

对硫磷分子印迹膜传感器的制备及识别特性

张雁, 康天放*, 鲁理平, 程水源

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘要:用电聚合的方法在金电极上制备了以对硫磷为模板分子的自组装邻氨基硫酚分子印迹膜传感器. 在含有 5 mmol/L 对硫磷模板分子、5 mmol/L 四丁基高氯酸铵支持电解质和 30 mmol/L 邻氨基硫酚的二氯甲烷的聚合液中于 $-0.3 \sim 1.4$ V 范围内循环伏安扫描 30 圈即得到邻氨基硫酚印迹聚合膜. 结合在印迹膜上的对硫磷模板分子用 0.5 mol/L HCl 溶液超声 20 min 洗脱. 循环伏安法用于电化学检测. 当富集时间为 10 min, 磷酸盐缓冲溶液的 pH = 6.8 时, 在 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-7}$ mol/L 浓度范围内与对硫磷还原峰电流成良好的线性关系, 检测下限为 2.0×10^{-7} mol/L. 用分子印迹膜传感器对实际样品进行分析, 回收率为 98.0% ~ 104%. 印迹膜传感器和非印迹膜传感器对一系列与对硫磷相近似的化合物如甲基对硫磷、对氧磷、辛硫磷、氧乐果、硝基苯及邻、间、对硝基苯酚进行检测, 该传感器对对硫磷具有良好的选择性和灵敏度.

关键词:传感器; 电聚合; 分子印迹; 对硫磷; 邻氨基硫酚

中图分类号: X85 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1072-05

Preparation and Characterization of Parathion Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer

ZHANG Yan, KANG Tian-fang, LU Li-ping, CHENG Shui-yuan

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: A novel electrochemical sensor for the detection of parathion based on molecularly imprinted polymer of self-assembled *o*-aminothiophenol onto gold electrode was constructed. The polymerization solution was prepared from a 10 mmol/L parathion, 5 mmol/L *tetra*-*n*-butylammonium perchlorate, 30 mmol/L *o*-aminothiophenol solution of dichloromethane. Electropolymerization was carried out over 30 cycles between -0.3 V and 1.4 V. The template molecules were removed from the modified electrode surface by washing with 0.5 mol/L hydrochloric acid. Cyclic voltammetry was employed in the process of electrochemical measurements. The experimental results show that the optimum acidity of background solution is pH 6.8 and the optimum incubation time is 10 min. A highly linear response to parathion in the concentration range of $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-7}$ mol/L is observed, with a detection limit of 2.0×10^{-7} mol/L estimated at a signal-to-noise ratio of 3. The sensor has been applied to the analysis of parathion in real sample with recovery rates ranging from 98.0% to 104%. Parathion imprinted and nonimprinted polymer films were exposed to a series of closely related compounds, e.g. methyl-parathion, paraoxon, phoxim, omethoate, nitrobenzene and *o*-, *m*-, *p*-nitrophenol, and the sensor exhibited good selectivity and sensitivity to parathion.

Key words: sensor; electropolymerization; molecularly imprinting; parathion; *o*-aminothiophenol

有机磷农药被广泛用作农业杀虫剂. 由于有机磷农药具有较高的毒性, 因此对有机磷农药的分析检测是十分重要的. 传统的分析方法如光谱法^[1]、气相色谱法或高效液相色谱法^[2,3]、电化学法^[4~7]或电化学与酶特别是乙酰胆碱酯酶和有机磷水解酶相结合的方法^[8~15]已经用于有机磷农药的检测. 随着分子印迹技术的发展, 用分子印迹法检测有机磷农药的报道也逐渐增多. 分子印迹是指在模板分子的存在下功能单体聚合形成聚合物, 功能单体与模板分子间或者是以可逆的共价作用, 或者是以非共价键如氢键作用、静电作用、 π - π 作用、疏水作用和电荷转移等超分子作用形成多点相互作用, 聚合后这种作用被保存下来. 模板分子洗脱后便留下了与模板分子大小和形状相匹配的“记忆”孔穴, 孔穴中包含了精确排列的与模板分子官能团相互补的由功能单

体提供的功能基团. 分子印迹聚合物对待测物(模板分子)具有较好的选择性及特异性, 而且与生物分子识别元件如酶、抗体和原核生物细胞相比, 具有耐高温、高压、酸、碱和有机溶剂, 不易被生物降解破坏, 可多次重复使用, 易保存, 较生物材料易得等优点, 所以近年来发展很快. Marx 等^[16]以四乙氧基硅烷为前驱体, 苯基三甲氧基硅烷和氨丙基三乙氧基硅烷做功能单体, 制备了对硫磷的溶胶凝胶分子印迹膜传感器. Li 等^[17~19]以叔-丁基杯[6]芳烃作功能单体, 制备了以 *O*, *O*-二甲基-(2,4-二氯苯氧基)乙酰氧

收稿日期: 2007-05-15; 修订日期: 2007-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20247002); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB724201); 北京自然科学基金项目(8062010)

作者简介: 张雁(1973~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为电化学, E-mail: alicexhy@163.com

* 通讯联系人, E-mail: kangtf@bjut.edu.cn

基)-(3'-硝基苯基)次甲基磷酸酯为模板分子的 SiO_2 溶胶凝胶分子印迹膜传感器;以叔-丁基杯[6]芳烃-1,4-冠醚作功能单体,制备了对硫磷为模板分子的 SiO_2 溶胶凝胶分子印迹膜传感器;还考察了以叔-丁基杯[6]芳烃作功能单体, TiO_2 自组装分子印迹膜传感器检测对硫磷。

有机物的电聚合常用于制备电化学传感器,电聚合形成的膜具有厚度及多孔性易于控制的优点。在模板分子的存在下利用电聚合的方法可以制备分子印迹传感器^[20~23]。自组装膜具有较高的稳定性已经被广泛用于电极表面的修饰。自组装印迹膜已用于检测氨基酸、核酸和维生素^[24]。刘志航等^[25]用自组装的硫酚电聚合印迹膜以铁氰化钾为探针检测辛可宁。目前,用自组装的电聚合分子印迹膜电极检测对硫磷还鲜见报道。本实验用循环伏安法在金电极上电聚合制备了以对硫磷为模板分子的自组装邻氨基硫酚分子印迹膜传感器,优化了对硫磷在印迹膜传感器上的响应条件,并研究了该印迹传感器对与对硫磷相近似的化合物的吸附选择性。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

CHI842B 电化学工作站(上海辰华仪器公司),以金电极($d = 2 \text{ mm}$)修饰电极为工作电极,饱和甘汞(SCE)电极为参比电极,铂丝为对电极。对氧磷购于 Sigma 化学试剂公司(美国);甲基对硫磷、对硫磷、氧乐果购于中国农业部农药鉴定所;辛硫磷购于北京植保站;邻氨基硫酚购于百灵威化学试剂公司(美国); $\text{pH} = 6.8$ 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS);实验所用试剂均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 电聚合

将金电极用氧化铝粉末抛光成镜面,在纯水和无水乙醇中分别超声洗涤 5 min ,并重复 3 次,然后在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 中以 0.1 V/s 的扫描速率在 $-0.3 \sim 1.5 \text{ V}$ 电位范围进行循环伏安扫描 20 圈,以获得稳定的循环伏安响应曲线。

聚合液为含有 5 mmol/L 对硫磷模板分子、 5 mmol/L 四丁基高氯酸铵支持电解质和 30 mmol/L 邻氨基硫酚的二氯甲烷溶液。往聚合液中通入高纯 N_2 气除氧 5 min ,将预处理过的金电极浸入此聚合溶液中于冰箱中自组装 12 h ,再将电极于 $-0.3 \sim 1.4 \text{ V}$ 电位范围内,在上述的聚合液中循环扫描 30 圈,扫

描速率为 0.1 V/s ,即得到邻氨基硫酚印迹聚合膜。在相同条件下不加入模板分子制备非印迹膜。

将印迹膜电极在 $0.1 \sim -1.05 \text{ V}$ 电位下于 $\text{pH} = 6.8$ 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中扫描处理 10 min ,再在 0.5 mol/L HCl 溶液中超声洗涤 20 min 以洗脱模板分子。非印迹膜电极在 0.5 mol/L HCl 溶液中洗去没有反应的物质。

1.3 电化学测量

印迹膜工作电极在 $0.1 \sim -1.05 \text{ V}$ 的电位范围内,以 0.1 V/s 的扫描速率,在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液($\text{pH} = 6.8$)进行循环伏安扫描,采集电流数据。在 $0.1 \sim -1.05 \text{ V}$ 电位下于磷酸盐缓冲溶液中扫描处理 10 min ,再在 0.5 mol/L HCl 溶液中超声洗涤 20 min ,以洗脱结合在印迹膜上的对硫磷模板分子。将电极浸入含有一定浓度对硫磷的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液里富集 10 min ,电极重新结合对硫磷,用二次水冲洗电极,浸入 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中如上进行电化学分析。

2 结果与讨论

2.1 电聚合

在模板分子存在下,邻氨基硫酚于 $1.4 \sim -0.3 \text{ V}$ 范围内在金电极上电聚合,印迹膜电极和非印迹膜电极的电聚合循环伏安图没有明显的差异。由此可以得出结论:在 $1.4 \sim -0.3 \text{ V}$ 范围内,模板分子对硫磷不会被氧化或还原。据文献报道,对硫磷的一 NO_2 还原为 $-\text{NHOH}$ 的还原电压都低于 -0.4 V ^[4,19,20]。因此选择 $1.4 \sim -0.3 \text{ V}$ 为电聚合的电压范围。由循环伏安曲线可以看出邻氨基硫酚在金电极上的电聚合是一个完全不可逆过程。随着循环伏安次数增加,电流密度下降,形成致密的弱导电聚合膜,逐渐覆盖在电极表面。

以 0.01 mol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液为探针采用微分脉冲伏安法(differential pulse voltammograms, DPV)表征膜的特性。DPV 的电压增量为 0.004 V ,脉冲振幅为 0.05 V ,脉冲宽度为 0.05 s 。实验表明:在用 0.5 mol/L HCl 溶液洗脱印迹膜上的模板分子前几乎观察不到峰电流,如图 1 曲线 a;而洗脱以后的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液在印迹膜的金电极表面有电化学反应发生,峰电流值约 $0.05 \mu\text{A}$,如图 1 曲线 b(0.01 mol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液在裸金电极表面有电化学反应,峰电流值为 10^{-5} A),说明洗脱模板分子后印迹膜留有孔穴,使得 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子能在金电

极表面发生电化学反应.

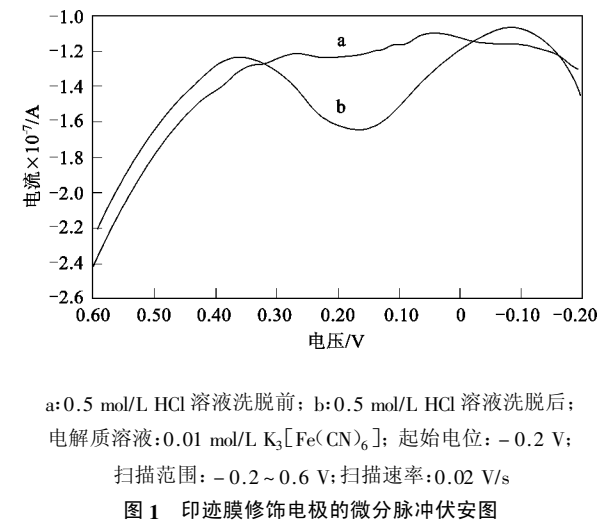


Fig. 1 Differential pulse voltammograms (DPV) of the imprinted polymer film modified GCE

2.2 聚合液配比的影响

改变聚合液中对硫磷的摩尔浓度为 5、10 和 15 mmol/L, 分别制备了 3 种功能单体与模板分子配比为 6:1、3:1 和 2:1 的不同印迹聚合膜电极. 在这些印迹膜电极上的检测结果表明, 当聚合液中邻氨基硫酚与对硫磷浓度比为 3:1 时, 制备的印迹膜电极具有较好的响应性能和较低的检测限. 因此, 实验中选用邻氨基硫酚与对硫磷浓度比为 3:1.

2.3 对硫磷在分子印迹膜传感器上的电化学反应

图 2 曲线 a 所示为印迹膜上的对硫磷的 2 圈循环伏安图, 第 1 圈循环伏安曲线在 -0.92 V 处出现一个很尖锐的还原峰 P_1 , 是对硫磷的 $-\text{NO}_2$ 通过 4 电子不可逆还原为 $-\text{NHOH}$ 的结果[如反应式(1)], 在 -0.05 V 处 $-\text{NHOH}$ 氧化为 $-\text{NO}$ [如反应式(2)], 在连续进行扫描时, 在 -0.15 V 处 $-\text{NO}$ 又被还原为 $-\text{NHOH}$ [如反应式(3)], 这一对氧化还原峰应归于 2 电子的氧化还原过程. 从第 2 圈开始峰电流迅速下降, 且阴极峰电位正移. 由于电化学测量是在 $\text{pH} = 6.8$ 的空白溶液中进行, 因此在 -0.92 V 处出现的还原峰 P_1 是包埋在聚合物网格中的对硫磷的电化学响应结果. 在 $-0.0 \sim -0.2\text{ V}$ 范围内的一对可逆的氧化还原峰电流与 -0.92 V 处相比非常小, 在图 2 中的观察不明显. 这有可能是覆盖在金电极上的聚合膜阻碍了对硫磷在 -0.92 V 处产生的还原产物 $-\text{NHOH}$ 的进一步氧化的结果. 图 3 为印迹膜电极在 0.1 mmol/L 对硫磷溶液中富集 10 min, 再在 -0.92 V 恒电位处理 45 s 后, 以 -0.8 V 为起

始电位在 $-0.8 \sim 0.1\text{ V}$ 做循环伏安扫描的循环伏安图, 从图 3 上可以清楚地观察到这一对可逆氧化还原峰(氧化峰 P_2 、还原峰 P_3). 在 $0.1 \sim -1.05\text{ V}$ 的电压范围内循环伏安扫描多次并用 0.5 mol/L HCl 溶液超声洗脱 20 min 后, 几乎观察不到有任何氧化还原峰(如图 2 曲线 c), 说明聚合膜上的对硫磷已经被彻底洗脱.

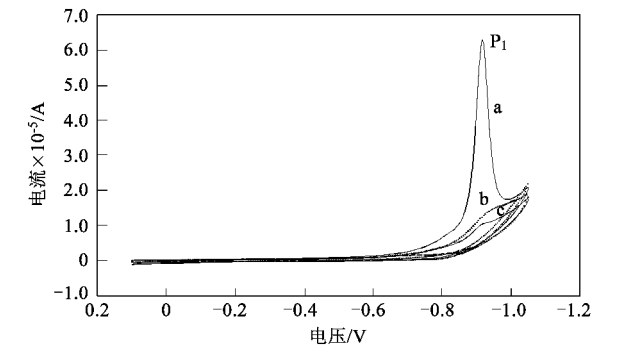
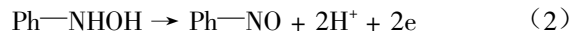
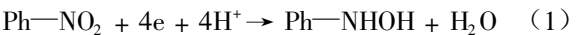


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the modified GCE

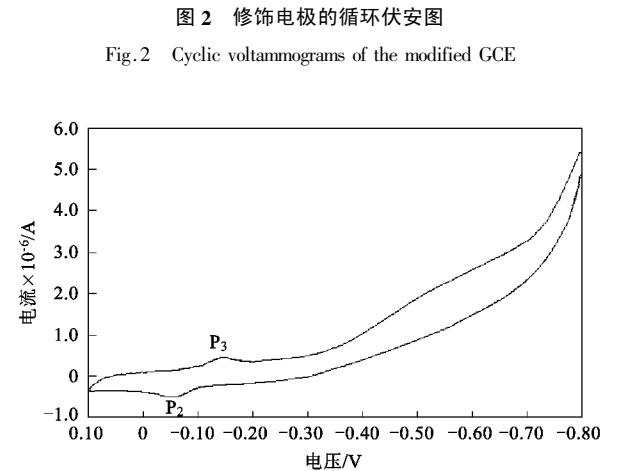


Fig. 3 Cyclic voltammograms of the imprinted polymer film modified GCE

功能单体的作用在于提供功能基团通过聚合作用形成与模板分子官能团互补的专一的结合位点(类似于抗体的活动位点), 以便于在最佳位置与模

板分子再次结合.本研究选用的邻氨基硫酚分子中有苯基和氨基可以和对硫磷产生非共价键作用,如氢键,共平面的苯环相互作用等.当电极浸入聚合液中时,邻氨基硫酚分子中的巯基—SH 与金电极表面产生强结合作用,邻氨基硫酚分子自组装在金电极表面,对硫磷模板分子也吸附在电极表面.电聚合后模板分子包埋在聚合物网格中.非印迹膜电极的循环伏安图显示出与印迹膜电极很大的差别,从图 2 曲线 b 上可以看出非印迹膜电极对对硫磷的吸附较少.

2.4 pH 值对对硫磷还原峰电流的影响

pH 对还原峰电流有较大影响,这可以从对硫磷的电化学氧化还原机理得到解释.图 4 中可以看出随着 pH 的增大,对硫磷的还原峰电流增加.在 pH = 6.8 时,对硫磷的还原峰电流达到最大,因此本试验采用 0.1 mol/L pH = 6.8 的磷酸盐缓冲溶液为实验电解质溶液.

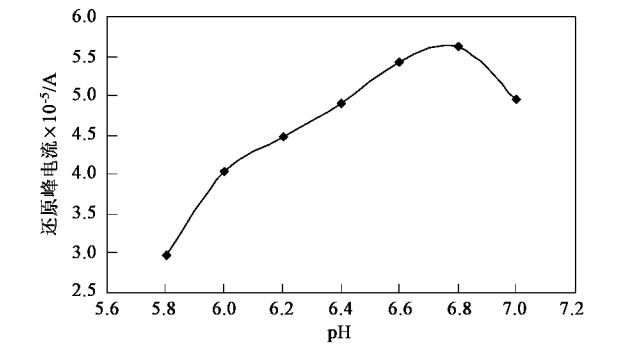


图 4 pH 对 0.1 mmol/L 对硫磷还原峰电流的影响
Fig.4 Effect of pH on the reduction peak current of 0.1 mmol/L parathion

2.5 富集时间对对硫磷还原峰电流的影响

考察了对硫磷在工作电极上的富集时间对其还原峰电流的影响情况.如图 5 所示,最初随着富集时间的增加,对硫磷的还原峰电流增大很快,当超过 10 min 以后,峰电流则随富集时间的增长趋于平缓,这可能是对硫磷在结合位点吸附已达到饱和,所以选择开路富集的时间为 10 min.

2.6 工作曲线

在上述优化条件下,对硫磷的还原峰电流与其浓度在 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内成线性关系,线性回归方程为 $i_p (\mu A) = 0.544c (\mu mol/L) + 0.537$,相关系数 $r = 0.997$,检测限为 2.0×10^{-7} mol/L ($S/N = 3$).对 1.0×10^{-4} mol/L 的对硫磷溶液进行了 8 次平行测试,响应值的相对标准偏差(RSD)为

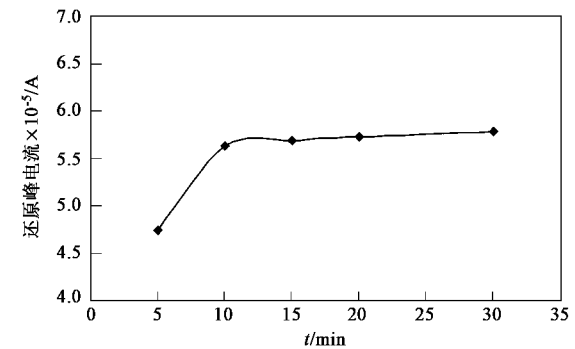


图 5 富集时间对 0.1 mmol/L 对硫磷还原峰电流的影响
Fig.5 Effect of incubation time on the reduction peak current of 0.1 mmol/L parathion

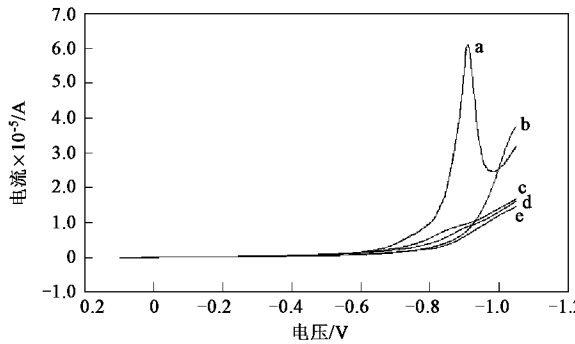
2.8%.此外,该传感器在连续使用 15 d 后,传感器响应为原来的 90%.

2.7 样品分析

在新鲜卷心菜提取液中分别准确加入不同量的对硫磷标准溶液做加标回收实验.每份样品测定 5 次,计算标准偏差.对加标浓度为 0.01、0.02 和 0.03 mmol/L 的对硫磷,回收率和标准偏差分别为 104%、98.0%、99.3% 和 3.5%、3.1%、2.8%.

2.8 印迹传感器的选择性实验

用对硫磷印迹膜电极对一系列有机磷农药进行选择验证实验.分别将电极浸入含有 0.1 mmol/L 甲基对硫磷、对氧磷、辛硫磷和氧乐果的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH 6.8)里富集 10 min,用二次水冲洗电极,浸入 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中如上进行线性扫描分析.结果如图 6 所示,甲基对硫磷和对氧磷的结构与对硫磷较相似,但电流相应却大大小于对硫磷.辛硫磷与氧乐果的结构与对硫磷差别较大,从图 6 上看几乎没有电流相应.这也与不同的有



a: 对硫磷; b: 辛硫磷; c: 甲基对硫磷; d: 对氧磷; e: 氧乐果
图 6 印迹膜电极对 0.1 mmol/L 的不同农药的线性扫描伏安图
Fig.6 Linear scan voltammograms for the rebinding of 0.1 mmol/L of different pesticide at the imprinted sensor

机磷农药在所用的水相介质中具有不同的溶解度有关.在溶液中分别加入 5 倍于对硫磷浓度的含有硝基的化合物,如,邻、间、对硝基苯及硝基苯,对硫磷的峰电流没有明显的改变.由此可知对硫磷印迹的空穴对对硫磷有很高的特异选择性.用非印迹膜电极对上述有机磷农药做吸附试验没有观察到明显的峰电流,表明有机磷农药的非特异性吸附较低.

3 结论

本实验利用电聚合法制备了以对硫磷为模板分子的邻氨基硫酚自组装分子印迹膜传感器.该传感器具有良好的重现性($RSD = 2.8\%$, $n = 8$),当富集时间为 10 min, $pH = 6.8$ 的磷酸盐缓冲溶液为电解质溶液时,在 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-7}$ mol/L 浓度范围内与对硫磷还原峰电流成良好的线性关系,检测下限为 2.0×10^{-7} mol/L.相对于非印迹聚合物,该传感器对对硫磷的吸附能力显著增大;对与对硫磷相近似的化合物如甲基对硫磷、对氧磷、辛硫磷和氧乐果、硝基苯及邻、间、对硝基苯酚及硝基苯的吸附选择性实验表明,对硫磷分子印迹聚合物对对硫磷有较大的吸附性能和高度的选择性.该传感器对分析对硫磷有潜在的应用价值.

参考文献:

[1] 何颖,张涛,康天放.蔬菜中有机磷农药残留的分光光度法快速检测[J]. 环境化学, 2005, **24**(6): 711-713.

[2] Cappiello A, Famiglini G, Palma P, *et al.* Trace level determination of organophosphorus pesticides in water with the new direct-electron ionization LC/MS interface [J]. Analytical Chemistry, 2002, **74**(14): 3547-3554.

[3] Lacorte S, Barcelo D. Determination of parts per trillion levels of organophosphorus pesticides in groundwater by automated on-line liquid-solid extraction followed by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry using positive and negative ion modes of operation [J]. Analytical Chemistry, 1996, **68**(15): 2464-2470.

[4] Zen J M, Jou J J, Kumar A S. A sensitive voltammetric method for the determination of parathion insecticide [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, **396**(1): 39-44.

[5] Liu G D, Lin Y H. Electrochemical sensor for organophosphate pesticides and nerve agents using zirconia nanoparticles as selective sorbents [J]. Analytical Chemistry, 2005, **77**(18): 5894-5901.

[6] Li C Y, Wang C F, Ma Y, *et al.* A novel amperometric sensor and chromatographic detector for determination of parathion [J]. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2005, **381**(5): 1049-1055.

[7] Gogol E V, Evtugyn G A, Marty J L, *et al.* Amperometric biosensors based on nafion coated screen-printed electrodes for the determination of cholinesterase inhibitors [J]. Talanta, 2000, **53**(2): 379-389.

[8] Mulchandani A, Mulchandani P, Chen W. Amperometric thick-film strip electrodes for monitoring organophosphate nerve agents based on immobilized organophosphorus hydrolase [J]. Analytical Chemistry, 1999, **71**(11): 2246-2249.

[9] Schoning M J, Krause R, Block K, *et al.* A dual amperometric/potentiometric FIA-based biosensor for the distinctive detection of organophosphorus pesticides [J]. Sensors and Actuators B, 2003, **95**(1-3): 291-296.

[10] Deo R P, Wang J, Block I, *et al.* Determination of organophosphate pesticides at a carbon nanotube/organophosphorus hydrolase electrochemical biosensor [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, **530**(2): 185-189.

[11] Lin Y H, Lu F, Wang J. Disposable carbon nanotube modified screen-printed biosensor for amperometric detection of organophosphorus pesticides and nerve agents [J]. Electroanalysis, 2004, **16**(1-2): 145-149.

[12] 高慧丽,康天放,王小庆,等.溶胶-凝胶法固定乙酰胆碱酯酶生物传感器测定有机磷农药[J]. 环境化学, 2005, **24**(6): 707-710.

[13] 康天放,刘润,鲁理平,等.再生丝素固定乙酰胆碱酯酶生物传感器[J]. 应用化学, 2006, **23**(10): 1099-1103.

[14] Liu N Y, Cai X P, Lei Y, *et al.* Single-walled carbon nanotube based real-time organophosphate detector [J]. Electroanalysis, 2007, **19**(5): 616-619.

[15] Joshi K A, Tang J, Haddon R, *et al.* A disposable biosensor for organophosphorus nerve agents based on carbon nanotubes modified thick film strip electrode [J]. Electroanalysis, 2005, **17**(1): 54-58.

[16] Marx S, Zaltsman A, Turyan I. Parathion sensor based on molecularly imprinted sol-gel films [J]. Analytical Chemistry, 2004, **76**(1): 120-126.

[17] Li C Y, Wang C F, Guan B, *et al.* Electrochemical sensor for the determination of parathion based on *p*-tert-butylcalix[6]arene-1,4-crown-4 sol-gel film and its characterization by electrochemical methods [J]. Sensors and Actuators B, 2005, **107**(1): 411-417.

[18] Li C Y, Wang C F, Wang C H, *et al.* Construction of a novel molecularly imprinted sensor for the determination of *O*, *O*-dimethyl-(2,4-dichlorophenoxyacetoxy)-(3'-nitrophenyl) methinephosphonate [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, **545**(2): 122-128.

[19] Li C Y, Wang C F, Wang C H, *et al.* Development of a parathion sensor based on molecularly imprinted nano-TiO₂ self-assembled film electrode [J]. Sensors and Actuators B, 2006, **117**(1): 166-171.

[20] Carelli I, Chiarotto I, Currelli A, *et al.* Electropolymerization of hydroxybenzene and aminobenzene isomers on platinum electrodes to assemble interference-free electrochemical biosensors [J]. Electrochimica Acta, 1996, **41**(11-12): 1793-1800.

[21] Liao H P, Zhang Z H, Li H, *et al.* Preparation of the molecularly imprinted polymers-based capacitive sensor specific for tegafur and its characterization by electrochemical impedance and piezoelectric quartz crystal microbalance [J]. Electrochimica Acta, 2004, **49**(24): 4101-4107.

[22] Cheng Z L, Wang E, Yang X R. Capacitive detection of glucose using molecularly imprinted polymers [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2001, **16**(3): 179-185.

[23] Weetall H H, Rogers K R. Preparation and characterization of molecularly imprinted electropolymerized carbon electrodes [J]. Talanta, 2004, **62**(2): 329-335.

[24] Andersson L I, Mandenius C F, Mosbach K. Studies on guest selective molecular recognition on an octadecyl silylated silicon surface using ellipsometry [J]. Tetrahedron Letters, 1988, **29**(42): 5437-5440.

[25] 刘志航,宦双燕,沈国励,等.以分子印迹电聚合膜为仿生受体检测辛可宁[J]. 高等学校化学学报, 2005, **26**(6): 1049-1051.