



Advances in Syntheses and Applications of Triazole Fungicides Molecularly Imprinted Polymers

Li Ziyi, Gu Lili*, Tong Zhenghao, Du Kang, Liu Donghui, Peng Jian

Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, China

Email address:

liziyi1010@yeah.net (Li Ziyi), liligu001@163.com (Gu Lili)

*Corresponding author

To cite this article:

Li Ziyi, Gu Lili, Tong Zhenghao, Du Kang, Liu Donghui, Peng Jian. Advances in Syntheses and Applications of Triazole Fungicides Molecularly Imprinted Polymers. *Asia-Pacific Journal of Chemistry*. Vol. 2, No. 1, 2020, pp. 1-6.

Received: September 5, 2019; Accepted: May 18, 2020; Published: June 8, 2020

Abstract: Triazole pesticides are internally absorbent and transfer to other substances easily. Because of triazole pesticides stable chemical structure, they can stay in plants for a long time. Their residual toxicity can cause endocrine disorders to humans and animals. The use and residue of triazole pesticides must be regulated and controlled. It is a great challenge to detect triazole pesticides in trace amount. Molecular imprinting technology has the characteristics of special recognition and stability. It has been widely used in the pretreatment stage of trace pesticide residues detection, which greatly improves the accuracy of trace detection. In this paper, the syntheses of triazole molecular imprinting polymers for recent 15 years were reviewed according to the following four aspects: template molecule, functional monomer, solvent and polymerization method. Moreover, the application of triazole molecular imprinting polymers combined with other techniques for detection is reviewed too. The application status of triazole molecular imprinting polymers in pesticide residues detection was summarized, which provided some references for the diversified development and application of triazole molecular imprinting polymers.

Keywords: Triazole Pesticides, Molecular Imprinting Polymers, Pesticide Detection

三唑类杀菌剂分子印迹聚合物的制备及其应用进展

李子怡, 顾丽莉*, 佟振浩, 杜康, 刘东辉, 彭健

昆明理工大学化学工程学院, 昆明, 中国

邮箱

liziyi1010@yeah.net (李子怡), liligu001@163.com (顾丽莉)

摘要: 三唑类杀菌剂具有内吸传导性, 因其稳定的化学结构, 能在植物体内存留较长时间, 其残留毒性可对人体和动物造成内分泌紊乱, 故必须对其使用量和残留进行监管和控制, 而三唑类杀菌剂的微量农残检测难度较大。分子印迹技术具有特异识别性和稳定性特点, 广泛应用于微量农残检测的前处理过程中, 大大提高了微量检测的准确性。其中主要从模板分子、功能单体、溶剂和制备方法四个方面介绍了近15年三唑类杀菌剂分子印迹聚合物制备的最新研究进展, 概述了三唑类分子印迹聚合物在农残检测中的应用现状, 为其多元化的开发和应用提供一定参考。

关键词: 三唑类杀菌剂, 分子印迹技术, 农残检测

1. 引言

三唑类杀菌剂是继苯并咪唑之后最优秀的杀菌产品[1]，是目前杀菌剂中种类最多的一类，常用的有戊唑醇、三唑酮、三唑醇和腈菌唑等。三唑类杀菌剂因三唑环取代基位置不同，有1H-1,2,4-三唑、1H-1,2,3-三唑和4H-1,2,4-三唑3种形式的衍生物，其中1H-1,2,4-三唑结构的最为常用[2]。该类杀菌剂具有高效低毒、内吸性能强和广谱等特性，被广泛应用于防治果蔬和稻谷等植物的病虫。但三唑类杀菌剂会在植物体内残留70余天，其毒性可对人体和动物造成内分泌损害，甚至引发癌变，因此，对于三唑类杀菌剂的检测和监控尤为重要[3]。

目前，检测三唑类杀菌剂的主要方法有气相色谱[4]、高效液相色谱[5]、气质联用[6]、生物监测[7]、手性分离[8]和免疫检测等方法。气相色谱、高效液相色谱和质谱等成本过高、操作不便捷，前处理的有效性直接影响检测的精准度；手性分离和免疫检测对检测条件要求过高、保存条件苛刻等[8-9]，难以重复。

分子印迹技术(Molecular imprinting technique, MIT)包括可识别目标分子及其结构类似物的聚合物制备及其应用技术。分子印迹聚合物(Molecular imprinting polymers, MIPs)因其具备特定空间构型和功能识别位点可特异性识别目标分子及其结构类似物。目标分子与MIPs之间的特异性识别关系类似钥匙识别锁，其具有稳定性好、使用寿命长、可大量制备和选择性强等特点[10]，在短短十几年中应用领域越来越广。特别是与其他技术结合进行检测，如固相萃取[10-11]、膜分离[12]、色谱技术[13-14]和化学传感[15-16]等，极大地拓展了MIT的应用空间。本文主要介绍了最近15年三唑类的分子印迹聚合物的制备和优化方法，并对其制备方法与应用的前景进行了展望。

2. 三唑类杀菌剂检测中MIPs的制备

三唑类杀菌剂中的脂肪胺具有电负性，易与H原子形成氢键。研究者曾用色谱法证明了脂肪胺与羧基间可产生离子作用，芳香胺的弱碱性与羧基间可产生氢键反应，该反应正是形成分子印迹聚合的关键[17]。MIPs制备主要涉及模板分子、功能单体、溶剂和聚合方法。

2.1. 模板分子

MIPs制备中最核心的是模板的选择，首选模板分子一般为目标分子，同时还应考察以下因素：①较高印迹效率的模板分子可对相似的多种化合物进行选择性识别[18]。②模板分子既应与单体发生可逆共价或非共价结合，形成稳定化合物，又可通过化学或物理方法从聚合物中脱离出来，得到具有模板分子空穴的MIPs。③模板分子结构中不能含有阻碍聚合的官能团(如硫醇基和酚羟基等)，该官能团会使反应的聚合率降低。④大多聚合反应是在热引发下发生[19]，故模板分子应具有良好的热稳定性。其次，可选用与目标分子结构类似或具有类似片段的分子为模板，这种替代模板可有效避免在洗脱中模

板未洗净和实验中模板泄露，为后续检测带来的干扰问题。

三唑类-MIPs制备的模板分子主要有三唑酮、三唑醇、烯唑醇、戊唑醇、联苯三唑醇和腈菌唑等，其中三唑酮为最常用的模板分子。2004年，吴文镶[20]等首次以三唑醇为模板分子，甲基丙烯酸(Methacrylic acid, MAA)为功能单体制备了三唑醇-MIPs。三唑醇内部N原子存在较大电负性，其带有弱碱性，可与MAA中的羧基反应形成氢键。通过平行吸附实验可验证三唑醇-MIPs具有较高的选择结合特性。2006年，该课题组又以三唑酮为模板分子制备了三唑酮-MIPs，实验表明，三唑酮-MIPs在0-5mmol/L的检测液中对模板分子的最大吸附量更高。该三唑酮-MIPs不但可识别三唑酮分子，还可识别少量的三唑醇和吡虫啉分子[17]。2009年，彭畅[21]等发现7种三唑类农药分子(三唑酮、烯唑醇、多效唑、烯效唑、戊唑醇、三唑醇和双本三唑醇)都存在1个取代苯环，并选择与之结构相似的邻硝基苯酚为模板分子制备邻硝基苯酚-MIPs，双苯三唑醇末端的苯环上无取代基，空间位阻小，吸附效率最佳，其用于上述7种三唑类农残的检测。

2.2. 功能单体

功能单体就如锁中的齿轮，其选择尤为重要。功能单体应与模板分子形成氢键、共价键、静电作用和疏水作用等，故而，需根据模板分子的性质、官能团与作用力的大小进行选择，常用功能单体有丙烯酸(Acrylic acid, AA)、丙烯酰胺(Acrylamide, AM)、2-(三氟甲基)丙烯酸(2-(Trifluoromethyl) acrylic acid, TFMAA)[19]、MAA[22]和4-乙烯基吡啶(4-vinylpyridine, 4-VP)等。Yang等[13]以烯唑醇为模板分子，AM和MAA为共单体，甲苯为溶剂制备了烯唑醇-MIPs。实验中选用AM和MAA两种不同特性的功能单体联合，可有效提高MIPs的选择识别性。李文静[19]在制备三唑酮-MIPs时，采用Gaussian03模拟软件分别对四种功能单体AA、AM、TFMAA和MAA进行模拟。AA与MAA有相似的羧基电荷，TFMAA的三氟甲基使之具有酸性，形成氢键能力强。相反，AM含有氨基，形成氢键能力弱。其中以TFMAA为功能单体时，结合能最低，作用力最强，形成聚合物最为稳定。本课题组研究表明：以三唑酮为模板，MAA为功能单体制备的三唑酮-MIPs纳球粒径分布均匀，平均粒径为200 nm；该纳米球对模板分子及其结构类似物具有良好的特异性吸附能力，针对模板分子的分离印迹因子大于2.4。

2.3. 溶剂

在印迹聚合过程中，溶剂的作用更多体现在致孔性能上。溶剂的选择直接影响功能单体与模板分子间的作用力大小和聚合物的物性，作用力大使得结合位点对模板分子更加敏感。三唑类-MIPs多是非共价作用结合，其聚合物溶胀导致结构变化，使结合力弱化，应选用弱极性溶剂，否则影响氢键的形成，常用溶剂：乙腈[17]、二氯甲烷、氯仿[6,19]和甲苯[13]等极性较小的溶剂。以乙腈为溶剂可制出低膨胀系数的大孔聚合物，而氯仿和二

氯甲烷则可制出高膨胀系数的微孔聚合物[19]。赵春娟[23]等以脲菌唑为模板分子，AM为功能单体，采用本体聚合法制备了MIPs。实验中采用紫外光谱分析法对三种溶剂进行筛选，结果表明：溶剂为乙腈制备的脲菌唑-MIPs红移量最大，而溶剂为四氢呋喃和乙酸乙酯时无明显偏移。波长红移意味着脲菌唑和AM在乙腈溶液中发生聚合反应。作者课题组在制备三唑酮-MIPs中，对比了氯仿、甲苯、乙腈、二氯甲烷四种溶剂，发现氯仿和乙腈为致孔剂时球形规则且大小均匀，而二氯甲烷和甲苯为致孔剂时聚合物致密少孔。进一步比较乙腈和氯仿制得的MIPs，发现氯仿为溶剂时的MIPs粒径是乙腈的10倍，表明乙腈是更适合的溶剂。

2.4. 聚合方法

MIPs的制备方法主要分为：整体聚合，球状粒子聚合和表面印迹聚合。

整体聚合法常用：本体聚合和原位聚合。本体聚合的应用最为广泛，其操作简单、重复性高，但难以洗脱模板，易破坏有效结合位点，研磨后颗粒无规则。王姣姣等[24]将尼龙膜浸入以脲菌唑、AM、乙腈和乙二醇二甲基丙烯酸酯（Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA）等制得前驱液中，得到高机械强度的脲菌唑分子印迹固相萃取膜，对小麦种植中脲菌唑的回收，回收率达到

86%。刘维娟[25]以三唑醇为模板，MAA为功能单体，甲苯为致孔剂采用本体聚合法制备了三唑醇-MIPs。本体聚合中溶剂量少，不会影响功能单体和模板分子的浓度，从而保留大部分印迹位点，可提高聚合产率。原位聚合法操作简单，后处理步骤不繁琐，得到的MIP吸附性好，但颗粒无规则。与本体聚合不同，其直接在色谱柱或管道内进行聚合。刘丽梅[26]以三唑醇为模板分子，甲苯和十二烷为溶剂，采用原位聚合法制备了三唑醇-MIPs。

球状粒子聚合法中最为典型的是沉淀聚合法，该方法的聚合物表面干净，粒径均一，不粘连。但因使用过量溶剂，致使其制备周期过长，重复性差。胡苗苗[27]以脲菌唑为模板分子，EDMA为交联剂，甲苯与石蜡为溶剂采用沉淀聚合法制备了脲菌唑-MIPs。以脲菌唑-MIPs微球为填充柱，C18柱为分析柱，在线固相萃取测试了黄瓜和白芍中脲菌唑含量，结果表明其吸附性良好。

表面印迹聚合是一种新的印迹材料制备方法，其制备工艺如图1所示，模板分子与功能单体在水溶液中发生聚合，而在水溶液中洗脱。制备过程发生在水-油界面上，在水溶液中直接与结合位点进行反应，解决了传统制备方法中镶嵌过深、过紧，而难以洗脱模板分子等问题，大大缩短制备时间又可提高保存时间，但该方法对功能单体有特殊要求，并不适用于所有功能单体[28]。

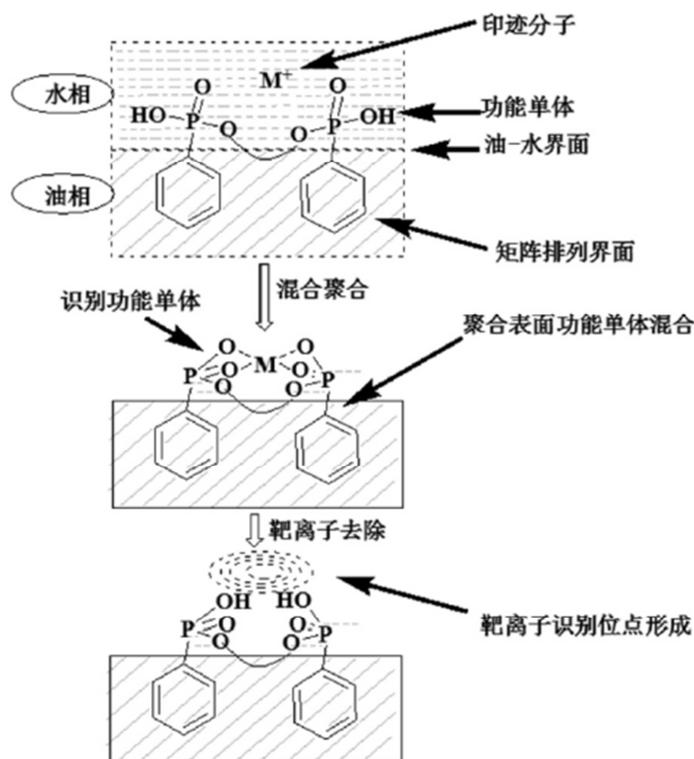


图1 表面印迹技术示意图[28]。

3. 三唑类-MIPs应用

MIT与其他技术相结合，从而直观看出MIPs与目标分子的结合情况，常与以下技术联用：固相萃取、传感器、膜分离等技术。

分子印迹固相萃取技术（Molecularly imprinted solid-phase extraction, MISPE）结合了MIT的高选择识别性与固相萃取（Solid-phase extraction, SPE）的操作简单易控等特点[29]，可提高目标分子从结构复杂的混合物或结构类似的物质中有效地分离[30]，在烟草、果蔬与饮品等方

面的农残痕量检测具有广泛的前景[31]。目前，多将三唑类-MIPs直接填充在固相萃取小柱中，而后进行HPLC检测萃取液中的目标分子及其类似物。Hu等[3]以MAA和4-VP为共单体制备了戊唑醇-MIPs，通过MISPE与HPLC结合检测果蔬、饲料、和自来水样品中戊唑醇的含量。Zhao等[32]采用沉淀聚合法制备了三唑酮-MIPs，其过程

如图2所示，将三唑酮-MIPs放入小柱中，通过淋洗、上样和洗脱后，将洗脱液用LC-MS/MS分析，其回收率达到82.3-117.6%。高文惠等[33]通过分子印迹固相萃取技术对苹果和白菜中的腈菌唑、烯唑醇和苯并三唑醇进行检测，腈菌唑的回收率可到达90.88%。

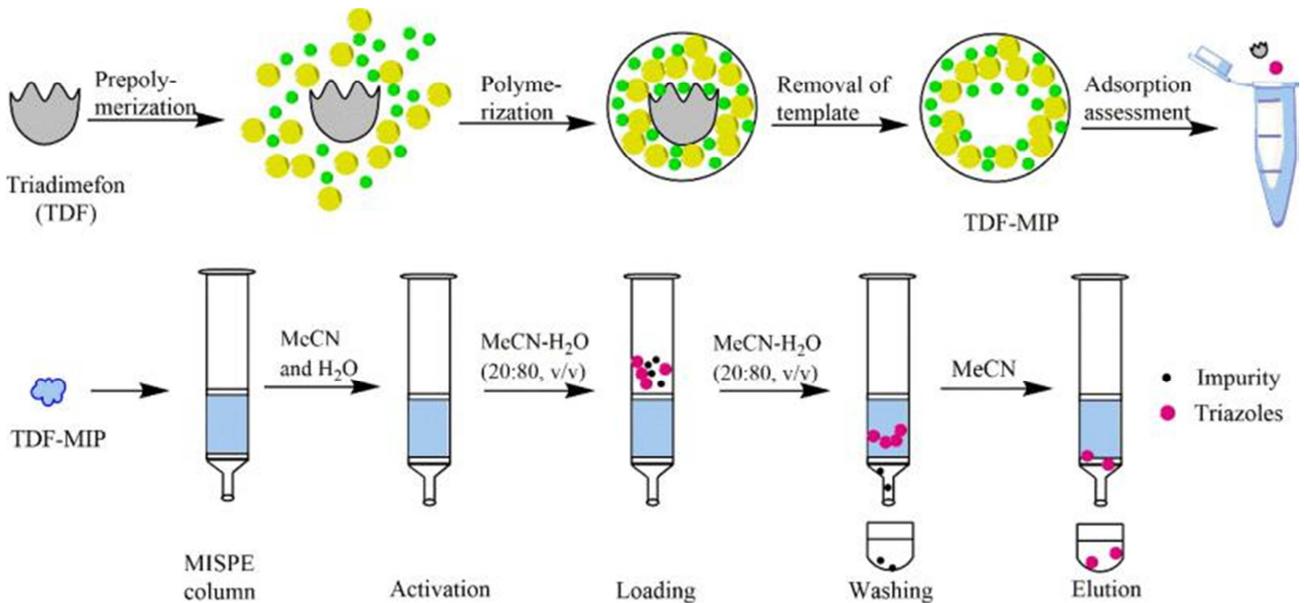


图2 三唑类农残的MISPE[3]。

分子印迹传感器 (Molecularly Imprinted Sensors, MIS) 是近年对MIT研究的重点之一，传感器技术与MIT联用综合了二者的优势，即传感器对环境变化的敏感性和MIPs对目标分子的特异性识别，提高传感器稳定性的同时，弥补了传统传感器和MIPs的不足。MIS主要分为：电化学传感器、光学传感器和质量敏感传感器[27,34-35]。分子印迹电化学传感器主要是由于目标及其类似物分子经过扩散进入电极表面的识别层，与MIPs发生特异性结合，根据MIPs特异性结合前后电流信号的变化，完成对目标及其类似物的检测。Qi等[36]制备了戊唑醇的分子印迹电化学传感器，实验中用金纳米颗粒 (AuNPs) 作为硫醇石墨烯 (SH-G) 修饰电极表面的偶联剂，普鲁士蓝 (PB) 与AuNPs共同沉积作为电化学指示剂，结果表明：在最佳条件下，SH-G的引入增强了传感器的灵敏度，固定的PB探针改善了电化学信号，验证了其具有良好的重现性和对戊唑醇的高选择性。MIPs光学传感主要分为MIPs荧光探针和MIPs荧光试纸，检测中目标及其类似物分子在与探针或试纸中的MIPs发生特异性结合后，荧光传感器会发生荧光猝灭或变色等情况，将感知信号转换为自然光下肉眼可见的视觉信号，实现对目标及其类似物的检测。刘广洋[37]以 Fe_3O_4 、 C_3N_4 和AuNPs三种纳米材料为载体，分别对传感器表面进行了功能化和多元杂化修饰，制备了可检测莠去津和三唑醇农残的分子印迹光学传感器。

分子印迹膜 (Molecularly imprinted membrane, MIM) 既具有膜分离技术的可连续化操作和MIPs专一性识别的特点，目前在材料领域中受到广泛关注[32]。分子印迹膜

有：填充膜、整体膜和复合膜。其中分子印迹填充膜和整体膜在制备中易破坏聚合物结构，而不常使用。齐沛沛[38]等以原位电聚合法在电极表面制备厚可控戊唑醇分子印迹膜，在电极表面沉积金纳米颗粒作为基底制备分子印迹膜，提高了检测戊唑醇的灵敏度响应。高文惠课题组[39-40]分别采用尼龙66和聚邻苯二胺/邻氨基酚 (OPD/OAP) 复合膜为基底制备两种不同的印迹薄膜。其一，以尼龙66为基底，双模板分子 (联苯三唑醇三唑和三氟氯氰菊酯) 印迹固相萃取膜，可吸附多种三唑类和菊酯类农残，稳定性好、韧性好。其二，以三唑类为模板分子，OPD和OAP为混合功能单体，在电极表面电聚合成聚OPD/OAP复合膜，混合单体提高了薄膜对目标分子的识别能力，具有良好的刚性结构、特异识别性好、灵敏性高。

4. 结论与展望

三唑类杀菌剂是目前全球用量最大的杀菌剂产品之一，使用量一直在逐年递增，分子印迹技术对三唑类杀菌剂痕量检测的应用取得了很大的进步，尤其针对复杂基质样品中三唑类农残的检测提供了高效前处理手段，大大降低了基质的干扰，使检测结果更加可靠。当前对三唑类-MIPs的研究主要聚焦于模板分子、功能单体、溶剂、制备方法和工艺等方面的选择，已制备出选择识别性优异的MIPs，并建立了较为系统的检测方法。但仍存在部分问题需要后续深入的研究：

- (1) 三唑类杀菌剂种类繁多, 而近年来所研究的种类只局限于10种, 制得三唑类-MIPs大多只能检测3-4种该类农残。可深入研究片段模板印迹法(如1,2,4-三唑环), 做到一种MIPs可识别多种三唑类农残, 大大降低实验成本。
- (2) 目前, 多使用计算机软件对MIPs进行模拟工作, 其有助模于探索板分子和功能单体配比与溶剂选择等机理研究, 并节省实验成本。但计算机只能做到对预聚合部分模拟, 可继续探索交联剂与引发剂等条件对MIPs的影响。
- (3) 制得三唑类-MIPs应用方面过于局限, 多为与固相萃取和高效液相联用, 可多在分子印迹聚合物与其他技术联用方面进行研究, 如毛细管电泳、膜分离、传感器等, 可高效是对三唑类农残检测推广到工业化。

参考文献

- [1] 王佳韵, 张一宾. 全球三唑类杀菌剂的市场概况及发展趋势[J]. 农药, 2017 (2): 86-87.
- [2] 曹克广, 杨夕强. 三唑类化合物杀菌剂的发展现状与展望[J]. 精细石油化工, 2007, 24 (6): 82-86.
- [3] Hu Mailing, Jiang Ming, Wang Peng, et al. Selective solid-phase extraction of tebuconazole in biological and environmental samples using molecularly imprinted polymers[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2007, 387 (3): 1007-1016.
- [4] Farajzadeh M A, Mogaddam M R A, Ghorbanpour H. Development of a new microextraction method based on elevated temperature dispersive liquid-liquid microextraction for determination of triazole pesticides residues in honey by gas chromatography-nitrogen phosphorus detection[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1347 (15): 8-16.
- [5] Liu AF, Shen ZS, Tian Y, et al. Thin-layer chromatography coupled with high performance liquid chromatography for determining tetrabromobisphenol A/S and their derivatives in soils[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1526 :151-156.
- [6] 王天顺, 范业赓, 杨玉霞, 等. 气相色谱-质谱法同时测定蔗汁中的莠去津与莠灭净残留量[J]. 分析测试学报, 2011, 30 (10): 1153-1156.
- [7] Andreu V, Picó Y. Determination of currently used pesticides in biota[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2012, 404 (9): 2659-2681.
- [8] Alatawi RAS, Monier M, Elsayed NH. Chiral separation of (+/-)-methamphetamine racemate using molecularly imprinted sulfonic acid functionalized resin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 531: 654-663.
- [9] Du Meihong, Li Jingwen, Zhao Ruixue, et al. Effective pre-treatment technique based on immune-magnetic separation for rapid detection of trace levels of Salmonella, in milk[J]. Food Control, 2018, 91: 92-99.
- [10] Ayankojo AG, Reut J, Opik A, et al. Hybrid molecularly imprinted polymer for amoxicillin detection[J]. BIOSENSORS & BIOELECTRONICS, 2018, 118: 102-107.
- [11] Gama M R, Bottoli C B G. Molecularly imprinted polymers for bioanalytical sample preparation[J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences, 2017, 1043: 107-121.
- [12] 高文惠, 王姣姣. 分子印迹固相萃取膜-高效液相色谱法检测粮谷中的三唑类杀菌剂[J]. 现代食品科技, 2014 (12): 225-229.
- [13] Yang G, Liu H, Wang M, et al. Chromatographic characterization and solid-phase extraction on diniconazole-imprinted polymers stationary phase[J]. Reactive & Functional Polymers, 2006, 66 (5): 579-583.
- [14] Feng M X, Wang G N, Yang K, et al. Molecularly imprinted polymer-high performance liquid chromatography for the determination of tetracycline drugs in animal derived foods[J]. Food Control, 2016, 69: 171-176.
- [15] Wang T, Shannon C. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers grafted onto gold electrodes using click chemistry[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 708 (1): 37-43.
- [16] Amjadi M, Jalili R. Molecularly imprinted mesoporous silica embedded with carbon dots and semiconductor quantum dots as a ratiometric fluorescent sensor for diniconazole[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2017, 96: 121-126.
- [17] 吴文镛, 李莉, 杨更亮, 等. 农药三唑酮分子印迹聚合物的识别特性研究[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2006, 26 (4): 396-400.
- [18] Matsui J, Kuniyuki Fujiwara A, Takeuchi T. Atrazine-Selective Polymers Prepared by Molecular Imprinting of Trialkylmelamines as Dummy Template Species of Atrazine[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72 (8): 1810-1813.
- [19] 李文静, 胡艳云, 韩芳, 等. 三唑酮分子印迹预组装体系的分子模拟与吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34 (5): 1219-1225.
- [20] 吴文镛, 李志伟, 杨更亮, 等. 三唑醇分子烙印聚合物的吸附特性[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2004, 24 (6): 615-618.
- [21] 彭畅, 刘维娟, 张春涛, 等. 识别三唑类农药的片段印迹聚合物的合成及在固相萃取中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(11): 2159-2164.
- [22] Martínesteban A. Supported liquid membrane-protected molecularly imprinted fibre for solid-phase microextraction of thiabendazole[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 694 (1): 83-89.
- [23] 赵春娟, 庞军, 高文惠, 等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法分析食品中3种三唑类杀菌剂残留[J]. 中国食品学报, 2015, 15 (3): 175-180.
- [24] 王姣姣, 庞军, 刘博, 等. 分子印迹固相萃取膜-高效液相色谱法检测粮谷中腈菌唑残留[J]. 中国粮油学报, 2015, 30 (5): 133-137.

- [25] 刘维娟, 张玲, 张春涛, 等. 三唑醇分子印迹聚合物的合成及应用[C]//重庆: 中国化学会全国有机分析及生物分析学术研讨会, 2009: 51-52.
- [26] 刘丽梅, 李志伟, 于奕峰, 等. 三唑醇分子印迹整体柱用于结构类似物的分离与分析[J]. 农药, 2007, 46(10):677-678.
- [27] 胡苗苗. 腈菌唑分子印迹聚合物的制备及应用[D]. 湖北武汉: 华中科技大学, 2012.
- [28] 张新鸽, 郭明, 卢闻君, 等. 分子印迹聚合物的制备研究进展[J]. 高分子通报, 2018(4).
- [29] Du T, Cheng J, Wu M, et al. An in situ immobilized pipette tip solid phase microextraction method based on molecularly imprinted polymer monolith for the selective determination of difenoconazole in tap water and grape juice[J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2014, 951-952(1):104-109.
- [30] Ariffin M M, Miller E I, Cormack P A G, et al. Molecularly imprinted solid-phase extraction of diazepam and its metabolites from hair samples[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79 (1): 256-62.
- [31] 李志君. 三唑酮分子印迹微球的制备及在烟叶类似残留物检测中的应用[D]. 云南昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [32] Zhao F, She Y, Zhang C, et al. Selective solid-phase extraction based on molecularly imprinted technology for the simultaneous determination of 20 triazole pesticides in cucumber samples using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences, 2017, 1064 :134-150.
- [33] 高文惠, 刘博, 庞军, 等. 虚拟模板分子印迹固相萃取-高效液相色谱法检测食品中联苯三唑醇与烯唑醇[J]. 现代食品科技, 2013 (10): 2504-2508.
- [34] Yang B, Fu C, Li J, et al. Frontiers in highly sensitive molecularly imprinted electrochemical sensors: Challenges and strategies[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2018, 105(1): 52-67.
- [35] 郑平, 姚剑, 徐业平. 分子印迹固相萃取技术及其在食品安全分析中的应用[M]. 安徽: 合肥工业大学出版社, 2011.
- [36] i P, Wang J, Wang Z, et al. Construction of a probe-immobilized molecularly imprinted electrochemical sensor with dual signal amplification of thiol graphene and gold nanoparticles for selective detection of tebuconazole in vegetable and fruit samples[J]. Electrochimica Acta, 2018, 274: 406-414.
- [37] 刘广洋. 莠去津和三唑醇农药残留光学传感技术及其分子识别性能[D]. 黑龙江哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [38] 齐沛沛, 王新全, 王祥云, 等. 基于纳米金增敏的戊唑醇分子印迹膜电极及其电化学传感器的制备、应用和测试方法: 中国, 2016107417927 [P], 2016.12.21.
- [39] 高文惠, 王姣姣. 双模板分子印迹固相萃取膜的制备方法及其所制膜的应用: 中国, 201510022941.X [P], 2015.07.08.
- [40] 高文惠, 庞军. 基于电聚合OPD/OAP复合膜制备三唑类分子印迹电化学传感器的方法及其应用: 中国, 201510088168.7 [P], 2015.07.08.