

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0116

王雪, 张頔, 代莹, 等. 2014. 磁性分子印迹材料对双酚 A 的识别与选择性吸附[J]. 环境科学学报, 34(3): 658-663

Wang X, Zhang D, Dai Y, et al. 2014. Identification and selective adsorption of bisphenol A by magnetic molecularly imprinted particles[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(3): 658-663

磁性分子印迹材料对双酚 A 的识别与选择性吸附

王雪¹, 张頔¹, 代莹², 邹金龙^{1,3,*}, 孟令友¹

1. 黑龙江大学功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080
 2. 黑龙江工程学院土木工程系, 哈尔滨 150050
 3. 黑龙江大学高效转化的化工过程与技术教育厅重点实验室, 哈尔滨 150080
- 收稿日期: 2013-04-27 修回日期: 2013-07-12 录用日期: 2013-08-02

摘要:通过简单的溶胶-凝胶法制备了以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 为载体的磁性分子印迹材料(MMIPs), 通过 TG、FT-IR、VSM 和 TEM 等方法对其物理化学性质进行了表征, 并研究了其对双酚 A(BPA) 的识别与选择性吸附性能. 研究发现印迹材料对 BPA 有特殊的吸附能力, 即能够与 BPA 上的酚羟基发生键合形成氢键, 其对 BPA 的吸附符合 Langmuir 吸附模型和拟二级吸附动力学; 且在 $\text{pH}=6$ 时, 其对 BPA 的吸附能力达到最强, 为 $18.37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (温度为 25°C , 时间为 60 min). 与其它结构相似的酚类化合物相比, MMIPs 对 BPA 的吸附最强, 具有选择识别性; 可利用良好的磁性 ($15.4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) 使 BPA 从溶液中分离去除; 并且 MMIPs 可以循环使用 6 次; 此材料在微量 BPA 的提取、分离与吸附等领域具有应用价值.

关键词:磁性分子印迹材料; 双酚 A; 环境雌激素; 特异性吸附

文章编号: 0253-2468(2014)03-658-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

Identification and selective adsorption of bisphenol A by magnetic molecularly imprinted particles

WANG Xue¹, ZHANG Di¹, DAI Ying², ZOU Jinlong^{1,3,*}, MENG Lingyou¹

1. Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education of the People's Republic of China, Heilongjiang University, Harbin 150080
2. School of Civil Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050
3. Key Laboratory of Chemical Engineering Process and Technology for High-Efficiency Conversion, College of Heilongjiang Province, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080

Received 27 April 2013; received in revised form 12 July 2013; accepted 2 August 2013

Abstract: Magnetic molecularly imprinted particles (MMIPs) were prepared through simple sol-gel method by using $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ as the support. Its physical and chemical properties were characterized by TG, FT-IR, VSM and TEM. Recognition and selective capacity of MMIPs for adsorption of bisphenol A (BPA) was studied. Results showed that MMIPs had specific adsorption capacity for BPA, which can bind with the phenolic hydroxyl group of the BPA to form the hydrogen bonds. Adsorption of BPA on the MMIPs can be described by Langmuir adsorption model and pseudo-second adsorption kinetics. Furthermore, at $\text{pH}=6$, the maximum adsorption capacity ($18.37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) of MMIPs was obtained (25°C and 60 min). Moreover, MMIPs had the strongest adsorption capacity for BPA in comparison with other phenolic analogues. After adsorption, MMIPs ($15.4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) was separated from the water by the external magnet, which could be reused for 6 times. The MMIPs can be used in the extraction, separation and adsorption of trace amounts of BPA.

Keywords: magnetic molecularly imprinted particles; bisphenol A; environmental estrogens; specific adsorption

1 引言 (Introduction)

表面分子印迹是一种对模板分子的形状、尺寸以及功能基团具有记忆性结合位点的技术. 近年来,

表面分子印迹技术在环境监测、食物和饮料的分析等方面应用较多 (Qin *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2011). 该技术是将与模板分子相结合的位点置于载体表面, 既保持了很高的选择性, 同时也增加了载

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目面上项目 (No. 11551338)

Supported by the Research Project of Educational Commission of Heilongjiang Province (No. 11551338)

作者简介: 王雪 (1987—), 女, E-mail: wangxuexe@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zoujinlong@aliyun.com

Biography: WANG Xue (1987—), female, E-mail: wangxuexe@163.com; * Corresponding author, E-mail: zoujinlong@aliyun.com

体的比表面积,加快了结合速度.一般来讲,表面分子印迹大多为沉淀聚合或者通过溶胶-凝胶法对 SiO₂凝胶进行改性.但由于 SiO₂凝胶颗粒利用率较低,从水溶液中回收较困难,进而促进了磁性分子印迹技术的发展(Lin *et al.*, 2010; Jing *et al.*, 2010).但是,大多数报道的磁性印迹材料的制备过程相对比较复杂,合成过程中也大多加入毒性较大的药品(如甲苯、乙氰);此外,功能单体(甲基丙烯酸和乙烯基吡啶)和交联剂(乙二醇二甲基丙烯酸酯)的选择比较单一(Beltran *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2012).

本文旨在采用廉价且无毒的正硅酸乙酯 (TEOS)为交联剂,以环境雌激素污染物 BPA 为模板分子,以 Fe₃O₄@SiO₂磁性材料为载体,以 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)为功能单体,合成 BPA 磁性分子印迹材料,利用 FT-IR、TEM、TG 等手段对材料的结构特征进行表征;并将磁性分子印迹材料与空白印迹材料(MNIPs)进行对比实验;同时将该材料对 BPA、苯酚(Phenol)、四溴双酚 A (TBBPA)和 4-叔丁基苯酚(BP)的吸附效果进行对比,验证磁性分子印迹复合材料对目标分子 BPA 的选择性吸附能力.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 主要材料

六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、无水乙酸钠(NaAc)、氢氧化钠(NaOH)、乙二醇、氨水(25%)、正硅酸乙酯(TEOS)、双酚 A (BPA)、甲醇(CH₃OH)、盐酸(HCl)、冰乙酸(HOAc)、氢氧化钾(KOH)以上药品均为分析纯,均由天津市科密欧化学试剂有限公司生产.3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550),由百灵威科技公司生产.

2.2 材料的制备方法

首先,利用水热法合成 Fe₃O₄,并用改良的 stöber 法包覆 SiO₂(Deng *et al.*, 2005),形成核壳结构的 Fe₃O₄@SiO₂复合物.称取 0.45 g 的 BPA 溶于 5 mL 甲醇中,在搅拌下加入 2 mL 的 KH550,一段时间后加入 2 mL 的 TEOS,然后在上述混合溶液中加入 0.1 g 的 Fe₃O₄@SiO₂和 1 mL 的 HOAc 溶液(1 mol·L⁻¹),室温下搅拌 15 h 后干燥.产物用甲醇:乙酸=9:1(V:V)混合溶液洗脱模板分子 BPA.在 MNIPs 材料的合成过程中,除了不加 BPA 之外,其他步骤同上.

2.3 材料表征

X-射线光电子能谱(XPS)测定材料的元素组成,仪器型号为 Kratos-Axis UL TRADLD.傅里叶红外光谱(FT-IR)测定材料的基团,仪器型号为 Nicolet IS10,采用 KBr 压片法.通过透射电镜(TEM)观察样品形貌,仪器型号为 FeiTecnia G2-STWIN,加速电压为 200 kV.由 model 730 型振动样品磁强计来测定样品磁滞回线.热重分析仪(TG)对材料进行热分析测试,仪器型号为 NEZSCH STA 449C,测试条件为氮气流速 60 mL·min⁻¹.升温速率 10 °C·min⁻¹,起始温度为 30 °C,终止温度 800 °C.

2.4 吸附实验

在 10 mL 不同浓度 BPA 溶液中,加入 10 mg 的 MMIPs(或 MNIPs),于 25 °C 振荡 60 min,考察材料的吸附等温线;用相同浓度(50 mg·L⁻¹)的 BPA 溶液进行不同时间的吸附,考察材料的吸附动力学;通过加入 1 mol·L⁻¹的 HCl 或 NaOH 溶液调控 pH 为 3~10,考察 pH 值对吸附过程的影响;取 50 mg·L⁻¹的 Phenol、BP 和 TBBPA 各 10 mL,加入 MMIPs(或 MNIPs)10 mg,于 25 °C 振荡 60 min,通过对比,考察材料的特异性吸附能力;MMIPs 经使用之后,用甲醇:乙酸=9:1(V:V)的混合液洗脱、乙醇洗涤 3~5 次、干燥之后进行再次使用,考察其循环使用能力.上述溶液经振荡后磁吸分离,取上清液于吸收波长(BPA-278 nm, Phenol-270 nm, BP-292 nm, TBBPA-290.5 nm)处测定吸光度.平衡吸附量通过式(1)计算.

吸附平衡方程:

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / M \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附剂平衡吸附量(mg·g⁻¹), C_0 为溶液中 BPA 的初始浓度(mg·L⁻¹), C_e 为溶液中 BPA 的平衡吸附浓度(mg·L⁻¹), V 为溶液体积(L), M 为吸附剂的质量(g).

印迹因子(α)用来衡量 MMIPs 的印迹效果,可用 MMIPs 和 MNIPs 对模板分子静态分配因子(K_D)的比值来表示, K_D 和 α 值分别由式(2)和式(3)计算, $\alpha > 1$ 说明 MMIPs 能识别模板分子, α 越大说明印迹效果越好.

K_D 的计算公式:

$$K_D = Q_e / C_e \quad (2)$$

α 的计算公式:

$$\alpha = K_{D, \text{MMIPs}} / K_{D, \text{MNIPs}} \quad (3)$$

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 MMIPs 和 MNIPs 的表征

图 1a 为 FT-IR 谱图,曲线 S1 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的红外光谱图,586、1093、1636 和 3432 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 Fe—O 的特征吸收峰、Si—O—Si 的伸缩振动峰和表面吸附水 O—H 的弯曲振动峰和伸缩振动.曲线 S2、S3 与 S1 相比,在 1560 cm^{-1} 处都出现了 N—H 吸收峰、在 2945 cm^{-1} 处都出现了 C—H 伸缩振动峰(Wang *et al.*, 2011),说明功能单体 KH550

有接枝到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的表面.由于 MMIPs 中氢键作用的存在,使其 C—H 伸缩振动峰与 MNIPs 相比向低波段移动 20 nm,出现在 2925 cm^{-1} 处,说明 BPA 已经成功接合在 MMIPs 材料上.S4 为模板洗脱前的 MMIPs 红外光谱,图中 N—H 吸收峰消失了,反而在 1523 cm^{-1} 处出现了新的峰位,此峰为 BPA 的 C=C 伸缩振动峰,说明在模板洗脱之前的 MMIPs 材料中有 BPA 的存在(Pan *et al.*, 2011),也证实了 MMIPs 中 BPA 被完全洗脱掉了.

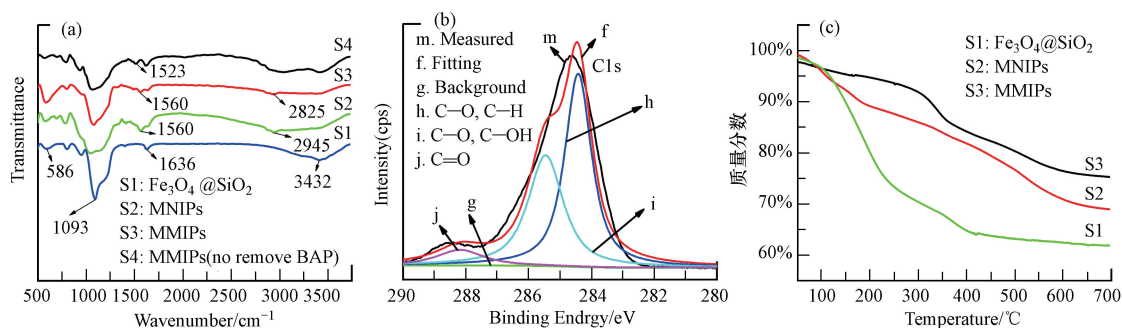


图 1 吸附剂的 FT-IR (a), XPS C 1s (b) 谱图和 TG 分析图 (c)

Fig.1 FT-IR (a), XPS C 1s (b) patterns and TG (c) of adsorbent

图 1b 为吸附 BPA 之后 MMIPs 中 C 1s 及其拟合分峰谱图,出现在 284.6、286.6 和 287.8 eV 的信号峰所对应的基团分别为 C—C 或 C—H、C—O 以及 C=O(Tong *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2011),明显为 BPA 上的基团,充分说明 MMIPs 对 BPA 有明显的吸附效果.

图 1c 为 MMIPs、MNIPs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的热重分析图,图中 MMIPs 的质量损失主要分为 3 个阶段,第一阶段是在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 之内,主要是材料表面的吸附水,所以 3 种材料的质量损失基本相同;第二阶段

是在 $100\text{--}360 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,主要是 SiO_2 表面功能基团的快速分解;第三阶段是 $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,主要就是 SiO_2 表面印迹部分的分解;MMIPs 和 MNIPs 的质量损失趋势比较相似,MMIPs 的总损失比 MNIPs 少了 6.38%,可能是由于 MMIPs 表面有印迹部分的原因(Ren *et al.*, 2012). $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 与其他两种材料相比,热损失比较严重,是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 表面功能基团相对较多、核心材料在高温下易于氧化,致使 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右基本上可以热损失完全,质量达到稳定(Pan *et al.*, 2011).

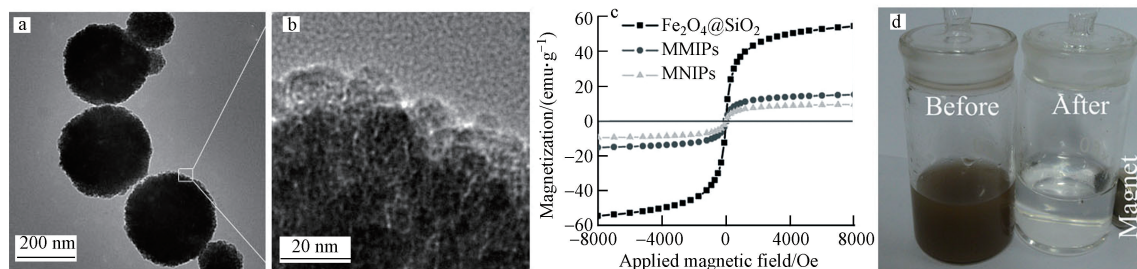


图 2 MMIPs 的 TEM (a) (b), VSM (c) 和磁吸分离图 (d)

Fig.2 TEM (a) (b) images, VSM (c) and photographs of MMIPs solid-liquid separated by an external magnet (d)

为了确定 MMIPs 样品的结构特征,对其进行了 TEM 表征.从图 2a 中可以看出,MMIPs 的分散性良

好,形态、大小均一,具有非常明显的球形结构,其表面较粗糙,尺寸在 $150\text{--}300 \text{ nm}$ 之间.图 2b 是图

2a 中小方形区域的放大,为 MMIPs 的 HRTEM 图;可以更清晰的看到 MMIPs 的表面粗糙不平,具有明显的凹凸结构,凹下去的部分可能是洗脱 BPA 分子后留下的识别孔穴,其直径大约为 5~8 nm,说明印迹膜很好地附着在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的表面上,且模板分子成功的被洗脱下去。

图 2c 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 、MMIPs 和 MNIPs 的磁滞回线,在室温下都显示出很强的磁性,其磁饱和和强度分别为 54.5、15.4 和 9.7 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。MMIPs 和 MNIPs 的磁饱和强度远远小于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$,是因为在其表面上形成了印迹膜,使得磁饱和强度降低。虽然如此,它们仍可以在外磁场的作用下与溶液迅速分离(图 2d),达到可回收的目的。而 MMIPs 的磁饱和和强度强于 MNIPs,可能是因为 MNIPs 在结膜过程中没有 BPA 分子的介入,使得空白印迹膜较厚,从而使其磁饱和强度降低得更多。

3.2 吸附等温线和吸附动力学

MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 的吸附通过 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合,方程如下:

Langmuir 吸附方程为:

$$Q_e = Q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (4)$$

Freundlich 吸附方程为:

$$\lg Q_e = \lg K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

式(2)、(3)中 Q_e 为吸附剂平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_m 为饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e 为溶液中双酚 A 的平衡

吸附浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), b 为 Langmuir 方程的相关参数, K_f 和 n 为 Freundlich 吸附方程的相关参数。

表 1 MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 吸附的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合参数

Table 1 Langmuir and Freundlich adsorption model parameters of BPA adsorption for MMIPs and MNIPs

Samples	Langmuir			Freundlich		
	Q_m	b	R^2	K_f	n	R^2
MMIPs	375.93	0.0012	0.98	1.39	1.2407	0.92
MNIPs	16.67	0.0029	0.99	2.32	2.4445	0.40

拟合曲线和参数如图 3(a)、图 3(b) 和表 1 所示,从实验结果 ($R^2 > 0.98$) 可以得出 MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 的吸附符合 Langmuir 吸附模型,通过单分子层吸附,在没有任何其他结合力的作用下,使 BPA 均匀地吸附在 MMIPs 和 MNIPs 的表面上 (Bhattacharyya *et al.*, 2008)。从图 3a 中可以得出,MMIPs 对 BPA 的最大吸附量为 18.37 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,是 MNIPs (2.52 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 7 倍,很明显,印迹过程起了很大的作用,提高了 MMIPs 对 BPA 的吸附性能。与其他文献相比 (Hegnerová *et al.*, 2010),实验中采用的功能单体 (KH550) 及交联剂 (TEOS) 比较廉价,且合成过程较简单,仍然对 BPA 有很好的吸附性能,充分说明我们合成的 MMIPs 材料是一种廉价的环境友好型吸附材料。

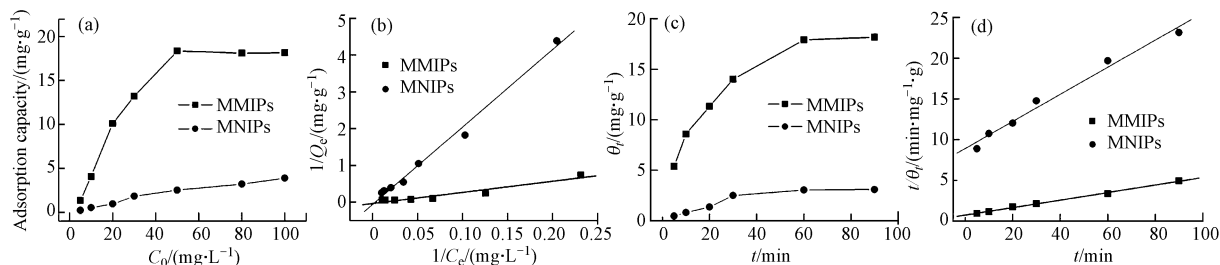


图 3 MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 的吸附等温线和吸附动力学

Fig.3 Adsorption isotherms and adsorption kinetics of BPA adsorbed by MMIPs and MNIPs

MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 的吸附动力学通过拟一级动力学方程和拟二级动力学方程拟合,方程如下:

拟一级动力学方程为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (6)$$

拟二级动力学方程为:

$$t/Q_t = 1/k_2 q Q_e^2 + 1/Q_e t \quad (7)$$

式(4)、(5)中, Q_e 为吸附剂平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t 为吸附剂的吸

附时间 (min), k_1 为一级动力学吸附速率 (min^{-1}), k_2 为二级动力学的吸附速率 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)。

图 3c 和图 3d 为 MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 的吸附动力学情况。随着时间的延长,MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 的吸附量也在增加,且在 60 min 时可以达到吸附平衡。相同时间下,MMIPs 对 BPA 的吸附量、吸附速率远远高于 MNIPs,说明印迹过程使 MMIPs 上具有特殊的结合位点,使其对 BPA 的吸附性能较高 (Ren *et al.*, 2012)。MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 的吸

附动力学拟合参数如表 2 所示,MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 的吸附更符合拟二级动力学方程 ($R^2 > 0.99$).

表 2 MMIPs 和 MNIPs 对 BPA 的拟一级动力学和拟二级动力学相关参数

Table 2 Simulated parameters of BPA adsorption on MMIPs and MNIPs using pseudo-first order kinetics and pseudo-second order kinetics

Samples	$Q_e(\text{exp})/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pseudo-first order kinetic			Pseudo-second order kinetic		
		$Q_e(\text{cal})/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_e(\text{cal})/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
MMIPs	18.37	1640.09	0.03	-0.99	21.66	0.06	0.99
MNIPs	2.52	139.86	0.03	-0.91	6.02	0.02	0.99

3.3 pH 值对吸附性能的影响

图 4a 为 pH 值对 MMIPs 和 MNIPs 吸附 BPA 的影响.一般来说,当 BPA 上的酚羟基与 MMIPs 上的氨基相遇时,氨基被去质子化,与 BPA 形成氢键,使其键合在 MMIPs 上,达到吸附去除的目的 (Pan *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2012).在 $\text{pH} < 6$ 时,MMIPs 对 BPA 吸附性能随 pH 的增大有所提高,是因为随着酸性的减弱,溶液中存在的 H^+ 减少,使 MMIPs 与

BPA 之间的氢键作用增强;在 $\text{pH} > 6$ 时,随着 pH 的增大,其对 BPA 的吸附量也随之下降,这是因为在碱性条件下,溶液中有大量的 OH^- 存在,阻碍了 MMIPs 与 BPA 之间的氢键键合;在 $\text{pH} = 6$ 时,MMIPs 对 BPA 吸附量达到最大.而 MNIPs 与 MMIPs 相比,因 MNIPs 没有印迹结合位点(无氨基),pH 的变化对其吸附性能的影响不明显.

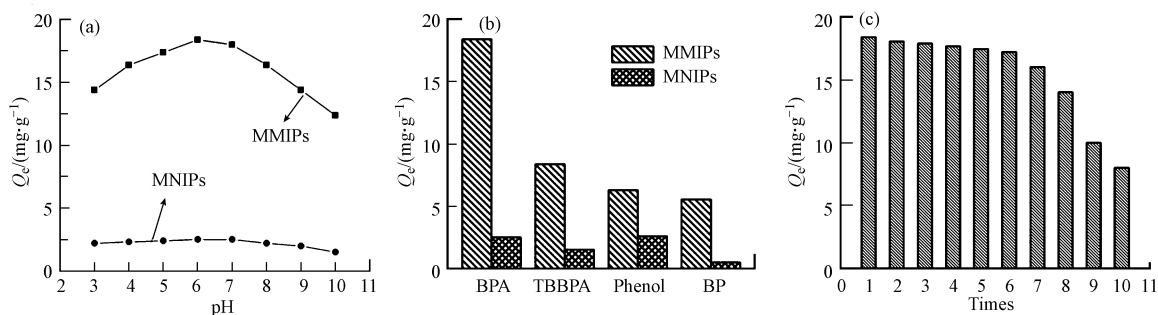


图 4 pH 值对 MMIPs 和 MNIPs 吸附 BPA 的影响 (a),MMIPs 对 BPA 的特异性吸附 (b) 和 MMIPs 的循环使用 (c)

Fig.4 Effect of solution pH on BPA adsorption by MMIPs and MNIPs (a), specific adsorption for BPA by MMIPs (b) and reusability of MMIPs (c)

3.4 特异性吸附及循环使用能力

图 4b 为 MMIPs 和 MNIPs 对 4 种酚类化合物的吸附效果柱状图,可以看出,MMIPs 对 4 种结构相似的酚类化合物的吸附量分别为 $18.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (BPA)、 $8.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (TBBPA)、 $6.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (Phenol)、 $5.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (BP),很显然 MMIPs 对 BPA 的吸附效果是最好的,其印迹因子 α 为 7.29,说明 BPA 很好的印迹在材料上,进而说明印迹材料对 BPA 有特殊的吸附能力.MNIPs 对其他 3 种酚类污染物的吸附量都比较低.结果证明 MMIPs 对 BPA 有特殊的结合位点,具有高效的选择性,而 MNIPs 却没有这种特殊的结合位点,故吸附性能远远比不上 MMIPs.MMIPs 能有效吸附 BPA 的主要原因在于:一是对 BPA 模板分子具有特殊的孔穴,二是 MMIPs 上具有对 BPA 模板分子有较强亲和力的结合基团 (Li *et al.*, 2009).

图 4c 为 MMIPs 在相同条件下反复使用 10 次的效果柱状图.在使用次数小于 6 次时,MMIPs 对 BPA 的吸附量虽有减少,但减少量都比较小;而在 6 次之后,随着循环次数的增加,对 BPA 的吸附能力减弱很多,且使用效果越来越差.可见,在 6 次之内 MMIPs 的吸附性能还是可以保持的,所以,MMIPs 是一种可多次使用的、且对 BPA 有特异性高效吸附能力的绿色吸附剂.

4 结论 (Conclusions)

1) 与其他酚类污染物相比,MMIPs 对 BPA 有特异性的吸附,即 MMIPs 上有 BPA 的印迹结合位点,其吸附性能远远优于 MNIPs,且对 BPA 的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温线和拟二级吸附动力学方程.

2) 在 $\text{pH} = 6$ 时,MMIPs 对 BPA 的吸附量达到最

大值($18.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),且在 60 min 即可达到吸附饱和.通过外加磁场可以将 MMIPs 从溶液中分离出来,达到去除 BPA 的效果,并且可以在 6 次循环使用之内仍能保持较好的吸附效果.这是一种环保型的绿色吸附剂,在饮用水、饮料和食品中痕量 BPA 的提取、分离、吸附等方面具有一定的应用前景.

责任作者简介:邹金龙(1980—),博士,副教授,硕士研究生导师.一直从事污泥资源化、环境功能材料制备、微生物燃料电池电极材料制备等方面的研究工作.

参考文献(References):

- Beltran A, Borrull F, Cormack P A G, *et al.* 2010. Molecularly-imprinted polymers: useful sorbents for selective extractions [J]. *Anal Chem*, 29 (11): 1363-1375
- Bhattacharyya K G, Gupta S S. 2008. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study [J]. *Chem Eng J*, 136 (1): 1-13
- Deng H, Li X L, Peng Q, *et al.* 2005. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres [J]. *Angew Chem Int Ed*, 44 (18): 2782-2785
- Hegnerová K, Piliarik M, Šteinbachová M, *et al.* 2010. Detection of bisphenol A using a novel surface plasmon resonance biosensor [J]. *Anal Bioanal Chem*, 398 (1): 1963-1966
- Jing T, Du H R, Dai Q, *et al.* 2010. Magnetic molecularly imprinted nanoparticles for recognition of lysozyme [J]. *Biosens Bioelectron*, 26 (2): 301-306
- Li Y, Li X, Dong C K. *et al.* 2009. Selective recognition and removal of chlorophenols from aqueous solution using molecularly imprinted polymer prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization [J]. *Biosens Bioelectron*, 25 (2): 306-312
- Lin Z A, Zheng J N, Lin F, *et al.* 2010. Synthesis of magnetic nanoparticles with immobilized aminophenylboronic acid for selective capture of glycoproteins [J]. *J Mater Chem*, 21: 518-524
- Liu J Z, Wang W Z, Xie Y F, *et al.* 2011. A novel polychloromethylstyrene coated superparamagnetic surface molecularly imprinted core-shell nanoparticle for bisphenol A [J]. *J Mater Chem*, 21: 9232-9238
- Pan J M, Hu W, Dai X H, *et al.* 2011. Molecularly imprinted polymers based on magnetic fly-ash-cenosphere composites for bisphenol A recognition [J]. *J Mater Chem*, 21: 15741-15751
- Qin L, He X W, Li W Y, *et al.* 2008. Molecularly imprinted polymer prepared with bonded β -cyclodextrin and acrylamide on functionalized silica gel for selective recognition of tryptophan in aqueous media [J]. *J Chromatogr A*, 1187 (1/2): 94-102
- Ren Y M, Ma W Q, Ma J, *et al.* 2012. Synthesis and properties of bisphenol A molecular imprinted particle for selective recognition of BPA from water [J]. *J Colloid Interf Sci*, 367 (1): 355-361
- Tong J H, Han X X, Wang S, *et al.* 2011. Evaluation of structural characteristics of huadian oil shale kerogen using direct techniques (solid-state ^{13}C NMR, XPS, FT-IR, and XRD) [J]. *Energ Fuel*, 25 (9): 4006-4013
- Wang Y Q, Yang Y Y, Xu L, *et al.* 2011. Bisphenol A sensing based on surface molecularly imprinted, ordered mesoporous silica [J]. *Electrochim Acta*, 56 (5): 2105-2109
- Xu C G, Shen X T, Ye L. 2012. Molecularly imprinted magnetic materials prepared from modular and clickable nanoparticles [J]. *J Mater Chem*, 22: 7427-7433
- Xu J, Wang L, Zhu Y F. 2012. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption [J]. *Langmuir*, 28: 8418-8425
- Xu Z, Ding L, Long Y J, *et al.* 2011. Preparation and evaluation of superparamagnetic surface molecularly imprinted polymer nanoparticles for selective extraction of bisphenol A in packed food [J]. *Anal Methods*, 3: 1737-1744
- Zhou C H, Wang T T, Liu J Q, *et al.* 2012. Molecularly imprinted photonic polymer as an optical sensor to detect chloramphenicol [J]. *Analyst*, 137: 4469-4474