

海岸带水体中莠去津在线快速检测传感器系统研制*

梁荣宁¹ 高奇^{1,2} 尹坦姬¹ 秦伟^{1†}

(1 中国科学院及山东省海岸带环境过程重点实验室(烟台海岸带研究所),中国科学院烟台海岸带研究所,山东烟台264003)

(2 中国科学院研究生院,北京100049)

摘要 采用分子印迹固相萃取,实现对海水中莠去津的高效分离富集,消除海水基体效应,以低检出限分子印迹聚合物膜离子选择性电极为传感器敏感元件,实现对莠去津的高灵敏电位检测,结合在线过滤等流动分析自动化处理技术提高传感器体系分析效率,开发出了一类能够在线快速检测海水中莠去津浓度的新型电位型传感器系统。所开发的检测系统对莠去津检测的线性范围在 $5 \times 10^{-10} \sim 4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$,检出限可达 $9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$,并最终成功应用于实际海水样品莠去津含量检测中。

关键词 分子印迹固相萃取;聚合物膜离子选择性电极;海水;莠去津;传感器系统

认知海水中有有机污染物的迁移和转化规律是海岸带环境过程研究的重要内容^[1],然而,相关监测技术的缺乏严重制约了我国在这一重要研究领域的发展。目前国际上通用的海水有机污染物的检测方法是将大体积海水样品带回实验室,首先进行繁琐的分离和富集,然后通过大型设备(如GC-MS)完成样品分析^[2-4]。这种检测手段不仅耗费了大量的人力、物力和财力,而且在时间尺度上不利于深入研究这些污染物在海水中的环境地球化学行为。因此,目前急需发展相应的现场快速检测技术及便携式分析设备,能够对河口海岸带海水中的有机污染物浓度进行实时和动态的检测,从而获得在时间和空间尺度上的大量的实时数据。

化学传感器因其具有操作简单、携带方便、易于现场监测等优越性能受到人们地广泛关注。聚合物敏感膜离子选择性电极是化学传感器的一个重要分支,它具有装置简单、成本低廉、选择性高等诸多优点,已成功应用于工业分析、临床化验、环境监测等领域^[5-7]。本研究拟研发海岸带水体有机污染物现场快速检测电位型传感器系统,结合在线过滤、固相萃取分离富集等流动分析样品自动化预处理技术,

提高电位型传感器体系的响应性能及分析效率,开发出一类能够快速检测海水中有有机污染物浓度的新型电化学传感器检测系统。本文以海水中常见的三嗪类农药莠去津为例,首先采用高选择性的分子印迹固相萃取技术^[8-10]实现对海水中莠去津的选择性分离富集,消除基体效应,然后以高灵敏的低检出限分子印迹聚合物膜离子选择性电极^[11-13]为传感器敏感元件实现对莠去津的电位检测。所开发检测系统对莠去津的总检测时间小于1 h,检出限可达 $9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ 。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

PXSJ-216 离子计(雷磁,上海精科);DU-800 紫外/可见光分光光度计(美国 Beckman 公司);A20-315 型恒湿干燥箱(昆山高强工业设备有限公司)。

莠去津购于山东科赛基农有限公司;甲基丙烯酸(MAA)、乙二醇双甲基丙烯酸酯(EGDMA)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、高分子量聚氯乙烯

收稿日期:2015-06-25

* 中国科学院科研装备研制项目(YZ201161)和国家自然科学基金(41206087,21475148)资助

† 通讯作者;E-mail: wqin@yic.ac.cn

作者简介:梁荣宁(1982—),男,博士,主要从事海岸带环境监测技术研究。E-mail: mliang@yic.ac.cn

(PVC)、邻硝基苯辛醚(*o*-NPOE)、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠(NaTFPB)以及四氢呋喃(THF)等均购自Sigma-Aldrich公司;MAA和THF使用前须真空蒸馏,AIBN使用前经甲醇重结晶,其余试剂均为分析纯试剂直接使用。实验室用水均为二次去离子水(Pall Cascada, 18.2 MΩ cm)。

1.2 莠去津分子印迹聚合物的合成

莠去津印迹聚合物合成过程参照文献[14]步骤进行。取2.17 mmol 莠去津和8.68 mmol MAA溶于30 mL乙腈中,遮光放置1 h。将56.6 mmol EGDMA和0.8 mmol AIBN加入到上述混合物中,通氮气10 min。将反应容器密封,在45℃油浴条件下反应0.5 h,之后在70℃油浴条件下反应24 h。将所得白色固体颗粒研磨粉碎、过筛,并收集粒径大小在100~300目之间颗粒用作固相萃取填料,300目及以上颗粒用作传感器敏感材料。所得颗粒分别采用甲醇/乙酸(8:2, v/v)和甲醇溶液洗涤三次,真空干燥备用。莠去津的非分子印迹聚合物(NIP)的合成过程除不加模板分子外,其余过程与分子印迹聚合物的制备过程相同。

1.3 莠去津分子印迹固相萃取柱的制备

将所合成的印迹聚合物采用乙腈多次沉降,以除去印迹聚合物颗粒上所吸附的细小颗粒,后称取50 mg此聚合物采用干法装柱法装填固相萃取小柱。进样前依次采用乙腈、去离子水活化小柱,进样后采用去离子水淋洗小柱以除去非特异性吸附的杂质,最后采用甲醇洗脱,收集洗脱液备用。

1.4 干扰物质对分子印迹固相萃取柱回收率的影响测定

分别配制含有 10^{-7} mol L⁻¹速灭威、辛硫磷、甲基对硫磷和敌百虫,10 mg L⁻¹腐植酸和0.5 mol L⁻¹ NaCl的 10^{-7} mol L⁻¹莠去津的水溶液。各溶液分别以45 mL min⁻¹的速率进样通过分子印迹固相萃取柱,然后以10 mL去离子水慢速淋洗,最后采用10 mL甲醇以17 mL min⁻¹的速率洗脱,收集洗脱液于60℃条件下加热氮吹浓缩至1 mL,浓缩液进行高效液相色谱(HPLC)检测。

1.5 低检出限分子印迹聚合物膜离子选择性电极的构建

离子选择性电极敏感膜由合成载体(MIP或NIP)、阳离子交换剂(NaTFPB)、增塑剂(*o*-NPOE)和膜基体(PVC)组成。取5.4 mg NaTFPB、27.4 mg

MIP或NIP、218.2 mg *o*-NPOE和109.1 mg PVC,溶于3.5 mL THF,搅拌4 h。将澄清液倒入直径为3.6 cm的玻璃圆环中,室温恒湿(18%)放置12 h,得到分子印迹聚合物敏感膜。采用打孔器将膜切割成9 mm直径大小的均匀圆形切片,以THF和PVC的混合液将敏感膜黏附到聚氯乙烯管顶端,自然晾干1~2 h。电极内充液为: 10^{-5} mol L⁻¹莠去津 + 10^{-2} mol L⁻¹ NaCl + PBS (NaH₂PO₄ - Na₂HPO₄, pH=7.0),使用前在 10^{-4} mol L⁻¹莠去津 + 10^{-2} mol L⁻¹ HCl溶液中活化24 h。

1.6 海水莠去津检测传感器系统组成及检测过程

海水莠去津在线检测步骤参照文献[15]进行。具体操作步骤如下:

(1) 海水样品经蠕动泵泵入,首先经微孔滤膜过滤以除去不溶性杂质颗粒,然后流经分子印迹固相萃取柱,样品中莠去津被选择性地保留在柱中。

(2) 将清洗液经蠕动泵泵入以清洗分子印迹固相萃取柱,除去非特异性吸附的杂质。

(3) 将洗脱液经蠕动泵泵入系统,吸附到固相萃取柱上的莠去津被洗脱下来并进入浓缩装置,加热氮吹浓缩至近干。

(4) 将背景溶液经蠕动泵泵入浓缩装置,将莠去津复溶,经蠕动泵泵入检测池中,进行电位测定。

1.7 海水样品采集及预处理

海水样品均取自烟台近岸海域,采集完成后样品首先经过0.45 μm微孔滤膜过滤,后置入棕色玻璃瓶中加盖密封备用。

2 结果与讨论

2.1 分子印迹固相萃取实验条件优化

2.1.1 分子印迹聚合物填料用量的影响

固相萃取填料的用量直接影响着萃取效率^[16]。填料用量过少会导致目标物不能被完全吸附,从而造成回收率较低;填料用量过多则会导致固相萃取时间延长,从而影响萃取效率。本文考察了分子印迹填料用量对莠去津回收率的影响,结果如图1所示。可以看出,随分子印迹聚合物填料量的增加莠去津回收率逐渐增加,然而当分子印迹聚合物的用量超过50 mg时,回收率基本不再继续变化,综合考虑回收率与萃取效率,本文选择50 mg为固相萃取柱填料的最佳用量。

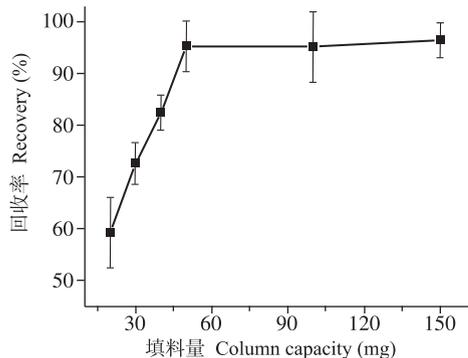


图 1 分子印迹聚合物填料用量的影响

Fig. 1 Effect of the amount of MIP sorbent on the recovery of atrazine

2.1.2 洗脱溶剂的选择

在固相萃取处理样品的操作当中,洗脱溶剂的选择至关重要^[17,18]。合适的洗脱溶剂可以有效地破坏或者削弱目标分子与印迹位点的选择性识别键合作用,使萃取在聚合物材料内的目标分子可以被完全洗脱。本实验分别考察了甲醇、乙醇、乙腈、乙酸乙酯和二氯甲烷作为洗脱溶剂对莠去津回收率的影响,结果如图 2 所示。可以看出,甲醇、乙酸乙酯以及二氯甲烷作为洗脱剂时,莠去津均具有较好的回收率(如图 2 中黑色柱状图所示)。然而,需要指出的是在洗脱液经氮吹浓缩后,以乙酸乙酯和二氯甲烷作为洗脱溶剂的莠去津样品回收率显著降低(如图 2 中灰色柱状图所示),这可能是由于莠去津在强极性的甲醇溶液中溶解度高于在低极性的乙酸乙酯和二氯甲烷中的溶解度,从而导致氮吹过程中莠去津在低极性溶剂中损失较大造成回收率偏低。综上所述,我们选择甲醇作为最佳洗脱溶剂。

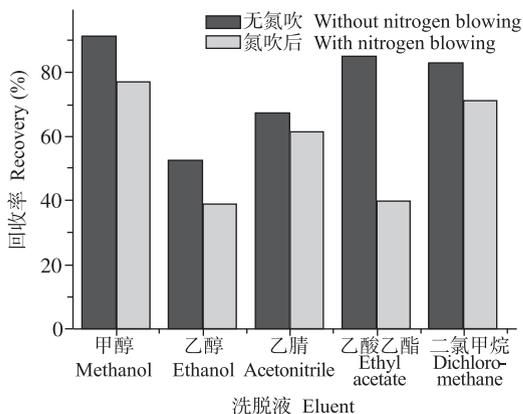


图 2 不同洗脱溶剂对莠去津回收率的影响

Fig. 2 Effect of eluent on the recovery of atrazine

2.2 分子印迹固相萃取选择性测定

海水中通常存在高浓度的无机干扰离子以及诸多亲脂性的有机物,这些干扰物质的存在可能会对莠去津的回收率产生影响,并进一步影响电位检测

系统的检测结果^[19]。鉴于此,我们分别考察了海水中常见组份如腐植酸、NaCl 以及几种常见有机农药存在下分子印迹固相萃取柱对莠去津回收率的影响,测定结果见图 3。可以看出,本文所制备的分子印迹固相萃取柱对海水中常见组份以及常见有机农药具有良好的选择性。其中,10 mg L⁻¹ 腐植酸和 0.5 mol L⁻¹ NaCl 对莠去津回收率基本不产生影响,此外同浓度的速灭威和甲基对硫磷存在下,分子印迹固相萃取柱对莠去津回收率基本不受影响。相比之下,同浓度的敌百虫和辛硫磷对莠去津回收率产生一定的影响,这可能是由于分子印迹聚合物上的甲基丙烯酸功能单体与敌百虫分子上的羟基和辛硫磷分子上的氮原子形成氢键作用,从而导致敌百虫和辛硫磷与莠去津竞争固相萃取柱上的分子印迹识别位点,使得目标物莠去津的回收率降低。

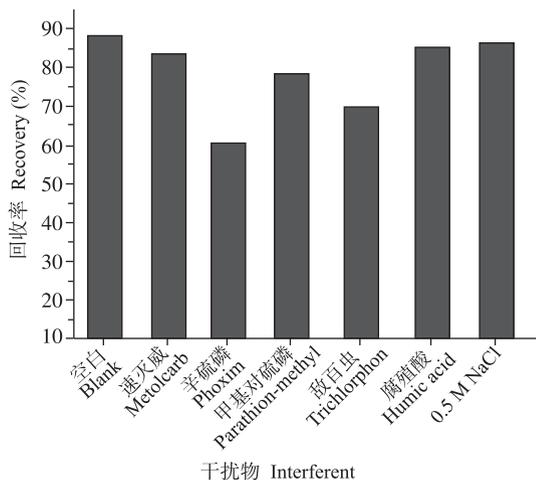


图 3 各种干扰物质对莠去津回收率的影响

Fig. 3 Recoveries of atrazine in the presence of possible interfering species

2.3 莠去津低检出限分子印迹聚合物膜离子选择性电极响应曲线

传统聚合物膜离子选择性电极的检出限一般都在微摩尔数量级,这种情况可能是由于内充液中主离子浓度较高而待测样品溶液中主离子浓度较低造成的,因而在内充液与样品溶液之间存在一定的浓度梯度,该浓度梯度的存在使得主离子通过电极膜相向样品相扩散,即所谓的主离子通量。该主离子通量的产生使得电极膜与液相界面层中主离子浓度较样品相高出约 10^{-6} mol L⁻¹,在此情况下即使样品溶液中有低于微摩尔数量级的主离子存在也难以被离子选择性电极所检测到。研究表明,减小膜内侧的主离子浓度可以显著降低上述主离子通量,从而降低电极检出限^[11,20-22]。本研究拟以低浓度的主离子溶液取代传统高浓度的主离子作为内充液,构

建低检出限聚合物膜离子选择性电极。

此外,旋转电极检测技术可以有效的提高离子选择性电极检测灵敏度^[23],因此为了进一步降低电极检出限,本研究拟将旋转电极检测技术与低检出限聚合物膜离子选择性电极检测技术相结合,从而构建出高灵敏的莠去津电位型传感器。我们考察了旋转电极转速对电极电位响应灵敏度的影响,结果如图4所示。可以看出,随旋转电极转速的增加电极响应灵敏度逐渐增加,然而当电极转速超过3000 rpm时,电极响应噪音显著增大。因此,综合考虑后选择旋转电极转速3000 rpm作为本研究电极合适的转速。在最佳实验条件下,我们测定了所构建的莠去津低检出限分子印迹聚合物膜离子选择性电极的响应曲线,结果如图5所示,其校正曲线如图6所示。

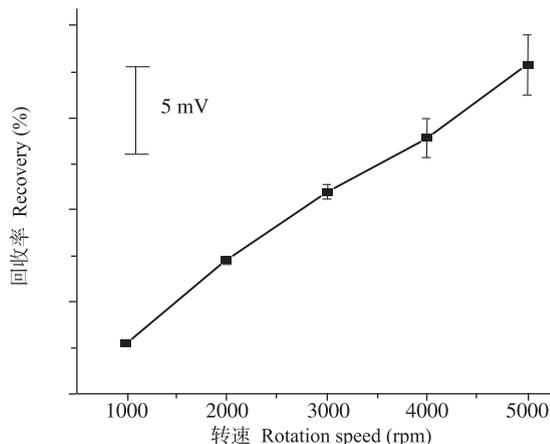


图4 旋转电极转速的影响(莠去津浓度为 $1\mu\text{M}$)

Fig.4 Effect of rotation speed on the potential response of proposed sensor to $1\mu\text{M}$ atrazine

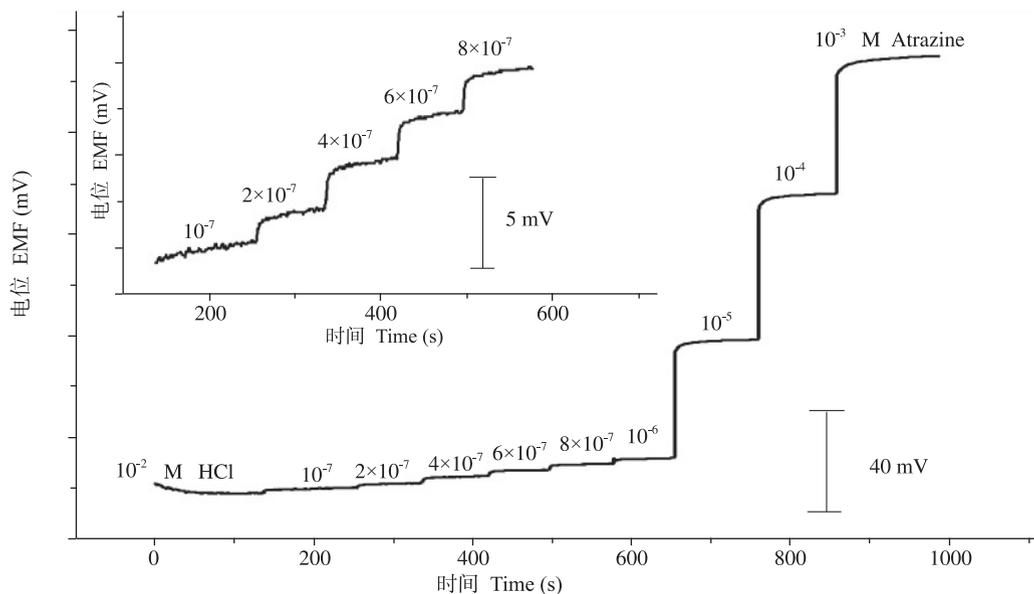


图5 电极响应曲线

Fig.5 Potentiometric response curve of the proposed sensor

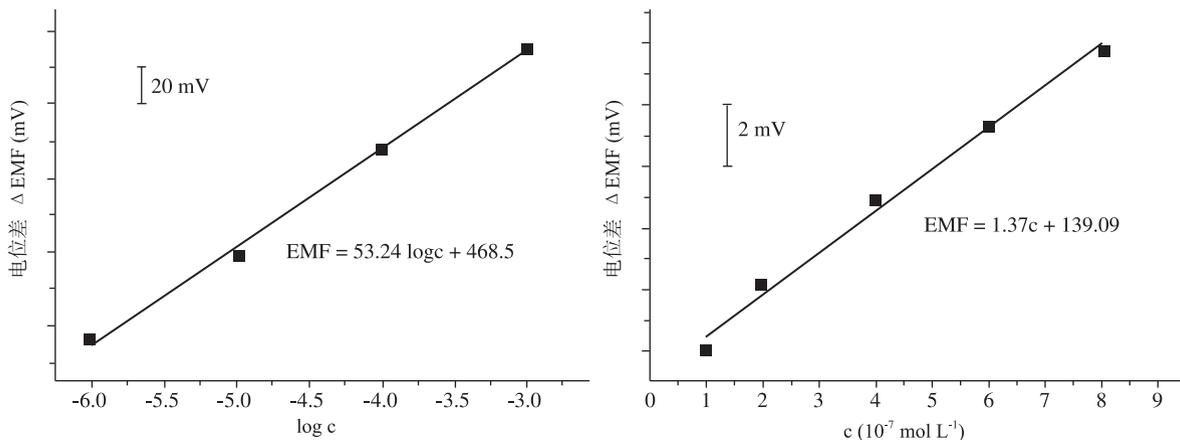


图6 校正曲线. 左: $1.0\times 10^{-6} \sim 1.0\times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; 右: $1.0\times 10^{-7} \sim 8.0\times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

Fig.6 Calibration curves left: $1.0\times 10^{-6} \sim 1.0\times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; right: $1.0\times 10^{-7} \sim 8.0\times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

如图所示,电极在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 浓度范围内对莠去津呈现良好的能斯特响应,响应斜率为 $53.2 \text{ mV decade}^{-1}$ 。另外,我们发现在低浓度范围内 $1.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 之间,电位响应与浓度也呈现良好的线性关系,只是不再符合经典的能斯特响应,此时电极检出限为 $1.7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (3σ)。

2.4 在线检测传感器系统工作曲线

采用模拟海水样品 ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl} + 10 \text{ mg L}^{-1}$ 腐植酸) 配制了一系列不同浓度的莠去津溶液,

利用所研发的海水莠去津在线检测传感器系统对其进行了检测,测定结果如图 7 所示。可以看出,电位响应信号随着模拟海水中莠去津浓度的增大而增大,且在 $5 \times 10^{-10} \sim 4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 浓度范围内呈线性关系,此时检测系统的检出限可达 $9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ (3σ)。另外,本检测系统包括样品的分子印迹固相萃取过程以及电位检测过程,总检测时间在 1 h 以内。综上,本文所开发的传感器检测系统可以实现模拟海水样品中莠去津的高灵敏、快速检测。

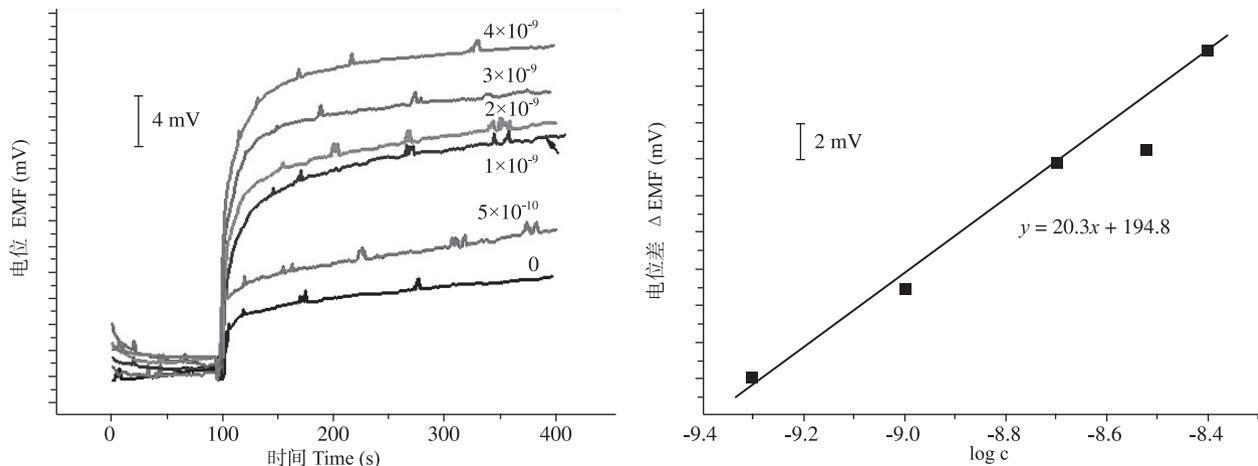


图 7 传感器检测系统电位响应(左)与校正曲线(右)

Fig. 7 Potentiometric response (left) and calibration curve (right) of the proposed sensing system

2.5 实际海水样品测定

为了验证所开发的传感器检测系统测定实际环境中水体中莠去津含量的可靠性与实用性,我们将所研制的检测系统应用于实际海水样品莠去津含量检

测中,采用标准加入法计算样品中莠去津含量,所得结果如表 1 所示。可以看出,实际海水样品分析的加标回收率在 95% ~ 103% 之间,说明该传感器检测系统具有较高的可靠性。

表 1 所研发的电位型传感器检测系统应用于海水样品加标样中莠去津含量的测定

Table 1 Application of the proposed potentiometric sensing system to determination of atrazine in seawater samples spiked with different amounts of atrazine

| 样品 Sample | 莠去津浓度 Concentration of atrazine (nmol L^{-1}) | | 回收率 Recovery (%) |
|-----------|--|-------------------------------|------------------|
| | 加入量 Amount added | 测定量 Amount found ^a | |
| 1 | 1.0 | 1.02 ± 0.05 | 102 |
| 2 | 1.5 | 1.46 ± 0.06 | 97 |
| 3 | 2.0 | 1.90 ± 0.04 | 95 |
| 4 | 2.5 | 2.48 ± 0.07 | 99 |
| 5 | 3.5 | 3.62 ± 0.08 | 103 |

注:^a 三次测量平均值 \pm 标准偏差。

Note: Average from three measurements \pm standard deviation.

3 结论

本研究所开发的海水莠去津在线快速检测系统具有以下优点:(1) 采用分子印迹聚合物作为高选择性固相萃取吸附填料,不仅可以实现对海水中痕

量有机污染物的高效分离富集,而且有效消除了影响电位检测的海水样品基体效应;(2) 所研制的传感器检测系统可以有效实现海水样品中莠去津的快速、高选择性、高灵敏度检测;(3) 通过更换不同的有机污染物分子印迹固相萃取柱以及有机污染物检测传感器,我们所开发的传感器在线快速检测系统

的应用范围可以拓宽到湖水、河水、自来水、雨水、土壤溶液等环境水样、食物样品、植物萃取液等样品中各种有机污染物的现场、在线、快速检测中去。

参考文献

- [1] 吴军. 海岸带环境污染控制实践技术. 北京: 科学出版社, 2013. Wu J. Environmental Pollution Monitoring Techniques in the Coastal Zone. Beijing: Science Press, 2013
- [2] Santhi V A, Hairin T, Mustafa A M. Simultaneous determination of organochlorine pesticides and bisphenol A in edible marine biota by GC-MS. *Chemosphere*, 2012, 86: 1066-1071
- [3] Mesarchaki E, Yassaa N, Hein D, et al. A novel method for the measurement of VOCs in seawater using needle trap devices and GC-MS. *Mar. Chem.*, 2014, 159: 1-8
- [4] Ghekiere A, Verdonck F, Claessens M, et al. Monitoring micropollutants in marine waters, can quality standards be met? *Mar. Pollut. Bull.*, 2013, 69: 243-250
- [5] Bakker E. Enhancing ion-selective polymeric membrane electrodes by instrumental control. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2014, 53: 98-105
- [6] Bakker E, Pretsch E. Potentiometric sensors for trace-level analysis. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2005, 24: 199-207
- [7] Bakker E, Pretsch E. Modern potentiometry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 5660-5668
- [8] Chen L X, Xu S F, Li J H, Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40: 2922-2942
- [9] Caro E, Marce R, Borrull F, et al. Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of compounds from environmental and biological samples. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2006, 25: 143-154
- [10] Sun X L, Wang J C, Li Y, et al. Highly selective dummy molecularly imprinted polymer as a solid-phase extraction sorbent for five bisphenols in tap and river water. *J. Chromatogr. A*, 2014, 1343: 33-41
- [11] Sokalski T, Ceresa A, Zwickl T, et al. Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 11347-11348
- [12] Liang R N, Zhang R M, Qin W. Potentiometric sensor based on molecularly imprinted polymer for determination of melamine in milk. *Sens. Actuators B*, 2009, 141: 544-550
- [13] Liang R N, Kou L J, Chen Z P, et al. Molecularly imprinted nanoparticles based potentiometric sensor with a nanomolar detection limit. *Sens. Actuators B*, 2013, 188: 972-977
- [14] 高奇, 梁荣宁, 秦伟. 莠去津分子印迹聚合物的合成及其在低检出限离子选择性电极中的应用研究. *化学与生物工程*, 2014, 31: 45-49. Gao Q, Liang R N, Qin W. Synthesis of molecularly imprinted polymer of atrazine and its application in ion-selective electrode with a low detection limit. *Chem. Bioeng.*, 2014, 31: 45-49
- [15] Li S X, Liang R N, Qin W, et al. Potentiometric detection of trace-level chlorpyrifos in seawater using a polymeric membrane electrode coupled with on-line molecularly imprinted solid-phase extraction. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, 10: 1393-1403
- [16] Liang R N, Zhao Y, Su Y, et al. Determination of hydroxylated polychlorinated biphenyls by offline solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry using a molecularly imprinted polymer as a sorbent for sample preconcentration. *Talanta*, 2015, 144: 115-121
- [17] Du F Y, Ruan G H, Liang S H, et al. Monolithic molecularly imprinted solid-phase extraction for the selective determination of trace cytokinins in plant samples with liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, 404: 489-501
- [18] Masqué N, Marcé R M, Borrull F, et al. Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from environmental water. *Anal. Chem.*, 2000, 72: 4122-4126
- [19] Chumbimuni-Torres K Y, Calvo-Marzal P, Wang J, et al. Electrochemical sample matrix elimination for trace-level potentiometric detection with polymeric membrane ion-selective electrodes. *Anal. Chem.*, 2008, 80: 6114-6118
- [20] Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, et al. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 1204-1209
- [21] Sokalski T, Ceresa A, Fibbioli M, et al. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 2. Influence of composition of sample and internal electrolyte solution. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 1210-1214
- [22] Szigeti Z, Vigassy T, Bakker E, et al. Approaches to improving the lower detection limit of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Electroanalysis*, 2006, 18: 1254-1265
- [23] Ye Q S, Meyerhoff M E. Rotating electrode potentiometry: lowering the detection limits of nonequilibrium polyion-sensitive membrane electrodes. *Anal. Chem.*, 2001, 73: 332-336

SENSING SYSTEM FOR RAPID AND ON-SITE MONITORING OF ATRAZINE IN COASTAL WATERS

Liang Rongning¹ Gao Qi^{1,2} Yin Tanji¹ Qin Wei^{1†}

(1 *Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Chinese Academy of Science (CAS); Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, YICCAS, Yantai, Shandong 264003, China*)

(2 *University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China*)

Abstract A new potentiometric sensing system for rapid and on-site monitoring of trace-level atrazine in seawater samples is described in this paper. In this system, a molecularly imprinted polymer (MIP) is used as a solid-phase extraction (SPE) sorbent for efficient separation and preconcentration of atrazine from seawater samples. Interferences from sample matrixes can thus be eliminated. After extraction, a MIP based polymeric membrane ion-selective electrode with a low detection limit is employed for determination of atrazine. Combined with an automated continuous-flow system, the analysis efficiency can further be improved. The proposed detection system exhibits a linear response in the concentration range of 5×10^{-10} to 4×10^{-9} mol L⁻¹ with a detection limit of 9×10^{-11} mol L⁻¹. The practical application of the proposed system has been carried out for detection of atrazine at trace levels in real seawater samples.

Key words Molecularly imprinted solid-phase extraction; Polymeric membrane ion-selective electrode; Seawater sample; Atrazine; Sensing system