

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2021.02.035

分子印迹电化学传感器在食品检测中的研究进展

Research progress of molecularly imprinted electrochemical sensors
in the field of determination in food safety

韩爽¹ 丁雨欣¹ 冷秋雪¹ 姚艾鑫¹

HAN Shuang¹ DING Yu-xin¹ LENG Qiu-xue¹ YAO Ai-xin¹

滕福¹ 秦世丽¹ 杜绩伟² 刘秀芝²

TENG Fu¹ QIN Shi-li¹ DU Ji-wei² LIU Xiu-zhi²

(1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;

2. 齐齐哈尔市环境监测中心站, 黑龙江 齐齐哈尔 161005)

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China;

2. Qiqihar Environmental Monitoring Center Station, Qiqihar, Heilongjiang 161005, China)

摘要:文章综述了分子印迹电化学传感器的制备和分类, 以及在食品安全检测的实际应用及发展, 并对其发展前景作出了展望。

关键词:分子印迹技术; 电化学传感器; 食品安全

Abstract: This review summarized article reviews the preparation and classification of molecularly imprinted electrochemical sensors, as well as the practical application and development of food safety detection, and their development prospects were also prospected.

Keywords: molecular imprinting; electrochemical sensors; food safety

分子印迹聚合物 (Molecularly imprinted polymer, MIP) 是一种可以特异性与目标分子结合的仿生材料。分子印迹技术 (Molecular imprinting technology, MIT) 是 20 世纪 80 年代迅速兴起的一种化学分析技术^[1], 分子印迹电化学传感器 (Molecularly imprinted electrochemical sensor, MIECS) 是以 MIP 为基础制备的电化学传感器, 结合了分子印迹与传感器二者的优点, 能够特异性的识别目标分子, 在环境监控、生物大分子标记、质量监控以及食物检测等领域备受关注, 近几年在食品安全领域的发展尤其迅速, 目前已形成了成熟的体系^[2]。MIT 模拟了“钥匙”和“锁”的原理, 可以使其制备的分子印迹聚合

物能够特异性识别目标分子, MIP 是利用自由基聚合技术, 制备出一种能够对待测物质具有特异性吸附能力的聚合物^[3]。其制备过程为^[4]: 先将模板分子溶于合适的溶剂中, 通过与功能单体的共价或非共价作用形成预聚合体系, 然后在聚合体系中加入交联剂, 在光/热引发下进行聚合反应, 再通过一定的理化手段将产物中嵌入的模板分子去除, 得到印迹聚合物。通过上述手段得到的聚合物中具有“空腔”, 该“空腔”模板分子相匹配, 从而使印迹聚合物对模板分子的识别能力远高出其他物质。

MIECS 是利用 MIP 的特异性识别, 以 MIP 为基底制备的电化学传感器, 不仅可以特异性识别目标分子^[5], 还具有灵敏度高、分析速度快、操作简单、易于小型化等优点^[6-7]。随着人们生活水平的提高, 食品安全问题已成为全世界关注的焦点问题^[8]。农药、兽药、防腐剂等物质残留是人们关心的主要问题, 传统的食品检测方法选择性差、操作复杂, 而 MIECS 具有操作简便、选择性高、易于携带等优点, 对目标分子有特异性识别能力, 可以有效克服食品样品成分复杂, 难以识别的困难。刘欣等^[9-11]对 MIT 在食品分析检测中的应用进行了总结。而将电化学传感器与 MIT 独特的优势相结合用于食品分析领域, 将是一个热点研究方向。文章拟对近年来 MIECS 的制备方法、类型以及在食品安全检测中的应用进行综述, 并对其发展前景进行展望, 旨在为 MIECS 的应用与发展提供依据。

1 MIECS 的制备方法

分子印迹敏感膜是 MIECS 的关键性部分, 分子印迹膜的制备方法主要有以下几种^[12]。

基金项目:黑龙江省自然科学基金资助项目(编号:QC2018073);

黑龙江省教育厅基本业务专项(编号:135409210)

作者简介:韩爽(1982—), 女, 齐齐哈尔大学副教授, 博士。

E-mail: iamhanshuang1982@163.com

收稿日期:2020-06-24

1.1 原位引发聚合

原位引发聚合是将含有目标分子、功能单体与引发剂的混合溶液直接滴涂至电极表面,在热或光的作用下发生聚合,该方法的膜厚度可控且操作简便,但制备聚合物通常其交联度过高,难以将模板分子从中彻底清除。华彦涛等^[13]利用原位聚合分子印迹技术,以 3-氨基苯硼酸(3-ABBA)为功能单体,利巴韦林为目标分子,以硼酸和顺式二醇在不同酸碱度条件下可逆形成环内酯键为原理,在玻碳电极表面原位聚合形成利巴韦林分子印迹膜,与利巴韦林的其他检测方法(如 LC, LC-MS 等)相比,该传感器的制备方法简单、检测时间短、检出限较低且稳定性好,但识别性能受到样品酸碱度影响。

1.2 表面涂覆法

表面涂覆法是将已制备好的 MIP 颗粒均匀地分散在溶剂中,将溶液滴涂、旋涂或蘸涂至电极表面进行修饰,直至溶剂挥发,电极表面形成 MIP^[14]。Zhang 等^[15]用石墨烯修饰电极,将制备的 MIP 均匀滴涂在被修饰的 GCE 表面,待溶剂挥发后得到可以检测食品中吡虫啉(IDP)的 MIECS,其检出限可达 1×10^{-7} mol/L。表面涂覆法制备的分子印迹传感器具有良好的灵敏度,但该方法的稳定性和重现性略差。

1.3 电化学聚合

电化学聚合是现阶段制备 MIECS 最有潜力的一种方法。一般情况下,将模板分子和功能单体以一定比例溶于溶剂中,在施加一定大小的电压下,使功能单体与目标分子在清洁电极表面进行聚合,形成分子印迹敏感膜,此方法操作简便,制备的分子印迹聚合膜具有很好的刚性,在洗脱模板分子后印迹孔穴完整,具有很好的重现性,是目前使用最多的一种聚合方法。Imer 等^[16]以异丙隆为目标分子,吡咯为功能单体,采用循环伏安法(CV)在玻碳电极(GCE)表面进行电聚合,制备可以特异性识别异丙隆的分子印迹敏感膜,该电化学传感器灵敏度高、操作简单,被应用于水中异丙隆的检测。为提高印迹识别位点数量,增强选择识别性,韦寿莲等^[17]结合表面分子印迹技术,在多孔碳纳米纤维(PCNF)修饰的 GCE 表面,采用电聚合的方法,制备可特异性识别孔雀石绿(MG)的 MIECS,其检出限可达 0.042 nmol/L,此方法可应用于草鱼样品中 MG 含量的测定。多孔碳纳米纤维(PCNF)具有机械强度高、孔隙率高、廉价易得的优点,PCNF 的使用提高了该类传感器的选择识别性,为该类传感器的制备技术提供了借鉴。

1.4 溶胶凝胶法

该方法是将 MIT 与溶胶-凝胶技术的优势进行结合,制备一种对目标分子具有特异性识别的聚合物,该方法操作简便,制备的 MIP 稳定性好,不受强酸、强碱、高压

的影响。Gan 等^[18]以 Au@Ag@SiO₂ 纳米粒子为核,采用溶胶凝胶法制备 Au@Ag@SiO₂@MIP,将其修饰在 GCE 表面,制备了可特异性识别可可碱的 MIECS,在 MIP 基体中掺杂多壳 Au@Ag@SiO₂ 增敏材料可以显著加速电子转移,增强电化学信号,同时溶胶凝胶法生成的二氧化硅层有效地改善了 Au 和 Ag 纳米粒子的稳定性,防止其聚集。该方法线性范围宽、检出限低,具有优异的选择性和重现性。此外,Wei 等^[19]以金属有机骨架(MOF)为核,MIP 为壳,采用溶胶凝胶技术修饰在电极表面,研制了对氨氯地平具有较高亲和力和选择性的核壳有机-无机杂化 MIP(MOF-177@MIP)。与传统的非核壳 MIP 相比,核壳结构的 MIP 表现出更快的电子转移速率和结合动力学。

通过对比分析,分子印迹膜的制备方法及其优缺点见表 1。

2 MIECS 的类型

根据输出信号不同,MIECS 可分为电位型、电导型、电流型及电容/阻抗型传感器 4 种。

2.1 电位型传感器

电位型传感器是通过分子敏感膜对目标分子识别前后电位大小的变化进行检测^[26]。Alizadeh 等^[27]以烯丙基胺(AA)和乙二醇二甲基丙烯酸酯为功能单体和交联剂合成了一种用于乳制品中乳酸(LA)检测的电位传感器印迹聚合物,共聚反应中 LA 和 AA 之间形成了酰胺键,而将 LA 从聚合物中去除后产生的与 LA 阴离子相匹配的 MIP 空腔,可影响 MIP 基电极的电位响应行为;该传感器在 pH 值为 5~8 时可以对活性离子即 pH 值升高时形成的 LA 阴离子显示稳定的电位响应,响应时间 < 60 s;与干扰物质相比,该传感器对 LA 表现出优异的选择性。电位型传感器的使用与分子大小无关,响应迅速,被认为是最有应用前景的 MIECS,但其稳定性和重现性略差^[28]。

表 1 分子印迹膜的制备方法及其优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of preparation method of molecularly imprinted membranes

制备方法	优点	缺点
原位聚合	印迹膜厚度可控且操作简便	交联度过高,难以彻底清除模板分子 ^[20]
表面涂覆法	不需要额外的交联剂和引发剂 ^[21]	稳定性和选择性略差 ^[22]
电化学聚合	印迹膜具有很好的刚性 ^[23]	聚合物结构均匀性略差 ^[24]
溶胶凝胶法	操作简单,较高的稳定性	可使用的功能单体较少 ^[25]

2.2 电导型传感器

电导型传感器是根据电导转换原理进行制作,主要是利用靶向分子与印迹敏感膜结合后,导电性发生改变从而进行测定^[29]。王胜碧等^[30]将合成的MIP作为敏感材料与增塑剂形成增塑薄膜(MIP-PVC),隔离在两个插入铂丝的测量池中间,MIP膜特异结合目标分子后,由于静电引力作用的变化使电导率改变,制成了检测水杨酸(SA)的电导型传感器。该传感器操作简单,但重现性略差,其实际应用较少,有待进一步的开发和研究。

2.3 电流型传感器

电流型传感器是通过印迹敏感膜对目标分子识别前后电流的变化而进行检测,是目前应用最多的MIECS,其不仅可以直接检测电化学活性物质,还可以通过氧化还原探针间接检测非电化学活性物质^[31]。Motaharian等^[32]以氯丙嗪(CPZ)为目标分子,甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,采用沉淀聚合法将聚合组分分散至高黏度溶剂中,在多壁碳纳米管(MWCNT)表面形成均匀的MIP层。将制备的MIP@MWCNT修饰在丝网印刷电极表面,构建了可以特异性识别CPZ的电化学传感器,利用电流值的改变测定分析物浓度,结果表明该类传感器表现出较高的灵敏度。

2.4 电容/阻抗型传感器

电容型传感器的检测原理是根据分子印迹膜对目标分子识别前后电容的变化进行检测,该传感器不需要其他试剂就可以提供电化学信号^[33]。Miao等^[34]提出了一种基于磁性 Fe_3O_4 和虚拟分子印迹聚合物(PDA@ Fe_3O_4 MIPMN)的新型阻抗化学传感器。以酚(BPA)为虚拟模板分子代替目标分子双对氯苯基三氯乙烷(DDT),多巴胺为功能单体合成MIP,在聚多巴胺层形成的虚拟模板识别腔中可以识别并吸附DDT,制备的PDA@ Fe_3O_4 -MIPMNPs电化学传感器可用于检测食品中DDT。该传感器在 $1 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L范围内,电荷转移电阻(Rct)与DDT浓度之间呈良好的线性关系。这类化学传感器更适用于非电化学活性物质。该方法解决了印迹体系中模板的泄漏问题,为农药残留和其他环境有害化学品的检测提供了新的思路和方法。

3 MIECS在食品安全检测中的应用

食品安全问题是人们广泛关注的问题^[35-36],目前已应用于食品安全检测的技术较多,如高效液相色谱(HPLC)^[37-38]、液-质联用(HPLC-MS)^[39-40]、气相色谱(GC)^[41]、气-质联用(GC-MS)^[42-44]等。MIECS具有选择性好、灵敏度较高、分析迅速、易于操作、设备小型化等优点,在食品安全检测方面有很大潜力。表2列出了MIECS在食品检测领域的一些应用实例。

表2 分子印迹电化学传感器在食品检测中的应用实例

Table 2 Application examples of molecularly imprinted electrochemical sensors in food detection

样品	目标物	功能单体	检出限/ (mol · L ⁻¹)	文献
鸡肝	磺胺噻唑	吡咯	4.30×10^{-12}	[45]
水产饲料	甲硝唑	邻苯二胺	3.25×10^{-12}	[46]
猪肉	氨基脲	邻苯二胺	2.24×10^{-11}	[47]
大白菜	敌草隆	甲基丙烯酸	1.30×10^{-8}	[48]
苹果表皮	2,4-二氯苯 氧乙酸	3-氨基三乙 氧基硅烷	4.80×10^{-10}	[49]

3.1 食品中农药残留的检测

由于农产品生产过程中离不开农药的使用,农药化肥的大量使用也严重威胁了食品安全^[50-51]。若农产品上的残留超标,人或动物长期食用后会引引起慢性中毒或病变,进而影响人们身体健康。因此,检测食品中的农药残留问题非常重要。

陈显安等^[52]采用原位聚合法,以三嗪类除草剂西草净(SMT)为模板分子、甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,在玻碳电极表面热聚合成膜,制备了西草净MIECS;采用循环伏安法(CV)对印迹电极的电化学性能进行测试,并使用超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)对测试结果进行验证。结果表明该电化学传感器具有良好的选择性、重复性和稳定性,其线性范围分别为0.5~1.0, 2~30 $\mu\text{mol/L}$,检出限分别为0.13, 0.89 $\mu\text{mol/L}$ 。该方法能够初步满足烟草中西草净快速检测的需求。增加检测灵敏度通常可以通过电极改性的方式达到目的,如Ag-houtane等^[53]设计了一种基于丝网印刷金电极(AuSPE)的灵敏选择性MIP,用于橄榄油和水果中有机磷杀虫剂马拉硫磷(MAL)的检测。结果表明,该传感器表现出较高的灵敏度,检出限低至0.06 $\mu\text{g/mL}$,回收率为87.9%,成功地应用于橄榄油和水果样品中MAL的测定,并为检测各种食品以及环境样品中的农药残留提供了新方法。

3.2 食品中添加物的检测

食品中允许添加一定剂量的食品添加剂,但是对于添加剂的种类、使用范围、最大添加量和残留量都有严格规定。当食品中添加的食品添加剂不在国家规定范围内时,其属于非法添加物^[54-55]。滥用添加剂和非法食品添加剂一般会对人体产生危害,因此对添加剂进行检测十分必要。

Yin等^[56]用碳纳米管(MWCNT)修饰电极,在电极表面自组装形成GCE/MWCNT@MIP-DPA,制备了特异性识别代表性着色剂日落黄(SY)的MIECS。该传感器在SY浓度为2.20~4.64 $\mu\text{mol/L}$ 内呈线性关系,检出限为 1.4×10^{-9} mol/L,对目标分子具有良好的选择性、稳

定性和重现性。此外,金刚石、石墨烯和贵金属纳米材料也常与该类传感器相结合,以提高对添加剂的检测灵敏度。如 Salvocomino 等^[57]以壳聚糖(CS)为功能单体,采用电聚合法在硼掺杂金刚石电极上电沉积 MIP,制备了能够特异性识别食品中邻苯二酚的 MIECS,该传感器重现性好、灵敏度高,与不同酚类化合物相比,其对邻苯二酚识别具有较高的选择性,可在复杂的样品中检测邻苯二酚,该方法减少了提取步骤,更加缩短了响应时间。在

此技术基础上,Zheng 等^[58]将石墨烯、金纳米粒子与分子印迹传感器相结合制备了一种基于石墨烯-Au 纳米粒子的 MIECS,用于测定农业中常用非离子表面活性剂 4-壬基苯酚(4-NP),其制备原理图见图 1,检出限达 0.01 ng/mL。该传感器抗干扰能力好,能选择性识别分析物,可应用于牛奶及其包装材料中 4-NP 的检测,与其他 4-NP 检测方法相比,该方法的检出限更低,拓宽了 MIT 在食品安全领域的应用。

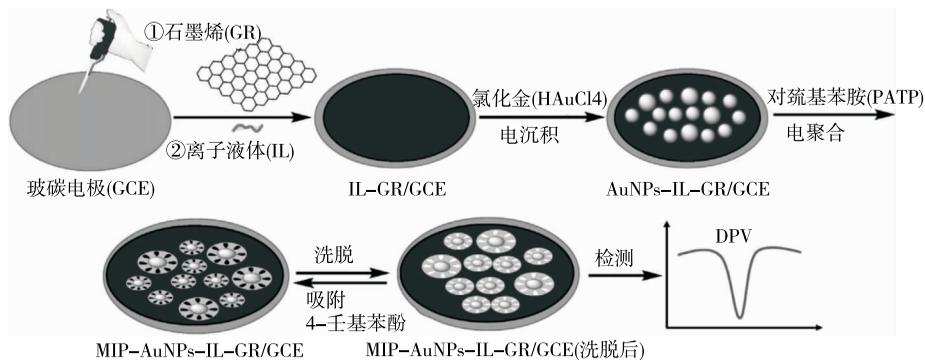


图 1 4-壬基苯酚分子印迹电化学传感器制备示意图^[58]

Figure 1 Schematic illustration of the preparation procedure of 4-NP molecularly imprinted electrochemical sensor

3.3 食品中兽药残留的检测

由于现代畜牧业对兽药的滥用和误用,动物源性食品中兽药残留问题已成为影响食品安全的重要因素之一^[59],因此动物源食品中兽药残留的检测尤为重要^[60]。Yun 等^[61]以养殖业中动物治疗常用抗病毒药物金刚烷胺(AM)为模板分子,邻氨基硫酚(O-TA)为功能单体,在金电极表面制备分子印迹聚合物敏感膜,AM 浓度为 $4.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-6}$ mmol/L 时与电流信号呈良好的线性关系,检出限为 3.06×10^{-9} mmol/L。该传感器具有检测方便、快速等优点,为动物源性食品中 AM 的检测提供了一种准确、方便、低成本的检测方法。此外,为增强传感器的灵敏度,量子点因其具有独特的量子效应和良好的电子迁移速率作为电极修饰材料备受关注。于壮壮等^[62]采用 CV 法在金纳米粒子(AuNPs)和石墨烯量子点(GQDs)复合材料修饰的 GCE 表面电聚合分子敏感膜,构建了检测畜牧业和水产养殖业常用抗生素四环素的分子印迹传感器(MIPs/GQDs-AuNPs/GCE),AuNPs 和 GQDs 为界面的电子转移提供了良好的基底,并在催化过程中产生协同作用,增大了电流,检出限可达 1.5×10^{-9} mol/L,该方法线性范围宽,具有良好的特性,成本低,可实际应用于牛奶中四环素的检测。

4 结论与展望

分子印迹电化学传感器具有分析速度快、操作简单、易于携带等优点,但仍存在一些不足之处:①分子印迹电化学传感器灵敏度低于生物传感器,可以通过提高印迹

孔穴数量进而提高其灵敏度,如结合核壳结构复合材料增加分子印迹电化学传感器的比表面积以负载更多的印迹位点;②分子印迹电化学传感器可以选择并使用的功能单体较少,研究新型功能单体并应用于分子印迹电化学领域,有望扩大分子印迹电化学传感器的应用范围;③聚合物敏感膜的稳定性和分子印迹电化学传感器的重现性有待提高,如何使分子印迹聚合物大量生产也是进一步商业开发所需解决的问题。因此,随着现代检测技术的不断进步,分子印迹技术日渐完善,分子印迹电化学传感器在食品安全检测领域将具有更为广阔的前景。

参考文献

- [1] ZAIDI S A. Utilization of an environmentally-friendly monomer for an efficient and sustainable adrenaline imprinted electrochemical sensor using graphene[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 274: 370-377.
- [2] 李保珠, 李增威, 曾月, 等. 分子印迹传感器的制备方法与应用进展[J]. *化学世界*, 2019, 60(8): 465-475.
- [3] 颜朦朦, 金茂俊, 邵华, 等. 基于纳米材料的分子印迹技术研究进展[J]. *分析实验室*, 2018, 37(5): 607-613.
- [4] 栾崇林, 李铭杰, 李仲谨, 等. 分子印迹电化学传感器的研究进展[J]. *化工进展*, 2011(2): 117-122, 134.
- [5] LAHCEN A A, ERRAYESS S A, AMINE A. Voltammetric determination of sulfonamides using paste electrodes based on various carbon nanomaterials[J]. *Microchim Acta*, 2016, 183(7): 2 169-2 176.

- [6] DUAN Ding-ding, SI Xiao-jing, DING Ya-ping, et al. A novel molecularly imprinted electrochemical sensor based on double sensitization by MOF/CNTs and Prussian blue for detection of 17 β -estradiol[J]. *Bioelectrochemistry*, 2019, 129: 211-217.
- [7] ZHANG Xiao-yan, PENG Yuan, BAI Jia-lei, et al. A novel electrochemical sensor based on electropolymerized molecularly imprinted polymer and gold nanomaterials amplification for estradiol detection[J]. *Sensors & Actuators B-Chemical*, 2014, 200: 69-75.
- [8] 王硕, 赵艺杰, 陆旸. 食品安全检测中分子印迹聚合物传感器技术的研究现状及展望[J]. *食品科学技术学报*, 2015(4): 5-9.
- [9] 刘欣, 孙秀兰, 曹进. 分子印迹技术在食品样品安全分析中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(1): 106-113.
- [10] 徐斐, 郭猛, 叶泰, 等. 基于硼亲和策略的分子印迹技术研究进展[J]. *食品与机械*, 2019, 35(12): 8-13.
- [11] 王慎苓, 潘广彦, 王传刚, 等. 分子印迹技术在兽药残留检测中的应用[J]. *食品科技*, 2019, 44(9): 348-351.
- [12] YANG Yu-kun, YAN Wen-yan, GUO Cai-xia, et al. Magnetic molecularly imprinted electrochemical sensors: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1106: 1-21.
- [13] 华彦涛, 徐振林, 王弘, 等. 利巴韦林原位聚合分子印迹电化学传感器的研制[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(7): 921-924.
- [14] 杨霄鸿, 贾明宏, 杨天予, 等. 分子印迹技术在农药残留检测中的应用进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(2): 462-467.
- [15] ZHANG Min, ZHAO Hai-tian, XIE Tian-jiao, et al. Molecularly imprinted polymer on graphene surface for selective and sensitive electrochemical sensing imidacloprid[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2017, 252: 991-1002.
- [16] IMER S, SARRA B, JIMMY N, et al. Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water[J]. *Talanta*, 2020, 207: 120222.
- [17] 韦寿莲, 吴嘉喻, 黄象金, 等. 孔雀石绿分子印迹电化学传感器的制备与应用[J]. *分析化学*, 2020, 48(1): 145-152.
- [18] GAN Tian, LI Jie-bin, XU Li-ping, et al. Multishell Au@Ag@SiO₂ nanorods embedded into a molecularly imprinted polymer as electrochemical sensing platform for quantification of theobromine [J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(5): 291-301.
- [19] WEI Ze-hui, ZHANG Rong-rong, MU Li-na, et al. Fabrication of core-shell sol-gel hybrid molecularly imprinted polymer based on metal-organic framework[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 121: 109301.
- [20] 杜晓芳, 李兆周, 陈秀金, 等. 喹诺酮类药物印迹仿生抗体的研制及应用进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(4): 1447-1457.
- [21] ALI M, HOSSEINI M R M, NASERI K. Determination of psychotropic drug chlorpromazine using screen printed carbon electrodes modified with novel MIP-MWCNTs nano-composite prepared by suspension polymerization method[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2019, 288: 356-362.
- [22] 刘艳丽, 李小军, 贺晓荣, 等. 分子印迹电化学传感器制备及在蛋白质检测上的应用[J]. *化工进展*, 2017, 36(7): 2533-2539.
- [23] JAOUHARI A E, YAN Lu-yun, ZHU Jin-hua, et al. Enhanced molecular imprinted electrochemical sensor based on zeolitic imidazolate framework/reduced graphene oxide for highly recognition of rutin[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1106: 103-114.
- [24] 肖维玮, 卢一辰, 熊晓辉. 新型磁性分子印迹电化学传感器对食品中敌草隆的检测[J]. *生物加工过程*, 2020, 18(4): 471-477.
- [25] 张兴, 尚宏周, 何俊男, 等. 分子印迹技术在电化学中的应用[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(2): 33-36.
- [26] SUN Ling-zhi, SUN Cheng-jun, SUN Xian-xiang. Screening highly selective ionophores for heavy metal ion-selective electrodes and potentiometric sensors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 690-698.
- [27] ALIZADEH T, NAYERI S, MIRZAEI S, et al. A high performance potentiometric sensor for lactic acid determination based on molecularly imprinted polymer/MWCNTs/PVC nanocomposite film covered carbon rod electrode[J]. *Talanta*, 2019, 192: 103-111.
- [28] TAN Yang, ZHANG Qian, CHEN Tian-e, et al. Facile potentiometric sensing of gallic acid in edible plants based on molecularly imprinted polymer[J]. *Journal of Food Science*, 2020, 85(8): 2622-2628.
- [29] 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, 40(1): 95-100.
- [30] 王胜碧, 吕瑞红, 徐岚. 基于分子印迹聚合物的水杨酸电导型传感器[J]. *安顺学院学报*, 2007(2): 95-98.
- [31] 韩贵宾, 陈存广, 孙媛媛, 等. 电流型电化学传感器的研究进展[J]. *科技创新与应用*, 2017(23): 195-196.
- [32] MOTAHARIAN A, HOSSEINI M, NASERI K, et al. Determination of psychotropic drug chlorpromazine using screen printed carbon electrodes modified with novel MIP-MWCNTs nano-composite prepared by suspension polymerization method [J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2019, 288: 356-362.
- [33] 周路, 叶光荣, 袁若, 等. 甲磺酸帕珠沙星分子印迹手性电容型传感器[J]. *中国科学(化学)*, 2007(1): 48-53.
- [34] MIAO Jiao-na, LIU An ran, WU Li-na, et al. Magnetic ferromagnetic oxide and polydopamine molecularly imprinted polymer nanocomposites based electrochemical impedance sensor for the selective separation and sensitive determination of

- dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1 095: 82-92.
- [35] GUI Ri-jun, JIN Hui, GUO Hui-jun, et al. Recent advances and future prospects in molecularly imprinted polymers-based electrochemical biosensors[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 100: 56-70.
- [36] ASHLEY J, SHAHBAZI M A, KANT K, et al. Molecularly imprinted polymers for sample preparation and biosensing in food analysis: Progress and perspectives[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 91: 606-615.
- [37] 马珍珍, 何金兴, 赵涛, 等. 基于皮克林乳液聚合四环素磁性分子印迹—生物炭微球的研制[J]. *食品与机械*, 2020, 36(5): 70-75, 94.
- [38] 袁河, 肖晓义, 刘佳, 等. 高效液相色谱法测定食用槟榔中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的不确定度评定[J]. *食品与机械*, 2020, 36(8): 77-81.
- [39] 张强. 液质联用技术在食品安全检测中的应用[J]. *食品安全导刊*, 2018(36): 107.
- [40] 王赛楠, 邓迎春, 高天蓝星, 等. 液相色谱串联质谱法测定保健食品中西布曲明的不确定度[J]. *食品与机械*, 2020, 36(4): 91-94.
- [41] 周强. 食品安全检测中气相色谱技术的应用[J]. *农家参谋*, 2020(14): 262.
- [42] 黄永辉. 同位素稀释—气相色谱—质谱法同时测定婴幼儿配方奶粉中 8 种己二酸酯塑化剂[J]. *食品与机械*, 2020, 36(9): 77-81.
- [43] 张瑶, 吴龙国, 马桂娟, 等. 气相色谱—串联质谱结合固相萃取技术同时测定番茄和黄瓜中 10 种杀菌剂[J]. *食品与机械*, 2020, 36(7): 67-71.
- [44] 闫顺华, 叶青, 韩璠烜, 等. GC-MS/MS 法测定白酒中 3 种塑化剂含量的不确定度评定[J]. *食品与机械*, 2018, 34(12): 43-48, 78.
- [45] SUN Yu-feng, GAO Hui-ju, XU Long-hua, et al. Ultra-sensitive determination of sulfathiazole using a molecularly imprinted electrochemical sensor with CuS microflowers as an electron transfer probe and Au@COF for signal amplification[J]. *Food Chemistry*, 2020, 332: 127376.
- [46] 郭宣利, 王文廉. 基于金—铜纳米复合粒子修饰的甲硝唑分子印迹传感器的研究[J]. *分析科学学报*, 2020, 36(6): 1-6.
- [47] YU Wen-long, TANG Yi-wei, SANG Ya-xin, et al. Preparation of a carboxylated single-walled carbon-nanotube-chitosan functional layer and its application to a molecularly imprinted electrochemical sensor to quantify semicarbazide[J]. *Food Chemistry*, 2020, 333: 127524.
- [48] 肖维玮, 卢一辰, 熊晓辉. 新型磁性分子印迹电化学传感器对食品中敌草隆的检测[J]. *生物加工过程*, 2020, 18(4): 471-477.
- [49] 王志华, 张兵, 张亚芳, 等. 基于多壁碳纳米管增敏的 2,4-D 二氧化硅凝胶分子印迹电化学传感器的构建[J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 56(3): 62-67.
- [50] 梁营芳, 周化岚, 王燕, 等. 表面增强拉曼光谱技术在食品安全检测中的应用[J]. *理化检验(化学分册)*, 2020, 56(4): 487-496.
- [51] 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.
- [52] 陈显安, 顾丽莉, 师君丽, 等. 西草净分子印迹电化学传感器的制备及应用[J]. *农药学报*, 2020, 22(3): 483-492.
- [53] AGHOUTANE Y, DIOUF A, OSTERLUND L, et al. Development of a molecularly imprinted polymer electrochemical sensor and its application for sensitive detection and determination of malathion in olive fruits and oils [J]. *Bioelectro Chemistry*, 2020, 132: 107404.
- [54] 崔荣飞, 赵兴鑫, 田梅, 等. 动物源性食品中非法添加物残留危害及检测技术[J]. *今日畜牧兽医*, 2019, 35(12): 1-3.
- [55] 程水连, 何建国, 卢桂英, 等. 食品中多组分甜味剂和防腐剂同时快速测定方法的建立[J]. *食品与机械*, 2020, 36(1): 88-94.
- [56] YIN Zheng-zhi, CHENG Shu-wen, XU Li-bin, et al. Highly sensitive and selective sensor for sunset yellow based on molecularly imprinted polydopamine-coated multi-walled carbon nanotubes[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 100: 565-570.
- [57] SALVOCOMINO C, RASSAS I, MINOT S, et al. Voltammetric sensor based on molecularly imprinted chitosan-carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles nanocomposite deposited on boron-doped diamond electrodes for catechol detection[J]. *Materials*, 2020, 13(3): 688-699.
- [58] ZHENG Lu-fei, ZHANG Chao, MA Jun, et al. Fabrication of a highly sensitive electrochemical sensor based on electropolymerized molecularly imprinted polymer hybrid nanocomposites for the determination of 4-nonylphenol in packaged milk samples[J]. *Analytical Biochemistry*, 2018, 559: 44-50.
- [59] 贾婧. 食品中兽药残留检测技术研究[J]. *食品安全导刊*, 2020, 68(9): 173.
- [60] 孙兴权, 董振霖, 李一尘, 等. 动物源食品中兽药残留高通量快速分析检测技术[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(8): 280-292.
- [61] YUN Ya-guang, PAN Ming-fei, FANG Guo-zhen, et al. Molecularly imprinted electrodeposition O-aminothiophenol sensor for selective and sensitive determination of amantadine in animal-derived foods[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2017, 238: 32-39.
- [62] 于壮壮, 康天放, 鲁理平. 基于金纳米粒子及石墨烯量子点的四环素分子印迹电化学传感器研究[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(2): 182-189.