinted polymer had good affinity for Ni^{2+} . The maximum adsorption capacity was 1.26 mg/g, which corresponded with the saturated adsorption (Q_{max}) of 1.35 mg/g. The sorption equilibrium time was 35 min and the optimum pH for quantitative nickel retention was 8.0. The relatively selective factor (K') of Ni to other metal ions were greater than 1. The IIP could be repeatedly used with high selectivity and stability for Ni^{2+} .

Key words: nickel (Ni^{2+}); ion-imprinted polymer; selective adsorption

离子印迹聚合物 (Ion imprinted polymer, IIP) 是一类新型的离子识别材料, 是印迹聚合物研究领域的一个新分支, 类似于分子印迹聚合物, 但印迹后识别的是金属离子, 并具有分子印迹的构效预知性、特异识别性和广泛适用性等优点, 因此广泛用于过渡金属离子^[1-2]、有毒金属离子^[3-6]、稀有金属^[7]

和贵金属离子^[8]等的分离与回收以及金属络合物传感器、催化^[9]等领域。

近年来痕量元素的毒性对人体健康和环境的影响日益受到关注。镍是一些植物和家畜体内的必需元素之一^[10]，但会对人类机体产生一定的毒害作用^[11]。吸入镍及其化合物可导致咽癌、肺癌、皮肤癌和恶性肿瘤等疾病^[12-13]。因此，镍的富集分离已成为科研工作者的重要研究内容之一。近年来合成了大量的镍离子印迹聚合物，并用于 Ni^{2+} 的分离和富集^[1-2, 14-15]。本文利用离子印迹技术合成了以丙烯酰胺为功能单体的镍离子印迹聚合物，同时设计正交试验，考察了各因素对印迹聚合物性能的影响。所制备的离子印迹聚合物对镍离子特异吸附性能好、选择系数高，且本体聚合法简单快捷，操作条件易于控制。本文对印迹聚合物的吸附性和选择性进行了系统研究。结果表明，印迹聚合物对镍 (Ⅱ) 离子具有良好的选择吸附和识别能力。为选择性分离富集环境水样、土壤以及基体干扰严重的实际样品中的痕量镍提供了一种新的固相萃取材料。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

RI S Intrepid II XSP型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Thermo公司)；AVATAR37型傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet公司)。

醋酸镍 (成都市科龙化工试剂厂)；丙烯酰胺 (美国 Am resco公司)、偶氮二异丁腈 (AIBN, 上海三浦化工有限公司)使用前均进行重结晶；二乙烯基苯 (DVB, 上海科达化工有限公司)使用前减压蒸馏除去阻聚剂；pH 9.0的 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液；所有试剂均为分析纯，实验用水为去离子水。

1.2 镍离子 (Ⅱ)印迹聚合物 $[\text{Ni}(\text{Ⅱ})\text{-IIP}]$ 的制备

称取 4 mmol的丙烯酰胺 (AM)溶于 10 mL甲醇中，加入 1 mmol $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 使其完全溶解，并振荡 3 h 使 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 AM充分结合，然后依次加入 20 mmol DVB和 40 mg AIBN，超声 20 m in，通入氩气 10 m in以驱除空气，密封反应容器，将其垂直放入 60℃水浴中反应 24 h，制得坚硬的块状聚合物。将该块状聚合物研磨，过筛，取粒径为 58~75 μm 的聚合物，用甲醇-乙酸 (体积比 9 : 1)浸泡过夜，洗去残留的有机物，然后用 2 mol/L的盐酸反复多次浸泡，直至用 ICP-AES检测不出 Ni^{2+} ，然后用去离子水洗至中性，置于 60℃真空干燥箱中干燥 24 h后备用。

非离子印迹聚合物 (N-IIP)的制备与镍离子 (Ⅱ)印迹聚合物的制备相似，仅制备过程中不加醋酸镍。

2 结果与讨论

2.1 最佳实验条件的确定

影响 IIP印迹性能的因素很多，如功能单体、溶剂、交联剂等。本文设计正交试验，重点考察了 Ni^{2+} 与功能单体物质的量之比 ($A_1=1:2$ $A_2=1:4$ $A_3=1:8$)、功能单体与交联剂物质的量之比 ($B_1=1:3$ $B_2=1:5$ $B_3=1:7$)、溶剂用量 ($C_1=5$ $C_2=10$ $C_3=15$)对产物吸附性能的影响。实验结果见表 1。各因素对 IIP单一吸附量的影响如图 1。

表 1 正交试验设计及结果分析
Table 1 The design and results of orthogonal experiments

No	Factor			Q/(mg·g ⁻¹)
	A(Ni^{2+} /AM)	B(AM/DVB)	C (Solvent volume V/mL)	
1	1(1:2)	1(1:3)	1(5)	0.513 4
2	1(1:2)	2(1:5)	2(10)	0.872 5
3	1(1:2)	3(1:7)	3(15)	0.521 3
4	2(1:4)	1(1:3)	2(10)	0.973 6
5	2(1:4)	2(1:5)	3(15)	1.026 7
6	2(1:4)	3(1:7)	1(5)	0.734 5
7	3(1:8)	1(1:3)	3(15)	0.712 7
8	3(1:8)	2(1:5)	1(5)	0.798 4
9	3(1:8)	3(1:7)	2(10)	0.551 3
K ₁	1.907 2	2.199 7	2.046 3	

(续表 1)

No	Factor			Q/(mg·g ⁻¹)
	A(Ni ²⁺ /AM)	B(AM/DVB)	C (Solvent volume V/mL)	
K ₂	2.734 8	2.697 6	2.397 4	
K ₃	2.062 4	1.807 1	2.260 7	
k ₁	0.635 7	0.733 2	0.682 1	
k ₂	0.911 6	0.899 2	0.799 1	
k ₃	0.687 5	0.602 4	0.753 6	
R	0.275 9	0.296 8	0.117 0	
Priority level	A ₂	B ₂	C ₂	

由表 1 得出实验的最佳方案是 A₂B₂C₂，即模板、功能单体与交联剂之间的物质的量之比为 1∶4∶20，溶剂体积为 10 mL 时制备的聚合物具有最佳吸附效果。故后续实验按该条件进行合成。根据极差 R 的大小可判定各因素对实验的影响大小为 B>A>C，即单体与交联剂的物质的量之比影响最大，其次是模板与功能单体的物质的量之比，而溶剂用量的影响最小。

3 个因素对 IIP 吸附量的影响见图 1。由图可见，模板与功能单体的物质的量之比为 1∶4 时制得的聚合物吸附效果最好，丙烯酰胺量减小或增大，聚合物吸附量均减少，这是因为仅少部分镍离子能与 AM 形成络合物，大量的镍离子处于游离状态，造成聚合物中的有效印迹空穴太少。适当增大功能单体的量可使印迹分子与功能单体之间的预组装更加充分。但功能单体的量过大会出现自身缔合，反而使结合位点减少^[16]。

对于功能单体/交联剂而言，当二者的物质的量之比为 1∶5 时，聚合物的吸附效果最好，这是因为交联剂的种类及用量影响聚合物的刚性，从而影响聚合物孔穴形状及功能基团排列的稳定性。当交联剂用量过少时，聚合反应不彻底，不能使模板分子与功能单体形成的所有复合物均进行聚合，造成聚合物中有效印迹的空穴偏少。当交联剂的量过多时，会将模板分子和功能单体形成的复合物紧紧包裹，得到的聚合物质地紧密，刚性过强，影响其识别性能，同时增加了模板分子的洗脱难度^[17]。

溶剂同时也起到致孔的作用，当其用量过少时将导致聚合物形成的有效空穴少，对镍的单一吸附量降低；当溶剂量过多时，生成的聚合物刚性不够，不能形成有效的印迹位点。

2.2 红外光谱分析

通过聚合物吸附剂的红外谱图 (见图 2) 可以看出，空白聚合物 (N-IIP) 中在 3 396 cm⁻¹ 出现 ν_{N-H} 强吸收峰，与 Ni²⁺ 配合后的聚合物由于金属离子的介入使原有官能团的电子云密度和分子振动时的偶极矩发生变化，从而使峰强度发生变化。由于 Ni(Ⅱ) 取代了丙烯酰胺官能团 -NH₂ 上的 H，所以在 3 396 cm⁻¹ 处的峰强度发生明显变化，表明镍离子已与丙烯酰胺中的氮原子发生了配位，另外 1 678 cm⁻¹ 附近的吸收峰应为未完全反应的 C=C 振动吸收峰。

2.3 镍离子印迹聚合物吸附性能研究

2.3.1 吸附速率 为研究制备的印迹聚合物对水中 Ni²⁺ 离子的吸附性，准确称取多份 100 mg 的 Ni(Ⅱ)-IIP 和 N-IIP 放入 25 mL 6 mg/L 的镍离子水溶液 (25℃，pH=8.0) 中，在不同时间内测定了 Ni(Ⅱ)-IIP 对镍离子的吸附容量，结果如图 3 所示。随着吸附时间的增加，Ni(Ⅱ)-IIP 对 Ni²⁺ 的吸附量迅速增加，35 min 后几乎达到吸附平衡。快速的吸附平衡表明，聚合物中的模板分子结构对 Ni²⁺ 表现出较好的亲和性。非印迹聚合物与印迹聚合物的吸附趋势相同，但其吸附量明显小于印迹聚合物，这

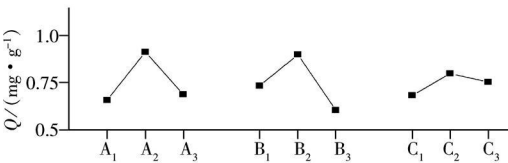


图 1 各因素对 IIP 吸附量的影响趋势
Fig.1 Effects of factors on the adsorption quantity of IIP

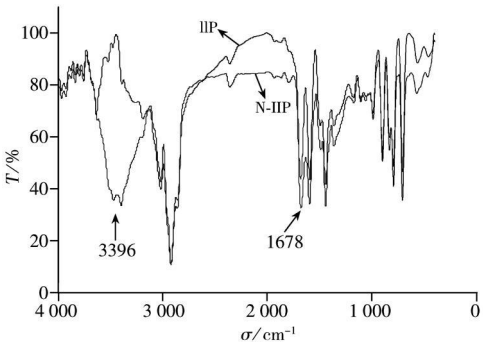


图 2 聚合物吸附剂的红外光谱图
Fig.2 IR spectra of polymer adsorbents

可能是由于其吸附属于非选择性吸附，即物理吸附，在吸附的初始阶段非印迹聚合物具有较大的表面积，且传质阻力较小，有利于镍离子从液相到固相的传质和吸附，因此吸附速度较快，随着吸附的进行，聚合物的表面积逐渐被镍离子占据，最后达到吸附平衡。

2.3.2 pH值的影响 pH 值是影响金属离子吸附过程的重要因素。按照静态吸附实验操作，在 25 mL 含 6 mg/L Ni^{2+} 的不同 pH 值的缓冲溶液中加入 100 mg 的印迹聚合物，放置一段时间后，取上层清液测定其中金属离子的浓度。pH 值对 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子印迹聚合物吸附 Ni^{2+} 的影响如图 4 所示，在酸性环境中印迹聚合物丙烯酰胺中的氮原子容易质子化，从而影响其对阳离子的吸附；在碱性环境中 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子易水解，其存在形式发生变化， $\text{Ni}(\text{II})$ 离子的浓度降低，从而使其印迹聚合物吸附量减少。由图 4 可知，控制溶液至 pH 8.0 可以达到最佳选择性富集 Ni^{2+} 的目的。

2.3.3 不同初始浓度下的等温吸附线 在其它条件相同时，改变吸附溶液中 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子的初始浓度，吸附达平衡后测定平衡吸附量 (Q)，并对平衡浓度 (C_e) 作图 (见图 5)。从图 5 可以看出，溶液中 $\text{Ni}(\text{II})$ 的初始含量影响印迹聚合物对镍离子的吸附性能，随着溶液中 $\text{Ni}(\text{II})$ 初始含量的增大，平衡吸附量增大，最后趋于平缓，并达到饱和。印迹吸附剂对 $\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附量明显高于非印迹吸附剂，且质量浓度越高，差距越大，因为非印迹聚合物对 $\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附属于物理吸附，而印迹聚合物上的大量模板空穴对 $\text{Ni}(\text{II})$ 有很好的识别能力，显著提高了吸附容量。

在考察的浓度范围内，镍离子印迹吸附剂的吸附曲线符合 Langmuir 等温式 $C_e/Q = C_e/Q_{\text{max}} + 1/(Q_{\text{max}} \cdot K)$ ，其中： C_e 为平衡浓度， Q 为平衡吸附量， Q_{max} 为饱和吸附量， K 为常数。以 C_e/Q 为纵坐标， C_e 为横坐标可得直线方程： $C_e/Q = 0.7413C_e + 6.8714$ ，相关系数 $r=0.9983$ ，求得理论吸附量 $Q_{\text{max}} = 1.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，与实验所得的最大吸附量 $1.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 基本相符。

2.4 印迹聚合物的选择识别性

专一吸附性是分子印迹聚合物的基本特征，其分配系数 (K_d)、选择性系数 (K) 和相对选择性系数 (K') 有如下关系： $Q(C_0 - C_e)V/w$ ， $K_d = Q/C_e$ ， $K = K_{d[\text{Ni}(\text{II})]}/K_{d[\text{M}(\text{II})]}$ ， $K' = K_{\text{Imprinted}}/K_{\text{Non-imprinted}}$ 。

式中， C_0 、 C_e 为金属离子的初始浓度和吸附后浓度， V 为溶液体积， w 为聚合物质量， $K_{d[\text{Ni}(\text{II})]}$ 和 $K_{d[\text{M}(\text{II})]}$ 分别为 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{M}(\text{II})$ 的分配系数， M 为常见金属离子， $K_{\text{Imprinted}}$ 和 $K_{\text{Non-imprinted}}$ 分别为 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子印迹聚合物和非印迹聚合物的选择系数。

称取 0.1 g $\text{Ni}(\text{II})$ 印迹聚合物 (空白聚合物)，置于含有离子价态相同、原子半径相近的常见离子 Ni 、 Cu 、 Mg 、 Zn 、 Co 、 Cd 、 Pd 、 Cr 、 Fe 各 10 mg/L (25℃，pH=8.0) 的混合溶液中，考察了 $\text{Ni}(\text{II})$

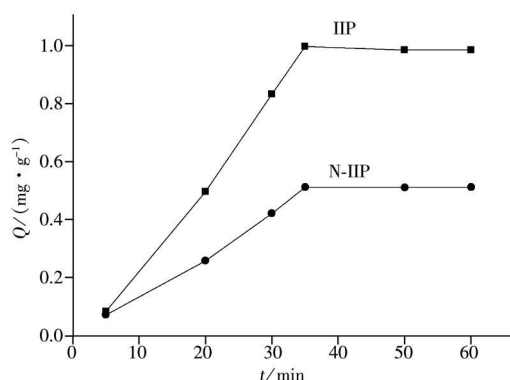


图 3 镍离子印迹聚合物对 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子的吸附性
Fig.3 Adsorption of $\text{Ni}(\text{II})$ -IIP on $\text{Ni}(\text{II})$ ions

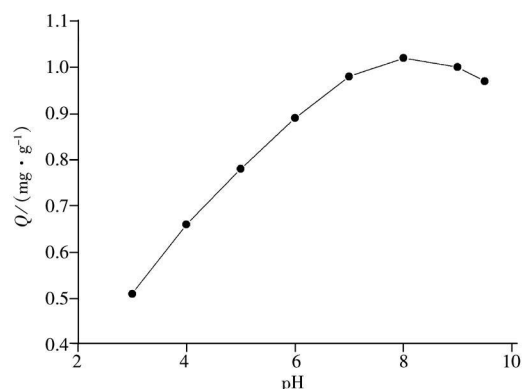


图 4 pH 值对镍离子吸附性能的影响
Fig.4 Effect of pH on $\text{Ni}(\text{II})$ adsorption

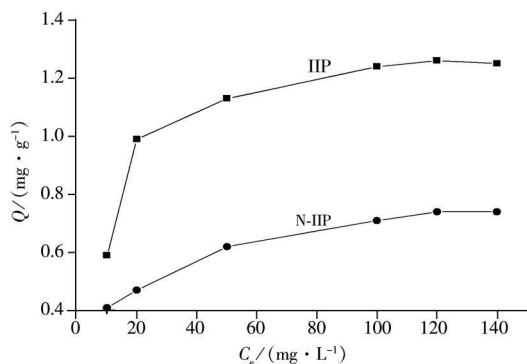


图 5 平衡浓度 (C_e) 与平衡吸附量 (Q_e) 的关系
Fig.5 Relationship between C_e and Q_e

离子印迹聚合物对水体中各离子竞争吸附的选择性，结果见表 2。

由表 2可以看出，水溶液经过 Ni(Ⅱ)离子印迹聚合物吸附后，聚合物对 Ni(Ⅱ)的吸附量 Q 远大于 Fe(Ⅲ)、Cr(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)，与以上几种离子相比，Cu(Ⅱ)、Mg(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)和 Co(Ⅱ)的 Q 值与 Ni(Ⅱ)的 Q 值之差却有所减少，主要是因为它们和 Ni(Ⅱ)离子具有相同的电荷数和相近的离子半径。而水溶液经过非印迹聚合物吸附后，虽然各金属离子的 Q 值不同，但差别不大，即对各离子的吸附量相近。选择系数 K 反映了在其它金属离子存在下聚合物对 Ni(Ⅱ)离子的选择性，K 值越大，其对 Ni(Ⅱ)离子的吸附越明显，选择性越大。相对选择系数 (K')为 Ni(Ⅱ)离子印迹聚合物与非印迹聚合物对 Ni(Ⅱ)离子的吸附选择性比值，它直接反映了 Ni(Ⅱ)离子印迹聚合物的选择性。实验结果表明，Ni(Ⅱ)离子浓度较低时，Ni(Ⅱ)离子印迹聚合物对 Ni(Ⅱ)离子的吸附量是非印迹聚合物的近 40 倍。

表 2 IIP 和 N-IIP 对各种金属离子的吸附性和印迹选择性
Table 2 Adsorption activity and imprinting selectivity of IIP and N-IIP for metal ions

Ion	Ionic radius (pm)	Ni(Ⅱ)-IIP			N-IIP			K'
		Q/(mg·g ⁻¹)	K _d /(L·g ⁻¹)	K	Q/(mg·g ⁻¹)	K _d /(L·g ⁻¹)	K	
Ni(Ⅱ)	69	2.450	14.20	—	0.061	0.006	—	—
Cu(Ⅱ)	71	0.786	0.115	123	0.078	0.008	0.75	165
Mg(Ⅱ)	71	0.680	0.093	153	0.069	0.007	0.86	178
Zn(Ⅱ)	74	0.176	0.020	710	0.074	0.008	0.75	947
Co(Ⅱ)	74	0.187	0.020	710	0.082	0.008	0.75	947
Cd(Ⅱ)	92	0.041	0.004	3 550	0.027	0.003	2.00	1 775
Pd(Ⅱ)	85	0.067	0.007	2 028	0.061	0.006	1.00	2 028
Cr(Ⅲ)	84	0.033	0.003	4 733	0.026	0.003	2.00	2 367
Fe(Ⅲ)	63	0.039	0.004	3 550	0.053	0.005	1.20	2 958

2.5 镍离子印迹聚合物的再生性能

Ni(Ⅱ)-IIP 的重复使用次数是表征其性能的重要参数。在重复使用的过程中，聚合物可能会发生轻微溶胀而影响其吸附性能，但实验发现，5 次循环使用后聚合物对 Ni(Ⅱ)的吸附量从 1.26 mg·g⁻¹ 降至 1.02 mg·g⁻¹，变化不大。说明 Ni(Ⅱ)-IIP 具有较高的强度和刚性，重复性较好。

3 结 论

本文以 Ni(Ⅱ)离子为模板，丙烯酰胺为功能单体，在交联剂二乙烯基苯的共同作用下，采用本体聚合的方法制备了 Ni(Ⅱ)离子印迹聚合物。结果表明，该印迹聚合物对 Ni(Ⅱ)离子的吸附速度快，达到吸附平衡的时间仅为 35 min，且对 Ni(Ⅱ)离子的选择性强，重复使用性能稳定。该方法简单方便，为实际样品中镍的选择性富集和分离提供了一条简便有效的途径。

参考文献：

[1] SARAJIM, YOUSEFI H, MEGHDADI S. Preparation and evaluation of an ion imprinted sol-gel material for selective solid-phase extraction of Ni(Ⅱ) [J]. Int J Environ Anal Chem, 2009, 89(5): 305—317.

[2] OTERO-ROMAN I J, MOREDA-PINEIRO A, BERMEJO-BARRERA P, MARTIN-ESTEBAN A. Synthesis characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater [J]. Anal Chim Acta, 2008, 630(1): 1—9.

[3] SHAMSIPUR M, FASIH I J, KHANCHI A, HASSANI R, ALIZADEH K, SHAMSIPUR H. A stoichiometric imprinted chelating resin for selective recognition of copper ions in aqueous media [J]. Anal Chim Acta, 2007, 599(2): 294—301.

[4] CANDAN N, TUZMEN N, ANDAC M, ANDAC C A, SAY R, DENIZLIA. Cadmium removal out of human plasma using ion-imprinted beads in a magnetic column [J]. Mater Sci Eng C, 2009, 29(1): 144—152.

[5] WU G H, WANG Z Q, WANG J, HE C Y. Hierarchically imprinted organic-inorganic hybrid sorbent for selective separation of mercury ion from aqueous solution [J]. Anal Chim Acta, 2007, 528(2): 304—310.

[6] 王丽敏, 周美华, 景志娟, 钟艾夫. Pb(Ⅱ)离子印迹吸附剂的制备及固相萃取性能研究 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(2): 199—202.

(下转第 145 页)

- [3] 李文涓, 李芳, 唐燕红, 黄波, 曾成鸣. 溶液中金属盐对溶菌酶高级结构的影响 [J]. 化学研究与应用, 2009, 21(3): 423—426.
- [4] 李继珩. 麻黄素及其临床应用现状 [J]. 医药导报, 2001, 20(1): 11—12.
- [5] 龚海英, 雷鹏森, 李灵芝. 麻黄及其麻黄碱制剂中有效成分的测定 [J]. 武警医学院学报, 2003, 12(4): 314—316.
- [6] 迟燕华, 庄稼, 丁飞. 血清白蛋白与巴比妥钠相互作用的光谱研究 [J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 658—661.
- [7] LID J, JI B M, JIN J. Spectrophotometric studies on the binding of Vitamin C to lysozyme and bovine liver catalase [J]. J Lumin, 2008, 128(9): 1399—1406.
- [8] 杨冉, 屈凌波, 陈晓岚, 李建军, 李萍. 柚皮素、柚皮苷与溶菌酶相互作用的荧光光谱法研究 [J]. 化学学报, 2006, 64(13): 1349—1354.
- [9] 杨锦艳, 王丽, 郑茂东, 张爱平. 丁咯地尔与人血清白蛋白结合的光谱学研究 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(2): 194—198.
- [10] 杨冉, 陈晓岚, 李萍, 屈凌波. 荧光法研究三种黄酮小分子与溶菌酶的相互作用 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(9): 1673—1676.
- [11] WANG Z, LID J, JIN J. Study on the interaction of puerarin with lysozyme by spectroscopic methods [J]. Spectrochim Acta A, 2008, 70(4): 866—870.
- [12] 陈晓岚, 于斐, 屈凌波, 赵玉芬. 荧光及 ESI 质谱法研究溶菌酶与磷酸化黄酮的相互作用 [J]. 化学学报, 2004, 62(2): 188—193.
- [13] DING F, ZHAO G Y, HUANG J L, SUN Y, ZHANG L. Fluorescence spectroscopic investigation of the interaction between chloramphenicol and lysozyme [J]. Eur Med Chem, 2009, 44(10): 4083—4089.
- [14] 董念, 曹淑红, 陈晓青, 蒋新宇. 不同取代羟基黄酮类化合物与血清白蛋白的相互作用分析 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(1): 49—54.
- [15] 王安萍, 张国文, 潘军辉, 龚毅. 金属离子对次野鸢尾黄素与牛血清白蛋白相互作用的影响 [J]. 分析科学学报, 2008, 24(4): 389—393.
- [16] MALZERT A, BOURY F, RENARD D, ROBERT P, LAVENANT L, BENOIT J P, PROUST J E. Spectroscopic studies on poly(ethylene glycol) — lysozyme interactions [J]. Int J Pharm, 2003, 260(2): 175—186.
- [17] 李晓燕. 用荧光和共振光散射光谱研究甲硝唑与牛血清白蛋白的相互作用 [J]. 物理化学学报, 2007, 23(2): 262—267.
- [18] 李丹, 姜新民, 严拯宇. 荧光光谱法研究山梨醇与牛血清白蛋白的相互作用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1312—1316.

(上接第 139 页)

- [7] METILDA P, PRASAD K, KALA R, GLADIS J M, RAO T P, NAIDU G R. Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples [J]. Anal Chim Acta, 2007, 582(1): 147—153.
- [8] DANIEL S, PRABHAKARA RAO P, PRASADA RAO T. Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium ion imprinted polymer materials [J]. Anal Chim Acta, 2005, 536(1/2): 197—206.
- [9] LIU J Q, WULFF G. Functional mimicry of the active site of carboxypeptidase A by a molecular imprinting strategy: cooperativity of an amidinium and a copper ion in a transition-state imprinted cavity giving rise to high catalytic activity [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(24): 7452—7453.
- [10] 任伊宾, 杨柯. 医用金属材料中的镍危害 [J]. 生物医学工程学杂志, 2005, 22(5): 1067—1069.
- [11] ZERNER B. Recent advances in the chemistry of an old enzyme urease [J]. Bioorg Chem, 1991, 9(1): 116—131.
- [12] KALVAKINA O P, KONONOVA O N, KACHIN S V, Kholmogorov A G. Sorption preconcentration and determination of nickel in wastes of heat power industry by diffuse reflection spectroscopy [J]. Bull Korean Chem Soc, 2003, 24(2): 173—177.
- [13] KRISTIANSEN J, CHRISTENSEN J M, HENRIKSEN T, NIELSEN N H, MENNE T. Determination of nickel in fingernails and forearm skin (stratum corneum) [J]. Anal Chim Acta, 2000, 403(1/2): 265—272.
- [14] ERSOZ A, SAY R, DENIZLİ A. Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed bed columns [J]. Anal Chim Acta, 2004, 502(1): 91—97.
- [15] JIANG N, CHANG X J, ZHENG H, HE Q, ZHENG H. Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent [J]. Anal Chim Acta, 2006, 577(2): 225—231.
- [16] 王车礼, 马芬, 郑海燕. 丙烯酰胺为功能单体制水杨酸分子印迹聚合物 [J]. 精细化工, 2007, 24(8): 729—736.
- [17] 刘敏敏. 分子印迹聚合物的分子设计及优化 [J]. 河北化工, 2008, 31(7): 20—22.