0041

中华人民共和国国家知识产权局

邮政编码：110004　　A

辽宁省沈阳市和平区三好街24号
沈阳科苑专利商标代理有限公司
许宗富　　周秀梅

申请号:200910017834.2

发文日期:

2009 年 8 月 12 日

专利申请受理通知书

根据中华人民共和国专利法第二十八条及其实施细则第三十九条、第四十条的规定，申请人提出的专利申请国家知识产权局专利局予以受理。现将确定的申请号和申请日通知如下：

申请号: 200910017834.2

申请日: 2009 年 8 月 7 日

申请人: 烟台海岸带可持续发展研究所

发明名称: 一种有机农药的检测方法及其装置

经核实确认国家知识产权局专利局收到如下文件:

请求书	每份页数:2	份数:2	摘要	每份页数:1	份数:2
摘要附图	每份页数:1	份数:2	权利要求书	每份页数:2	份数:2
说明书	每份页数:8	份数:2	说明书附图	每份页数:3	份数:2
专利代理委托书			费用减缓请求书		
费用减缓请求证明			实质审查请求		

简要说明

1. 根据专利法第二十八条规定，申请文件是邮寄的，以寄出的邮戳日为申请日。若申请人发现上述申请日与邮寄申请文件之日不一致时，可在收到本通知书起两个月内向国家知识产权局专利局受理处提交意见陈述书及挂号条存根，要求办理更正申请日手续。
2. 申请号是国家知识产权局给予每一件被受理的专利申请的代号，是该申请最有效的识别标志。申请人向我局办理各种手续时，均应准确、清晰写明申请号。
3. 寄给审查员个人的文件或汇款不具法律效力。
4. 中间文件、分案申请、要求本国优先权的申请应直接寄交国家知识产权局专利局受理处。

中华人民共和国国家知识产权局

中华人民共和国国家知识产权局 专利申请受理章 (03)

审查员:林红　　0933-3-C11354

说 明 书 摘 要

本发明涉及有机农药的检测，具体地说是一种有机农药的检测方法及其装置。具体为将以分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极插入含有指示离子的测量池中，产生对照电位速率变化信号；再将电极插入含有标准有机农药的测量池中富集一定时间，而后电极重新转入含有指示离子的测量池中，产生标准电位速率变化信号，以对照和标准电位速率变化对有机农药浓度绘图得标准工作曲线；最后将电极插入盛有待测样品的测量池中富集一定时间，在转入含有指示离子的测量池中，产生样品电位速率变化信号；通过对照标准工作曲线即得待测有机农药的浓度。本发明在测量过程中采用介质变换法，即检测试液为指示离子溶液，而不是复杂样品溶液，有效消除复杂样品溶液基体的干扰。

权 利 要 求 书

1. 一种有机农药的检测方法，其特征在于：a.将分子印迹聚合物修饰

的离子选择性电极插入盛有指示离子的测量池中，产生对照电位速率变化信号；所述分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极内插有内参比电极，同时 pH = 4 ~ 14 的缓冲溶液作为内充液注入离子选择性电极内，并且底部黏附分子印迹聚合物敏感膜;

b.将电极插入含有标准有机农药的测量池中富集一定时间，而后将电极转入含有指示离子的测量池中，产生标准电位速率变化信号;

c.以对照和标准电位速率变化对有机农药浓度绘图得标准工作曲线;

d.将电极插入盛有待测样品的测量池中富集一定时间，而后将电机转入含有指示离子的测量池中，产生样品电位速率变化信号；通过对照标准工作曲线即得待测有机农药的浓度。

2.按权利要求 1 所述的有机农药的检测方法，其特征在于：所述分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极为在离子选择性电极头上黏附分子印迹聚合物敏感膜，所述分子印迹聚合物敏感膜为将聚合物基体材料、增塑剂、分子印迹聚合物颗粒和离子交换剂按重量份数比为 20-40：40-80：0.2-20：0.05-10 混合，而后融入到四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，在室温下自然挥发即可；所述聚合物基体材料为聚氯乙烯、聚丁基丙烯酸酯、聚丙烯酸丁酯、聚醚酰亚胺、橡胶或溶胶凝胶膜；增塑剂为邻-硝基苯辛醚（o-NPOE）、二-2-乙基已基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯；离子交换剂为四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠、二壬基萘磺酸或三（十二烷基）氯化铵。

3. 按权利要求 2 所述的有机农药的检测方法，其特征在于：所述的分子印迹聚合物颗粒是将标准有机农药分子、单体和交联剂按摩尔分数比 1：3-4：2-20 混合，加入到反应溶剂中使上述物质混合均匀并超声 10-30min，而后再加入引发剂，于 60-90℃下热引发聚合 12-24h 得白色块状聚合物，将白色块状聚合物用甲醇/乙酸超声洗脱，而后再用甲醇超声洗脱，直到洗脱液在紫外吸收光谱中 λ=254nm 处无吸收峰为止，即得分子印迹聚合物颗粒；所述单体为甲基丙烯酸、三氟甲基丙烯酸、4-乙烯基吡啶、丙烯酰胺或甲基丙烯酸甲酯；所述交联剂为乙二醇双甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或二乙烯基苯；所述引发剂为偶氮二异丁腈；所述的反应溶剂为苯、氯仿或 N，N-二甲基甲酰胺。

4.按权利要求 1 所述的有机农药的检测方法，其特征在于：所述指示离子为绿草定阴离子、三氯吡啶醇钠阴离子、吡啶−3−甲酸阴离子、4−二甲氨基吡啶阳离子或 3−吡啶甲酰胺阳离子。

5. 按权利要求 1 所述的有机农药的检测方法，其特征在于：所述待测样品可为有机磷农药、有机氮农药、有机氯农药、有机氟农药、有机硫农药或有机铜农药。

6. 一种按权利要求 1 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：离子计（6）通过导线分别连接分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极（1）和

外参比电极（5）；分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极（1）内插有内参比电极（2），同时盛有内充液（3），并且其底部设有分子印迹聚合物敏感膜（4）。

7.按权利要求 6 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极（1）可与旋转圆盘电极（7）相连。

8.按权利要求 6 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极（1）还可与控制电流仪（8）相连施加。

9.按权利要求 6 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：所述分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极为在离子选择性电极头上黏附分子印迹聚合物敏感膜，所述分子印迹聚合物敏感膜为将聚合物基体材料、增塑剂、分子印迹聚合物颗粒和离子交换剂按重量份数比为 20-40：40-80：0.2-20：0.05-10 混合，而后融入到四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，在室温下自然挥发即可；所述聚合物基体材料为聚氯乙烯、聚丁基丙烯酸酯、聚丙烯酸丁酯、聚醚酰亚胺、橡胶或溶胶凝胶膜；增塑剂为邻-硝基苯辛醚（o-NPOE）、二-2-乙基已基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯；离子交换剂为四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠、二壬基萘磺酸或三（十二烷基）氯化铵。

10. 按权利要求 6 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：所述的分子印迹聚合物颗粒是将标准有机农药分子、单体和交联剂按摩尔分数比 1:3-4:2-20 混合，加入到反应溶剂中使上述物质混合均匀并超声 10-30min，而后再加入引发剂，于 60-90℃下热引发聚合 12-24h 得白色块状聚合物，将白色块状聚合物用甲醇/乙酸超声洗脱，而后再用甲醇超声洗脱，直到洗脱液在紫外吸收光谱中 λ=254nm 处无吸收峰为止，即得分子印迹聚合物颗粒；所述单体为甲基丙烯酸、三氟甲基丙烯酸、4-乙烯基吡啶、丙烯酰胺或甲基丙烯酸甲酯；所述交联剂为乙二醇双甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或二乙烯基苯；所述引发剂为偶氮二异丁腈；所述的反应溶剂为苯、氯仿或 N，N-二甲基甲酰胺。

说　明　书

一种有机农药的检测方法及其装置

技术领域

本发明涉及有机农药的检测，具体地说是一种有机农药的检测方法及其装置。

背景技术

根据有机农药的化学特性和毒理学性质，目前有机农药检测的常用分析方法主要有三大类，即波谱法、色谱法和酶抑制法。波谱法需要特殊的显色剂，灵敏度不高，试验干扰因素多，易出现假阴性。色谱法存在监测速度慢、连续性差、分析成本高、二次污染和无法在线监测等缺陷。酶抑制法存在酶或酶柱的制备比较繁琐且酶容易失活等缺点，因而开发一种现场、快速、高灵敏性以及高稳定性的检测方法迫在眉睫。化学传感器因其具有操作简单、携带方便、对分析物可以进行连续快速检测等优越性能，已在环境、临床、食品安全等领域得到广泛应用，其中聚合物膜离子选择性电极已成为化学传感器领域的新热点，全世界已有多个实验室在进行该方面的研究。该检测方法由于具有操作简单、选择性好以及灵敏度高等优点，已经开始应用于复杂基体中（如海水）有机磷类农药小分子的检测，然而该法用于复杂基体中污染物的检测时，易受到复杂基体中基体效应（如海水盐度、pH值以及温度）的影响，使得电极寿命大大降低，检出限以及灵敏度受到较大限制。此外，在目前的聚合物膜离子选择性电极的研究中，由于离子选择性电极只对带电荷的各类离子产生电位响应，尚未涉及对于电中性化合物的电极检测。

发明内容

本发明的目的在于克服已有分析技术的不足，提供一种一种有机农药的检测方法及其装置。

本发明另一目的在于提供一种实现上述检测的分子印迹聚合物膜为基础的离子选择性电极。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案为:

1. 一种有机农药的检测方法，其特征在于：a.将分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极插入盛有指示离子的测量池中，产生对照电位速率变化信号；所述分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极内插有内参比电极，同时 pH = 4 ~ 14 的缓冲溶液作为内充液注入离子选择性电极内，并且底部黏附分子印迹聚合物敏感膜;

b.将电极插入含有标准有机农药的测量池中富集一定时间，而后将电极转入含有指示离子的测量池中，产生标准电位速率变化信号;

c.以对照和标准电位速率变化对有机农药浓度绘图得标准工作曲线;

d.将电极插入盛有待测样品的测量池中富集一定时间，而后将电机转入含有指示离子的测量池中，产生样品电位速率变化信号；通过对照标准工作曲线即得待测有机农药的浓度。

2.按权利要求 1 所述的有机农药的检测方法，其特征在于：所述分子印

迹聚合物修饰的离子选择性电极为在离子选择性电极头上黏附分子印迹聚合物敏感膜，所述分子印迹聚合物敏感膜为将聚合物基体材料、增塑剂、分子印迹聚合物颗粒和离子交换剂按重量份数比为 20-40：40-80：0.2-20：0.05-10 混合，而后融入到四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，在室温下自然挥发即可；所述聚合物基体材料为聚氯乙烯、聚丁基丙烯酸酯、聚丙烯酸丁酯、聚醚酰亚胺、橡胶或溶胶凝胶膜；增塑剂为邻-硝基苯辛醚（o-NPOE）、二-2-乙基己基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯；离子交换剂为四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠、二壬基萘磺酸或三（十二烷基）氯化铵。

3. 按权利要求 2 所述的有机农药的检测方法，其特征在于：所述的分子印迹聚合物颗粒是将标准有机农药分子、单体和交联剂按摩尔分数比 1：3-4：2-20 混合，加入到反应溶剂中使上述物质混合均匀并超声 10-30min，而后再加入引发剂，于 60-90℃下热引发聚合 12-24h 得白色块状聚合物，将白色块状聚合物用甲醇/乙酸超声洗脱，而后再用甲醇超声洗脱，直到洗脱液在紫外吸收光谱中 λ=254nm 处无吸收峰为止，即得分子印迹聚合物颗粒；所述单体为甲基丙烯酸、三氟甲基丙烯酸、4-乙烯基吡啶、丙烯酰胺或甲基丙烯酸甲酯；所述交联剂为乙二醇双甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或二乙烯基苯；所述引发剂为偶氮二异丁腈；所述的反应溶剂为苯、氯仿或 N，N-二甲基甲酰胺。

4.按权利要求 1 所述的有机农药的检测方法，其特征在于：所述指示离子为绿草定阴离子、三氯吡啶醇钠阴离子、吡啶-3-甲酸阴离子、4-二甲氨基吡啶阳离子或 3-吡啶甲酰胺阳离子。

5. 按权利要求 1 所述的有机农药的检测方法，其特征在于：所述待测样品可为有机磷农药、有机氮农药、有机氯农药、有机氟农药、有机硫农药或有机铜农药。

6. 一种按权利要求 1 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：离子计（6）通过导线分别连接分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极（1）和外参比电极（5）；分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极（1）内插有内参比电极（2），同时盛有内充液（3），并且其底部设有分子印迹聚合物敏感膜（4）。

7. 按权利要求 6 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极（1）可与旋转圆盘电极（7）相连。

8. 按权利要求 6 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极（1）还可与控制电流仪（8）相连施加。

9. 按权利要求 6 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：所述分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极为在离子选择性电极头上黏附分子印迹聚合物敏感膜，所述分子印迹聚合物敏感膜为将聚合物基体材料、增塑剂、分子印迹聚合物颗粒和离子交换剂按重量份数比为 20-40：40-80：0.2-20：

0.05-10 混合，而后融入到四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，在室温下自然挥发即可；所述聚合物基体材料为聚氯乙烯、聚丁基丙烯酸酯、聚丙烯酸丁酯、聚醚酰亚胺、橡胶或溶胶凝胶膜；增塑剂为邻-硝基苯辛醚（o-NPOE）、二-2-乙基已基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯；离子交换剂为四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠、二壬基萘磺酸或三（十二烷基）氯化铵。

10. 按权利要求 6 所述的有机农药的检测装置，其特征在于：所述的分子印迹聚合物颗粒是将标准有机农药分子、单体和交联剂按摩尔分数比 1:3-4:2-20 混合，加入到反应溶剂中使上述物质混合均匀并超声 10-30min，而后再加入引发剂，于 60-90℃下热引发聚合 12-24h 得白色块状聚合物，将白色块状聚合物用甲醇/乙酸超声洗脱，而后再用甲醇超声洗脱，直到洗脱液在紫外吸收光谱中 λ=254nm 处无吸收峰为止，即得分子印迹聚合物颗粒；所述单体为甲基丙烯酸、三氟甲基丙烯酸、4-乙烯基吡啶、丙烯酰胺或甲基丙烯酸甲酯；所述交联剂为乙二醇双甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或二乙烯基苯；所述引发剂为偶氮二异丁腈；所述的反应溶剂为苯、氯仿或 N，N-二甲基甲酰胺。

检测原理：分子印迹聚合物具有构效预定性、特异识别性和广泛实用性等特点，已在分析化学领域得到广泛的应用。分子印迹技术集分离与富集于一体的特点，能够提高分析的选择性和灵敏度；分子印迹聚合物具有很强的稳定性，可以抵抗检测的恶劣环境，因此分子印迹聚合物是离子选择性膜电极在复杂基体检测应用中的理想离子载体。本发明以有机农药分子印迹聚合物为离子载体，首先对待测样品中的有机农药在电极膜表面进行分离和富集，然后采用计时电位法检测指示离子在电极膜界面的电位响应，实现对复杂基体中电中性有机农药分子的高灵敏、高选择性测定。

本发明的优点在于：

1.本发明采用分子印迹技术为基础的离子选择性电极检测的有机农药含量，避免了使用大型色谱分析仪器，使得检测成本大大降低，并使得有机农药的定量现场监测成为可能，因而本发明将在水质分析、环境监测、污染物控制等领域发挥巨大的作用。

2. 本发明采用的分子印迹基聚合物膜相中不存在可以发生离子交换的主离子，因而复杂基体中大量干扰离子不会通过离子交换作用进入膜相，有效消除了复杂基体及其成分的干扰；同时在电位检测过程中，采用了介质变换法，即检测试液为实验配制的指示离子溶液，而不是复杂的样品溶液，因而消除了复杂基体中的离子在对电极膜施加电流时可能进入电极膜相而产生的电位干扰。

3. 传统的聚合物膜离子选择性电极只能对带电荷化合物产生电位响应，而无法对诸如有机农药电中性分子进行检测。本发明设计出了与待测有机农药具有相似分子结构的阴离子或阳离子作为指示离子，成功实现了

对电中性分子的电位检测，开拓了离子选择性电极应用的新领域。

4.本发明电极制备简单，易于小型化，操作简单方便，灵敏度和准确度较高。

5.本发明建立了一套准确、可靠、灵敏度高的检测有机农药的方法，在室温条件下现场、快速、准确测定有机农药含量，同时，还具有操作简单方便、灵敏度高和准确度高等优点，适用于水质监测、控制等实践过程。

6.本发明在测量过程中采用介质变换法，即检测试液为指示离子溶液，而不是复杂样品溶液，因而可以有效消除复杂样品溶液基体的干扰；同时，采用以电中性有机农药分子印迹聚合物为离子载体，可以实现对电中性分子的检测，从而最终实现复杂基体中电中性有机农药分子的高灵敏、高选择性测定。

附图说明

图1为本发明检测装置的示意图（其中1为离子选择性电极，2为内参比电极，3为内充液，4为分子印迹聚合物敏感膜，5为饱和甘汞电极，6为离子计）。

图2为本发明电极的示意图（其中1为离子选择性电极，2为内参比电极，3为内充液，4为分子印迹聚合物敏感膜）。

图3为本发明电极测定未经有机农药富集指示离子的对照电位变化信号响应曲线以及经过不同浓度有机农药富集后的标准电位变化响应信号。

图4为本发明电极测定不同浓度有机农药的标准工作曲线。

图5为本发明电极与旋转圆盘电极连用示意图（其中1为离子选择性电极，7为旋转圆盘电极）。

图6为本发明电极连接控制电流仪器施加电流示意图（其中1为离子选择性电极，5为饱和甘汞电极，8为控制电流仪）。

具体实施方式

实施例1

有机农药的检测装置：PXSJ-216L 离子计 6 分别与分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极工作电极 1 和外参比电极饱和甘汞电极 5 相连，分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极 1 内插有内参比电极 Ag/AgCl 电极 2，PXSJ-216L 离子计 6 测定电位值（参见图 1）。同时 0.02 mol/L 的磷酸氢二钠-磷酸二氢钾缓冲溶液作为内充液 3 注入分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极 1 内，并且分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极 1 底部黏附分子印迹聚合物敏感膜 4，离子选择性电极 1 为工作电极正极，饱和甘汞电极 5 为参比电极为负极，正极与负极通过导线与 PXSJ-216L 离子计 6 相连。

检测方法：以检测水中中性有机农药分子：有机磷农药毒死蜱为例。

a. 分子印迹聚合物颗粒的制备：取 350mg 毒死蜱原粉和 350μl 预先真空蒸馏过的 α-甲基丙烯酸单体加入到 250ml 圆底烧瓶中，静置 5min，再将上述混合物中加入 2.3ml 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、998μl 二乙烯基苯

和 123mg 引发剂偶氮二异丁腈，超声振荡 10min，待混合均匀后，加入 100ml 经一次蒸馏的苯溶剂于以上混合物中，继续超声振荡 10min，最后通氮气 10min，以除去反应溶液中存在的氧气，密封。将上述反应容器移至油浴中，于 65℃下反应 17h，得白色固体颗粒。

将 300mg 上述白色固体颗粒利用甲醇/乙酸（8：2，v/v）混合溶剂索氏提取三次，每次 2h；再采用 50ml 甲醇连续洗涤多次，直至于紫外吸收光谱下 λ=254nm 处无吸收峰为止，所得分子印迹聚合物颗粒；其作为传感器材料，备用。

b.电极的制备：PVC 颗粒、邻-硝基苯辛醚、分子印迹聚合物颗粒和三（十二烷基）氯化铵的混合物共 360mg，其中为 30.3wt% PVC 颗粒、60.6wt% 邻-硝基苯辛醚，7.6wt%分子印迹聚合物颗粒和 1.5wt%三（十二烷基）氯化铵，移入到 3.5ml 四氢呋喃溶液中，超声、搅拌 4h 使之分散均匀，并在室温下自然挥发 12h，即得到分子印迹聚合物敏感膜，厚度约为 200μm。利用打孔器将敏感膜切割成 0.6cm 直径大小的均匀圆形切片，以四氢呋喃和 PVC 的混合液将敏感膜黏附到聚四氟乙烯管顶管。电极在使用前应以 0.01 mol/L NaCl 活化 24h,再以 pH=7.41 的磷酸氢二钠-磷酸二氢钾缓冲溶液(0.02 mol/L)活化 12h。

c.将电极插入含有10^{-5} mol/L指示离子3，5，6−三氯−2−吡啶氧乙酸根阴离子的测量池中，产生对照电位信号；再将电极插入含有一系列不同浓度的毒死蜱标准农药中（毒死蜱农药浓度分别为10^{-6}，5×10^{-7}，10^{-7}，3.3×10^{-8}，10^{-8} mol/L，产生标准电位信号（参见图3）；所述10^{-5} mol/L指示离子需在30 mL pH=7.41 0.02 mol/L的磷酸盐缓冲溶液下存在。

d. 以对照和标准电位速率变化对有机磷农药浓度绘图得标准工作曲线（如图 4）;

e.将离子选择性电极插入盛有待测样品的测量池中富集 1h，而后再将电极转入含有 10^{-5} mol/L 指示离子 3，5，6−三氯−2−吡啶氧乙酸根阴离子的测量池中，产生样品电位速率变化信号；通过对照标准工作曲线，即得待测有机磷农药的浓度。

电极性能：本发明电极可在 10^{-6}mol/L~10^{-8}mol/L 毒死蜱浓度范围内呈现良好的线性响应（r=0.998），检出限可达 10^{-9}mol/L。

实施例 2

取自来水配置两个加标试样，浓度为 5×10^{-7}mol/l 和 2.5×10^{-8}mol/l，依照实施例 1 中步骤 c、d 和 e f 测定电位变化速率信号，参照标准工作曲线（参见图 4），根据自来水中样品信号与标准工作曲线比对可得试样中有机农药浓度，测定的加标回收率为 98%和 95%。

实施例 3

以本发明检测水中中性有机农药分子：有机磷农药毒死蜱为例。其测定步骤如下:

a. 分子印迹聚合物颗粒的制备：取 350mg 毒死蜱原粉和 350μl 预先真空蒸馏过的 α-甲基丙烯酸单体加入到 250ml 圆底烧瓶中，静置 5min，再将上述混合物中加入 3.75mL 交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯和 123mg 引发剂偶氮二异丁腈，超声振荡 10min，待混合均匀后，加入 100ml 经一次蒸馏的氯仿溶剂于以上混合物中，继续超声振荡 10min，最后通氮气 10min，以除去反应溶液中存在的氧气，密封。将上述反应容器移至 200W 紫外灯（λ=350nm）下反应光照 24h，得白色固体颗粒。

将 300mg 上述白色固体颗粒利用甲醇/乙酸（8：2，v/v）混合溶剂索氏提取三次，每次 2h；再采用 50ml 甲醇连续洗涤多次，直至于紫外吸收光谱下 λ=254nm 处无吸收峰为止，所得颗粒作为传感器材料，备用。

b.电极的制备：PVC 颗粒、邻-硝基苯辛醚、分子印迹聚合物颗粒和三（十二烷基）氯化铵的混合物共 360mg，其中 30.3wt% PVC 颗粒、60.6wt% 邻-硝基苯辛醚，7.6wt%分子印迹聚合物颗粒和 1.5wt%三（十二烷基）氯化铵，移入到 3.5ml 四氢呋喃溶液中，超声、搅拌 4h 使之分散均匀，并在室温下自然挥发 12h，即得到分子印迹聚合物敏感膜，厚度约为 200μm。利用打孔器将敏感膜切割成 0.6cm 直径大小的均匀圆形切片，以四氢呋喃和 PVC 的混合液将敏感膜黏附到聚四氟乙烯管顶管。电极在使用前应以 0.01 mol/L NaCl 活化 24h,再以 pH=7.41 的磷酸氢二钠-磷酸二氢钾缓冲溶液(0.02 mol/L)活化 12h。

c.将电极插入含有10^{-5} mol/L指示离子3，5，6−三氯−2−吡啶氧乙酸根阴离子的测量池中，产生对照电位信号；再将电极插入含有一系列不同浓度的毒死蜱标准农药中（毒死蜱农药浓度分别为10^{-6}, 5×10^{-7}, 10^{-7}, 3.3×10^{-8}, 10^{-8} mol/L，产生标准电位信号（参见图3）；所述10^{-5} mol/L指示离子需在 30 mL pH=7.41 0.02 mol/L的磷酸盐缓冲溶液下存在。

d.以对照和标准电位速率变化对有机磷农药浓度绘图得标准工作曲线（如图 4）;

e.将离子选择性电极插入盛有待测样品的测量池中富集 1h，重新转入含有 10^{-5} mol/L 指示离子的测量池中，产生样品电位速率变化信号；通过对照标准工作曲线，即得待测有机磷农药的浓度。

实施例 4

本发明可应用于检测海水中有机农药含量。

取烟台四十里湾海水样品配置两个加标试样，依照实施例 3 步骤 c、d 和 e，参照标准工作曲线（参见图 4），根据海水中样品信号与标准工作曲线比对可得试样中有机农药浓度。

实施例 5

将分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极 1 可与旋转圆盘电极 7 相连（参见图 5）。可以显著降低有机农药富集时间和降低检出限。具体实施步骤如下：

将离子选择性电极与旋转圆盘电极相连，电极转速 2000rpm，插入待测溶液中旋转 10min，重新转入含有 10^{-5} mol/L 指示离子的测量池中，产生样品信号；通过样品信号与标准工作曲线比对可得试样中有机农药浓度。

实施例 6

分子印迹聚合物基的离子选择性电极 1 为正极，其中电极膜相中除不加离子交换剂外其余组成与实施例 1 相同，饱和甘汞电极 5 为负极，将分子印迹聚合物修饰的离子选择性电极 1 与控制电流仪 8 如 CHI760 电化学工作站相连施，如通过加 1 秒 1μA 的脉冲电流，使得指示离子快速进入电极膜相，实现检测的快速化（参见图 6）。

实施例 7

所述离子选择性电极头上黏附分子印迹基的聚合物敏感膜为：聚丁基丙烯酸酯、二-2-乙基己基癸二酸酯（DOS）、分子印迹聚合物颗粒和三（十二烷基）氯化铵，按重量份数比为 30：60：9：1 混合，而后融入到四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，在室温下过夜，即得到有弹性的分子印迹聚合物敏感膜。

所述的分子印迹聚合物颗粒是将标准有机农药分子、单体和交联剂按摩尔分数比 1：3：2 混合，加入到 N，N-二甲基甲酰胺溶剂中使上述物质混合均匀并超声 10min，而后再加入引发剂，于 60℃下热引发聚合 12h 得白色块状聚合物，将白色块状聚合物用甲醇/乙酸超声洗脱，而后再用甲醇超声洗脱，直到洗脱液在紫外吸收光谱中 λ=254nm 处无吸收峰为止，即得分子印迹聚合物颗粒；所述单体为甲基丙烯酸；所述交联剂为二乙烯基苯；所述引发剂为偶氮二异丁腈。

检测时指示离子为绿草定阴离子。

实施例 8

所述离子选择性电极头上黏附分子印迹聚合物敏感膜为：橡胶、邻-硝基苯辛醚（o-NPOE）、分子印迹聚合物颗粒和四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠，按重量份数比为 30：70：9：1 混合，而后融入到四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，室温下放置过夜，即得到有弹性的分子印迹聚合物敏感膜。

所述的分子印迹聚合物颗粒是将标准有机农药分子、单体和交联剂按摩尔分数比 1：4：15 混合，加入到 N，N-二甲基甲酰胺溶剂中使上述物质混合均匀并超声 25min，而后再加入引发剂，于 70℃下热引发聚合 20h 得白色块状聚合物，将白色块状聚合物用甲醇/乙酸超声洗脱，而后再用甲醇超声洗脱，直到洗脱液在紫外吸收光谱中 λ=254nm 处无吸收峰为止，即得分子印迹聚合物颗粒；所述单体为甲基丙烯酸甲酯；所述交联剂为二乙烯基苯；所述引发剂为偶氮二异丁腈。

检测时指示离子为 4−二甲氨基吡啶阳离子。

实施例 9

所述离子选择性电极头上黏附分子印迹聚合物敏感膜为：溶胶凝胶、癸二酸二辛酯、分子印迹聚合物颗粒和四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠，按重量份数比为 20：40：18：1 混合，而后融入到四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，室温下放置过夜，即得到富有弹性的分子印迹聚合物敏感膜。

所述的分子印迹聚合物颗粒是将标准有机农药分子、单体和交联剂按摩尔分数比 1：4：20 混合，加入到氯仿溶剂中使上述物质混合均匀并超声 30min，而后再加入引发剂，于 90℃下热引发聚合 24h 得白色块状聚合物，将白色块状聚合物用甲醇/乙酸超声洗脱，而后再用甲醇超声洗脱，直到洗脱液在紫外吸收光谱中 λ=254nm 处无吸收峰为止，即得分子印迹聚合物颗粒；所述单体为 4-乙烯基吡啶；所述交联剂为乙二醇双甲基丙烯酸酯；所述引发剂为偶氮二异丁腈。

检测时指示离子为 3−吡啶甲酰胺阳离子。

实施例 10

所述离子选择性电极头上黏附分子印迹聚合物敏感膜为：聚丁基丙烯酸酯、癸二酸二丁酯、分子印迹聚合物颗粒和三（十二烷基）氯化铵，按重量份数比为 25：50：18：2 混合，而后融入到四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，室温下放置过夜，即得到有弹性的分子印迹聚合物敏感膜。所述的分子印迹聚合物颗粒是将标准有机农药分子、单体和交联剂按摩尔分数比 1: 3.5: 10 混合，加入到苯中使上述物质混合均匀并超声 20min，而后再加入引发剂，于 80℃下热引发聚合 18h 得白色块状聚合物，将白色块状聚合物用甲醇/乙酸超声洗脱，而后再用甲醇超声洗脱，直到洗脱液在紫外吸收光谱中 λ=254nm 处无吸收峰为止，即得分子印迹聚合物颗粒；所述单体为丙烯酰胺；所述交联剂为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯；所述引发剂为偶氮二异丁腈。

检测时指示离子为三氯吡啶醇钠阴离子。

说　明　书　附　图

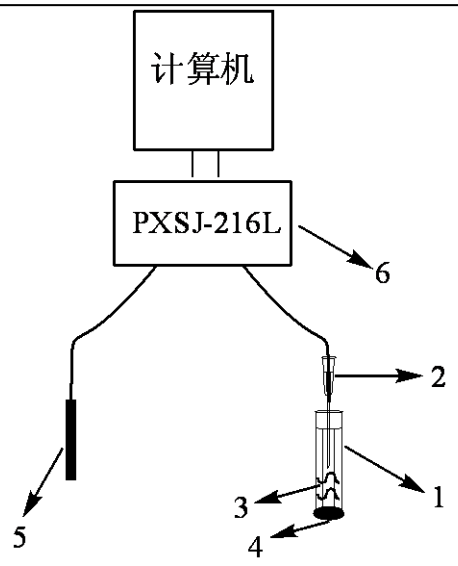

图 1

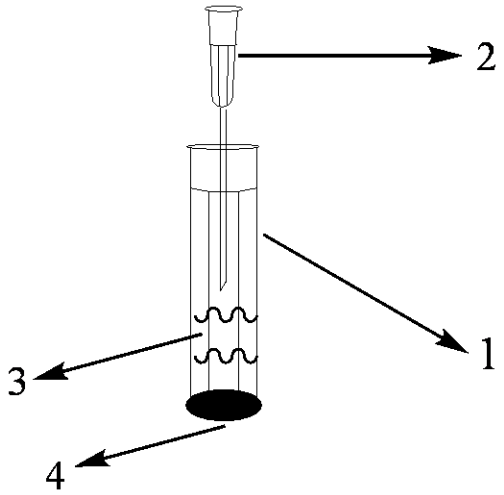

图 2

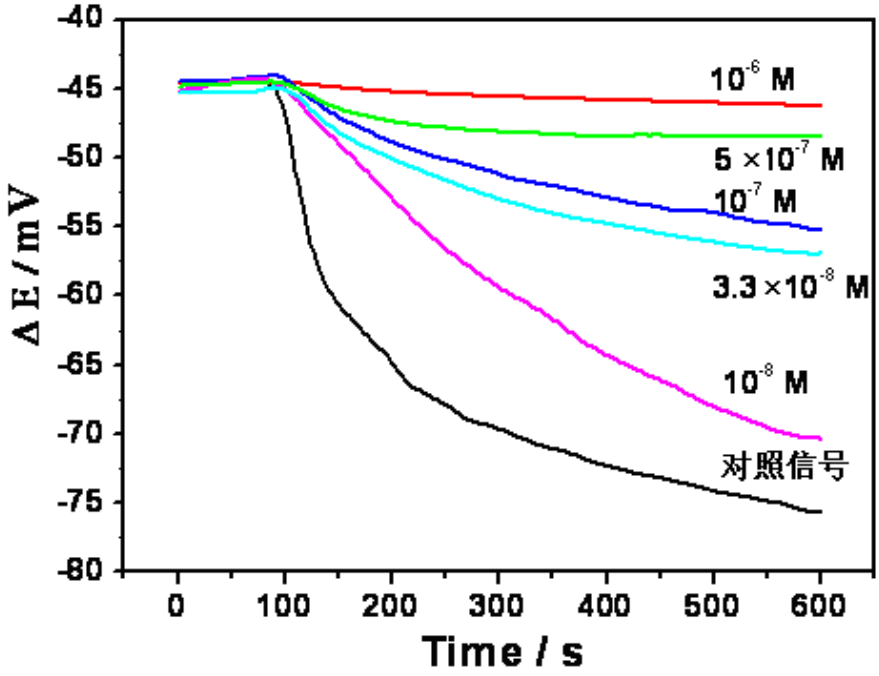
-40
-45
-50
-55
-60
-65
-70
-75
-80
ΔE / mV
0
100
200
300
400
500
600
Time / s
10-6 M
5 ×10-7 M
10-7 M
3.3 ×10-8 M
10-8 M
对照信号

图 3

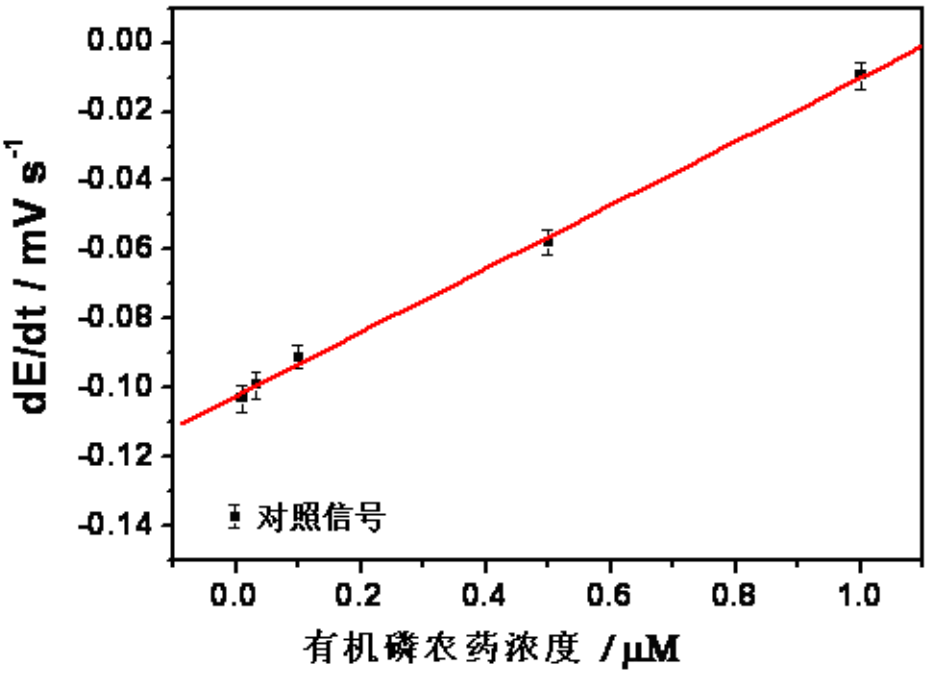
0.00
-0.02
-0.04
-0.06
-0.08
-0.10
-0.12
-0.14
dE/dt / mV s-1
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
有机磷农药浓度 /μM
对照信号

图 4

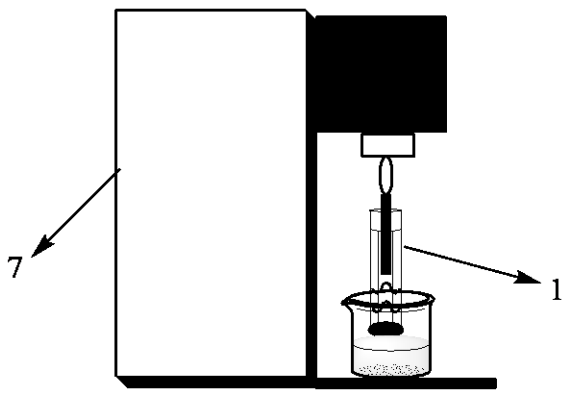

图 5

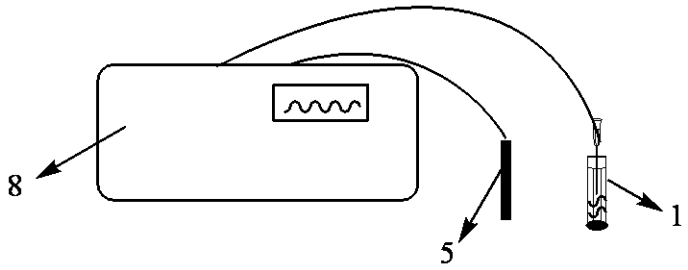

图 6