

壳聚糖在分子印迹技术中的应用研究进展

赵冬艳^{1,2}, 乔旭光^{*1}, 徐志祥¹

(1. 山东农业大学 食品科学与技术学院, 山东 泰安, 271000; 2. 浙江医药高等专科学校 生物与食品系, 浙江 宁波, 315100)

摘要: 主要介绍国内外以壳聚糖为基质和功能单体制备分子印迹聚合物的研究现状及未来的发展方向。壳聚糖是天然多糖中唯一的碱性多糖, 具有易化学修饰性、生物相容性和可再生性等优越的功能性质和独特分子结构。分子印迹技术是一种制备具有亲和性和选择性高、稳定性好的聚合物的新型技术, 以其简便、通用和高效等特点成为研究热点。基于壳聚糖为载体和功能单体制备分子印迹聚合物, 是目前国内外研究的主要方向之一。

关键词: 壳聚糖; 分子印迹技术; 功能单体; 载体

中图分类号: TS 207 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2014)06—0570—06

Application of Chitosan in the Molecular Imprinting Technology

ZHAO Dongyan^{1,2}, QIAO Xuguang¹, XU Zhixiang¹

(1. School of Food Science and Technology, Shandong Agricultural University, Taian 271000, China; 2. Department of Biology and Food Science, Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo 315100, China)

Abstract: Chitin is the only basic amylose in nature and has excellent properties of biocompatibility and biodegradability. Molecular imprinting technology has become a research hotspot due to the simple, general and efficient characteristics, especial in preparing the polymer of high affinity and selectivity, good stability. Chitosan as the matrix and the functional monomer preparing molecularly imprinted polymer is one of the main direction in the present study. In this review, the application of chitosan involving separation technique in this field was summarized, and the research prospects of chitosan molecular imprinting technique were introduced.

Keywords: chitosan, molecular imprinting technique, matrix, functional monomer

壳聚糖(Chitosan)是由自然界广泛存在的几丁质(Chitin)经过脱乙酰作用得到的, 化学名称为聚葡萄糖胺(1-4)-2-氨基- β -D-葡萄糖。纯甲壳素和纯壳聚糖都是一种白色或灰白色半透明的片状或

粉状固体, 无味、无臭、无毒性。因原料不同和制备方法不同, 相对分子质量从数十万至数百万不等。由于分子内、分子间的氢键作用, 使其呈紧密的晶态结构, 所以不溶于水和大多数有机溶剂; 可溶于

收稿日期: 2013-10-11

基金项目: 山东省教育厅科技项目(J11LC29)。

作者简介: 赵冬艳(1976—), 女, 山东泰安人, 工学博士, 讲师, 主要从事生物与食品科学、食品安全检测等研究。Email: zhaody_05@126.com

* 通信作者: 乔旭光(1965—)男, 山东泰安人, 教授, 博士研究生导师, 主要从事农产品加工研究。E-mail: xgqiao@sdau.edu.cn

稀的盐酸、硝酸等无机酸和大多数有机酸;不溶于稀的硫酸、磷酸。壳聚糖具有复杂的双螺旋结构,其分子链上与化学性质相关的功能基团包括氨基葡萄糖单元上的6位伯羟基、3位仲羟基和2位氨基,或一些N-酰氨基以及糖苷键。其中糖苷键比较稳定,不易断裂,也不与其他羟基形成氢键;乙酰氨基化学性质稳定,但参与氢键形成。在特定的条件下,壳聚糖能发生水解、烷基化、酰基化、羧甲基化等化学反应,可生成各种具有不同性能的壳聚糖衍生物,从而扩大了壳聚糖的应用范围^[1]。

1 分子印迹技术概述

分子印迹技术(molecular imprinted technology, MIT)的出现起源于20世纪40年代在免疫学科中Pauling提出的抗体形成学说^[2],该学说是以抗原作为模板实现抗体多肽链的重新组合,使抗体在形成过程中与抗原分子形成互补的空间构型。后来该学说被后期发现的克隆选择理论推翻,但化学家们却受到启发,发明了分子印迹技术。分子印迹聚合物(molecular imprinted polymers, MIPs)的制备过程如图1所示。首先模板分子和功能单位以共价键或非共价键结合,通过优化制备条件可以使模板结合适量的功能单体,以形成对模板空间结构和功能基团具有最大识别性能的配体;然后加入交联剂引发聚合,在模板和功能单体形成的配体周围发生聚合,形成高分子聚合物;最后去除掉模板分子后,聚合物内部便留下对模板分子大小、结构和功能基团有特异性识别的位点。分子印迹技术具有构效预定性、特异识别性和广泛实用性,同时分子印迹聚合物具有稳定性好的优点。因此,分子印迹技术在色谱分离、膜分离、仿生传感器、选择性催化等方面有广泛的应用^[3-5]。

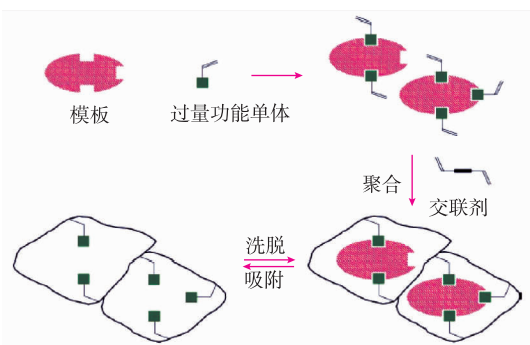


图1 分子印迹聚合物制备流程

Fig. 1 Preparation process of the molecular imprinting

2 壳聚糖在分子印迹技术中的应用

近几年,壳聚糖分子以其独特的活性而在印迹分子的应用方面得到了重视。目前壳聚糖在分子印迹技术中主要作为功能单体或载体来应用。

2.1 作为功能单体制备分子印迹聚合物

2.1.1 不经任何修饰的壳聚糖作为功能单体 在这类分子印迹聚合物制备中,壳聚糖作为功能单体参加整个聚合物的形成。壳聚糖是一种性能优良的天然高分子材料,是自然界存在的唯一一种碱性多糖,其分子中有大量活性的氨基、羟基基团,能够选择性地配位或吸附一些金属离子、功能成分、氨基酸和一些蛋白质分子。在吸附金属离子的壳聚糖分子印迹聚合物中,一般过程是将金属离子和壳聚糖先溶解到醋酸溶液中,再交联戊二醛或环氧氯丙烷。洪英^[6]以 Zn^{2+} 作为模板,壳聚糖为功能单体,加入分散剂石蜡、预交联剂甲醛、交联剂环氧氯丙烷,制得特性壳聚糖印迹聚合物,用X射线衍射仪表征了聚合物的结构,考察了聚合物用量、温度等对吸附 Zn^{2+} 的影响,研究了印迹聚合物对 Zn^{2+} 的吸附动力学、等温吸附特性。结果表明,印迹聚合物合成过程中打破了壳聚糖原有晶体的规整性,增加了大量的配位基团,使聚合物的吸附容量大大增加,同时聚合物对 Zn^{2+} 有很好的选择吸附性。石光^[7]研究了以 Cu^{2+} 为模板的壳聚糖交联多孔微球(Cu-CSCPM)对溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能,为该材料应用于去除废水、果蔬汁等中有毒重金属铜离子提供理论基础。徐文峰^[8]采用分子印迹技术对壳聚糖进行化学处理,制备出钴(II)模板壳聚糖吸附剂。何仁怀^[9]用交联剂环氧氯丙烷合成交联壳聚糖的离子印迹聚合物并用于对 Zn^{2+} 的吸附。王劲松^[10]制备了改性壳聚糖和Cr(VI)印迹壳聚糖,通过对两种吸附剂对Cr(VI)的吸附性能进行了研究,结果表明酸性环境有利于对Cr(VI)的吸附,相同实验条件下,印迹壳聚糖对Cr(VI)的吸附较交联壳聚糖有明显提高,其幅度最高可达7.3%。还有一些研究小组将壳聚糖用于印迹树脂,提高金属离子的吸附能力。彭少伟^[11-12]以 Co^{2+} 和壳聚糖为原料,环氧氯丙烷和异丙醇为交联剂,分别采用水浴加热和微波加热制备了球形 Co^{2+} 印迹壳聚糖树脂;研究了pH值、温度、微波时间等因素对该印迹树脂吸附的影响及其吸附动力学。阳奇^[13]报道了在菌丝体表面分子印迹吸附剂所保留的印迹

对过渡金属离子有着良好的吸附作用;以 Cr^{2+} 作为吸附离子,系统研究了该吸附剂的吸附特性和影响因素,结果表明,吸附剂对 Cr^{2+} 的饱和吸附容量可达 60 mg/g,其吸附行为满足 Langmuir 方程。

壳聚糖为功能单体还可以用于功能因子、氨基酸、蛋白质类生物分子的识别。常勇慧^[14]采用分子印迹技术,制备了能识别槲皮素的壳聚糖分子印迹聚合物,系统研究了在不同交联机理及交联率条件下对其分子印迹聚合物特异性识别能力的影响。实验结果显示,以环氧氯丙烷为交联剂制备印迹材料对槲皮素的吸附容量为 36.22 mg/g。除了使用环氧氯丙烷、戊二醛为交联剂制备分子印迹聚合物外,硫酸和碱液也可以作为交联剂应用在制备功能因子和氨基酸类模板的印迹聚合物。黄丽梅^[15]以壳聚糖为膜材料,以柚皮苷为模板分子,通过硫酸交联在水相中制备了在水溶液中识别柚皮苷分子印迹壳聚糖膜;通过高效液相色谱、紫外光谱和红外光谱初步研究了模板分子和功能单体之间的相互作用,表明体系产生了新的氢键。农兰平^[16]以 L-色氨酸为模板,以壳聚糖为基本成膜材料利用相转化法结合碱液处理与硫酸交联两种后处理方式,制备了 L-色氨酸分子印迹壳聚糖膜。吴洪^[17]以 L-苯丙氨酸为印迹分子,分别采用碱液处理和硫酸交联用相转化法,制备了分子印迹壳聚糖膜;通过渗透实验考察了分子印迹壳聚糖膜和非印迹空白壳聚糖膜对 D, L-苯丙氨酸混合物的手性拆分性能,印迹膜的分离因子达到 1.43。在蛋白质分子印迹聚合物的制备中,丁利斌^[18]和马豫峰^[19]分别利用壳聚糖为功能单体,在模板分子牛血清白蛋白存在下,采用滴加成球法制备出对牛血清白蛋白具有特异识别性能分子印迹聚合物。Jiang^[20]制备了一种以壳聚糖为功能单体、3-缩水甘油醚氧基丙基甲基二乙氧基硅烷为交联剂、可以识别手性苯丙氨酸的无机-有机杂化印迹聚合物,对 d,l-苯丙氨酸的分离因数达到 4.5。

2.1.2 改性壳聚糖作为功能单体 壳聚糖分子中存在着羟基和氨基的特征结构,可通过物理和化学改性的方法,引入化学基团以改善壳聚糖的物理和化学性质。杨潇^[21]以壳聚糖修饰的多壁碳纳米管为基材, Pb^{2+} 为模板分子, 乙烯化壳聚糖为功能单体, EGDMA 为交联剂, 在碳纳米管表面枝接一层 Pb^{2+} 印迹聚合物;此印迹聚合物用作固相萃取富集材料,结合原子吸收光谱技术,成功应用于废水中 Pb^{2+}

的分离及测定,回收率为 94.8 %~101.6 %。王艺峰^[22]则首先制备了壳聚糖的衍生物——羧甲基壳聚糖,再以壳聚糖与羧甲基壳聚糖的共混物为功能单体,牛血清白蛋白(BSA)为模板蛋白质,制备了一种壳聚糖与羧甲基壳聚糖共混物的蛋白质印迹聚合物;模板蛋白质吸附测试结果表明,该蛋白质印迹聚合物对 BSA 的吸附量是非印迹聚合物的 30.8 倍。而关怀民^[23]和童跃进^[24]分别利用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),通过环氧基团开环反应与羧甲基壳聚糖(CM-CS)的羟基形成醚键键联,生成的壳聚糖衍生物(CMCS-GMA)为功能单体,在过硫酸铵作用下发生聚合反应,合成用于在水相中识别鸟嘌呤和血红蛋白的分子印迹聚合物。Brilik^[25]用琥珀酸酐交联壳聚糖作为功能单体印迹 Cu^{2+} , 制备的聚合物能较好地分离 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} , Cu^{2+} 和 Ni^{2+} , Cu^{2+} 和 Co^{2+} , 并有较好的分离因子。

壳聚糖作为功能单体在电化学传感器方面也有一定应用。孙兆辉^[26]分别以掺杂氧化石墨烯和石墨烯的壳聚糖为功能基体,尿酸为模板分子,采用恒电位技术于玻碳电极表面制备氧化石墨烯-壳聚糖和石墨烯-壳聚糖的分子印迹电化学传感器;同时,利用电化学与波谱技术研究了不同石墨烯掺杂对制备出的传感器灵敏度的影响。在改性的壳聚糖为功能单体的分子印迹聚合物中,还有比较新颖,目前研究比较热的一类改性类型——磁性壳聚糖,关于磁性壳聚糖的分子印迹聚合物已有一些报道,例如肖玲^[27]将壳聚糖与自制的纳米四氧化三铁反应,加入一定量的铜盐使其与壳聚糖络合,再用环氧氯丙烷交联,用酸洗脱铜离子,得到表面印迹的纳米磁性壳聚糖。研究结果显示,用硝酸铜印迹制备的表面印迹纳米磁性壳聚糖吸附剂平均粒径为 25 nm,饱和磁化强度为 98.56 emu/g,壳聚糖质量分数为 18.7 %。吸附剂吸附容量大,吸附速度快。

2.2 以壳聚糖为载体的分子印迹聚合物

利用表面分子印迹技术,以壳聚糖微球或改性壳聚糖为载体制备分子印迹聚合物,将壳聚糖无序的作用力转变为利用特定功能基团进行有序识别的结合位点,则可以提高其吸附的选择性,可应用于在水相中识别模板分子。由于聚糖载体和蛋白质体系有着天然的相容性,并且壳聚糖本身有较大的吸附容量,因此将壳聚糖或改性后的壳聚糖作为印迹聚合物的载体,应用于印迹蛋白质分子的研究。

高婷^[28]以酰基化的壳聚糖树脂为载体,丙烯酰胺为功能单体,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,在模板分子牛血清白蛋白质(BSA)存在下,采用直接滴加成球法,制备出对牛血清白蛋白质具有特异识别性能的分子印迹聚合物。张莹^[29]在壳聚糖表面通过希夫碱反应嫁接一层戊二醛,形成核-壳结构微球,然后在这个核-壳微球上,以胰蛋白酶为模板分子,3-氨基苯硼酸为功能单体,制备了胰蛋白酶分子印迹聚合物;结果表明,印迹聚合物对模板分子有较高吸附容量和特异选择性。王华芳^[30]以壳聚糖为载体,3-氨基苯硼酸既是功能单体又是交联剂,对牛血清白蛋白质进行了分子印迹的研究;结果表明,印迹聚合物上形成了对于模板分子有较高的吸附容量和选择性的识别位点。刘秋叶^[31]用壳聚糖包裹硅胶为载体制备了具有选择性识别的牛血红蛋白分子印迹聚合物;结果表明,载体表面成功地接枝了分子印迹聚合物,并在水相中实现了对牛血红蛋白的富集。Guo^[32]分别用壳聚糖和经顺丁烯二酐改性的壳聚糖为载体,以血红蛋白为模板,丙烯酰胺为功能单体,MBA为交联剂,制备分子印迹聚合物;实验结果表明,未改性壳聚糖为载体制备的分子印迹聚合物具有更高的选择性。原因是改性后的壳聚糖表面无法固定更多的聚丙烯酰胺凝胶,从而减少了部分识别模板的能力。磁性壳聚糖也能作为载体应用在分子印迹聚合物的制备。苏立强^[33]以壳聚糖修饰的四氧化三铁为载体,利用壳聚糖表面的氨基与戊二醛结合,丙烯酰胺为功能单体和交联

剂,胰蛋白酶为模板蛋白质,制备了磁性胰蛋白酶分子印迹聚合物,通过静态平衡结合法研究了磁性分子印迹聚合物的吸附能力、选择性。还有报道表明,磁性壳聚糖在分子印迹聚合物的制备中同时为功能单体和表面载体。Zhang^[34]制备了一种识别卡巴西平为模板的分子印迹聚合物,该聚合物的制备以磁性壳聚糖为载体,同时为功能单体,制备的分子印迹聚合物与非印迹聚合物相比,对模板分子具有较好的识别。

3 应用前景

壳聚糖分子中有大量活性的氨基、羟基基团,即可以用作功能单体,又可以作为载体应用在分子印迹技术中。随着分子印迹技术的发展,水相分子印迹技术,多功能单体分子印迹聚合物的制备,将成为发展的趋势。而壳聚糖由于其较好的物化性质和功能性质,使得壳聚糖参与的分子印迹技术不仅可以识别金属离子、功能因子,还能识别生物大分子血红蛋白、血清蛋白质等。由于生物大分子溶于水,水相中对模板分子进行分子印迹十分重要。壳聚糖经过不同改性作为接枝载体,制备识别功能因子、活性成分及生物大分子的分子印迹聚合物,建立起复杂样品体系中目标物的高效分离和快速、高灵敏度检测方法,对提高我国食品安全技术水平和我国进出口贸易的国际竞争力,推动食品安全以及食品分析科学相关理论和技术的发展,均具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京:化学工业出版社,2007:9-10
- [2] Pauling L J. A theory of the structure and process of formation of antibodies[J]. *J Am Chem Soc*, 1940, 62(10): 2643-2657.
- [3] Cheong W J, Yang S H, Ali F. Molecular imprinted polymers for separation science: A review of reviews [J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(3): 609-628.
- [4] Viswanathana S, Rani C, Ribeiro S. Molecular imprinted nanoelectrodes for ultra sensitive detection of ovarian cancer marker[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 33(1): 179-183.
- [5] Chen H J, Zhang Z H, Luo L J, et al. Surface-imprinted chitosan-coated magnetic nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes biosensor for detection of bovine serum albumin[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 163(1): 76-83.
- [6] 洪英, 钟泽辉, 郭宾. 壳聚糖印迹聚合物对 Zn^{2+} 的吸附动力学[J]. 化工进展, 2011, 30(6): 1296-1301.
HONG Ying, ZHONG Zehui, GUO Bin. The adsorption kinetics of Zn^{2+} chitosan molecularly imprinted polymer [J]. *Chemical Engineering Progress*, 2011, 30(6): 1296-1301. (in Chinese)
- [7] 石光, 胡小艳, 郑建泓, 等. Cu(II)印迹壳聚糖交联多孔微球去除水溶液中金属离子[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(2): 103-110.
SHI Guang, HU Xiaoyan, ZHENG Jianhong, et al. Cu(II) molecularly imprinted chitosan crosslinked porous microspheres

- removal of metal ions in aqueous solution[J]. **Journal of Ion Exchange and Adsorption**, 2010, 26(2): 103–110. (in Chinese)
- [8] 徐文峰. 分子印迹技术改性壳聚糖吸附废水中钴(II)[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(7): 829–831.
XU Wenfeng. Adsorption of cobalt (II) in waste water with chitosan modified by molecular imprinting technique [J]. **PTCA (PARTB:CHEM)**, 2010, 46(7): 829–831. (in Chinese)
- [9] 柯仁怀, 关怀民, 林妹, 等. 离子印迹交联壳聚糖的制备及其对 Zn^{2+} 的吸附作用[J]. 福建医科大学学报, 2007, 41(5): 440–443.
KE Renhui, GUAN Huaimin, LIN Mei, et al. Preparation of ion imprinting crosslinked chitosan and its adsorption of Zn^{2+} [J]. **Journal of Fujian Medical University**, 2007, 9(5): 440–443. (in Chinese)
- [10] 王劲松, 陈思光, 徐华, 等. 印迹与交联壳聚糖吸附水中微量 $Cr(VI)$ 的对比试验研究[J]. 南华大学学报: 自然科学版, 2010, 24(1): 74–77.
WANG Jinsong, CHEN Siguang, XU Hua, et al. Imprinted and crosslinked chitosan adsorption water contrast test research of trace $Cr(VI)$ [J]. **Journal of South China University: Natural Science Edition**, 2010, 24(1): 74–77. (in Chinese)
- [11] 彭少伟, 林宏图, 李思东, 等. 球型 Co^{2+} 印迹壳聚糖树脂的吸附特性及动力学研究[J]. 广州化工, 2006, 34(6): 1–3.
PENG Shaowei, LIN Hongtu, LI Sidong, et al. Study on adsorbing properties and kinetics of Co^{2+} imprinting chitosan chelated resins [J]. **Journal of Guangzhou Chemical Industry**, 2006, 34(6): 1–3. (in Chinese)
- [12] 彭少伟, 蔡鹰, 林宏图, 等. 微波辐射对球型 Co^{2+} 印迹壳聚糖树脂吸附特性的影响及动力学研究 [J]. 化工技术与开发, 2007, 36(4): 4–7.
PENG Shaowei, CAI Ying, LIN Hongtu, et al. Study on effects of microwave irradiation on adsorbing property and kinetics of Co^{2+} imprinting chitosan chelated resins [J]. **Journal of Chemical Technology and Development**, 2007, 4(4): 4–7. (in Chinese)
- [13] 阳奇, 邓新华, 郑娜, 等. 菌丝体表面分子印迹壳聚糖吸附剂对 Cr^{3+} 的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(1): 14–17.
YANG Qi, DENG Xinhua, ZHENG Na, et al. Study on the adsorption performance of Cr^{3+} in mycelium surface molecularly imprinted chitosan adsorbent [J]. **Journal of Environmental Pollution and Control**, 2006, 28(1): 14–17. (in Chinese)
- [14] 常勇慧. 壳聚糖分子印迹槲皮素识别材料的制备[J]. 江西化工, 2011(2): 98–101.
CHANG Yonghui. The preparation of chitosan molecular imprinting quercetin identification materials [J]. **Journal of Jiangxi Chemical Industry**, 2011(2): 98–101. (in Chinese)
- [15] 黄丽梅, 马秀玲. 分子印迹壳聚糖膜和柚皮苷模板分子间相互作用的研究[J]. 广州化学, 2009, 34(1): 27–31.
HUANG Limei, MA Xiuling. The study on the interactions between molecularly imprinted chitosan membrane and naringin template molecular [J]. **Journal of Guangzhou Chemistry**, 2009(1): 27–31. (in Chinese)
- [16] 农兰平, 黄敏, 庄玉萍. L-色氨酸分子印迹壳聚糖膜的制备及透过选择性[J]. 化学研究, 2009, 20(3): 15–18.
NONG Lanping, HUANG Min, ZHUANG Yuping. The preparation and through selective of L-tryptophan molecularly imprinted chitosan membrane [J]. **Journal of Chemical Research**, 2009, 20(3): 15–18. (in Chinese)
- [17] 吴洪, 赵艳艳, 喻应霞, 等. 分子印迹壳聚糖膜分离手性苯丙氨[J]. 功能高分子学报, 2007, 19(20): 262–266.
WU Hong, ZHAO Yanyan, YU Yingxia, et al. Molecular imprinting chitosan membrane separation of chiral styrene acrylic ammonia [J]. **Journal of Functional Polymer**, 2007, 12(20): 262–266. (in Chinese)
- [18] 丁利斌, 王艺峰. 壳聚糖金属离子配合物蛋白质印迹聚合物的制备与表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(2): 125–127.
DING Libin, WANG Yifeng. The preparation and characterization of proteins molecularly imprinted polymers in chitosan metal ion [J]. **Polymer Materials Science and Engineering**, 2010, 26(2): 125–127. (in Chinese)
- [19] 马豫峰, 蔡继业. 壳聚糖与牛血清白蛋白分子印迹聚合物的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 235–237.
MA Yufeng, CAI Jiye. The preparation and characterization of chitosan and bovine serum albumin molecularly imprinted polymer [J]. **Polymer Materials Science and Engineering**, 2007, 23(2): 235–237. (in Chinese)
- [20] Jiang Z Y, Yu Y X, Wu H. Preparation of CS/GPTMS hybrid molecularly imprinted membrane for efficient chiral resolution of phenylalanine isomers [J]. **Journal of Membrane Science**, 2006, 280(1–2): 876–882.
- [21] 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[J]. 分析化学, 2011, 39(1): 34–38.
YANG Xiao, ZHANG Zhaohui, ZHANG Huabin, et al. The study based on chitosan modified carbon nanotubes lead ions on the

- surface of the preparation of molecularly imprinted materials and its performance[J]. **Journal of Analytical Chemistry**, 2011, 33(1): 6–38. (in Chinese)
- [22] 王艺峰, 王立莹, 刘洲, 等. 壳聚糖与羧甲基壳聚糖蛋白质印迹聚合物的制备及吸附性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(9): 126–129.
- WANG Yifeng, WANG Liying, LIU Zhou, et al. The preparation and adsorption performance of chitosan and carboxymethyl chitosan of proteins molecularly imprinted polymer[J]. **Polymer Materials Science and Engineering**, 2011, 27(9): 126–129. (in Chinese)
- [23] 关怀民, 童跃进. 壳聚糖乙烯基衍生物的合成及其对鸟嘌呤的印迹识别[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(8): 2038–2041.
- GUAN Huamin, TONG Yuejin. The synthesis of vinyl derivatives of chitosan and its impression on guanine recognition[J]. **Science Technology and Engineering**, 2009, 9(8): 2038–2041. (in Chinese)
- [24] 童跃进, 关怀民. 壳聚糖基蛋白质分子印迹聚合物的制备及识别性能研究[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2010, 26(1): 73–76.
- TONG Yuejin, GUAN Huamin. The preparation and identification performance chitosan matrix proteins molecularly imprinted polymer[J]. **Journal of Fujian Normal University: Natural Science Edition**, 2010, 26(1): 73–76. (in Chinese)
- [25] Ebru Birlik, Arzu Ersoz, Adil Denizli, et al. Preconcentration of copper using double-imprinted polymer via solid phase extraction [J]. **Analytica Chimica Acta**, 2006, 565(2): 145–151.
- [26] 孙兆辉, 连惠婷, 孙向英, 等. 石墨烯掺杂对分子印迹电化学传感器的增敏作用[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2012, 33(4): 401–407.
- SUN Zhaohui, LIAN Huiting, SUN Xiangying, et al. The graphene doping sensitization effect of molecularly imprinted electrochemical sensor[J]. **Journal of Huaqiao University: Natural Science Edition**, 2012(4): 401–407. (in Chinese)
- [27] 肖玲, 陈乐英. 表面印迹纳米磁性壳聚糖的制备及对 Cu(II) 的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(3): 193–199.
- XIAO Ling, CHEN Leying. The study on the preparation of surface imprinting nanometer magnetic chitosan and adsorption for Cu(II) [J]. **Journal of Ion Exchange and Adsorption**, 2008, 24(3): 193–199. (in Chinese)
- [28] 高婷, 郭敏杰, 樊志, 等. 牛血清白蛋白分子印迹壳聚糖树脂的制备[J]. 天津科技大学学报, 2010, 25(1): 20–23.
- GAO Ting, GUO Minjie, FAN Zhi, et al. The preparation of bovine serum albumin molecularly imprinted chitosan resin [J]. **Journal of Tianjin University of Science and Technology**, 2010, 25(1): 20–23. (in Chinese)
- [29] 张莹, 苏立强. 壳聚糖表面胰蛋白酶分子印迹聚合物的制备及性能的研究[J]. 化工时刊, 2010, 24(8): 9–11.
- ZHANG Ying, SU Liqiang. The preparation and performance of Chitosan trypsin molecularly imprinted polymer [J]. **Journal of Chemical Issue**, 2010, 24(8): 9–11. (in Chinese)
- [30] 王华芳, 何运华, 何锡文, 等. 3-氨基苯硼酸为功能单体在壳聚糖上印迹牛血清白蛋白的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(4): 726–730.
- WANG Huafang, HE Yunhua, HE Xiwen, et al. 3-amino benzene boric acid as functional monomer on the chitosan imprinting polymers[J]. **Chemical Journal of Chinese Universities**, 2008, 29(4): 726–730. (in Chinese)
- [31] 刘秋叶, 李文友, 何锡文, 等. 壳聚糖包裹硅胶载体印迹牛血红蛋白的研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(4): 691–696.
- LIU Qiuye, LI Wenyou, HE Xiwen, et al. Studies on chitosan coated on silica for imprinting bovine hemoglobin [J]. **Chemical Journal of Chinese Universities**, 2009, 30(4): 691–696. (in Chinese)
- [32] Guo T Y, Xia Y Q, Wang J, et al. Chitosan beads as molecularly imprinted polymer matrix for selective separation of proteins[J]. **Biomaterials**, 2006, 26(28): 5737–5745.
- [33] 苏立强, 韩宇, 温雨, 等. 磁性胰蛋白酶分子印迹聚合物的制备及性能评价[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(4): 441–445.
- SU Liqiang, HAN Yu, WEN Yu, et al. The preparation and performance evaluation of magnetic trypsin molecularly imprinted polymer[J]. **Journal of Chemical Research and Application**, 2013, 25(4): 441–445. (in Chinese)
- [34] Zhang Y L, Zhang J, Dai C M, et al. Sorption of carbamazepine from water by magnetic molecularly imprinted polymers based on chitosan-Fe₃O₄[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2013, 97(2): 809–816.