

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019年1月24日 (24.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/015448 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 21/78 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/092965
- (22) 国际申请日: 2018年6月27日 (27.06.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710601256.1 2017年7月21日 (21.07.2017) CN
- (71) 申请人: 深圳大学(SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。
- (72) 发明人: 刘长坤(LIU, Changkun); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。 王琳(WANG, Lin); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙)(JOHNSON INTELLECTUAL PROPERTY

AGENCY (SHENZHEN)); 中国广东省深圳市南山区麒麟路1号南山知识服务大楼308-309号, Guangdong 518052 (CN)。

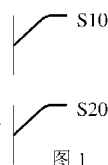
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: DETECTION MEMBRANE FOR DETECTING CADMIUM IONS IN BODY OF WATER, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于检测水体镉离子的识别膜及其制备方法、应用

将聚砜膜放入甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐单体溶液中, 紫外照射20-60min后, 得到接有甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜

↓
将所述接有甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜放入卟啉溶液中, 反应15-24h后, 制得用于检测水体镉离子的识别膜



S10 Place a polysulfone membrane into a solution of potassium 3-sulfopropyl methacrylate monomer, and irradiate with ultraviolet rays for 20-60 minutes, to obtain a polysulfone membrane grafted with the potassium 3-sulfopropyl methacrylate monomer

S20 Place the polysulfone membrane grafted with the potassium 3-sulfopropyl methacrylate monomer into a porphyrin solution and react for 15-24 hours, to give a detection membrane for detecting cadmium ions in a body of water

(57) Abstract: A method for preparing a detection membrane for detecting cadmium ions in a body of water. The preparation method comprises: placing a polysulfone membrane into a solution of potassium 3-sulfopropyl methacrylate monomer, and irradiating the same with ultraviolet rays for 20-60 minutes, to obtain a polysulfone membrane grafted with the potassium 3-sulfopropyl methacrylate monomer; and placing the polysulfone membrane grafted with the potassium 3-sulfopropyl methacrylate monomer into a porphyrin solution and reacting for 15-24 hours, to give a detection membrane for detecting cadmium ions in a body of water. Further disclosed are a detection membrane prepared using the above method, and an application of the detection membrane for detecting cadmium ions in a body of water, enabling quick and accurate detection of trace amounts of cadmium ions in bodies of water to be tested.

(57) 摘要: 一种用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法, 其中, 所述制备方法包括: 将聚砜膜放入甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐单体溶液中, 紫外照射20-60min后, 得到接有甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜; 将所述接有甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜放入卟啉溶液中, 反应15-24h后, 制得用于检测水体镉离子的识别膜。一种采用上述方法制备得到的识别膜。一种所述用于检测水体镉离子识别膜的应用, 能够快速、准确地检测到待测水体中的微量镉离子。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种用于检测水体镉离子的识别膜及其制备方法、应用

技术领域

本发明涉及重金属检测领域，尤其涉及一种用于检测水体镉离子的识别膜及其制备方法、应用。

背景技术

近年来，随着科学技术的快速发展，镉的使用变得越来越广泛，镉的需求和产量也在逐年增长，相应地镉进入到环境含量也逐渐增多。镉主要来源于工业废水，例如电镀废水排放、镍镉电池制造业、化肥和农药的生产、颜料、染料和纺织行业、冶炼和合金制造、钢铁、水泥的生产、污水污泥、矿山开采和矿石提炼等。镉作为重金属之一，在人体内蓄积将导致肾、骨、肝、中枢、肺等重要器官受到损害。而且镉对水体的污染可在很短的时间内迅速扩散和蔓延，为了控制事态的恶化以及制定相应的处理对策，及时的发现和识别水体中的镉离子是非常必要的。

传统识别水体镉元素的检测方法有仪器分析法、酶分析法、免疫分析法、生物化学传感器等，其中，仪器分析方法大多需要昂贵的大型仪器，并且存在样品保存条件严格、分析方法成本高、分析时间长、操作专业性强等缺点；酶法选择性较差，对单一重金属离子的检测存在一定的困难；免疫分析法对金属离子单克隆抗体的制备非常困难，而较容易制备的多克隆抗体又难以满足对金属离子的特异性要求；传统的生物化学传感器制作工艺困难，成本相对较高。

因此，现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种用于检测水体镉离子的识别膜及其制备方法、应用，旨在解决现有技术检测水体中的镉离子时存在操作复杂、检测灵敏度低、周期长以及成本高的问题。

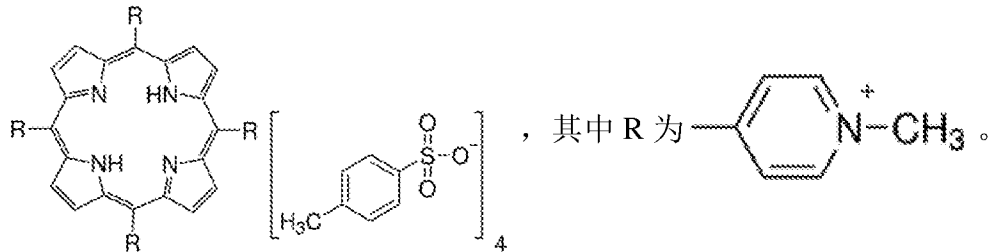
本发明的技术方案如下：

一种用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其特征在于，包括步骤：

A、将聚砜膜放入甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液中，紫外照射 20-60min 后，得到接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜；

B、将所述接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜放入卟啉溶液中，反应 15-24h 后，制得用于检测水体镉离子的识别膜。

较佳地，所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其中，所述卟啉为 5,10,15,20-四(1-甲基-4-吡啶基)卟啉四(对甲苯磺酸盐)，其化学式为



所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其中，所述步骤 A 之前还包括：

A0、预先将聚砜膜放入甲醇溶液中浸泡 1-3h，取出所述聚砜膜再放入二苯甲酮溶液中浸泡 1-3h，得到表面活化后的聚砜膜。

所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其中，所述步骤 A 之后还包括：

A1、用去离子水对接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜冲洗 1-10min。

所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其中，所述步骤 A 中聚砜膜的质量与甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液的体积比为 0.1-0.5g：100-200ml。

所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其中，所述步骤 A 中的甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液的浓度为 0.15g/mL。

所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其中，所述步骤 B 中的卟啉溶液浓度为 35mg/L。

一种用于检测水体镉离子的识别膜，其中，采用如上任意一项制备方法制备而得。

所述的用于检测水体镉离子的识别膜的应用，其中，包括步骤：

将识别膜加入到待测水体中，室温下搅拌 5-20min；

取出所述识别膜并自动晾干，若识别膜发生颜色变化，判定待测水体中存在镉离子。

所述的用于检测水体镉离子的识别膜的应用，其中，所述搅拌转速为

200-400r/min。

有益效果：本发明提供一种用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，首先通过紫外辐照的方式将亲水性的甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐引入到聚砜膜材料上，反应时间大幅减少，实验一步完成，然后再将带正电荷的卟啉基团接枝到经改性后的带负电荷的聚砜膜表面，制得用于检测水体镉离子的识别膜，整个制备过程简单易实现，实验时间大大缩短，并且通过本发明制备的识别膜能够快速、准确地检测到待测水体中的微量镉离子。

附图说明

图 1 为本发明一种用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法较佳实施例的流程图。

具体实施方式

本发明提供一种用于检测水体镉离子的识别膜及其制备方法、应用，为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

请参阅图 1，图 1 为本发明一种用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法较佳实施例流程图，如图所示，其中，包括步骤：

S10、将聚砜膜放入甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液中，紫外照射 20-60min 后，得到接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜；

S20、将所述接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜放入卟啉溶液中，反应 15-24h 后，制得用于检测水体镉离子的识别膜。

具体来说，现如今重金属的快速识别技术得到了一定发展，其主要原理是通过材料表面的配位体与重金属离子以配位键形式形成络合物，通过在宏观上显示的颜色变化来表示某种重金属的存在。

本发明优选聚砜作为识别膜的基质材料，将高灵敏识别镉并发生变色的 TMPyP（5,10,15,20-四(1-甲基-4-吡啶基)卟啉四(对甲苯磺酸盐)）以“聚合物刷”的形式固定聚砜膜上，制备出能够快速检测水体镉离子的识别膜。

现有技术通常是通过 SI-ATRP 的方法进行材料的表面接枝改性，其实验周期长，操作步骤多，反应繁琐，而本发明将利用紫外辐照方法将带有亲水性磺酸基团的聚合物刷（甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体）引入到聚砜（PSF）膜材料上，然

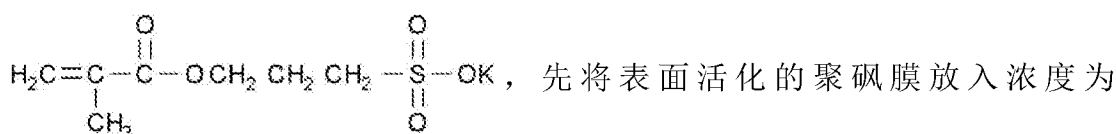
后利用正负电子相吸，将带正电荷的卟啉基团接到改性后带负电荷的聚砜膜上，其反应时间大幅减少，实验步骤简单。

进一步，将本发明制备的识别膜用于检测水体中的镉离子，通过颜色变化便可实现其对水体中微量镉离子的识别功能，使其能够快速、高灵敏地检测出水体中的微量镉离子，以便及时采取应急措施。

具体地，由于聚砜材料具有刚性和韧性好，耐温、耐热氧化，抗蠕变性能优良，耐无机酸、碱、盐溶液的腐蚀，无毒，绝缘性和自熄性好，容易成型加工等多种优点，因此，本发明优选聚砜作为改性膜的基质材料。

进一步，在所述步骤 S10 之前还包括：预先将聚砜膜放入甲醇溶液中浸泡 1-3h，取出所述聚砜膜再放入二苯甲酮溶液中浸泡 1-3h，得到表面活化后的聚砜膜。具体来说，先将 0.1-0.5g 的聚砜膜放入到甲醇溶液中浸泡 2h，使聚砜膜表面杂质被清除干净；然后将所述聚砜膜从甲醇溶液中取出并放入 0.1-0.2 mol/L 二苯甲酮（BP）的甲醇溶液中浸泡两小时，所述二苯甲酮作为光引发剂，可使聚砜膜表面活化。

进一步，在所述步骤 S10 中，将聚砜膜放入甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液中，紫外照射 20-60min 后，得到接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜。具体来说，所述甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐的化学式为

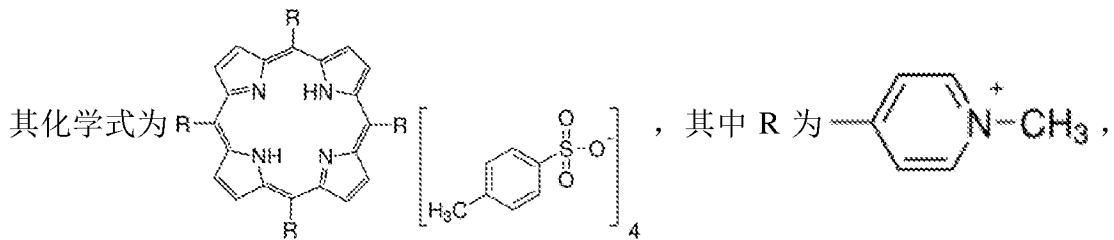


0.15g/mL 的甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液中，然后放入紫外灯箱中紫外光照 30min，得到接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜；较佳地，所述甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液中的溶剂是按照水和甲醇的体积比为 1:4 的比例配制而成。优选地，可在所述紫外灯箱中放置一片石英玻璃片，以减小甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶剂挥发导致所述单体浓度发生变化，从而减小实验误差。更优选地，所述聚砜膜的质量与甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液的体积比为 0.1-0.5g: 100-200ml。

本发明利用紫外辐照方法将带有亲水性磺酸基团的聚合物刷（甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐）引入到聚砜（PSF）膜材料上，操作简单，反应时间大幅减少，实验一步完成。

进一步, 所述步骤 S10 之后还包括: 用去离子水对接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜冲洗 1-10min, 优选冲洗 5min, 使聚砜膜上的残留单体去除干净。

更进一步, 在所述步骤 S20 中, 将所述接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜放入卟啉溶液中, 反应 15-24h 后, 制得用于检测水体镉离子的识别膜。具体来说, 所述卟啉为 5,10,15,20-四(1-甲基-4-吡啶基)卟啉四(对甲苯磺酸盐),



所述 5,10,15,20-四(1-甲基-4-吡啶基)卟啉四(对甲苯磺酸盐)能够高灵敏度地与水体中的镉离子结合并发生显色反应, 从而使识别膜发生颜色变化。优选地, 将洗净后的聚砜膜放入 100ml 浓度 35mg/L 卟啉溶液中进行反应 20 小时, 便可制得用于检测水体镉离子的高灵敏度识别膜。

进一步, 本发明还提供一种用于检测水体镉离子的识别膜, 其中, 采用如上任意一项制备方法制备而得。

更进一步, 本发明还提供一种用于检测水体镉离子的识别膜的应用, 其中, 包括步骤:

将识别膜加入到待测水体中, 室温下搅拌 5-20min;

取出所述识别膜并自动晾干, 若识别膜发生颜色变化, 判定待测水体中存在镉离子。

具体地, 将待测水体的 pH 调节至 3-7, 将 50mg 的识别膜和磁力搅拌子放入干净的烧杯中, 同时迅速倒入 50mL 的待测水体溶液, 在室温下, 以 200-400r/min 转速的磁力搅拌机上进行反应, 反应 2-120min, 将膜放置在滤纸上自动晾干, 通过观察识别膜是否发生颜色, 来判定待测水体中是否存在镉离子; 若识别膜发生颜色变化, 说明待测水体中存在镉离子; 若识别膜没有发生颜色变化, 则说明待测水体中不存在镉离子。

综上所述, 本发明提供了一种用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法, 首先通过紫外辐照的方式将亲水性的甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐引入到聚砜膜材

料上，反应时间大幅减少，实验一步完成，然后再将带正电荷的卟啉基团接枝到经改性后的带负电荷的聚砜膜表面，制得用于检测水体镉离子的识别膜，整个制备过程简单易实现，实验时间大大缩短，并且通过本发明制备的识别膜能够快速、准确地检测到待测水体中的微量镉离子。

应当理解的是，本发明的应用不限于上述的举例，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

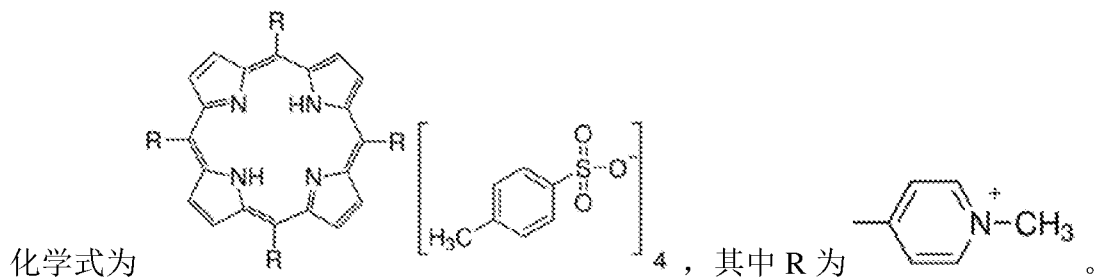
权利要求书

1. 一种用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其特征在于，包括步骤：

A、将聚砜膜放入甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液中，紫外照射 20-60min 后，得到接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜；

B、将所述接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜放入卟啉溶液中，反应 15-24h 后，制得用于检测水体镉离子的识别膜。

2. 根据权利要求 1 所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其特征在于，所述卟啉为 5,10,15,20-四(1-甲基-4-吡啶基)卟啉四(对甲苯磺酸盐)，其



3. 根据权利要求 1 所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其特征在于，所述步骤 A 之前还包括：

A0、预先将聚砜膜放入甲醇溶液中浸泡 1-3h，取出所述聚砜膜再放入二苯甲酮溶液中浸泡 1-3h，得到表面活化后的聚砜膜。

4. 根据权利要求 1 所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其特征在于，所述步骤 A 之后还包括：

A1、用去离子水对接有甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体的聚砜膜冲洗 1-10min。

5. 根据权利要求 1 所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其特征在于，所述步骤 A 中聚砜膜的质量与甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液的体积比为 0.1-0.5g：100-200ml。

6. 根据权利要求 1 所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其特征在于，所述步骤 A 中的甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐单体溶液的浓度为 0.15g/mL。

7. 根据权利要求 1 所述的用于检测水体镉离子的识别膜的制备方法，其特征在于，所述步骤 B 中的卟啉溶液浓度为 35mg/L。

8. 一种用于检测水体镉离子的识别膜，其特征在于，采用权利要求 1-7 任意一项制备方法制备而得。

9. 一种如权利要求 8 所述的用于检测水体镉离子的识别膜的应用，其特征

在于，包括步骤：

将识别膜加入到待测水体中，室温下搅拌 5-20min；

取出所述识别膜并自动晾干，若识别膜发生颜色变化，判定待测水体中存在镉离子。

10. 根据权利要求 9 所述的用于检测水体镉离子的识别膜的应用，其特征在于，所述搅拌转速为 200-400r/min。

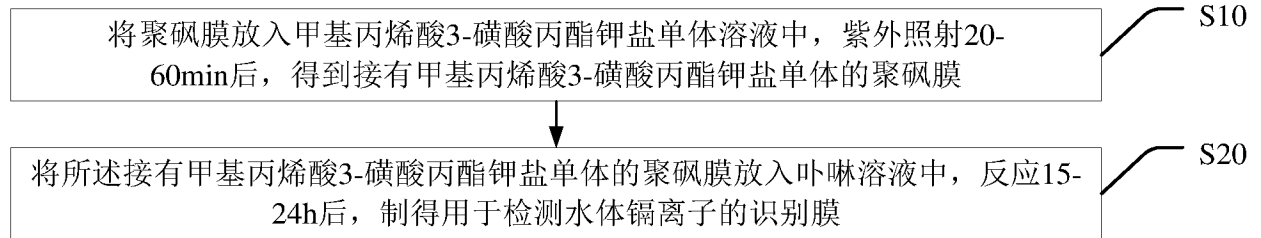


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/092965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G01N 21/78(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
G01N21/78		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS, CNTXT: 镉, 重金属, 卟啉, 膜, VEN: cadmium, Porphyrin , membrane?, film		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104345043 A (TIANJIN POLYTECHNIC UNIVERSITY) 11 February 2015 (2015-02-11) paragraphs 13-17 and 27	1, 8-10
Y	CN 104345043 A (TIANJIN POLYTECHNIC UNIVERSITY) 11 February 2015 (2015-02-11) paragraphs 13-17 and 27	2-7
Y	梁晓燕 (LIANG, Xiaoyan). "多功能棉纤维的制备及其对水体中铜_镉离子的吸附和检测的应用研究 (Non-official translation: Preparation of Multifunctional Cotton Fiber and Its Application Research in Adsorption and Detection of Copper and Cadmium Ions in Water)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑 (SCIENCE-ENGINEERING (A), CHINA MASTER'S THESES FULL-TEXT DATABASE), No. no. 07, 15 July 2017 (2017-07-15), ISSN: 1674-0246, pages 30-34	2-7
PX	CN 107290339 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 24 October 2017 (2017-10-24) claims 1-10	1-10
A	CN 101787130 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 28 July 2010 (2010-07-28) entire document	1-10
A	CA 2870065 A1 (UNIV HEALTH NETWORK) 31 October 2013 (2013-10-31) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 September 2018		26 September 2018
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2018/092965

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104345043	A	11 February 2015	None			
CN	107290339	A	24 October 2017	None			
CN	101787130	A	28 July 2010	CN	101787130	B	25 April 2012
CA	2870065	A1	31 October 2013	EP	2841112	A1	04 March 2015
				US	2015104815	A1	16 April 2015
				WO	2013159185	A1	31 October 2013
DE	19935180	A1	15 February 2001	US	6455320	B1	24 September 2002
				DE	19935180	C2	02 August 2001

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/092965

<p>A. 主题的分类</p> <p>G01N 21/78 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>G01N21/78</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT: 镉, 重金属, 卟啉, 膜, VEN: cadmium, Porphyrin, membrane?, film</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104345043 A (天津工业大学) 2015年 2月 11日 (2015 - 02 - 11) 第13-17段, 第27段</td> <td>1, 8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104345043 A (天津工业大学) 2015年 2月 11日 (2015 - 02 - 11) 第13-17段, 第27段</td> <td>2-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>梁晓燕. "多功能棉纤维的制备及其对水体中铜_镉离子的吸附和检测的应用研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑, 第07期, 2017年 7月 15日 (2017 - 07 - 15), ISSN: 1674-0246, 第30-34页</td> <td>2-7</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 107290339 A (深圳大学) 2017年 10月 24日 (2017 - 10 - 24) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101787130 A (浙江大学) 2010年 7月 28日 (2010 - 07 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CA 2870065 A1 (UNIV HEALTH NETWORK) 2013年 10月 31日 (2013 - 10 - 31) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE 19935180 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 2001年 2月 15日 (2001 - 02 - 15) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104345043 A (天津工业大学) 2015年 2月 11日 (2015 - 02 - 11) 第13-17段, 第27段	1, 8-10	Y	CN 104345043 A (天津工业大学) 2015年 2月 11日 (2015 - 02 - 11) 第13-17段, 第27段	2-7	Y	梁晓燕. "多功能棉纤维的制备及其对水体中铜_镉离子的吸附和检测的应用研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑, 第07期, 2017年 7月 15日 (2017 - 07 - 15), ISSN: 1674-0246, 第30-34页	2-7	PX	CN 107290339 A (深圳大学) 2017年 10月 24日 (2017 - 10 - 24) 权利要求1-10	1-10	A	CN 101787130 A (浙江大学) 2010年 7月 28日 (2010 - 07 - 28) 全文	1-10	A	CA 2870065 A1 (UNIV HEALTH NETWORK) 2013年 10月 31日 (2013 - 10 - 31) 全文	1-10	A	DE 19935180 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 2001年 2月 15日 (2001 - 02 - 15) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 104345043 A (天津工业大学) 2015年 2月 11日 (2015 - 02 - 11) 第13-17段, 第27段	1, 8-10																								
Y	CN 104345043 A (天津工业大学) 2015年 2月 11日 (2015 - 02 - 11) 第13-17段, 第27段	2-7																								
Y	梁晓燕. "多功能棉纤维的制备及其对水体中铜_镉离子的吸附和检测的应用研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑, 第07期, 2017年 7月 15日 (2017 - 07 - 15), ISSN: 1674-0246, 第30-34页	2-7																								
PX	CN 107290339 A (深圳大学) 2017年 10月 24日 (2017 - 10 - 24) 权利要求1-10	1-10																								
A	CN 101787130 A (浙江大学) 2010年 7月 28日 (2010 - 07 - 28) 全文	1-10																								
A	CA 2870065 A1 (UNIV HEALTH NETWORK) 2013年 10月 31日 (2013 - 10 - 31) 全文	1-10																								
A	DE 19935180 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 2001年 2月 15日 (2001 - 02 - 15) 全文	1-10																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>																										
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																									
2018年 9月 18日	2018年 9月 26日																									
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																									
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	支辛辛																									
传真号 (86-10) 62019451	电话号码 86- (010) -62085684																									

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/092965

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104345043	A	2015年 2月 11日	无			
CN	107290339	A	2017年 10月 24日	无			
CN	101787130	A	2010年 7月 28日	CN	101787130	B	2012年 4月 25日
CA	2870065	A1	2013年 10月 31日	EP	2841112	A1	2015年 3月 4日
				US	2015104815	A1	2015年 4月 16日
				WO	2013159185	A1	2013年 10月 31日
DE	19935180	A1	2001年 2月 15日	US	6455320	B1	2002年 9月 24日
				DE	19935180	C2	2001年 8月 2日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)