

碳纳米管改性及其在食品检测中的应用进展

Progress on modification of carbon nanotubes and applications in food detection

王 坤 李忠海

WANG Kun LI Zhong-hai

(中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

(Faculty of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and
Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:碳纳米管(CNT)是纳米碳材料中的一种新型材料,文章主要介绍碳纳米管的非共价键和共价键改性方法,及其在农药兽药残留、重金属检测、食品添加剂检测和转基因食品检测等食品安全领域中的应用,并探讨其在食品检测领域的发展方向。

关键词:碳纳米管;改性;食品检测;应用

Abstract: Carbon nanotube (CNT) is a new material of nano-carbon materials. In this paper, it describes the non-covalent and covalent modification methods of carbon nanotubes, and its application in the field of pesticide and veterinary drug residues, heavy metals testing, food additives testing and detection of genetically modified foods, and its development direction in the field of food testing was discussed.

Keywords: carbon nanotubes; modified; food detection; application

碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)定义为由片状石墨卷成的无缝中空纳米级圆柱管体,每层都由碳六边形构成,碳原子以 sp^2 杂化为主要形式,部分是 sp^3 杂化^[1]。碳纳米管根据其层数分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管,单壁碳纳米管较细,其直径多数在 0.8~2.0 nm,因其直径小,使其结构相对稳定;多壁碳纳米管直径大多在 4 nm 以上,有的甚至有几十纳米,多壁碳纳米管是一层一层堆垛而成,层数为 2~50 层^[2]。

碳纳米管是一维纳米材料,其特殊的结构决定了其特殊的物理、化学性质,主要表现出优良的力学、电磁学、机械强度和吸附性能。从力学角度分析,碳纳米管具有极高的韧性、强度以及弹性模量,经测定多壁碳纳米管的弹性模量平均为 1.8 TPa,与金刚石相当^[3]。密度是钢的 1/6,但理论上的抗拉强度却是钢的 100 倍^[4];从电磁学角度分析,碳纳米

管具有导电性的大约占 1/3,具有半导体性质的占 2/3,碳纳米管结构对电阻有一定影响,结构越接近完美,则电阻越小;从机械强度角度分析,碳纳米管拥有超强的抗拉强度以及超过 10 GPa 的弯曲强度;从吸附性能角度分析,碳纳米管中存在大量空隙结构,同时具有巨大的比表面积,这两点使其具有非常优良的吸附性能。

碳纳米管具有独特的结构和性质,经过改性后具有更好的分散性和更佳的力学、光学以及电学性能,同时对于有害物质的吸附能力也增强,连接特定的基团还可以吸附某些有害物质,将其应用于食品安全检测领域中极大地促进了食品检测技术向高灵敏度、低检测限、快速检测等方向发展。文章拟就近年来国内外对碳纳米管改性方法及其在农药兽药残留检测、重金属检测、食品添加剂检测和转基因食品检测等食品安全检测领域中的应用研究进行综述。

1 改性碳纳米管的制备

从碳纳米管本身具有的吸附性能来说,其吸附能力已经相当不错,巨大的比表面积、丰富的纳米空隙结构、高度稳定、表面易被修饰等特点使其作为吸附材料应用范围广泛。正因为碳纳米管表面易被修饰,研究^[5-6]表明适当的修饰可增强其吸附性能,针对不同的吸附物可对碳纳米管进行不同的表面修饰,连接不同的官能团,有针对性地增强对特定物质的吸附能力。从本质上来说,碳纳米管改性手段可分为两类:非共价改性,即物理改性;共价键改性,即化学改性^[7]。

1.1 非共价改性

非共价改性就是在不破坏碳纳米管结构的基础上提高其与其他物质的相容性,主要是通过加入阳离子、阴离子、非离子型表面活性剂等使碳纳米管与聚合物相容,或者是与生物大分子作用,使聚合物的 π 键与碳纳米管上的高度离域 π 键相互作用完成改性。韩盛伦等^[8]合成超支化聚乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯(HBPE-b-PMMA)二元嵌段共聚物,所得共聚物具有二元嵌段结构,其与碳纳米管之间通过非共价相互作用,显著提高了碳纳米管在有机溶剂中的分散能力。栾静繁

基金项目:国家科技支撑计划课题(编号:2012BAD29B05)

作者简介:王坤,男,中南林业科技大学在读硕士研究生。

通讯作者:李忠海(1960—),男,中南林业科技大学教授,博士。

E-mail: lizh11@163.com

收稿日期:2016-02-07

等^[9]应用 ATRP 技术制备了苯乙烯/苯乙烯基苄丁酸酯嵌段聚合物(PS-*b*-PAH),以 $\pi-\pi$ 非共价方式结合于 MWNTs 表面,阻止了碳纳米管的团聚,有效改善了 MWNTs 在环氧基体中的分散性。

1.2 共价键改性

共价键改性是研究较多的改性方式,主要通过氧化、酰胺化、加成反应、接枝等手段在 CNTs 的侧壁上引入各种官能团(—OH,—COOH 等)和聚合物,以增加其分散性和相容性。

氧化改性是化学改性中被研究的最多的技术,通过氧化剂与碳纳米管反应,在其表面连接官能团。早期的改性方法有空气气相氧化法和等离子氧化法,近几年出现了一种使用硝酸蒸汽气相氧化方法,可有效地在 CNTs 侧壁上连接含氧基团,同时简化了改性的过程,可省去过滤、洗涤以及干燥的步骤^[10]。液相氧化主要使用硝酸或者硫酸/硝酸混合酸酸蚀氧化,为了提高酸蚀在碳纳米管侧壁上引入的官能团数量,Xing 等^[11]采用超声辅助硫酸/硝酸混酸对 CNTs 进行改性,但超声会对 CNTs 的结构有明显损伤。采用超声辅助但又不对结构造成损伤的最有效的办法,是在超声酸氧化后再加入过氧化氢,可有效保护 CNTs 的结构不受破坏^[12]。

另一种常用的改性方法——加成反应,包括环加成、亲核加成、亲电加成、自由基加成。Georgakilas V 等^[13]用甲基甘氨酸和 3,4-二羟基苯甲醛与 SWCNTs 进行环加成反应,得到改性后的 CNTs 在包括水在内的多种极性溶液中有稳定的分散性。Hirsch 等^[14]利用有机锂和有机镁的亲核加成反应在碳纳米管侧壁上先形成高度剥离的负电中间体,而后于空气中氧化合成高度功能化的烷基化碳纳米管。Xu Y 等^[15]在微波辐射辅助下利用卤化烷基亲电加成反应修饰碳纳米管,使其表面连接上大量的烷基和羟基。试验表明这些烷基基团能够增强改性碳纳米管和高分子聚合物分子链之间的相互作用,同时羟基能够和卤化酰基酯化合成类似酯衍生物功能化碳纳米管。吴振奕^[16]以氯磺酸作为磺化剂,使 CNTs 上成功接枝氯磺酰基,再用乙二胺进行胺解反应,合成胺基修饰的多壁碳纳米管,最后与氯磺酰基酞菁铜反应合成 MWCNT-Pc 复合物,此复合物具有良好的光电特性。

2 改性碳纳米管在食品检测中的应用

2.1 农药残留检测

农药在农业生产中占有相当重要的地位,世界各地的农业生产中广泛使用农药,随着农药残留问题的相继报道,使得多种农药被禁止使用,消费者更愿意选择绿色纯天然食品,但目前仍然存在农药残留问题,虽然是微量残留,但其对人体依然存在潜在危害。

其中,有机磷农药是用途较广,种类较多的一类农药,其对人体具有毒性,通过抑制乙酰胆碱酯酶,影响人体中枢神经系统,严重者可致呼吸麻痹死亡^[17]。基于该作用机制,将乙酰胆碱酯酶固定在 CNT 表面,制备成传感器,根据有机磷农药浓度与电化学响应电流信号的关系,有机磷农药对乙酰胆碱酯酶的抑制作用越强,其响应电流越弱,可实现定量测

定,这类生物传感器可用于微量、痕量农药残留的检测^[18]。Lee 等^[19]研究了用碳纳米管修饰的复合电极检测有机磷农药的水解产物对硝基苯酚(*p*-nitrophenol,PNP),以间接测定对氧磷。孙霞等^[20]以玻碳电极为基础电极,多壁碳纳米管、壳聚糖和戊二醛导电聚合物三者混合形成凝胶滴在玻碳电极表面,得到 FCNTs-CHIT-GTA/GCE 电极,再与乙酰胆碱酯酶结合制得可检测有机磷农药的生物传感器,反应灵敏、快速且稳定,满足有机磷农药残留的检测需求。为得到的数据更具有准确性,Crew 等^[21]利用乙酰胆碱酯酶的抑制机制联合神经网络算法协同组成一种矩阵传感器,可准确快速识别食品中的某些有机磷农药。

除有机磷农药外,其他种类的农药亦在农业生产中大量使用,如拟除虫聚酯类、氨基甲酸酯类等,有多个研究报道是基于功能化碳纳米管的其他种类农药残留检测方法。黄茜等^[22]将碳纳米管、壳聚糖和戊二醛混合形成凝胶状混合液滴于电极表面,再于电极表面滴涂少量乙酰胆碱酯酶,制备基于多壁碳纳米管/壳聚糖的复合电极传感器,用于氨基甲酸酯类农药西维因的测定,检测限为 0.80 $\mu\text{mol/L}$ 。除基于酶抑制机制的电化学方法外,还可结合其他的萃取技术或者富集技术建立痕量农药残留的检测方法。姚伟宣等^[23]以经酸化的多壁碳纳米管(MWNTs)为载体,将 Fe_3O_4 纳米粒子负载于表面,制备得到具有磁性的碳纳米管,用于水样和蜂蜜中 6 种菊酯类农药残留的测定,检出限为 0.07 ~ 0.20 $\mu\text{g/L}$,此方法能够满足环境水样及蜂蜜中痕量菊酯农药残留的分析需求。彭晓俊等^[24]以改性多壁碳纳米管为吸附剂结合固相萃取技术建立了测定农产品中 4 种有机氯农药残留的高效液相色谱分析方法,该方法准确性高,灵敏度高,符合农产品中痕量农药残留的分析需求。

2.2 兽药残留检测

兽药在现代畜牧业、渔业养殖以及家禽饲养方面发挥着重要作用,而这些兽药往往会产生残留问题,对人体有严重的毒副作用,各国均出台法律法规限制其使用。目前,传统的兽药残留检测手段有气相色谱法、高效液相色谱法、液相色谱—串联质谱法和免疫法^[25-26]等,这些方法前处理都较复杂而且检测的对象大多都只针对单一的兽药种类^[27],为满足多样化、多种类检测需求,超高效液相色谱—串联质谱分析方法已广泛应用于日常食源性动物产品兽药残留的检测^[28-29]。通常采用的固相萃取小柱净化手段成本较高,而近年来研究热点的碳纳米管具有很强的吸附性和稳定性,对有机化合物和金属离子等都有较强的吸附富集能力,可作为固相萃取的吸附剂,用于兽药残留的多样化检测^[30]。曹慧等^[31]以氧化改性碳纳米管为固相萃取吸附剂,联合超高效液相色谱—串联质谱技术同时测定蜂蜜中磺胺类、喹诺酮类、硝基咪唑类和四环素类等 52 种兽药残留,结果表明碳纳米管的净化效果良好,适合蜂蜜中多种兽药残留的同时检测。Zhao 等^[32]将多壁碳纳米管作为固相萃取吸附剂用于食源性动物产品中巴比妥类兽药残留的净化,同样取得了较好的效果,极大降低了杂质干扰影响。基于 CNT 的复合物结合磁性纳米粒子,有报道以乙二醇为介质将磁性前体铁(Ⅲ)

和多壁碳纳米管(MWCNT)原位高温分解,得到的磁性纳米颗粒连接于多壁碳纳米管表面形成复合材料,可检测血浆样品中痕量氟喹诺酮类和喹诺酮类残留^[33]。将 Fe₃O₄ 连接至碳纳米管表面制备磁性碳纳米材料用于兽药残留检测可实现重复利用,降低成本,分离简单,减少前处理时间。Zhou 等^[34]用 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子对食品中盐酸克伦特罗(瘦肉精)检测,直接竞争 ELISA 法检测加标样品回收率达到 88%~105%,实现分离、检测一体化。

2.3 重金属检测

中国每年因重金属污染的粮食达千万吨,美国每年因重金属污染损失达百亿美元以上^[35]。当前,重金属污染问题对中国环境、食品安全以及农业的可持续发展构成了严重威胁^[36]。未经处理的重金属进入环境(水或土壤)中,一些动植物可富集重金属,随后通过食物链进入人体,且不能被降解^[37-38]。重金属进入人体后,能与蛋白质和酶发生强烈的相互反应,使其失活,也可能在人体的诸如肝、肾等器官中累积,造成慢性中毒,甚至造成死亡。因此,加快重金属检测方法的研究,建立高精度、高灵敏度和快速的检测方法,是当前社会的迫切需求。

碳纳米管在有害物质吸附方面拥有传统材料不具有的大比表面积和高稳定性中空管状特殊结构,使其在废水处理、食品检测及其他领域内拥有巨大应用价值。尤其在吸附重金属方面表现突出,同时被研究的也较多。

为了对重金属离子更好地吸附、富集,研究人员利用碳纳米管表面易被修饰的特性对其进行改性处理,使其表面连接上特定的官能团,可对某些重金属有良好的吸附性能,这一类的应用研究日益受到重视并且已开展了多种修饰基团或聚合物对重金属吸附的研究。曾超等^[39]采用液相氧化还原法制备 MnO₂/MWCNTs 复合材料对水中铈吸附,试验结果表明在最佳条件下对铈的去除率可达 97.72%。Maryam 等^[40]用气相沉积法制备再经浓硝酸氧化改性的碳纳米管对水中多种重金属离子(Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Co²⁺)均具有良好的吸附能力。Forouzan 等^[41]采用离子印迹技术制备得到功能化介孔 SiO₂ 纳米粒子,具有高选择性,可对食品中痕量 Pb²⁺ 选择性分离和测定,有效解决了痕量重金属含量因低于传统方法的最低检出限而不能检出的问题。还有报道^[42]利用表面附有无标记单链 DNA 的 SWCNT 微流体芯片结合近红外荧光监测用于检测痕量 Hg²⁺,Hg²⁺ 可引起单链 DNA 解散和聚合,导致 SWCNT 荧光发生变化,此法对水中溶解的痕量汞离子有很高的灵敏度。

2.4 食品添加剂检测

食品添加剂是为改善食品品质、加工工艺或防腐而加入食品中的人工化合物或天然物质。世界上直接使用的食品添加剂达 4 000 多种,而当前食品添加剂和非法添加剂的滥用造成食品安全面临严峻形势。检测分析食品添加剂的技术不断创新,高灵敏度的电化学检测技术成为近年来研究的热点,因碳纳米管在物理或化学改性后会具有非常良好的光学或电学性能,研究^[43-44]表明将 CNT 应用于食品添加剂电化学检测技术中取得了较好的效果,能够满足现阶段对食品

添加剂的检测需求。许多文献都报道了基于 CNT 的复合材料电化学检测电极用于染料苏丹红 I 的检测,如铁卟啉修饰电极^[45]、Pt/CNT 修饰电极^[46]、Nafion 和巯基化 MWCNT 修饰电极^[47-48]。罗宿星等^[49]制备了多壁碳纳米管/磷酸复合膜修饰电极,利用差分脉冲伏安法测定苏丹红 IV,伏安峰电流与苏丹红 IV 浓度呈现良好线性关系,具有较强的抗干扰能力。

此外,有报道^[50]利用共沉淀法制备出磁性碳纳米管,研究其对酸性品红的吸附行为,结果表明磁性碳纳米管可较好地吸附酸性品红,具有脱色效率高、易分离、可重复利用等优点,有较好的应用前景。孔德静等^[51]通过酰胺化反应将钴酞菁修饰于 MWCNT,检测食品添加剂香兰素。Talio 等^[52]以过滤膜改性 CNT 作为固相基质,用罗丹明 B 荧光可定性测定。Zafna R 等^[53]利用改性碳纳米管修饰的铂电极检测植物油中 BHA,此法具有较高的稳定性和抗干扰性,可用于监测食品中的过量酚类抗氧化剂。

近年来,还相继有报道用基于碳纳米管的电化学传感器检测盐酸克伦特罗和莱克多巴胺(RAC)的。张洪才等^[54]将多壁碳纳米管(MWCNT)、分子印迹膜(MIM)修饰的丝网印刷电极和 MWCNT、非分子印迹膜(NIM)修饰的丝网印刷电极连接,制备出电导型传感器,对莱克多巴胺具有很高的灵敏度和特异性,检出限达 0.033 mg/L,并且通过更换带有印迹膜的电极可实现多个样品快速检测,同时也实现了活体取样检测,进一步增强了对产品品质的控制。肖飞等^[55]制备了基于 CNT 的葡萄糖氧化酶(GOD)和克伦特罗纳米金复合材料,再依据 GOD 和普鲁士蓝的双重信号放大作用构建出 CB Mab/Au NPs/PB-PDDA-CS 竞争型免疫传感器,可用于盐酸克伦特罗及其它瘦肉精测定,具有灵敏度高,特异性强,线性范围宽等优点。陈昌云等^[56]构建了一种新的电化学传感器,将多壁碳纳米管(MWCNTs)、室温离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM]BF₄)和莱克多巴胺抗原固定于玻碳电极,以 K₃Fe(CN)₆ 为探针,其响应电流与克多巴胺的浓度成正比,可定量测定微量的克多巴胺。

2.5 转基因食品检测

随着多种转基因食品面世,因其具有众多优点受到世界各国的青睐,但存在的潜在风险也在世界范围内引起广泛关注。对此,许多国家都要求生产者针对转基因食品进行明显标识,保护消费者的选择权和知情权。目前,转基因食品的检测手段主要是基于基因水平的,必须在得知转基因食品中加入的特定基因片段的前提下,通过 DNA 测定才能判断是否属于转基因食品。而把 DNA 探针固定在改性 CNT 上,再结合电化学生物传感器测定特定的电化学响应值可对转基因食品中的多个目的基因进行快速检测,这一技术的深入研究将推动转基因食品检测技术的进一步发展。近年,有报道利用基于 CNT 的电化学生物传感器检测转基因食品,周娜等^[57]将 Ag—TiO₂ 复合物与多壁碳纳米管分散于 N,N-二甲基甲酰胺中,混匀后均匀涂于裸碳糊电极表面,制得 MWNT/Ag—TiO₂ 修饰碳糊电极,用电化学交流阻抗谱法对转基因植物外源草丁膦乙酰转移酶基因片段进行了检测,结

果表明该传感器具有良好的稳定性、重现性和再生能力。也有新的研究^[58]报道基于单臂碳纳米管的生物传感器用于转基因生物的检测,通过检测 CaMV 35S 启动子确定,灵敏度极高,达到 0.32 nA/nm,为转基因食品样品分析提供了一种新方法。

3 结语

近几年基于碳纳米管的电化学电极和生物传感器技术迅速发展,越来越多的研究取得令人可喜的成果,说明这一技术可应用于食品安全检测领域,并且具有多种优点。但是对于 CNT 更多的光学、电学等性能还有待开发,目前已研究出的各种电化学传感器大多是针对某一类物质的检测,并且其信噪比还需提高,虽具有专一性,仍不能满足当前多个样品、多种物质同时检测和高灵敏度的需求,今后的研究重点应放在高通量芯片传感器微型化,以及多种微型传感器整合上,发挥各传感器的优势,互助互补,开发出多功能、高灵敏度电化学传感器,不断推进食品安全检测技术的发展和

参考文献

[1] 曹德峰,刘宝春,葛海峰,等. 碳纳米管吸附水体污染物的研究进展[J]. 广东化工,2008,35(6): 54-57.

[2] 贾秀红. 碳纳米管吸附性能的研究进展[J]. 碳素技术,2004,23(3): 25-30.

[3] Treacy M M, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high young’s modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381(6 584): 678-682.

[4] Li Feng, Cheng Hui-ming, Bai Shuo, et al. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes[J]. Appl. Phys. Lett, 2000, 77(20): 3 161-3 163.

[5] 赵志伟,申贵隽,谷灵燕. DL-赖氨酸-β-环糊精/碳纳米管修饰电极的制备与应用研究[J]. 中国无机分析化学,2015,5(1): 70-74.

[6] 杨潇,张朝晖,张华斌,等. 基于壳聚糖修饰碳纳米管表面铅离子印迹材料的制备及其性能研究[J]. 分析化学,2011,39(1): 34-38.

[7] 闵嘉康. 碳纳米管改性方法及其在复合材料制备中的应用[J]. 科协论坛,2012(5): 118-120.

[8] 韩盛伦,王召君,陈枫,等. 超支化聚乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的合成、表征及其对多壁碳纳米管表面非共价改性作用研究[J]. 科技通报,2013,29(1): 67-74.

[9] 栾静繁,张爱波,赵纯颖,等. 嵌段共聚物非共价修饰碳纳米管/环氧纳米复合材料的性能[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(11): 72-75.

[10] Xia Wei, Jin Chen, Kundu S, et al. A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor[J]. Carbon, 2009, 47(3): 919-922.

[11] Xing Yang-chuan, Li Liang, Chusuei C C, et al. Sonochemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes [J]. Langmuir, 2005, 21(9): 4 185-4 190.

[12] Avilés F, Cauich-Rodríguez J, Moo-Tah L, et al. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization [J]. Carbon, 2009, 47(13): 2 970-2 975.

[13] Georgakila V, Bourlinos A, Gournis D, et al. Multipurpose organically modified carbon nanotubes: from functionalization to nanotube composites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(27): 8 733-8 740.

[14] Graupner R, Abraham J, Wunderlich D, et al. Nucleophilical-kylation-reoxidation: a functionalization sequence for singlewall carbon nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(20): 6 683-6 689.

[15] Xu Yang, Wang Xiao-bao, Tian Rong, et al. Microwave-induced electrophilic addition of single-walled carbon nanotubes with alkylhalides[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2 431-2 435.

[16] 吴振奕,杨绳岩. 多壁碳纳米管—酞菁铜复合物的合成表征及光电性能[J]. 无机材料学报,2011,26(8): 785-791.

[17] 赵敏,陈良宏,张志刚,等. 有机磷农药中毒机制和治疗新进展[J]. 中国实用内科杂志,2014,34(11): 1 064-1 068.

[18] 李文进,刘霞,李蓉卓,等. 电化学传感器在农药残留检测中的研究进展[J]. 食品与机械,2013,29(4): 241-245.

[19] Lee J H, Park J Y, Min K, et al. A novel organophosphorus hydrolase-based biosensor using mesoporous carbons and carbon black for the detection of organophosphate nerve agents [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(7): 1 566-1 570.

[20] 孙霞,赵文苹,刘中合,等. 基于功能化多壁碳纳米管的乙酰胆碱酯酶生物传感器制备[J]. 食品科学,2012(4): 282-286.

[21] Crew A, Lonsdale D, Byrd N, et al. A screen-printed, amperometric biosensor array incorporated into a novel automated system for the simultaneous determination of organophosphate pesticides[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(6): 2 847-2 851.

[22] 黄茜,牡丹,张爱东. 基于多壁碳纳米管/壳聚糖膜修饰的酶传感器研究[C]//湖北省化学化工学会第十一届分析化学专业年会. 武汉:湖北省化学化工协会,2007: 166-167.

[23] 姚伟宣,应剑波,张素玲,等. Fe₃O₄纳米粒子修饰多壁碳纳米管的制备及在水和蜂蜜样品中痕量菊酯类农药分析中的应用[J]. 色谱,2015(4): 342-347.

[24] 彭晓俊,庞晋山,邓爱华,等. 改性多壁碳纳米管固相萃取—高效液相色谱法测定农产品中痕量残留的 4 种有机氯农药[J]. 色谱,2012(9): 966-970.

[25] 顾宏杰,郭松林,王艺磊,等. 时间分辨荧光免疫分析在兽药残留检测中的应用[J]. 生命科学,2014(11): 1 229-1 235.

[26] 刘吉成. HPLC—MS/MS测定猪肉和猪肝中氯霉素残留量的研究[J]. 食品与机械,2012,28(4): 93-95.

[27] Santalad A, Srijaranai S, Burakham R. Reversed electrode polarity stacking sample preconcentration combined with micellar electrokinetic chromatography for the analysis of carbamate insecticide residues in fruit juices[J]. Food Anal Methods, 2012, 5(1): 96-103.

[28] 张晓强,张波,方萍,等. QuEChERS—超高效液相色谱—串联质谱法快速测定鱼肉中 22 种磺胺类药物残留[J]. 理化检验: 化学分册,2015(3): 369-374.

- [29] 吴斌, 李晶. 高效液相色谱—串联质谱法对动物源食品中阿莫西林药物残留的检测[J]. 安徽农业科学, 2015(10): 280-283.
- [30] Xu Yang, Ding Jie, Chen Hai-yan, et al. Fast determination of sulfonamides from egg samples using magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbents followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chem., 2013, 140(1/2): 83-90.
- [31] 曹慧, 陈小珍, 朱岩, 等. 多壁碳纳米管固相萃取技术同时测定蜂蜜中多类兽药残留[J]. 高等学校化学学报, 2013(12): 2 710-2 715.
- [32] Zhao Hai-xiang, Wang Li-ping, Qin Yue-ming, et al. Multi-walled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of three barbiturates in pork by ion trap gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) following microwave assisted derivatization [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 586(1/2): 399-406.
- [33] Morales-cid G, Fekete A, Simonet B M, et al. In situsynthesis of magnetic multiwalled carbon nanotube composites for the clean-up of (fluoro) quinolones from human plasma prior to ultrahigh pressure liquid chromatography analysis[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(7): 2 743-2 752.
- [34] Zhou Hong-lin, Hu Yin, Jiang Guan-xin, et al. Peroxidase-like activity of aminopropyltriethoxysilane-modified iron oxide magnetic nanoparticles and its application to clenbuterol detection [J]. European Food Research and Technology, 2011, 233(5): 881-887.
- [35] Kitagawa H. Metal-organic frameworks; transported into fuel cells[J]. Nat Chem., 2009, 1(9): 689-690.
- [36] Habi S, Daba H. Plasmid incidence, antibiotic and metal resistance among enter obacteriaceae isolated from Algerian streams [J]. Pak J. Biol. Sci., 2009, 12(22): 1 474-1 482.
- [37] Astudillo L R, Yen I C, Bekele I. Heavy metals in sediments, mussels and oysters from Trinidad and Venezuela[J]. Rev. Biol. Trop, 2005, 53(1): 41-53.
- [38] Tiwari N, Magu S K, Ghoshal U C, et al. Aggressive angio-myxoma of the jejunum; a rare cause of obscure gastrointestinal bleeding[J]. Trop Gastroenterol, 2007, 28(4): 183-185.
- [39] 曾超, 俞亭超, 王晓卉, 等. 二氧化锰改性多壁碳纳米管吸附水中 Sb(III)[J]. 浙江大学学报, 2013, 47(11): 1 951-1 957.
- [40] Maryam A T, Toraj M. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 140-147.
- [41] Forouzan A, Hamid R L, Omid S, et al. Novel ion imprinted polymer magnetic mesoporous silica nano-particles for selective separation and determination of lead ions in food samples[J]. Food Chem., 2013, 141(4): 3 459-3 465.
- [42] Wang Jia-qin, Chen Hui, Zhang Peng, et al. Probing trace Hg^{2+} in a microfluidic chip coupled with in situ near-infrared fluorescence detection[J]. Talanta, 2013(114): 204-210.
- [43] Mo Zhi-rong, Zhang Ya-fen, Zhao Fa-qiong, et al. Sensitive voltammetric determination of Sudan I in food samples by using gemini surfactant-ionic liquid-multiwalled carbon nanotube composite film modified glassy carbon electrodes [J]. Food Chemistry, 2010, 121(1): 233-237.
- [44] Gao Zhao, Su Rong-xin, Qi wei, et al. Copper nanocluster-based fluorescent sensors for sensitive and selective detection of kojic acid in food stuff[J]. Sensors and Actuators B, 2014, 195: 359-364.
- [45] 齐玉冰, 刘瑛, 宋启军. 碳纳米管修饰电极分子印迹传感器快速测定沙丁胺醇[J]. 分析化学, 2011(7): 1 053-1 057.
- [46] Wu Yun-hua. Electrocatalysis and sensitive determination of Sudan I at the single-walled carbon nanotubes and iron (III)-porphyrin modified glassy carbon electrodes[J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 580-584.
- [47] Elyasi M, Khalilzadeh M A, Karimi-maleh H. High sensitive voltammetric sensor based on Pt/CNT nanocomposite modified ionic liquid carbon paste electrode for determination of Sudan I in food samples[J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 4 311-4 317.
- [48] You J M, Naranchimeg O, Kyoung Lee H, et al. Electrochemical detection of Sudan I at nafion and thiolated multi walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode[J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2013, 5(5): 552-557.
- [49] 罗宿星, 伍远辉, 朱敏, 等. 多壁碳纳米管/磷钨酸复合膜修饰电极差分脉冲伏安法测定苏丹红 IV [J]. 中国酿造, 2012(4): 165-168.
- [50] 刘伟华, 唐然肖, 高书涛, 等. 磁性碳纳米管对酸性品红的吸附性能研究[J]. 河北农业大学学报, 2015, (2): 129-134.
- [51] 孔德静, 沈水发, 于海洋, 等. 碳纳米管的酞菁钴修饰及其对香兰素的电催化性能[J]. 无机化学学报, 2010(5): 817-821.
- [52] Talio M C, Alesso M, Acosta M, et al. Caffeine monitoring in biological fluids by solid surface fluorescence using membranes modified with nanotubes[J]. Clinica Chimica Acta, 2013, 425: 42-47.
- [53] Zafna R, Anuja E V, Divya T, et al. Carbon-nanotube-based sensor for the determination of butylated hydroxyanisole in food samples [J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(1): 213-221.
- [54] 张洪才, 刘国艳, 商璟, 等. 多壁碳纳米管和分子印迹膜修饰电极检测猪尿液中莱克多巴胺[J]. 分析化学, 2012(1): 95-100.
- [55] 肖飞, 白静, 张学丹, 等. 双重信号放大的竞争型免疫传感器的制备及其应用于瘦肉精检测的研究[J]. 化学学报, 2012(10): 1 153-1 158.
- [56] 陈昌云, 张红琳, 柳闽生, 等. 基于碳纳米管和离子液体复合物修饰电极的免疫传感器检测莱克多巴胺[J]. 化学学报, 2011(23): 2 865-2 869.
- [57] 周娜, 杨涛, 焦奎, 等. 多壁碳纳米管/纳米 Ag—TiO₂膜 DNA 电化学生物传感器[J]. 分析化学, 2010, 38(3): 301-306.
- [58] Phuong D T. Genetically modified organism (GMO) detection by biosensor based on SWCNT material[J]. Current Applied Physics, 2015, 15(3): 397-401.