

· 专论与综述 ·

# 分子印迹传感器技术在农药检测中的应用

张慧婷<sup>1</sup>, 叶贵标<sup>1</sup>, 李文明<sup>2</sup>, 潘灿平<sup>1\*</sup>

(1 中国农业大学 理学院 应用化学系, 北京 100094; 2 河南农业大学 植物保护学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:**介绍了非共价型分子印迹聚合物的聚合过程及应用;综述了近年来分子印迹传感器在不同种类农药检测中的研究进展。目前,印迹传感器技术可用于莠去津、敌草净、2,4-滴、草甘膦、对硫磷、氯霉素等农药的检测,对大部分农药检测限可达 $\mu\text{mol/L}$ 级。随着分子印迹和微电子技术的发展,印迹传感器技术作为一种新的农药检测方法,具有广阔的发展前景。

**关键词:**分子印迹;传感器;农药检测

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)01-0008-06

## The Application of Molecularly Imprinted Polymer Sensor in Pesticide Detection

ZHANG Hui-ting<sup>1</sup>, YE Gu-biao<sup>1</sup>, LI Wen-ming<sup>2</sup>, PAN Can-ping<sup>1\*</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China;  
2. College of Plant Protection, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract** The polymerization and utilization of non-covalent molecularly imprinted polymers (MIP) were introduced. The literatures on MIP-based sensors in pesticide detection in recent years were examined. With insight into the different of kinds of pesticides, the MIPs sensors were applied to detecting atrazine, desmetyn, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, glyphosate, parathion, chloranphenicol and other pesticides. Most of the concentrations of pesticides were at the  $\mu\text{mol/L}$  level. A long with the development of molecular imprinting and microelectronics technique, MIPs sensor is expected to be widely used in the pesticide analysis field.

**Key words** molecularly imprinted polymer sensor; pesticide detection

### 1 引言

1993年 Mosbach 等人<sup>[1]</sup>在有关茶碱分子印迹聚合物 (Molecular Imprinted Polymers, MIPs) 的研究中报道了非共价型印迹物的聚合方法,使分子印迹技术 (Molecular Imprinting Technique) 在传感器<sup>[2]</sup>、人工抗体模拟<sup>[3]</sup>及色谱固相分离<sup>[4,5]</sup>等方

面得以发展,并由此使其成为化学和生物学交叉的新兴领域之一。

以分子印迹聚合物为识别元件,结合不同种类转换器<sup>[6~9]</sup>而制得的分子印迹传感器 (Molecular Imprinted Polymer Sensors) 既有生物传感器的专一识别性,又有化学传感器的机械稳定性、热稳定

收稿日期: 2005-04-11; 修回日期: 2006-01-11.

作者简介: 张慧婷 (1981-), 女, 北京市人, 博士研究生, 主要从事农药分析化学研究; \* 通讯作者: 潘灿平 (1970-), 男, 博士生导师, 主要从事农药学、农产品安全研究. 联系电话: 010-62733219. E-mail: residu@cau.edu.cn

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973计划) 项目 (2002CB410805) 资助.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

性<sup>[10]</sup>, 因而成为传感器研究领域的新热点。

近年来有关印迹传感器技术在农药检测方面的研究不断深入, 所涉及的农药品种趋于多样化(如表 1)。已报道的印迹传感器可用于检测莠去津、敌草净、2, 4-滴、草甘膦、对硫磷、氯霉素等十几

种农药<sup>[11~41]</sup>。对绝大部分农药的检测限可达  $\mu\text{mol/L}$  级<sup>[17]</sup>, 其中对草甘膦等有机磷农药的检测限可达  $\text{ng/L}$  级<sup>[29]</sup>。作者综述了农药印迹传感器技术近十年的发展情况。

Table 1 The application of MIP sensor in pesticide detection

分析物 Analytes	转换器类型 Transducers	检测范围(值) Detection range	检测限 Detection limit	文献 Ref
莠去津 Atrazine	电导型 Conductometry	10~500 $\mu\text{g/L}$	-	[11]
莠去津 Atrazine	电导型 Conductometry	5~100 $\text{nmol/L}$	5 $\text{nmol/L}$	[12]
莠去津 Atrazine	电导型 Conductometry	5~100 $\text{nmol/L}$	5 $\text{nmol/L}$	[13]
莠去津 Atrazine	荧光型 Optical fluorescence	-	-	[14]
莠去津 Atrazine	石英晶体微天平 QMB	-	2.0 $\mu\text{mol/L}$	[15]
莠去津 Atrazine	场效应晶体管 Field effect transistor	1~10 $\mu\text{mol/L}$	1 $\mu\text{mol/L}$	[17]
莠去津 Atrazine	石英晶体微天平 QMB	0.02~1 $\text{mmol/L}$	-	[17]
莠去津 Atrazine	电流型 Conductometry	1~10 $\mu\text{mol/L}$	-	[18]
敌草净 Desmetryn	电容型 Capacitive	-	-	[16]
2, 4-滴 2, 4-D	放射性 Radioactivity	0.135~45 $\mu\text{mol/L}$	-	[19]
2, 4-滴 2, 4-D	荧光型 Optical fluorescence	0.1~10 $\mu\text{mol/L}$	100 $\text{nmol/L}$	[20]
2, 4-滴 2, 4-D	电位型 Potentiometry	1~1000 $\mu\text{mol/L}$	-	[21]
2, 4-滴 2, 4-D	红外渐消波 Infrared evanescent wave spectroscopy	0.0045~4.5 $\text{mmol/L}$	2.9~2.8 $\mu\text{mol/L}$	[22]
2, 4-滴 2, 4-D	石英晶体微天平 QMB	0.20~500 $\mu\text{mol/L}$	0.10 $\mu\text{mol/L}$	[23]
2, 4-滴 2, 4-D	荧光型 Optical fluorescence	44.8~754.0 $\mu\text{mol/L}$	-	[24]
2, 4-滴 2, 4-D	化学发光 Chemiluminescent	0.5~1.0 $\times 10^6 \mu\text{g/L}$	-	[25]
2, 4-滴 2, 4-D	电流型 Amperometry	9.7~38.8 $\text{mmol/L}$	-	[26]
甲基磷酸频哪酯 Pinacolyl methyl phosphonate	镧系发光纤维 Fiber-optic	1 $\mu\text{g/L}$ ~150 $\text{mg/L}$	125 $\text{ng/L}$	[27]
甲基磷酸频哪酯 Pinacolyl methyl phosphonate	镧系发光纤维 Fiber-optic	10 $\text{ng/L}$ ~10 $\text{mg/L}$	7 $\text{ng/L}$	[28]
草甘膦 Glyphosate	镧系发光纤维 Fiber-optic	9 $\text{ng/L}$ ~100 $\text{mg/L}$	9 $\text{ng/L}$	[29]
甲基氯吡硫磷 Chlorpyrifos methyl	镧系发光纤维 Fiber-optic	5 $\text{ng/L}$ ~100 $\text{mg/L}$	5 $\text{ng/L}$	[29]
二嗪磷 Diazinon	镧系发光纤维 Fiber-optic	7 $\text{ng/L}$ ~100 $\text{mg/L}$	7 $\text{ng/L}$	[29]
甲基磷酸异丙酯 Isopropyl methyl phosphonate	电导型 Conductometry	10 $\mu\text{L}$	-	[31]
对氧磷 Paraoxon	电流型 Amperometry	-	100 $\mu\text{mol/L}$	[32]
沙林 Sarin	石英晶体微天平 QMB	0.7~50 $\mu\text{L/L}$	1 $\text{nL/L}$	[33]
对硫磷 Parathion	电流型 Amperometry	0.1 $\text{mmol/L}$	-	[35]
对硫磷 Parathion	石英晶体微天平 QMB	0.1 $\text{mg/m}^3$ (gas)	-	[35]
氯霉素 Chloramphenicol	荧光型 Optical fluorescence	3~1000 $\text{mg/L}$	3 $\text{mg/L}$	[36]
氯霉素 Chloramphenicol	荧光型 Optical fluorescence	3~1000 $\text{mg/L}$	3 $\text{mg/L}$	[37]
氯霉素 Chloramphenicol	荧光型 Optical fluorescence	8~100 $\text{mg/L}$	8 $\text{mg/L}$	[38]
氯霉素 Chloramphenicol	石英晶体微天平 QMB	50 $\text{mmol/L}$	-	[36]
S-氟戊菊酯 Fenvalerate	电容型 Capacitive	0.36~5 $\text{mg/L}$	0.36 $\text{mg/L}$	[40]
苯噻酰草胺 Mefenacet	电容型 Capacitive	1~50 $\mu\text{mol/L}$	-	[41]

## 2 分子印迹材料的制备

合成以农药分子为模板的印迹材料的一般思路是在溶剂中加入农药分子、功能单体、交联剂等反应物后引发反应, 使其聚合。而后利用物理或化学手段将农药分子从制备的聚合物中洗脱出

来<sup>[1]</sup>, 聚合物内部便形成了形状和官能团位置与农药分子相匹配的空穴, 此空穴对农药分子具有高度的特定识别性和结合能力(如图 1<sup>[42]</sup>), 赋予该聚合物特异的“记忆”功能, 即类似生物自然的受体识别系统<sup>[43]</sup>。

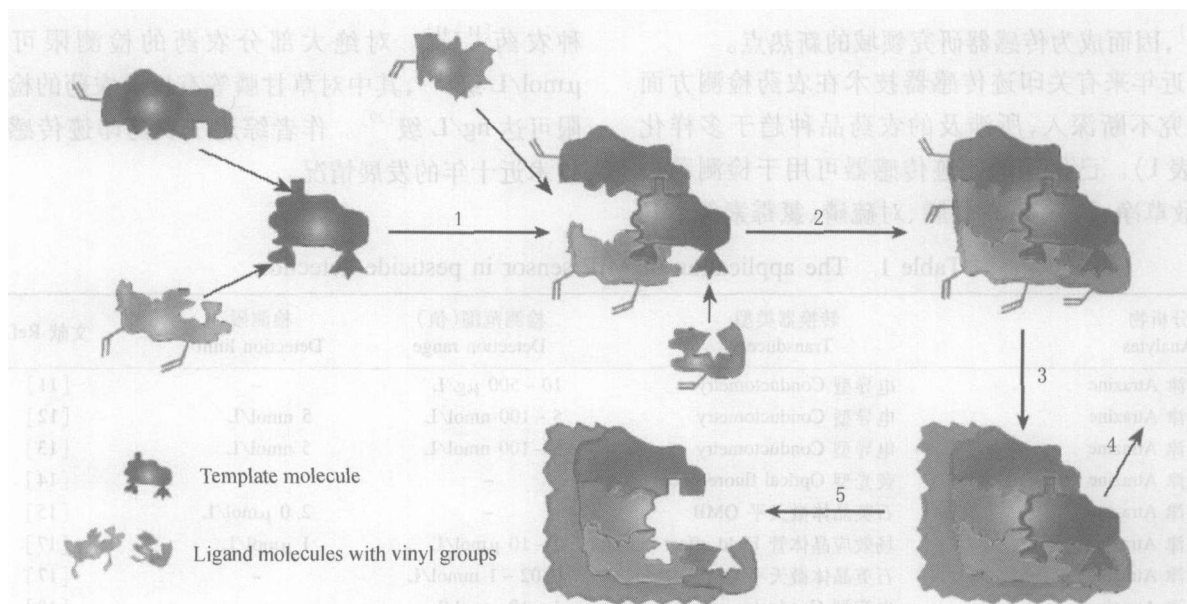


Fig. 1 Synthesis of molecularly imprinted polymers<sup>[42]</sup>

1 and 2= self-assembly of the templates and ligand molecules; 3= incorporation of the ligand-template complex into the polymer matrix; 4= removal of the template molecule; 5= formation of the template cavity

通常,选择一端带有孤对电子、另一端带有双键结构的分子作为功能单体,如甲基丙烯酸<sup>[12]</sup>、乙炔基吡啶等<sup>[44]</sup>。选择含有多个末端双键结构的分子作交联剂,如乙二醇二甲基丙烯酸酯<sup>[11]</sup>、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯<sup>[12]</sup>等。随着印迹传感器的发展,研究者们已不满足于使用传统单体或交联剂,而是根据农药分子结构的特点开发新单体,优化传感器性能。如:酸性单体 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸<sup>[16]</sup>,碱性单体二乙胺乙基甲基丙烯酸酯<sup>[38]</sup>,荧光单体 3-[N,N-二(9-甲基蒽基)胺]丙烷基三乙氧基硅烷<sup>[24]</sup>及用以改善材料机械强度的交联剂丙烯酸氨基甲酸酯低聚物<sup>[13]</sup>等。

早期的研究采用研磨法(沉淀聚合),制备的印迹材料是块状的,使用时研磨成细末<sup>[1,45]</sup>。近年来印迹聚合物的制备技术有了很大发展,可以采用整体聚合(原位聚合)、悬浮聚合、印迹膜等多种方法制备棒状、球形、膜等多种形态的印迹材料<sup>[45]</sup>以满足其在传感器<sup>[2]</sup>、人工抗体模拟<sup>[3]</sup>及色谱固相分离<sup>[4,5]</sup>等多方面用途的需要。目前,应用于传感器技术的制备方法有研磨法<sup>[15]</sup>、印迹膜法<sup>[11]</sup>和整体聚合法<sup>[37]</sup>。

**研磨法:**将大块聚合物研磨、洗涤,制成粉末状材料,再将材料涂在转换器表面<sup>[15]</sup>(如电极、光纤、石英晶体等)。

**印迹膜法:**在转换器表面直接聚合一层带有印迹空穴的膜<sup>[11]</sup>,检测时农药分子与印迹材料再度结合,转换器表面感应到印迹材料物化参数的变化,并由变化的幅度判断所结合的农药分子的量的

多少。

**整体聚合法:**在色谱柱中灌入反应物,直接聚合成连续的棒状色谱固定相,特异性吸附农药分子<sup>[37]</sup>。

目前,本研究小组分别采用研磨法和悬浮聚合法制备以有机磷农药为模板的印迹材料,取得了一定的研究经验。

### 3 应用

#### 3.1 三嗪类农药印迹传感器

Piletsky等人是较早研究农药印迹传感器的小组,他们以除草剂莠去津(atrazine)为模板不断改进传统的电导法,缩短响应时间<sup>[11~13]</sup>。传感器可以抵抗敌菌灵(anilazine)、西玛津(simazine)和扑草净(prometryn)的干扰,对莠去津的检出限为5 nmol/L。印迹膜在室温干燥条件下保存6个月后,仍能保持识别特性。该小组<sup>[14]</sup>还发现以莠去津为模板的印迹物与莠去津结合时,会把先结合上去的莠去津荧光标记物替代下来,检测被替代物的荧光强度从而可知样品中莠去津的浓度。这种方法类似于荧光免疫测定,只是用印迹材料代替了生物受体。

2001年,Luo等<sup>[15]</sup>以莠去津为模板合成印迹材料作为识别元件,制作了一种新型的厚度切变式(Thickness-shear mode TSM)石英晶体微天平传感器,对莠去津的检测限为 $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L。研究者还总结了振动频率与被测物浓度的定量经验公式。

德国的 Delaney 等<sup>[16]</sup>以接枝聚合技术直接在电极表面合成印迹膜, 检测水样本中敌草净 (desmetryn) 的含量。结果表明, 样本中含特丁通 (terbutolone) 或莠去津时, 不干扰传感器对敌草净检测的准确度, 但含嗪草酮 (metribuzin) 时则会干扰。

2002年, Pogorelova 等人<sup>[17]</sup>选择了 7 种以三嗪类化合物为模板, 分别在场效应晶体管和石英晶体电极表面用丙烯酸-甲基丙烯酸 (acrylamide methacrylate acid) 聚合成一层带有莠去津或类似物印迹的膜来制作传感器, 检测限可达  $\mu\text{mol/L}$  级。日本 Soka 大学的 Shoji 等人<sup>[18]</sup>用传统的功能单体和交联剂, 在金电极表面直接合成印迹物膜, 用以检测莠去津, 检测范围亦在  $\mu\text{mol/L}$  级。

### 3.2 苯氧羧酸类农药印迹传感器

Haupt 等人<sup>[19, 20]</sup>研制不同类型印迹传感器对除草剂 2, 4-滴进行检测。1998 年他们分别模拟放射性和荧光免疫测定, 用印迹物代替天然受体检测 2, 4-滴, 检测限达  $100 \text{ nmol/L}$ 。1999 年, 该小组<sup>[21]</sup>以微分脉冲伏安法 (differential pulse voltametry) 在丝网印制电极 (screen-printed electrodes) 上检测除草剂 2, 4-滴, 实验以 2, 4-滴为模板合成印迹材料, 利用材料对 2, 4-滴与 2, 5-二羟苯乙酸吸附性的差异检测 2, 4-滴。实验中在检测池中加入甲醇以更接近实际样本。Jakusch 等<sup>[22]</sup>以 2, 4-滴为模板在铟锡衰减全反射 (Attenuated total reflectance, ATR) 晶体上制得 ART 传感器, 与液相色谱联用, 傅立叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 扫描 ATR 晶体, 记录红外渐消波 (Infrared Evanescent Wave) 响应。检测范围为  $4.5 \times 10^{-3} \sim 4.5 \text{ nmol/L}$ , 检出限达  $2.9 \sim 28.0 \mu\text{mol/L}$ , 2, 4-滴的结构类似物苯氧基乙酸对测定无明显干扰。

2000 年 Liang 等<sup>[23]</sup>采用体声波 (Bulk Acoustic Wave BAW) 技术研制除草剂 2, 4-滴的印迹质量传感器: 将印迹材料涂抹在石英披银电极的表面制成传感器, 在  $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  到  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  范围内, 压电晶体频移值的对数与浓度的对数成线性关系, 检测限为  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ , 2, 4-滴的回收率为  $93\% \sim 108\%$ 。Leung Mitch 等人<sup>[24]</sup>用凝胶聚合制得一种用于检测 2, 4-滴的光感印迹材料。实验以蒽衍生物作为功能单体合成分子印迹, 当功能单体与 2, 4-滴形成酸碱离子对时, 能抑制蒽基的光致电子转移 (photoinduced electron transfer, PET) 荧光猝灭, 增强功能单体的荧光发射强度。传感器对 2, 4-滴有较高的选择性, 材料识别位点的亲和常

数为  $(2.23 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ L/mol}$  检出限在  $\text{mg/L}$  级。此方法适用于检测无荧光的农药残留物。同年, 瑞典 Lund 大学的 Svite 等人<sup>[25]</sup>以测定 2, 4-滴的印迹聚合物替代生物抗体, 试验了原有的功能化表面生物传感装置, 应用化学发光免疫测定法测定相关农药。2004 年, Weetal 等人<sup>[26]</sup>在石墨电极上用循环伏安法直接合成 2, 4-滴的印迹电极, 检测 2, 4-滴及其类似物, 但该试验的检测浓度仅为  $9.7 \sim 38.8 \text{ nmol/L}$ 。

### 3.3 有机磷类农药印迹传感器

Jenkins 等人<sup>[27-30]</sup>从 1997 年至今报道了应用印迹技术制备包含有人造识别位点的聚合纳米传感器材料, 可用于检测水中农药等化学污染物。文献报道这种材料对分析物的结合是可逆的且结合位点为镧系离子, 响应时间小于  $15 \text{ min}$ , 检测限可达  $\text{ng/L}$  级, 线性范围在  $\mu\text{g/L} \sim \text{mg/L}$  级, 使用寿命可达数月。他们试验的农药和化学毒物分子包括对硫磷 (parathion)、蝇毒磷 (coumaphos)、乐果 (dimethoate)、敌敌畏 (dichlorvos)、马拉硫磷 (malathion)、硫磷嗪 (thionazin)、草甘膦 (glyphosate)、甲胺磷 (methamidophos)、磷胺 (phosphamidon)、沙林 (sarin)、索曼 (soman) 以及它们的一些水解产物甲基膦酸异丙酯 (isopropylmethylphosphonate)、频哪基醇甲基膦酸酯 (pinacolylmethylphosphonate)。2001 年, 北京毒物药物研究所的孟子晖等人<sup>[31]</sup>还报道了他们检测有机磷神经性毒剂沙林的水解产物甲基膦酸异丙酯的工作。

日本东京大学的 Yamazaki 等人<sup>[32]</sup>以钴离子和咪唑的复合体合成人工酶, 有机磷农药对氧磷 (paraoxon) 被人工酶催化水解, 其水解产物在电流型转换器的阳极上被氧化, 产生电信号, 检测限为  $100 \mu\text{mol/L}$ , 响应时间为  $4 \text{ min}$ 。北京防化研究院左言军等<sup>[33]</sup>采用电化学聚合首次合成了对有机磷毒剂沙林有快速响应和高灵敏度的印迹纳米膜。用压电晶体频移法测出其膜厚约为  $35 \text{ nm}$ , 对影响电聚合反应的因素 (如模板分子浓度、单体浓度、扫描电位和扫描次数) 进行了筛选, 进而在石英晶体微天平 (QCM) 上制成了纳米印迹传感器。这种新型传感器响应速度快 (最初响应时间  $2 \text{ s}$ ), 抗干扰能力强, 检测范围宽 ( $0.7 \sim 50 \mu\text{L/L}$ ), 灵敏度高 ( $1 \text{ nL/L}$ )。

2003 年, 美国约翰霍普金斯大学的 Murray 在其专利申请文件中报告了以印迹聚合物作为传感器的发明<sup>[34]</sup>, 该发明可以选择性地结合底物到带有荧光官能团的共聚物中, 被分析的对象有多价阴离子、有机磷类农药和神经毒剂等。

美国德克萨斯技术大学的 Boyd 等人 2004 年在美国《霍普金斯应用物理实验室技术览要》上报道他们制备的印迹聚合物可用于电子波导传感器之中<sup>[5]</sup>, 这种装置适用于测定诸如神经毒气、农药等有害物质。同年, 以色列的 Marx 等人<sup>[35]</sup>报道了他们以对硫磷、对氧磷、杀螟硫磷 (fenitrothion) 等类似物为模板合成印迹材料, 分别结合石英晶体微天平 and 电导传感器检测液体和气体中有机磷农药的含量。

### 3.4 其他农药印迹传感器

McNiven 等<sup>[36-37]</sup>是最早研究氯霉素 (chloramphenicol) 印迹传感器的小组, 1997 年, 他们以氯霉素为模板分别采用研磨法和整体聚合法制作色谱柱, 利用色谱系统检测氯霉素。研究者先用荧光标记的氯霉素饱和色谱柱, 再以氯霉素进样, 当氯霉素代替标记物时, 标记物流出, 产生荧光响应, 检测限为 3 mg/L。Suarez-Rodriguez 等人<sup>[38]</sup>改进此方法, 将印迹柱集成在检测器内部, 简化了传感器系统, 这种简便型传感器的检测限为 8 mg/L。Park 等人<sup>[39]</sup>在石英晶体微电极表面合成硫醇与氯霉素的共价印迹层, 制成质量传感器, 试验测得传感器对 50 mol/L 氯霉素的响应值为空白对照的 10~50 倍。

2004 年, Gong 等<sup>[40]</sup>采用电容法研制 S-氟戊菊酯 (fenvalerate) 的印迹传感器: 在金属电极上沉积一层巯基苯并咪唑自组装单分子层, 加入模板分子后 S-氟戊菊酯, 使两者形成配合物, 巯基苯并咪唑层被电聚合在金属电极上后, 用十二烷基硫醇处理电极表面以减少小孔和缝隙使绝缘层紧密, 洗脱模板分子, 即制得印迹传感器。当电极结合模板分子后, 用阻抗测量电容的下降数值, 即可检测体系中 S-氟戊菊酯的浓度。标准曲线的浓度线性范围: 0.36~5.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 最低检测限为 0.36  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。一般的菊酯类杀虫剂对其测定没有明显干扰。

同年, Liu 等<sup>[41]</sup>以苯噻草胺 (mefenacet) 为模板分子, 在金电极表面电聚合印迹膜。印迹膜的介电性与溶液中苯噻草胺的浓度有关, 线性范围为 1~50  $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。印迹传感器对苯噻草胺显示出选择性, 而空白印迹材料对其没有选择性。此外, 实验还建立了两步反应的动力学模型过程, 讨论了分子识别的过程, 动力学模型与实验结果十分吻合。

## 4 前景

分子印迹材料的机械稳定性和化学稳定性优于生物受体, 但目前其识别效果还无法达到生物受

体的专一度和灵敏度<sup>[25]</sup>, 因此印迹传感器尚未应用于未知样品的检测<sup>[10]</sup>, 且检测对象通常为水或空气等简单基质样品<sup>[11~22, 24~41]</sup>, 只有极少文献涉及动物肝脏等复杂基质样品的检测<sup>[23]</sup>。相信随着印迹技术的发展, 具有高度专一识别性且价格低廉的印迹传感器将成为农药分析的新手段, 印迹传感器技术将成为农药分析检测的新领域。

## 参考文献:

- [1] Vlatakis G, Andersson L, Müller R, et al. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting [J]. *Nature*, 1993, 361: 645-647.
- [2] 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-dichlorophenoxyacetyl) (3-nitrophenyl) methanephosphonate [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 545 (2): 122-128.
- [3] Rathbone D L, Ali A, Antonaki P, et al. Towards a polymeric binding mimic for cytochrome c [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2005, 20 (11): 2353-2363.
- [4] Kawaguchi M, Hayatsu Y, Nakata H, et al. Molecularly imprinted solid phase extraction using stable isotope labeled compounds as template and liquid chromatography-mass spectrometry for trace analysis of bisphenol A in water sample [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 539: 83-89.
- [5] Tanayo F G, Martín-Esteban A. Selective high performance liquid chromatography imprinted-stationary phases for the screening of phenylurea herbicides in vegetable samples [J]. *J Chromatography A*, 2005, 1098 (1-2): 116-122.
- [6] LIU Qin (刘勤), ZHOU Yong-xin (周永新), LIU Yi-tang (刘荫棠). 分子烙印传感器的研究进展 [J]. *Chin J Anal Chem (分析化学)*, 1999, 27 (11): 1341-1347.
- [7] XU Wei-jian (徐伟箭), LUO Peng (罗鹏), ZHANG Zheng-hua (张正华). 基于分子印迹技术的仿生化学传感器 [J]. *Polymer Materials Science And Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2002, (6): 16-19.
- [8] HE Yong-hong (何永红), GAO Zhi-jian (高志坚), CHAO Fu-huan (晁福寰). 分子印迹——仿生传感器的研究进展 [J]. *Chin J Anal Chem (分析化学)*, 2004, 2 (10): 1407-1412.
- [9] MA Juan-juan (马娟娟), WANG Xin-long (王新龙). 分子印迹聚合物敏感材料电化学传感器的进展 [J]. *Electronic Components & Materials (电子元件与材料)*, 2004, 23 (10): 48-51.
- [10] Blanco-Lopez M C, Lobo-Castanon M J, Miranda-Ondieres A J, et al. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers [J]. *Trends in Anal Chem*, 2004, 23 (1): 36-48.
- [11] Piletsky S A, Piletskaya E V, Elgersma A V, et al. Atrazine sensing by molecularly imprinted membranes [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 1995, 10: 959-964.
- [12] Sergeeva T A, Piletsky S A, Brovko A A, et al. Conductometric sensor for atrazine detection based on molecularly imprinted polymer membranes [J]. *Analyt*, 1999, 124: 331-334.
- [13] Sergeeva T A, Piletsky S A, Brovko A A, et al. Selective recognition of atrazine by molecularly imprinted polymer membranes. Development of conductometric sensor for herbicides detection [J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 392: 105-111.

- [14] Piletsky S A, Piletskaya E V, El'skaya A V, et al Optical detection system for triazine based on molecularly imprinted polymers [J]. *Anal Lett*, 1997, 30: 445-455.
- [15] Luo C H, Liu M, Mo Y, et al Thickness-shear mode acoustic sensor for atrazine using molecularly imprinted polymer as recognition element [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 428 (1): 143-148.
- [16] Delaney T P, Mirsky V M, Ubricht M, et al Impedometric herbicide chemosensors based on molecularly imprinted polymers [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 435: 157-162.
- [17] Pogorebva S P, Bourenko T, Kharitonov A B, et al Selective sensing of triazine herbicides in imprinted membranes using ion-sensitive field-effect transistors and microgravimetric quartz crystal microbalance measurements [J]. *Analyst*, 2002, 127: 1484-1491.
- [18] Shoji R, Takeuchi T, Kubo I Atrazine sensor based on molecularly imprinted polymer-modified gold electrode [J]. *Anal Chem*, 2003, 75: 4882-4886.
- [19] Haupt K, Maves A G, Mosbach K. Herbicide assay using an imprinted polymer-based system analogous to competitive fluoroimmunoassays [J]. *Anal Chem*, 1998, 70: 628-631.
- [20] Haupt K, Dzveg A, Mosbach K. A assay system for the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a molecularly imprinted polymer as an artificial recognition element [J]. *Anal Chem*, 1998, 70: 3936-3939.
- [21] Kogler S, Tumer A P F, Mosbach K, et al Imprinted polymer-based sensor system for herbicides using differential pulse voltammetry on screen-printed electrodes [J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 3698-3702.
- [22] Jakusch M, Janotta M, Mizaiboff B. Molecularly imprinted polymers and infrared evanescent wave spectroscopy. A chemical sensor approach [J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 4786-4791.
- [23] Ling C D, Peng H, Nie L H, et al Bulk acoustic wave sensor for herbicide assay based on molecularly imprinted polymer [J]. *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 367: 551-555.
- [24] Leung Mitch K P, Chow Cheuk-Fai, Lam Michael H W. A sol-gel derived molecularly imprinted luminescent PET sensing material for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 2985-2991.
- [25] Svitel J, Sungu I, Dzgoev A, et al Functionalized surfaces for optical biosensors Applications to in vitro pesticide residual analysis [J]. *Materials Science: Materials in Medicine*, 2001, 12 (10/11/12): 1075-1078.
- [26] Weetall H H, Rogers K R. Preparation and characterization of molecularly imprinted electropolymerized carbon electrodes [J]. *Talanta*, 2004, 62: 329-335.
- [27] Jenkins A L, Uy O M, Murray G M. Polymer based luminous sensors for the detection of nerve agents [J]. *Anal Comm*, 1997, 34: 221-224.
- [28] Jenkins A L, Uy O M, Murray G M. Polymer-based luminous sensor for detection of the hydrolysis product of the nerve agent soman in water [J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 373-378.
- [29] Jenkins A L, Yin R, Jensen J L. Molecularly imprinted polymer sensors for pesticide and insecticide detection in water [J]. *Analyst*, 2001, 126 (6): 798-802.
- [30] Jenkins A L, Yin R, Jensen J L, et al Molecularly imprinted polymers for the detection of chemical agents in water [J]. *Polym: Materials Science and Engineering*, 2001, 84: 76-77.
- [31] MENG Zhi-hui (孟子晖), LIYuan-guang (李元光), LIU Qin (刘琴), et al 通过分子烙印聚合物膜电阻的变化检测甲基膦酸异丙酯 [J]. *Chin J Anal Chem (分析化学)*, 2001, 29 (4): 490-490.
- [32] Yanazaki T, Meng Z, Mosbach K, et al A novel anionomeric sensor for organophosphorus insecticides detection employing catalytic polymer mimicking phosphotriesterase catalytic center [J]. *Electrochemistry*, 2001, 69 (12): 969-972.
- [33] ZUO Yan-jun (左言军), YU Jian-hua (余建华), HUANG Qi-bin (黄启斌), et al 分子印迹纳米膜的制备及其在检测神经性毒剂沙林中的应用 [J]. *Chin J Anal Chem (分析化学)*, 2003, 31 (7): 769-773.
- [34] Murray G M. Molecularly imprinted polymer solution anion sensor [P]. PCT WO 03/034043 A3 2003-04-24.
- [35] Marx S, Zaltsman A, Turyan I et al Parathion sensor based on molecularly imprinted sol-gel films [J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 120-126.
- [36] Levi R, McNiven S, Piletsky S A, et al. Optical detection of chloramphenicol using molecularly imprinted polymers [J]. *Anal Chem*, 1997, 69: 2017-2021.
- [37] McNiven S, Kato M, Levi R, et al Chloramphenicol sensor based on an in situ imprinted polymer [J]. *Anal Chim Acta*, 1998, 365 (1-3): 69-74.
- [38] Suarez-Rodriguez J L, Diaz-Garcia M E. Fluorescent competitive flow-through assay for chloramphenicol using molecularly imprinted polymers [J]. *Biosens Bioelectron*, 2001, 16 (9-12): 955-961.
- [39] Park I S, Kim D K, Adanyin N, et al Development of a direct-binding chloramphenicol sensor based on thiol or sulfide mediated self-assembled antibody monolayers [J]. *Biosens Bioelectron*, 2004, 19 (7): 667-674.
- [40] Gong J L, Gong F C, Kuang Y, et al Capacitive chemical sensor for fenvaleate assay based on electropolymerized molecularly imprinted polymer as the sensitive layer [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 379 (2): 302-307.
- [41] Liu Y, Wei W Z, Xia J J, et al Artificial receptor layer for herbicide detection based on electro synthesized molecular imprinting technique and capacitive transduction [J]. *Anal Lett*, 2004, 37: 2303-2319.
- [42] Boyd J W, Cobb G P, Southard G E, et al Development of molecularly imprinted polymer sensors for chemical warfare agents [J]. *Johns Hopkins APL Technical Digest*, 2004, 25 (1): 44-49.
- [43] Wulff G, Sahan A, Zabrocki K. Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates [J]. *Tetrahedron Lett*, 1973, 44: 4329-4332.
- [44] Zhang L Y, Cheng G X, Fu C. Synthesis and characteristics of tyrosine imprinted beads via suspension polymerization [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2003, 56: 167-173.
- [45] WANG Yong-jian (王永健), BAI Shu (白姝), SUN Yan (孙彦). 分子印迹聚合物的设计合成 [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2001, 17 (4): 360-368.

(Ed JIN SH)