

## 电化学聚合法制备分子印迹电极用于饮料中兴奋剂的检测 ——对“电聚合制备导电高分子”实验的改进

李原婷\*, 杨韵涵, 王俊刚, 唐意红, 张素霞, 韩生

上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 201418

**摘要:** 以大学化学实验中“电聚合制备导电高分子”为基础, 融入分子印迹聚合物与食品安全元素, 成功将简单的任务式制备实验, 改进为集分子印迹导电聚合物制备、性能表征及饮料中兴奋剂的高选择性检测应用为一体的综合性实验。改进后实验内容丰富有趣, 贴近现实, 引入前沿分析技术, 有助于学生综合技能的提升和科学思维的培养。

**关键词:** 综合性实验; 实验教学改进; 电化学聚合; 表面增强拉曼光谱

**中图分类号:** G64; O6

## Preparation of Molecularly Imprinted Electrodes by Electrochemical Polymerization Method for Stimulant Detection in Beverages: An Improvement on the “Electrochemical Preparation of Conductive Polymers” Experiment

Yuanting Li\*, Yunhan Yang, Jungang Wang, Yihong Tang, Suxia Zhang, Sheng Han

School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China.

**Abstract:** This paper builds upon the university chemistry experiment “Electrochemical Preparation of Conductive Polymers”. By incorporating molecularly imprinted polymers and elements of food safety, a simple task-oriented preparation experiment has been successfully transformed into a comprehensive experiment that combines the preparation of molecularly imprinted conductive polymers, performance characterization, and the highly selective detection of stimulants in beverages. The enriched and improved experiment content is engaging, relevant to real-world scenarios, and introduces cutting-edge analytical techniques, aiming to enhance students' integrated skills and fostering scientific thinking.

**Key Words:** Comprehensive experiments; Experiment improvement; Electropolymerization; Surface-enhanced Raman spectroscopy

### 1 实验改进设计内涵及思路

#### 1.1 实验改进设计内涵

食品安全是关系国计民生的大事, 二十大报告中提出要把思想认识和行动统一到党中央、国务院决策部署上来, 以“四个最严”要求为根本遵循, 进一步强化风险意识, 牢固树立底线思维, 不断提升食品安全治理能力和治理水平。日常生活中, 若饮料中兴奋剂添加过量, 对消费者生理及心理健康都会造成一定危害<sup>[1-3]</sup>。

收稿: 2023-07-05; 录用: 2023-08-15; 网络发表: 2023-08-28

\*通讯作者, Email: liyanting@sit.edu.cn

基金资助: 上海应用技术大学课程思政领航课程项目; 上海应用技术大学线上线下混合式课程建设项目

导电聚合物作为新兴的高分子功能材料,具有导电性高以及其他特殊的物理化学性能,已经在电池、电极催化材料、传感器等领域有了广泛的应用<sup>[4]</sup>。其中,电化学法合成导电聚合物膜有较多优点:其一,电化学法简便易行,膜可一步聚合完成,时间短,成本低,且膜厚度可控,结构均匀;其二,电化学法可使原料单体直接在电极表面聚合,减少挥发性有机溶剂的使用,安全环保;其三,通过调节电化学参数,可以方便快速地得到不同结构和性能的聚合物膜,克服了化学法成膜难的问题<sup>[5]</sup>,因此非常适合本科学生的实验教学。目前,电聚合导电高分子膜制备及其性能研究已经开始在各大高等院校相关专业的实验教学中崭露头角。

通过调研部分高校关于导电高分子聚合物电化学制备的现有方案,并在完成本校开展的聚苯胺电化学制备实验后,发现单纯的电化学制备方法用时短、现象单一、讨论性不足、应用性不强,导致学生体验感较差,对导电高聚物的具体用途没有了解,浪费了一个难得的多学科实验操作机会。因此,将激发实验兴趣的元素,以及能引发理论思考、并与实际生活相贴近的内容融入到实验设计中十分必要。

## 1.2 实验改进设计思路

开放综合性实验是当前教学实验改革的一个突出方向,相比于保守式的任务型实验,综合性实验更能调动学生观察、动手、思考和团队协作能力。因此,团队在现有电化学聚合导电高分子实验的基础上,对原有的方案进行了丰富和深化:将导电高分子聚合膜与分子印迹材料相结合,利用电化学法制备出具有分子印迹空穴的导电高分子聚合膜,结合表面增强拉曼光谱技术进行茶饮料中兴奋剂茶碱、咖啡因或可可碱的检测。

(1) 实验预习阶段,将全班同学进行分组。发送文献供学生学习与讨论,在教师的指导下理解分子印迹技术、电化学技术和表面增强拉曼光谱技术。确定拟采用的反应单体、模板分子、电化学聚合方式和条件、待测物吸附时间等。每组同学可以自行决定测定茶碱、咖啡因或可可碱中的一种。通过查阅文献,确定待测物的表面增强拉曼光谱图。该阶段的教学可在线上开展,符合当前线上线下混合式教学改革的设计理念。同时渗透食品安全检测重要性,指出党的十八大以来,习近平总书记就食品安全做出的一系列重要论述,不断推动食品安全工作等内容,在实验课程中融入思政元素。

(2) 实验正式进行阶段,每组按照拟定方案进行电聚合实验,用邻苯二胺作为功能单体,配制电解液,电聚合得到带有分子印迹模板的聚合物膜,并利用电化学法进行洗脱。通过实验现象深化对聚合物结构与性能的认识。

(3) 将分子印迹电极在配制的不同浓度待测分子溶液中进行吸附,并利用表面增强拉曼光谱(SERS)进行检测,与文献所得光谱峰进行比对,根据物质的特征峰制作标准曲线。

(4) 对市售包装饮料(如绿茶、冰红茶、奶茶等)中的兴奋剂进行检测,并在实验结束后进行数据处理,计算饮料中兴奋剂含量。

综上所述,改进后的综合性实验方案更加充实,调动更多的技术手段,掌握更多前沿知识,可操作性强,也更能充分地利用学时,对学生查阅文献、操作实践能力和理论知识要求大幅提升,也对教师的教学方法和课堂设计提出了改革要求。

## 2 实验部分

### 2.1 教学对象分析

课程的教学对象为化学、环境、食品等专业相关的本科生,先修课程为无机化学、分析化学、仪器分析等专业基础课。

### 2.2 实验原理

兴奋剂是一类黄嘌呤生物碱化合物,是一种中枢神经兴奋剂。咖啡、茶、软饮料及能量饮料中均有咖啡因成分,过量添加会导致食品安全问题,危害健康。而咖啡因、茶碱和可可碱三种兴奋剂

结构十分相近(图1), 用一般的分析技术很难快速对三者进行辨别和检测<sup>[6]</sup>。

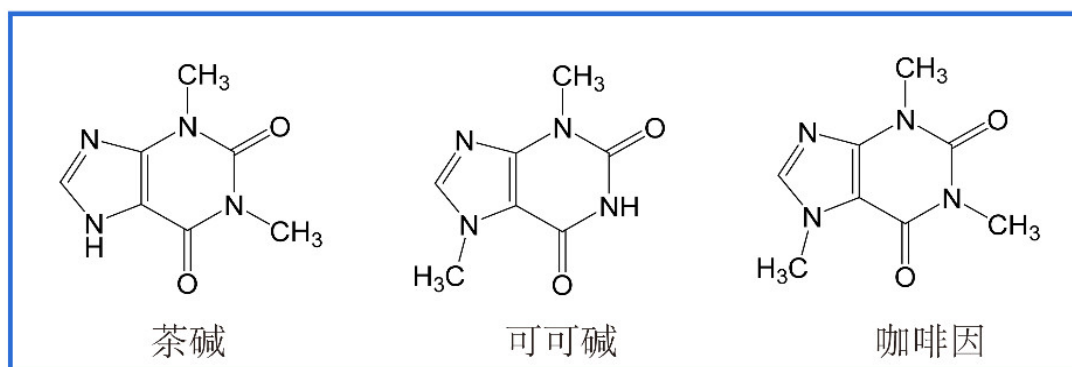


图1 三种兴奋剂的分子结构式

分子印迹技术也称为分子模板技术。它以特定目标分子作为模板, 模板分子与聚合物单体接触会形成多重作用位点, 当通过聚合形成分子印迹聚合物(Molecularly Imprinting Polymers, MIP)时, 这些作用位点会被记忆下来; 去除模板分子后, 聚合物基质内会形成与模板分子的空间构型及功能基团排列相匹配的空腔, 从而对模板分子具有良好的特异性、选择性识别能力(图2)。MIP材料可以根据不同目标分子“量体定做”, 具有对环境适应性强、稳定性好、成本低、易制备等优点<sup>[7]</sup>。

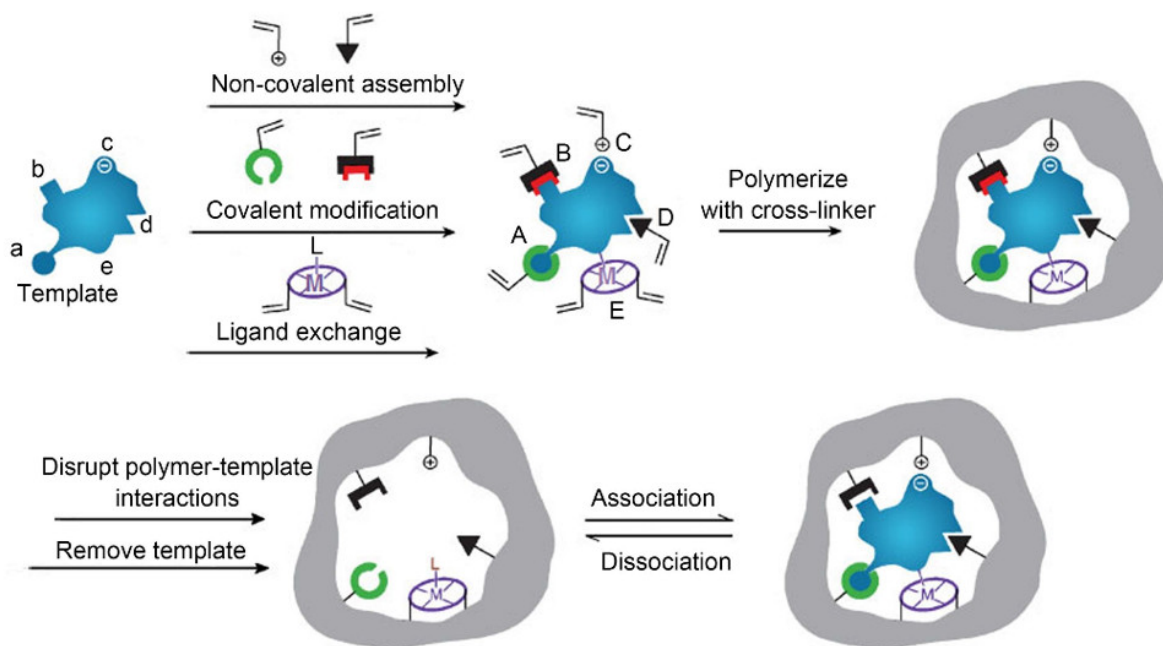
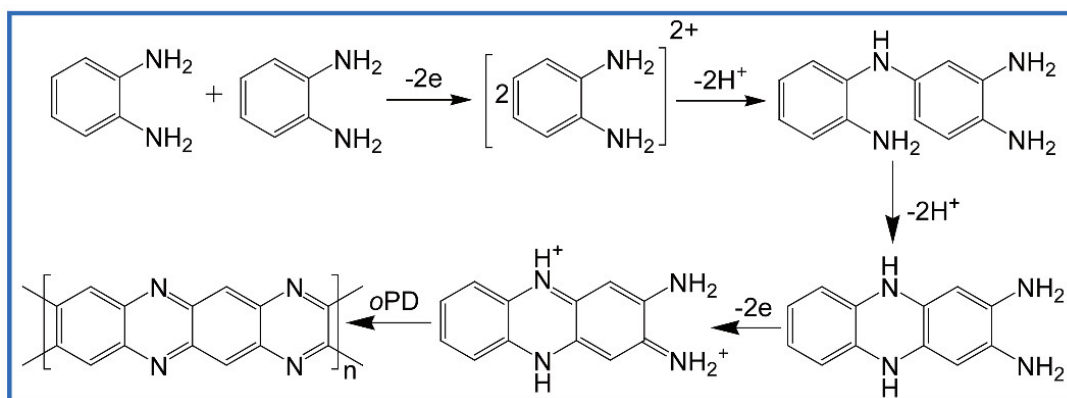


图2 分子印迹技术基本原理<sup>[8]</sup>

电化学聚合法制备分子印迹聚合物, 操作简便、形态厚度易控、成本低廉, 因此成为非常有潜力的制备方法。通过选择适当的功能单体, 控制聚合电位范围和聚合圈数即可制备得到印迹位点分布均匀、结构稳定且厚度可调的分子印迹聚合物膜。其中, 邻苯二胺单体在酸性水溶液中易电聚合形成致密的聚合膜。与本科教学实验中常用的吡咯单体相比, 邻苯二胺毒性小, 安全性更好。其聚合机理如图3所示。


 图3 邻苯二胺电聚合机理<sup>[9]</sup>

表面增强拉曼光谱技术(Surface-enhanced Raman scattering, SERS)是一种在分子水平上表征吸附于粗糙贵金属表面物质的分析技术,具有检测时间短、灵敏度高、干扰小、可无损原位分析等优点,且不需要复杂的样品前处理过程<sup>[10]</sup>。贵金属如金、银和铜是常见的SERS增强基底。随着光纤传感技术的发展和拉曼光谱仪的小型化,更有利于SERS技术进行环境快速检测的应用。

### 2.3 实验试剂及仪器

本实验中所涉及到的实验药品及相关信息如表1所示。

表1 实验材料及试剂

材料	纯度	生产厂家	材料	纯度	生产厂家
三水合四氯金酸	分析纯	西格玛奥德里奇(上海)有限公司	磷酸氢二钾	分析纯	阿达玛斯试剂(上海)有限公司
茶碱	分析纯	西格玛奥德里奇(上海)有限公司	硫酸	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
咖啡碱	分析纯	阿法埃莎(中国)化学有限公司	氯化钠	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
可可碱	分析纯	梯希爱(上海)化成工业发展有限公司	氯化钾	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
邻苯二胺	分析纯	阿达玛斯试剂(上海)有限公司	氢氧化钠	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
磷酸二氢钾	分析纯	阿达玛斯试剂(上海)有限公司			

另附: 10 mL电解池、丝网印刷电极若干、1 mL移液枪、10  $\mu$ L移液枪、250 mL烧杯、100 mL烧杯、10 mL烧杯、10 mL量筒、100 mL容量瓶、50 mL容量瓶、25 mL容量瓶、10 mL容量瓶、塑料滴管、玻璃棒若干。

实验所用到的仪器见表2。

表2 实验仪器及设备

仪器名称	型号	生产厂商
分析天平	AL104	瑞士梅特勒托利多国际贸易上海有限公司
pH计	FE20 - FiveEasy Plus	瑞士梅特勒托利多国际贸易上海有限公司
超声波清洗机	SK250HP	上海科导超声波清洗机
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
拉曼光谱仪	BWS465-532H	美国必达泰克科技公司
电化学工作站	CHI760E	上海辰华仪器有限公司

## 2.4 实验步骤

### 2.4.1 配制电解液

将含有 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二胺功能单体,  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 模板分子(咖啡因、茶碱或可可碱),  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HAuCl}_4$ 和 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液混合制备成电聚合溶液(图4)。其中,  $\text{HAuCl}_4$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液由教师准备, 其他由学生自行配制, 在课前预习时计算好所需试剂质量并进行称量, 均用 $\text{pH} = 7.0$ 磷酸盐缓冲液(PBS)配制(由教师准备)。

配制不含茶碱的电解液, 所用试剂和浓度同上。

### 2.4.2 电极活化

搭建三电极体系, 打开电化学工作站预热10 min。将丝网印刷电极接入专用接头, 插入 $\text{pH} = 7.0$ 的PBS缓冲液中。

打开电化学工作站软件, 点击“方法”, 选择“电流-时间曲线(i-t curve)”。设置参数: 电压2.0 V、活化时间200 s。活化后, 用蒸馏水冲洗去除表面残留溶液。

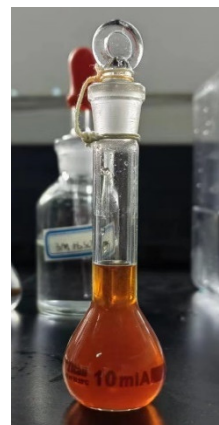


图4 电解液照片

### 2.4.3 电化学聚合法制备具有分子印迹空穴和纳米金的聚邻苯二胺导电膜

打开电化学工作站软件, 点击“方法”, 选择“循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)”。设置参数: 扫速为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 扫描圈数20圈, 扫描范围 $-0.3 - 0.8 \text{ V}$ 。接下来, 将活化后的印刷电极分别放置在两种不同的电解液中进行聚合, 得到分子印迹电极(MIP/SPE)和非分子印迹电极(NIP/SPE)用于对比。

### 2.4.4 模板分子洗脱

为MIP/SPE放置于 $\text{pH} = 7.0$ 的PBS中(实验室准备), 选择循环伏安法, 设置扫速为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 电位 $0.2 - 1.3 \text{ V}$ , 进行电化学洗脱, 以去除模板分子。

### 2.4.5 扫描电子显微镜表征分子印迹膜形貌

将制备的分子印迹膜电极工作电极区域剪成圆形, 喷金增强导电性后放大观测。

### 2.4.6 吸附及SERS测试

以茶碱为例: 将固体溶解在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS缓冲液( $\text{pH} = 7.0$ )中, 制备成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的茶碱储备溶液。使用前, 用蒸馏水将上述储备溶液稀释至不同浓度, 分别为 $1.0 \times 10^{-8}$ 、 $1.0 \times 10^{-7}$ 、 $1.0 \times 10^{-6}$ 、 $1.0 \times 10^{-5}$ 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

使用便携式i-Raman光谱系统, 在 $532 \text{ nm}$ 激发波长下收集分析物的SERS光谱。光谱采集时间设定为20 s, 激光功率为40 mW。记录特征光谱强度, 用Origin绘制标准曲线。

### 2.4.7 选择性试验

将可可碱和咖啡因溶解在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS缓冲液( $\text{pH} = 7.0$ )中, 制备成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的可可碱和咖啡因储备溶液。使用前, 配制出茶碱、可可碱和咖啡因三者的浓度分别为1:1:1、3:10:10、1:10:10、1:0:0、0:1:0和0:0:1比例的溶液。

使用便携式i-Raman光谱系统, 在 $532 \text{ nm}$ 激发波长下收集分析物的SERS光谱。光谱采集时间设定为20 s, 激光功率为40 mW。记录特征光谱强度。

### 2.4.8 实际样品测定

以茶碱为例, 购置五种不同种类茶饮料, 在上述条件下进行直接检测, 将得到的光谱图与茶碱标准SERS谱图进行比较。

## 2.5 实验注意事项

- 1) 丝网印刷电极不能全部浸入溶液, 以免导线进水。
- 2) 测试时要从低浓度开始, 依次做起。
- 3) SERS测试前, 每次需先扫描暗背景, 扫描时要避光。

- 4) SERS测试时不能直接用眼睛看激光，须佩戴专业护目镜，避免受伤。
- 5) 扫描电子显微镜仪器昂贵，须遵守实验室操作规范，喷金等步骤由教师协助统一完成。

### 3 实验结果与讨论

下述实验结果均以茶碱作为模板分子为例。

#### 3.1 实验过程及结果

邻苯二胺单体在电解液中进行电聚合成膜以循环伏安曲线形式记录在图5a)中，氯金酸同步电化学还原过程记录在图5b)中。从图中可见，在0.61 V左右出现了一对完全不可逆的氧化峰，随着扫描圈数的增加，该峰值电流逐渐减小。直到扫描圈数接近20圈时，峰电流几乎消失，意味着电极表面形成了一层分子印迹膜。而右图在-0.3 V - 0.0 V的电位范围内可观察到一对明显的金的氧化还原峰，表面氯金酸被还原成纳米金颗粒。

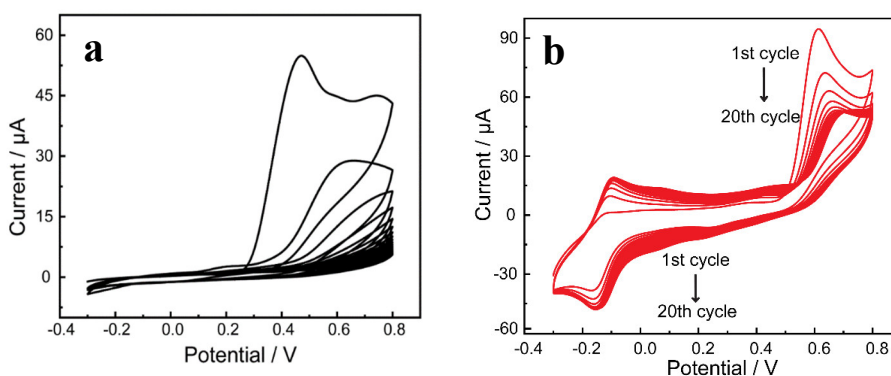


图5 (a)电聚合含模板分子的邻苯二胺循环伏安曲线图；(b)电聚合含模板分子的邻苯二胺及氯金酸还原的循环伏安曲线图

利用扫描电子显微镜(SEM)对形成的分子印迹膜的形貌进行表征。如图6所示，电化学聚合分子印迹膜呈颗粒状多孔结构，电化学还原形成的纳米金颗粒也均匀分布在膜中，尺寸约为45–50 nm。通过SEM表征，我们可以直观地观察到导电聚合膜的形状结构。

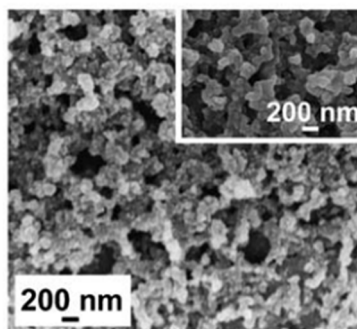


图6 分子印迹膜电极表面SEM照片

接下来，将MIP/SPE和NIP/SPE分别作为SERS增强基底，使用532 nm作为激发光源，对吸附于基底上的 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  茶碱溶液进行SERS表征。图7表明，1150和1570  $\text{cm}^{-1}$ 处的SERS特征峰分别为茶碱分子的环骨架振动和C-H<sub>3</sub>变形；1368  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰属于C-C的伸展，1487  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰属于嘧啶环的伸展<sup>[11]</sup>。可以明显看出，MIP/SPE展现出更强的SERS信号，也证实了分子印迹膜的

形成，同时，分子印迹空腔的形成使得茶碱分子进一步接近AuNP表面，从而产生了共振耦合，有效增强了拉曼信号。

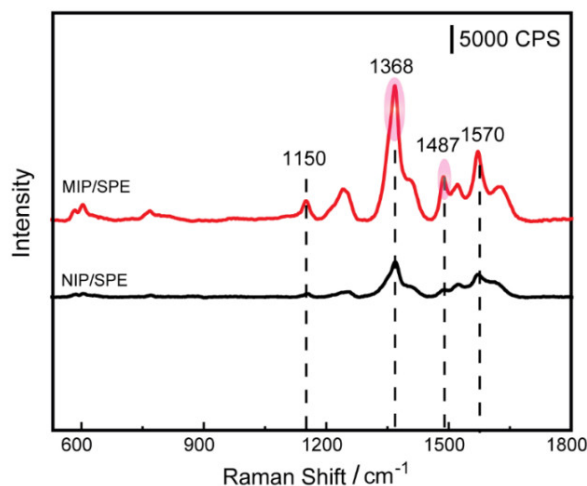


图7 MIP/SPE和NIP/SPE分别吸附 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 茶碱的SERS光谱

图8记录了MIP/SPE检测不同浓度茶碱的SERS光谱。茶碱的特征峰强度随浓度的降低而降低，在 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度下，SERS信号仍然清晰可见。通过观察特征峰 $1487 \text{ cm}^{-1}$ ，浓度的对数与该特征峰强度在浓度为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围具有良好的线性关系。线性关系为 $I(1487 \text{ cm}^{-1}) = 541.82\log c(\text{茶碱}) + 6361.43$ ，相关系数 $R^2$ 为0.993。

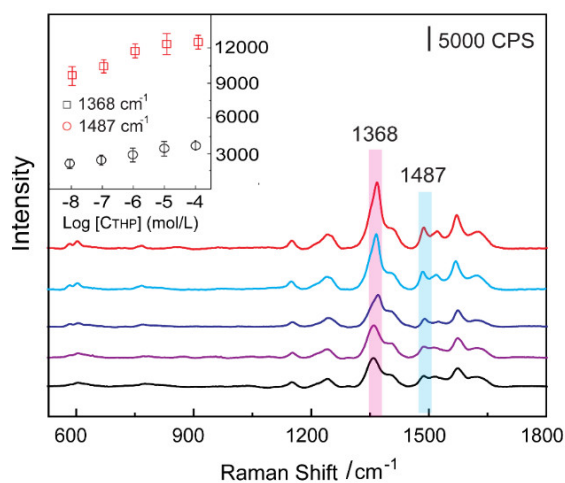


图8 使用MIP/SPE检测 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的茶碱得到的SERS光谱

插图：特征峰强度与浓度的对数值关系图

由于可可碱、咖啡因与茶碱均为黄嘌呤碱，结构十分类似。因此，在三者共存的情况下，对茶碱进行SERS检测，可以考察方法的选择性。图9a记录了茶碱、可可碱和咖啡因三者的浓度分别为1:1:1、3:10:10、1:10:10、1:0:0、0:1:0和0:0:1时的SERS光谱。从图中可见，茶碱特征峰在三者浓度为1:1:1时，强度并没有明显下降。经过数据统计作图，以1:0:0浓度时茶碱特征峰 $1487 \text{ cm}^{-1}$ 处的SERS谱峰强度为参比，统计了MIP/SPE和NIP/SPE在不同混合溶液中该特征峰处的谱

峰强度。从柱状图(图9b)可见,当干扰物的浓度比茶碱大10倍以上时,非印迹电极在特征峰处的强度下降了78%,而印迹电极仅下降了49%,说明印迹电极对茶碱有更强的选择能力。

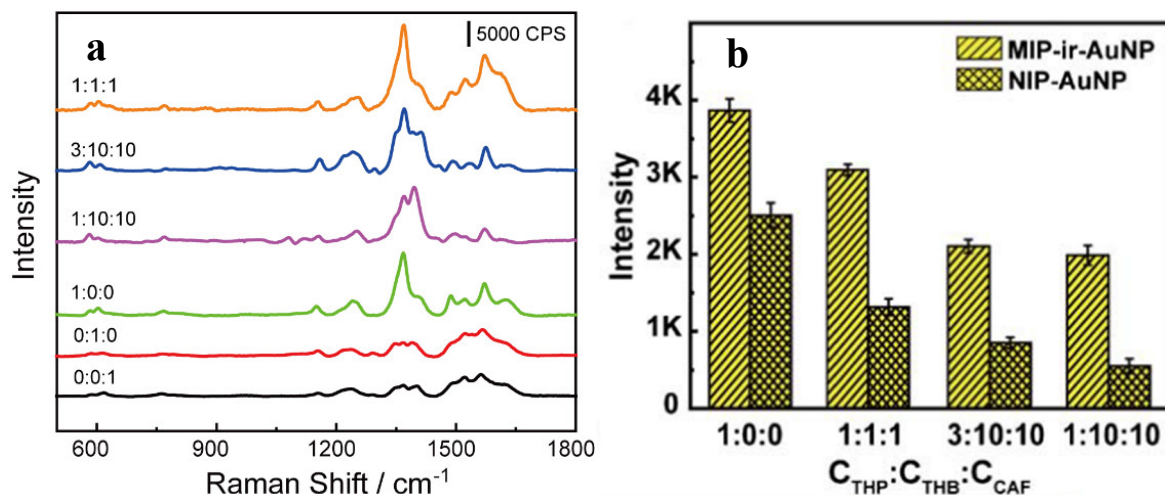


图9 (a) 在可可碱和咖啡因存在下,使用MIP/SPE检测茶碱得到的SERS光谱。其中,茶碱、可可碱和咖啡因三者的浓度分别为1:1:1、3:10:10、1:10:10、1:0:0、0:1:0和0:0:1;(b) 与1:0:0浓度时茶碱特征峰1487 cm<sup>-1</sup>处的SERS谱峰强度对比,统计了MIP/SPE和NIP/SPE在不同混合溶液中特征峰处的谱峰强度

通过使用MIP/SPE对市售茶饮料样品中茶碱进行识别和测定,进一步证实了方法的可行性。自超市购置了四种不同茶饮料样品,分别为可口可乐淳茶舍、元气满满乳茶、康师傅茉莉蜜茶、统一冰红茶,并向其中分别添加 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 茶碱作为加标实际样品。在图10中记录了在不加标和加标茶碱的茶饮料的SERS光谱。由于一般茶饮料中都富含大量的茶碱分子,因此在未加标的茶饮料样品中可以观察到THP的特征峰1487 cm<sup>-1</sup>。该结果还表明其他食品添加剂成分或天然有机物对SERS检测的影响很小。将茶碱添加到饮料样品中后,可以更明显地识别出1487 cm<sup>-1</sup>的特征峰,进一步证明了方法的可行性。

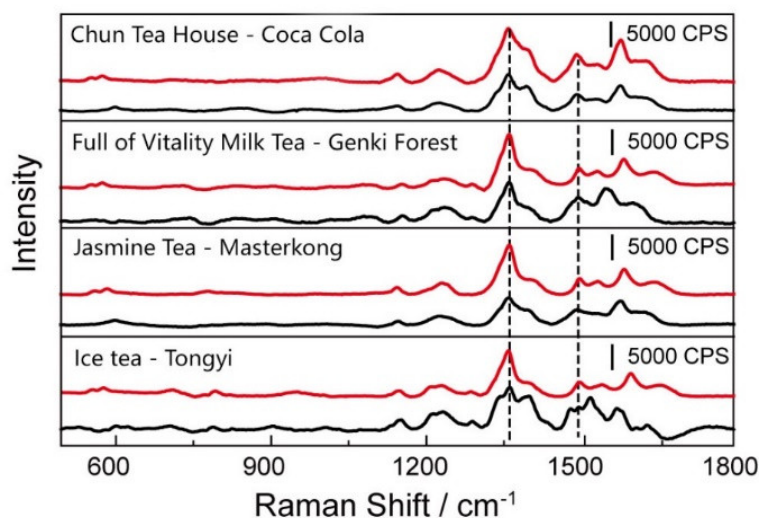


图10 使用MIP/SPE记录的4种不同茶饮料样品(黑色)和添加 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 茶碱后(红色)的SERS谱图

电子版为彩图

### 3.2 实验思考及成绩评定

该实验可给学生布置以下计算和思考题：

- (1) 电聚合扫描圈数对聚合物膜是否有影响；
- (2) 你认为还有哪些因素可能影响膜的聚合；
- (3) 根据拟合的线性方程，请计算选取的市售饮料中茶碱的含量。

实验课按3人一组分组实施，分线上预习和线下操作两阶段完成。学生的实验成绩评价和考核按照如下方式赋分：预习报告20分、实验操作40分，实验报告35分，实验安全和卫生5分，总计100分。

### 3.3 实验改进讨论

原有实验采用的是聚吡咯等导电聚合物膜的制备，以验证性为主，内容偏少，观察到的现象不多；而改进后的实验采用的邻苯二胺单体安全且不易挥发，实验内容安排充足，更加丰富，让学生对聚合物膜在传感领域的应用有更加深入的了解。具体表现在以下几个方面：

(1) 实验内容设计丰富，以电聚合邻苯二胺为主线，融合分子印迹技术和SERS检测技术，学生在同一个实验中可以掌握多种方法。

(2) 教师可根据实验室的具体情况进行一些条件的指定，也可对一个或多个班级的方案进行统筹；还可根据最新文献进行方案进一步优化。

(3) 使用便携的丝网印刷电极，省去打磨电极部分，避免与其他电化学实验步骤重复，也让学生体会到传统方法在不断改进中。

(4) 结合生活实际，从大家日常生活中常喝的饮料入手进行分析，涉及了同学们感兴趣的领域，学生可以自由选择分析物进行实验，激发好奇心。

(5) 综合了电化学工作站的使用、拉曼光谱仪、扫描电子显微镜的使用和操作，学习电解液的配制、循环伏安法的运用、SERS操作和Origin软件进行数据处理，再结合图谱解析、电聚合原理讲解等理论性知识的学习，使学生的综合能力得到极大锻炼。

(6) 实验时间分配更灵活，适宜6学时至8学时的课程：如果对聚合条件探索内容进行适度增加，可增加至8学时。其中，2学时为线上预习学时，4-6学时为线下实验部分。

## 4 结语

该实验将一个传统任务型实验改进设计为综合性实验，既是对学生能力的考量，也是对教师教学能力的挑战。实验分为线上和线下两部分，实验前留给学生学习文献和准备，明确实验思路及实验条件来感悟实验原理，体会实验步骤所涉及的前沿技术，更加清晰高效地进行实验检测。教师则要梳理好如何组织学生进行文献调研、方案拟定，对各组的实验方案进行统筹规划等，这也对教师的专业素养提出了更高的要求。并且，开放式设计也可推进线上线下混合式教学改革，也是实验教学发展的一个趋势。此外，可借助预习阶段的文献阅读和讨论部分，将导电高分子的发现与发展中的思政元素巧妙融入课程学习中。

实验改进后，可行性高、内容丰富、涉及面广、综合性强，涵盖了有机化学、电化学、高分子化学与物理以及仪器分析等诸多二级学科，更贴合现代化学学科发展；开放式设计与表征相结合的方案，强调文献调研和实验探索，可敦促学生将理论与实践更好地结合起来，有利于学生专业知识体系的建立以及创新思维和科研能力的培养，也更契合本科实验教学与时俱进的改革要求。

## 参 考 文 献

- [1] GB 5009.139-2014 食品安全国家标准饮料中咖啡因的测定. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [2] NY/T 3631-2020 茶叶中可可碱和茶碱含量的测定高效液相色谱法. 北京: 中国农业出版社, 2020.
- [3] 魏陈楠, 金惠玉, 陈彦凤, 赵岚. 中国卫生检验杂志, 2019, 29 (21), 2686.

- [4] 赵文元, 王亦军. 功能高分子材料化学. 北京: 化学工业出版社, 1996: 72–73.
- [5] 焦剑, 姚军燕. 功能高分子材料. 北京: 化学工业出版社, 2007: 86–121.
- [6] 黄鸿, 夏晓艳, 赵余庆. 沈阳药科大学学报, **2018**, *35* (8), 696.
- [7] 胡然, 陆峰, 卞筱泓, 许激扬. 分析测试学报, **2017**, *36* (7), 902.
- [8] 许汝力. 分子印迹电化学传感器用于有机污染物的测定[硕士学位论文]. 苏州: 苏州科技大学, 2022.
- [9] Wang, M. R.; Zhang, H. H.; Wang, C. Y., Hu, X. Y.; Wang, G. X. *Electrochim. Acta* **2013**, *91*, 144.
- [10] 冯敬敬, 胡文彦, 蒋卉, 刘真, 杨军. 中国食品卫生杂志, **2023**, *35* (1), 126.
- [11] Liu, P.; Liu, R. Y.; Guan, G. J.; Wang, S. H.; Zhang, Z. P. *Analyst* **2011**, *136*, 4152.