

稀土钐聚丙烯酰胺发光材料的合成及性能

邱 硕, 李运涛, 杜 滕

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 以钐离子为中心体, 利用二苯甲酰基甲烷 (DBM) 为第一配体, 1,10-菲罗啉 (phen) 为第二配体与氯化钐在乙醇中反应, 加入钆离子 (Gd^{3+}) 对其敏化, 合成了具有发光性能的稀土钐三元配合物 $Sm/Gd(DBM)_3phen$ 。将钐三元配合物与丙烯酰胺 (AM) 进行共聚反应, 制备了一种键合型稀土聚丙烯酰胺共聚物 [$Sm/Gd(DBM)_3phen/PAM$]。通过元素分析、傅里叶变换红外光谱、紫外光谱、荧光光谱分析、热重分析测定了配合物及共聚物的组成、结构、发光性能及稳定性。结果表明: $Sm/Gd(DBM)_3phen/PAM$ 的发光性能优于 $Sm/Gd(DBM)_3phen$, 在紫外光的激发下于 559、597、643 nm 处发射出 Sm^{3+} 的 ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{5/2}$ 、 ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{7/2}$ 、 ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{9/2}$ 跃迁特征荧光。其中, 不发光的 Gd^{3+} 对于发光的 Sm^{3+} 有明显的荧光增强作用。

关键词: 稀土; 配合物; 聚丙烯酰胺; 发光材料; 功能材料

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1866-05

Synthesis and Properties of Rare Earth Samarium Polyacrylamide Luminescent Materials

QIU Shuo, LI Yun-Tao, DU Teng

(College of Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: A luminous ternary complex $Sm/Gd(DBM)_3phen$ was synthesized by coordination of samarium using dibenzoyl methane (DBM) as the first ligand, 1, 10-phenanthroline (phen) as the second ligand with samarium chloride in ethanol and with Gd^{3+} as sensitizer. The obtained samarium ternary complex reacted with acrylamide (AM) to produce a bonded rare earth polyacrylamide (PAM) copolymer [$Sm/Gd(DBM)_3phen/PAM$]. The composition, structure, fluorescence properties and stability of complex and copolymer were characterized by means of elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, UV spectroscopy, fluorescence spectroscopy and thermogravimetric analysis. The research results showed that the luminescence performance of $Sm/Gd(DBM)_3phen/PAM$ was better than that of $Sm/Gd(DBM)_3phen$. The emission characteristics of $Sm/Gd(DBM)_3phen/PAM$ at 559 nm, 597 nm and 643 nm originated from the transitions between ${}^4G_{5/2}$ and ${}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2}$ and ${}^6H_{7/2}$, ${}^4G_{5/2}$ and ${}^6H_{9/2}$. The non-luminescent Gd^{3+} had a significant enhancement effect on the fluorescence intensity of luminescent Sm^{3+} .

Key words: rare earth; complex; polyacrylamide; luminescent materials; functional materials

Foundation item: Natural Science Foundation of Shaanxi Provincial Department of Science and Technology (2015JM2059)

稀土元素因具有丰富的能级和 4f 电子跃迁等性能而具有光、电、磁等许多特性^[1], 已在光致发光材料、激光材料以及太阳能转换材料等领域具有潜在的应用前景。对于稀土发光配合物的研究主要集中在离子的组成及配体的选择上。研究发现, 某些

不发光稀土元素的加入, 可增强铈、钐等发光离子的荧光强度^[2-5]。稀土有机高分子配合物大多是通过稀土离子与高分子链上的配位基团反应获得的^[6], 因稀土含量不易控制、稳定性较差、稀土离子聚集及不同稀土离子配位结构有较大差异等, 不宜用于

光学材料, 而通过稀土配合物单体与其他单体共聚所制备的稀土有机高分子配合物能较好地克服上述缺陷^[7-10], 因而引起了人们的极大兴趣。稀土高分子配合物既具有稀土配合物良好的发光特性, 又具有高分子物质优异的材料性能, 是一种新型的功能材料^[11]。Wolff^[12]等以聚甲基丙烯酸甲酯为基质制得稀土荧光材料, 开创了稀土高分子研究新领域。

Okamoto 等利用 Sm(III)、Eu(III)、Tb(III)、Dy(III)、Er(III) 等稀土离子与高分子配体反应, 制备了稀土高分子均聚物和共聚物, 并发现这些聚合物粉末在紫外灯照射下均能发射出特征的稀土离子荧光, 且荧光波长不受基质影响^[13]。2002 年, Ycao^[14]等利用先配位再聚合的方法构筑了含 Eu³⁺ 的金属高分子聚合物。随后, 国内学者在稀土三元、四元配合物单体与甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯的共聚反应及共聚物的荧光性质等方面进行了大量研究工作^[15-17]。

本文合成了具有发光性能的稀土钐三元配合物 Sm/Gd(DBM)₃phen 单体, 并将其与聚丙烯酰胺键合, 得到含钐的共聚体, 测定了稀土配合物和高分子复合材料的光致发光性能。本文结果对于开发新型功能高分子材料具有一定的借鉴作用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin Elmer2000 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片), 美国 Perkin 公司; Scientific Fluormax-4P 荧光光谱仪, 德国 Hortba 公司; 1106 型元素分析仪, 意大利 Carlo-Erba 公司; UV-2006A 型紫外分光光度计, 德国 Bruker 公司; PLT-400 型综合热分析仪, 德国 Netzsch 公司。

氧化钐 (Sm₂O₃ 质量分数 99%)、浓盐酸 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; 二苯甲酰基甲烷 (DBM, AR), 萨恩化学技术 (上海) 有限公司; 1, 10-菲罗啉、丙烯酰胺 (AR), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氯化钐 (AR), 武汉金诺化工有限公司; 无水乙醇 (AR), 天津市富宇精细化工有限公司; 丙酮 (AR), 天津化学试剂厂; 氢氧化钠 (AR)、氮气 (体积分数 99%)、偶氮二异丁腈 (AIBN, CP, 用乙醇结晶)、二甲基亚砜 (DMSO, AR), 广东省化学技术工程研发中心。

1.2 配合物的制备

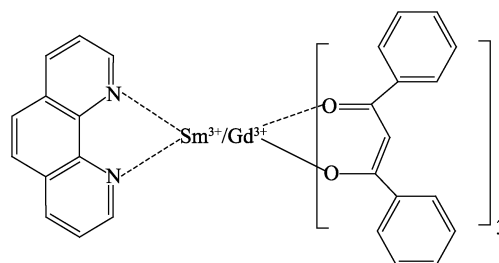
1.2.1 SmCl₃ 溶液的配制

将 0.26 g 氯化钐溶解到 20 mL 无水乙醇中, 制得氯化钐-乙醇溶液。将 0.17 g (1 mmol) 氧化钐完全溶于 15 mL 浓盐酸中, 水浴加热 (60 °C), 缓慢蒸去过量的酸, 使 pH ≈ 3 ~ 4, 得到相应的氯化钐粉

末, 待冷却后, 加 20 mL 质量分数 95% 的无水乙醇溶解, 配制得到透明的氯化钐-乙醇溶液。加入氯化钐-乙醇溶液对其进行敏化。

1.2.2 Sm/Gd(DBM)₃phen 配合物的合成

按照 n (氯化钐粉末) : n (DBM) : n (1,10-菲罗啉) = 1 : 3 : 2, 称取氧化钐 0.257 g、一定量 DBM、1,10-菲罗啉。将 DBM 和 1, 10-菲罗啉混合于三口烧瓶中, 并不断搅拌, 通入 N₂ 保护, 当反应温度为 70 °C 时, 将敏化后的氯化钐溶液逐滴加入到上述体系中, 滴加结束后, 用浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 水溶液调节体系 pH ≈ 6 ~ 7, 继续加热搅拌回流反应 5 h, 待有黄色沉淀物生成, 静置 24 h, 过滤并用乙醇、丙酮洗涤沉淀, 于 70 °C 真空干燥, 得到黄色粉末状固态三元配合物。其结构式如下所示^[18]。



1.2.3 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 薄膜的制备

取 Sm/Gd(DBM)₃phen 配合物粉末 0.04 g 溶于 DMSO 中, 并与 0.2 g 丙烯酰胺混合放入聚合管中, 加入 AIBN 引发剂 0.006 g, 通入 N₂, 振荡摇匀后于 75 °C 的恒温烘箱中聚合反应 60 min, 得到聚合物黏流体, 铺膜^[19], 50 °C 真空烘箱干燥成膜, 冷却后即可得到方形厚度为 2 mm 的 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 光致发光薄膜。

2 结果与讨论

2.1 Sm/Gd(DBM)₃phen 配合物的元素分析

采用元素分析仪测定配合物中的 C、H、N 含量, 采用 EDTA 容量法测定稀土离子含量^[20-22], 结果见表 1。由表 1 可以看出, 实测值和理论值基本相符, 稀土配合物的组成为 Sm/GdC₅₇H₄₆O₇N₂。

表 1 配合物的元素分析

Table 1 Element analysis results of samarium quaternary complex

	质量分数/%					
	Sm	Gd	C	H	O	N
实际值	7.49	7.84	68.20	4.12	9.54	2.79
理论值	7.34	7.65	67.13	3.65	8.23	2.88

2.2 红外吸收光谱分析

Sm/Gd(DBM)₃phen 配合物的红外吸收光谱见图 1。图中, 1598 cm⁻¹ 处为 DBM 的烯醇式伸缩振动峰, 两个羰基通过分子内氢键形成一个六元螯环,

当稀土中心离子与其配位后削弱了羰基强度，Sm/Gd(DBM)₃phen 配合物中的羰基发生了蓝移，促使 C=C 形成；1516 cm⁻¹ 处为 C=C 的伸缩振动强吸收峰，此为 DBM 烯醇式负离子与稀土配位的特征峰^[23]，羰基波数向低频移动说明与稀土离子配位后 C=O 在 C—O—Sm 和 C=O—Sm 间的共振结构有所减弱，据文献报道^[24]，在 510 和 447 cm⁻¹ 左右的峰应归属于 Sm—N 和 Sm—O。以上结构说明 DBM 发生了配位。C—H 弯曲振动发生了蓝移，由 739 cm⁻¹ 移至 720 cm⁻¹，邻菲罗啉苯环伸缩振动峰由 1575 cm⁻¹ 移至 1549 cm⁻¹，说明 1,10-菲罗啉发生了配位。

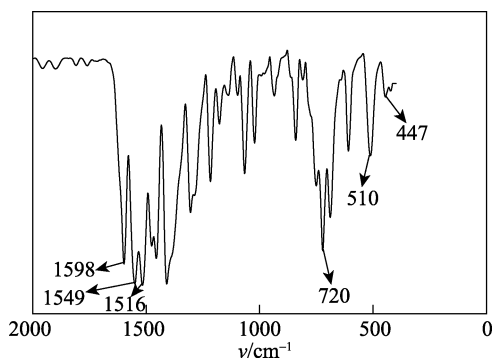


图 1 Sm/Gd(DBM)₃phen 的红外光谱图
Fig. 1 Infrared spectrum of Sm/Gd(DBM)₃phen

Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 的红外光谱图见图 2。在 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 的谱图中，最强谱带为 1668 cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩振动(酰胺 I 带)以及 1598 cm⁻¹ 处的一NH₂ 的剪式振动(酰胺 II 带)，3453 cm⁻¹ 处出现了一NH₂ 强的反对称振动吸收峰；1018 cm⁻¹ 处出现弱的吸收峰为聚丙烯酰胺的特征谱带，与纯聚丙烯酰胺相比有一定差别。由于配体的存在，在 1504 cm⁻¹ 处出现了 DBM 烯醇式负离子与稀土配位的特征峰，1550 cm⁻¹ 处出现了 1,10-菲罗啉的环伸缩振动峰，配合物的峰发生了移动，说明聚丙烯酰胺的酰胺基也可能与稀土离子直接配位，导致配合物的结构发生变化。因此，可以推断聚丙烯酰胺可能与稀土发生了配位。

2.3 紫外吸收光谱分析

在 DMSO 溶剂中测定了 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 共聚物的紫外-可见光谱，结果见图 3。

可以看出，DBM 与稀土 Sm 配位后，在 278 nm 处出现了配体 DBM 的烯醇式紫外吸收带，363 nm 处为 n→π* 跃迁的特征吸收峰，说明共聚物中含有 Sm/Gd(DBM)₃phen 链段，即单体 Sm/Gd(DBM)₃phen 与 PMA 发生了共聚反应。由图 3 可知，Sm/Gd(DBM)₃phen 的特征吸收出现在 278 和 363 nm 处，主要反映了配体的特征峰，共聚物的特征吸收

峰和配合物的特征吸收峰相似，但是吸收强度有所增强，表明 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 有着较强的紫外吸收性能。

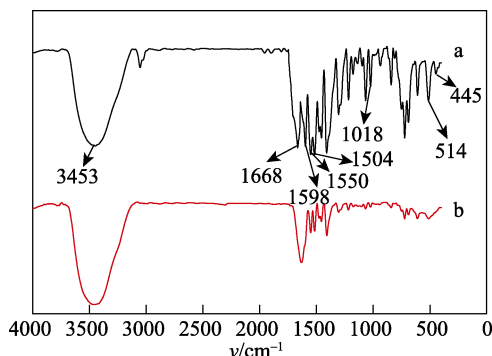


图 2 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM (a) 和聚丙烯酰胺 (b) 的红外光谱图
Fig. 2 Infrared spectrum of Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM (a) and polyacrylamide (b)

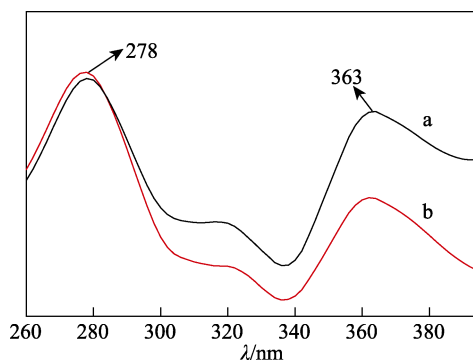


图 3 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM (a) 和 Sm/Gd(DBM)₃phen (b) 的紫外光谱图
Fig. 3 Ultraviolet spectra of Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM (a) and Sm/Gd(DBM)₃phen (b)

2.4 荧光光谱分析

称取 0.02 g Sm/Gd(DBM)₃phen 配合物和 0.04 g Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 在 DMSO 中溶解(二者的质量浓度相等)，进行荧光分析，激发和发射光谱检测时的狭缝宽度均为 3 nm，结果见图 4、5。

由图 4 可以看出，聚合物在 DMSO 中的激发谱在 390 和 410 nm 附近。这是由于配体 DBM 在紫外光区有较强的吸收，DBM 的三重态能级能与 Sm³⁺ 的最低激发态 ⁴G_{5/2} 相匹配。由图 5 可知，发射光谱表现为明显的 Sm³⁺ 特征发射，具体归属为 559 nm (⁴G_{5/2}—⁶H_{5/2})、597 nm (⁴G_{5/2}—⁶H_{7/2})、643 nm (⁴G_{5/2}—⁶H_{9/2})，其中，643 nm (⁴G_{5/2}—⁶H_{9/2}) 的相对强度最大。共聚物的最大荧光发射强度为在 643 nm 处的窄带红光发射，在 477 nm 左右还有一个较弱的发射宽峰，归属为配体的发射，说明配体和中心离子之间的能量可能传递不完全。

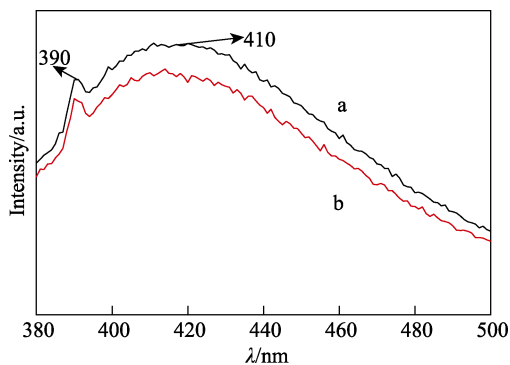


图 4 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM (a) 和 Sm/Gd(DBM)₃phen (b) 的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectra of Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM (a) and Sm/Gd(DBM)₃phen (b)

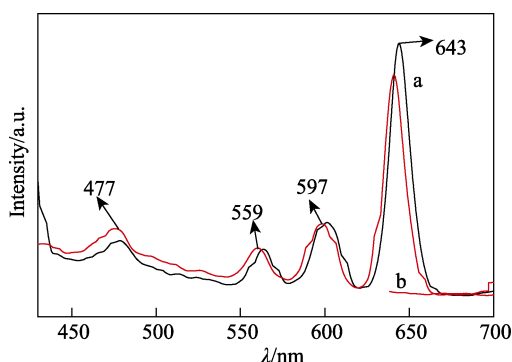


图 5 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM (a) 和 Sm/Gd(DBM)₃phen (b) 的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM (a) and Sm/Gd(DBM)₃phen (b)

Sm/Gd(DBM)₃phen 和 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 相对参照物的荧光量子产率的比值按照下式^[25]计算:

$$QY_S = (QY_R \times I_S / I_R \times A_R / A_S \times N_S^2) / N_R^2$$

式中: QY 为荧光量子产率; 下标 S 和 R 分别为样品和参考物质; I 为发射强度; A 为激发波长处的吸光度; N 为溶液的发射峰的积分面积。

首先, 将 Sm/Gd(DBM)₃phen 配合物和 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 溶解在乙醇溶液中, 于 410 nm 波长下测定其发射光谱, 计算荧光发射光谱的积分面积, 然后, 在 410 nm 处测得其紫外吸光度, 结果如表 2 所示。Sm/Gd(DBM)₃phen 配合物和 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 荧光量子产率的比值为 1.03, 可以得出 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 的荧光量子产率比 Sm/Gd(DBM)₃phen 的荧光量子产率提高了 3%。

2.5 热稳定性分析

共聚物 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 的热重曲线见图 6。升温速率为 10 °C/min, 测试温度范围为 20~600 °C。可以看出, 两曲线基本相近, Sm/Gd(DBM)₃phen 在 200 °C 前出现轻微失重, 这可能

是由于乙醇和水的挥发造成的; 在 320~490 °C, 失重率为 55%。Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 的分解温度则明显比 Sm/Gd(DBM)₃phen 有所提高, 这说明 PAM 的加入提高了配合物的稳定性。

表 2 Sm/Gd(DBM)₃phen 和 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 荧光发射光谱的积分面积和吸光度

Table 2 The integral areas and absorbance in fluorescent emission spectra of Sm/Gd(DBM)₃phen and Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM complex hybrid

	积分面积	吸光度
Sm/Gd(DBM) ₃ phen	140.58	0.02370
Sm/Gd(DBM) ₃ phen/PAM	303.45	0.04967

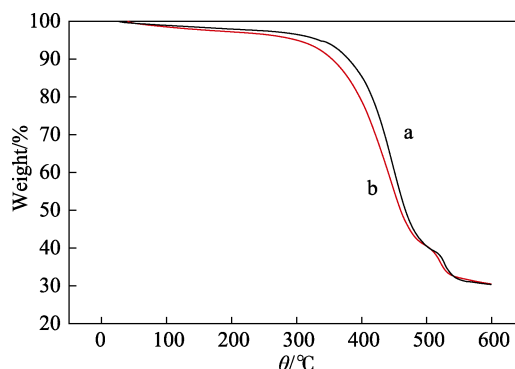


图 6 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM (a) 和 Sm/Gd(DBM)₃phen (b) 的热重曲线

Fig. 6 Thermogravimetric curves of Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM(a) and Sm/Gd(DBM)₃phen (b)

3 结论

(1) 以二苯甲酰基甲烷和邻菲罗啉为配体, 钐、钆为中心体形成简单的配合物, 再与聚丙烯酰胺配位, 成功制备了 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 共聚物。

(2) 紫外光下, 共聚物 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 在 559、597、643 nm 处发射出明显的 Sm³⁺特征荧光, 荧光发射强度最强处是 643 nm 处的窄带红光发射, 结果表明, 共聚物 Sm/Gd(DBM)₃phen/PAM 的发光性能优于配合物 Sm/Gd(DBM)₃phen。

(3) 在多种配体的协同作用下, 不发光的钆对 Sm³⁺的发光性能有一定促进作用。通过热重分析可知, 该共聚物具有较好的热稳定性。

参考文献:

[1] Xiong Jiaqi (熊家齐). Some thoughts on rare earth industry[J]. Chinese Rare Earths (稀土), 2002, 23(1): 72-78.
 [2] Zhao Yongliang (赵永亮), Yang Xiaohua (杨晓华), Mo Rigen (莫日根). Infrared spectra and fluorescence spectra of terbium-yttrium complexes of terephthalic acid phenanthroline[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 223-225.
 [3] Teotonio E E S, Felinto M C F C, Brito H F, et al. Synthesis,

- crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2004, 357(2): 451-460.
- [4] Chen Y, Cai W M. Synthesis and fluorescence properties of rare earth (Eu^{3+} and Gd^{3+}) complexes with alpha-naphthylacetic acid and 1, 10-phenanthroline[J]. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 62(4/5): 863-868.
- [5] Yan Q, Wu Y, Han K, *et al.* Luminescence of $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ Phen-doped in azobenzene-containing copolymers-effects of absorption overlapping of two components[J]. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2010, 75(3): 992-996.
- [6] Deng Youe (邓友娥), Tang Jieyuan (唐洁渊), Zhang Wengong (章文贡), *et al.* Study on Europium (III) coordination polymer containing rare earth [J]. *Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2003, 16(1): 49-53.
- [7] Wang Hongzuo (王洪祚), Li Zhian (李志安), Song Guizhen (宋桂珍), *et al.* Effects of different synthesis methods on fluorescence properties of rare earth ions[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 1994, 10(3): 27-30.
- [8] Liu Bo (刘博). Study on polymer-assisted preparation of rare earth luminescent materials and their properties [D]. Taiyuan:North China University (中北大学), 2014.
- [9] Kong Min (孔敏). Application of rare earth upconversion to improve the performance of $\text{P}_3\text{HT}:\text{PCBM}$ system polymer solar cell[D]. Nanjing:Nanjing University of Posts and Telecommunications (南京邮电大学), 2013.
- [10] Zeng Lichang (曾礼昌). Polymeric electroluminescent materials containing rare earth metal complexes [D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2004.
- [11] Yang Yunfeng (杨云峰), Gao Baojiao (高保娇), Xu Li (徐立), *et al.* Study on synthesis of photoluminescent rare earth Europium polymer complexes [J]. *Journal of North China Institute of Technology (华北工学院学报)*, 2002, 23(3): 216-218.
- [12] Wolff N E, Pressley R J. Optical maser action in Eu^{3+} containing organic matrix[J]. *Appl Phys Lett*, 1963, 2(8): 152-154.
- [13] Banks E, Okamoto Y, Ueba Y. Synthesis and characterization of rare earth metal-containing polymers. I. Fluorescent properties of ionomers containing Dy^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , and Sm^{3+} [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 25(3): 359-368.
- [14] Pei J, Liu X L, Yu W L, *et al.* Efficient energy transfer to achieve narrow bandwidth red emission from Eu^{3+} -grafting conjugated polymers[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(19):7274-7280.
- [15] Ding Zhongfen (丁仲芬), Huang Shaohui (黄少慧). Application of rare earth in polymer materials [J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 1997, 25(4): 30-36.
- [16] Kang Yong(康永), Chai Xiujuan (柴秀娟). Research progress on rare earth polymer luminescent materials [J]. *Hunan Nonferrous Metals (湖南有色金属)*, 2011, 27 (1): 34-38.
- [17] Liu Dan (刘丹), Wang Zhonggang (王忠刚). Study on the synthesis and properties of polymer rare earth complex luminescent materials [J]. *Polymer bulletin (高分子通报)*, 2011, (9): 92-99.
- [18] Ye Zhao (叶钊), Duan Peihua (段佩华), Zhang Jisen(张继森), *et al.* The optical properties of rare earth complex $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ phen/polypropylene composite thin films [J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2010, 31(4): 585-589.
- [19] Lin Meijuan (林美娟), Hu Zhen (胡珍), Wang Wen (王文), *et al.* Preparation and luminescent properties of acetic acid rare earth complexes/polyacrylamide[J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2010, 31(6): 914-919.
- [20] Du Yejian (都业俭), Gong Jianhua (龚建华), Li Jing (李靖), *et al.* Evaluation of uncertainty of total rare earth in RECl_3 by EDTA method[J]. *Baotou Steel Science and Technology (包钢科技)*, 2016, 42(5): 63-68.
- [21] Shen Wenxin (沈文馨), Su Yaqin (苏亚勤), Liu Yonglin (刘永林), *et al.* Determination of rare earth total of samarium europium-gadolinium enrichment by XRF/EDTA titration[J]. *Journal of Analytical Science (分析科学学报)*, 2005, (3): 343-344.
- [22] Pan Zhenwen (潘振文). Preparation of yttrium oxide in rare earth by extraction chromatography-EDTA volumetric method[J]. *Journal of Jiaying University(Natural Science)(嘉应大学学报: 自然科学)*, 1995, 11(1): 90-93.
- [23] Huang Liang (黄亮), Yu Dequan (于德泉). Application of ultraviolet spectroscopy in organic chemistry[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 1988.
- [24] Liu Xingyu (刘兴好). Study on synthesis and luminescent properties of rare earth polymer materials[D]. Lanzhou :Lanzhou University (兰州大学), 2008.
- [25] Zhao Y C, Huang L J, Wang Y X, *et al.* Synthesis of graphene oxide/rare-earth complex hybrid luminescent materials via π - π stacking and their pH-dependent luminescence[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 687: 95-103.
- [26] Kan X. Molecularly imprinted polymers microsphere prepared by precipitation polymerization for hydroquinone recognition[J]. *Talanta*, 2008, 75(1): 22-26.
- [27] Dai J, Pan J, Xu L, *et al.* Preparation of molecularly imprinted nanoparticles with superparamagnetic susceptibility through atom transfer radical emulsion polymerization for the selective recognition of tetracycline from aqueous medium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 205/206: 179-188.
- [28] Gu X H, Xu R, Yuan G L, *et al.* Preparation of chlorogenic acid surface-imprinted magnetic nanoparticles and their usage in separation of traditional chinese medicine[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 675(1): 64-70.
- [29] Singh M, Kumar A, Tarannum N. Water-compatible 'aspartame'-imprinted polymer grafted on silica surface for selective recognition in aqueous solution[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(12): 4245-4252.
- [30] Jiang X H, Liu Z M. Uniformly-sized, molecularly imprinted polymers for naproxen by precipitation polymerization[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 399/400/401: 713-717.
- [31] Liu X, Zhang W, Chen Z. Preparation of a novel molecularly imprinted polymer for the highly selective extraction of baicalin[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(24): 4233-4239.
- [32] Li Lu (李璐), Xiong Mingzhou (熊明洲), Xie Xin'an (解新安), *et al.* Synthesis of functional monomers based on chloramphenicol molecularly imprinted polymers and their screening and molecular recognition properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2013, 30(1): 22-27.
- [33] Lattach Y, Archirel P, Remita S. Influence of the chemical functionalities of a molecularly imprinted conducting polymer on its sensing properties: Electrochemical measurements and semiempirical calculations[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(5): 1467-1481.
- [34] Abouzarzadeh A, Forouzani M, Jahanshahi M, *et al.* Synthesis and evaluation of uniformly sized nalidixic acid-imprinted nanospheres based on precipitation polymerization method for analytical and biomedical applications[J]. *Journal of Molecular Recognition*, 2012, 25(7): 404-413.
- [35] Chen Z, Ye L. Controlling size and uniformity of molecularly imprinted nanoparticles using auxiliary template[J]. *Journal of Molecular Recognition*, 2012, 25(6): 370-376.
- [36] Fan J P, Li L, Tian Z Y, *et al.* Synthesis and evaluation of uniformly sized synephrine-imprinted microparticles prepared by precipitation polymerization[J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(2): 258-266.

(上接第 1865 页)