

• 研究论文 •

以马来松香丙烯酸乙二醇酯为交联剂的茶碱分子印迹膜电化学传感器的研究

谭学才^{*,a,b} 王琳^b 李鹏飞^a 龚琦^b 刘力^a
赵丹丹^a 雷福厚^a 黄在银^a

(^a广西民族大学化学化工学院 广西林产化学与工程重点实验室 广西高校化学与生物转化过程重点实验室
南宁 530008)

(^b广西大学化学化工学院 南宁 530004)

摘要 利用分子印迹技术, 以马来松香丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 丙烯酸为功能单体研制了测定茶碱的新型电化学传感器. 以自由基热聚合的方式于玻碳电极表面制备茶碱分子印迹聚合物膜. 通过循环伏安法、电化学交流阻抗法及计时电流法研究了传感器对茶碱的响应特性. 结果表明, 在最佳的实验条件下, 传感器的峰电流与茶碱浓度在 $2.00 \times 10^{-7} \sim 3.45 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内呈现出良好的线性关系(线性相关系数为 0.9961), 检出限($S/N=3$)为 1.00×10^{-7} mol/L; 该传感器的选择性高, 稳定性和重现性好, 将此传感器用于茶碱缓释片中茶碱的含量测定, 回收率为 95.6%~103.8%.

关键词 马来松香丙烯酸乙二醇酯; 茶碱; 分子印迹聚合物; 电化学传感器

Electrochemical Sensor for the Determination of Theophylline Based on Molecularly Imprinted Polymer with Ethylene Glycol Maleic Rosinate Acrylate as Cross-linker

Tan, Xuecai^{*,a,b} Wang, Lin^b Li, Pengfei^a Gong, Qi^b Liu, Li^a
Zhao, Dandan^a Lei, Fuhou^a Huang, Zaiyin^a

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Key Laboratory of Chemical and Biological Transforming Process in Universities of Guangxi, Nanning 530008)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract A novel electrochemical sensor for the determination of theophylline based on ethylene glycol maleic rosinat acrylate as the cross linking agent and acrylic acid as functional monomer was fabricated by molecularly imprinted technology. A molecularly imprinted polymers (MIPs) membrane was synthesized on the surface of a glassy carbon electrode in vacuum drying oven by free radical polymerization method. The electrochemical behavior of the membrane was characterized by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometry. Under optimum conditions, it was found that the response of peak currents was linear to the concentration of theophylline in range of $2.00 \times 10^{-7} \sim 3.45 \times$

* E-mail: xctan@yahoo.cn

Received August 23, 2011; revised April 9, 2012; accepted April 18, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21065001, 30960306, 21165003), Guangxi Natural Science Foundation (Nos. 0991084, 0991001z), Scientific Research Fund of Guangxi Education Department (Nos. 200812MS074) and Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products (No. GXFC08-06).

国家自然科学基金(Nos. 21065001, 30960306, 21165003)、广西自然科学基金(Nos. 0991084, 0991001z)、广西教育厅科研(Nos. 200812MS074)、广西林产化学品开发与应用重点实验室(No. GXFC08-06)资助项目.

10^{-4} mol/L (linear regression coefficient=0.9961) with the detection limit of 1.00×10^{-7} mol/L. The sensor not only has high selectivity, but also shows good stability and reproducibility. The sensor was applied to the determination of theophylline in theophylline sustained release tablets samples with recovery ranging from 95.6% to 103.8%.

Keywords ethylene glycol maleic rosin ate acrylate; theophylline; molecularly imprinted polymer; electrochemical sensor

茶碱是一种嘌呤生物碱化合物, 形态为白色无定形结晶, 在自然界主要存在于茶叶中. 茶碱具有强心、利尿、扩张冠状动脉、松弛支气管平滑肌和兴奋中枢神经系统等作用^[1], 在临床上主要用于治疗支气管哮喘、喘息型支气管炎、阻塞性肺气肿、心源性肺水肿引起的哮喘和心脏性呼吸困难等疾病. 此外, 茶碱是嘌呤受体阻滞剂, 能对抗腺嘌呤等对呼吸道的收缩作用; 茶碱也可以增强膈肌收缩力, 尤其在膈肌收缩无力时的作用更显著, 因此有益于改善呼吸功能. 目前, 测定茶碱的方法有微分脉冲极谱法^[2]、示波极谱滴定法^[3]、化学修饰电极方波伏安法^[4]、气相色谱法^[5]、高效液相色谱法^[6]、毛细管电泳法^[7]、胶束电动色谱法^[8]、分光光度法^[9]和直接电化学测定法^[10]等, 用分子印迹方法测定茶碱的报道比较少见.

分子印迹技术是指制备对某一特定的目标分子具有特异选择性的聚合物的过程^[11,12], 为获得在空间和结合位点上与某一特定的目标分子完全匹配的聚合物的制备技术. 其基本方法^[13]是将模板分子与功能单体、交联剂通过光照或加热等方式引发聚合形成聚合物, 然后再将模板分子去除, 这样便在印迹膜表面留下了大小及形状均与模板分子相匹配的印迹“孔穴”.

由松香改性而成的交联剂马来松香丙烯酸乙二醇酯^[14]具有机械性能好、交联度高和用量少等特点, 而常用的交联剂如乙二醇二甲基丙烯酸酯的机械性能不稳定、交联度低和用量多^[15,16], 并且有强烈的扩散控制行为, 从而出现自加速现象并导致印迹膜的表面结构不平整^[17]. 因此, 以马来松香丙烯酸乙二醇酯为交联剂制备而成的传感器具有刚性适中、膜对其识别位点的选择分离效果高及其稳定性好等优点. 所以, 本试验利用分子印迹技术, 以茶碱为模板分子, 马来松香丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 采用自由基热聚合的方式合成茶碱分子印迹聚合物, 由此研制茶碱分子印迹电化学传感器, 并将此传感器应用于实际样品测试.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);

三电极系统: 玻碳电极(GCE)、印迹或非印迹电极为工作电极($\phi=3.0$ mm), Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝电极为对电极; ASAP2020M 型全自动比表面积测定仪(美国、麦克); DZF-6021 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司).

茶碱(中国药品生物制品检定所, 分析纯); 咖啡因(中国药品生物制品检定所, 分析纯); 马来松香丙烯酸乙二醇酯(EGMRA, 自制, 见参考文献^[18]); 其余试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水.

1.2 电极的预处理

在鹿皮上用 $0.05 \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末将玻碳电极抛光后, 依次用硝酸(1:1)、无水乙醇和二次蒸馏水超声清洗 5 min, 再将电极放入 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中于 $-0.8 \sim 1.2 \text{ V}$ 范围内进行循环伏安扫描至稳定, 取出用二次蒸馏水洗干净待用.

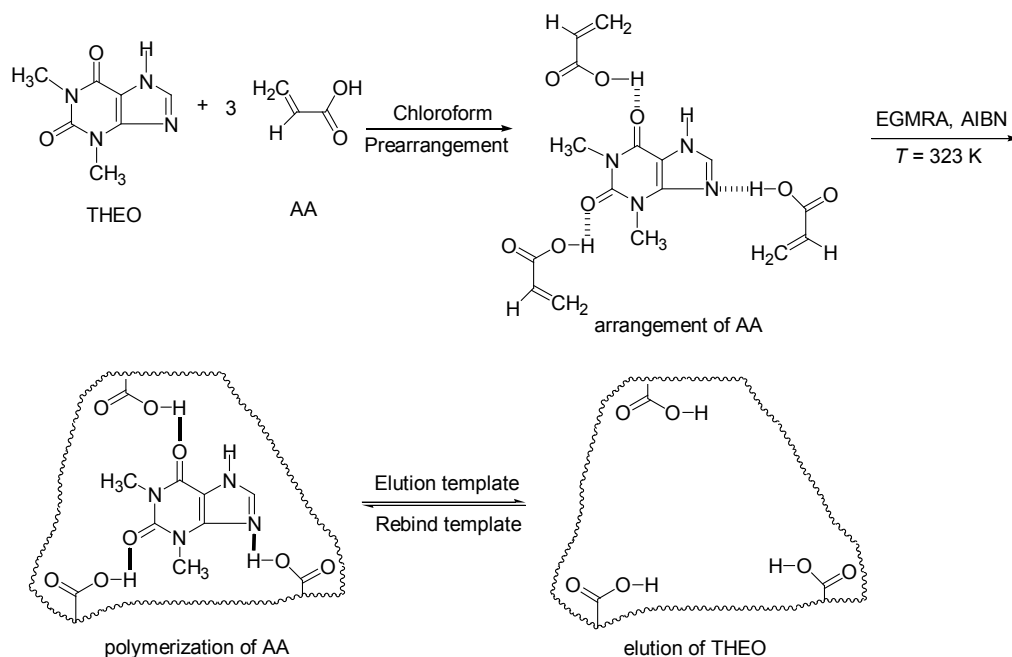
1.3 印迹及非印迹修饰电极的制备

称取一定量的氯仿于小烧杯中, 然后依次加入交联剂马来松香丙烯酸乙二醇酯(0.4098 g, 0.4 mmol)、功能单体丙烯酸(0.0288 g, 0.4 mmol)、模板分子茶碱(0.0180 g, 0.1 mmol)和引发剂偶氮二异丁腈(0.0069 g), 然后用超声溶解. 将此混合液蘸涂到玻碳电极表面, 然后将电极置于 60°C 的真空干燥箱内聚合 5 h, 至此电极表面形成一层均匀透明的聚合物膜. 非印迹电极的制备除不加模板分子外, 其余步骤同上.

2 结果与讨论

2.1 制备流程

分子印迹聚合物的制备流程如图式 1 所示. 丙烯酸(AA)的羧基以氢键的形式与茶碱(THEO)分子结构中的氨基、羰基预先自组织排列形成氢键加合物; 然后加入交联剂马来松香丙烯酸乙二醇酯(EGMRA)和引发剂偶氮二异丁腈(AIBN), 使 AA 和 THEO 在 60°C 条件下聚合成高度交联的聚合物; 采用适当的溶剂将 THEO 去除, 聚合物膜内便留下了与 THEO 空间大小相匹配并能可逆结合 THEO 的“孔穴”.



图式 1 以茶碱为模板分子的分子印迹聚合物制备过程示意图

Scheme 1 Schematic representation of the preparation process of molecularly imprinted polymers (MIPs) using THEO as template

2.2 实验条件的优化

2.2.1 聚合温度及时间的选择

在 40~90 °C 之间考察了温度对形成分子印迹聚合膜的影响. 实验发现, 当温度在 40~55 °C 之间时, 形成聚合膜的速度较缓慢, 耗时较长; 当温度在 65~90 °C 之间时, 聚合膜能快速形成, 但电极表面有气泡生成, 使印迹膜表面不均匀; 当温度在 55~65 °C 之间时, 形成的聚合膜较理想. 选择 60 °C 为后续试验的聚合温度, 考察聚合时间的影响, 结果表明, 5 h 能在电极表面形成均匀的聚合膜. 本文选择 60 °C 和 5 h 为最佳聚合条件.

2.2.2 模板去除溶剂及时间的选择

分别考察了 10 mL 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30% 的甲醇乙酸混合溶液对模板分子的去除的影响. 结果表明, 当用 90%~60% 的甲醇乙酸混合溶液洗脱模板分子时, 都不能把模板分子完全洗脱出来, 而且耗时较长; 当用 40%~30% 的甲醇乙酸混合溶液洗脱模板分子时, 虽然能很快去除模板分子, 但聚合膜的结构遭到一定程度的破坏; 而用 50% 的甲醇乙酸混合溶液洗脱模板分子时, 既可以很好地去除模板分子, 又可使聚合膜保持良好的稳定性. 因此选择 10 mL 50% 的甲醇乙酸混合溶液为洗脱模板分子的最优溶剂.

用 10 mL 50% 的甲醇乙酸混合溶液对聚合后的茶碱分子印迹电极进行磁力搅拌洗脱, 结果发现, 随着洗脱的不断进行, 茶碱溶出而留下的“孔穴”逐渐增多, 在以 $K_3[Fe(CN)_6]$ 为探针的底液中对茶碱印迹电极进行循环伏安扫描的峰电流越高. 但是洗脱 3 min 后, 随着时

间的延长, $K_3[Fe(CN)_6]$ 的峰电流变化并不显著, 表明膜中的茶碱分子已全部溶出. 因此选择 3 min 为去除模板的最佳时间.

2.2.3 支持电解质及其浓度和底液 pH 的选择

分别考察了 0.1 mol/L 的氨水-氯化铵、磷酸二氢钠-氢氧化钠、醋酸-醋酸钠、氯化钾和邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钾溶液对传感器响应电流的影响. 实验结果表明, 传感器在氯化钾溶液中的响应电流最大且峰形较理想, 所以本实验选择氯化钾溶液作为支持电解质. 当氯化钾浓度在 0.02~0.10 mol/L 之间时, 响应电流随着氯化钾浓度的增加而增大; 当浓度超过 0.10 mol/L 后, 响应电流随着底液浓度的增加而下降, 因此选择氯化钾溶液的最佳浓度为 0.10 mol/L.

在 0.10 mol/L KCl 的混合溶液中加入不同体积的 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 溶液调节其 pH 值, 并考察了溶液的 pH 对传感器响应电流的影响. 结果表明, 酸性太强基线不平稳, 这是因为茶碱进入“空穴”后, 与功能单体形成的氢键不稳定所致; 而碱性太强则有干扰峰出现, 这是因为 $K_3[Fe(CN)_6]$ 与碱发生反应生成 $Fe(OH)_3$ 和其他产物. 通过实验结果发现, 当溶液的 pH 值为 7.0 时, 基线平整且峰形较为理想, 响应电流最大. 所以, 选择底液的 pH 值为 7.0.

2.2.4 工作电位的选择

用计时电流法考察了不同工作电位对传感器响应电流的影响(图 1). 由图可见, 当工作电位从 0.20 V 逐渐向 -0.15 V 变化时, 传感器的阴极响应电流也逐渐增大.

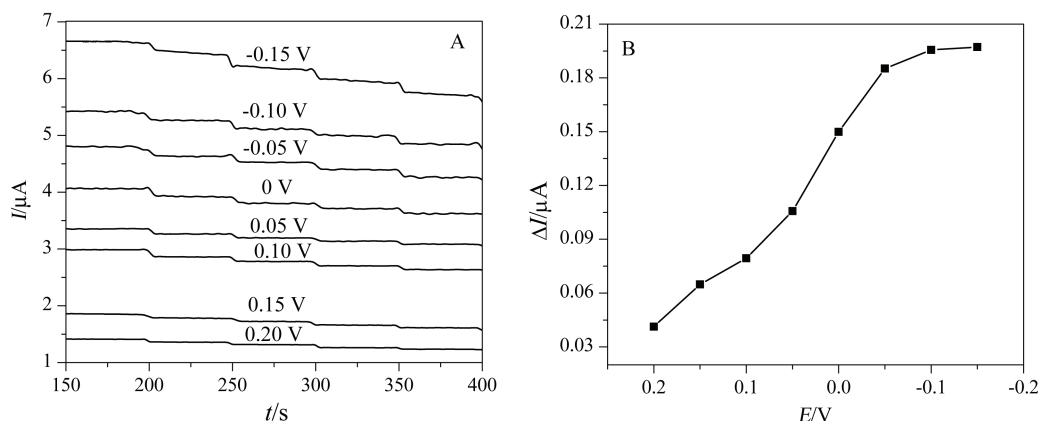


图1 工作电位对传感器响应电流的影响

Figure 1 Current response of the sensor to 1.0×10^{-4} mol/L theophylline at various potential values. (A) $I-t$ curves, (B) $I-E$ curves

实验结果发现, 当工作电位为 -0.15 V 时, 传感器的响应电流达到最大, 再负向增大电位时, 响应电流的增加量已趋于稳定, 故选择 -0.15 V 作为本实验计时电流法的工作电位。

2.3 分子印迹膜的表征

2.3.1 聚合物的孔比表面积及孔径

孔比表面积和孔径是衡量印迹“孔穴”的一个重要指标。采用 ASAP2020M 全自动比表面积及微孔物理吸附分析仪对洗脱后的印迹聚合物和非印迹聚合物进行测定, 结果发现, 印迹聚合物的孔比表面积和孔径分别为 0.0500 m^2/g 和 46.37 nm, 非印迹聚合物的孔比表面积为 0.0107 m^2/g , 孔径却测不出来。由此表明, 洗脱后的印迹聚合物具有“多孔”特征, 而非印迹聚合物却形成了致密的结构。

2.3.2 不同电极的扫描电镜图

采用扫描电镜对不同电极的表面形貌进行表征, 结果如图 2 所示。从图 2A 可以看出, 裸玻碳电极(bare GCE)表面光滑, 没有凹凸的立体感; 图 2B 中的非印迹电极(nMIPs-electrode)表面覆盖一层颜色较深的致密膜,

可能是因为聚合分子在聚合结束后牵拉及堆积而成; 而在洗脱后的印迹电极(MIP-modified GCE)表面可清晰地看到有立体感的印迹“孔穴”(图 2C), 对比可说明 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在不同电极上的扩散程度不同。

2.3.3 不同电极的循环伏安图和交流阻抗图

图 3 是裸玻碳电极 A、非印迹电极 B、去除模板分子后的印迹电极 C、往去除模板分子后的印迹电极分别加入 1.25×10^{-4} mol/L 和 2.5×10^{-4} mol/L 茶碱并作用后的电极 d 和 e, 在 1.0×10^{-3} mol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (含 0.10 mol/L KCl)溶液中的循环伏安图。由图可见, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在裸玻碳电极 a 上的峰电流最大, 在电极 b 上的峰电流比较小, 这是因为非印迹膜上有致密的表面结构, 从而阻碍 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 向电极表面扩散, 导致其没有峰电流出现。去除模板分子后, 印迹膜表面产生了许多“孔穴”, 使传感器上出现了小于裸玻碳电极上的峰电流。当加入不同量的茶碱与印迹电极作用后, 由于印迹膜上的“孔穴”被模板分子不同程度地堵塞, 使传感器上分别出现了不同的峰电流。

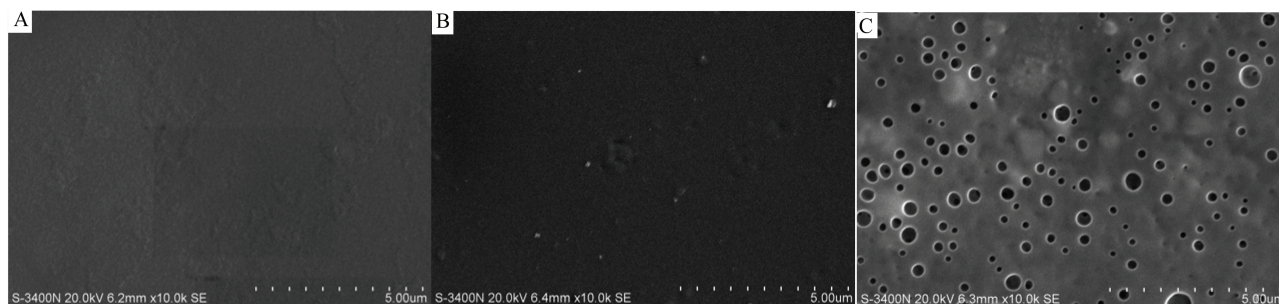


图2 裸玻碳电极(A)、非印迹电极(B)和印迹电极(C)的扫描电镜表征图

Figure 2 SEM images of different electrodes: bare GCE (A), nMIPs-electrode (B), MIP-modified GCE after removal theophylline (C)

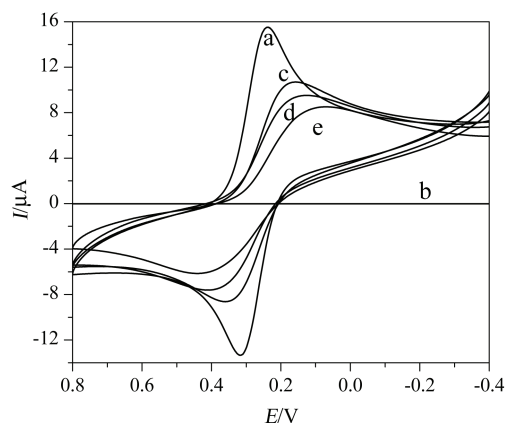


图3 不同电极的循环伏安图

Figure 3 Cyclic voltammograms of different electrodes: bare GCE (a), nMIPs-electrode (b), MIP-modified GCE after removal the THEO molecule (c), MIP-modified GCE after interaction with 1.25×10^{-4} mol/L THEO (d), MIP-modified GCE after interaction with 2.5×10^{-4} mol/L THEO (e) in 0.1 mol/L KCl solution containing 5.0×10^{-3} mol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (1 : 1, molar ratio)

交流阻抗半圆的直径等于电子探针的电子转移阻抗,它的大小决定了氧化还原探针在电极表面的电子转移动力学^[19],图4是不同电极的交流阻抗图(EIS).由图可见,裸玻碳电极的EIS半圆直径非常小,表明裸玻碳电极对氧化还原探针有很小的电子转移阻抗;而非印迹电极的阻抗值非常大,这是因为非印迹膜致密的表面结构阻碍了 $Fe(CN)_6^{3-}$ 进入电极表面,故非印迹电极的半圆直径非常大;去除模板分子后,印迹膜表面产生了许

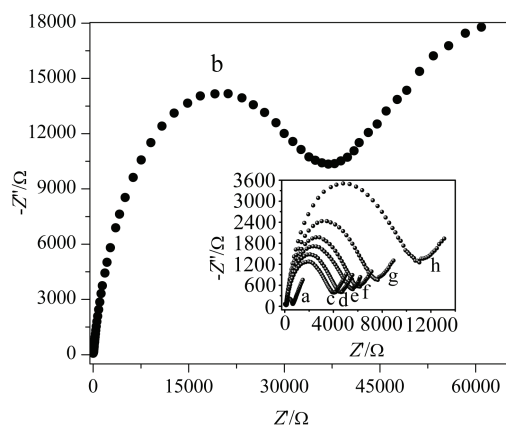


图4 不同电极的交流阻抗图

Figure 4 Electrochemical impedance spectra of different electrodes: bare GCE (a), nMIPs-electrode (b), MIP-modified GCE after removal the THEO molecule (c), MIP-modified GCE after interaction with different concentrations of THEO (d, e, f, g, h) in 0.1 mol/L KCl solution containing 5.0×10^{-3} mol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (1 : 1, molar ratio)

多“孔穴”,使 $Fe(CN)_6^{3-}$ 进入电极表面的阻碍作用减小,故其直径远远小于修饰后的电极;加入不同量的茶碱与印迹电极作用后,模板分子不同程度地封闭印迹“孔穴”,因而使电化学传感器的阻抗值出现不同程度的增加.这与图3中的循环伏安法得到的结果相一致.

2.4 传感器的电化学行为

2.4.1 传感器的响应特征

在 -0.15 V的电位下,以 0.1 mol/L KCl含 1.0×10^{-3} mol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液为背景溶液,连续加入不同量茶碱时传感器的电流-时间响应曲线如图5a所示.由图5a可见,随着茶碱浓度的增大,还原峰电流逐渐降低并最终达到稳定值.由校正曲线(图5b)可知,其响应电流与茶碱的浓度在 $2.00 \times 10^{-7} \sim 3.45 \times 10^{-4}$ mol/L浓度范围内成良好的线性关系,其线性回归方程为 $\Delta I_p(\mu A) = 0.05395 + 0.0097c$ ($\mu mol/L$),相关系数 0.9968 ,检出限为 1.0×10^{-7} mol/L,灵敏度为 $9.14 \mu A/mmole \cdot L^{-1}$. 本实验所研制的茶碱分子印迹电化学传感器的线性范围和检测限比文献报道的其他方法如基于MIP的固相微萃取-色谱法^[20]、基于MIP的表面等离子体共振传感器^[21]、极谱法^[22]、电位型传感器^[22]、基于MIP的电容型传感器^[23]和基于MIP的电流型传感器^[24-26]等方法都要好(见表1).由图5c所示,传感器达到95%的稳态响应电流的时间为 2 s,说明此传感器的响应快速.

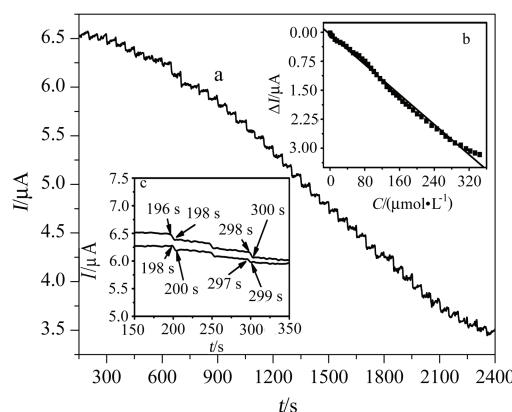


图5 茶碱分子印迹传感器的计时电流曲线(a)、校正曲线(b)和响应曲线(c)

Figure 5 (a) Typical current-time response curve, (b) calibration curve and (c) response curve for successive addition of 1.0×10^{-5} mol/L THEO at -0.15 V

2.4.2 传感器的选择性能

选择性对传感器的应用有着非常重要的影响,为了考察电极的抗干扰能力,实验中固定茶碱的浓度为 1.0×10^{-4} mol/L,并用计时电流法来探究传感器对常见干扰性物质的电流响应情况,结果如表2所示.由表2可知,常见干扰物质咖啡因、抗坏血酸、L-半胱氨酸、氯

表1 与其它方法测定茶碱的比较^a

Table 1 Comparison with other methods for the determination of theophylline

Method	Calibration range/(mol·L ⁻¹)	Detection limit/(mol·L ⁻¹)	Reference
Solid phase extraction-MIP (MAA, EGDM, AIBN) with HPLC	$1.1 \times 10^{-5} \sim 1.1 \times 10^{-4}$	5.6×10^{-6}	[20]
Surface plasmon resonance sensors based on (MAA, EGDM, AIBN)	$0 \sim 3.3 \times 10^{-2}$	2.2×10^{-3}	[21]
Oscillopolarography	$4.0 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-5}$	2.0×10^{-6}	[22]
Potentiometric sensor (DBP, PPT, HOA)	$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$	5.5×10^{-7}	[23]
Electrochemical capacitive sensor based on MIP (polyphenol)	$0 \sim 1.5 \times 10^{-5}$	1.0×10^{-6}	[24]
Electrochemical amperometric sensor based on MIP (poly- <i>o</i> -phenylene-diamine)	$4.0 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-5}$; $2.4 \times 10^{-4} \sim 3.4 \times 10^{-3}$	1.0×10^{-7}	[25]
Electrochemical amperometric sensor based on MIP (MAA, EGDMA, AIBN)	$2.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$	—	[26]

^a MAA(甲基丙烯酸), EGDM(双(α-甲基丙烯酸)乙二醇酯), AIBN(偶氮二异丁腈), EDMA(乙二醇双甲基丙烯酸酯), DBP(邻苯二甲酸二丁酯), PPT(2,6-双(苯基)-4(苯基)3H-噻喃), HOA(油酸), EGDMA(乙二醇二甲基丙烯酸酯).

表2 常见干扰物质的测定结果

Table 2 Determination results of interferences tested with the sensor

Interference	Current ratio ^a
Caffeine	0.15
Chloramphenicol	0.06
L-Cysteine	0.10
Ascorbic acid	0.07

^a Ratio is the current for 1.0×10^{-4} mol/L interfering substance versus that for 1.0×10^{-4} mol/L theophylline.

霉素等对传感器均不产生干扰,说明该传感器对茶碱具有较好的选择识别性.

2.4.3 传感器的重现性和稳定性

用传感器对 1.0×10^{-5} mol/L 的茶碱溶液平行测定 8 次,其相对标准偏差为 1.49%,说明传感器的重现性较好.将使用过的电极用 10 mL 50%的甲醇乙酸溶液洗涤 3 min,再用二次蒸馏水洗涤 5 次,然后将其保存于 4 °C 冰箱中,每天对此传感器进行间断测试,在连续使用 35 d 后,响应电流下降了 12%,这说明了该传感器的稳定性良好.

2.4.4 分析应用

准确称取 0.0500 g 茶碱缓释片粉末于无水乙醇中溶解后,转至 100 mL 容量瓶中用二次蒸馏水定容.平行测定上述溶液 6 次,测得其浓度后换算得到片剂中茶碱的含量(结果见表 3),可见片剂的测试结果与产品标示值相符.回收率测定结果如表 4 所示,计算得到回收率在 95.6%~103.8%之间.

表3 药品中茶碱的测定结果(n=6)

Table 3 Determination results of theophylline in tablets using the sensor

Sample	Indicated/g	Found/g	Average/g	RSD/%
Theophylline		0.1012, 0.1019,		
sustained-release	0.1	0.1005, 0.0991,	0.1007	1.3
tablets		0.0994, 0.1023		

表4 回收率测定结果

Table 4 Determination results of recovery using the sensor

Sample	Taken/ (10^{-5} mol· L ⁻¹)	Added/ (10^{-5} mol· L ⁻¹)	Found ^a / (10^{-5} mol· L ⁻¹)	Recovery/ %
	1.39	0.50	1.93	102.2
Theophylline	1.39	1.00	2.31	96.4
sustained-	1.39	1.50	2.84	98.2
release	1.39	2.00	3.52	103.8
tablets	1.39	2.50	3.92	100.7
	1.39	3.00	4.20	95.6

^a The average of six measurements.

3 结论

本文研制了一种新型的基于马来松香丙烯酸乙二醇酯为交联剂的茶碱分子印迹电化学传感器.传感器表现了许多优良的电化学分析特性,如线性范围宽、检出限低、响应快速、选择性高、重现性好、稳定性好、寿命长及灵敏度高.

References

- Zhang, L.-K.; Li, X.-F.; Yang F.-L. *Chem. Reag.* **2010**, *32*, 626 (in Chinese).
(张立科, 李学峰, 杨凤岭, 化学试剂, **2010**, *32*, 626.)
- Wang, N.-X.; Yu, T.-D.; Chen, Y.-W. *Chin. J. Anal. Chem.* **1990**, *18*, 338 (in Chinese).
(汪乃兴, 俞棠棣, 谌英武, 分析化学, **1990**, *18*, 233.)
- Meng, Z.-R.; Zhan, Y.-F. *Electrochemistry* **1997**, *3*, 338 (in Chinese).
(孟昭仁, 战永复, 电化学, **1997**, *3*, 338.)
- Zen, J. M.; Yu, T. Y.; Shih, Y. *Talanta* **1999**, *50*, 635.
- Xu, Q.-Q.; Du, L.-M.; Wang, J.-P.; Bai, A.-H. *J. Anal. Sci.* **2002**, *18*, 520 (in Chinese).
(许庆琴, 杜黎明, 王静平, 白爱华, 分析科学学报, **2002**,

- 18, 520.)
- 6 Fan, Y.; Feng, Y. Q.; Da, S. L.; Shi, Z. G. *Anal. Chim. Acta* **2004**, 523, 251.
- 7 Fiona, R.; Yuliya, S. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 540, 103.
- 8 Qian, L. Z.; Hong, Z. L.; Wei, H. W.; Hong, Y. C. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1098, 172.
- 9 Singh, D. K.; Archana, S. *Anal. Biochem.* **2006**, 349, 176.
- 10 Qiao, H.-Y.; Wang, Z.-H.; Wang, D.; Huang, A.-P.; Chen, T.-W. *Chin. J. Anal. Lab.* **2009**, 28, 5 (in Chinese). (乔海燕, 汪振辉, 王栋, 黄爱平, 陈体伟, 分析实验室, **2009**, 28, 5.)
- 11 Vlatakis, G.; Andersson, L. I.; Müller, R.; Mosbach, K. *Nature* **1993**, 361, 645.
- 12 Shi, H. Q.; Tsaiw, W. B.; Garrison, M. D.; Ferrari S.; Ratner, B. D. *Nature* **1999**, 398, 593.
- 13 Ma, X.-X.; He, X.-W.; Zhang, M.; Li, W.-Y.; Zhang, Y.-K. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 2369 (in Chinese). (马向霞, 何锡文, 张荣, 李文友, 张玉奎, 化学学报, **2006**, 64, 2369.)
- 14 Lei, F.-H.; Zuo, Z.-Y.; Liu, Z.-G.; Bai, L.-J.; Lan, H.-Y. CNP 10051902.8, **2007** [National Standards of the People's Republic of China, **2007**].
- 15 Zhou, L.; Ye, G.-R.; Yuan, R.; Chai, Y.-Q.; Chen, S.-M. *Sci. China Ser. B-Chem.* **2007**, 37, 48 (in Chinese). (周路, 叶光荣, 袁若, 柴雅琴, 陈素明, 中国科学 B 辑: 化学, **2007**, 37, 48.)
- 16 Hou, N.-B.; Liu, Y.-L.; Wang, G.-S.; Zhu, X.-F.; Ding, Z.-T.; Cao, Q.-E. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 1705 (in Chinese). (侯能邦, 刘院林, 汪国松, 朱秀芳, 丁中涛, 曹秋娥, 化学学报, **2006**, 64, 1705.)
- 17 Zhuo, D.; Chen, Z.; Wang, X.-L.; Ruan, Y.-B.; Zhao, X.-M.; Ran, R. *Acta Polym. Sinica* **2010**, (5), 561 (in Chinese). (卓丁, 陈智, 王晓龙, 阮英波, 赵雪梅, 冉蓉, 高分子学报, **2010**, (5), 561.)
- 18 Lei, F.-H.; Zhao, K.; Li, X.-Y.; Lu, J.-F.; Guan, Y.-T. *Fine Chem.* **2010**, 27, 11 (in Chinese). (雷福厚, 赵慷, 李小燕, 卢建芳, 关瑜婷, 精细化工, **2010**, 27, 11.)
- 19 Kharitonov, A. B.; Alfonta, L.; Katz, E.; Willner, I. J. *Electroanal. Chem.* **2000**, 487, 133.
- 20 Khorrami, A. R.; Rashidpur, A. *Biosens. Bioelectron.* **2009**, 25, 647.
- 21 Lai, E. P.; Fafara, A.; VanderNoot, V. A. *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 265.
- 22 Lu, C.-M.; Wang, R.-Y. *J. Henan Univ. Technol. (Nat. Sci. Ed.)* **2006**, 26, 7 (in Chinese). (路纯明, 王仁育, 河南工业大学学报(自然科学版), **2006**, 26, 7.)
- 23 Riahi, S.; Mousavi, M. F.; Bathaie, S. Z.; Shamsipur, M. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 548, 192.
- 24 Wang, Z. H.; Kang, J. W.; Liu, X. Y.; Ma, Y. J. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2007**, 12, 131.
- 25 Kan, X. W.; Liu, T. T.; Zhou, H.; Li, C.; Fang, B. *Microchim. Acta* **2010**, 171, 423.
- 26 Lisa, M. K.; Evangelyn, C. A. *Sensors* **2007**, 7, 1630.

(A1108232 Cheng, F.)