

## One Electrochemical Immunosensor for Melamine in Milk Based on Nano Magnetic Particles Modified Screen Printing Electrode \*

GAN Ning<sup>\*</sup>, WANG Feng, WANG Luyuan, LI Tianhua, YANG Xin

(The State Key Laboratory, Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Zhejiang Ningbo 315211, China)

**Abstract:** An electroimmunosensor for the determination of melamine (MA) in milk was proposed, which was prepared by co-immobilizing melamine antibody (anti MA), chloro-phenanthroline binuclear copper ( $\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2$  ( $\mu\text{-Cl}$ )<sub>2</sub>,  $\text{Cu}_2\text{L}$ ) and HRP marked  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  colloid nano-particles coating on one carbon screen printing electrode. The detection of MA is based on the principle of sandwich immunoassay. When the sensor was incubated in the solution containing MA, HRP labeled antibody MA II (HRP-anti MA II). Then the sandwich immunocomplexes gradually generated on the electrode surface. The current increase results from the enhanced catalytic current of  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduction with the help of HRP labeled immune-compound, which leads to a linear increase of the catalytic efficiency of  $\text{Cu}_2\text{L}$  by  $\text{H}_2\text{O}_2$  in two MA concentration ranges from 1 ~ 40 and 60 ~ 100 ng/mL with the detection limit of 0.25 ng/mL (3). The proposed method needs neither separation nor washing up step, which simplifies the immunoassay procedure by ELISA method, shortens the analytical time to 20 mins, and the sensitivity was  $1 \mu\text{A} \cdot \text{ng}^{-1} \text{mL}$ , which provides a new promising platform to diagnosing the melamine in milk.

**Key words:** chloro phenanthroline binuclear copper (II);  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  colloid microparticles; melamine; electroimmunoassay biosensor

EEACC:7230J

## 基于纳米磁珠修饰印刷电极的牛奶中 三聚氰胺检测安培免疫传感器 \*

干宁<sup>\*</sup>, 王峰, 王鲁雁, 李天华, 杨欣

(宁波大学材料科学与化工学院, 新型功能材料及其制备科学国家重点实验室基地, 浙江宁波 315211)

**摘要:** 共固定氯代邻菲罗啉双核铜配合物 ( $\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2$  ( $\mu\text{-Cl}$ )<sub>2</sub>, 简称  $\text{Cu}_2\text{L}$ ) 和包被三聚氰胺抗体 (anti MA) 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  胶 (简称纳米磁珠) 于丝网印刷电极 (SPCE) 表面, 构建了一种测定牛奶中三聚氰胺 (简称 MA) 含量的安培免疫传感器。当该传感器在含 MA 溶液中温育时, MA 和同时加入的 HRP 标 MA 二抗 (HRP-anti MA II), 与电极表面的 anti MA 形成三元免疫复合物。该复合物上的 HRP 能催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原, 并经过  $\text{Cu}_2\text{L}$  传导在电极表面形成电流, 电流强度  $I$  与 MA 浓度在 0.5 ~ 40 和 60 ~ 100 ng/mL 范围内呈线性关系, 检测限为 0.25 ng/mL。在 pH 6.2 的 PBS 底液中, 该传感器制作简单、可抛弃, 对 MA 检测时间小于 20 min, 灵敏度为  $1 \mu\text{A} \cdot \text{ng}^{-1} \text{mL}$ , 明显高于酶联免疫吸附 (ELISA) 法; 可实现牛奶中 MA 免分离现场分析。

**关键词:** 氯代邻菲罗啉双核铜 (II);  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  胶微粒; 三聚氰胺; 电化学免疫传感器

中图分类号: O657.1

文献标识码: A 文章编号: 1004-1699(2009)04-0456-05

三鹿“毒奶粉”事件引发了人们对奶制品安全的极大关注, 由于三聚氰胺 (Melamine, MA) 是一种化工原料, 不允许添加到奶及其制品中, 故此国家前对奶和奶制品没有规定 MA 的限量标准, 也很少进行检测。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助 (20805024); 浙江省自然科学基金资助 (Y4080023, Y4080017); 宁波市自然科学基金资助 (2008C50014, 2008A610072); 宁波市 4321 人才工程和宁波大学王宽诚基金资助项目

收稿日期: 2008-11-21 修改日期: 2009-01-22

2008 年 9 月 27 日农业部向全国征集快速检测三聚氰胺的检测方法,说明国家监督部门亟待需求有效的现场检测 MA 方法<sup>[1]</sup>。高效液相色谱(HPLC)法是检测食品中 MA 的通用方法,然而该法需经过样品提取,过柱纯化,浓缩后才能进行分析,过程繁琐且花费高<sup>[2-3]</sup>。相比 HPLC 方法,酶联免疫(ELISA)分析法则检测下限低也更省时,但这种方法在大范围应用中仍存在诸多问题<sup>[4]</sup>: 试剂盒需进口,价格昂贵,且不易购买。样品需积攒一定数量方能检测,无法满足普通家庭或者市场监管部门对食品中三聚氰胺进行现场检测需要。电化学免疫分析(EIC)结合了电化学的高灵敏度以及免疫分析的特异性好的优点,样品需求量少、自动化程度高、易于微型化,是构筑高效、灵敏的 MA 免疫传感器理想方法之一<sup>[5]</sup>。尤其当传感电极采用纳米修饰后,灵敏度显著提高<sup>[6]</sup>,这是因为:纳米材料显著增加了电极表面积,且能提高氧化还原物质与电极表面的导电性<sup>[6-8]</sup>。然而目前该类传感器常见电极材料为玻碳、金和铂等,价格昂贵且一旦损坏很难再生,限制了其大规模推广。丝网印刷碳电极(SPCEs)是通过在塑料等基底上成批量地印制导电碳浆,制备的“试纸条电极”,制作简易、可抛弃、易修饰,是降低电化学免疫传感器制作成本的重要选择<sup>[9]</sup>。本研究选用 SPCEs 作为工作电极,在其表面负载  $Fe_3O_4/Au$  胶微粒,进而吸附 MA 抗体,制备了可抛弃、灵敏的 MA 免疫传感器,并用于牛奶样品中添加三聚氰胺检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHF660B 电化学分析工作站(上海辰华)。三电极体系:修饰 MA 抗体的印刷电极为工作电极,铂电极(直径=0.2 mm)为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。PHF5400 型 X-射线光电子能谱仪(美国 PE 公司):采用 Mg K 放射源,测量范围 0 ~ 1 000eV,步长为 50 eV,用  $C_{1s}$  峰(284.6 eV)作内标,常温常压下观察电极表面形貌;X650 型扫描电子显微分析仪(日本 Hitachi 公司)。丝网印刷碳电极(SPCEs)由上海易达技术有限公司提供,电极构造和电解池如图 1。

$Fe_3O_4/Au$  胶悬浮液制备:称取 16 mg 粒径在 100 ~ 800 nm 的  $Fe_3O_4/Au$  胶粉末(美国 Fluka 公司)放置在 30 mL 烧杯中加水超声<sup>[7]</sup>。 $Cu_2(phen)_2Cl_2(\mu-Cl)_2$  参考文献[10]合成。AgraQuant Melamine Test Kit 系列三聚氰胺酶联免疫试

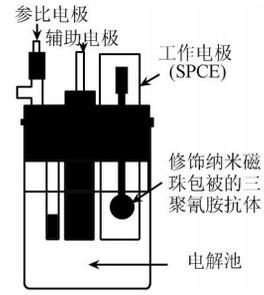


图 1 基于纳米磁珠包被 MA 抗体的丝网印刷电极的传感器检测装置

剂盒(Rome Labs 公司,USA):包含一系列浓度为 0 ~ 1 000 ng/mL 范围的 MA 标准溶液、2000 ng/mL 的 MA 单克隆一级抗体(anti MA)和 HRP 标记 MA 二级抗体(HRP-anti MA II)储备液。遮蔽试剂:5 %BSA(美国 Aldrich 公司)。0.1 mol/L pH = 6.2 磷酸盐缓冲溶液。实验用水均为石英亚沸二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

(1) MA 传感器制备 滴加 10  $\mu$ L  $Fe_3O_4/Au$  胶悬浮液和 10  $\mu$ L 0.1 mol/L 的  $Cu_2L$  于丝网印刷电极反应窗口上,置于烘箱中于 40  $^{\circ}C$  下烘干 15 min,获得  $Cu_2L$  / 纳米磁珠修饰 SPCE 电极。再在其上滴加 10  $\mu$ L 含有三聚氰胺一抗(anti MA, 2 000 unit/mL)的磷酸盐缓冲液(PBS, pH 7.0),静置 1 h,清洗未吸附抗体,并加 2 % BSA 遮蔽试剂进行封闭(4 ~ 8 h),防止电极表面的非特异性吸附。甩干封闭液,40  $^{\circ}C$  下烘干 15 min,即得 MA 传感电极。置于 pH 7.0 的 PBS 中于 4  $^{\circ}C$  下保存备用,该传感器的表面形态见图 2。

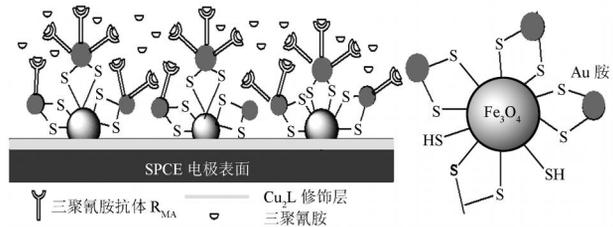


图 2 基于纳米修饰丝网印刷电极的 MA 传感电极表面示意图

### (2) 牛奶中 MA 的分析

本法在电解池中依次加入 10 mL 含有 2 ~ 100 ng/mL 三聚氰胺的牛奶样品、15 mL 0.1 mol/L KCl-0.1 mol/L pH 6.5 的 PBS 缓冲液和 0.5 mL 2 000 unit/mL anti MA II 抗体标液,将免疫传感器在该溶液中,于 37  $^{\circ}C$  温育 20 min。再测定该传感器在含有 0.1 mmol/L  $H_2O_2$  的上述 PBS 溶液中,采用 DPV 法在 -1.2 ~ 0.8 V 检测 MA 的安培响应  $I$ 。由  $I$  与 MA 浓度作图获得标准曲线,通过测定电流判断样品中 MA 含量。检测原理见图 3。

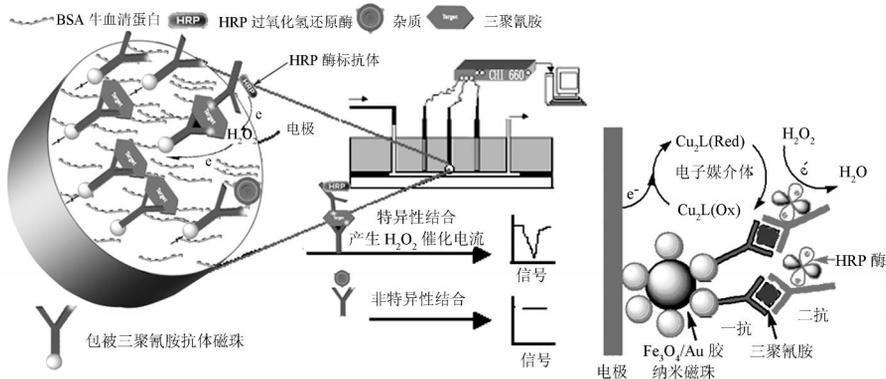


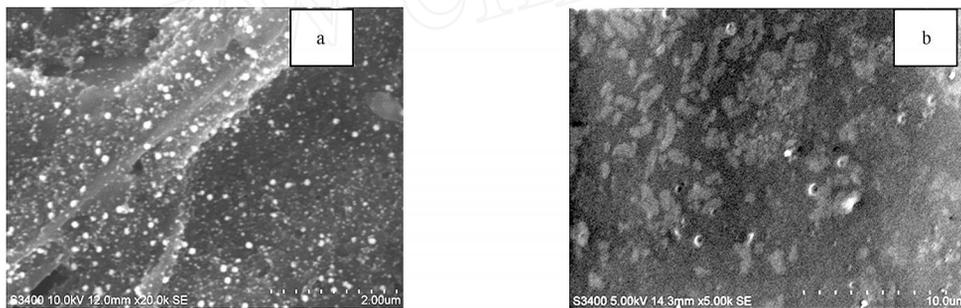
图3 MA免疫传感器检测原理

标准 ELISA 法<sup>[4]</sup> 首先将 MA 从样品中萃取出来,然后将 1 mL 2 000 unit/mL 的 HRP-MA 酶耦合物,样品萃取液和 2 μg/mL 标准品一起加入包备有三聚氰胺抗体的微孔中在 37 °C 下发生反应,经过 45 min 温育,样品中的三聚氰胺和三聚氰胺 HRP 酶耦合物与三聚氰胺抗体竞争性结合。这样没有结合的三聚氰胺和三聚氰胺 HRP 酶耦合物将被冲洗掉,显色酶底物加入微孔中,酶耦合物使液体现蓝色。反应结束用酶标仪测定 405 nm 读数,将未知样品的读数和标准品的读数比较就能得出样品中的三聚氰胺浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 修饰电极的表征

将 3.6 × 1.0 cm<sup>2</sup> 的石墨片(表面为镜面)按文献[8]所述化学处理方法处理干燥后,首先在石墨片表面滴涂一层 Cu<sub>2</sub>L。再在其表面分别修饰纳米磁珠包被 MA 抗体(anti MA),然后放于 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥器中干燥 8 h,用扫描电镜(SEM)和 XPS 进行表征。电极的扫描电镜图如图 4 所示。图 4(a)是电极表面修饰了纳米磁珠后的 SEM 图,电极表面出现了成片的白色亮点,这是磁珠上的金胶反射造成的。



(a) 纳米磁珠/Cu<sub>2</sub>L 修饰电极的扫描电镜图 (b) Cu<sub>2</sub>L/纳米磁珠/anti MA 共修饰电极的扫描电镜图

图4 电极扫描电镜图

该电极进一步包被 anti MA 后,SEM(图 4(b))显示电极表面出现许多鳞片状物质,并覆盖白色亮点;XPS 谱图证明修饰电极上出现了 N2p 和 Cu2p 峰,表明 MA 抗体已被修饰到电极表面。

### 2.2 MA 免疫传感器的伏安行为

该免疫传感电极在 pH 7.0 的 PBS 中的循环伏安曲线如图 5 所示。

一些双核铜配合物可被用做电化学传感器的电子媒介体<sup>[11]</sup>,本文合成的氯代双核铜配合物修饰在 SPCE 电极表面。从图中可以看出,工作电极上呈现一对氧化还原峰,由于 anti MA 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 金磁微粒均不具有电活性,所以氧化还原电流是 Cu<sub>2</sub>L 引起的。氧化峰 I<sub>pa</sub> 与还原峰 I<sub>pc</sub> 峰电流之比约为 1。在 10 ~ 200 mV/s 范围内,I<sub>pa</sub> 和 I<sub>pc</sub> 与扫速 均呈良好的线性关系(图 5 插图),这表明电活性物质 Cu<sub>2</sub>L

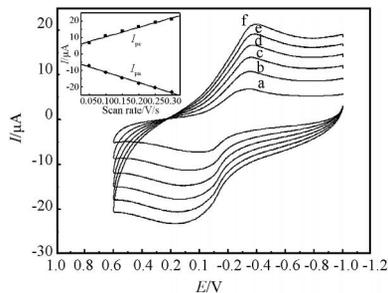


图5 MA 传感电极在 0.2 mol/L PBS(pH = 7.5) 中不同扫速下的循环伏安图. 插图: I<sub>p</sub>-v 关系

其氧化还原过程可逆并具有明显的表面反应特征。表面覆盖度 可由公式  $I_p = n^2 F^2 A / 4RT$  求得。在  $v = 10 \text{ mV/s}$  时得  $\Gamma = 3.7 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ,这一数值相当于电极表面覆盖的为亚单分子层。电极反应的电子数  $z$  可由表面控制电极反应方程  $E_p, 1/2$

$= 0.0906/z$ ,求得约为 2。同样方法测定了工作电极还原峰电位随着 pH 的影响,发现峰电位不随 pH 改变,故而  $Cu_2L$  在电极表面反应无质子参与。由此推测  $Cu_2L$  在电极表面的反应式为:  $Cu(II)_2L + 2e \rightarrow Co(I)_2L$ 。随着扫描速率的增加,  $Cu_2L$  峰的还原峰电位向负方向移动,氧化峰电位也向正方向移动,由氧化峰电位对扫描速率的对数 ( $\ln v$ ) 作图得一条直线,其斜率为  $32.4 \text{ mV/decade}$ 。求得电子转移系数为  $0.52$ ,  $K_s$  为  $0.93 \text{ s}^{-1}$ 。

2.3 MA 电极对  $H_2O_2$  还原催化及对 MA 检测

采用示差脉冲法测定了传感器在不同底液和不同 MA 浓度溶液温育后的还原电流响应。向检测体系加入  $1 \text{ mmol/L } H_2O_2$  后, MA 传感电极还原峰  $I_{pc}$  增加(图 6(a), 6(b)), 其增加量  $I_{pc}$  随  $H_2O_2$  量增加而线性提高,对  $H_2O_2$  响应电流达到稳态时所需时间少于  $10 \text{ s}$ 。

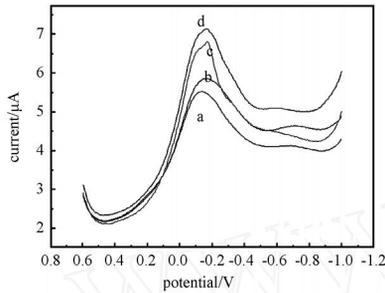


图 6 MA 传感电极在 (a) pH = 6.5 PBS, (b) a + 1 mM  $H_2O_2$ , (c) b + 50 ng/mL MA, (d) b + 100 ng/mL MA 中电流响应,在 200 ng/mL HRP 酶标 anti MA II 中温育 20 min。

这表明  $Cu_2L$  对  $H_2O_2$  的还原显示出较好的电催化响应(图 6(b))。传感器具有响应速度快和灵敏度高特点,归因于  $Fe_3O_4/Au$  胶颗粒良好的电子传递性和电极表面扩增效应,这种结构使  $H_2O_2$  能够快速地在电极表面发生还原<sup>[12]</sup>。将传感器在  $50 \text{ ng/mL}$  MA 和  $200 \text{ ng/mL}$  HRP-anti MA II 溶液中温育 20 min 后,取出放置在同样的  $1 \text{ mmol/L } H_2O_2$  PBS 底液中,电流强度进一步提高(图 6(c)),这表明夹心免疫结合物上的 HRP 对  $H_2O_2$  产生催化,而电极表面的  $Cu_2L$  能在固定化 HRP 辅基与  $H_2O_2$  之间有效地传输电子。进一步增加 MA 量,催化电流进一步增加(图 6(d)),传感器电流增加值  $I_{pc}$  随着 MA 浓度成正比,可作为 MA 定量依据。

2.4 传感器免疫分析条件的优化

免疫分析结果受温育温度、温育时间、测定溶液 pH 值和  $H_2O_2$  含量影响。实验表明当温育温度从 20 到 40 升高时,免疫传感器的安培响应也随之增加。并在 37 达到一稳定值,因此选择 37 为测定温育温度并用于以下实验。图 7(a) 显示了

传感器的  $I_{pc}$  随 pH 变化 ( $I_{pc}$  为  $1 \text{ mmol/L } H_2O_2$  溶液中,加入  $30 \text{ ng/mL}$  MA 温育后所测的还原峰电流差)。 $I_{pc}$  在 pH 6.5 时电流最大,这与 HRP 催化反应所需最适宜 pH 一致<sup>[8]</sup>。考察了温育时间与免疫传感器的安培响应提高值的关系。考察了温育时间影响,随着温育时间的增加,免疫传感器的安培响应随之增加并趋于一稳定值。考虑到要尽量减少分析时间,选择 20 min 为优化的温育时间(图 7(b))。研究了不同  $H_2O_2$  浓度在修饰电极上的安培响应情况。当  $H_2O_2$  浓度高于  $1.2 \text{ mmol/L}$  时,出现一个电流平台,故实验中  $H_2O_2$  的最佳浓度选择为  $1.0 \text{ mmol/L}$ 。

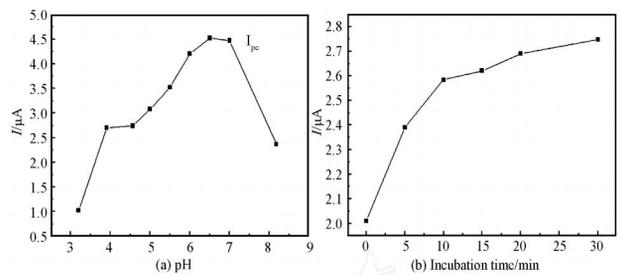


图 7 MA 传感电极测定  $30 \text{ ng/mL}$  MA 抗原的  $I_p$  随 (a) pH 和 (b) 温育时间变化图

2.5 传感器对 MA 测定性质

采用夹心免疫-示差脉冲法测定了传感器对不同浓度 MA 的 DPV 图(图 8(a)), 可见传感器的 DPV 响应随温育液中 MA 浓度增加而线性增加。获得的校正曲线见图 8(b)。

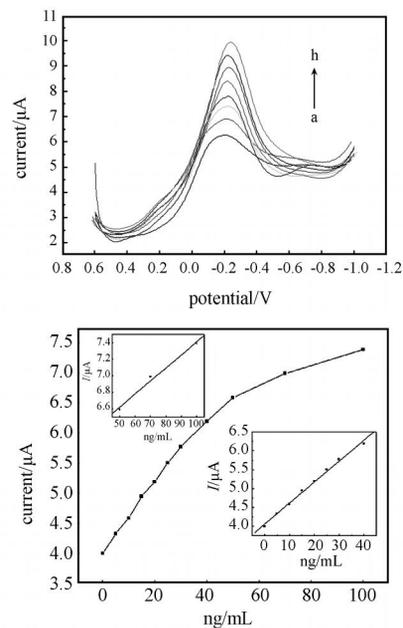


图 8 MA 传感电极 (a) 在含  $1 \text{ mmol/L } H_2O_2$  的 pH 6.2 PBS, 分别含有 10、50、90、130、170 ng/mL MA 样品后的检测值. (b) 不同浓度 MA (0.5 ~ 200 ng/mL) 的 DPV 曲线. 插图:  $I_p \sim C_{MA}$ 。

由此可知,MA浓度为0.5~40和60~100ng/mL范围内呈线性关系。两段线性方程分别为: $I_1$  (nA) = 0.08  $C_{MA}$  (ng/mL) + 0.13,  $R = 0.9994$ ;  $I_2$  (nA) = 0.05  $C$  (ng/mL) + 0.12,  $R = 0.9982$ 。检出限为0.25 ng/mL (3), 这比国家标准  $1 \times 10^{-6}$  (ppm) 要低, 也比传统的放射免疫分析法灵敏得多, 与常规化学发光免疫分析法和荧光免疫分析法的灵敏度相当。在分别在50、100、150 ng/mL MA 底液中加入50 ng/mL MA 标准品, 测定的回收率在90%~120%间, 所以, 本方法可以用于临床诊断中 MA 的测定。

## 2.6 传感器的适用性及再生方法

该传感器电极对50 ng/mL MA 平行进行5次测定, 相对标准偏差(RSD)为2.4%。表明该传感器具有较好的重现性。其在不使用时保存于4 pH 7.0 PBS中, 20 d后对相同浓度 MA 的响应无明显下降(<5%), 表明该传感器具有较好的重现性。对牛奶内一些常见离子和生物分子进行了干扰实验。以50 ng/mL MA 做为比对标准, 0.5 mmol/L 尿素、10 mmol/L 葡萄糖、0.5 mmol/L 抗坏血酸对于 MA 的信号几乎不造成任何影响。实验结果表明1000倍的  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $F^-$ 、 $Br^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $CO_3^{2-}$  和  $C_2O_4^{2-}$ ; 500倍的抗坏血酸、腺嘌呤、鸟嘌呤, 尿酸、AFP; 100倍的  $Ba^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$  和  $Cr^{3+}$  和  $Fe^{3+}$ ; 以及10倍的  $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $NH_4^+$  和  $La^{3+}$  不干扰。证明本免疫分析系统应用到真实样品检测的可行性。考察了电极的耐用性, 采用同一电极测定 MA 浓度为200 ng/mL 的样品测定35次后电流下降值小于5%; 50次后电流下降值大于20%, 但随后将电极在空白 PBS 底液中浸泡12 h, 其电流大小又可恢复到未使用前状态。

## 2.7 样品测定

应用该法测定了牛奶中 MA 含量(购买自超市), 测试前除用0.1 mol/L pH 6.2 PBS 稀释1~20倍外, 未经其它处理。在实验中没有检测到 MA 的信号, 这是因为目前市面上牛奶 MA 含量极低; 向该牛奶中加入一系列浓度的标准 MA 抗原溶液后, 得到的DPV峰电流与加入的标样浓度呈良好线性关系。在空白牛奶中加入一定量 MA 标准品, 使其 MA 浓度分别为10和20 ng/mL, 采用本法测得 MA 的浓度平均值(3次)分别为10.5和19.5 ng/mL; 利用放射免疫分析测定结果分别为9.8和20.5 ng/mL, 两种方法获得结果基本一致。

## 3 结论

本文研制的基于纳米修饰丝三聚氰胺电化学免

疫传感器, 并进行牛奶中 MA 实际测定, 其对 MA 具有良好识别能力, 检测迅速, 结果重复性较好, 可直接测定牛奶中的 MA 含量, 几乎没有干扰。其最大的优点是成本低廉、制备简单并可批量生产, 可抛弃。 $Fe_3O_4$ /Au 磁微粒良好的生物相容性提高了电极表面抗体的活性保持寿命, 有望据此研制成一类性能优良的 MA 传感器, 为食品中三聚氰胺的现场高通量检测提供新途径。

## 参考文献:

- [1] State Council Melamine Working Committee Office (国务院防治牛奶中三聚氰胺工作委员会办公室), China Melamine Prevention and Control Report of the Joint Assessment (2008) (中国牛奶中三聚氰胺防治联合评估报告(2008年)) [R], 2008.
- [2] GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺国家标准[S], 2008. 10. 10.
- [3] 杨云霞, 刘彤, 周桂英, 等. 小麦谷元粉中三聚氰胺的高效液相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(3): 322-327.
- [4] Canadian Food Inspection Agency. 2007. Latest Information (as of June 19, 2007): Melamine and Cyanuric Acid Contamination in Animal Feed [EB/OL]. Available at: <http://www.inspection.gc.ca/english/fssa/concen/specif/vegproe.shtml>.
- [5] Zheng G, Patolsky F, Cui Y, Wang W U, Lieber C M. Multiplexed Electrical Detection of Cancer Markers with Nanowire Sensor Arrays [J]. Nature Biotech. 2005, 23(10): 1294-1301.
- [6] Meyerhoff ME, Duan C, Meusel M. Novel Non-Separation Sandwich-Type. Electrochemical Enzyme Immunoassay System for Detecting Marker Protein in Undiluted Blood [J]. Clin Chem. 2005, 51: 2378-2384.
- [7] Liu G, Wang J, Kim J, et al., Electrochemical Coding for Multiplexed Immunoassays of Proteins [J]. Anal Chem. 2004, 76(23): 7126-30.
- [8] Gan Ning, Wang Lur Yan, Xu Wei-Min, Li Tian-Hua Electrochemical Immuno-Biosensor for the Rapid Determination of Nuclear Matrix Protein 22 (NMP22) antigen in Urine Samples by Co(III) Phthalocyanine/ $Fe_3O_4$ /Au Colloid Immobilized Electrode [J]. Chin J of Anal Chem, 2007, 35(11): 1553-1558.
- [9] Tsai W C, Lin I C. Development of a Piezoelectric Immunosensor for the Detection of Alpha-Fetoprotein [J]. Sensors and Actuators B, 2005, 106: 455-460.
- [10] 兰翠玲, 隆金桥, 沈文闻, 氯离子桥联的双核铜(II)配合物 [ $Cu_2(Phen)_2Cl_2(\mu-Cl)_2$ ] 的合成与晶体结构 [J]. 合成化学, 2007, 15(2): 188-191.
- [11] 徐桂云, 焦奎, 李延团, 等. 丁二酮肟双核铜配合物与 DNA 相互作用的电化学研究 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(1): 587-589.
- [12] 干宁, 王峰, 李天华等. 纳米 Pt/聚吡咯/HRP 酶共固定微电极传感器对血清中  $H_2O_2$  的快速检测 [J]. 传感技术学报, 2008, 21(9): 12-15.



干宁(1974-), 男, 浙江平湖, 副教授, 博士. 研究方向为纳米组装生物传感芯片, [ganning@nbu.edu.cn](mailto:ganning@nbu.edu.cn)