

分子印迹-化学发光分析法测定水中苯酚的研究

李薇, 叶芝祥

(成都信息工程学院资源环境学院, 成都 610225)

摘要:以丙烯酰胺为功能单体, 季戊四醇三丙烯酸酯为交联剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 乙腈为稀释剂, 采用悬浮聚合, 在水性体系中制备了表面带孔的 MIPM, MIPM 吸附平衡时间为 120 min, 饱和吸附量分别为 $7.03 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 以邻苯二酚和对苯二酚为竞争分子, 分离因子分别达到 1.66 和 1.99. 本研究制备的 MIPM 具有良好的选择吸附性能和良好的再生性能. 以 MIPM 为分子识别物, 利用鲁米诺-高锰酸钾化学发光体系结合流动注射技术, 建立了测定苯酚的分子印迹-化学发光分析方法. 测得苯酚溶液浓度在 $1 \times 10^{-3} \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 线性范围内线性相关, 相关系数 r 为 0.9996, 相对标准偏差为 0.99%, 检出限为 $9 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 用该方法测定水样中苯酚的加标回收率为 99% ~ 105%, 结果较好.

关键词:分子印迹聚合微球; 悬浮聚合; 苯酚; 化学发光; 鲁米诺; 高锰酸钾

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2829-06

Molecularly Imprinted Technique-Flow Injection-Chemoluminescence System Analysis Detect Phenol in Water

LI Wei, YE Zhi-xiang

(Chengdu University of Information Technology, College of Resources and Environment, Chengdu 610225, China)

Abstract: Using phenol as template, acrylamide as monomers, pentaerythritol triacrylate as crosslinking agent, azodiisobutyronitrile as initiating agent, acetomitrile as thinner, we synthesized MIPM in aqueous system with suspension polymerization, on which surface there are some holes. The adsorbance of MIPM to phenol will no longer increase after two hours, it means that it reaches the saturation which were $7.03 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The separate genes of MIPM were 1.66 and 1.99 with pyrocatechol and hydroquinone as competitors. The MIPM had the better effect of adsorption and selectivity. Using MIPM as molecule recognizes, we set up a new method which was molecularly imprinted technique-flow injection-chemoluminescence analysis to detect phenol. The result shows that the range of phenol concentration from $1 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ to $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ with adsorbed by MIPM is linearly dependent, which relativity coefficient is 0.9996 and the relative standard deviation is 0.99%, the detection limit is $9 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Using the method to detecting phenol from the water samples, the recoveries of phenol is 99% - 105%, the result is pretty good.

Key words: molecularly imprinted polymeric microspheres (MIPM); suspension polymerization; phenol; chemoluminescence analysis; luminol; potassium permanganate

分子印迹技术 (molecularly imprinted technique, MIT) 是一种合成具有特异性识别位点和预定选择性聚合物的技术^[1,2], 可克服环境试样体系复杂、预处理手续繁杂等不利因素, 为试样的采集、富集和分析提供了方便, 特别对于痕量分析具有重要作用^[3]. MIP 可用作传感器识别元件^[4-6]、色谱分析固定相^[7-10]、固相萃取吸附相^[11-15]等, 可对痕量物质的吸附富集处理, 提高对这些物质的检测灵敏度^[16]. 分子印迹技术中的分子印迹聚合物微球 (molecularly imprinted polymeric microspheres, MIPM) 的制备不需要粉碎、研磨, 产物产率较高. 然而聚合所用交联剂非常粘稠, 其扩散和溶胀性能都较差, 这给微球的制备带来了一定困难^[17,18]. 已有研究指出当在聚合体系中加入适当的稀释剂及分散剂, 如乙腈、羟乙基纤维素^[18], 可降低聚合体系的黏度, 改善交联剂单体在水中的分散性能, 从而实现了

悬浮聚合^[19,20]直接制备分散的分子印迹聚合微球.

目前已有用化学发光法测定苯酚的研究^[21,22], 然而一种化学发光体系在同一条件下能被几十种无机和有机催化或增敏, 很多直接化学发光方法都难以用于复杂样品的痕量分析, 选择性差是化学发光分析最大的缺点.

将分子印迹技术应用到化学发光分析中, 利用分子印迹聚合物对目标分子的识别和捕获能力, 使目标分子吸附在分子印迹聚合物上, 与样品中的共存物质分离, 再进行化学发光检测, 则可消除共存物质的干扰, 提高方法选择性. 有研究采用分子印迹技术合成了对扑热息痛具有选择性识别的高分子聚合

收稿日期: 2010-01-31; 修订日期: 2010-03-23

基金项目: 四川省教育厅重点项目 (09ZA016)

作者简介: 李薇 (1984 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境监测与评价, E-mail: liumangtu5@yahoo.com.cn

物,建立分子印迹-铁氰化钾-鲁米诺化学发光体系测定扑热息痛新方法^[23];也有研究利用高锰酸钾-非那西丁-甲醛化学发光体系,结合流动注射分析技术,建立了测定非那西丁高选择性的分子印迹-化学发光分析方法^[24].

本研究是将分子印迹技术应用到化学发光分析中,以苯酚为模版分子,采用悬浮聚合法制备 MIPM,建立起分子印迹-化学发光分析方法测定水中苯酚的方法.

1 材料与方 法

1.1 主要试剂和仪器

主要化学试剂:苯酚、偶氮二异丁腈、羟乙基纤维素、丙烯酰胺、季戊四醇三丙烯酸酯、氢氧化钠、乙腈、丙酮、盐酸.

主要仪器:数显恒温磁力搅拌器(HJ-3)、电脑定时恒流泵(DHL-8)、紫外可见分光光度计(UV-2550)、微弱发光分析仪(BPCL-1-KIC).

1.2 分子印迹聚合微球的制备

1.2.1 悬浮聚合法

将 0.15 g 模板分子苯酚、0.3 g 功能单体丙烯酰胺^[22]、10 mL 水加入 250 mL 四口瓶中搅拌(60 r/min)30 min,使模板分子和功能单体充分结合.取 0.054 g 分散剂羟乙基纤维素、25 mL 的水置于 100 mL 的烧杯中,加热搅拌使之溶解后降至室温,再将 4 mL 交联剂季戊四醇三丙烯酸酯、0.06 g 引发剂偶氮二异丁腈、1.32 mL 稀释剂乙腈,与溶解后的羟乙基纤维素混合后加入四口瓶,搅拌均匀.通入氮气 5 min 后,调节搅拌速度在 590 ~ 620 r/min,采用水浴法加热,将混合悬浮液升温至 70℃ 引发聚合 10 h 结束.反应过程中始终通入氮气并保持搅拌速度不变.

1.2.2 洗脱处理

聚合反应完成后用减压抽滤,将滤出的 MIPM 用蒸馏水冲洗 2 次后用丙酮洗涤 3 次除去杂质,然后将 MIPM 转入 100 mL 锥形瓶中,并加入 50 mL, 0.01 mol · L⁻¹ 的 NaOH. 将锥形瓶放入水浴锅加热至 70℃,恒温并搅拌 30 min. 滤出 MIPM 用蒸馏水洗涤 3 次后放入 100 mL 烧杯,在其中加入 50 mL, 0.01 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液浸泡 MIPM 3 h. 最后滤出 MIPM 用蒸馏水冲洗 3 次后,将 MIPM 放入电热恒温鼓风干燥箱中 60℃ 干燥待用^[18].

1.2.3 非分子印迹聚合微球的制备

非分子印迹聚合微球(non-molecularly imprinted polymeric microspheres, NIPM)的制作过程,除不加

模板分子外,步骤同 1.2.1 节.

1.3 MIPM 吸附性能实验

1.3.1 MIPM 的吸附动力学实验

取 8 份浓度为 10 mg · L⁻¹ 的苯酚溶液 20 mL 于 50 mL 的锥形瓶中,分别加入 0.2 g MIPM. 将上述锥形瓶,瓶口用橡胶塞塞紧,置于 25℃ 空气浴振荡器中振荡,每隔一定时间取一份样,用 UV-2550,检测 MIPM 吸附前后苯酚溶液的吸光度值.

1.3.2 MIPM 的吸附热力学实验

取 6 份浓度为 1、10、30、50、70 和 100 mg · L⁻¹ 苯酚溶液 20 mL 于 50 mL 锥形瓶中,分别加入 0.2 g MIPM. 将上述锥形瓶瓶口用橡胶塞塞紧,置于 25℃ 空气浴振荡器中振荡 2 h. 用 UV-2550,检测 MIPM 吸附前后苯酚溶液的吸光度值.

1.3.3 MIPM 的选择识别能力实验

取浓度为 10 mg · L⁻¹ 的苯酚、邻苯二酚和对苯二酚溶液各 20 mL 于 50 mL 锥形瓶中,分别加入 0.2 g MIPM. 同时用 NIPM 作对比实验. 将上述锥形瓶瓶口用橡胶塞塞紧,置于 25℃ 空气浴振荡器中振荡 2 h. 用 UV-2550,检测 MIPM 吸附前后苯酚溶液的吸光度值.

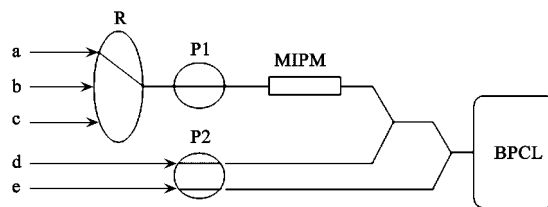
1.3.4 MIPM 的再生能力实验

按 1.3.3 节步骤操作后滤出 MIPM,用 0.01 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液浸泡 3 h. 用水反复冲洗至中性,在电热恒温鼓风干燥箱中于 60℃ 下干燥. 再将 MIPM 重复以上 1.3.3 节的步骤 5 次.

1.4 废水中苯酚的测定

1.4.1 实验流路

将 MIPM 连入检测流路^[25],以鲁米诺-高锰酸钾为化学发光体系,建立起分子印迹-流动注射化学发光分析法的流路图,如图 1 所示.



P1、P2:电脑定时恒流泵(DHL-8);R:顺序转向阀;a:样品;
b:蒸馏水;c:NaOH;d:luminol,e:KMnO₄

图 1 实验流路示意

Fig. 1 Experimental flow chart

1.4.2 MIPM 柱的制作

向一根玻璃柱直管(6 mm × 20 mm)内填充 0.2

g MIPM, 两端用玻璃棉堵住, 制成 MIPM 柱. 将此柱接入流路. 如图 1.

1.4.3 分析步骤

开 P1 (泵速 0.5 mL/min), 将 a 经过 R, 流过 MIPM 7 min 停 P1, 使其吸附样品中的模板分子苯酚. 再开 P1 (泵速 1.5 mL/min), 将 b 经过 R, 通过 MIPM 清洗管壁表面附着的样品 2 min 停 P1. 同时开 P1 和 P2 (泵速 0.5 mL/min), 使 c ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 经过 R 流过 MIPM, 洗脱下吸附的模板分子苯酚并与 d 于三通中混合后, 再与 e 混合, 最后流至 BPCL-1-KIC 检测.

2 结果与讨论

2.1 MIPM 吸附行为

吸附剂的吸附能力可用吸附量来评价, $Q = (c_0 - c_R) \times V/m$, Q 为吸附量 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 为底物的起始浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); c_R 为吸附结束时底物的浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为底物溶液的体积 (L), m 为 MIPM 的加入量 (g).

2.1.1 MIPM 吸附动力学行为

吸附速度表征了达到吸附平衡的快慢, 是一个重要的动力学参数. 吸附速度的大小通常可以用吸附时间来衡量^[18,26].

以吸附量-吸附时间作动力学曲线, 如图 2. 当吸附时间达 120 min 后, MIPM 对苯酚的吸附量不再变化, 说明此时吸附已达平衡.

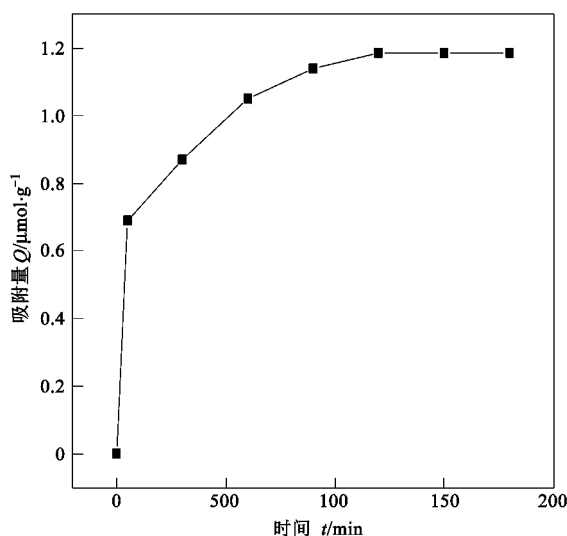


图 2 MIPM 吸附动力学曲线

Fig. 2 Curve of adsorption dynamics of MIPM

2.1.2 MIPM 吸附热力学行为

研究 MIPM 吸附热力学性能的常用方法是绘制

其等温吸附曲线, 即在同一温度下 MIPM 的吸附量 Q 与平衡浓度 c_R 之间的关系^[18,26].

以吸附量-平衡浓度作热力学曲线, 如图 3.

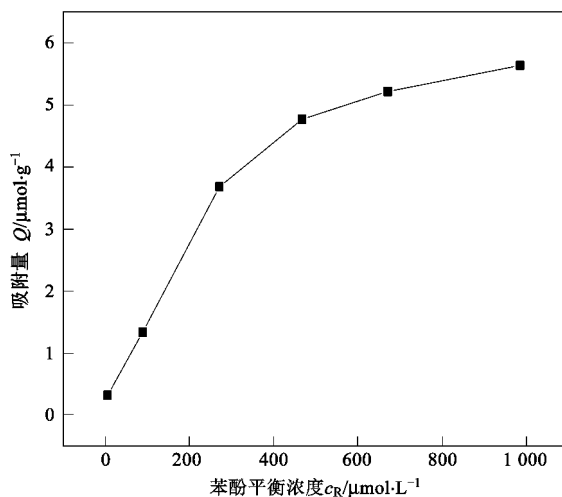


图 3 MIPM 吸附等温曲线

Fig. 3 Curve of adsorption thermodynamics of MIPM

依据 Langmuir 等温吸附方程^[27]: $Q = Q_0 K c_R / (1 + K c_R)$, 式中 Q_0 为 MIPM 的饱和吸附量, K 为吸附系数. 当浓度足够低或吸附很弱时, $K c_R \leq 1$, 则方程可简化成: $Q = K c_R Q_0$, 即吸附量与平衡浓度成线性. 当浓度足够高或吸附很强时, $K c_R \geq 1$, 则方程可简化成: $Q = Q_0$, 即吸附量与平衡浓度无关. 当浓度适中, 吸附量与平衡浓度的关系为: $Q = Q_0 K c_R / (1 + K c_R)$, 此式可变为: $c_R / Q = c_R / Q_0 + 1 / K Q_0$. 以 c_R / Q 为纵坐标, c_R 为横坐标作图如图 4. 由图 4 可见, 在所研究的范围内 c_R / Q 与 c_R 有很好的线性关系, r 为

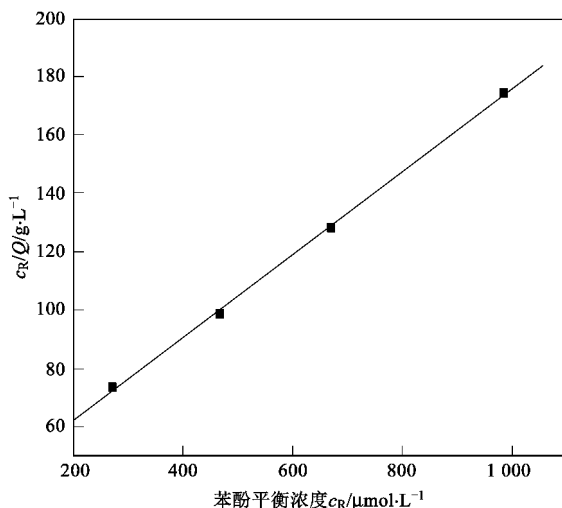


图 4 c_R/Q 与 c_R 的关系曲线

Fig. 4 Curve of c_R/Q to c_R

0.999 5, 表明 MIPM 对模板分子的吸附符合 Langmuir 吸附方程. 由图 4 的斜率和截距求得 K 和 Q_0 值分别为 $4.21 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 和 $7.03 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.1.3 MIPM 特异性吸附因素的探讨

分子印迹聚合物对分子的选择识别性能通常用静态分配系数 K_D 和分离因子 α 来表征.

$$K_D = Q/c_R$$

式中, Q 表示物质在聚合物上的量 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), c_R 表示物质在溶液中的平衡浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$$\alpha = K_{D_i}/K_{D_j}$$

式中, i 和 j 分别表示模版分子和底物.

α 越大表明分子印迹聚合物对模版分子的选择专一性越好. 一般认为 $\alpha > 1.35$ 时, 分子印迹聚合物能将模版分子从混合物中分离出来^[18,28].

邻苯二酚、对苯二酚与苯酚具有相似的性质和结构, 容易发生竞争吸附, 对检测结果影响较大, 因此, 有必要考察邻苯二酚、对苯二酚对苯酚的影响. 以 MIPM 和 NIPM 为吸附剂时, 分别测定它们在苯酚、邻苯二酚和对苯二酚溶液中的吸附能力. 如表 1, 表明 MIPM 对模板分子的吸附量明显高于对其他 2 种竞争分子的吸附量, 而 NIPM 对苯酚、邻苯二酚和对苯二酚的吸附量均较小且吸附量之间无显著差异. 说明 MIPM 具有良好的选择性.

表 1 MIPM 的特异性吸附结果 (K_D)

Table 1 Result of specific adsorption of MIPM (K_D)

吸附剂	1 苯酚	2 邻苯二酚	3 对苯二酚	$\alpha_{1/2}$	$\alpha_{1/3}$
MIPM	13.19	7.96	6.62	1.66	1.99
NIPM	1.91	1.75	1.79	1.09	1.06

2.1.4 MIPM 的再生性能

经过 5 次循环吸附洗脱后, 以 MIPM 的分离因子-洗脱次数作图 5, 表明经多次吸附-洗脱后, MIPM 分离因子趋于稳定, 吸附能力并未降低, 可见本研究中制作的 MIPM 具有良好的再生性能, 吸附性能稳定, 可多次重复使用.

2.2 化学发光体系

实验中采用鲁米诺-高锰酸钾化学发光体系来测定苯酚, 其中用 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 缓冲液配制鲁米诺, 并选择体系中鲁米诺浓度为 $8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 高锰酸钾浓度为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[21].

实验中仪器伏高压设为 1 000 Pa.

2.3 分析光谱图

图 6 为苯酚的化学发光分析图谱.

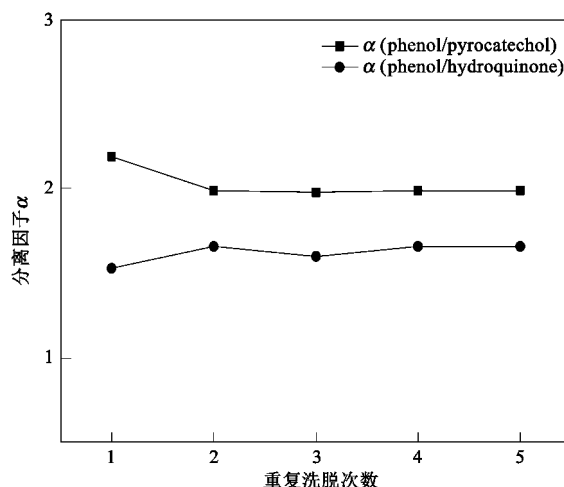


图 5 MIPM 的 α 与循环使用次数的关系曲线

Fig. 5 Curves of α of MIPM to recycling times

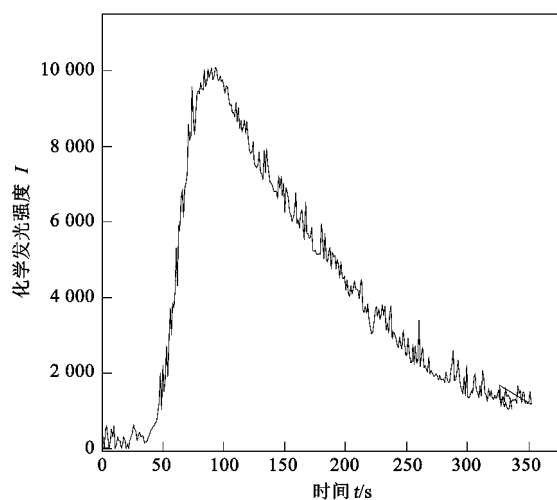


图 6 苯酚的化学发光分析图谱

Fig. 6 Curve of chemoluminescence of phenol

2.4 苯酚的标准曲线

按 1.4.3 节中的步骤分别测定苯酚溶液浓度为: 100 、 70 、 30 、 10 、 $1 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 作发光强度-浓度标准曲线图 7. 线性关系式: $\Delta I = 6847 + 32.5c$, 相关系数 $r = 0.9996$.

2.5 精密度及检出限

用 1.4.3 节步骤测定浓度为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚溶液 7 次, 测得相对标准偏差为 0.99%, 精密度较高. 根据 IUPAC 对检出限的规定, 方法的检出限为 $9 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.6 回收率的测定

将编号 1、2 水样(地表水)稀释分别 10 倍后, 分别加入浓度为 30 、 50 、 30 和 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚溶

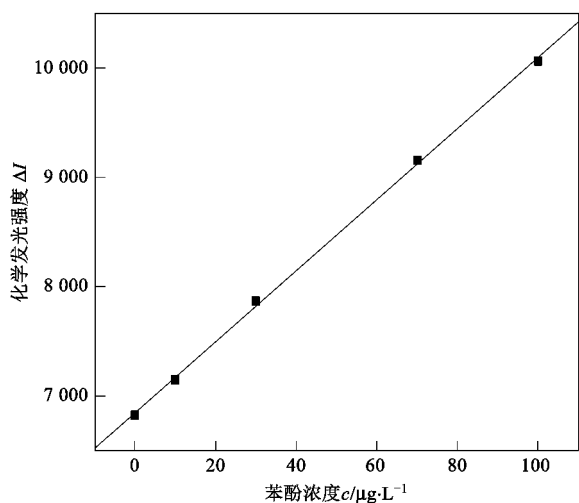


图7 苯酚标准曲线

Fig.7 Standard curve of phenol

液,将4份加标样品按1.4.3节步骤测定结果如表2.

3 结论

(1)本研究以丙烯酰胺为功能单体,季戊四醇三丙烯酸酯为交联剂,偶氮二异丁腈为引发剂,乙腈为稀释剂,采用悬浮聚合法,在水性体系中制备了表面带孔的MIPM, MIPM吸附平衡时间为120 min,饱和吸附量分别为 $7.03 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. MIPM以邻苯二酚和对苯二酚为竞争分子,分离因子分别为1.66和1.99.说明MIPM具有良好的选择吸附性能.并且MIPM具有良好的再生性能,吸附性能稳定,可多次重复使用.

(2)以鲁米诺-高锰酸钾为化学发光体系,运用分子印迹-化学发光分析法测得苯酚在 $1 \times 10^{-3} \sim$

表2 样品测定结果

Table 2 Results of determination of samples

样品	底值 $/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	加入量 $/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	测定量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$					回收率/%
			测试1	测试2	测试3	测试4	测试5	
水样3	14.9	30.0	45.7	46.0	45.9	46.1	46.0	102
水样3	14.9	50.0	68.3	68.3	68.0	68.1	68.1	105
水样4	16.0	30.0	45.6	45.5	45.5	45.5	45.6	99
水样4	16.0	50.0	66.1	66.0	66.1	66.0	66.0	101

$100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 线性范围内具有很好的相关性,相关系数 r 为0.9996,相对标准偏差($10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $n = 7$)为0.99%,方法的检出限为 $9 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.用该方法测定水样中苯酚的加标回收率为99% ~ 105%,结果较好.

参考文献:

- [1] 金红华,王娟,张兰,等.分子印迹技术在环境科学领域中的应用[J].化工环保,2006,26(4):295-298.
- [2] Zhou J, He X W, Zhao J, *et al.* Study of binding action and selectivity of trimethoprim molecular template polymer [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1999, 20(2): 204-208.
- [3] Jun M, Takuji S, Katsuyuki T, *et al.* Molecularly-imprinted polymeric logic gates selective for predetermined chemical input species [J]. The Royal Society of Chemistry; Chem Comm, 2006, 3217-3219.
- [4] Svetlana P, Pogorelova M, Willner I, *et al.* Development of ion-sensitive field-effect transistor-based sensors for benzylphosphonic acids and thiophenols using molecularly imprinted TiO_2 films [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 504: 113-122.
- [5] 熊艳,周厚江,章竹君.基于分子印迹聚合物的化学发光传感器测定尿样中的甲福明[J].分析试验室,2006,25(3):5-8.
- [6] Chianella I, Piletsky S, Tothill I E, *et al.* MIP-based solid phase

extraction cartridges combined with MIP-based sensors for the detection of microcystin-LR [J]. Elsevier Science Biosensors and Bioelectronics, 2003, 18: 119-127.

- [7] Antonio M E. Molecularly imprinted polymers: Providing selectivity to sample preparation [J]. Journal of Chromatographic Science, 2009, 47: 254-256.
- [8] Turiel E, Tadeo J L, Martin-Esteban A. Molecularly imprinted polymeric fibers for solid-phase microextraction [J]. Analytical Chemistry, 2009, 79(8): 3099-3104.
- [9] 杨春艳,熊高超,章竹君.分子印迹固相萃取-化学发光测定盐酸金霉素[J].应用化学,2007,24(3):273-277.
- [10] 颜流水,井晶,黄智敏,等.槲皮素分子印迹聚合物的制备及固相萃取性能研究[J].分析试验室,2006,25(5):97-100.
- [11] Hantash J, Bartlett A, Oldfield P, *et al.* Application of an in-line imprinted polymer column in a potentiometric flow-injection chemical sensor to the determination of the carbamate pesticide carbaryl in complex biological matrices [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387: 351-357.
- [12] Pesavento M, Biesuz R, Alberti G, *et al.* Molecularly imprinted polymer-based sensors for amperometric determination of nonelectroactive substances [J]. Electroanalysis, 2009, 21(35): 604-611.
- [13] 梁哲,姚传义,阎超.分子印迹毛细管电色谱整体柱研究进展 [J].分析测试学报,2007,26(5):757-762.
- [14] 闫伟英,张智超,高如瑜,等.4-氨基吡啶印迹聚合物毛细管整体柱的电色谱识别机理 [J].分析试验室,2003,22(2):5-7.

- [15] Sellergren B. Imprinted dispersion polymer-A new class of easily accessible affinity stationary phases [J]. *Journal of Chromatography A*, 1994, **673**: 133-141.
- [16] Yoshikawa M, Koso K, Yonetani K, *et al.* Optical resolution of racemic amino acid derivatives with molecularly imprinted membranes bearing oligopeptide tweezers[J]. *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, 2005, **43**: 385-396.
- [17] Hosoya K, Yoshizako K, Tanaka N, *et al.* Molecularly imprinted uniform-size polymer-based stationary phase for high-performance liquid chromatography-structural contribution of cross-linked polymer network on specific molecular recognition [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, **728**: 139-144.
- [18] 张立永. 水性体系中分子印迹聚合物微球的制备及其特性 [D]. 天津: 天津大学, 2003.
- [19] Khan H, Park J K. The preparation of D-Phenylalanine imprinted microbeads by a novel method of modified suspension polymerization [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2006, **11**(6): 503-509.
- [20] 韩永萍, 林强, 王昶. 悬浮法制备豆甾醇分子印迹聚合物微球 [J]. *应用化学*, 2008, **25**(5): 556-559.
- [21] 龚正君, 黄玉明, 章竹君. 鲁米诺-高锰酸钾-苯酚化学发光体系研究 [J]. *分析化学研究报告*, 2004, **32**(6): 772-774.
- [22] 李丽清, 周艳梅, 吕九如, 等. 流动注射化学发光法测定对苯二酚 [J]. *理化检验——化学分册*, 2003, **39**(7): 406-407.
- [23] 杜建修, 申丽华, 吕九如. 分子印迹-化学发光法测定扑热息痛 [J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2005, **33**(1): 72-74.
- [24] 张红鸽, 吕九如, 何云华, 等. 非那西丁的分子印迹-化学发光分析法研究 [J]. *化学学报*, 2005, **63**(3): 210-214.
- [25] 牛卫芬, 吕九如. 高锰酸钾-鲁米诺化学发光体系分子印迹-后化学发光法测定奋乃静 [J]. *分析化学研究简报*, 2007, **35**(2): 281-284.
- [26] Georgios T, Periklis M. Selective solid-phase extraction sorbent for caffeine made by molecular imprinting [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, **948**: 163-169.
- [27] 张天秀. 物理化学(下册) [M]. 济南: 山东大学, 2001. 447-449.
- [28] Hwang C C, Lee W C. Chromatographic resolution of the enantiomers of phenylpropanolamine by using molecularly imprinted polymer as the stationary phases [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 2001, **765**: 45-55.