

埃洛石基离子印迹材料的制备及其镉离子传感性能

胡莹露¹ 卢闻君² 郭 明^{*,1,3} 王 珏²

(¹ 浙江农林大学工程学院, 临安 311300)

(² 浙江农林大学林业与生物技术学院, 临安 311300)

(³ 浙江农林大学理学院, 临安 311300)

摘要: 用表面印迹聚合法制备了埃洛石纳米管 (HNTs) 基超支化镉离子印迹传感材料 HNTs@IIPs。用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、XRD、SEM、核磁及热重等方法表征材料的结构; 利用循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV)、差分脉冲伏安法 (differential pulse voltammetry, DPV) 及交流阻抗法 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 等考察了 HNTs@IIPs 的电化学性能及其对镉离子的特异性传感性能。结果表明成功合成了 HNTs@IIPs, 且在 $c_{\text{Cd}^{2+}} \leq 0.125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 感应峰电流与镉离子浓度有良好的定量关系, 检出限为 $0.026 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 印迹因子 α 为 5.97, 选择因子 β 为 4.97, 表明 HNTs@IIPs 对 Cd^{2+} 具有专一性和强选择性。对阻抗谱分析结果拟合得到了传感器的电学等效电路模型, 并分析阐明了传感机理。

关键词: 埃洛石; 传感材料; 镉离子; 特异性

中图分类号: TQ170.12; TP212.3; O614.24⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)10-1755-12

DOI: 10.11862/CJIC.2019.213

Preparation and Cadmium Ion Sensing Properties of Ionic Imprinted Materials Based on HNTs

HU Ying-Lu¹ LU Wen-Jun² GUO Ming^{*,1,3} WANG Jue²

(¹ College of Engineering, Zhejiang A&F University, Lin'an, Zhejiang 311300, China)

(² Forestry and Biotechnology College, Zhejiang A&F University, Lin'an, Zhejiang 311300, China)

(³ College of Science, Zhejiang A&F University, Lin'an, Zhejiang 311300, China)

Abstract: We used surface imprinting polymerization to prepare the sensing material HNTs@IIPs modified by hyperbranched imprinting polymers (HNTs=halloysite nanotubes). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), XRD, SEM, nuclear magnetic and thermogravimetry proved that HNTs@IIPs was successfully synthesized. Then, we used cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy to investigate the electrochemical properties and specific sensing properties to cadmium ion of HNTs@IIPs. The results showed that when $c_{\text{Cd}^{2+}} \leq 0.125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the peak current of the sensing material had a good quantitative relationship with $c_{\text{Cd}^{2+}}$, and the detection limit is $0.026 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The imprinting factor was 5.97 and the selective factor was 4.97, which indicates that the HNTs@IIPs have specificity and strong selective adsorption to Cd^{2+} . It suggests that HNTs@IIPs can be used to detect the concentration of Cd^{2+} . The equivalent electrical circuit model of the sensor was obtained by fitting the results of impedance spectrum analysis and the sensing mechanism was analyzed and illustrated.

Keywords: halloysite nanotubes; sensing material; cadmium ions; specificity

收稿日期: 2019-04-02。收修改稿日期: 2019-08-09。

浙江省自然科学基金(No.LY18B070003)资助项目。

*通信联系人。E-mail: guoming@zafu.edu.cn

0 引言

埃洛石纳米管(HNTs)具有独特的纳米管状结构和较大的比表面积,因而具有较强的吸附能力,且热稳定性和生物相容性优良,电传感性能优异^[1-3],弥补了碳纳米管的分散性差、易高温碳化、制备成本高等缺点。HNTs 表面带有大量的硅羟基和铝羟基,使其更加容易被改性,因此有大量工作者对埃洛石进行研究,开展埃洛石在医药^[4-7]、催化剂^[8-9]、纳米容器^[10-11]等的应用。在吸附领域,也有许多学者对其进行研究^[12-14]。单纯的埃洛石吸附并不具有选择性,将其与印迹技术相结合则可以良好地解决选择性吸附的问题。多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, CNTs)电学性能优异,稳定性高,将其修饰在玻碳、石墨、金等电极表面后能有效改善原电极基底的性能^[15],将功能化碳纳米管(functional carbon nanotubes, F-CNTs)用于修饰电极,预期可以制备多用途的传感器^[16-17],应用前景广泛。

离子印迹技术(ion imprinting technology, IIT)^[18-20],即模板离子与功能单体、交联剂等通过聚合交联形成固定孔穴,记录该模板离子结构、大小等信息的一种技术,是近年来印迹技术新兴发展的一个重要分支。基于埃洛石的优点,埃洛石基印迹材料^[21-22]也逐渐成为现今的研究热点之一。将离子印迹材料的特异识别性应用于电化学传感器,使其同时具备离子印迹技术和电化学检测技术的优点,可大大提高离子检测的专一性和检测效率,广泛应用于食品重金属痕量分析及水处理^[23-27]中。虽然有不少工作者进行过埃洛石印迹材料的研究,但是用于传感分析的材料研究甚少。

综上所述,本工作以 HNTs 为基质,采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对 HNTs 表面进行改性,在 HNTs 表面“发散式”逐步引入多氨基,增加吸附活性位点,将表面印迹聚合与超支化聚合物交叉融合制备新型埃洛石印迹传感材料 HNTs@IIPs,同时结合 F-CNTs 的结构特征构建双层膜电极的电化学方法对该材料进行特异性电传感性能研究,其中 F-CNTs 为底层, HNTs@IIPs 为外层,并构建等效电路模型,利用物理电学原理解释了传感机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

多壁碳纳米管(CNTs, >95%)购自中国科学院成

都化学有限公司;天然埃洛石纳米管(HNTs, >90%)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES, 97%)、丙烯酸甲酯(MA, 99%)、环氧氯丙烷(ECH, 98%)、聚丙烯酰胺(PAM, 92%)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙二胺(EDA, 99%)、甲醇(99.5%)、乙醚、硝酸镉、硝酸铅为分析纯(AR),均购自萨恩化学技术(上海)有限公司。

1.2 HNTs@IIPs 的制备

改性 HNTs-MA、埃洛石多代氨基修饰的 HNTs-G_n 的制备:将盐酸(35%)酸化后的 HNTs 加入含有 APTES 的甲苯溶液中,回流 8 h,用乙醚、乙醇和甲醇洗涤固体,干燥,研磨得到产物 HNTs-APTES; HNTs-APTES 的乙醇溶液中加入 MA, 搅拌反应 12 h, 甲醇洗涤干燥,研磨得到产物 HNTs-MA;一定量的 HNTs-MA 甲醇溶液与 EDA 搅拌 24 h, 甲醇溶液洗涤,得一代氨基修饰 HNTs-G₁, 重复以上步骤 2 次以获得二代氨基修饰的 HNTs-G₂、三代氨基修饰的 HNTs-G₃, 干燥,研磨得到终产物,以上每个实验反应过程均在 60 °C 下进行。

HNTs@IIPs 的制备:将 2 g HNTs-G₃, 1.5 g 聚丙烯酰胺(PAM)加入到 15 mL Cd(NO₃)₂ 甲醇溶液中,微热超声混溶,40 °C 振荡反应 3 h, 加入 6.5 g 交联剂环氧氯丙烷(ECH)和 0.15 g 的引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),于安瓿瓶中 50 °C 下密闭振荡反应 6 h, 反应产物干燥研磨成粉末后过 120 目筛,置于 2 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液中,超声振荡处理,至 Cd²⁺ 完全洗出,甲醇洗至中性。50 °C 真空干燥得 HNTs@IIPs。

不加硝酸镉,重复上述制备过程,制备对应的非印迹聚合物 HNTs@N-IIPs。

1.3 印迹传感器与非印迹传感器的制备

羧基化碳纳米管采用已报道的文献方法制备^[28]:0.5 g 碳纳米管超声分散于 60 mL 浓硝酸,反应 15 min, 然后 85 °C 搅拌 16 h, 冷却抽滤后洗涤至中性, 真空干燥 24 h; 按照文献方法^[29-30]制备 F-CNTs/GCE、HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE、HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 修饰电极。本研究使用双层膜电极,碳纳米管为底层,印迹膜层完全覆盖碳纳米管层,以尽可能减少碳纳米管对离子吸附的影响,此处的碳纳米管主要起到增强导电能力的作用。

1.4 表征方法

IR Prestige-21 型傅立叶红外光谱仪(日本, Shimadzu) 表征产物结构;XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本, Shimadzu)分析产物物相组成, Cu 靶, K α_1 辐

射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$);扫描方式:步进扫描;电压/电流:35 kV/30 mA;扫描速度: $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;步长: 0.02° ;扫描范围: $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$;SS-550 型扫描电子显微镜(日本,岛津)表征电极和传感器的表观形貌,工作电压 15 kV;TG-2090F3 型热分析仪(德国,Nachi),样品用量 5~10 mg,氮气氛围(流量: $60\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$),升温速率 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温范围: $50\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 。采集样品在升温过程中的质量变化,得到样品的热失重曲线,测试分析产物热性能,计算接枝率;采用 Agilent-NMR-vnmrs 600 型核磁共振仪(美国,Agilent),4 mm 双共振探头,魔角自旋速度 3.8 MHz,内参考物:金刚烷,采用一脉冲序列,表征产物的结构;采用 CHI660C 电化学工作站(中国,上海辰华仪器有限公司)进行循环伏安扫描、交流阻抗测试以及电极抗干扰性能测试,其中印迹传感器为工作电极,铂丝为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解质溶液为 $5.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KCl}$ 的混合溶液。

1.5 吸附性能研究

1.5.1 特异性吸附性能测试

将 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 和 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 分别置于含 $0.10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 镉离子的醋酸缓冲液($0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=5)中,观察传感器上的电流随吸附时间的变化。利用公式(1)和公式(2)拟合上述 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 和 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 吸附镉离子的动力学曲线。

吸附动力学一级模型公式如式(1)所示^[31]:

$$\lg(\Delta I_{\text{eq}} - \Delta I_{\text{p}}) = \lg \Delta I_{\text{1pm}} - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

式中 ΔI_{eq} 为传感器平衡吸附时的响应电流变化值(μA); ΔI_{p} 为 t 时刻传感器吸附镉离子的响应电流变化值(μA); ΔI_{1pm} 为吸附动力学一级模型的理论吸附平衡时的响应电流变化值(μA); k_1 为吸附动力学一级模型的速率常数(min^{-1}); t 为吸附时间(min)。

根据式(1)以 $\lg(\Delta I_{\text{eq}} - \Delta I_{\text{p}})$ 对 t 作图,通过直线的斜率和截距可以计算出反应达到平衡时的理论响应电流变化值 ΔI_{1pm} 和吸附速率常数 k_1 。

吸附动力学二级模型公式如式(2)所示^[31]:

$$\frac{t}{\Delta I_{\text{p}}} = \frac{1}{k_2 \Delta I_{\text{2pm}}^2} + \frac{t}{\Delta I_{\text{2pm}}} \quad (2)$$

$$h = k_2 (\Delta I_{\text{2pm}}^2)$$

式中 ΔI_{p} 为 t 时刻传感器吸附镉离子的响应电流变化值(μA); ΔI_{2pm} 为吸附动力学二级模型的理论吸附

响应电流变化值(μA); k_2 为吸附动力学二级模型的速率常数($\mu\text{A}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$); t 为吸附时间(min); h 为初始吸附速率常数。

根据式(2)以 $t/\Delta I_{\text{p}}$ 对 t 作图,通过直线的斜率和截距可以计算出反应达到平衡时的理论响应电流变化值 ΔI_{2pm} 和吸附速率常数 k_2 。

1.5.2 传感材料对 Cd^{2+} 的差分脉冲分析

将传感器浸入 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸缓冲液(pH=5.0)中进行差分脉冲伏安扫描,记录未受镉离子抑制时传感器的峰电流 I_0 ;然后将该传感器浸入含不同浓度镉离子的上述缓冲液中抑制 10 min,再于醋酸缓冲液中进行差分脉冲伏安扫描,检测受镉离子抑制后传感器的峰电流 I_1 ,按公式(3)计算镉离子对该传感器的抑制率(R)。

$$R = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \times 100\% \quad (3)$$

1.6 水样检测预处理

河水样品取自浙江农林大学东湖湖水,根据文献方法^[32]对样品进行预处理。采用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,然后调节过滤液 pH 值至中性,保存备用。

2 结果与讨论

2.1 离子印迹聚合物制备原理

合成反应如图 1 所示。本研究以 HNTs 为基质,采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对 HNTs 表面进行改性,利用 MA 和 EDA 进行多次 Michael 反应和酰胺化反应在 HNTs 表面“发散式”逐步引入多氨基,以 Cd^{2+} 为模板离子,HNTs-G3 和聚丙烯酰胺为双功能单体,表面印迹聚合制得新型印迹传感材料 HNTs@IIPs。

2.2 结构表征分析

原料、中间产物及终产物的傅里叶红外光谱检测结果如图 2 和表 1,HNTs: $3\ 623\sim 3\ 693\ \text{cm}^{-1}$ (Al-OH, 伸缩振动 ν), $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ (HNTs 中间层水, δ , HNTs 的特点之一,可由单位层之间层间水变化而引起晶胞变化), $915\ \text{cm}^{-1}$ (HNTs 内表面的-OH, δ), $1\ 036\ \text{cm}^{-1}$ (Si-O, ν), $534\ \text{cm}^{-1}$ (Al-O-Si, δ), $482\ \text{cm}^{-1}$ (Si-O-Si, δ);HNTs-APTES:新增 $3\ 448\ \text{cm}^{-1}$ (N-H, ν), $2\ 934\ \text{cm}^{-1}$ (CH₂, ν_s), $2\ 873\ \text{cm}^{-1}$ (CH₂, ν_{as}), $1\ 561\ \text{cm}^{-1}$ (N-H, δ), $1\ 482\ \text{cm}^{-1}$ (CH₂, δ);HNTs-MA:新增 $1\ 731\ \text{cm}^{-1}$ (-COO-, ν);HNTs-G1、HNTs-G2、HNTs-G3: $1\ 567\ \text{cm}^{-1}$ (N-H, δ) 处峰强度增加,表明氨基化程度逐渐增强,氨基超支化成功修饰;HNTs@IIPs: $3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ (OH, ν), $1\ 636$

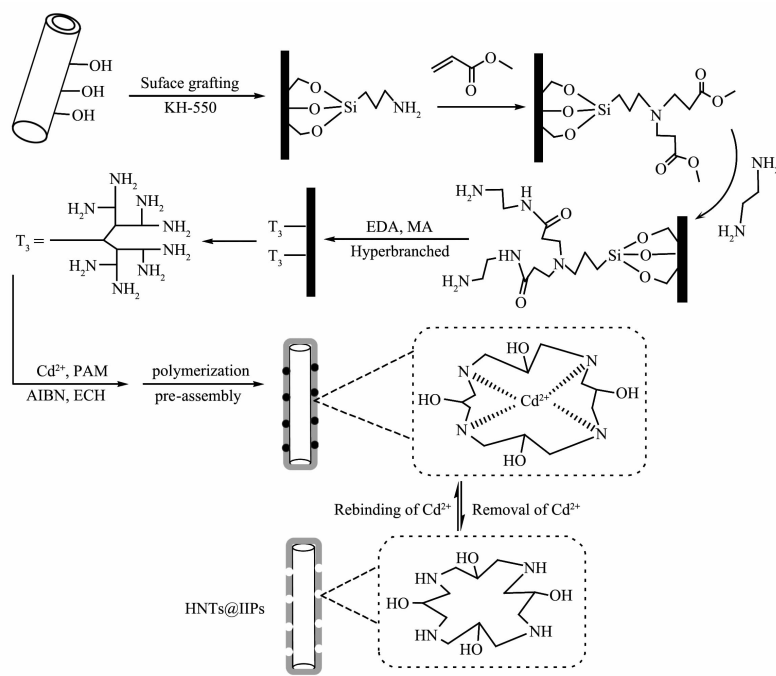


图 1 HNTs@IIPs 的制备及特异性吸附机理

Fig.1 Preparation and specific adsorption mechanism of HNTs@IIPs

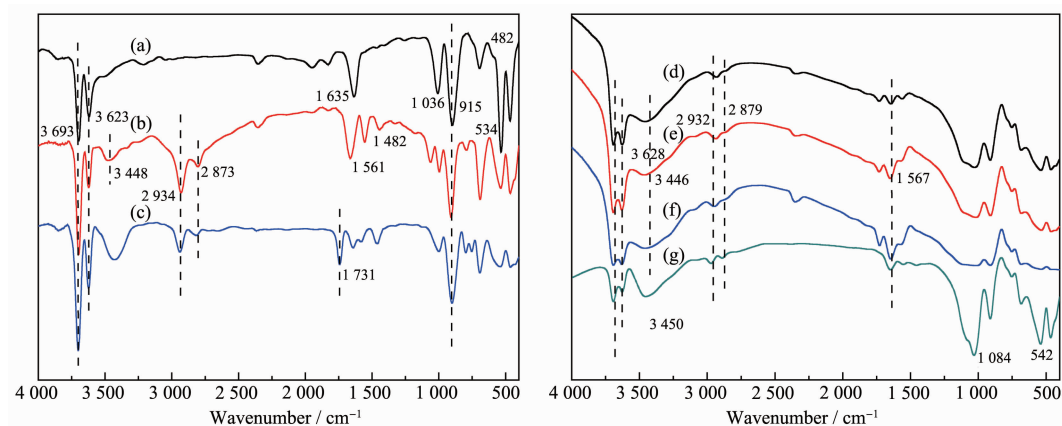


图 2 HNTs(a)、HNTs-APTES(b)、HNTs-MA(c)、HNTs-G1 (d)、HNTs-G2 (e)、HNTs-G3 (f)、HNTs@IIPs (g) 及 HNTs@N-IIPs(h) 的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of HNTs (a), HNTs-APTES(b),HNTs-MA (c) and HNTs-G1 (d), HNTs-G2 (e), HNTs-G3 (f), HNTs@IIPs (g) and HNTs@N-IIPs(h)

表 1 原料、中间产物和终产物的红外谱峰归属

Table 1 Infrared peak assignment of raw materials, intermediates and final products

Functional group	Vibration type	Wavenumber / cm^{-1}	Functional group	Vibration type	Wavenumber / cm^{-1}
Al-OH	Stretching vibration	3 690~3 623	CH_2	Bending vibration	1 490~1 380
N-H	Stretching vibration	3 500~3 300	Si-O	Stretching vibration	1 300~900
CH_2	Stretching vibration	3 000~2 800	-OH	Bending vibration	955~915
C=O (ester group)	Stretching vibration	1 770~1 710	Si-O-Si	Bending vibration	490~450
-OH (water)	Stretching vibration	1 600~1 650	N-H	Bending vibration	1 650~1 550
-OH	Stretching vibration	3 500~3 200			

$\text{cm}^{-1}(\text{OH}, \delta)$ 为环氧氯丙烷开环反应, $1\,084\text{ cm}^{-1}$ 、 $542\text{ cm}^{-1}(\text{Cd-N}, \nu)$; HNTs@N-IIPs 的红外谱出峰位置基本同 HNTs@IIPs 相似。其中, ν 表示伸缩振动峰, δ 表示弯曲振动峰, ν_{as} 表示非对称伸缩振动峰, ν_{s} 表示对称伸缩振动峰。综上所述, 初步证实已成功合成 HNTs@IIPs。

原料(HNTs)、中间产物(HNTs-G1)及终产物(HNTs@IIPs)的 X 射线衍射图如图 3 所示。通过 X 粉末射线衍射观察修饰前后产物结构变化, 埃洛石纳米管的标准卡片(PDF No.29-1487)在 2θ 为 12.09° 、 20.06° 、 24.52° 、 35.12° 、 55.62° 及 63.59° 有明显的衍射峰。由图 3 可知, 经结构修饰后的 HNTs (a)、HNTs-G1 (b) 及 HNTs@IIPs (c) 的 X 射线衍射图中属于 HNTs 纳米管的特征衍射峰依然存在, 只是衍射峰强度的大小有所变化, 表明了 HNTs 的修饰改性并未发生在层与层之间, 可能是因为 HNTs 的层与层之间存在着较强的氢键效应, 说明了其晶胞结构并没有被破坏。纳米管表面修饰上的超支化大分子是以非晶态形式存在的, 对产物的整体晶体结构并没有发生明显影响。

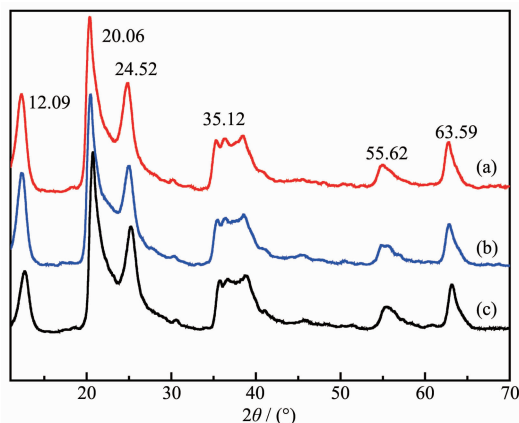


图 3 HNTs(a)、HNTs-G1 (b) 及 HNTs@IIPs (c) 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of HNTs (a), HNTs-G1 (b) and HNTs@IIPs (c)

图 4 为 HNTs、HNTs-APTES、HNTs-G3 及 HNTs@IIPs 的热重分析图, 表 2 为 HNTs-APTES、HNTs-G3 及 HNTs@IIPs 的接枝率。由图 4 可知, 材料 HNTs (a)、HNTs-APTES (b)、HNTs-G3 (c) 和 HNTs@IIPs (d) 在 $0\sim 150^\circ\text{C}$ 内有失重现象, 主要是由于失去吸附水造成; 原料 HNTs 700°C 未出现明显失重, 说明其作为载体热性能良好; HNTs-G3 在 $100\sim 600^\circ\text{C}$ 直接有明显失重现象, 大约失重 60%, 可能除了 Al-OH 的脱氢作用外, 还有表层修饰的含氨基末端的

超分子基在这一阶段发生热解现象; HNTs@IIPs 在 $250\sim 600^\circ\text{C}$ 有大约 70% 的失重, 失重较 HNTs-G3 严重, 可能是环氧氯丙烷交联聚合形成印迹聚合物后, 含有更高含量的易热分解成分。材料经高温处理产生热失重留下的主要包括 HNTs 和聚合物煅烧后残留的碳, 表明接枝修饰的离子印迹聚合物热稳定有限, 在高温下应慎重使用。通过热重分析计算接枝率(表 2)可知, HNTs 的表面接枝成功, 接枝率 G 按如下公式(4)计算^[33]:

$$G = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% - \eta_0 \quad (4)$$

式中: m_1 为 HNTs 的质量, 即失重后样品的质量; m_2 为初始样品的质量; η_0 为纯 HNTs 的失重率。

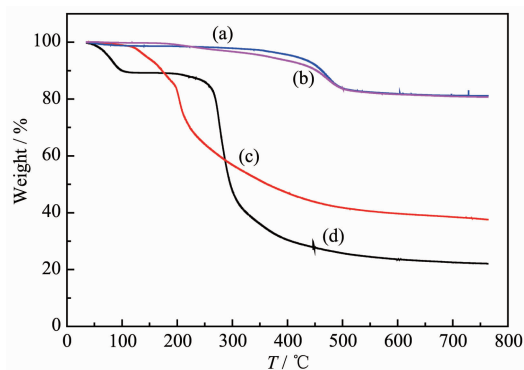


图 4 HNTs (a)、HNTs-APTES (b)、HNTs-G3 (c) 及 HNTs@IIPs (d) 的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of HNTs (a), HNTs-APTES (b), HNTs-G3 (c) and HNTs@IIPs (d)

表 2 HNTs-APTES、HNTs-G3 及 HNTs@IIPs 的接枝率
Table 2 Grafting ratios of HNTs-APTES, HNTs-G3 and HNTs@IIPs

Sample	Grafting ratio (G) / %	
	Experimental value	Theoretical value
HNTs-APTES	28	37
HNTs-G3	41	55
HNTs@IIPs	43	59

为了证实多代产物接枝成功, 本实验选取 HNTs-G1 和 HNTs-G3 对其进行核磁氢谱的测定。图 5(a)和(b)分别为多氨基端超分子基 HNTs-G1 和多氨基端超分子基 HNTs-G3 的核磁氢谱。由图 5(a)、(b)分析可知, HNTs-G1 的 ^1H NMR 中 $\delta=4.0$ 和 HNTs-G3 的 ^1H NMR 中 $\delta=4.1$ 均为主链上 $-\text{CH}_2-$ 的质子核磁波谱峰, 且图 5(a)中 HNTs-G3 的 $-\text{CH}_2-$ 的质子核磁谱峰明显尖锐。HNTs-G1 的 ^1H NMR 中 $\delta=1.4$ 和

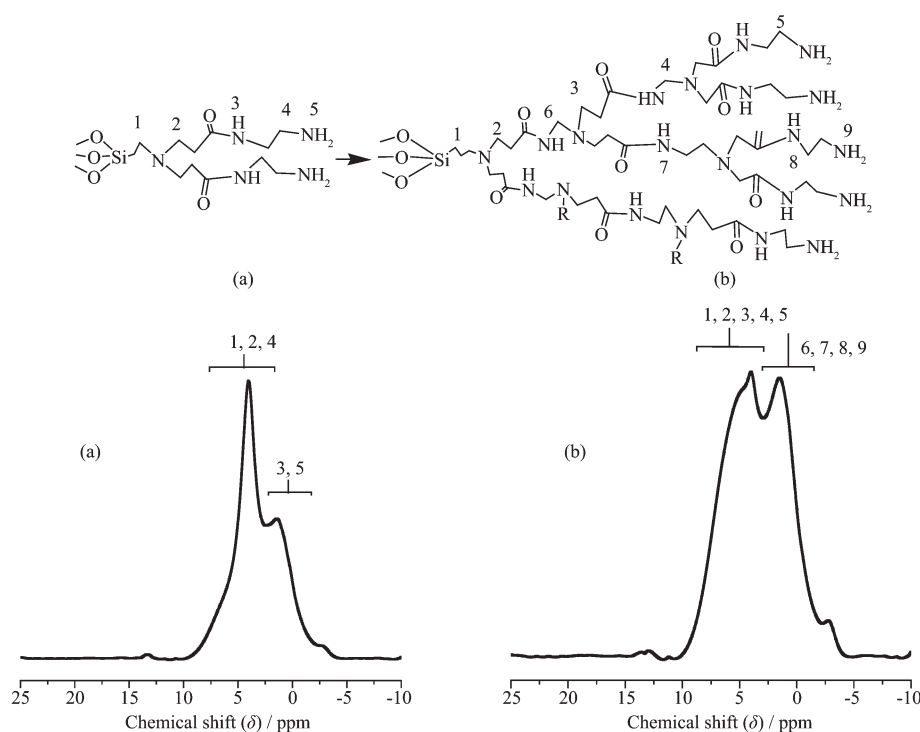


图 5 HNTs-G1 (a) 和 HNTs-G3 (b) 的核磁氢谱图

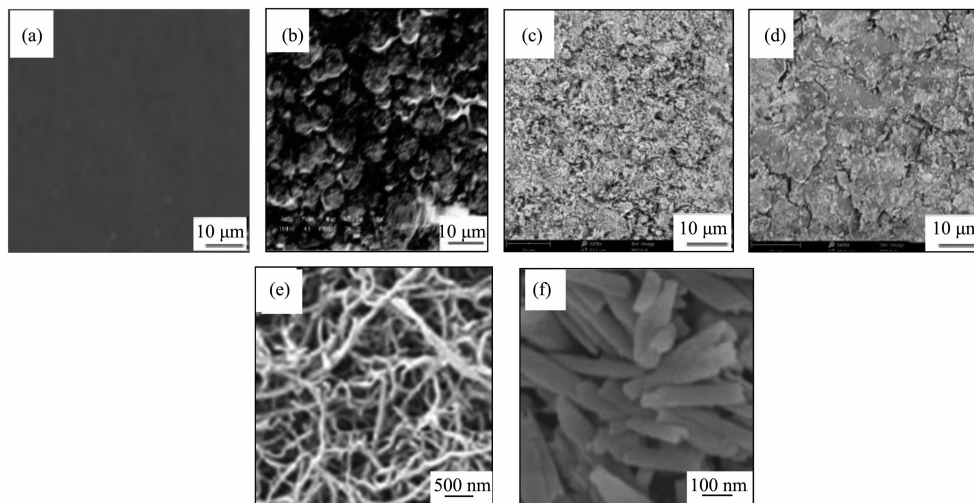
Fig.5 ^1H NMR spectra of HNTs-G1 (a) and HNTs-G3 (b)

HNTs-G3 的 ^1H NMR 中 $\delta=1.6$ 为主链上-NH-的核磁谱峰,可以看出积分面积变宽且具有位移变化,可能是由于基团末端改性所致。由于氨基氢较活泼,偶合能力较弱,裂分情况难以测得,故氨基氢质子的信号峰较少。在图 5(a)HNTs-G1 的 ^1H NMR 中两峰积分高度相差较为明显。而图 5(b)中 $\delta=4.1, 1.6$ 处的核磁

谱峰呈馒头状,且积分高度差较小,主要是由于端氨基取代度增加所致,这与红外光谱检测的结果相对应。

2.3 各电极/传感器的形貌表征

各电极扫描后的结果如图 6。图 6a 所示为裸电极电镜扫描图,可知其表面形貌较其它电极平整,没



(a) Bare GCE; (b) F-CNTs/GCE; (c) HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE; (d) HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE

图 6 各电极及传感器的扫描电镜图

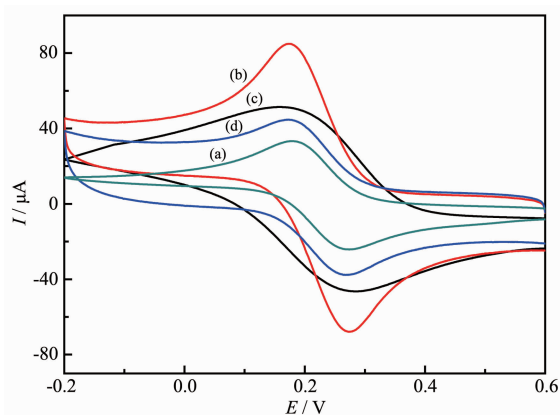
Fig.6 SEM images of different electrodes and electrochemical sensors

有杂质;图 6b 中电极表面变粗糙,说明已成功修饰上 F-CNTs, 图 6e 为 500 nm 下电极表面的 F-CNTs 图, 可以看到清晰的管状结构; 由图 6c 可见, HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 已成功覆盖在 F-CNTs 表面, 呈疏松多孔状, 图 6d 电极表面, 非印迹材料也已几乎完全覆盖电极, 与图 6c 相比, 非印迹电极表面聚合物密度更大, 更紧致, 这可能是因为 HNTs@N-IIPs 在聚合过程中由于没有模板离子的阻碍, 致使非印迹聚合过程聚合物链的增长过程阻碍变小, 聚合物更紧凑; 图 6f 为 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 在 100 nm 下的扫描电镜图, 可以更加直观地观察到被修饰后的埃洛石的管状结构, 其已基本覆盖碳纳米管。

2.4 电化学性能分析

2.4.1 循环伏安法分析

以 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为探针, 采用循环伏安法对各电极进行电化学表征, 结果见图 7。各电极上探针离子的氧化还原反应都为可逆过程, $I_{pa}/I_{pc} \approx 1$, 氧化还原峰型对称性良好。探针离子在 Bare GCE(图 7a)上的峰电流最小, 这是因为玻碳电极本身电化学活性不高; 由图 7b 可以看出经 F-CNTs 修饰后的电极峰电流明显增大, 这归因于 F-CNTs 的良好电化学活性以及修饰后的电极比表面积的增大, 使 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的氧化还原峰电流远大于裸电极。这说明碳纳米管优异的电导性为电荷的转移提供了有效的传递路径, 改善了原电极基底性能, 提高了电极的灵敏性。探针在 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE(图 7c)上峰电流较小, 是因为修饰一层印迹膜后电极表面变得较



(a) Bare GCE; (b) F-CNTs/GCE; (c) HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE; (d) HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE; Scan rate: $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

图 7 不同电极及传感器上的 CV 图

Fig.7 Cyclic voltammetric responses at different electrodes and electrochemical sensors

密, 电子传递效率降低, 探针离子较难在电极发生反应, 同时说明修饰的印迹膜电活性较弱, 故峰电流比修饰印迹膜之前较小; HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE(图 7d)上的氧化还原峰电流更小, 这可能是因为非印迹膜由于缺少 Cd^{2+} 印迹结构, 膜变得紧密, 探针离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 向电极表面扩散阻力变大, 峰电流更小。

结合图 7, 利用 Randles-Sevcik 方程(5)^[34]计算各电极表观面积来进一步证实图 7 的结果分析。

$$I_{pa} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_R^{1/2} c_0 v^{1/2} \quad (5)$$

式中, I_{pa} 为阳极峰电流; n 为电子转移数, 此处为 1; A 为表观表面积; D_R 为扩散系数, 此处为 $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; c_0 为溶液浓度; v 为扫描速率。由式(5)计算得 F-CNTs/GCE 和裸电极的表面积分别为 0.2013 和 0.1200 cm^2 , 说明碳纳米管修饰后的电极表观面积大幅增加, 因而电信号更强。而 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 和 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 的表观表面积为 0.1902 和 0.1327 cm^2 , 比 F-CNTs/GCE 减少了 5.51% 和 34.07% , 同样证明了图 7 的结果分析。图 8 为 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 在不同扫描速率下的循环伏安图, 由图 8 线性拟合后的结果如图 9 和表 3 所示, 峰电流与扫描速率的平方根呈现一定的线性关系(表 3), 说明 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 上的反应过程由扩散控制。

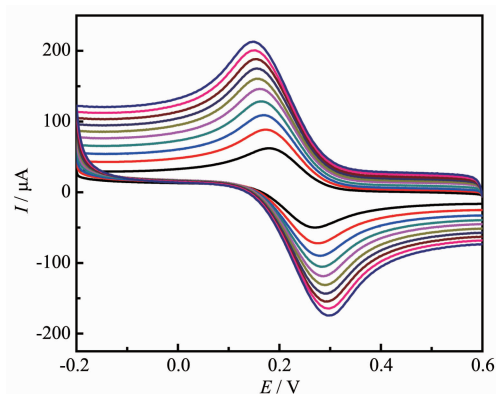


图 8 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 在不同扫描速率下的循环伏安图

Fig.8 Cyclic voltammograms of HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE at different scan rates

2.4.2 交流阻抗谱分析

各电极和传感器的交流阻抗谱如图 10 所示。裸电极(a)阻抗谱在高频区呈半圆形, 低频区呈线性, 说明电极表面与溶液界面不均匀, 裸电极的界面电子传递阻力(Ret)较大, 体系出现弥散效应, 此时电极反

表 3 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 的峰电流与扫描速率平方根的线性拟合方程

Table 3 Linear fitting equation of square root of scan rate vs the peak current for HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE

Type of peak current	Fitting equation	<i>r</i>	SD	<i>N</i>	<i>P</i>
Red	$I = -2.587 \times 10^{-4} v^{1/2} + 9.503 \times 10^{-6}$	0.999 8	$9.044 6 \times 10^{-7}$	10	<0.000 1
Ox	$I = 3.142 \times 10^{-4} v^{1/2} - 1.062 \times 10^{-5}$	0.999 7	$1.398 3 \times 10^{-6}$	10	<0.000 1

应受电子转移和扩散联合控制。在 F-CNTs/GCE、HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE、HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE

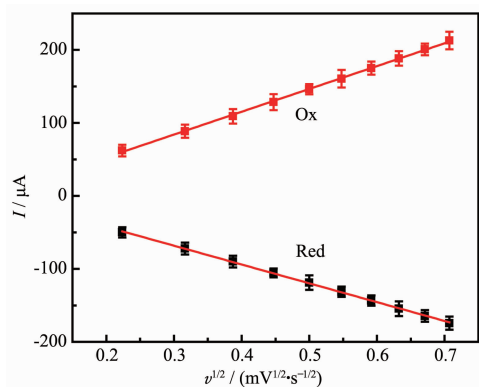
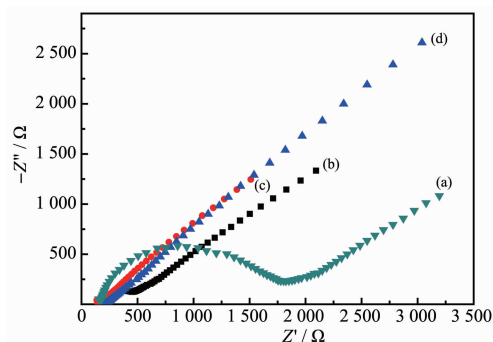


图 9 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 峰电流与扫描速率平方根的关系图

Fig.9 Linear dependence of peak currents vs $v^{1/2}$ for HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE

(a) Bare GCE; (b) HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE; (c) F-CNTs/GCE; (d) HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE

图 10 不同电极和传感器在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}+\text{KCl}$ 溶液中的交流阻抗谱Fig.10 AC impedance spectra of different electrodes in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}+\text{KCl}$ solution

表 4 各电极/传感器等效电路的元件参数值

Table 4 Equivalent circuit component parameters of different electrodes/sensors

Electrode/sensor	R_1 / Ω	$\text{CPE}_1 / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	<i>n</i>	R_2 / Ω	$\text{CPE}_2 / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	<i>n</i>	R_3 / Ω
Bare GCE	130.5	0.001 2	0.956 3	2 756	1.065 1	0.565 5	$1.563 5 \times 10^{12}$
F-CNTs/GCE	105.4	0.040 2	0.755 6	345	1.565 5	0.354 7	$6.565 1 \times 10^8$
HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE	105.1	0.874 5	0.456 2	132	1.735 5	0.468 2	$4.689 7 \times 10^9$
HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE	104.3	0.196 5	0.561 2	101	1.665 4	0.302 7	$5.659 6 \times 10^{11}$

的阻抗谱中未出现明显弧状,以直线为主,这是由于 F-CNTs 修饰电极后有效改善了电极性能,Ret 明显减少,电子传递加速,说明电极反应主要受扩散步骤控制。HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE (d)的阻抗明显小于 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE (b),这是由于印迹聚合物的印迹孔穴有利于界面电子转移,且传递阻力较小。裸电极的直线斜率较 F-CNTs/GCE、HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE、HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 的斜率略小,说明 F-CNTs 修饰的电极电容性更好。

2.4.3 传感器等效电路模型的拟合

等效电路模型模型的建立可进一步证明交流阻抗谱的研究结果。利用 Zview 软件对上述裸电极及各传感器的交流阻抗谱(图 10)进行拟合,得到等效电路图模型(图 11),图中 R_1 表示修饰电极与参比电极之间的溶液电阻, CPE_1 表示表征双电层电容的常相位元件, R_2 为电子迁移阻抗, CPE_2 为法拉第反应过程双电层电容的常相位元件, R_3 为 Warburg 阻抗。计算得到传感器相关元件参数值如表 4 所示。

在所测试的底液中, R_1 值不大,说明电流较易在参比电极和修饰电极之间传输。F-CNTs 修饰后的电极 R_1 明显小于裸电极,说明碳纳米管的加入有效

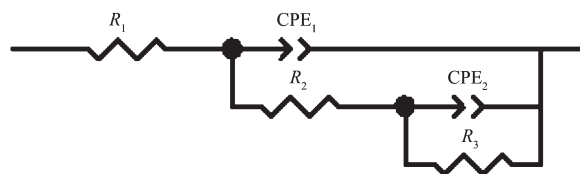


图 11 各电极/传感器交流阻抗谱的等效电路图模型

Fig.11 Equivalent circuit model of electrochemical impedance spectra of different electrodes and sensors

改善了电极的阻抗性能。裸电极上的 R_2 明显大于 F-CNTs/GCE 的电子转移阻抗 R_2 , 说明碳纳米管有效提高了电子在电极的传递速率。HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 的电子转移电阻 R_2 要大于 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE, 说明 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 向涂覆印迹膜电极扩散的有效截面积较小。 $n(0 \sim 1)$ 表示弥散效应的大小, n 越小, 弥散效应大; n 为 1 时表示无弥散效应。HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 的 n 值(0.456 2)最小, 说明 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 的弥散效应最大, 表面最粗糙。 R_3 远大于 R_1 和 R_2 , 说明电极呈 Warburg 扩散阻抗特征, 即电极上的反应主要由扩散控制, 受电子转移阻抗的影响小。

2.5 HNTs@IIPs 对镉离子的吸附性能分析

2.5.1 HNTs@IIPs 的特异性吸附

HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 和 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 在镉离子醋酸缓冲液中的电流降低值 ΔI_p 随吸附时间的变化(即吸附曲线)见图 12。由图 12 可知, 随着 HNTs@IIPs 吸附时间的增长, ΔI_p 随之增加, 30 min 后趋于稳定, HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 对 Cd^{2+} 的响应达到平衡。

利用图中的数据, 用公式(1)和公式(2)拟合了上述 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 和 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE

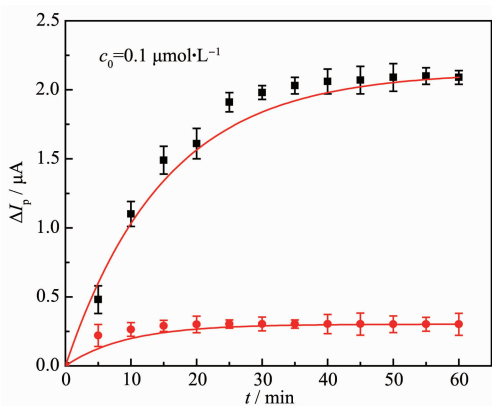


图 12 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE (a)和 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE (b)对 Cd^{2+} 的吸附曲线

Fig.12 Adsorption curves of Cd^{2+} at HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE (a) and HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE (b)

对镉离子吸附动力学模型, 得到的拟合参数列于表 5。由表 5 可知, 动力学一级和二级吸附模型拟合后的相关参数表明, HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 对 Cd^{2+} 的吸附过程更符合一级动力学特性。根据 ΔI_{pm} 的值计算 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 对 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 的印迹因子 α ($\alpha = \Delta I_{pm, \text{HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE}} / \Delta I_{pm, \text{HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE}}$) 为 5.97, 选择因子 β ($\beta = (\Delta I_{pm, \text{HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE}} - \Delta I_{pm, \text{HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE}}) / \Delta I_{pm, \text{HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE}}$) 为 4.97。由此可知, HNTs@IIPs 特异吸附性能优异。

2.5.2 HNTs@IIPs 对重金属离子差分脉冲分析

HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 和 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 传感器的差分脉冲伏安法(DPV)检测结果见图 13。HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 对镉离子的 DPV 图, 呈现了传感器对不同浓度镉离子溶液检测的响应情况。由图 13(a)可知, 峰电流随镉离子浓度变化明显, 表明印迹材料对模板离子 Cd^{2+} 已具有吸附性能, 图 13(b)为峰电流与 Cd^{2+} 的曲线关系图, 由图可知, 峰电流随着 Cd^{2+} 浓度的增加而增加, 当 $c_{\text{Cd}^{2+}} > 0.125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 相应的电流幅度变小, 这是由于印迹膜中有限的印迹识别孔穴使吸附达到接近饱和, 相应地电流也趋于稳定, 故在 $c_{\text{Cd}^{2+}} \leq 0.125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内可进行定量检测, 线性方程为 $R = 0.133 6c_{\text{Cd}^{2+}} + 0.127 8$, 相关系数 $r = 0.989 0$, 检出限为 $0.026 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$)。图 13(c)峰电流变化不明显, 说明该印迹材料对 Pb^{2+} 的响应较弱, 其选择性能良好。图 13(d)电流无变化, 这是由于非印迹膜上没有模板离子的吸附位点, Cd^{2+} 在 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 上无响应。

综上所述, 传感器的电流强度和镉离子浓度间存在一定的关系, 且对干扰离子响应不明显。

2.5.3 抗干扰性和重复使用性能分析

通常水体中存在许多不同的共存离子, 选择环境中常见的无机离子(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Na^{+} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等), 在电位为 0.59 V 的条件下采用电流-时间($i-t$)曲线测试修饰电极的电流响应。结果如图 14 所示。由图可知, 在醋酸缓冲溶液中加入 Cd^{2+} , 电流响

表 5 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 和 HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 对 Cd^{2+} 的吸附动力学参数

Table 5 Adsorption kinetic parameters of Cd^{2+} at HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE and HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE

Model	Electrode/Electrochemical sensor	Fitting equation	$\Delta I_{pm} / \mu\text{A}$	k / min^{-1}	R^2
First-order	HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE	$y = 0.270 0 - 0.037 4x$	1.862 1	0.086 1	0.953 8
kinetic model	HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE	$y = -0.506 0 - 0.077 7x$	0.311 9	0.178 9	0.960 2
Second-order	HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE	$y = 2.398 1 + 0.330 1x$	3.029 4	0.045 4	0.937 1
kinetic model	HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE	$y = 35.054 3 + 5.510 1x$	0.181 5	0.866 0	0.929 3

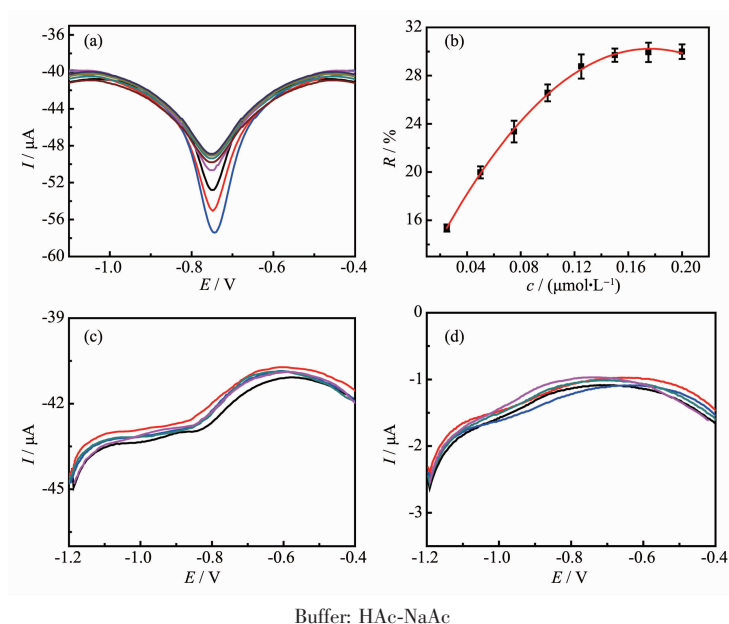


图 13 (a) HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 对 Cd^{2+} 的差分脉冲图; (b) HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 峰电流与 Cd^{2+} 浓度的关系图; (c) HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 对 Pb^{2+} 的差分脉冲图; (d) HNTs@N-IIPs/F-CNTs/GCE 对 Cd^{2+} 的差分脉冲图

Fig.13 (a) Differential pulse voltammetry of HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE for Cd^{2+} ; (b) Relationship between peak current of HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE and Cd^{2+} concentration; (c) Differential pulse voltammetry of HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE for Pb^{2+} ; (d) Differential pulse voltammetry of HNTs@N-IIPs/F-CNTs / GCE for Cd^{2+}

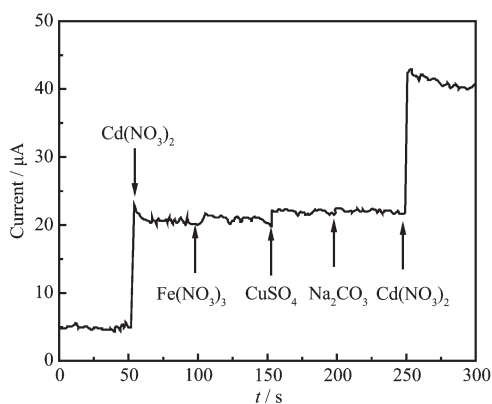


图 14 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 在醋酸缓冲溶液中对多种离子的电流响应曲线

Fig.14 Amperometric responses of HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE with inorganic ions in acetic acid buffer

应较大,而后续加入相同浓度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 CuSO_4 、 Na_2CO_3 时,均无明显电流变化;再次加入 Cd^{2+} 时,又产生了较大的电流变化,说明上述无机离子对 Cd^{2+} 的检测没有影响。

同一支传感器在镉离子溶液中平行测定 7 次,峰电流值的相对标准偏差(RSD)为 1.02%,同时采用 5 支不同的传感器对 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 镉离子的溶液进行测定, RSD 为 0.73%,说明 HNTs@IIPs 对镉离子吸附的重复性以及重现性良好。

2.6 样品分析

为研究 HNTs@IIPs 的实际应用,采用 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 传感器和原子吸收分光光度计(FAAS6650)对河水的镉离子加标检测液平行测定 5 组,结果如表 6 所示,回收率为 90.0%~114.5%,

表 6 离子印迹传感器对实际样品的检测($n=5$)

Table 6 Detection of actual samples by ion imprinting sensor ($n=5$)

Added concentration / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentration found by sensor / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentration found by AAS / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery / %
0.000	0.030 ± 0.011	0.021 ± 0.008	—
0.020	0.045 ± 0.010	0.038 ± 0.006	90.0
0.040	0.068 ± 0.013	0.072 ± 0.009	97.1
0.060	0.099 ± 0.012	0.095 ± 0.010	110.0
0.080	0.126 ± 0.009	1.011 ± 0.009	114.5

该印迹传感器检测结果和原子吸收分光光谱(AAS)检测结果较相似,这表明了该材料用于镉离子检测结果的可靠性,可用于实际样品中镉离子的定量检测。

3 结 论

我们以价廉易得、易改性且电传感性能优异的埃洛石纳米管为基质,通过硅烷化、Michael 加成及酰胺化反应,功能化合成新型传感材料 HNTs@IIPs。结构表征及电化学性能表征表明,成功制备了 HNTs@IIPs,且 HNTs@IIPs 的吸附动力学性能符合准一级动力学模型;差分脉冲分析表明该材料的印迹效果与镉含量浓度($c_{\text{Cd}^{2+}} \leq 0.125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)存在关系,线性方程为 $R=0.1336c_{\text{Cd}^{2+}}+0.1278$,相关系数 $r=0.9890$,检出限为 $0.026 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,且该 HNTs@IIPs 重复使用性以及重现性良好;HNTs@IIPs 相比于 HNTs@N-IIPs,有明显的吸附差异性,且 HNTs@IIPs/F-CNTs/GCE 传感器对相似离子响应电流极小,对 Cd^{2+} 印迹因子 α 为 5.97,选择因子 β 为 4.97,表明该 HNTs@IIPs 对 Cd^{2+} 具有特异吸附性能;用 Zview 软件对电极交流阻抗谱进行分析拟合得到相应的等效电路图模型,计算各传感器等效电路中的元件参数,结果证明模拟电路参数值与阻抗检测结果相符,从理论上支持了该材料的应用价值。

本研究结果为解决重金属离子污染检测问题提供了一种新型传感材料,具有广阔的应用前景,且该材料通过多次 Michael 反应和酰胺化反应在 HNTs 表面接枝多端氨基化合物,提供多个活性位点,为解决传统印迹材料选择性差的问题提供了新思路。

参考文献:

- [1] Rao K M, Kumar A, Suneetha M, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2018**,**112**:119-125
- [2] Zhang J, Liu T, Liu M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**,**266**:155-163
- [3] Ghanbari M, Emadzadeh D, Lau W J, et al. *Desalination*, **2015**,**358**:33-41
- [4] Bottino M C, Yassen G H, Platt J A, et al. *J. Tissue Eng. Regener. Med.*, **2015**,**9**(11):E116-E123
- [5] Mills D K, Sun L. *IEEE Engineering in Medicine and Biology Society Conference Proceedings. IEEE Ed.* New York: IEEE, **2014**:2920-2923
- [6] Liu H Y, Du L, Zhao Y T, et al. *J. Nanomater.*, **2015**:1-9
- [7] Ao G, Nepal D, Aono M, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(2):1450-1458
- [8] Li XIA-Zhang(李霞章), YIN Yu(殷禹), YAO Chao(姚超), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, **2015**,**43**(4):482-487
- [9] Sadjadi S, Heravi M M, Malmir M. *Carbohydr. Polym.*, **2018**,**186**(15):25-34
- [10] Xing X, Wang J, Hu W, et al. *Colloids Surf. A*, **2018**,**553**(20):305-311
- [11] Paola M D, Quarta A, Pisani P, et al. *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **2016**,**15**(5):770-774
- [12] CHENG Zhi-Lin(程志林), CAO Bao-Chong(曹宝冲), LIU Zan(刘赞). *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2018**,**34**(10):43-51
- [13] Farrokhi-Rad M, Mohammadalipour M, Shahrabi T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2018**,**38**(10):3650-3659
- [14] LI Jie(李洁), YAO Chao(姚超), ZHANG Shan(张珊), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, **2014**,**42**(2):241-247
- [15] HU Cheng-Guo(胡成果), WANG Wan-Lu(王万录). *Journal of Functional Materials(功能材料)*, **2005**,**36**(5):730-733
- [16] Sun Z, Yuan H, Liu Z, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**17**(24):2993-2997
- [17] SUN Xia(孙霞), ZHAO Wen-Ping(赵文苹), LIU Zhong-He(刘中合), et al. *Food Science(食品科学)*, **2012**,**33**(4):282-286
- [18] El-Wakeel S T, El-Tawil R S, Abuzeid H A M, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2017**,**72**:95-103
- [19] HAO Ying(郝莹), YANG Qing-Xiang(杨清香), QI Lian-Huai(齐连怀), et al. *Polym. Mater. Sci. Eng.(高分子材料科学与工程)*, **2014**,**30**(5):154-158
- [20] Sebastian M, Mathew B. *J. Mater. Sci.*, **2018**,**53**(5):3557-3572
- [21] Zhong S, Zhou C, Zhang X, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2014**,**276**(9):58-65
- [22] Pan J, Hang H, Dai X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(33):17167-17175
- [23] He H X, Gan Q, Feng C G. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2018**,**36**(4):462-471
- [24] TANG Xue-Jiao(唐雪娇), YAO Yan(姚燕), MA Hong-Qing(马宏卿), et al. *Technology of Water Treatment(水处理技术)*, **2011**,**37**(9):33-36
- [25] Hande P E, Sanui A B, Kulkarni P S. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2015**,**22**(10):7375-7404
- [26] Fu J, Chen L, Li J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(26):13598-13627
- [27] Fayazi M, Taher M A, Afzali D, et al. *Mater. Sci. Eng. C*

- Mater. Biol. Appl.*, **2016**,**60**(1):365-373
- [28]WANG Jing (王晶). *Thesis for the Master of Jishou University* (吉首大学硕士论文). **2017**.
- [29]GUO Ming(郭明), LIANG Dong-Jun(梁东军), TAN Xian(谭贤). *Chinese Journal of Pesticide Science* (农药学报), **2014**,**16**(3):319-329
- [30]Calfum K, Aguirre M J, Villagra D. *J. Solid State Electrochem.*, **2010**,**14**(6):1065-1072
- [31]LI Ying(李颖). *Thesis for the Doctorate of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学博士论文). **2010**.
- [32]Zhang Z H, Yang X, Zhang H B, et al. *J. Chromatogr. B*, **2011**,**879**(19):1617-1624
- [33]WAN Xiao-Fan(万小芳), WANG Xiao-Jun(汪晓军). *Journal of South China University of Technology: Nat. Sci. Ed.*(华南理工大学学报:自然科学版), **2008**,**36**(3):69-72
- [34]GUO Ming(郭明), TAN Xian(谭贤), LIANG Dong-Jun(梁东军), et al. *Chinese Journal of Pesticide Science* (农药学报), **2014**,**16**(5):559-569