

注：国家自然科学基金项目（NO. 61601037）；北京市优秀人才培养资助基金项目（NO. 2014000020124G104）；北京市教育委员会科技发展计划面上项目（NO. KM201611232021）

摘要：近年来，离子印迹技术以其高选择性、抗腐蚀性、制备简便等优点在传感器领域受到了广泛的关注，许多研究者将其与电化学检测技术相结合应用在水环境重金属检测领域，取得了巨大的发展与突破。本文从金属离子印迹电化学传感器不同的制备方法出发，分别介绍了涂膜法、掺杂法、原位引发聚合法和电聚合法的制备以及对这几种方法的优缺点进行分析，并且对其在水环境重金属检测中研究进展和在该领域的未来发展方向做出展望。

关键词：离子印迹；水环境；重金属检测；电化学传感器

中图分类号：TP212.2

文献标识码：A

文章编号：1006-883X(2018)10-0007-08

收稿日期：2018-08-24

离子印迹电化学传感器 在水环境重金属检测的研究进展

刘晔¹ 胡敬芳^{2*} 邹小平² 高国伟^{1,2}

1. 北京信息科技大学自动化学院，北京 100192；2. 北京信息科技大学传感器重点实验室，北京 100101

一、引言

重金属是指原子质量在 63.5~200.6 之间，并且原子密度大于 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的金属元素，其中 Co、Cu、Mn、Zn 等都是人体所必不可少的微量元素，但是大部分元素在人体中富集过量都会对人体造成伤害^[1]，尤其是水环境重金属污染，如常见的砷（ As^{3+} 、 As^{5+} ）、镉（ Cd^{2+} ）、铬（ Cr^{3+} 、 Cr^{6+} ）、铅（ Pb^{2+} ）、汞（ Hg^{2+} ）、硒（ Se^{4+} 、 Se^{6+} ）、汞（ Hg^{2+} ），可以通过直接饮用或者间接对水产品、农产品、土壤污染的方式对人体健康造成巨大威胁。

我国针对水环境重金属污染情况先后制定多种水环境质量标准，对各种重金属污染元素的浓度进行了严格的规定，如《生活饮用水卫生标准》^[2]，《地表水环境质量标准》^[3]、《地下水环境质量标准》^[4]和《污水综合排放标准》^[5]等。如何准确并且快速地检测出水环境重金属离子的浓度对我国环境治理等具有非常重要的意义。

目前有许多重金属检测方法，如分光光度法^[6]、

比色法^[7]、表面增强拉曼散射法^[8]、荧光分析法^[9]以及电化学分析法^[10]等。其中，较为引人关注的电化学传感器虽然具有快速的响应速度、较高的灵敏度、简便的操作以及小巧便携便于现场检测等优点，但是水中一些干扰离子对其检测结果的影响也很大。所以，如何提高其检测的选择性是目前急需解决的问题。

Wulff G^[11]等在 1972 年首次成功制备出分子印迹聚合物（Molecular Imprinted polymer, MIP）使分子印迹技术（Molecular Imprinting Technique, MIT）的发展得到了巨大的突破。

Nishide^[12]等在 1976 年提出了离子印迹技术（Ion Imprinting Technique, IIT）。IIT 是通过特定的功能单体和模板离子相互结合，加入交联剂进行聚合反应，最后将特定的模板离子洗脱出来，从而获得在空间结构和结合位点上与某该目标离子完全匹配的聚合物的制备技术。IIT 是在分子印迹技术的基础上保留了其优点，同时将离子作为模板分子达到可以识别印迹离子的目的。离子印迹技术因为其高的选择性，抗腐蚀性，

制备简便等优点在传感器^[13]、膜分离^[14]、固相萃取^[15]、生物医学^[16]等领域受到了广泛的关注。

离子印迹电化学传感器结合了 IIT 与电化学检测手段的优点, 具有高选择性、高灵敏度、操作方便、小巧便携、成本低廉等优点, 所以成为现在热门研究方向之一^[17-20]。这些优点使其在水环境重金属检测中, 尤其在痕量重金属检测中具有明显的优势^[21-23]。本文从重金属离子印迹电化学传感器不同的制备方法出发, 介绍其在水环境重金属检测中的研究进展, 并对其在该领域的未来发展方向做出展望。

二、重金属离子印迹技术基本原理

重金属离子印迹技术一般使用重金属离子作为模板离子, 通过其与配体原子间的螯合作用相结合, 重金属离子与配体之间的配位作用比较稳定, 并且可以通过改变环境条件来控制配位键的结合与断裂速度^[24]。

以重金属离子作为模板离子的印迹聚合物的制备过程分为三步: 第一步, 重金属离子和功能单体反应; 第二步, 印迹聚合物生成, 并洗去残留反应物; 第三步, 将模板离子洗脱得到最终所需的印迹聚合物。过程原理示意图如图 1 所示。另外有些功能单体可以加入金属离子, 从而促成能与重金属离子形成配位键的分子印迹。

三、重金属离子印迹电化学传感器制备方法

离子印迹电化学传感器的制备方法不同所得到的

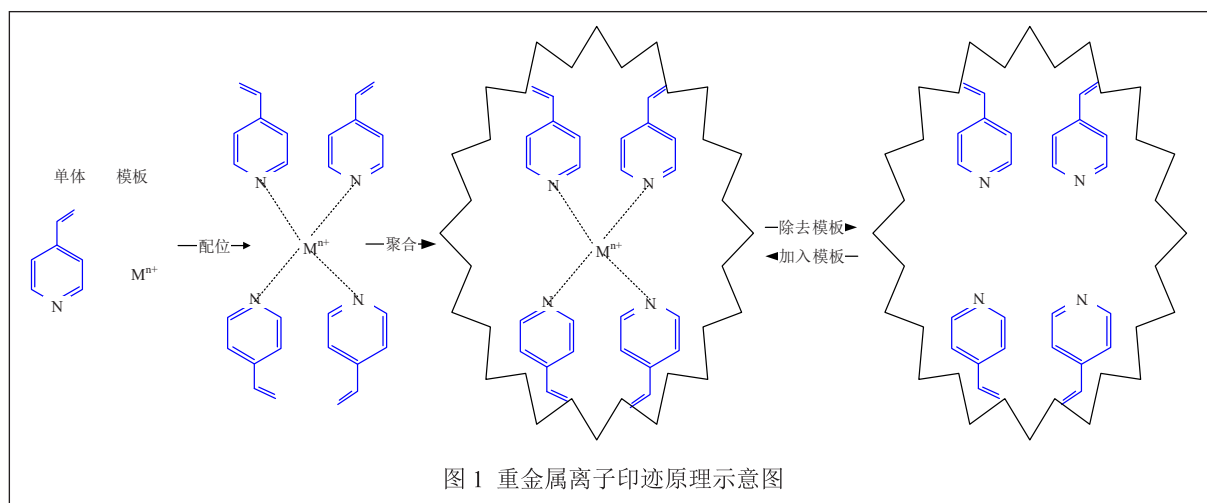
敏感膜的厚度、面积都会不同, 这会直接影响传感器的性能。目前常用的制备方法根据离子印迹聚合物敏感膜与转换器的整合方式不同主要分为两种, 即间接法和直接法。间接法主要包含涂膜法^[25]和掺杂法^[26], 直接法主要包含原位引发聚合^[27]和电聚合^[28]。

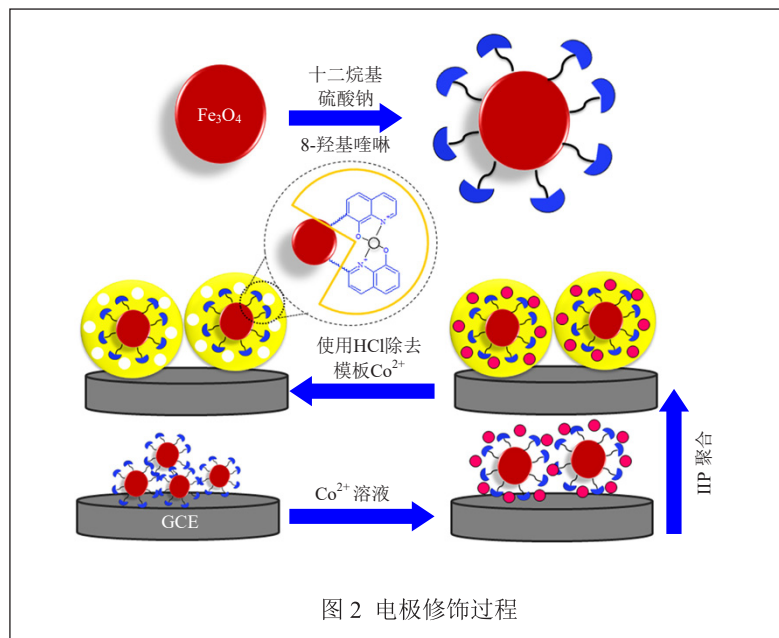
1、涂膜法

涂膜法首先将预先制备好的金属离子印迹聚合物颗粒分散在有机溶剂中, 然后将混合溶液通过滴涂、旋涂和蘸涂等方法将其修饰在电极表面, 最后将溶剂挥发得到所需要的离子印迹修饰电极^[29]。Roushani^[30]使用离子聚合物修饰的多壁碳纳米管壳聚糖-离子液体纳米复合材料修饰玻碳电极来制备用于 Mn(II) 检测的电化学传感器。其是将 Mn(II)-IIP 悬浮液直接滴加在修饰电极的表面, 然后在室温下干燥得到最后所需的修饰电极, 最后该传感器灵敏度高达 $1.305 \times 10^{-5} \text{ A/mol} \cdot \text{cm}^2$, 检测限为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ($S/N=3$)。

Torkashvand^[31]通过丙烯酰胺作为功能单体, N, N-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂, 过硫酸铵作为引发剂使用涂膜的方法在 Co^{2+} -8-羟基苯胺的复合物周围与玻碳电极表面的磁性纳米粒子 (Fe_3O_4) 连接, 具体修饰过程如图 2 所示。引入的电化学传感器检测 Co^{2+} 的线性范围为 $0.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 检测限低至 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ($S/N=3$), 并且已经应用于不同实际样品中检测痕量的 Co^{2+} 。

使用涂膜法来制备的电化学传感器虽然具有易于更新、优秀的离子识别特性等优点, 但是其制备的过





程比较复杂繁琐，并且制备的膜厚度难以控制，容易导致传质受阻现象造成其响应时间较长。此外涂膜法制成的传感器的膜容易脱落，因而使制得的传感器重现性较差。

2、掺杂法

掺杂法制备离子印迹电化学传感器的主要步骤是将制备好的离子印迹聚合物掺杂在所使用的体系中，常使用的体系主要包括石墨和聚氯乙烯。

Ghanei-Motlagh^[32] 首先通过溶胶-凝胶法制备了一种新型的纳米结构镉离子印迹聚合物，接着通过按比例混合石墨粉末、印记材料与石蜡油将其装入 Teflon 管作为电极的主体，采用差分脉冲阳极溶出伏安法技术来对 Cd(II) 进行检测，最后测得该传感器线性测量范围为 0.5 μg/L~40 μg/L，检测限可达到 0.15 μg/L。

Nasiri-Majd^[33] 将铊离子印记与石墨粉末、碳纳米管、硅油均匀混合在一起掺杂在玻璃管中作为电极主体来制备电化学传感器进行铊离子的检测。该传感器的线性测量范围为 3 μg/L~240 μg/L，检测限可以低至 0.76 μg/L，并且在水中、人发以及合成样品中对铊离子的检测取得了满意的结果。

Alizadeh^[34] 根据沉淀聚合反应合成衣康酸-Pb²⁺ 配合物与乙二醇二甲基丙烯酸酯聚合成新型纳米结构离子

印迹聚合物 (IIP)，并且将其与石墨 (74.8%)、碳纳米管 (6%) 和石蜡油 (12.2%) 掺杂作为电极主体，使用方波阳极溶出伏安法对 Pb²⁺ 进行电化学检测。该传感器表现出对 Pb²⁺ 的高灵敏度以及选择性，线性范围为 1.0×10⁻¹¹ mol/L ~ 8.0×10⁻⁸ mol/L，以及非常低的检测限 3.8×10⁻¹² mol/L。

掺杂法制备金属离子印迹电化学传感器简单易行，易于更新，所以受到广泛的关注，但是基于石墨体系构建的印迹电化学传感器一般只适用于测定一些尺寸较小的分子、离子，而聚氯乙烯体系则是主要用于制备电位型传感器，应用都比较局限^[35]。

3、原位引发聚合法

原位引发聚合法是先将含有引发剂、目标分子、功能单体的混合溶液滴涂在转换器的表面，然后利用特定的光或热能的作用将混合溶液进行引发聚合，聚合成功后产生的膜即为传感器的敏感膜^[36]。

Huang^[37] 为了制备 IIP，将 0.2 mmol Cd(CH₃COO)₂•2H₂O 溶解在 0.3 mmol 甲基丙烯酸 (MAA)、0.15 mmol 聚乙烯亚胺 (PEI) 和 5 mL 二甲基亚砜 (DMSO) 的混合物中，并将混合物均化 1 h 进行预聚合，然后将 2 mmol EGDMA 和光活性引发剂加入溶液，用 UV 灯照射混合物将其引发形成离子印迹膜，最后将其应用在 Cd(II) 的检测，检测的线性范围为 1 μg/L~100 μg/L，检测限可以达到 0.4 μg/L。

Pan^[38] 将 MMI、MAA 和 N, N-二甲基甲酰胺在 PTFE 管中混合，并且加入 EGDMA 作为交联剂和 AIBN 作为自由基引发剂，然后将碳纳米管和 Salen-Co(III) 加入混合物在氮气下使用 UV 灯照射得到 IIP。

虽然使用原位引发聚合法制备的膜不易脱落，但膜的厚度仍然无法控制，并且过量的混合溶液残留物在聚合物膜中会对检测带来干扰。

4、电聚合法

电聚合法是将预处理好的电极放入具有一定浓度的单体和模板分子溶液中，以电位变化作为引发聚合

的驱动力使其发生反应,在电极表面生成聚合物,并且通过模板分子和单体分子之间的作用力将选择性识别位点引入至聚合膜中^[39]。

相比于其它三种方法,电聚合法制备金属离子印迹电化学传感器则具有非常优异的特点:电聚合反应只需在室温下进行;聚合物膜直接生长在电极的表面,可以在任何导电基质上获得均匀的超薄膜;膜的厚度非常容易控制,只需通过调整电沉积时间即可控制膜厚度;电聚合膜的结构稳定,并且可以生成多层膜进行组合,制得的传感器稳定性非常好。所以许多研究人员对电聚合法产生了浓厚的兴趣,并且一部分研究人员已经将其成功的应用于水环境重金属检测领域。

Roy^[40]报道了一种多模板印迹纳米线改性电化学传感器,使用多壁碳纳米管作为核心合成纳米线,并且使用电聚合技术将离子印迹模板聚合在修饰电极表面实现对 Cu(II)、Cd(II)、Pb(II) 进行检测,并且研究了 Cu(II)、Cd(II)、Pb(II) 在土壤和水受污染情况下生长的植物中重金属的积累量,具体制备过程如图 3 所示。

Ghanei-Motlagh^[41]提出了一种新的方法来还原氧化石墨烯(RGO)的表面制备IIP,以甲基丙烯酸为功能单体,电化学过程是基于 Hg(II) 离子在修饰电极表面的积累。与传统的 RGO 和 IIP 相比较,其制备的 RGO-IIP 传感器具有更高的伏安响应,其线性范围从 0.07 $\mu\text{g/L}$ ~ 80 $\mu\text{g/L}$,检测限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 。

(1) 电聚合法功能单体的选择

在电聚合法中,电极表面可以选择与重金属离子

结合制备离子印迹聚合物膜的功能单体有许多,比如硼酸类化合物、乙烯基化合物(如乙烯基吡啶、乙烯基咪唑等)和羧酸类化合物(如丙烯酸)等。此外,研究发现芳香族化合物(如苯胺、邻苯二胺、苯酚、酪胺等)可以利用其本身具有的氨基、羧基等官能团与金属离子形成螯合作用来制备离子印迹聚合物,并且功能单体与模板离子之间的离子键或配位键具有很强的作用力,所以用该方法制备的离子印迹聚合物相比于分子印迹聚合物中的范德华力、氢键和分子间作用力等具有更好的空间稳定性和更强的选择性^[42]。

Du^[43]使用吡咯作为功能单体, Ni(II) 作为模板离子,使用电聚合的方法制备出掺杂 FCN⁻ 的 Ni²⁺-FCN/PPy 离子印迹薄膜,并且对检测背景 PH 进行了优化。Wu^[44]选择壳聚糖为功能单体,使用石墨烯来加强离子印迹聚合物的导电性,并且通过一步电聚合的方法制备得到壳聚糖-石墨烯-Cr(VI) 来选择性检测水中 Cr(VI),通过实验证明该离子印迹聚合物对水中 Cr(VI) 的检测表现出了很好的选择性,线性范围宽至 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,检测限可达 $6.4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ($S/N=3$)。Mazloum-Ardakani^[45]使用含有 0.1M 的吡咯和甲基红水溶液在纯氩气的环境下施加 0.75V 的恒电压下电聚合制备出铜离子印迹聚合物修饰的玻碳电极(GCE/Cu-IP),该电极用来检测 Cu(II) 的线性范围为 $3.9 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,检测限为 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,并且该电极还用于研究预浓缩阳极溶出伏安法。

(2) 模板洗脱的方法

在功能单体与模板金属离子聚合在电极表面之后,为了使其形成对模板离子具有印迹效应的空穴,必须采用某些手段将模板离子从聚合物内洗脱。目前有许多洗脱模板的方法,已经报道的方法主要有溶剂洗脱和电化学洗脱,而选择合适的洗脱方法是非常关键的步骤。如果选择的方法无法将模板离子洗脱完全,则会导致空穴数量降低,从而使传感器的灵敏度大幅下降;如果选择的洗脱方法过于强力,虽然模板离子完全洗脱,但是可能会导致离子印迹聚合物的结构被破坏,空穴变形,最终会使传感器的稳定性、

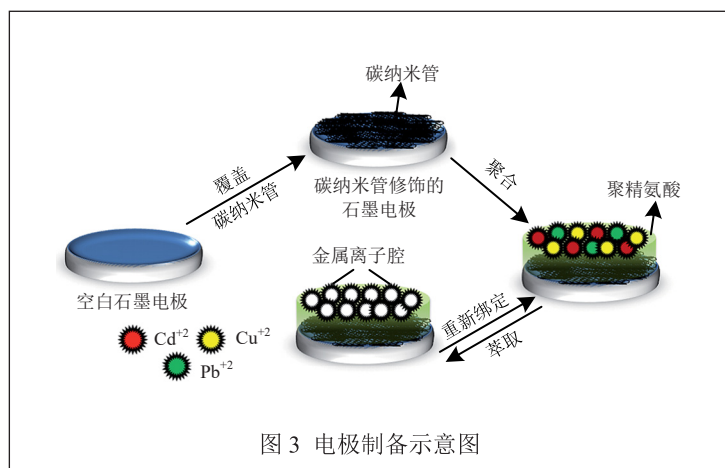


图 3 电极制备示意图

重复性以及选择性大幅下降。

溶剂洗脱指的是在去除模板离子时选择一种可以将模板离子溶解,并且对聚合物中的其他结构不会造成破坏的溶剂。常用的重金属离子模板洗脱剂有许多,比如盐酸^[46-47]。除了单纯的使用盐酸作为洗脱剂之外,一些研究人员发现使用盐酸-硫脲^[48-49]混合溶液作为洗脱剂也取得了较好的洗脱效果:Ivari^[50]和Bahrami^[51]使用硝酸作为洗脱剂,Monier^[52]等人选择氢氧化钠作为洗脱剂,Sebastian^[53]将聚合物离心并使用蒸馏水洗脱将Zn(II)洗脱。此外,一些有机物也被用来作为洗脱剂,比如乙二胺四乙酸^{[34][44][54]}(EDTA)、甲醇/水^[55]和硫脲^[56]等。

电化学洗脱法指的是采用电化学的方法给离子印迹聚合物施加一定的电位(通常使用循环伏安法或恒电位法),使聚合物骨架的导电性发生变化,聚合物骨架和模板分子之间产生静电排斥作用,从而达到释放模板分子的目的^[57]。Roy^[40]以Cu(II)、Cd(II)、Pb(II)为模板,采用电聚合的方式制备了三种离子印迹的碳纳米管-精氨酸膜,并且用循环伏安法在+2.5V~-2.0V的电位区间扫描五圈的方式去除模板离子。

Fu^[58]使用2-巯基苯并噻唑为功能单体电聚合制备了PMBT/AuNPs/SWCNTs薄膜修饰玻碳电极用来检测Hg(II),并且发现在0.2M HNO₃中,0.8V恒电位即可去除模板Hg(II)。Mazloum-Ardakani^[45]以吡咯为单体制备的Cu(II)离子印迹膜,并且对聚吡咯(PPy)分别施加-0.4V和0.5V的电位,使聚吡咯发生过氧化反应,导致聚吡咯使其正电性将模板分子释放。

四、展望

金属离子印迹电化学传感器近年来已经吸引了广泛关注,研究关键是印迹聚合物膜的制备方法。其中相比与掺杂法和涂膜法来说电聚合技术具有制备简单、膜厚度容易控制、膜的稳定性和重复性较好等优点,所以电聚合技术是未来金属离子印迹电化学传感器制备的热点,但是目前还有许多问题亟待解决:

(1) 对于有些重金属离子,比如Cr(VI)、Cd(II)、Hg(II)等的印迹聚合物的研究还比较少,需要未来加强对这方面的研究;

(2) 对于单体与模板离子之间结合的具体原理缺乏系统性的研究,针对某一离子选择聚合单体时只能来源于文献所报道的信息,具有很大的经验性,需要加强对这部分原理的探究,这样才能从机理上对该技术过程进行解析,对重金属离子检测领域有巨大的意义;

(3) 纳米材料技术在金属离子印迹电化学传感器中的应用还不是很广泛。纳米材料的大比表面积、高导电性以及电催化性质对于金属离子印迹电化学传感器的灵敏度不高的缺点可以得到很好地弥补,尤其一些新型碳纳米材料,例如石墨烯、碳纳米管/纳米线和多孔碳纳米材料独特的机械、物理、化学性质与离子印迹技术相结合,可很好地对该技术的缺陷进行弥补。

五、总结

离子印迹技术的出现对提高检测重金属离子的选择性做出了巨大的贡献,并且为解决当前日益严重的水质重金属污染提供了新的途径。

金属离子印迹电化学传感器的制备方法主要有涂膜法、掺杂法和电聚合法。电聚合法因为其制备方便、成膜厚度可控、稳定性和重复性较高而成为目前研究的热点。

近些年来,金属离子印迹技术在水中重金属离子检测领域得到了巨大的发展,从开始对寥寥几种金属离子的检测到如今对大部分重金属离子都有针对性的研究。随着研究者们对离子印迹技术的深入研究,离子印迹技术可以应用在越来越多的领域,尤其在水质重金属检测电化学传感器方面的应用可以得到巨大的发展与突破。

参考文献

- [1] 孙承业. 重金属健康危害形势及控制策略[J]. 中国工业医学杂志, 2014(4): 243.
- [2] 金银龙. GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》释义[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [3] 王菲菲, 李琴, 王先良, 等. 我国《地表水环境质量标准》历次修订概要及启示[J]. 环境与可持续发展, 2014, 39(1): 28-31.
- [4] 赵济洲. 国际《地下水质量标准》(GB/T14848—93)开始实施[J]. 油气田环境保护, 1995(2): 54.
- [5] 陆昌森. 污水综合排放标准详解[M]. 北京: 中国标准出版社, 1991.

- [6] 毕卫红, 陈俊刚, 张胜, 等. 基于分光光度法痕量重金属传感模型和影响因素的研究 [J]. 物理学报, 2017, 66(7):131-138.
- [7] 戚红卷, 陈雯雯, 岳丽君, 等. 纳米金比色法快速检测水中重金属的研究进展 [J]. 环境化学, 2013(1): 21-28.
- [8] 袁亚仙, 马君银, 王梅, 等. 基于表面增强拉曼光谱的重金属离子检测 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(11): 2140-2143.
- [9] 孔迎辰. 原子荧光光度法测定水中重金属含量 [J]. 中国科技投资, 2017(28): 10, 55.
- [10] 钟洪辉. 电化学分析法 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1991.
- [11] G Wulff, A Sarhan. The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates [J]. Angew Sci Forum, 1972, 11: 341-345.
- [12] H Nishide, E Tsuchida. Selective adsorption of metal ions on poly(4 - vinylpyridine) resins in which the ligand chain is immobilized by crosslinking[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 1976, 177(8): 2295-2310.
- [13] D Wilson, M de los Angeles Arada. Lead(II) ion selective electrodes with PVC membranes based on two bis-thioureas as ionophores: 1,3-bis(N'-benzoylthioureido)benzene and 1,3-bis(N'-furoylthioureido)benzene[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1):140-146.
- [14] 肖艳春, 黄婧, 陈彪. 分离富集水体中铅离子印迹膜的制备及优化 [J]. 能源与环境, 2015(6): 59-60.
- [15] P Shirazifard, S Sadjadi, S J Ahmadi, et al. Selective solid-phase extraction of trace Pb(II) from aqueous solution using Pb(II)-ion imprinted polymer[J]. Separation Science & Technology, 2016, 51(2): 248-254.
- [16] 张晓菲. 基于印迹壳低聚糖结构的铀促排剂的研究 [D]. 北京: 北京师范大学, 2012.
- [17] 陈志强, 李建平, 张学洪, 等. 分子印迹电化学传感器敏感膜体系的构建及其研究进展 [J]. 分析测试学报, 2010, 29(1): 97-104.
- [18] 栾崇林, 李铭杰, 李仲谨, 等. 分子印迹电化学传感器的研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(2): 353-358.
- [19] 王琳琳, 陈泉水, 阴强, 等. 离子印迹技术在痕量重金属离子检测中的应用 [J]. 材料导报, 2013, 27(9): 117-121.
- [20] 傅骏青, 王晓艳, 李金花, 等. 重金属离子印迹技术 [J]. 化学进展, 2016, 28(1): 83-90.
- [21] K Prasad, R Kala, T P Rao, et al. Ion imprinted polymer based ion-selective electrode for the trace determination of dysprosium(III) ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 566(1): 69-74.
- [22] H Ebrahimzadeh, M Behbahani, Yamini Y, et al. Optimization of Cu(II)-ion imprinted nanoparticles for trace monitoring of copper in water and fish samples using a Box-Behnken design[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(1): 23-29.
- [23] Y Cui, J Q Liu, Z J Hu, et al. Well-defined surface ion-imprinted magnetic microspheres for facile onsite monitoring of lead ions at trace level in water[J]. Analytical Methods, 2012, 4(10): 3095-3097.
- [24] 朱琳琰, 张荣华, 朱志良. 金属离子印迹技术研究进展 [J]. 化学通报, 2010, 73(4): 326-331.
- [25] 何永红, 高志贤, 晁福寰. 分子印迹 - 仿生传感器的研究进展 [J]. 分析化学, 2004, 32(10): 1407-1412.
- [26] A Bahrami, A Besharatiseidani, A Abbaspour, et al. A highly selective voltammetric sensor for nanomolar detection of mercury ions using a carbon ionic liquid paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads[J]. Materials Science & Engineering C, 2015, 48(118): 205-212.
- [27] Behnia N, Asgari M, Feizbakhsh A. Sub-nanomolar detection of zinc on the ion-imprinted polymer modified glassy carbon electrode[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(1): 271-276.
- [28] P S Sharma, A Pietrzykle, F D'Souza, et al. Electrochemically synthesized polymers in molecular imprinting for chemical sensing[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2012, 402(10): 3177-3204.
- [29] 刘宽浩, 刘勇华, 庞榕. 基于分子印迹技术的直接电位法测定黄柏中的盐酸小檗碱 [J]. 中国医院药学杂志, 2015, 35(13): 1179-1182.
- [30] M Roushani, Z Saedi, F Hamdi, et al. Preparation an electrochemical sensor for detection of manganese (II) ions using glassy carbon electrode modified with multi walled carbon nanotube-chitosan-ionic liquid nanocomposite decorated with ion imprinted polymer[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 804.
- [31] M Torkashvand, M B Gholivand, R Azizi. Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer based voltammetric sensor for selective extraction and trace determination of cobalt (II) ions[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2017, 243: 283-291.
- [32] M Ghanei-Motlagh, M A Taher. Novel imprinted polymeric nanoparticles prepared by sol-gel technique for electrochemical detection of toxic cadmium (II) ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327.
- [33] M Nasiri-Majd, M A Taher, H Fazelirad. Synthesis and application of nano-sized ionic imprinted polymer for the selective voltammetric determination of thallium[J]. Talanta, 2015, 144: 204-209.
- [34] T Alizadeh, N Hamidi, M R Ganjali, et al. An extraordinarily sensitive voltammetric sensor with picomolar detection limit for

- Pb²⁺, determination based on carbon paste electrode impregnated with nano-sized imprinted polymer and multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017.
- [35] 王春琼. 四种新型印迹电化学传感器的研究 [D]. 昆明: 云南大学, 2015.
- [36] 卢春阳, 马向霞, 何锡文, 等. 药物氟哌酸分子印迹聚合物膜的制备及其渗透性质研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(7):1356-1359.
- [37] K Huang, Y Chen, F Zhou, et al. Integrated ion imprinted polymers-paper composites for selective and sensitive detection of Cd(II) ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333:137.
- [38] M Pan, G Fang, Z Duan, et al. Electrochemical sensor using methimazole imprinted polymer sensitized with MWCNTs and Salen-Co(III) as recognition element[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2012, 31(1):11-16.
- [39] 商哲一, 刘艳丽, 刘瑛, 等. 基于电化学聚合技术的分子印迹化学传感器研究进展 [J]. *分析测试学报*, 2013, 32(11): 1401-1408.
- [40] E Roy, S Patra, R Madhuri, et al. Simultaneous determination of heavy metals in biological samples by a multiple-template imprinting technique: an electrochemical study[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(100): 56690-56700.
- [41] M Ghanei-Motlagh, M A Taher, A Heydari, et al. A novel voltammetric sensor for sensitive detection of mercury(II) ions using glassy carbon electrode modified with graphene-based ion imprinted polymer[J]. *Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications*, 2016, 63: 367.
- [42] 罗璇. 离子印迹电化学传感器的构建及其在重金属污染物分析检测中的应用研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- [43] X Du, H Zhang, X Hao, et al. Facile preparation of ion-imprinted composite film for selective electrochemical removal of nickel(II) ions.[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9543-9549.
- [44] S Wu, X Dai, T Cheng, et al. Highly sensitive and selective ion-imprinted polymers based on one-step electrodeposition of chitosan-graphene nanocomposites for the determination of Cr(VI)[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018.
- [45] M Mazloum-Ardakani, M K Amini, M Dehghan, et al. Preparation of Cu(II) imprinted polymer electrode and its application for potentiometric and voltammetric determination of Cu(II)[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2014, 11(1): 257-262.
- [46] Z Dahaghin, P A Kilmartin, H Z Mousavi. Determination of cadmium(II) using a glassy carbon electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 810.
- [47] M Lin, X Hu, Z Ma, et al. Functionalized polypyrrole nanotube arrays as electrochemical biosensor for the determination of copper ions[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 746(8): 63-69.
- [48] A Shirzadmehr, A Afkhami, T Madrakian. A new nano-composite potentiometric sensor containing an Hg²⁺-ion imprinted polymer for the trace determination of mercury ions in different matrices[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 204(2): 227-235.
- [49] B Zargar, A Khazaefar. Synthesis of an ion-imprinted sorbent by surface imprinting of magnetized carbon nanotubes for determination of trace amounts of cadmium ions[J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184(11): 1-9.
- [50] S A R Ivani, A Darroudi, M H A Zavar, et al. Ion imprinted polymer based potentiometric sensor for the trace determination of Cadmium (II) ions[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10(1): S864-S869.
- [51] A Bahrami, A Besharatiseidani, A Abbaspour, et al. A highly selective voltammetric sensor for nanomolar detection of mercury ions using a carbon ionic liquid paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2015, 48(118): 205-212.
- [52] M Monier, D A Abdel-Latif, Y G Abou El-Reash. Ion-imprinted modified chitosan resin for selective removal of Pd(II) ions[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 469(1): 344-354.
- [53] M Sebastian, B Mathew. Carbon Nanotube Based Ion Imprinted Polymer as Electrochemical Sensor and Sorbent for Zn(II) Ion from Paint Industry Wastewater[J]. *International Journal of Polymer Analysis & Characterization*, 2017, 23(1):18-28.
- [54] M V Dinu, I A Dinu, M M Lazar, et al. Chitosan-based ion-imprinted cryo-composites with excellent selectivity for copper ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 186: 140-149.
- [55] Z Xu, P Deng, J Li, et al. Fluorescent ion-imprinted sensor for selective and sensitive detection of Copper (II) ions[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018, 255(2): 2095-2104.
- [56] M Monier, D A Abdellatif. Fabrication of Au(III) ion-imprinted polymer based on thiol-modified chitosan[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105(Pt1):777-787.
- [57] 刘瑛. 基于电聚合技术的新型分子印迹传感器的研究和应用 [D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- [58] X C Fu, J Wu, L Nie, et al. Electropolymerized surface ion imprinting films on a gold nanoparticles/single-wall carbon nanotube nanohybrids modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of trace mercury(II) in water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 720(1): 29-37.

Research Progress of Ion-imprinted Electrochemical Sensors for Detection of Heavy Metals in Water

LIU Ye¹, HU Jing-fang^{2*}, ZOU Xiao-ping², GAO Guo-wei^{1,2}

(1. School of Automation, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China; 2. Beijing Sensor Key Laboratory, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100101, China)

Abstract: In recent years, ion imprinting technology has received extensive attention in sensing field because of its high selectivity, corrosion resistance and ease of preparation. Many researchers have combined it with electrochemical detection technology in the field of heavy metal detection in water environment and made great development and breakthrough. Different preparation methods of metal-ion-imprinted electrochemical sensors are introduced in this paper, including coating, doping, in-situ initiation polymerization and electro-polymerization, and the advantages and disadvantages of these methods are analyzed. The research progress in the detection of heavy metals in water environment and the future development direction in this field are prospected.

Key words: ion imprinting; water environment; heavy metal detection; electrochemical sensor

作者简介

刘晔, 北京信息科技大学自动化学院, 硕士, 研究方向为新型传感器及系统。

通信地址: 北京市朝阳区北四环中路 35 号北京信息科技大学

邮编: 100101

邮箱: lywsy140921@163.com

胡敬芳*, 北京信息科技大学传感器重点实验室, 助理研究员, 研究方向为新型传感器及系统。

邹小平, 北京信息科技大学传感器重点实验室, 研究员, 研究方向为新型纳米材料。

高国伟, 北京信息科技大学传感器重点实验室, 研究员, 博士, 研究方向为新型传感器及系统。