

注：国家自然科学基金项目（NO. 61601037）；北京市优秀人才培养资助基金项目（NO. 2014000020124G104）；北京市教育委员会科技发展计划面上项目（NO. KM201611232021）。

摘要：在水质重金属离子检测分析中，重金属离子的识别与选择性研究一直是研究重点。近年来，作为分子印迹技术的重要发展方向，离子印迹技术因其优越的预定性、识别性和实用性等特点，成为水质重金属检测领域中的关注热点。本文主要介绍了离子印迹技术的原理以及发展，并且对本体聚合法、悬浮聚合法、沉淀聚合法、表面印迹方法等离子印迹聚合物（IP）的制备方法进行了分析及比较。最后对离子印迹技术在水质重金属电化学检测中的应用与发展做出综述。

关键词：离子印迹；水质重金属检测；制备方法；电化学

中图分类号：TP212.2

文献标识码：A

文章编号：1006-883X(2018)12-0007-07

收稿日期：2018-10-19

离子印迹技术在水质重金属电化学检测中的发展与应用

胡世炜¹ 胡敬芳^{1,2} 邹小平² 高国伟^{1,2}

1. 北京信息科技大学自动化学院，北京 100192；2. 北京信息科技大学传感器重点实验室，北京 100101

一、引言

水是人类赖以生存和发展的主要自然资源之一，是生态环境和社会环境中极为重要的组成部分。水在地球的生态系统中起到了重要的支撑作用，同时也极大地促进了人类社会文明和经济的发展，因此，水安全问题是关系着社会经济发展以及生态环境健康的重大战略问题^[1]。伴随着国内经济的迅速发展，我国工业水平迅速提升，对水资源的需求量也在逐渐升高，因此也导致了大量的废水排放，使得水体污染的问题日益严重^[2]。由于重金属容易在生物链中富集且毒性较大，水环境重金属污染严重危害着生态环境、人类以及其它生命体的健康和生存^[3]。我国的水质重金属污染问题十分严重，国内各大江河湖库底质的污染率已经高达 80.1%，并且影响到了水体的质量^[4]。重金属在水体中的量一旦超过水体的环境容量或自净能力后，就会使水质变坏，从而破坏水体原有价值，对水体中的生物系统产生严重的危害。水体中的重金属污染主要包括汞、镉、铅、铬等重金属，这些水质重金属污染不仅给社会带来了巨大的经济损失，同时

也可能通过食物链富集，直接或间接地威胁到人民群众的身体健康^[5-6]。

根据我国的实际情况，有关政府部门已经制定了一系列水环境重金属污染的指标，如《GB3838—2002 地表水环境质量标准》^[7]、《GB/T14848—2017 地下水质量标准》^[8]、《GB5749—2006 生活饮用水卫生标准》^[9]等一系列水环境质量标准，这一系列水环境质量标准针对我国不同的水环境对各种重金属离子的浓度含量进行了严格的限制。因此，寻找能够准确快速地检测水环境重金属浓度的方法对我国的环境保护以及社会发展都具有十分重要的意义。

在水环境重金属的检测方法中，通常有原子吸收光谱法^[10]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[11]、紫外—可见分光光度法^[12]、荧光分析法^[13]、液相色谱法^[14]以及电化学方法^[15]。其中，原子吸收光谱法、电感耦合等离子体法、紫外—可见分光光度法和液相色谱法等方法在重金属检测领域中拥有较高的灵敏度，但是其缺点是测试仪器复杂庞大、价格昂贵、无法应用于现场实时检测。电化学方法不仅具有高灵敏的特点，

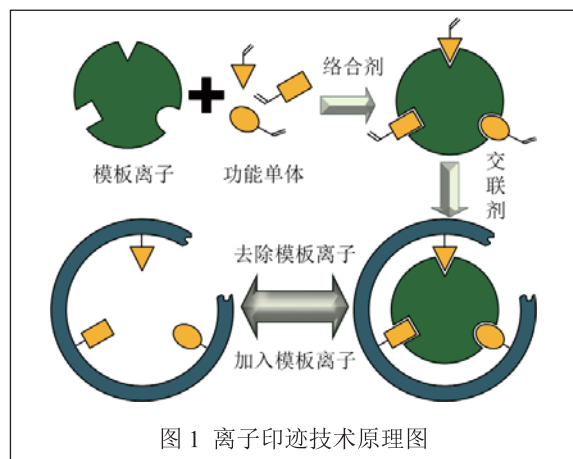
而且其仪器设备简单、易于携带、操作简便、成本低、样品不需要复杂的预处理等优点，解决了传统测试仪器的不足，已被广泛应用于水环境重金属离子的检测^[16]。但是对于提高传感器的选择性，降低重金属离子检测下限达到痕量，甚至超痕量检测标准需要进一步探讨和研究^[17]。

离子印迹技术作为分子印迹技术的一个重要分支，它是以各种金属离子作为模板，通过螯合作用将功能单体与模板离子相结合，然后再洗脱模板离子，从而制备出对模板离子具有高度选择性的离子印迹聚合物。这种聚合物由于其特异识别性、高度选择性以及优良的抗腐蚀能力等优点，为痕量重金属离子的检测提供了一个新的研究方向^[18]。因此，近年来将离子印迹技术与电化学检测方法相结合，成为了痕量重金属离子检测的研究热点。

本文介绍了离子印迹技术的原理，并对离子印迹聚合物几种常用的制备方法进行分析比较，最后对离子印迹聚合物在水质重金属电化学检测中的应用进行综述，并对此做出展望。

二、离子印迹技术的原理

分子印迹技术是指在制备过程中以某一个特定的目标分子（模板分子）为模板，在交联剂的作用下与特定的功能单体进行聚合反应，最后将特定的目标分子洗脱出来从而得到对模板分子具有特异选择性的聚合物^[19]。而离子印迹技术则是分子印迹技术的一个重要分支，其原理如图1所示。



在离子印迹聚合物的聚合过程中，功能单体与模板离子之间是通过金属与功能单体原子间的螯合作用进行结合，从而实现金属离子自身的印迹。这种金属离子与配体之间的螯合作用拥有足够的稳定性，且通过这种螯合作用形成的配位键，其结合与断裂速度可以通过改变外界的环境条件来控制。离子印迹聚合物的制备过程首先是模板离子与功能单体进行反应，然后再加入交联剂使反应得到的作用位点固定下来，最后等待反应完成后将模板离子从聚合物中洗脱出来，这样就形成了作用位点与模板离子完全匹配的三维空穴^[20]。

三、制备方法

1、本体聚合

本体聚合法的实验条件较为简单，因此成为大多数研究人员首选的制备方法，也是目前应用最为广泛以及成熟的方法。本体聚合法是将模板分子、功能单体、交联剂和引发剂等材料按一定比例混合，在反应容器中进行聚合，最后得到块状聚合物，然后再将其碾碎及研磨从而筛选出所需尺寸的颗粒，但是该方法后续处理过程不仅繁琐耗时，而且聚合物的回收率通常只有不到50%，它们的规格尺寸以及颗粒形状不利于许多色谱和分离应用，在研磨过程中也很大可能会破坏一些结合点位，从而导致该聚合物的承载能力大大降低^[20-21]。

Zhongqi Ren等^[24]以Cr(VI)为模板离子，二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为交联剂，偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂，研究八种不同的功能单体对使用本体聚合法制备的Cr(VI)-IIP的影响。最终测得由用4-乙烯基吡啶(4-VP)作为功能单体制备的Cr(VI)-IIP提供了最大吸附容量可达到338.73 mg/g。且Cr(VI)/Cu(II)和Cr(VI)/Cr(III)的选择性系数也分别达到189.05和96.56，充分说明了该新型Cr(VI)离子印迹聚合物(Cr(VI)-IIP)的选择性非常良好。

2、悬浮聚合

悬浮聚合法是制备球形聚合物的非均相型聚合方法，因此需要两个不混溶的相，分别为连续相与分散相^[19]。当通过悬浮聚合制备IIP时，先将所选的功

能单体溶于有机溶剂中,然后再将其溶解在含有稳定剂的水或者强极性溶剂中,对其进行高速搅拌,从而形成悬浊液,最后加入引发剂进行引发聚合,从而获得球形的聚合物。悬浮聚合可以控制聚合物颗粒的形状和尺寸且制备出来的球形颗粒聚合物规整性和单分散性好,但是分散剂一般为水或者强极性溶剂,不利于模板分子与功能单体结合^[22-23]。

Yang Jiang 等^[25]以 Ni^{2+} 为模板离子,二甲基乙二醛肟 (DMG) 与 4-VP 为功能单体,以 EGDMA 和二乙烯基苯 (DVB) 为交联剂, AIBN 作为引发剂,羟乙基纤维素作为表面活性剂,通过悬浮聚合的方法制备了球形颗粒状的镍离子印迹聚合物 (Ni^{2+} -IIP)。通过实验可以得到该聚合物的最大吸附容量可以达到 $3.25 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$,且在与其它离子做竞争吸附实验后,也得到该聚合物对 Ni^{2+} 具有优异的选择性。

3、沉淀聚合

沉淀聚合是一种均相聚合的方法,该方法先将模板离子、功能单体、交联剂和引发剂溶于溶剂中,再进行聚合反应形成不溶于溶剂而沉淀于容器底部的微球状聚合物。沉淀聚合法实际上与本体聚合非常相似,实验条件较为简单,但是沉淀聚合法相对本体聚合法可以直接制备亚微米尺寸的颗粒聚合物,简化了繁琐的后期处理过程,提高了回收率^[21-22]。

Yu Xi 等^[26]以甲基丙烯酸 (MAA) 为功能单体,双硫脲作为络合剂, Cd(II) 为模板离子,通过沉淀聚合法合成了 Cd(II) -IIP,通过实验确定该 IIP 具有优异的重复使用性及稳定性。

4、表面印迹方法

近年来,表面印迹方法成为一种高度使用的离子印迹聚合物的制备方法,能较好地作为其他类型聚合方法的替代品。该方法是通过表面修饰或涂层将结合位点局限在具有良好的可接近性的固相载体表面上,然后进行交联聚合,所制得的印迹聚合物颗粒较小且易于处理和直接使用。此法能实现印迹聚合物与模板离子之间的快速结合与分离,有利于模板离子的脱除与再结合,同时,该法能提供非常快速的吸附能力以及良好的解吸动力学特征^[27]。表面印迹方法大致可分为牺牲载体法、化学接枝法以及电聚合方法^[28]。

(1) 牺牲载体法

牺牲载体法首先将模板离子通过化学键合作用固定于载体表面,然后将载体放入溶剂中进行聚合反应。聚合反应完成后,以化学方法溶解载体,并洗脱模板离子,获得在表面上拥有结合位点的 IIP。但是此方法产率较低、制备过程繁琐^[28-29]。

(2) 化学接枝法

接枝聚合是在固相基体表面制备聚合物的一种共聚方法,包括了“接枝到”(grafting to)法和“接枝于”(grafting from)法2种方法。“接枝到”法是先将功能基团固定在固相基体表面上,再加入到由模板离子、功能单体、交联剂、引发剂等组成的溶剂中发生聚合反应形成 IIP;“接枝于”法是先将引发剂固定在固相机制表面上,然后将其加入含有模板离子和功能单体的溶液中进行聚合反应制得 IIP。化学接枝法存在着聚合效率低下且不稳定的弊端^[28-29]。

(3) 电聚合方法

电聚合方法是将预处理好的电极放入混合了一定比例功能单体和模板离子的电解质体系中,利用电化学的方法使功能单体在电极表面上聚合的同时,令模板离子嵌入在聚合膜中,从而将特异性识别位点引入到聚合膜中^[30]。电聚合方法可以直接在电极表面通过电化学方法直接进行聚合反应,使得形成的离子印迹聚合膜可以直接作为离子印迹电化学传感器。且电聚合方法可以很好的控制电极表面离子印迹聚合膜的厚度、均匀度^[28]。因此,电聚合方法在离子印迹电化学传感器的应用也成为了研究热点。

Jin Chen 等^[31]以 Ce(III) 为模板离子,邻苯二胺为功能单体,用聚邻苯二酚修饰的玻碳电极 (GCE) 为基底电极,采用循环伏安法进行电聚合制得 Ce(III) 离子印迹膜,作为离子印迹传感器的线性范围为 $3.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,检出限达 $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$,相对标准偏差小于 3.3 %。其性能足以测定复杂样品中的 Ce(III) 含量。

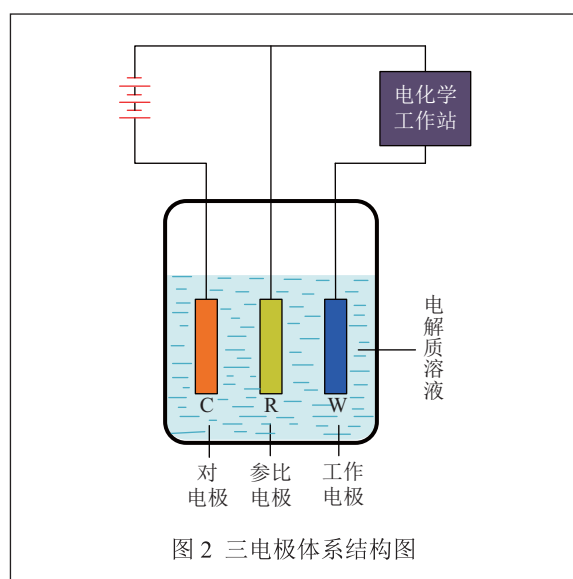
徐丽娟等^[30]以铜离子为模板,邻苯二胺为功能单体,在碳纳米管修饰 GCE 表面上进行电聚合制备铜离子印迹膜,该离子印迹膜制备的离子印迹传感器的线性范围为 $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,检出限达

1.8×10^{-11} mol/L, 同时对铜离子具有良好的选择性。但是电聚合方法可供选择的单体种类较少, 常用的主要有苯胺、苯酚、吡咯等。因此探寻新的功能单体也是电聚合方法的发展趋势^[30]。

George O. Buica 等^[33]合成一种新的功能单体——乙二胺四-N-(3-吡咯烷-1-基)丙基乙酰胺, 用电聚合方法在 GCE 表面制备了 Cu(II) 离子印迹膜, 得到的传感器检出限可以达到 5.0×10^{-10} mol/L。

四、离子印迹技术在水质重金属电化学检测的应用

在水环境的重金属检测方法中, 电化学分析法以其高准确度、低检出限、仪器设备较为简单、成本较低, 以及容易实现自动化等优点占有十分重要的地位。电化学分析法一般是由三电极体系与待测溶液组成一个电化学电池, 利用被分析物质在溶液中的电化学性质及其变化来测量其组成与浓度的分析方法^[16]。图 2 所示为典型的三电极体系结构。化学修饰电极突破了传统电化学中局限于裸电极的电化学检测, 在经过化学处理后的电极表面修饰具有特殊化学性质的分子、离子或者聚合物可以提高电极的功能性^[15]。如何进行化学电极修饰从而提高电极效率也成为了国内外学者的重要研究方向, 而由离子印迹技术制备出来的 IIP 因其高选择性以及特异识别性等优点, 可以较好地应用于电极修饰中, 从而提高电化学分析法的选择性。



由于本体聚合的简便性, 许多研究人员采用该方法制备 IIP 用来修饰电极。Hamid Ashkenani 等^[34]用本体聚合法, 以甲基丙烯酸为功能单体制备了 Cd(II)-IIP 用于修饰碳糊电极 (CPE) 制得镉离子印迹碳糊电极 (Cd(II)-IIP-MCPE)。通过实验得到该电极的线性范围为 2.0×10^{-6} g/L ~ 2.0×10^{-4} g/L, 检出限为 3.1×10^{-7} g/L, 总测定时间约为 6 min。通过比较得出该电极具有较好的检测性能, 且该方法由于毒性较低可以称其为绿色环保的方法。

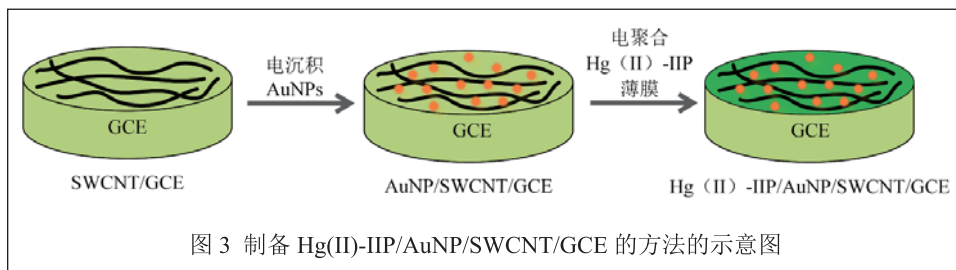
为了更好地提高电极效率, 有些研究人员采用悬浮聚合法来制备尺寸可控, 且能达到纳米级别的 IIP 来修饰电极。Taher Alizadeh 等^[35]以 Gd(III) 为模板离子, 乙烯基吡啶为功能单体, 采用悬浮聚合法制备出 Gd(III)-IIP 用于修饰 CPE, 同时采用了电活性探针通过示差脉冲伏安法 (DPV) 对 Gd(III) 进行间接测量, 该电极的线性范围为 6.0×10^{-9} mol/L ~ 4.8×10^{-5} mol/L, 检出限为 4.5×10^{-6} mol/L, 相对标准偏差为 3.7 %。

同时, 由于沉淀聚合法的简便性及高产率, 一部分研究人员采用沉淀聚合法制备出微球状 IIP 用来修饰电极测定水质重金属离子。Huiping Bai 等^[36]开发了一种用于测定痕量铈离子的新型电化学传感器, 以丙烯酸胺为功能单体和络合剂, 使用沉淀聚合法制备 Rh(III)-IIP 对 CPE 进行修饰。通过实验研究了功能单体、模板离子与交联剂的摩尔比以及用于修饰电极的聚合物数量对传感器性能的影响。该电极线性范围为 1.0×10^{-8} mol/L ~ 3.0×10^{-5} mol/L, 检出限为 6.0×10^{-9} mol/L 并且相对标准偏差小于 3.3 %, 回收率在 95.5 % ~ 102.5 %。

表面印迹方法中的电聚合方法制备出的 IIP 可以直接作为电化学传感器用于测定水质重金属, 这使众多研究人员开始采用电聚合方法来制备 IIP 应用于水质重金属电化学检测领域中。

Xu-Cheng Fu 等^[37]以 2-巯基苯并噻唑 (PMBT) 为功能单体, 使用电聚合方法在 GCE 表面形成了 IIP 薄膜用于电化学检测 Hg(II)。该电极得到了优异的线性范围 1.0×10^{-9} mol/L ~ 1.6×10^{-7} mol/L, 且检出限达到了 1.0×10^{-10} mol/L, 其相对偏差为 2.5 %, 体现出该电极良好的重复性。

为了得到更高的灵敏度以及选择性, 许多研究



人员开始使用 IIP 与纳米材料相结合对电极进行修饰。Xu-Cheng Fu 等^[38]先将处理过的单壁碳纳米管 (SWCNTs) 涂抹在 GCE 表面上, 然后采用电沉积技术将金纳米粒子 (AuNP) 覆盖在 SWCNTs / GCE 表面上, 最后依旧以 PMBT 为功能单体, Hg(II) 为模板离子, 使用电聚合方法在 AuNP/SWCNTs / GCE 表面制备 IIP 薄膜。该电极的制备工艺如图 3 所示。该电极的线性范围能达到 $4.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \sim 9.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 其检出限达到 $8.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, 相对标准偏差为 2.6 %。

与上述研究相比较可以发现, 使用 IIP 与纳米材料相结合进行电极修饰后可以较好的提高电极的性能。王晶等^[39]先用石墨烯对碳电极进行修饰后, 以铜离子为模板, 多巴胺为功能单体, 采用电聚合方法在电极表面制备离子印迹膜修饰电极得到离子印迹电化学传感器。该传感器的线性范围为 $5.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 检出限最低为 $1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, 具有良好的选择性以及优异的灵敏度。

由于实际水质可能有多种重金属污染, 多离子印迹聚合物的制备及应用也受到研究人员的关注。由多离子印迹聚合物进行修饰电极可以对多种水质重金属污染同时进行测定。Bhim Bali Prasad 等^[40]制备了 Cd(II) 和 Cu(II) 的双离子印迹聚合物, 开发了嵌入式溶胶-凝胶纳米膜与离子印迹聚合物混合用于修饰铅笔石墨电极 (PGE)。该电极制备的传感器可以同时检测样品中的 Cd(II) 和 Cu(II), 使用差分脉冲阳极溶出伏安法进行检测时未发现任何交叉反应, 且对 Cd(II) 和 Cu(II) 的检出限低至 $5.0 \times 10^{-8} \text{ g/L}$ 以及 $3.4 \times 10^{-8} \text{ g/L}$ ($S/N=3$)。并且通过 SEM 对修饰电极的表面形态进行表征, SEM 图如图 4 所示。

传统的本体聚合法、悬浮聚合法以及沉淀聚合法制备出来的离子印迹聚合物在重金属电化学检测中的

应用还存在着许多缺陷。由该类聚合法制备出的离子印迹聚合物应用于离子印迹电化学传感器的制备过程较为复杂繁琐, 且修饰的离子印迹聚合膜的均匀度和厚度都难以控制, 容易导致传感器的灵敏度及准确度降低。相比于传统方法, 表面印迹方法中的电

聚合方法在水质重金属电化学检测的应用中具有许多优点: 电聚合方法可以直接在电极表面制备离子印迹聚合物薄膜从而直接得到离子印迹电化学传感器; 电聚合方法的条件较为简单, 室温下即可进行制备; 制备的离子印迹聚合膜的均匀度十分良好, 厚度也可通过调整聚合时间来进行控制。因此许多研究人员越来越关注电聚合方法制备出的离子印记聚合物在水质重金属电化学检测中的应用。

五、总结与展望

作为分子印迹技术的重要分支, 离子印迹技术的出现为现代水质重金属污染的痕量及超痕量检测提供了新的方法。本文综述了离子印

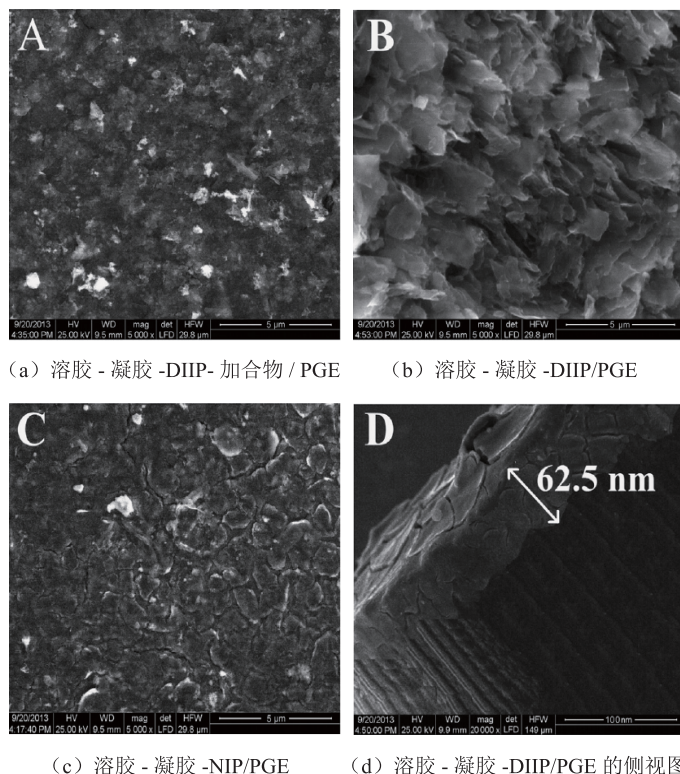


图4 修饰电极表面形态 SEM 图

迹技术在水质重金属电化学检测的发展与应用。首先介绍了离子印迹技术的原理，并对离子印迹聚合物几种常用的制备方法包括本体聚合法、悬浮聚合法、沉淀聚合法、以及表面印迹方法进行了分析比较；然后总结了离子印迹技术在水质重金属电化学检测中的应用，包括采用不同制备方法制备出的离子印迹聚合物，以及多离子印迹聚合物在水质重金属电化学检测中的应用。

离子印迹技术在水质重金属电化学检测中的应用近年来成为了研究热点，而电聚合方法由于在制备离子印迹电化学传感器中的优势，吸引了广泛的关注，但是依旧存在着许多问题有待解决，如：

(1) 在使用电聚合制备离子印迹聚合物时，功能单体的种类选择较少，因此需要寻找新的功能单体用于电聚合方法制备离子印迹聚合物；

(2) 单纯的离子印迹聚合物修饰的离子印迹电化学传感器在灵敏度上稍有欠缺，而新型的碳纳米材料如石墨烯、碳纳米管以及三维多孔纳米材料因为其大表面的特殊效应，以及优异的导电性可以将其与离子印迹技术相结合应用于水质重金属电化学检测中；

(3) 在实际的水体环境污染中，水环境可能被多种重金属离子同时污染，因此，多模板离子印迹聚合物在水质重金属电化学检测中的应用也是未来发展的趋势。

参考文献

[1] 薛选世. 水安全与和谐社会建设探讨 [C]. 中国水论坛学术研讨会, 2006.

[2] 唐玉东. 浅谈水质中重金属污染与危害 [J]. 大科技, 2014(16): 154.

[3] 曾丽璇, 陈桂珠, 余日清, 等. 水体重金属污染生物监测的研究进展 [J]. 环境监测管理和技术, 2003, 15(3): 12-15.

[4] 周怀东, 彭文启. 水环境与水环境修复 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[5] 刁维萍, 倪吾钟, 倪天华, 等. 水环境重金属污染的现状及其评价 [J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(3): 1-5.

[6] Lone M I, He Z L, Stoffella P J, et al. Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: Progresses and perspectives[J]. Journal of Zhejiang University-Science B(Biomedicine & Biotechnology), 2008, 9(3): 210-220.

[7] GB 3838—2002, 地表水环境质量标准 [S].

[8] GB/T 14848—2017, 地下水质量标准 [S].

[9] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准 [S].

[10] 孙建民, 徐鹏, 孙汉文. 壳聚糖分离-原子吸收光谱法测定水中铜、锌、钴、镍、铅和镉 [J]. 分析化学, 2004, 32(10): 1356-1358.

[11] 陈金忠, 陈凤玲, 丁振瑞, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定自来水中铜、汞和铅 [J]. 理化检验 (化学分册), 2011, 47(4): 417-418.

[12] 阴春梅. 紫外-可见分光光度法在水质分析检测中的应用研究 [J]. 资源节约与环保, 2016(5): 45-45.

[13] 郭小伟, 郭旭明. 氢化物发生-无色散原子荧光分析法进展及在环境分析中的应用 [J]. 上海环境科学, 1995(7): 32-35+41.

[14] 王亮, 胡秋芬, 杨光宇, 等. 在线固相萃取富集反相液相色谱法测定水中的铅、镉、汞、银 [J]. 分析化学, 2004, 32(4): 421-424.

[15] 李丹. 基于电化学分析的重金属离子检测研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018.

[16] 巴德等. 电化学方法 [M]. 化学工业出版社, 1986.

[17] 牟怀燕, 高云玲, 付坤, 等. 离子印迹聚合物研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(11): 2467-2480.

[18] 王琳琳, 陈泉水, 阴强, 等. 离子印迹技术在痕量重金属离子检测中的应用 [J]. 材料导报, 2013, 27(9): 117-121.

[19] 马大鹏. 分子印迹技术及其应用研究新进展 [J]. 赤峰学院学报 (自然版), 2012(3): 22-24.

[20] 朱琳琰, 张荣华, 朱志良. 金属离子印迹技术研究进展 [J]. 化学通报, 2010, 73(4): 326-331.

[21] Branger C, Meouche W, Margailan A. Recent advances on ion-imprinted polymers[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(6): 859-875.

[22] Mafu L D, Msagati T A M, Mamba B B. Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization, and applications[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2013, 20(2): 790-802.

[23] 段俊新, 李曦, 陈维良, 等. 金属离子印迹聚合物的研究进展 [J]. 粘接, 2011(10): 80-84.

[24] Ren Z, Kong D, Wang K, et al. Preparation and adsorption characteristics of an imprinted polymer for selective removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(42):17952-17961.

[25] Yang J, Kim D. Synthesis and selective recognition property of Ni²⁺-imprinted microporous polymer beads[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24(8): 747-751.

[26] Yu X, Luo Y, Luo J, et al. Removal of Cadmium(II) from Wastewater Using Novel Cadmium Ion-Imprinted Polymers[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, 60(11).

- [27] 仰云峰, 车爱馥, 吴健, 等. 表面分子印迹研究进展 [J]. 化学通报, 2007, 70(5): 324-330.
- [28] 尹晓斐, 汤水粉, 刘玮, 等. 表面分子印迹技术研究进展 [J]. 福州大学学报 (自然科学版), 2011(5): 639-648.
- [29] 韩霜. 一种新兴的印迹聚合物制备方法—表面印迹法 [J]. 当代化工, 2015(10): 2360-2362.
- [30] 商哲一, 刘艳丽, 刘瑛, 等. 基于电化学聚合技术的分子印迹化学传感器研究进展 [J]. 分析测试学报, 2013, 32(11): 1401-1408.
- [31] Chen J, Bai H, Li Z, et al. Stripping voltammetric determination of cerium in food using an electropolymerized poly-catechol and ion-imprinted membrane modified electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017.
- [32] 徐丽娟, 李锦书, 卢小泉, 等. 分子印迹铜离子伏安传感器的研制与应用 [J]. 化学研究与应用, 2013, 25(10): 1351-1356.
- [33] George O. Buica, Bucher C, Moutet J C, et al. Voltammetric Sensing of Mercury and Copper Cations at Poly(EDTA-like) Film Modified Electrode[J]. Electroanalysis, 2010, 21(1): 77-86.
- [34] Ashkenani H, Taher M A. Determination of cadmium(II) using carbon paste electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer[J]. Microchimica Acta, 2012, 178(1-2): 53-60.
- [35] Alizadeh T, Ganjali M R, Alizadeh H. Competitive extraction of Gd(III) into a carbon paste electrode impregnated with a nano-sized Gd(III)-imprinted polymer as a new method for its indirect voltammetric determination[J]. Microchimica Acta, 2015, 182(5-6): 1-8.
- [36] Bai H, Xiong C, Wang C, et al. Electrochemical Sensor Based on Rh(III) Ion-Imprinted Polymer as a New Modifying Agent for Rhodium Determination[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2018, 18(5): 3577-3584.
- [37] Fu X C, Chen X, Guo Z, et al. Stripping voltammetric detection of mercury(II) based on a surface ion imprinting strategy in electropolymerized microporous poly(2-mercaptobenzothiazole) films modified glassy carbon electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 685(1): 21-28.
- [38] Fu X C, Wu J, Nie L, et al. Electropolymerized surface ion imprinting films on a gold nanoparticles/single-wall carbon nanotube nanohybrids modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of trace mercury(II) in water[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 720(1): 29-37.
- [39] 王晶, 张朝晖, 闫亮, 等. 基于石墨烯修饰的铜离子印迹电化学传感器研制与应用 [J]. 化学通报, 2016, 80(4).
- [40] Bali P 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[J]. Talanta, 2014, 120(120): 398-407.

Development and Application of Ion Imprinting Technology for Electrochemical Detection of Heavy Metal in Water

HU Shi-wei¹, HU Jing-fang^{1,2}, ZOU Xiao-ping², GAO Guo-wei^{1,2}

(1. School of Automation, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China; 2. Beijing Sensor Key Laboratory, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100101, China)

Abstract: The recognition and selectivity of heavy metal ions have been the focus of research on the detection and analysis of heavy metal ions in water. In recent years, as an important development direction of molecular imprinting technology, ion-imprinting technology has become a focus in the field of water heavy metal detection due to its excellent predetermination, identification, and practicability. The principles and development of ion-imprinting technology are introduced mainly in this paper, and the preparation methods of ion-imprinted polymer (IIP) such as bulk polymerization, suspension polymerization, precipitation polymerization and surface imprinting are analyzed and compared. Finally, the application and development of ion-imprinting technology in electrochemical detection of heavy metals in water are reviewed.

Key words: Ion-imprinting; detection of heavy metals in water; preparation method; electrochemical

作者简介

胡世伟: 北京信息科技大学自动化学院, 硕士, 研究方向为新型传感器及系统。

通信地址: 北京市朝阳区北四环中路 35 号北京信息科技大学
邮编: 100101

邮箱: hsw_0311@163.com

胡敬芳: 北京信息科技大学传感器重点实验室, 助理研究员, 研究方向为新型传感器及系统。

邹小平: 北京信息科技大学传感器重点实验室, 研究员, 研究方向为新型纳米材料。

高国伟: 北京信息科技大学传感器重点实验室, 研究员, 博士, 研究方向为新型传感器及系统。