

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019091101

苏立强, 姜国强, 于亭亭, 等. 基于多壁碳纳米管表面印迹的己烯雌酚分子印迹电化学传感器制备及应用[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3511-3516.

SU Liqiang, JIANG Guoqiang, YU Tingting, et al. Preparation and application of diethylstilbestrol molecularly imprinted electrochemical sensor based on multi-walled carbon nanotubes surface imprinting[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3511-3516.

基于多壁碳纳米管表面印迹的己烯雌酚分子 印迹电化学传感器制备及应用*

苏立强** 姜国强 于亭亭 兰志满 王颖 韩爽

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔, 161006)

摘 要 本文以丙烯酰胺功能化多壁碳纳米管为载体, 以己烯雌酚(DES)为模板分子, 采用表面印迹法制备了己烯雌酚分子印迹聚合物, 将其滴涂在玻碳电极表面, 构建分子印迹电化学传感器. 采用循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)表征修饰电极. 采用差分脉冲伏安法(DPV)对电极使用条件进行优化. 结果表明, 制备的传感器具有良好的选择性, 在优化条件下, 传感器电流响应值与己烯雌酚浓度(1.0×10^{-9} — 1.0×10^{-6} mol·L⁻¹)呈良好的线性关系, 将传感器用于牛奶样品中己烯雌酚的测定, 加标回收率在 96.8%—98.8% 之间.

关键词 己烯雌酚, 分子印迹聚合物, 电化学传感器, 多壁碳纳米管.

Preparation and application of diethylstilbestrol molecularly imprinted electrochemical sensor based on multi-walled carbon nanotubes surface imprinting

SU Liqiang** JIANG Guoqiang YU Tingting LAN Zhiman WANG Ying HAN Shuang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, 161006, China)

Abstract: In this paper, the molecularly imprinted polymer of diethylstilbestrol was prepared by surface imprinting using acrylamide functionalized multi-walled carbon nanotubes as supporter, and diethylstilbestrol (DES) as template molecule. The molecularly imprinted electrochemical sensor was then constructed by dropping the obtained MIPs onto the surface of glassy carbon electrode (GCE). The modified electrode was characterized by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The working conditions of electrode were optimized using differential pulse voltammetry (DPV). The results showed that the prepared sensor had good selectivity. Under the optimized conditions, the sensor current response value had a good linear relationship with the concentration of diethylstilbestrol (1.0×10^{-9} — 1.0×10^{-6} mol·L⁻¹). The sensor was used for the determination of diethylstilbestrol in milk samples, and the recoveries were among 96.8% to 98.8%.

Keywords: diethylstilbestrol, molecularly imprinted polymer, electrochemical sensor, multi-walled

2019 年 9 月 11 日收稿 (Received: September 11, 2019).

* 黑龙江省自然科学基金青年基金 (QC2018073), 黑龙江省教育厅科研项目 (135109201) 和齐齐哈尔大学研究生创新项目 (YJSCX2018-016X) 资助.

Supported by the Heilongjiang Natural Science Foundation Youth Fund (QC2018073), Heilongjiang Provincial Department of Education Research Project (135109201) and Qiqihar University Graduate Innovation Project (YJSCX2018-016X).

* ** 通讯联系人, Tel: 0452-2738214, E-mail: slq@163.com

Corresponding author, Tel: 0452-2738214, E-mail: slq@163.com

carbon nanotube.

己烯雌酚^[1-3] (DES) 是一种人工合成雌激素, 可作为动物的生长促进剂, 添加到动物饲料中. 研究表明, 己烯雌酚存在可增加女性卵巢癌和乳腺癌的发病率, 可导致男性不育等问题. 世界卫生组织国际癌症研究机构将己烯雌酚列为一类致癌物. 中国农业部第 235 号文件《动物性食品中兽药最高残留限量》规定在动物类食品中不得检出^[4]. 然而, DES 仍被非法用作牲畜和家禽业中饲料的添加剂. 目前己烯雌酚测定方法主要有高效液相色谱法^[5]、液相色谱-质谱联用法^[6]. 这些方法虽然灵敏度高, 但依赖大型设备、不适合现场实时、快速检测.

电化学方法因仪器小型化、成本低而受到研究人员的广泛关注. 采用分子印迹技术^[7-9] 制备的分子印迹聚合物 (MIP) 具有选择性高, 化学稳定性好等特点, 已被当做敏感元件引入电化学传感器中. 2018 年 Huang 等^[10] 以妥曲珠利为模板分子, 制备分子印迹聚合物, 滴涂在修饰玻碳电极表面, 制备分子印迹电化学传感器, 用于鸡肉和鸡蛋样品中妥曲珠利的检测. 2019 年 Alizadeh 等^[11] 以黑索金为模板分子, 制备纳米级 MIP-多壁碳纳米管复合材料, 滴涂在玻碳电极表面; 制备黑索金分子印迹电化学传感器, 用于水环境中的黑索金的检测. 2018 年李颖等^[12] 采用可逆加成-断裂链转移分子印迹技术, 以雌二醇为模板分子, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 掺杂的石墨烯 (rGO) 为载体, 建立了基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ -MIP@ rGO 修饰电极的分子印迹电化学传感器, 用于水环境中雌二醇的痕量检测.

本文以功能化多壁碳纳米管为载体, 己烯雌酚 (DES) 为模板分子, 制备分子印迹聚合物, 将其滴涂到玻碳电极表面, 构建了己烯雌酚分子印迹电化学传感器. 用于牛奶中己烯雌酚的测定与传统方法相比, 方法简单, 更易普及.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 仪器及试剂

CHI-660D 电化学工作站 (上海辰华仪器公司), 三电极体系 (铂电极为对电极; 甘汞电极为参比电极; 修饰玻碳电极为工作电极)

己烯雌酚 (分析纯, 上海紫铭试剂厂)、丙烯酰胺 (AM) (分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心)、乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA) (分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 公司)、过硫酸铵 (分析纯, 天津市凯通化学试剂公司)、多壁碳纳米管 (MWCNTs) (99.9%, 河北百灵威超精细材料公司)、铁氰化钾 (99%, 天津市化学试剂一厂)、双酚 A (分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心)、雌二醇 (分析纯, 上海紫铭试剂厂)、其他试剂均为分析纯 (天津凯通化学试剂公司), 实验室所用水为二次蒸馏水.

1.2 功能化多壁碳纳米管的制备

采用文献^[13-14]中报道的方法, 采用丙烯酰胺对多壁碳纳米管进行功能化改性, 首先将多壁碳纳米管在马弗炉中高温纯化 4 h. 称取 0.2 g 纯化后的多壁碳纳米管于圆底烧瓶中, 加入 60 mL 浓硫酸和 20 mL 浓硝酸, 80 °C 下回流搅拌 4 h. 将产物离心、洗涤至中性, 干燥, 得到羧基化多壁碳纳米管 (MWCNTs-COOH). 称取 0.0453 g MWCNTs-COOH, 加入 5 mL 的氯化亚砷, 回流 24 h, 将氯化亚砷蒸出, 向其中加入 10 mL N,N-二甲基甲酰胺、0.12 g 丙烯酰胺, 在 25 °C 下回流 24 h. 将产物离心、洗涤, 干燥, 得到功能化多壁碳纳米管 (MWCNTs-CH=CH₂).

1.3 己烯雌酚分子印迹聚合物 (MIP) 的制备

称取 0.2683 g (1 mmol) 己烯雌酚、0.2843 g (4 mmol) 功能单体 AM、0.0400 g MWCNTs-CH=CH₂ 于圆底烧瓶中, 加入 40 mL 乙腈, 超声分散 30 min, 室温下静置 8 h, 使模板分子与功能单体充分复合. 加入 3.5870 g (20 mmol) 交联剂 EGDMA、0.0400 g 过硫酸铵, 超声混匀, 通入 20 min N₂ 除氧, 密封. 恒温水浴锅中 60 °C 水浴聚合 24 h. 聚合完成后, 将产物使用甲醇: 乙酸 (9:1, V/V) 进行索氏提取, 除去模板分子. 然后用甲醇洗去过量的冰醋酸, 真空干燥, 得到 MIP.

1.4 分子印迹电化学传感器的制备

将玻碳电极分别用 1 μm 和 0.3 μm 的氧化铝浆液抛光, 依次使用稀硫酸、无水乙醇和水超声清洗

5 min, 氮气吹干. 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸对电极进行活化, 将 $4 \mu\text{L}$ $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 MIP 均一悬液 (含 0.1% 壳聚糖) 滴涂在玻碳电极表面, 红外干燥箱干燥, 制得分子印迹电化学传感器.

1.5 电化学条件

循环伏安法 (CV) 电位: $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$, 扫速: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 差分脉冲伏安法 (DPV) 电位: $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$, 扫速: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 幅度: 50 mV ; 电化学阻抗谱 (EIS) 频率: $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$, 信号幅度: 10 mV . 测试底液为含 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 PBS 缓冲液, 所有测试均在室温下进行.

1.6 实际应用

牛奶购置当地市场, 取 1 mL 牛奶与 4 mL 甲醇混合, 超声处理 10 min , 将样品溶液以 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min , 取上清液. 将电极在上清液中吸附 11 min , 用 PBS 冲洗电极.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 分子印迹电极制备及检测原理

分子印迹电极制备及检测原理如图 1 所示, 采用丙烯酰胺对多壁碳纳米管进行功能化改性, 在其表面制备己烯雌酚分子印迹聚合物, 洗脱掉模板分子. 将 MIP 滴涂在玻碳电极表面, 构建分子印迹电化学传感器. 采用差分脉冲方法分析, 根据 Randles-Sevcik 公式: $I_p = K \cdot A \cdot C$ (I_p : 峰电流 A : 极化面积 C : 被测物浓度 K : 常数), 以铁氰化钾为探针, 当探针浓度一定时, 峰电流与极化面积成正比. 印迹聚合物在吸附模板分子过程中, 吸附量不同, 所占据的印迹孔穴数量不同, 极化面积不同, 电流不同, 从而进行定量分析.

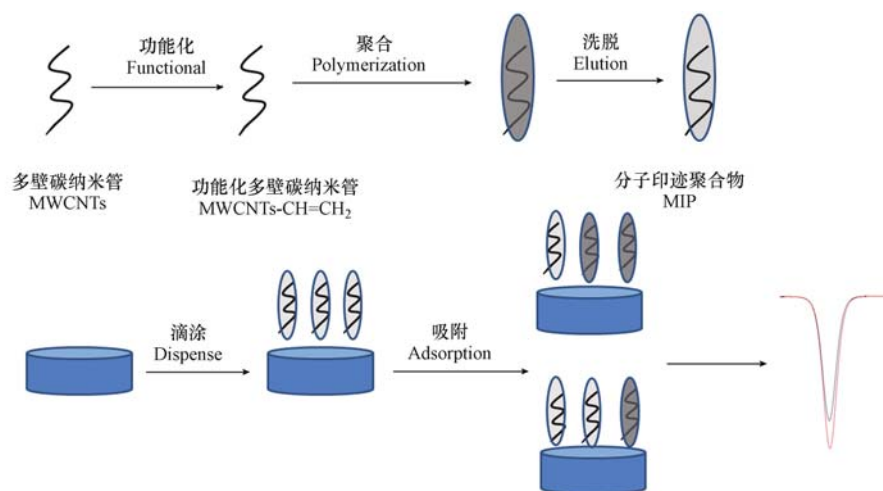


图 1 分子印迹电极制备及检测原理

Fig.1 The principle of preparation and detection of molecularly imprinted electrode

2.2 MWCNTs 与聚合物的 TEM 表征

对载体与制备聚合物进行透射电镜分析, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, MWCNTs 为中空管状结构, 呈弯曲状. MIP 的 TEM 图像则可以清楚地 MWCNTs 表面上附着了聚合物颗粒, 且颗粒呈不规则状, 证明成功在 MWCNTs 表面合成了印迹聚合物.

2.3 修饰电极的循环伏安与交流阻抗表征

采用循环伏安法对裸电极、吸附模板分子后电极及 MIP 电极进行表征. 结果如图 3A 所示. 从图 3A 可以看出, 裸电极的电极响应值最小 ($31.45 \mu\text{A}$), MIP 电极与吸附模板分子后的电极响应值均大于裸电极, 是由于多壁碳纳米管, 加速了电子转移速率, 起到了增敏的效果; 两个修饰电极相比, MIP 电极的响应值更大, 是由于印迹聚合物表面有大量印迹孔穴, 增大了电极的有效面积, 电极响应值更大; 当吸附模板分子后, 印迹孔穴被填充, 铁氰化钾与电极的接触面积减小, 导致电极响应值减小.

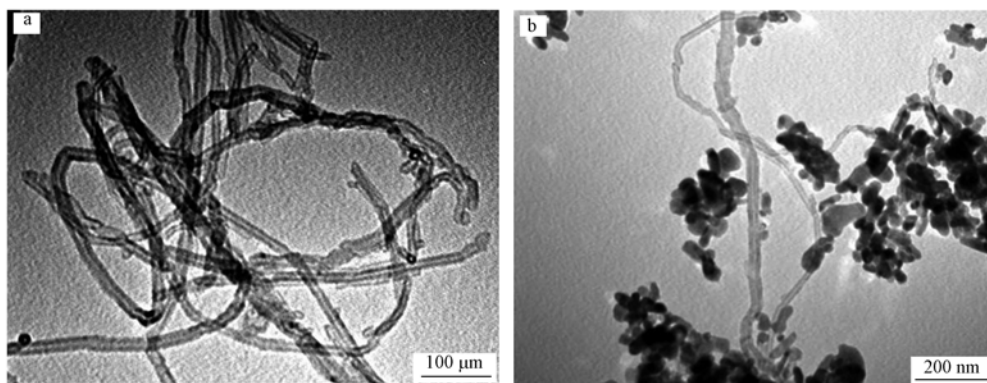


图2 (a) MWCNTs 与(b) MIP 的 TEM 图像

Fig.2 TEM of (a) MWCNTs and (b) MIP

交流阻抗谱可以反映修饰电极的界面特性,是电化学分析中的重要分析方法.典型的阻抗谱在高频区域中表现为半圆,半圆直径越小,电极表面的电阻越小,材料的导电性越好.对裸电极、吸附模板分子后电极及 MIP 电极进行交流阻抗分析,结果如图 3B 所示.从图 3B 可以看出,各电极均存在半圆部分和直线部分,说明电化学过程是由电荷转移过程和扩散过程两部分共同控制的.裸电极的半圆直径很大,说明电荷转移过程中阻值很大.两个修饰电极,电阻降低并且线的斜率增加,说明修饰材料具有良好的导电性能,可以增强电子传递速率.而洗脱模板分子后的印迹电极,阻值减小,是因为电极中有印迹孔穴,增大了有效面积,更利于电子转移.与循环伏安法分析的结果一致.

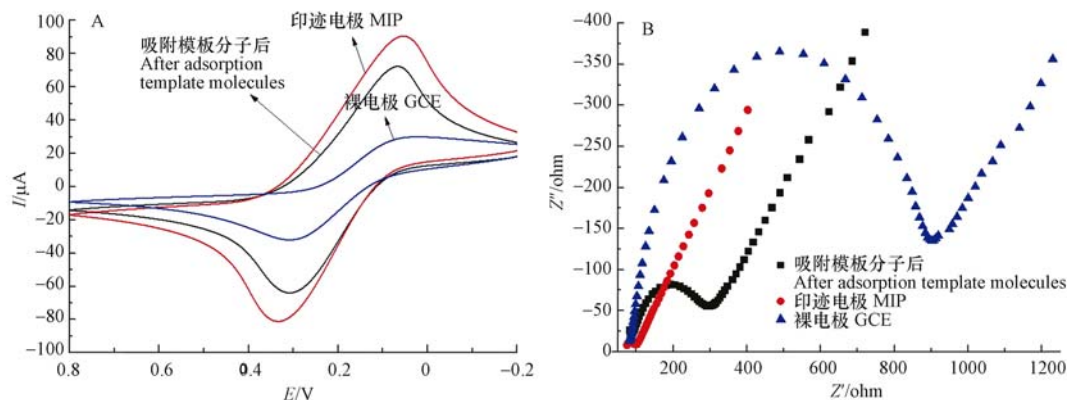


图3 循环伏安法(CV)、交流阻抗(EIS)对不同电极的表征

Fig.3 Cyclic voltammetric (A) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (B) of different electrode

2.4 实验条件优化

为防止传感器表面的印迹膜发生脱落,在滴涂过程中加入适量壳聚糖,提高成膜性与黏性,对壳聚糖使用量进行优化,结果表明,当壳聚糖使用量为 0.1% 时,可使 MIP 膜不脱落,并且电流响应信号基本不发生变化,因此,选择壳聚糖用量为 0.1%.

测试底液的酸度影响电子的转移速率,也对传感器与目标物的结合产生影响.考察传感器在 pH 值为 4.0—8.0 溶液中的电流响应,结果表明,在 pH 5.0 时,传感器有最高的电流响应.因此,选择溶液的 pH 5.0 进行实验.

考察吸附时间对电流响应的影响,结果表明,在 11 min 内,DPV 电流响应值随时间的增加而增大,11 min 后,电流响应值基本不发生变化,表明传感器对目标物吸附达到饱和,因此,选择吸附时间为 11 min.

2.5 工作曲线

在优化条件下,采用差分脉冲伏安法,考察 DES 浓度与峰电流的关系,结果如图 4 所示.从图 4 可以看出,峰电流随着 DES 浓度的增加而减小,这是由于,随着 DES 浓度增加,印迹位点逐渐被 DES 分子占

据,极化面积减小,导致传感器电流减小.在 $1.0\times 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $1.0\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内,校正曲线还原峰电流 $I(\mu\text{A})$ 与 DES 的浓度对数成线性关系(图 4 插图),回归方程为 $I(\mu\text{A})=6.1744\ln C+34.799$,相关系数 0.9829,检出限为 $6.63\times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N=3$).与 HPLC 等方法(表 1)相比较,方法简单,更易普及.

2.6 选择性

为了考察该印迹传感器对 DES 的选择性,选取与己烯雌酚结构相类似的双酚 A 和雌二醇作为干扰物,对其进行干扰试验.采用差分脉冲伏安法测定电流值,结果如表 2 所示,模板分子与干扰物的质量浓度比为 1:1 时,响应变化小于 2.26%,当模板分子与其干扰物质量浓度比达到 1:100 时,其响应变化也仅为 4.13%和 6.4%.证明 MIP 传感器对印迹分子具有高度的选择性,可选择性识别目标分子.

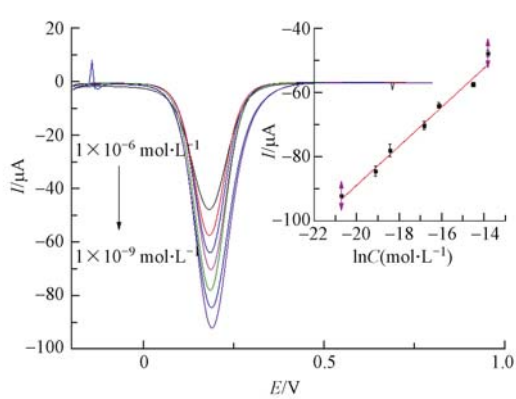


图 4 印迹传感器的 DPV 曲线及工作曲线

Fig.4 DPV curves and working curves of the imprinted sensor

表 1 传统方法的分析参数比较

Table 1 Comparison of analysis parameters of traditional methods

方法 Method	线性范围 Linear range/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	检出限 LOD/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	参考文献 Reference
HPLC	5—300	0.5	[5]
UPLC-MS/MS	1—50	$1.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	[6]
HPLC	1×10^4 — 5×10^5	0.058	[15]
HPLC	5— 5×10^3	5	[16]

表 2 DES 分子印迹传感器对干扰物及 DES 的检测

Table 2 DES molecular imprinted sensor for detection of interference and DES

干扰物 Interferent	分析物与干扰物质量浓度比 Analyte-interferent Mass concentration ratio	电流变化率 Change in current response/%
双酚 A Bisphenol A	1 : 1	0.8
	1 : 10	3.53
	1 : 100	4.13
雌二醇 Estradiol	1 : 1	2.26
	1 : 10	4.95
	1 : 100	6.4

2.7 重现性与稳定性

相同条件下,平行制备 5 个分子印迹电化学传感器,对浓度为 $5\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DES 溶液进行吸附后,使用差分脉冲伏安法测定电流值,用以评价分子印迹电化学传感器的重现性.结果表明,电流值的相对标准偏差(RSD)约为 3.42%.表明该传感器的重现性良好.此外,使用甲醇:乙酸(9:1,V/V)为再生溶液,进行再生试验,结果表明,传感器可以重复使用 11 次以上.

传感器的稳定性也是实际应用的重要因素.将印迹电极在室温下储存于密闭离心管中,对 DES 溶液进行吸附后,使用差分脉冲伏安法测定电流值.结果表明,两天后,印迹电极的响应仅降低了 2.65%.表明该电极具有良好的稳定性.

2.8 实际样品应用

在优化条件下,使用甲醇进行对当地市场所售的牛奶样品中蛋白质进行沉淀处理后,进行检测,样品平行测定 3 次,牛奶中未发现己烯雌酚.对牛奶样品进行加标回收实验,以验证方法的准确性,结果如表 3 所示.加标回收率在 96.8%—98.8%之间,RSD 小于 3.6%.

表 3 实际样品中 DES 的浓度及加标回收率

Table 3 Concentration of DES and spiked recovery in actual samples

样品 Samples	背景 Background/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量 Added/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出量 Found/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均加标回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
Milk	未检出	26.83	26.18	97.6	3.6
		33.54	33.13	98.8	3.1
		40.24	38.95	96.8	2.5

3 结论(Conclusion)

采用表面印迹技术制备分子印迹聚合物,将其滴涂在玻碳电极表面,制备了己烯雌酚分子印迹电化学传感器.实验结果表明,该传感器在 DES 浓度 $1.0\times 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $1.0\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围,有良好的线性关系,检出限为 $6.63\times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,同时对 DES 具有良好的选择性.将其应用于牛奶样品中 DES 的检测,加标回收率在 96.8%—98.8%之间,RSD 小于 3.6%.

参考文献(References)

- [1] WANG X J, DING H, YU X R, et al. Characterization and application of molecularly imprinted polymer-coated quantum dots for sensitive fluorescent determination of diethylstilbestrol in water samples[J]. Talanta, 2019, 197:98-104.
- [2] ZHAO W R, KANG T F, LU L P, et al. Electrochemical magnetic imprinted sensor based on MWCNTs@CS/CTABr surfactant composites for sensitive sensing of diethylstilbestrol[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 818:181-190.
- [3] BAI J L, ZHANG X Y, PENG Y, et al. Ultrasensitive sensing of diethylstilbestrol based on AuNPs/MWCNTs-CS composites coupling with sol-gel molecularly imprinted polymer as a recognition element of an electrochemical sensor[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2017, 238:420-426.
- [4] 中华人民共和国农业部.中华人民共和国农业部第 235 号公告[S].2002.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Notice No. 235 of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China [S].2002(in Chinese).
- [5] 戚琦,黄闵,谢海华.离子液体分散液-液微萃取-高效液相色谱法测定牛奶中己烯雌酚[J]. 食品科学,2016,37(4):202-205.
QI Q, HUANG W, XIE H H. Determination of diethylstilbestrol in milk by ionic liquid dispersion-liquid microextraction-high performance liquid chromatography[J]. Food Science and Technology, 2016, 37(4):202-205(in Chinese).
- [6] 陈才军,周勇,陈翔,等.UPLC-MS/MS 法测定美容养颜类保健食品中 9 种雌激素[J]. 食品工业,2017,38(12):292-295.
CHEN C J, ZHOU Y, CHEN X, et al. Determination of 9 estrogens in beauty and beauty foods by UPLC-MS/MS method[J]. The Food Industry, 2017, 38(12):292-295(in Chinese).
- [7] 苏立强,张慧洁,姜国强,等.RAFT 沉淀聚合法制备乙氧酰胺苯甲酯分子印迹材料及其应用[J]. 分析试验室,2018,37(8):927-931.
SU L Q, ZHANG H J, JIANG G Q, et al. Preparation of ethoxylated benzyl ester molecularly imprinted material by RAFT precipitation polymerization and its application[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(8):927-931(in Chinese).
- [8] 陈光浩,欧红香,余沛霖,等.多孔温敏四环素分子印迹吸附剂的制备及性能[J]. 环境化学,2018,37(7):1619-1627.
CHEN G H, OU H X, YU P L, et al. Preparation and properties of porous temperature-sensitive tetracycline molecular imprinting adsorbent[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7):1619-1627(in Chinese).
- [9] 李成,张雪娜,师耀龙,等.分子印迹固相萃取-气相色谱/质谱联用法测定污泥中多环芳烃[J]. 环境化学,2017,36(1):190-197.
LI C, ZHANG X N, SHI Y L, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge by molecularly imprinted solid phase extraction-gas chromatography/mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1):190-197(in Chinese).
- [10] HUANG X, WEI S L, YAO S, et al. Development of molecularly imprinted electrochemical sensor with reduced graphene oxide and titanium dioxide enhanced performance for the detection of toltrazuril in chicken muscle and egg[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2019, 164:607-614.
- [11] ALIZADEH T, ATASHI F, GANJALI M R. Molecularly imprinted polymer nano-sphere/multi-walled carbon nanotube coated glassy carbon electrode as an ultra-sensitive voltammetric sensor for picomolar level determination of RDX[J]. Talanta, 2019, 194:415-421.
- [12] 李颖,徐文凯,李苹,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 掺杂石墨烯分子印迹杂化材料用于水环境中 17 β -雌二醇的电化学传感检测[J]. 分析化学,2018,46(7):1047-1054.
LI Y, XU W K, LI P, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ doped graphene-based molecularly imprinted hybrid materials for electrochemical sensing of 17 β -estradiol in aqueous environment [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(7):1047-1054(in Chinese).
- [13] HASHEMI M, NAZARI Z, BIGDELIFAM D. A molecularly imprinted polymer based on multiwalled carbon nanotubes for separation and spectrophotometric determination of L-cysteine[J]. Microchimica Acta, 2017, 184, 2523-2532.
- [14] NIE D, HAN Z, YU Y, et al. Composites of multiwalled carbon nanotubes/polyethyleneimine (MWCNTs/PEI) and molecularly imprinted polymers for dinitrotoluene recognition[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 224:584-591.
- [15] 孙婷,张菁,刘云,等.HPLC 法同时测定雌激素类药物尼尔雌醇片和己烯雌酚片中主药含量[J]. 中国药房,2019,30(4):469-472.
SUN T, ZHANG J, LIU Y, et al. Simultaneous determination of main components in estrogenic hormone drug nilestriol tablets and diethylstilbestrol tablets by HPLC[J]. China Pharmacy, 2019, 30(4):469-472(in Chinese).
- [16] 张秋菊,曹林波,翁少梅,等.固相微萃取-高效液相色谱法测定牛奶和肉类中己烯雌酚、丙酸睾酮和双酚 A[J]. 中国卫生检验杂志,2017,27(5):635-638.
ZHANG Q J, CAO L B, WENG S M, et al. Determination of diethylstilbestrol, testosterone propionate and bisphenol A in milk and meat by solid phase micro-extraction and high-performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2017, 27(5):635-638(in Chinese).