

# 莠去津分子印迹聚合物的合成及其在低检出限离子选择性电极中的应用研究

高奇<sup>1,2</sup>, 梁荣宁<sup>1</sup>, 秦伟<sup>1</sup>

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所 中国科学院及山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**以莠去津为模板分子,采用沉淀聚合法制备了莠去津分子印迹聚合物,并将其作为离子载体制备了低检出限莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极。优化的电极膜组分(质量分数)为:PVC 30.1%、*o*-NPOE 60.8%、NaTFPB 1.5%、MIP 7.6%,筛选适宜的内充液为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液,制得的电极在  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度范围内对莠去津离子呈能斯特响应,响应斜率为  $53.9 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$ ,检出限为  $1.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该电极具有良好的选择性和稳定性,已成功应用于自来水中莠去津的测定。

**关键词:**分子印迹聚合物;离子选择性电极;低检出限;莠去津;自来水

中图分类号:O 631 TP 212.9

文献标识码:A

文章编号:1672-5425(2014)06-0045-05

均三嗪类除草剂莠去津又名阿特拉津,是目前产量最大的除草剂<sup>[1]</sup>。但莠去津具有类雌激素作用,可造成人类或动物染色体变异、生育率下降及后代发育畸形等严重后果<sup>[2-3]</sup>。随着我国工农业生产的发展,环境样品中经常有高浓度的莠去津被检出<sup>[4]</sup>,因此开发环境样品中莠去津的检测方法具有重要的现实意义。

莠去津的测定方法主要有气相色谱法(GC)<sup>[5]</sup>、高效液相色谱法(HPLC)<sup>[6]</sup>和免疫分析法(IA)<sup>[7-8]</sup>等。近年来,化学传感器因操作简单、携带方便、检测快速,受到了广泛关注。离子选择性电极(ISE)是一类重要的化学传感器,具有灵敏度高、选择性好、操作简单、成本低廉等诸多优点,已在环境监测、工业分析、临床化验等领域得到广泛应用<sup>[9-11]</sup>。1997年, Pretsch 等首次构建了低检出限聚合物膜离子选择性电极,将离子选择性电极的检出限较传统电极降低了6个数量级,达到  $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,掀起了低检出限离子选择性电极研究的新热潮<sup>[12]</sup>。

分子印迹聚合物(MIP)是以特定目标分子为模板,基于主客体相互作用而合成的对模板分子具有特异性识别能力的新型功能材料,具有选择性高、稳定性好、环境适应性强等特点<sup>[13-14]</sup>,是离子选择性电极用于

复杂基体检测的理想离子载体。分子印迹电位法检测莠去津已有报道,检出限大多在  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  数量级左右<sup>[15]</sup>。作者利用分子印迹聚合物模板残余的特点<sup>[16]</sup>,构建了低检出限莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极,实现了对莠去津的高灵敏电位检测。

## 1 实验

### 1.1 原药、试剂与仪器

莠去津原药,山东滨农科技有限公司。

$\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)、乙二醇双甲基丙烯酸酯(EGDMA)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN), Aldrich; 高分子量聚氯乙烯(PVC)、邻硝基苯辛醚(*o*-NPOE)、癸二酸二正辛酯(DOS)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)、四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸钠(NaTFPB), Sigma-Aldrich 公司; 氯仿、甲醇、四氢呋喃(THF), 上海国药试剂有限公司; 实验用水为二次去离子水( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ), Pall Cascada。MAA、EGDMA 以及 THF 使用前真空蒸馏,其余试剂(均为分析纯)直接使用。

$0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的莠去津( $\text{p}K_{\text{a}} = 1.7$ )溶液用  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液配制,以保证溶液中莠去津以阳离子形式存在;其余浓度莠去津溶液均用  $0.01$

基金项目:中国科学院人才专项项目(2060299)

收稿日期:2014-02-27

作者简介:高奇(1989-),女,山东菏泽人,硕士研究生,研究方向:环境监测, E-mail: qgao@yic.ac.cn; 通讯作者:梁荣宁,博士,助理研究员, E-mail: rnliong@yic.ac.cn。

mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液逐级稀释得到。

PXSJ-216 型离子计,雷磁,上海精科;S-4800 型冷场发射扫描电镜,日本日立公司;DU-800 型紫外可见分光光度计,美国 Beckman 公司;A20-315 型恒湿干燥箱,昆山高强工业设备有限公司。

## 1.2 莠去津分子印迹聚合物的合成

首先量取 2.17 mmol 莠去津和 8.68 mmol MAA 溶于 30 mL 乙腈中,避光放置 1 h;然后加入 56.6 mmol EGDMA 和 130 mg AIBN,通氮气 10 min 以除去反应溶液中的氧气;最后将反应容器在氮气氛围下密封,先在 45 °C 油浴反应 0.5 h,再在 70 °C 油浴反应 24 h。将所得到的白色固体颗粒分别用甲醇-乙酸(8:2, 体积比)和甲醇洗 3 次,即得莠去津分子印迹聚合物。

莠去津非分子印迹聚合物(NIP)的制备:除不加莠去津模板分子外,其余过程均相同。

## 1.3 低检出限莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极的制备

离子选择性电极膜由离子载体(MIP 或 NIP)、亲酯性阳离子交换剂(NaTFPB)、增塑剂(*o*-NPOE)和膜基体(PVC)制成。取 5.4 mg NaTFPB、27.36 mg MIP 或 NIP、218.16 mg *o*-NPOE 和 109.08 mg PVC,溶于 3.5 mL THF 中,搅拌 4 h。将澄清溶液倒入直径为 3.6 cm 的玻璃圆环中,室温恒湿(18%)放置 12 h,得到莠去津分子印迹聚合物敏感膜。将所得敏感膜用打孔器切割成直径为 9 mm 的圆形切片,并用 THF 粘到 PVC 管顶端。电极内充液和活化液均为 0.01 mol · L<sup>-1</sup> NaCl 溶液,使用前活化 36 h。

## 1.4 电位检测

以离子选择性电极为指示电极、双液接饱和甘汞电极为参比电极(0.1 mol · L<sup>-1</sup> LiOAc 溶液为盐桥电解质),利用离子计记录所测电极电位。电位测定的原电池结构如下: HgCl<sub>2</sub>, Hg | KCl 饱和溶液 | 0.1 mol · L<sup>-1</sup> LiOAc 溶液 | 样品溶液 | 聚合物膜 | 内充液 | Ag, AgCl (3 mol · L<sup>-1</sup> KCl)。

利用 Debye-Hückel 和 Henderson 公式对离子活度和液接电位进行校正。

## 1.5 残余莠去津含量测定

### 1.5.1 洗脱后分子印迹聚合物中残余莠去津含量的测定

取 100 mg 洗脱后的莠去津分子印迹聚合物,加入 10 mL 甲醇中振荡 24 h,60 °C 氮吹浓缩至 1 mL,采用 HPLC 法检测洗脱后的分子印迹聚合物中残余莠去津含量。

### 1.5.2 电极内充液中莠去津含量的测定

取已活化好的电极内充液 10 mL,用 10 mL 二氯甲烷分 2 次萃取,合并萃取液。氮吹浓缩至干,用 0.2 mL 甲醇复溶,采用 HPLC 法分析莠去津含量(色谱条件参考国标 HJ 587-2010)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 莠去津分子印迹聚合物合成机理与表征

莠去津分子印迹聚合物的合成采用沉淀聚合,其合成步骤如图 1 所示。

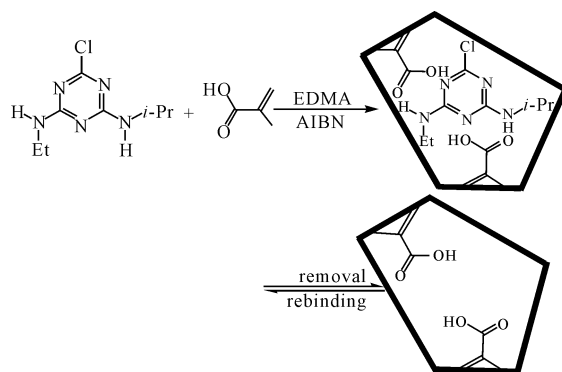


图 1 莠去津分子印迹聚合物合成示意图

Fig. 1 Synthetic diagram of atrazine MIP

莠去津与 MAA 通过非共价作用形成配合物,该配合物在交联剂和引发剂的存在下通过热引发自由基聚合反应形成高交联的刚性聚合物。聚合完成后,利用洗脱剂将目标分子从聚合物体系中洗脱出来,从而形成与模板分子大小和形状相匹配的立体空穴。这些空穴包含有精确排列的、与模板分子官能团互补的功能基团,即形成了对原模板具有特定识别能力的分子印迹聚合物。

采用扫描电子显微镜对所合成的莠去津分子印迹聚合物(MIP)和非分子印迹聚合物(NIP)颗粒的表观形貌进行表征,结果见图 2。

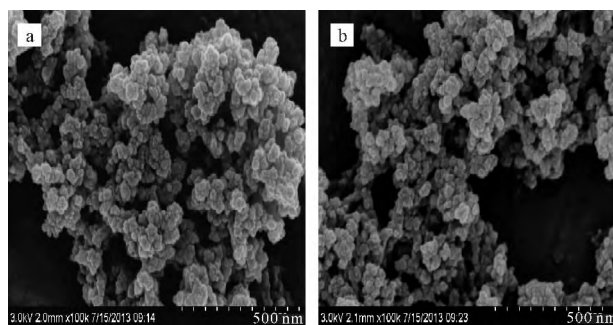


图 2 莠去津分子印迹聚合物(a)和非分子印迹聚合物(b)的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM Images of atrazine MIP(a) and atrazine NIP(b)

由图2可知,莠去津分子印迹聚合物颗粒结构粗糙、比表面积大,有利于分子识别的进行;莠去津非分子印迹聚合物颗粒表观形貌与莠去津分子印迹聚合物颗粒相似。

采用红外光谱法对模板洗脱前后的莠去津分子印迹聚合物、莠去津非分子印迹聚合物进行表征,结果如图3所示。

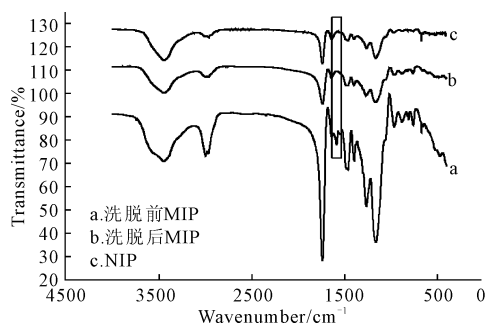


图3 莠去津分子印迹聚合物和非分子印迹聚合物的红外吸收光谱

Fig. 3 Infrared absorption spectra of atrazine MIP and atrazine NIP

由图3可知,3条谱线的主要吸收峰基本吻合,其

中 $3439\text{ cm}^{-1}$ 处为MAA中O—H伸缩振动峰、 $2990\text{ cm}^{-1}$ 处为饱和C—H的特征伸缩振动峰、 $1637\text{ cm}^{-1}$ 和 $1730\text{ cm}^{-1}$ 处分别为EGDMA的C—O—C、C=C和C=O伸缩振动峰。另外,莠去津分子印迹聚合物洗脱前在 $1580\text{ cm}^{-1}$ 处出现了莠去津的C=N伸缩振动峰;而洗脱后此峰不明显,表明莠去津模板分子已基本被洗脱。

进一步采用HPLC法测得洗脱后莠去津分子印迹聚合物中残余莠去津含量为 $2\text{ pmol}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

## 2.2 电极膜组分优化

离子选择性电极聚合物膜由MIP、NaTFPB、*o*-NPOE和PVC4组分制成。其中:MIP为选择性识别莠去津离子的离子载体;NaTFPB是阳离子交换剂,提供阴离子位点,通过异相电荷静电吸引作用提高电极膜对待测离子的响应;*o*-NPOE为增塑剂,可使离子载体与离子位点在膜中均匀分散,并促进膜内的离子迁移;PVC是高分子量的聚氯乙烯,构成膜的基体部分,使有机液态膜具有良好的机械稳定性。

考察电极膜组成(质量分数,下同)对电极响应性能的影响,结果见表1。

表1 电极膜组成对莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极响应性能的影响

Tab. 1 Effect of membrane constituents of the atrazine MIP-based ISE on its potential responsive performance

PVC/%	增塑剂/%			NaTFPB/%	MIP/%	线性响应范围/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Slope*/( $\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1}$ )
	<i>o</i> -NPOE	DOS	DOP				
30.8	61.6	—	—	—	7.6	$1.0\times 10^{-5}\sim 1.0\times 10^{-3}$	$32.5\pm 1.3$
30.4	61.0	—	—	1.0	7.6	$1.0\times 10^{-6}\sim 1.0\times 10^{-3}$	$46.8\pm 1.6$
30.1	60.8	—	—	1.5	7.6	$1.0\times 10^{-7}\sim 1.0\times 10^{-3}$	$53.9\pm 0.5$
30.1	60.3	—	—	2.0	7.6	$5.0\times 10^{-7}\sim 1.0\times 10^{-3}$	$48.6\pm 0.8$
32.9	65.6	—	—	1.5	—	$1.0\times 10^{-5}\sim 1.0\times 10^{-3}$	$49.8\pm 0.1$
31.1	62.4	—	—	1.5	5.0	$1.0\times 10^{-5}\sim 1.0\times 10^{-3}$	$49.3\pm 0.9$
29.4	61.1	—	—	1.5	8.0	$1.0\times 10^{-6}\sim 1.0\times 10^{-3}$	$45.8\pm 0.2$
29.7	—	61.2	—	1.5	7.6	$1.0\times 10^{-5}\sim 1.0\times 10^{-3}$	$39.3\pm 0.7$
29.8	—	—	61.1	1.5	7.6	$1.0\times 10^{-6}\sim 1.0\times 10^{-3}$	$39.8\pm 0.3$

\*:3 电极平均值±标准偏差。

由表1可知,随着电极膜中NaTFPB含量的增加,电极线性响应范围逐渐变宽;然而当其含量超过1.5%时,电极的线性响应范围变窄。这可能是由于阴离子位点过多导致阳离子交换剂与阳离子之间的静电作用加强,离子载体不能很好地发挥选择性识别作用,导致电极的选择性降低。随着MIP含量的增加,电极的响应线性范围变宽;然而,当其含量超过7.6%时,难以在有机膜相中完全分散,导致电极膜阻抗增加、电极响应性能变差。此外,极性增塑剂*o*-NPOE( $\epsilon_r=24$ )

与非极性增塑剂DOS( $\epsilon_r=4.8$ )或DOP( $\epsilon_r=5.0$ )相比,电极的线性响应范围更宽、检出限更低,原因可能是极性环境更利于作为离子载体的MIP发挥选择性识别作用。综上,最佳电极膜组成为:PVC 30.1%、*o*-NPOE 60.8%、NaTFPB 1.5%、MIP 7.6%。

## 2.3 活化条件的影响

传统聚合物膜离子选择性电极的检出限一般都在微摩尔数量级,这是由于内充液中主离子浓度较高而待测样品溶液中主离子浓度较低,因而在内充液与样

品溶液之间存在一定的浓度梯度,该浓度梯度的存在使得主离子通过电极膜相向样品相扩散,即产生所谓的主离子通量。这使得电极膜与液相界面层中主离子浓度较样品相高出微摩尔数量级,在此情况下,样品溶液中有低于微摩尔数量级的主离子存在时就难以被离子选择性电极检测出来。研究表明,减小膜内侧的主离子浓度可以显著降低上述主离子通量从而降低电极检出限<sup>[12,17-18]</sup>。本研究拟以低浓度的主离子溶液取代传统高浓度的主离子溶液作为内充液,构建低检出限聚合物膜离子选择性电极。同时,考虑到作为载体的分子印迹聚合物具有模板残余的特点,因而内充液中不直接添加主离子,而是利用分子印迹聚合物释放到内充液中的低浓度主离子来降低内充液主离子浓度。

比较不同内充液对莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极响应性能的影响,结果如图4所示。

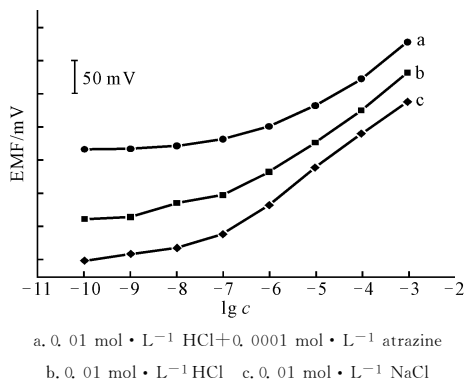


图4 内充液对莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极响应性能的影响

Fig. 4 Effect of inner filling solution on the potential responsive performance of the atrazine MIP-based ISE

由图4可知,电极b和c与含有高浓度莠去津离子的电极a相比,能斯特线性响应范围更宽且检出限更低,原因可能是由于高浓度内充液的存在导致膜相进入试液相的离子通量的产生,此离子通量的存在使得电极检出限难以降低。另外,需要指出的是采用酸性内充液的电极b的响应性能较采用中性内充液的电极c略差。这可能是由于,莠去津 $pK_a$ 值约为1.7,在酸性条件下分子印迹聚合物释放的莠去津量增加,从而导致内充液中莠去津离子浓度增大,进而影响到电极检出限。

进一步采用液相色谱法测定电极内充液中莠去津含量,发现电极内充液为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液时其中莠去津含量为 $1.97 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

#### 2.4 电极实时响应曲线(图5)

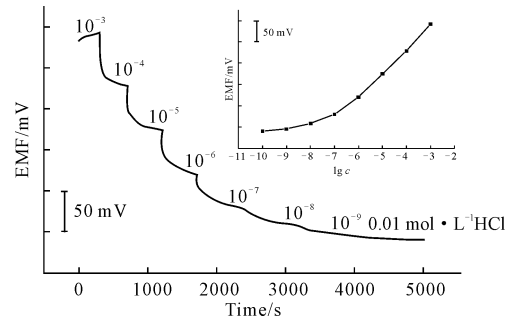


图5 低检出限莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极实时响应曲线(内插图为电极电位响应校正曲线)

Fig. 5 Dynamic potential response of the atrazine MIP-based ISE with a lower detection limit(Inset shows the calibration curve of the electrode)

由图5可知,莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极对莠去津离子呈现出优异的电位响应性能。在最佳电极膜组成及适合内充液存在下,电极的线性响应范围为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,能斯特响应斜率为 $53.9 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$ ,表明莠去津呈一价阳离子响应,这与已有文献<sup>[15,19]</sup>报道一致。进一步实验表明电极的检出限为 $1.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,较传统电极降低了近2个数量级<sup>[15]</sup>。

#### 2.5 电极选择性

采用分别溶液法对电极的电位选择性系数进行测定<sup>[20]</sup>,结果如表2所示。

表2 低检出限莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极对干扰离子的电位选择性系数( $n=3$ )

Tab. 2 Potentiometric selectivity coefficient  $K_{I,J}^{\text{pot}}$  for the atrazine MIP-based ISE( $n=3$ )

干扰离子	$\lg K_{I,J}^{\text{pot}}$	干扰离子	$\lg K_{I,J}^{\text{pot}}$
$\text{Na}^+$	-5.25(-4.36)	$\text{Mg}^{2+}$	-7.04
$\text{K}^+$	-4.50(-3.17)	$\text{Zn}^{2+}$	-7.19
$\text{H}^+$	-5.94	$\text{Ca}^{2+}$	-6.68

注:括号中为莠去津非分子印迹聚合物膜离子选择性电极的选择性系数。

由表2可知,低检出限莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极对常见干扰离子具有良好的选择性,对 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 的选择性系数 $\lg K_{I,J}^{\text{pot}}$ 分别为-5.25、-4.50、-5.94、-7.04、-7.19和-6.68,而莠去津非分子印迹聚合物膜离子选择性电极对 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 的选择性系数 $\lg K_{I,J}^{\text{pot}}$ 分别为-4.36和-3.17。表明,分子印迹聚合物膜电极比非分子印迹聚合物膜电极具有更高的选择性,这也进一步证明了分子印迹方法的有效性。

## 2.6 自来水样品分析

首先将自来水样品用 HCl 溶液酸化至 pH=2.0, 再用低检出限分子印迹聚合物膜电极测定其中莠去津的含量, 计算加标回收率, 结果如表 3 所示。

表 3 自来水样品中莠去津含量的检测

Tab. 3 Determination of atrazine content in tap water spiked

样品编号	莠去津含量/(nmol · L <sup>-1</sup> )		回收率 %
	加入量	测定量	
1	100	92 ± 17.2	92
2	200	210 ± 9.7	105
3	500	496 ± 18.1	99
4	1000	1022 ± 20.9	102

注:测定值为 3 次测量平均值 ± 标准偏差。

由表 3 可知, 自来水样品分析的莠去津加标回收率为 92%~105%, 说明莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极具有较高的可靠性。

## 3 结论

构建了一种低检出限莠去津分子印迹聚合物膜离子选择性电极, 优化的电极膜组分(质量分数)为 PVC 30.1%、*o*-NPOE 60.8%、NaTFPB 1.5%、MIP 7.6%, 筛选适宜的电极内充液为 0.01 mol · L<sup>-1</sup> NaCl 溶液, 制得的电极在 1.0 × 10<sup>-7</sup> ~ 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> 的浓度范围内对莠去津离子呈能斯特响应, 响应斜率为 53.9 mV · decade<sup>-1</sup>, 检出限为 1.9 × 10<sup>-8</sup> mol · L<sup>-1</sup>。该电极具有成本低、操作简单、响应时间短、易于现场监测等优点, 可实现对莠去津阳离子的高灵敏度、高选择性快速检测, 已成功用于自来水样品中莠去津含量的检测, 在环境水质分析方面具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 穆洪, 张平, 徐建. 绿麦隆与阿特拉津对小鼠毒性作用[J]. 中国公共卫生, 2006, 22(8): 990-991.  
 [2] GRAYMORE M, STAGNITTI F, ALLINSON G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems[J]. Environment International, 2001, 26(7-8): 483-495.  
 [3] 齐文启, 孙宗光, 汪志国, 等. 环境荷尔蒙研究的现状及其监测分析[J]. 现代科学仪器, 2000, (4): 32-38.  
 [4] 李星, 曹彦忠, 张进杰, 等. ASE-SPE/GC-MS/MS 同时测定海洋沉积物中 71 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(10): 1180-1186.  
 [5] BOUAID A, RAMOS L, GONZALEZ M J, et al. Solid-phase microextraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in soil samples by gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 939(1-2): 13-21.

[6] ZHOU Q X, XIAO J P, WANG W D, et al. Determination of atrazine and simazine in environmental water samples using multi-walled carbon nanotubes as the adsorbents for preconcentration prior to high performance liquid chromatography with diode array detector[J]. Talanta, 2006, 68(4): 1309-1315.  
 [7] KEAY R W, MCNEIL C J. Separation-free electrochemical immunosensor for rapid determination of atrazine[J]. Biosensors and Bioelectronics, 1998, 13(9): 963-970.  
 [8] LUPPA P B, SOKOLL L J, CHAN D W. Immunosensors—principles and applications to clinical chemistry[J]. Clinica Chimica Acta, 2001, 314(1-2): 1-26.  
 [9] 梁荣宁, 高奇, 秦伟. 分子印迹电位型传感器快速检测猪尿液中的克伦特罗[J]. 分析化学, 2012, 40(3): 354-358.  
 [10] BAKKER E, PRETSCH E. Modern potentiometry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(30): 5660-5668.  
 [11] CERESA A, BAKKER E, HATTENDORF B, et al. Potentiometric polymeric membrane electrodes for measurement of environmental samples at trace levels; New requirements for selectivities and measuring protocols, and comparison with ICPMS[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(2): 343-351.  
 [12] SOKALSKI T, CERESA A, ZWICKL T, et al. Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(46): 11347-11348.  
 [13] PILETSKY S A, SUBRAHMANYAM S, TURNER A P F. Application of molecularly imprinted polymers in sensors for the environment and biotechnology[J]. Sensor Review, 2001, 21(4): 292-296.  
 [14] 王锦, 雷孝, 何文礼, 等. 分子印迹技术的应用进展[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(4): 4-6.  
 [15] HASSAN S S M, ABBAS M N, MOUSTAFA G A E. Flow injection potentiometric determination of atrazine in herbicide formulations[J]. Analytical Letters, 1998, 31(5): 777-791.  
 [16] 郑平, 姚剑, 徐业平. 分子印迹固相萃取技术及其在食品安全分析中的应用[M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2011: 129.  
 [17] SOKALSKI T, CERESA A, FIBBIOLI M, et al. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 2. Influence of composition of sample and internal electrolyte solution[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(6): 1210-1214.  
 [18] SZIGETI Z, VIGASSY T, BAKKER E, et al. Approaches to improving the lower detection limit of polymeric membrane ion selective electrodes[J]. Electroanalysis, 2006, 18(13-14): 1254-1265.  
 [19] PRASAD K, PRATHISH K P, GLADIS J M, et al. Molecularly imprinted polymer(biomimetic) based potentiometric sensor for atrazine[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 123(1): 65-70.  
 [20] BAKKER E. Determination of improved selectivity coefficients of polymer membrane ion selective electrodes by conditioning with a discriminated ion[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(4): L83-L85.

(下转第 54 页)

(3);2083-2089.

[23] GUAN L, CUI L, LIN K, et al. Preparation of few-layer nitrogen-doped graphene nanosheets by DC arc discharge under nitrogen atmosphere of high temperature [J]. *Applied Physics A*, 2011, 102(2):289-294.

[24] HATAKEYAMA R, JEONG G H, KATO T, et al. Effects of

micro- and macro-plasma-sheath electric fields on carbon nanotube growth in a cross-field radio-frequency discharge[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(11): 6053-6060.

[25] OHNO M, YOH K. Micromagnetic simulation of magnetization reversal process and stray field behavior in Fe thin film wire[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(12):123908.

## Preparation of Carbon Encapsulated Iron Nanoparticles with Composite Shells by DC Arc Discharge

ZHANG Li-shuang<sup>1</sup>, CUI Lan<sup>2</sup>, ZHANG Fan<sup>1</sup>, LIN Kui<sup>2</sup>, JIN Feng-min<sup>3</sup>, HE Fei<sup>3</sup>, LI Ling<sup>1</sup>, CUI Shen<sup>1</sup>

(1. *Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*

*2. Center of Analysis, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*

*3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)*

**Abstract:** Carbon encapsulated iron nanoparticles (CEINPs) with composite shells and good core-shell structure have been prepared by DC arc discharge. The results of high resolution transmission electron microscope (HRTEM), energy dispersive X-ray (EDX) and its line scanning, X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterizations on the product B show that the shells of CEINPs are mainly composed of the innermost non-graphite, middle incomplete graphite, and outermost disordered carbon structures, containing C, Fe and O elements. It is known from thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) measurement that the CEINPs are stable in air below 260 °C and the total content of Fe element in the product B is 79.5%. The saturation magnetization ( $M_s$ ) and coercivity ( $H_c$ ) of the product B are 109.3 emu · g<sup>-1</sup> and 167 Oe, respectively. The formation mechanism of the composite shells is briefly discussed.

**Keywords:** carbon encapsulated iron nanoparticles; DC arc discharge; composite shells; magnetic property

(上接第 49 页)

## Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer of Atrazine and Its Application in Ion-Selective Electrode with A Low Detection Limit

GAO Qi<sup>1,2</sup>, LIANG Rong-ning<sup>1</sup>, QIN Wei<sup>1</sup>

(1. *Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Chinese Academy of Sciences (CAS), Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, YICCAS, Yantai 264003, China;*

*2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

**Abstract:** A polymeric membrane ion-selective electrode with a low detection limit for determination of atrazine is described in this paper. The proposed electrode is based on a molecularly imprinted polymer (MIP) as selective recognition element, which can be synthesized by precipitation method using atrazine as the template. The optimum membrane constituents are as follows: PVC 30.1%, *o*-NPOE 60.8%, NaTFPB 1.5%, MIP 7.6%, and the inner filling solution is 0.01 mol · L<sup>-1</sup> NaCl. Under optimized conditions, the electrode exhibits near-Nernstian response (53.9 mV · decade<sup>-1</sup>) to the protonated atrazine over a wide concentration range of 1.0 × 10<sup>-7</sup> ~ 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> with a low detection limit of 1.9 × 10<sup>-8</sup> mol · L<sup>-1</sup>. The proposed sensor shows excellent selectivity and long-term stability, and has been successfully applied to determination of atrazine content in tap water.

**Keywords:** molecularly imprinted polymer; ion-selective electrode; low detection limit; atrazine; tap water