

doi:10.11751/ISSN.1002-1280.2022.02.13

磁性纳米材料在兽药残留检测应用中的研究进展

陆彦蓉, 杨娅林, 殷晓阳, 李华明, 彭大鹏*

(华中农业大学, 国家兽药残留基准实验室, 湖北 武汉 430070)

[收稿日期] 2021-07-02 [文献标识码] A [文章编号] 1002-1280 (2022) 02-0088-06 [中图分类号] S859.79

[摘要] 磁性纳米材料是一种具有稳定磁学性能、极小生物背景干扰以及丰富化学性能的新型功能复合型材料, 与免疫技术、分子印迹技术及传感器技术等结合, 开始应用于兽药残留检测中的样品前处理与检测过程, 以此提高检测的灵敏度。本文主要对其中的磁固相萃取、磁性分子印迹技术、磁免疫层析技术以及磁生物传感器技术进行介绍, 综述了其在兽药残留分析中的研究进展。

[关键词] 磁性纳米材料; 兽药残留检测; 研究进展

Research Progress of Magnetic Nanomaterials in Veterinary Drug Residue Detection

LU Yan-rong, YAG Ya-lin, YIN Xiao-yang, LI Hua-ming, PENG Da-peng*

(Huazhong Agricultural University, national veterinary drug residue standard laboratory, Wuhan 430070, China)

Corresponding author: PENG Da-peng, E-mail: pengdapeng@mail.hzau.edu.cn

Abstract: Magnetic nanomaterials are a new type of functional composite materials with stable magnetic properties, minimal biological background interference and rich chemical properties. Combined with immune technology, molecular imprinting technology and sensor technology, magnetic nanomaterials have been applied to the sample pretreatment and detection process in the detection of veterinary drug residues, so as to improve the sensitivity of detection. In this paper, magnetic solid phase extraction, magnetic molecular imprinting, magnetic immunochromatography and magnetic biosensor were introduced, and their research progress in the analysis of veterinary drug residues was reviewed.

Key words: magnetic nanomaterials; detection of veterinary drug residues; research progress

近年,随着科技水平的提升,纳米粒子凭借其小尺寸、高比表面积和高反应活性等性质成为了兽药残留检测领域的研究热点,磁性纳米粒子

(Magnetic nanoparticles, MNPs)便是其中非常重要的一种,具有超顺磁性和磁导向性的同时又具有超高的生物相容性。MNPs 与免疫技术、分子

基金项目: 湖北省重点研发计划项目(项目编号:2020BBB079);养殖产品中多环芳烃类污染物快速检测技术研究

作者简介: 陆彦蓉,硕士研究生,从事兽药及食品安全方向研究。

通讯作者: 彭大鹏。E-mail: pengdapeng@mail.hzau.edu.cn

印迹技术及传感器技术等结合,或用作固定生物分子的载体,或用作信号转导和增强的电话性、光学标记,在生物医学、食品安全以及农兽药残留检测等研究领域展现了巨大的潜力和商业前景。

1 磁性纳米材料的概述

磁性纳米材料主要包括粒径小于 100 nm 的金属(铁、镍、钴)及其氧化物和合金等,铁矿物或磁性铁氧化物较镍、钴毒性低,为了保护人们的健康以及生态环境,目前更常用铁矿物或磁性铁氧化物制备 MNPs。其中,Fe₃O₄ 磁性纳米粒子磁学和化学性能突出,是各研究领域首选的磁性材料之一,目前其合成方法主要有共沉淀法、溶剂热法、热分解法以及微乳液法等,但是这些合成方法都存在各自的缺点。化学共沉淀法易使金属离子不均匀沉淀,原料团聚,制备分布间距较小的 MNPs 反应条件极严格。溶剂热法存在耗时长,条件相对苛刻且产量有限等缺点^[1],热分解法制备的 MNPs 亲水性弱,生物相容性较差,试剂消耗种类多,成本较高^[2]。微乳液法产量低、有机试剂用量大,不适用于批量生产,剩余的表面活性剂可能会对 MNPs 的性质产生影响^[3]。

此外,MNPs 因比表面积较大,表面能高以及磁偶极的相互作用等特点而易发生团聚、氧化,导致其原有的性质和性能发生改变。现有研究表明,在 MNPs 表面修饰上合适的功能基团,对其性能进行优化,一定程度上可解决 MNPs 易氧化团聚等问题。

表 1 功能化磁性纳米粒子的应用

Tab 1 Application of functionalized magnetic nanoparticles

功能化 MNPs	应用	性能	参考文献
SCS@ PEI@ MNPs	去除亚甲基蓝	耗时短;循环使用	[4]
MMIP - CD	玉米烯酮吸附剂	吸附量提高;选择性良好	[5]
Fe ₃ O ₄ - 聚乙 烯醇@ SH	两亲性磁性靶向 药物载体	生物相容性、药物 释放特性良好	[6]
CMC/SA/GO @ Fe ₃ O ₄	吸附废水中 的重金属离子	稳定; 选择性吸附	[7]
GO - SiO ₂ @ MNPs	RNA 提取分离	简便	[8]

如表 1 所示,科研人员可以直接或者利用化学反应将壳聚糖、淀粉、聚乙烯醇等高分子聚合物包裹在 MNPs 的表面,使其保持良好的生物相容性;或是利用活性炭、碳纳米管、石墨烯等碳材料自身的性质改善纳米颗粒的团聚现象,防止 MNPs 氧化腐蚀并提高其吸附性能;此外,还可通过溶胶 - 凝胶反应将二氧化硅等无机氧化物包覆在 MNPs 表面,增强其耐酸性和分散性,充分发挥磁性纳米材料的优点。

2 磁性纳米材料在样品前处理的应用

2.1 磁固相萃取 磁固相萃取 (magnetic solid phase extraction, MSPE) 是一种利用磁性材料或可磁化的材料作为吸附剂进行样本前处理的一种新型方法(表 2)。磁性吸附剂直接加入到含待测物的样品溶液中将其吸附至表面,在外部磁场作用下,使吸附有待测物的磁性吸附剂与其他组分分离后再利用洗脱液洗脱下待测物,最后借助外部磁场分离吸附剂与洗脱组分。在复杂基质的分离和净化中,磁性材料是最理想的吸附材料之一。

表 2 磁固相萃取在兽药残留检测中的应用

Tab 2 Application of MSPE in detection of veterinary drug residues

目标检测物	处理样本	检测方法	检测限	参考文献
氟喹诺酮类	牛乳、鸡肉、鸡蛋	HPLC	0.05 ~ 0.3 μg/kg	[9]
四环素	牛奶	HPLC	1.03 ~ 1.31 μg/L	[10]
克伦特罗	猪肉	胶体金试纸条	0.10 μg/kg	[11]
土霉素	肉	HPLC	3.3 μg/kg	[12]
地西洋	水产品	胶体金试纸条	0.5 μg/kg	[13]

如表 2 所示,相对于与传统的样品前处理方法,MSPE 可以简单高效地实现复杂基质中痕量兽药残留的萃取,与高效液相检测仪、胶体金试纸条等结合使用可对兽药残留实现高灵敏度的检测。Xin He 等^[9]将磁性石墨烯作为提取牛乳、鸡肉以及鸡蛋中氟喹诺酮类药物的新型吸附剂,然后再结合高效液相色谱法检测其残留量,检测限为 0.05 ~ 0.3 μg/kg,加标样品的回收率为 82.4 ~ 108.5%。这种提取方法显示出对 7 种氟喹诺酮类药物的吸收能力(>6800 纳克)和高富集因子(68 ~ 79 倍)。此外,这种吸收剂可以重复使用至少 40 次。结果表明,该方法具有高吸收容量、高回收率、高富集效果、高灵敏度、满意的纯化效果和良好的重复使用性。Kesheng Wu 等^[11]采用微乳液法合成了新型磺化聚苯乙烯磁性纳米球,并用于预浓缩猪肉中的克伦特罗,与胶体金免疫层析测定法相结合检测猪肉中的克伦特罗残留,并通过液相色谱-串联质谱证实了其结果。此外,相较于克伦特罗传统的样品前处理方法,提取时间缩短了 3 倍。Jianme Wang 等^[14]利用选择性加速溶剂萃取法对畜禽粪便样品进行初步纯化后利用 MSPE 提高纯化效果,在最佳条件下对样品中的 33 种抗生素进行 UPLC-MS/MS 分析,加标回收率为 60.3% ~ 110.0%,检出限为 0.2 ~ 3.5 μg/kg。此外,研究中还利用在 30 个养殖场所采集的畜禽粪便对新建立的方法进行测试,并证实了其在实际样品中的检测兽药残留的可行性。

虽然目前已有商品化磁性吸附剂,但成本较高,另外 MSPE 发展时间较短,技术不够成熟,萃取效果易受萃取、洗脱试剂的种类,反应时间以及样品溶液的体积、pH 值等诸多因素的影响,萃取性能也会随时间下降。

2.2 磁性分子印迹技术 磁性分子印迹技术将磁分离与分子印迹结合,首先使模板分子(目标分子)、功能单体与交联剂共同反应,将功能基团固定在聚合物的刚性结构里,模板分子经洗脱后形成具有可特异性识别目标分子的固定孔穴结构的分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers,

MIPs),最后将其偶联在磁性材料周围,便可制备出磁性分子印迹聚合物(magnetic molecularly imprinted polymers, MMIPs)。

表 3 磁性分子印迹聚合物在兽药残留检测中的应用

Tab 3 Application of MMIPs in detection of veterinary drug residues				
目标检测物	处理样本	检测方法	检测限	参考文献
己烯雌酚	牛奶	HPLC	2 μg/L	[15]
头孢菌素类	牛奶	HPLC	2.5 ~ 5 μg/kg	[16]
四环素	鸡蛋	HPLC	2.21 ~ 2.67 μg/L	[10]
氯霉素	鸡饲料	HPLC	0.12 μg/kg	[17]
大环内酯类	奶粉	HPLC-UV	0.58 ~ 1.36 μg/kg	[18]

如表 3 所示,基于 MIPs 的磁性识别程序为从非常复杂的基质和生物样品中提取兽药残留物质带来了高灵敏度和高选择性,MMIPs 既保留了 MIPs 与目标分子特异性高效偶联的优点,同时又改善了 MIPs 较难与样品基质分离的问题,简化了离心、过滤等操作。Yuxia Huang 等^[15]分别采用本体聚合法和溶胶-凝胶法制备了两种 MMIPs 对牛奶中己烯雌酚进行提取,并结合高效液相色谱法对其进行检测,两种方法的检出限均为 2.0 μg/L,回收率分别为 88.3% ~ 97.6% 和 90.5% ~ 103.5%,MMIPs 的吸附容量是磁性分子非印迹聚合物的 1.78 倍,具有较高的精密度和灵敏度,且前处理简单。Kunsa-Ngiem 等^[17]基于微波加热诱导聚合和乙烯基功能化 Fe₃O₄ 合成了新的 MMIP,为提取鸡饲料中氯霉素提供了一种新的方法,与液相色谱-串联质谱法相结合检测限可达 0.12 μg/kg,与以往的研究相比,检测限更低,样品处理更简单,此外,MMIP 可至少重复使用 5 次。因此,MMIP 是一种很有前途的复杂动物源性食品检测方法。

但是目前磁性分子印迹技术也存在一些问题,MMIPs 的制备方法具有局限性,实际应用中缺少合适的功能单体、交联剂;合成分子印迹物时未能将模板洗脱干净,在检测低浓度甚至痕量待测物时存在模板泄露,引入较大误差;相对于其他磁固相萃取吸附剂重复使用次数较少。

3 磁性纳米材料在兽药残留检测中的研究进展

3.1 磁免疫层析试纸条 磁免疫层析技术是利用表面修饰有抗体的功能化 MNPs 作为标记物,与含有相应抗原的待测物特异性结合,通过肉眼观察标记物颜色,或在外加磁场条件下测定被富集的 MNPs 磁信号对待测物进行残留检测的免疫分析方法。

表 4 磁免疫层析在兽药残留检测中的应用

Tab 4 Application of magnetic ICA in detection of veterinary drug residues			
检测物	检测样本	检测限	参考文献
克伦特罗	猪肉	0.25 μg/L	[19]
莱克多巴胺	尿液	10 μg/L	[20]
呋喃唑酮	鱼肉	8 μg/L	[21]
呋喃唑酮	牛奶	0.5 μg/L	[22]
氯霉素	-	<4 μg/L	[23]

闫灵芝^[21]呋喃唑酮代谢物的衍生物为目标分析物,以胶体金和磁性材料为标记材料建立了两种免疫层析试纸条,目测观察的检测限分别为 1 μg/L 和 0.5 μg/L,实验结果表明,抗体通过化学键与磁珠偶联,较胶体金、乳胶颗粒等的物理吸附更稳定,形成的免疫磁珠响应性无明显变化,分散性良好,标记过程中可使用磁分离,较离心更加简便。此外,磁免疫层析试纸条的特异性良好,与其他类抗生素不存在交叉反应,而且 MNPs 的使用提高了检测的灵敏度。黄薇^[23]对 8 种不同来源的 MNPs 进行了性能对比,筛选出两种可用于免疫层析试纸条的磁珠,并考察了不同盐浓度以及 pH 对二者性能的影响,最后成功建立了检测氯霉素的磁免疫层析试纸条,检测限可达 4 μg/L 以下。相对于传统胶体金试纸条的光学信号,磁信号可贯穿 NC 膜,不会受外界光反射、折射等干扰,生物样品也几乎不表现磁性,生物背景干扰小,因而磁免疫层析试纸条有更高的灵敏度,但是我国对于其的研究仍处于初步阶段,如表 4 所示,有关兽药残留检测的研究屈指可数,市场上也未有商品化的磁免疫层析试纸条。

目前阻碍磁免疫层析试纸条发展的原因可能是磁珠合成方法不如胶体金简单、成熟,可用于免疫层析试纸条的商品化磁珠较少,价格昂贵;其次,磁珠偶联抗体的方法较胶体金标记抗体更为复杂严格;另外,磁信号检测仪较昂贵、便携式的小型检测仪还未普及,不适用于一般的养殖户。

3.2 磁生物传感器 生物传感器是指以酶、抗体、细胞等为代表的生物活性单元作为敏感原件去识别待测目标物,将生物学信号转换成人们可以理解的光学、电化学、磁学等信号的分析工具或系统。

目前,磁性材料正朝着多功能材料的方向发展,可基于其超顺磁性、大比表面积、酶活性以及磁/光/电特性等单独或者同时参与生物传感器的样品富集和分离、信号读出以及检测信号放大等过程,在生物传感器领域有着巨大的应用潜力。

表 5 磁生物传感器在兽药残留检测中的应用

Tab 5 Application of magnetic biosensor in detection of veterinary drug residues				
检测物	检测样本	应用	检测限	参考文献
莱克多巴胺	猪尿	磁分离、磁信号读出	20 ng/L	[24]
莱克多巴胺	猪尿	磁分离、磁信号读出	8.1 ng/L	[25]
磺胺类	蜂蜜	信号增强	0.4 ng/L	[26]
四环素	蜂蜜	信号增强	1.2 ng/L	[27]

磁性材料在生物传感器中的应用过去大多仅作为分离探针富集待测物,检测结果时再更换成电化学或者荧光等其他信号分子,这样的转换会增加检测步骤的复杂性,而近年磁生物传感器逐渐将磁分离和磁信号的分析结合为一体,如表 5 所示,磁弛豫开关生物传感器(MRS)便是其中最经典的例子之一。Yongzhen Dong 等^[24]以负载 Gd3⁺的磁性纳米粒子作为探针,通过整合磁分离和磁弛豫开关开发了一种多价磁性生物传感器。作为一种过渡金属离子,Gd3⁺在 d 轨道上有多个不成对的电子,可以感应出一个强的波动磁场,因此可以减少横向弛豫时间(T2)产生一个强磁信号,能够在 0.1 ~ 100 ng/mL 的线性范围内检测莱克多巴胺,检测限

为 20 pg/mL,与常规酶联免疫吸附试验相比,灵敏度提高了 25 倍。Zhilong Wang 等^[25]报道了一种依赖于锰(Ⅶ)/锰(Ⅱ)相互转换和横向弛豫速率(R₂)的低场核磁共振相应变化的磁性免疫传感器,能够以高灵敏度检测 PBS 和猪尿样品中的莱克多巴胺,检测限可达 8.1 pg/mL。与使用其他顺磁离子如铁(Ⅲ)/铁(Ⅱ)或铜(Ⅱ)/铜(Ⅰ)的磁传感器相比,锰(Ⅶ)没有磁信号,而锰(Ⅱ)具有强磁信号,基于锰(Ⅶ)/锰(Ⅱ)相互转化的方法的不仅可以开发具有高信号背景比的无背景磁性免疫传感器,灵敏度也更高。这种锰介导的磁性免疫传感器不仅保持了良好的稳定性,而且大大提高了传统顺磁离子介导的磁性传感器的灵敏度,为灵敏、稳定和方便的生物分析提供了一个有前途的平台。

但是,待测物结合前后的粒径、表面结合位点的数量、MNP 或待测物的浓度等对 MRS 的检测结果都有较大的影响,在检测兽药残留小分子时,兽药小分子通常只有 1 个可以和抗体特异性结合的位点,磁信号变化微弱,导致传统 MRS 灵敏度无法对小分子目标物实现痕量检测。此外,这种电磁传感技术目前也无法进行高通量分析。

4 展 望

近年,随着人们对纳米材料兴趣的加深,磁性纳米材料与兽药残留检测技术的结合应用也逐渐广泛,但是目前主要应用于样品前处理,与免疫层析、传感技术等结合作为信号探针使用的研究尚在初步阶段,而且 MNP 易团聚、氧化,性质不够稳定,商品化磁珠较少且价格昂贵,另外磁信号检测仪的来源主要依赖进口。针对以上问题,未来的研究内容和方向可参考以下几点:继续改进 MNP 的合成和修饰方法,寻找平价原料或简化合成步骤,制备更加稳定的功能化 MNP 的同时降低成本;将 MNP 与检测技术更好的结合,一步实现样品处理和目标物分析;注重与其他交叉学科的融合,推动检测仪器的智能化和便携化,共同促进兽药残留检测技术的发展。

参考文献:

- [1] Majidi S, Sehrig F Z, Farkhani S M, *et al.* Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles[J]. *Artificial Cells Nanomedicine and Biotechnology*, 2016, 44(2): 722–734.
- [2] Liang Y J, Zhang Y, Guo Z, *et al.* Ultrafast Preparation of Monodisperse Fe₃O₄ Nanoparticles by Microwave – Assisted Thermal Decomposition[J]. *Chemistry*, 2016, 22(33): 11807–11815.
- [3] F – Hasany S, Ahmed I, Rajan J, *et al.* Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles[J]. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 2(6):11
- [4] Zhao W, X Huang, Y Wang, *et al.* A recyclable and regenerable magnetic chitosan absorbent for dye uptake [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150:201–208.
- [5] Fu H, Liu J, Xu W, *et al.* A new type of magnetic molecular imprinted material combined with β – cyclodextrin for the selective adsorption of zearalenone[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(48): 10966–10976.
- [6] Wang Y, Z Shi, Y Sun, *et al.* Preparation of amphiphilic magnetic polyvinyl alcohol targeted drug carrier and drug delivery research[J]. *Designed monomers and polymers*, 2020, 23(1): 197–206.
- [7] Wu Z, Deng W, Zhou W, *et al.* Novel magnetic polysaccharide/graphene oxide @ Fe(3)O(4) gel beads for adsorbing heavy metal ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 216:119–128.
- [8] Pham X H, Baek A, Kim T H, *et al.* Graphene Oxide Conjugated Magnetic Beads for RNA Extraction[J]. *Chemistry – An Asian Journal*, 2017, 12(15): 1883–1888.
- [9] He X, Wang G N, Yang K, *et al.* Magnetic graphene dispersive solid phase extraction combining high performance liquid chromatography for determination of fluoroquinolones in foods[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221:1226–1231.
- [10] Zhou Y, Liu H, Li J, *et al.* Restricted access magnetic imprinted microspheres for directly selective extraction of tetracycline veterinary drugs from complex samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1613:460684
- [11] Wu K, Guo L, Xu W, *et al.* Sulfonated polystyrene magnetic nanobeads coupled with immunochromatographic strip for clenbuterol determination in pork muscle[J]. *Talanta*, 2014, 129: 431–437.
- [12] Castillo – García M – L, Aguilar – Caballos M P, Gómez – Hens A. A europium – and terbium – coated magnetic nanocomposite as sorbent in dispersive solid phase extraction coupled with ultra – high performance liquid chromatography for antibiotic determination in meat samples[J]. *Journal of Chromatography A*,

- 2015, 1425:73–80.
- [13] 桑丽雅,陈笑笑,王 扬,等. 基于免疫磁珠的胶体金免疫层析法快速检测水产品中地西泮残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(20): 255–260.
- Sang L Y, Chen XX, Wang Y, et al. Rapid Determination of Diazepam Residue in Aquatic Products by Immunomagnetic Beads – Colloidal Gold Immunochromatography Assay. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41 (20): 255–260.
- [14] Wang J, Xu J, Ji X, et al. Determination of veterinary drug/pesticide residues in livestock and poultry excrement using selective accelerated solvent extraction and magnetic material purification combined with ultra – high – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1617:460808.
- [15] Huang Y, Zhao T, He J. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers for the rapid detection of diethylstilbestrol in milk amples[J]. Journal of the science of food and agriculture, 2019, 99(9): 4452–4459.
- [16] Nurrokhimah M, Nurerk P, Kanatharana P, et al. A nanosorbent consisting of a magnetic molecularly imprinted polymer and graphene oxide for multi – residue analysis of cephalosporins [J]. Mikrochimica acta, 2019, 186(12): 822.
- [17] Kunsu – Ngien S, Sutthivaiyakit P, Lowmunkhong P, et al. Magnetic molecularly imprinted polymer prepared by microwave heating for confirmatory determination of chloramphenicol in chicken feed using high – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2018, 53(11): 738–745.
- [18] Xia Z, Yang B, Zhang F, et al. Preparation and application of tilmicosin – templated magnetic surface molecularly imprinted polymer[J]. Se Pu, 2019, 37(9): 932–938.
- [19] 顾娟红,陈 军,叶剑娜,等. 纳米金磁免疫层析在瘦肉精残留检测中的应用研究[J]. 能源环境保护, 2018, 32(06): 58–62.
- Gu J H, Chen J, Ye J N, et al. Application of the Residue detection of clenbuterol by immunochromatography method with gold magnetic nanoparticles. [J] Energy Environmental Protection, 2018, 32 (06): 58–62.
- [20] 王松柏,张 彦,卫艳丽,等. 荧光免疫及磁免疫层析法检测莱克多巴胺的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(11): 3100–3104.
- Wang S B, Zhang Y, Wei Y L, et al. Fluorimmunoassay and magnetic Lateral Flow immunoassay for Detection of Ractopamine [J] Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35 (11): 3100–3104.
- [21] 余 超. 免疫层析快速检测呋喃唑酮代谢物的方法研究[D]. 上海师范大学, 2016.
- Yu C. Research of immunochromatographic assay for rapid detection of furazolidone metabolites [D] Shanghai Normal University, 2016.
- [22] 闫灵芝. 牛奶中呋喃唑酮的免疫层析快速检测方法研究 [D]. 西北农林科技大学, 2018.
- Yan L Z. Study of Immunochromatography Strip for Rapid Detection Frazolidone in Milk. [D] Northwest A&F University, 2018.
- [23] 黄 薇. 磁性免疫层析技术在氯霉素残留快速检测中的应用研究[D]. 华中科技大学, 2012.
- Huang W. Development of Magnetic Lateral Flow Immunoassays for Rapid Detection of Chloramphenicol Residues [D] Huazhong University of science and technology, 2012.
- [24] Xianyu Y, Dong Y, Zhang Z, et al. Gd(3+) – nanoparticle – enhanced multivalent biosensing that combines magnetic relaxation switching and magnetic separation[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2020, 155:112106.
- [25] Wang Z, Xianyu Y, Zhang Z, et al. Background Signal – Free Magnetic Bioassay for Food – Borne Pathogen and Residue of Veterinary Drug via Mn(VII)/Mn(II) Interconversion [J]. ACS Sens, 2019, 4(10): 2771–2777.
- [26] NEAE Hassani, Baraket A, Neto ETT, et al. Novel strategy for sulfapyridine detection using a fully integrated electrochemical Bio – MEMS: Application to honey analysis[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 93:282–288.
- [27] Alami – El – Hassani – N El, Baraket A, Boudjaoui S, et al. Development and application of a novel electrochemical immunosensor for tetracycline screening in honey using a fully integrated electrochemical Bio – MEMS[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 130:330–337.