

分子印迹微溶胶的制备及对水中 2,4-二氯苯酚的吸附研究

张进^{1,2}, 李小平², 王超英², 罗荣琴¹, 李世杰¹

(1.中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 550002;

2.贵州师范学院化学与生命科学学院, 550018 贵州 贵阳)

摘要:以2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)为模板分子,甲基丙烯酰胺为功能单体,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯为交联剂,合成了一系列分子印迹聚合物微溶胶(MIPM)。采用紫外光谱法(UV)研究模板与单体间的结合作用,扫描电子显微镜(SEM)表征印迹聚合物的表面形貌。通过平衡吸附试验对MIPM的吸附性能进行评价。结果表明,当以乙腈作为致孔剂,功能单体与模板分子的摩尔比为4:1时,MIPM对2,4-DCP的印迹因子为1.93,最大吸附容量为159.61 mg/g,吸附在150 min左右可达到平衡。将MIPM用作固相萃取(SPE)柱填料,对水样中的2,4-DCP进行富集试验,回收率为96.30%~108.66%。

关键词:分子印迹聚合物,2,4-二氯苯酚,微溶胶,吸附性能,固相萃取

中图分类号:TQ424

文献标识码:A

文章编号:1000-3770(2013)10-0035-005

2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)是一种常见的环境污染物,主要来源于大量生产与使用杀虫剂、除草剂、染料和防腐剂等^[1]。在炼油、造纸、塑料等工业废水和饮用水净化副产品中也常有存在^[2]。由于2,4-DCP具有较强的神经毒性、致癌性和器官感应性,对人体健康会产生直接或间接的危害^[3],已被列入我国地表水环境质量标准监测名单(GB 3838-2002)。目前对2,4-DCP的分离检测方法主要依赖气相色谱法^[4]和高效液相色谱法^[5-6]。由于当前使用的色谱柱填料选择性较差,导致检测前需要进行繁琐的样品前处理。因此,发展选择性好、吸附容量高的吸附材料对2,4-DCP的分离、富集和检测至关重要。分子印迹聚合物(MIP)具有独特的选择性和亲和力,作为固相萃取吸附剂,可以实现目标成分富集^[7-8],从而实现准确、快速和高效含量测定^[9]。本文以2,4-DCP为模板分子,甲基丙烯酰胺为功能单体合成了对2,4-DCP具有较高的吸附容量和良好特异选择性的印迹聚合物微溶胶(MIPM),将制备的MIPM作为固相萃取填料用于几份环境水样中2,4-DCP的加标回收试验,结果令人满意。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

甲基丙烯酰胺(MAM),2,4-二氯苯酚(2,4-DCP),2,6-二氯苯酚(2,6-DCP),2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP),五氯苯酚(PCP),偶氮二异丁腈(AIBN,使用前重结晶),三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TRIM),无水乙醇,冰乙酸,甲苯、乙腈等均作为分析纯。

JSM-6460型扫描电子显微镜,UV-2450型紫外可见分光光度计,ASAP2020型比表面积与孔径分布测定仪,DZ-3BC型真空干燥箱,SZF-06A型索氏提取器,XW-80A微型漩涡混合仪,SG8200APT型超声波清洗器,DF-101S型集热式恒温磁力搅拌器,JHS-2190型恒速数显控制器、恒速数显搅拌机,TGL-16C型台式离心机,固相萃取仪。

1.2 2,4-DCP印迹溶胶的制备

将0.5 mmol 2,4-DCP和2 mmol MAM溶于20 mL乙腈中,室温下振荡2 h后放置过夜,使模板分子与功能单体充分作用。加入5 mmol TRIM和20 mg AIBN,超声振荡20 min,通高纯N₂除氧15 min

收稿日期:2013-08-09

基金项目:贵州省科学技术基金(J20112078),贵州省特色重点学科建设基金(2012442),贵州师范学院课题(12ZD001)

作者简介:张进(1980-),男,博士,副教授,研究方向为环境污染物分离分析新技术与新方法,E-mail:jzhang@gznc.edu.cn

后密封。于 60 °C 恒温水浴中聚合反应 24 h, 离心分离, 得到印迹聚合物溶胶 (MIPM)。按同样方式制备不加模板分子的空白聚合物溶胶 (NIPM)。将 MIPM 置于索氏提取器中, 用乙酸含量为 15% 的甲醇溶液回流提取以除去模板分子, 直至洗脱液中用紫外分光光度计检测不出 2,4-DCP 为止。NIPM 经历与 MIPM 相同的洗脱过程, 提取后的 MIPM 和 NIPM 于 60 °C 下真空干燥 12 h 后备用。

1.3 吸附动力学试验

称取一系列等量的 MIPM 或 NIPM (每份 30 mg) 于离心管中, 分别加入相同浓度 (200 mg/L) 的 2,4-DCP 乙醇溶液 5 mL, 置于恒温振荡器中室温下震荡, 取下不同吸附时间的混合液, 以 10 000 r/min 离心分离 10 min, 用紫外分光光度计测定上清液中 2,4-DCP 的浓度。按照式 (1) 计算 MIPM 或 NIPM 对 2,4-DCP 的平衡吸附量 Q , 平行测定 3 次取平均值, 以 Q 对时间 t 作图。

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho)V}{m} \quad (1)$$

式中 Q 为平衡吸附量, ρ_0 为吸附前 2,4-DCP 的质量浓度, ρ 为吸附后 2,4-DCP 的质量浓度, V 为所取 2,4-DCP 溶液的体积, m 为所取 MIPM 或 NIPM 的质量。

1.4 静态平衡吸附实验

称取一系列等量 (每份 30 mg) MIPM 于离心管中, 分别加入 5 mL 不同浓度 2,4-DCP 乙醇溶液, 置于恒温振荡器中于室温下震荡 3 h, 以 10 000 r/min 离心分离 10 min。分别移取上层清液 0.50 mL 于 5 mL 比色管中, 定容, 采用紫外分光光度法测定上清液中对 2,4-DCP 的平衡浓度, 再按式 (1) 计算其吸附量。

1.5 选择性吸附试验

选用 2,4-DCP 的氯代酚类结构类似物 2,6-DCP、2,4,6-TCP、PCP 作为竞争结合底物考察 MIPM 对 2,4-DCP 的吸附选择性。分别取 30 mg MIPM 和

NIPM 于离心管中, 加入 10 mL 各含 1.0 mg 2,4-DCP 和竞争底物 (2,6-DCP、2,4,6-TCP、PCP) 溶液, 根据静态平衡吸附实验方法进行吸附量测试。用静态分配系数 K_d ($K_d = Q/C$, 其中 Q 表示平衡吸附量, C 表示底物在溶液中的平衡浓度)、选择系数 k ($k = K_{d(2,4-DCP)} / K_{d(X)}$, X 表示竞争底物) 以及相对选择系数 k' (k' 定义为 MIPM 的选择系数 k 与 NIPM 的选择系数 k 的比值) 来表征 MIPM 对 2,4-DCP 的吸附选择性^[10]。

2 结果与讨论

2.1 MIPM 的合成条件优化

模板分子和功能单体之间相互作用的强弱直接影响着分子印迹聚合物的选择性和亲和性。在功能单体和模板分子不能很好定向配位的印迹聚合物中, 功能基团是任意分布的, 由此形成的大量非选择性或弱选择性结合位点会使印迹聚合物的特定选择性降低^[11]。本试验中的模板分子 2,4-DCP 呈弱酸性, 因而选用 MAM 这种碱性功能单体。并研究了不同 2,4-DCP 和 MAM 的物质的量配比制备的 MIPM 对 2,4-DCP 的印迹效果, 结果如表 1 所示。从 MIPM1、MIPM2、MIPM4 和 MIPM5 的印迹因子数据可知, MIPM2 的印迹效果最佳。结合紫外光谱法对 2,4-DCP 和 MAM 间结合作用分析结果, 试验选用 1:4 的配比来制备 MIPM。

致孔剂对合成的印迹聚合物的形态和吸附性能有较大的影响。常用的致孔剂有氯仿、二氯甲烷、甲苯、乙腈等。本试验选择中等极性的乙腈和低极性的甲苯为致孔剂进行考察。从表 1 中 MIPM2 和 MIPM3 的印迹因子以及 SEM 所得的表面形貌得知, 以乙腈为致孔剂合成的 MIPM 的印迹效果、多孔性和分散性比甲苯更好。因此, 试验采用乙腈为致孔溶剂。

2.2 模板分子与功能单体结合作用分析

模板分子与功能单体所形成的复合物的稳定性是分子印迹聚合物印迹效果的决定性因素, 可采用紫外分光光度法、红外光谱法或核磁共振等来探讨

表 1 聚合物合成条件参数及印迹效果评价结果

Tabl.1 Composition of polymerization mixtures for polymers and results of imprinting effect

聚合物	2,4-DCP/mmol	MAA/mmol	TRIM/mmol	AIBN/mg	溶剂 /mL		α^1
					乙腈	甲苯	
MIPM ₁ (NIPM ₁)	0.5	4	5	20	20	-	1.36
MIPM ₂ (NIPM ₂)	0.5	2	5	20	20	-	1.93
MIPM ₃ (NIPM ₃)	0.5	2	5	20	-	20	1.58
MIPM ₄ (NIPM ₄)	0.5	1	5	20	20	-	1.33
MIPM ₅ (NIPM ₅)	0.5	0.5	5	20	-	20	1.18

注: $\alpha^1 = Q_{MIPM} / Q_{NIPM}$, 其中 Q_{MIPM} 和 Q_{NIPM} 分别为 MIPM 和 NIPM 对 2,4-DCP 的吸附容量, NIPM 的制备不加 2,4-DCP。

模板分子与功能单体之间的相互作用^[12]。本试验通过紫外光度法研究不同比例的2,4-DCP与MAM间结合能力的大小。从图1紫外光谱曲线可以看出,随着MAM浓度的增加,2,4-DCP的吸光度明显降低。且在288 nm左右的吸收波长发生了红移现象(曲线a~d分别为286.8、287.9、289.2、290.4 nm),表明在2,4-DCP和MAM之间产生了较强的结合作用。根据结构推测可能是通过分子间氢键作用,自组装排列形成了有序的三维空间结构,从而形成了比较稳定的2,4-DCP-MAM主客体复合物^[13]。虽然MAM的浓度增大可使2,4-DCP与MAM之间的作用更充分,但过量的MAM可能导致非组装的残基产生非选择性的结合位点增加,或引起自身的缔合,结果选择性接合位点反而降低。因此,试验选择2,4-DCP与MAM物质的量比为1:4来制备MIPM。

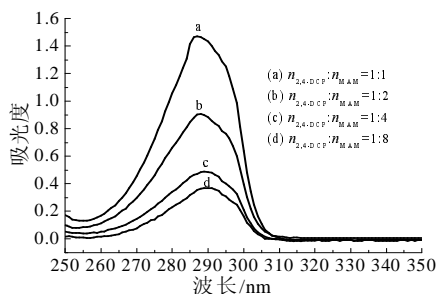


图1 2,4-DCP与MAM不同摩尔比复合物紫外吸收图

Fig.1 Effect of different MAM content on the ultraviolet spectrum of 2,4-DCP

2.3 MIPM的形态和比表面积

2,4-DCP印迹溶胶的SEM照片见图2。由图可见,2,4-DCP印迹溶胶形状规整,分散性好,没有团聚现象,外观呈蓬松状多孔球形结构,经软件计算估计其粒径在200~300 nm左右。

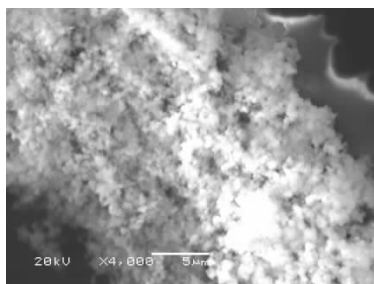


图2 2,4-DCP印迹溶胶的SEM图

Fig.2 SEM photograph of 2,4-DCP microgel

试验同时采用比表面积与孔径测定仪对MIPM进行比表面积和孔径测试,样品在150℃下经脱气处理后进行氮气吸附,并用BET分析法对聚合物的比表面积和孔结构进行分析。结果表明,MIPM的比表面积为348.62 m²/g,孔径分布比较集中,平均孔径

为154.391 Å。良好的分散性和较大的比表面积,使所制备的MIPM对2,4-DCP有较高的吸附容量。

2.4 MIPM的吸附性能

2.4.1 MIPM的吸附动力学

吸附动力学曲线反映了吸附量随吸附时间的变化关系,MIPM和NIPM的吸附动力学曲线如图3所示。可以看出,MIPM对2,4-DCP的吸附量在前80 min内增速较快,在100~120 min内吸附速率逐渐变缓,150 min左右基本达到饱和。在吸附开始阶段,位于MIPM表面较浅的孔穴有利于聚合物对2,4-DCP的快速吸附,因而吸附量增加较快。当表面的孔穴达到吸附饱和后,2,4-DCP向聚合物内部孔穴的传质受到一定的阻力,其吸附速率下降,吸附量增加较慢,150 min后内部结合点已基本结合完全,吸附也基本达到饱和。较短的吸附时间可能得益于制备的MIPM具有较小的尺寸和蓬松多孔的表面形态。

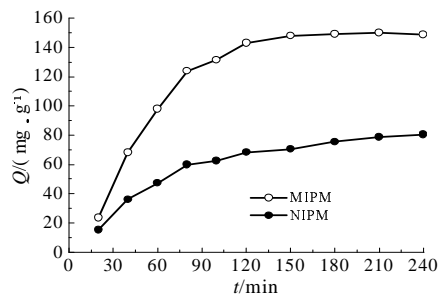


图3 MIPM和NIPM的吸附动力学曲线

Fig.3 Adsorption kinetics of 2,4-DCP onto MIPM and NIPM

2.4.2 MIPM的吸附等温线

MIPM对2,4-DCP的结合能力和吸附行为可通过等温吸附曲线给以解释,以平衡吸附试验测定了在室温下MIPM对2,4-DCP的吸附容量,结果如图4所示。MIPM和NIPM的吸附量均随着2,4-DCP浓度的增加而增大,接近Langmuir吸附模型^[14],MIPM的最大吸附量约为159.61 mg/g。当2,4-DCP的平衡浓度达到一定值时,平衡吸附容量几乎不再发生变化,即吸附达到饱和。

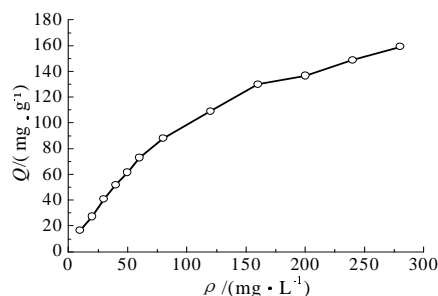


图4 MIPM的等温吸附曲线

Fig.4 Sorption isotherm of 2,4-DCP on MIPM

2.4.3 pH 对 MIPM 吸附性能的影响

测试液的 pH 对 MIPM 的识别性能有一定的影响, 试验分别测试了 MIPM 和 NIPM 在 pH=2.0~10.0 范围内对 100 mg/L 的 2,4-DCP 的吸附容量, 试验结果如图 5 所示。

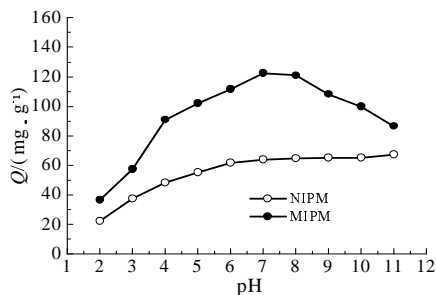


图 5 pH 对 MIPM 和 NIPM 吸附性能的影响

Fig.5 Effect of pH on the adsorption of 2,4-DCP onto MIPM and NIPM

由图 5 可以看出, 随着溶液 pH 增加, MIPM 的吸附容量逐渐增大, 在 pH=7.0 左右达到最大值, 随后逐渐降低, 而 NIPM 的吸附容量变化较小。原因可能是 2,4-DCP 在中性溶液中主要以中性分子形态存在 ($pK_a=7.98$)。酸性或碱性环境中, H^+ 和 OH^- 均会对 2,4-DCP 和 MAM 间的氢键作用产生影响^[14]。

2.5 MIPM 的特异性吸附

MIPM 和 NIPM 在几种氯代酚混合溶液 (2,4-DCP, 2,6-DCP, 2,4,6-TCP 和 PCP) 中的分配系数、选择系数和相对选择系数如表 2 所示。

表 2 MIPM 和 NIPM 对 2,4-DCP 结构类似物的选择性吸附
Tab.2 Selective adsorption of MIPM and NIPM towards 2,4-DCP and its structural analogues

底物	MIPM		NIPM		k'
	K_d	k	K_d	k	
2,4-DCP	170.48	-	56.22	-	-
2,6-DCP	119.73	1.42	52.55	1.07	1.33
2,4,6-TCP	58.10	2.93	50.76	1.11	2.65
PCP	54.37	3.14	49.87	1.13	2.78

从表 2 可以看出, 2,4-DCP 在 MIPM 中的分配系数明显高于 NIPM, 说明 MIPM 对 2,4-DCP 的亲力和选择性大于 NIPM。同时, MIPM 对 2,4,6-TCP 和 PCP 的选择性系数要高于 2,6-DCP, 这是由于 2,6-DCP 与模板分子 2,4-DCP 的分子结构和官能团更加接近, 显示了分子印迹技术中的“尺寸效应”, 能够选择性的吸附与模板分子相似的物质, 而对尺寸相差较大的 2,4,6-TCP 和 PCP 的吸附量却很小。此外, MIPM 对底物的选择性吸附能力要明显高于 NIPM, 可以推断, MIPM 对于模板分子的亲和作用来源于与 2,4-DCP 相匹配的结合位点, 并且由于结

合位点和 2,4-DCP 结构的互补性, 使聚合物具有立体专一的选择性, 从而有效地识别 2,4-DCP。

2.6 水样中 2,4-DCP 的去除应用

将实验室用过的商品 SPE 柱倒空里面的填料, 把柱管和烧结垫超声清洗干净并烘干。将烧结垫放在柱管底部, 取 80 mg MIPM 装入柱管中, 然后在聚合物上方再放置一个烧结垫。分别取 5.0 mL 贵阳市南明河水样、造纸厂工业废水和污水处理厂废水, 取样后立即用孔径 0.45 μm 硝酸纤维素膜过滤除去悬浮颗粒物, 用磷酸缓冲溶液调节 pH 至 7.0。固相萃取过程中每次上样、清洗及洗脱溶液的体积均为 5 mL, 萃取柱的流速由真空水泵控制, 萃取后的溶液通过紫外光谱法进行检测。结果见表 3。

表 3 水样中 2,4-DCP 的分析结果

Tab.3 Analytical results for the determination of 2,4-DCP in environmental water samples

水样	加入量 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出量 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R\%$	$RSD/\%$ ($n=3$)
南明河水	50.0	48.15	96.30	2.36
造纸厂工业废水	50.0	54.33	108.66	4.29
污水处理厂废水	50.0	52.42	104.84	6.03

从表 3 可以看出, 试验制备的 MIPM 对河水、工业废水和污水处理厂废水中的 2,4-DCP 加标回收试验回收率分别为 96.30%、108.66%、104.84%, 3 次平行试验的相对标准偏差 (RSD) 在 2.36%~6.03%, 说明制备的 MIPM 吸附材料具有较好的吸附性能和重复性。

3 结论

制备了一系列 2,4-DCP 印迹聚合物溶胶, 结果表明, 当以乙腈为致孔剂, 2,4-DCP 与 MAM 的比例为 1:4 时, 合成的 MIPM 对 2,4-DCP 具有最优的吸附性能。结合动力学分析显示 MIPM 在 150 min 左右可达到吸附平衡; 平衡结合试验表明 MIPM 对 2,4-DCP 的最大吸附容量约为 159.61 mg/g; 通过对几种 2,4-DCP 的氯代酚类结构类似物的竞争吸附试验结果得出, MIPM 对 2,4-DCP 具有良好的选择性吸附能力。将制备的 MIPM 作为固相萃取填料用于几份环境水样中 2,4-DCP 的加标回收试验, 结果令人满意。

参考文献:

- [1] Schwarz L, Holdsworth C I, McCluskey A, et al. Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer selective to 2,4,6-trichlorophenol [J]. Australian journal of chemistry, 2004, 57 (8): 759-764.

- [2] Hu T L. Sorption of reactive dyes by aeromonas biomass[J]. Water Science & Technology, 1992, 26(1-2): 357-366
- [3] Nistor C, Emnéus J. A capillary-based amperometric flow immunoassay for 2, 4, 6-trichlorophenol[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 375(1): 125-132.
- [4] Columé A, Cárdenas S, Gallego M, et al. Simplified method for the determination of chlorinated fungicides and insecticides in fruits by gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 882(1): 193-203.
- [5] Dickow L M, Gerken D F, Sams R A, et al. Simultaneous determination of 2,4-D and MCPA in canine plasma and urine by HPLC with fluorescence detection using 9-anthryldiazomethane (ADAM) [J]. Journal of Analytical Toxicology, 2001, 25(1): 35-39.
- [6] Zheng Cao, Zhao Jing, Bao Peng, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and 2,4-dichlorophenol in water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(25): 3830-3836.
- [7] Yang C C, Liang C H. The influence of medium-high temperature on the transport properties of concrete by using accelerated chloride migration test[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(2): 670-675.
- [8] 陈金红, 方战强, 许振成. 分子印迹及结合技术去除水中污染物的研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(3): 1-4.
- [9] 张挪威, 丁明星, 刘国艳, 等. 基于分子印迹膜的检测牛奶中琥珀酸氯霉素残留传感方法的研究[J]. 分析化学, 2008, 36(10): 1380-1384.
- [10] Pan Jianming, Yao Hang, Guan Wei, et al. Selective adsorption of 2, 6-dichlorophenol by surface imprinted polymers using polyaniline/silica gel composites as functional support: Equilibrium, kinetics, thermodynamics modeling [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2): 847-855
- [11] 卢春阳, 何海成, 马向霞, 等. 除草剂青莠定分子印迹聚合物的合成及结合性能研究[J]. 化学学报, 2004, 62(8): 799-803.
- [12] Lübke C, Lübke M, Whitcombe M J, et al. Imprinted polymers prepared with stoichiometric template-monomer complexes: efficient binding of ampicillin from aqueous solutions [J]. Macromolecules, 2000, 33(14): 5098-5105.
- [13] Feng Qinzong, Zhao Lixia, Yan Wei, et al. Molecularly imprinted solid-phase extraction and flow-injection chemiluminescence for trace analysis of 2,4-dichlorophenol in water samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 391(3): 1073-1079.
- [14] Li Ying, Li Xin, Li Yuqi, et al. Selective removal of 2,4-dichlorophenol from contaminated water using non-covalent imprinted microspheres[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(6): 1879-1885.

PREPARATION OF MOLECULARLY IMPRINTED MICROGEL AND ITS ADSORPTION PROPERTIES OF 2,4-DICHLOROPHENOL IN WATER SAMPLES

Zhang Jin^{1,2}, Li Xiaoping², Wang Chaoying², Luo Rongqin¹, Li Shijie¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 550002;

2. School of Chemistry and Life Science, Guizhou Normal College, 550018: Guiyang, China)

Abstract: A series of molecularly imprinted polymers microgel (MIPM) for 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) were synthesized with 2,4-DCP as template molecule, methacrylamide (MAM) as functional monomer and trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) as crosslinking agent. The intermolecular interaction between MAM and 2,4-DCP was confirmed by ultraviolet spectroscopy (UV) and the surface morphology of MIPM was characterized by scanning electron microscope (SEM). And its adsorption property was evaluated by batch adsorption experiments. The obtained results indicated that the imprinted factor, the maximum adsorbing capacity and adsorption equilibrium time of MIPM towards 2,4-DCP was about 1.93, 159.61 mg/g and 150 min, respectively, when toluene was used as the porogenic solvent and the molar ratio of the functional monomer to the template was 4:1. In addition, the MIPM was successfully used as a stationary phase for solid-phase extraction (SPE) to enrich 2,4-DCP from several environmental water samples and the recoveries were in the range of 96.30%~108.66%.

Keywords: molecularly imprinted polymer; 2,4-dichlorophenol; microgel; binding performance; solid phase extraction

《膜科学与技术》2014年征订启事

《膜科学与技术》创刊于1981年,主要介绍分离膜和膜技术及水处理技术的基础理论研究,报道国内外膜科学和水处理领域的最新研究成果及在石油、化工、冶金、医药、食品、环保及生物制品提纯等领域的应用成果及产业化情况;反映该学科的发展动态和趋势及最新信息。该刊现为中国期刊方阵期刊、全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、RCCSE中国核心学术期刊、中国科技期刊精品数据库来源期刊、中国科学引文数据库核心库核心期刊等。所刊出的论文均被国内外重要数据库收录和检索。连续8年影响因子在中国科技论文统计源化工类期刊中排序一直名列前茅。分别于2002年和2006年荣获“第五、六届全国石油和化工行业优秀期刊一等奖”。2005年和2008年两次荣获甘肃省优秀期刊奖。2009年荣获第三届中国北方优秀期刊奖,2011年荣获全国石油和化工行业优秀期刊一等奖。

本刊在膜分离与水处理行业影响力大,欢迎投稿和订阅。同时,该刊又是企业宣传产品和扩大影响的最佳选择,欢迎来函来电洽谈广告业务。本刊国内定价20元/本,全年120元,邮发代号54-40,可通过全国各地邮局订阅,或登录《膜科学与技术》网站进行订阅。

地址:北京市朝阳区北三环东路19号蓝星大厦610室(100029)

电话:010-80492417/80485372;传真:010-80485372;E-mail:mkxyjs@163.com mkxx@bluestar.chemchina.com

网址: <http://www.mkxyjs.com>