

超分子主体化合物环糊精应用于环境污染物分离分析的研究进展

杨郁, 郭良宏*

中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085

* 联系人, E-mail: lhguo@rcees.ac.cn

2008-10-31 收稿, 2009-01-01 接受

国家自然科学基金资助项目(批准号: 20621703, 20825519)

摘要 超分子化学是化学的一个崭新的分支学科, 它是研究分子间相互作用缔结而形成复杂有序且具有特定功能的分子聚集体的科学。超分子作用是一种具有分子识别能力的分子间相互作用, 以分子识别为基础, 设计、合成、组装具有新颖性能的超分子功能材料, 将为分析科学提供理论指导和新的应用体系, 为生命科学、材料科学、环境科学等共同发展做出巨大贡献。本文对超分子主体化合物环糊精作为分子识别功能材料, 在环境污染物分离分析应用中的研究进展进行了简要概述, 以期探讨环糊精及其衍生物在未来环境领域有机污染物、特别是持久性有机污染物和新型污染物分离分析中的应用前景和发展趋势。

关键词
环糊精
超分子化学
分子识别
环境污染物

超分子化学既是一个新兴的跨学科的交叉前沿领域, 又是一门欣欣向荣的边缘学科。超分子体系是由多个分子通过分子间非共价键作用力缔合形成具有某种特定功能和性质的实体或聚集体。超分子体系研究内容包括分子识别、受体化学、分子自组装、反应性和催化等基本功能, 它涉及化学科学的所有学科门类、生物化学和材料科学等, 而分子识别则是形成超分子体系的基本特征, 也是超分子的基本构造规则。分子识别通过变换和易位过程产生催化作用, 在生物体系中是理解酶反应、信息传递和不同介质间物种能量转移现象的信息来源, 在分析化学领域, 则是构成分离、检测和定量测定的基础。超分子化学的建立首先要归功于确立超分子概念的Lehn J M, 创立和发展了主/客体化学理论的Cram D J, 以及发现并合成出大量冠醚分子的Pedersen C J。也正是因为这 3 位科学家对“发展和应用有特殊结构和高选择性的分子”的杰出贡献而共同获得 1987 年诺贝尔化学奖^[1]。从此, 超分子的概念很快被普遍接受并广为应用, 尤其是超分子器件更引起了科学家们的极大兴趣, 竞相开展研究, 开拓新领域。近年来超分子

化学这一广阔的前沿领域发展十分迅速^[2~5]。

超分子的结合都是建立在分子识别基础之上的。所谓分子识别就是主体(或受体)对客体(或底物)选择性结合并产生某种特定功能的过程, 是组装及组装功能的基础, 是酶和受体选择性的根基^[6]。分子识别是类似“锁和钥匙”的分子间专一性结合, 可以理解为底物与给定受体间选择性结合, 是形成超分子结构的基础。超分子识别、组装、反应性和催化等基本功能的研究, 为分析化学提供了新的理论和方法。主体化合物对客体分子具有高度的分子识别能力, 对从分子水平上模拟生物功能, 研究生物体内各种生物现象具有重要意义, 它的应用也为发展特异性、专一性、选择性高的生物活性分子分析方法提供了广阔的前景。超分子化学是化学层级构造中最高层次的复杂物, 它的发展为超分子材料的开发研究奠定了理论基础。与现在传统的材料相比, 超分子材料具有许多新的物性。超分子器件、液晶材料、超分子生物体材料、纳米材料等的研究显示了诱人的应用前景^[7~10]。

在已报道的多种人工超分子主体物质中, 以冠

醚、环糊精(cyclodextrin, CD)、杯芳烃及卟啉为主体的分子识别研究引起了人们的广泛关注^[11,12]。其中CD作为第二代超分子的构筑体(如图1所示),是直链淀粉在由芽孢杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用下生成的一系列环状低聚糖的总称,是由D-吡喃型葡萄糖单元以 α -1,4-糖苷键相结合,互为椅式构象的环状化合物。研究得较多并且具有重要实际意义的是含有6,7,8个葡萄糖单元分子,分别称为 α -、 β -和 γ -CD。表1给出了3种环糊精的一些物理参数和性质。CD的结构像一个中空截顶的圆锥体,其空腔内侧由两圈氢原子及一圈糖苷键的氧原子处于C-H键的屏蔽之下,具有疏水性;而外侧边框由于羟基聚集呈亲水性。位于CD窄口端指向环外面的C-6位的羟基称为伯羟基;位于CD的宽口端的C-2和C-3位的羟基,称为仲羟基。其中C-2和C-3的仲羟基具有顺时针和逆时针两种指向,这种结构因素能在手性化合物的识别上起作用。作为环状主体分子,CD对客体识别主要有两种方式:一种是“内识别”,作用力主

要是范德华力、疏水作用力、色散力等;另一种是“外识别”,作用力主要是氢键力、静电引力。正是这种独特的“内疏水、外亲水”的手性空腔结构,使得CDs可以与范围极其广泛的各类客体,比如有机分子、无机离子、配合物甚至惰性气体,通过分子间相互作用形成主-客体包合物,这种特性使其在分析分离、医药、模拟酶等许多领域得到应用,从而成为超分子化学工作者感兴趣的研究对象。目前已有一些专著^[11~14]和综述^[15~18]系统描述CDs及其衍生物的结构、性质和应用。

近年来CDs作为分子识别功能材料,在环境领域有机化学污染物的分离分析方面得到较广泛的研究和应用^[19~21],其中的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)在全球普遍存在,具有生物累积性、难以降解、可远距离传输、致癌致畸致突变性和内分泌干扰等特性,这些化合物所引起的污染问题已经引起国际环境保护组织、各国政府和民众的高度关注^[22~24]。本文主要拟就近年来超分子主体化

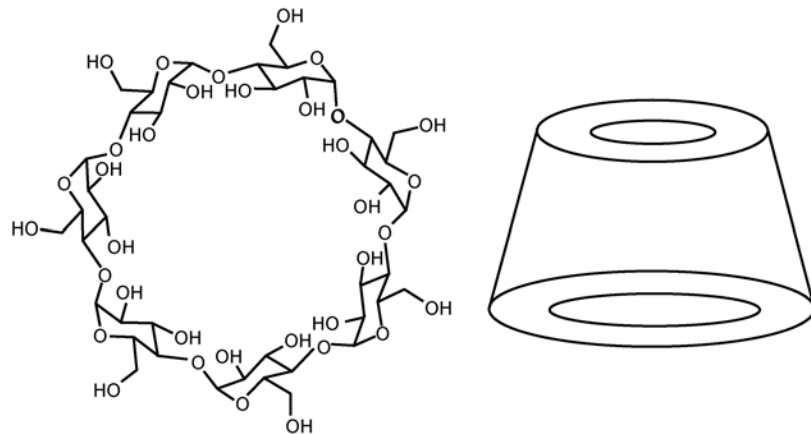


图1 β -CD的化学结构

表1 CDs的物理参数和性质^[2]

物理参数	α -CD	β -CD	γ -CD
葡萄糖单元数	6	7	8
摩尔质量	972	1135	1297
水中溶解度(g/100 mL)	14.5	1.85	23.2
比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$	150 ± 0.5	162.5 ± 0.5	177.4 ± 0.5
空腔内径/Å	4.7~5.3	6.0~6.5	7.5~8.3
空腔外径/Å	14.6 ± 0.4	15.4 ± 0.4	17.5 ± 0.4
空腔深度/Å	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1
空腔体积/Å ³	174	262	427
结晶水(%)	10.2	13.2~14.5	8.13~17.7
晶形(水中)	六方形片状体	单斜平行四面体	正方形

合物 CDs 在环境污染分离分析应用中的研究进展作简要综述,以期探讨环糊精作为分子识别功能材料应用于环境领域的发展趋势.

1 环糊精作为分子识别功能材料应用于环境领域的研究进展

1.1 构筑色谱分离固定相

在常用的手性分离方法中,色谱法是最可靠和最常用的测定低含量对映体的方法之一,并且是唯一能测定复杂基质中对映体纯度的方法^[25,26].近年来,气相色谱(GC)以其高效、灵敏、快速、易于实现、定量准确的特点,适用于分离挥发性和热稳定性好的手性化合物,因而在环境领域有机污染物的分离分析中应用较广^[27~30].对于GC而言,常用的手性固定相主要有3类^[31~34].第1类是手性氨基酸衍生物固定相,第2类是手性金属配合物固定相,这两类固定相因分离手性化合物的应用范围较窄、使用温度范围较低等缺点,而限制了其在环境样品中的实际应用.第3类是CDs衍生物固定相.环糊精由于具有多个手性碳原子构成的良好不对称环境、独特的笼状空穴结构和易于衍生的多个羟基,可以得到多种CDs衍生物作GC固定相,对各类结构的手性化合物均有对映体选择性,近年在GC上应用较广^[35~39].与前两类GC固定相相比,CDs衍生物固定相的开发与研究,标志着对GC手性固定相的研究已经由单一的氢键型或络合型手性固定相,逐步向能提供多种分子识别位点的

多功能化手性固定相方向发展.

母体CDs具有较多的分子内氢键,熔点很高,在290℃时融化并分解,涂渍性与成膜性很差,不适用于作GC固定相,而将CDs醚化或酯化可降低其熔点,提高其涂渍性与成膜性,适合作GC固定相.对CDs进行选择修饰可以合成多种CDs衍生物作GC固定相^[40~42].近年来,用CDs衍生物手性固定相进行环境污染手性拆分实际应用研究的报道逐渐增多,例如: Magnusson 等^[43]采用不同CDs衍生物(全甲基化-β-CD、七(2,3-二-O-甲基-6-O-叔丁基二甲基甲硅烷基)-β-CD、七(2,3-二-O-甲基-6-O-叔己基二甲基甲硅烷基)-β-CD、七(2,3-二-O-乙基-6-O-叔己基二甲基甲硅烷基)-β-CD)修饰的气相色谱柱用于11种多氯联苯(PCB)阻转异构体的分离,CD作为手性选择分离相,不同的CDs衍生物表现出不同的手性分离能力,其中七(2,3-二-O-乙基-6-O-叔己基二甲基甲硅烷基)-β-CD能够分离4种PCBs类似物,而七(2,3-二-O-甲基-6-O-叔己基二甲基甲硅烷基)-β-CD则能够实现10种PCBs类似物的有效分离. Jaus 等^[44]研究了乙基化-γ-CD对毒杀芬类似物的对映体选择性,γ-CD乙基化程度决定其对毒杀芬对映体选择的能力,发现羟基完全被乙基取代的γ-CD衍生物不具有手性拆分能力,而羟基平均取代度为3.8的乙基化-γ-CD手性拆分能力最强.目前文献报道已合成了几十种CDs衍生物,分离了上百种手性化合物.表2给出了一些分离效果较好的CDs衍生物在环境污染手性分离中

表 2 CDs 作为 GC 固定相在环境污染手性分离中的应用

固定相	手性化合物	文献
全甲基β-CD	有机磷农药, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -甲酚, <i>o</i> -, <i>m</i> -硝基氯苯, <i>m</i> -, <i>p</i> -二氯苯, <i>Z</i> -[(4-氯-邻用苯基)氧]丙酸, 2,4-滴丙酸	[45~47]
2,6-二-O-戊基-3-O-烯丙基-β-CD	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -甲酚, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -二甲苯	[35]
2,3-二-O-戊基-6-O-烯丙基-β-CD		
2,6-二-O-戊基-3-O-丙基-β-CD		
2,3-二-O-戊基-6-O-丙基-β-CD		
2,3-二-O-甲氧基甲基-6-O-叔-丁基二甲基甲硅烷基-β(或γ)-CD	酮类, 酯类, 仲醇类, 芳香族化合物	[36]
2,3-二-O-甲基-6-O-叔丁基二甲基甲硅烷基-β-CD; 2,3-二-O-乙酰基-6-O-叔丁基二甲基甲硅烷基-β-CD	多氯联苯, 多氯杀虫剂, 多溴联苯, 甲基磺酰化的多氯联苯, 四氯联丙醚, 七氯苄烷	[38,48~50]
全乙基γ-CD	α-六六六, <i>o</i> -, <i>p</i> -滴滴涕, 氯丹, 环氧七氯, 含氧氯丹	[51]
2,3,6-O-叔丁基二甲基甲硅烷基-β-CD	甲基磺酰化的多氯联苯, 毒杀芬, 氧氯丹, 氯丹, α-六六六	[52,53]
2-O-甲基-3-O-戊基-6-O-叔丁基二甲基甲硅烷基-β-CD; 2,6-二-O-戊基-3-O-丁酰基-γ-CD; 2,6-二-O-甲基-3-O-戊基-β-CD; 2,3-二-O-戊基-6-O-甲基-β-CD	四氯联丙醚	[49]

的应用。

不同 CDs 衍生物的 GC 分离性能有较大的差别, CDs 衍生物上取代基的性质和取代位置对其手性分离能力有较大影响。关于在 CDs 的何位取代何种基团, 其手性选择性最好, 目前尚无定论。目前对 CDs 衍生物的手性拆分机理还没有确定的解释, 提出的可能拆分机理总结为以下几种: (1) 包合作用; (2) 构象诱导作用; (3) 缔合作用。

总之, CDs 衍生物以其独特的分子结构, 作为 GC 手性固定相, 具有手性分离能力强、分离适用范围广的优点, 目前有关合成 CDs 衍生物并用作 GC 手性固定相的研究, 已经较成熟。在环境监测、环境污染分离分析、农药等研究领域, 还有较大的开发应用潜力。

1.2 构筑毛细管电泳手性选择剂

毛细管电泳(CE)是近二十几年来高速发展起来的一种现代分离分析技术^[54~57]。一般来说, 通过在电泳缓冲溶液中加入手性添加剂或对毛细管柱的内壁进行改性, 可以大大提高CE拆分结构相近化合物的能力。但是, 对毛细管内壁改性需要特别的制作技术, 推广有一定的难度, 所以一般采用添加手性试剂的方法来达到手性分离的目的。常用的手性添加剂主要有 4 类: 第 1 类是双功能团络合基和过渡金属离子组成的手性添加剂; 第 2 类是以表面活性剂为主的手性添加剂; 第 3 类是以聚合物为基础的添加剂; 第 4 类是以超分子主体化合物(如 CDs、冠醚、杯芳烃等)为基础的手性添加剂。与前 3 类手性选择剂相比, CDs 及其衍生物以其高效、灵敏、快速、操作简单、适用范围宽等特点, 成为 CE 中对映异构体最有效的手性分离添加剂^[58,59]。

近年来, 利用 CDs 及其衍生物应用于环境污染结构相近化合物的分离分析已经成为 CE 领域的研究热点^[60~62]。例如: Garcia-Ruiz 等^[63]研究了带电荷的 CDs 衍生物(阴离子的磷酸化 β -CD、硫酸化 β -CD、琥珀酸化 β -CD 和琥珀酸化 γ -CD, 阳离子的 6-脱氧-6-氨基- β -CD)分别作为 CE 的流动相手性选择剂, 用于 PCBs 阻转异构体的手性分离, 其中阳离子的 CD 衍生物首次用于 PCBs 的手性分离。实验结果表明, 与阴离子的 CDs 相比, 阳离子的 CD 衍生物显示出了最好的分离效果, 能够有效实现 11 种 PCBs 的手性分离。这可能是由于阳离子的 CD 衍生物除了静电作用之外, 还提供了氢键识别位点, 影响了主客体间的包合作用, 从而提高了 CD 的手性识别能力。Scharwachter 等^[64]将 β -CD、羟丙基- β -CD、二-O-甲基- β -CD、2,3,6-三-O-甲基- α -CD、2,3,6-三-O-甲基- β -CD、2,3,6-三-O-甲基- γ -CD 作为毛细管区域电泳的流动相添加剂, 应用于 20 种氯代苯酚的分离。研究表明, 2,3,6-三-O-甲基- β -CD 表现出最好的分离能力, 实现了 20 种氯代苯酚的基线分离。表 3 给出了 CDs 衍生物作为 CE 手性添加剂在环境污染分离分析中的应用。

CDs 作为手性选择剂的分离效果, 除与被分离分析物的分子结构有关之外, 还与 CDs 自身结构、浓度有密切关系。CDs 作为手性选择添加剂, 选择性拆分的作用部位是围绕在 CDs 分子的手性中心。改性 CDs 手性区域的基团各自向不同方向伸展, 形成了稳定几率较大的手性环境。由于对映体某一构型分子的手性构象与 CDs 的构象相匹配, 从而形成较稳定的缔合物, 或者不适合而采取其他的作用方式, 从而使两个对映体得以拆分。在这一过程中, 各种相互作用为两者手性部位的接触提供了动力, 相互之间

表 3 CDs 作为 CE 手性添加剂在环境污染手性分离分析中的应用

手性添加剂	手性化合物	文献
α -CD 与 β -CD 的协同	苯甲酸酯及其衍生物, 酞酸酯及其衍生物	[65]
β -CD、羟丙基- β -CD 和硫酸化- β -CD 三者的协同	双酚 A, 4-壬基酚, 4-叔-辛基酚和 4-叔-丁基酚	[66]
羟丙基- γ -CD; 羧甲基- γ -CD 与 β -CD 或全甲基- β -CD 的协同; 6-脱氧-6-氨基- β -CD	PCBs	[63,67,68]
2,3,6-三-O-甲基- β -CD	五氯苯酚, 卤代苯氧型除草剂	[64,69]
羟丙基- β -CD	灭草嗪, 炔雌醇, 雌二醇, 双酚 A, 2,4,5-三氯苯酚, 五氯苯酚, 辛基酚, 壬基苯酚	[70,71]
磺丁醚- β -CD	硝基芳香化合物, 三硝基苯甲硝胺类化合物	[72]
硫酸化- β -CD	三唑类杀真菌剂	[73,74]

的构象诱导互洽又加强了主要作用部位的接触。所以,在手性拆分中,构象匹配及相互作用对不同的手性选择剂及不同的手性分子起着不同的作用,而两者的协同及多点相互作用在手性拆分中起了重要作用。

1.3 构筑固相萃取吸附剂

固相萃取(solid-phase extraction, SPE)是对样品富集、分离的一种有效方法,由于其具有操作简单、使用灵活、易于自动化等优点,而得到广泛应用。根据吸附剂性质不同, SPE吸附剂主要分为3类:第1类是正相吸附剂,如硅藻土、硅胶、氧化铝、硅酸镁等强极性化合物;第2类是反相吸附剂,如C8, C18等非极性烷烃类;第3类是离子吸附剂,如基质材料以聚苯乙烯/二乙烯苯类树脂为主的离子交换剂。常用的SPE吸附剂由于缺乏选择性、吸附的样品分子难以洗脱、吸附剂再生困难等缺点,使其在实际应用中受到很大限制。近年来, CDs及其衍生物作为一种新型的固相萃取绿色吸附剂应用于环境领域,因其对环境中一些持久性有机污染物的高效富集及清除、易于再生、可重复使用等特点引起了人们的关注^[75-81], 目前这方面的文献报道不多,有研究开发的潜力。

例如: Kida 等^[82]制备了管道型 γ -CD作为一种新型的吸附剂,应用于绝缘油中氯代芳香化合物的清除。实验表明,管道型 γ -CD能够完全清除绝缘油中的1,2,4-三氯苯和1,3,5-三氯苯,2-氯联苯和4-氯联苯,4,4'-二氯联苯,3,4,4'-三氯联苯,同时吸附到管道型 γ -CD中的70%以上的氯代芳香化合物能够通过正己烷洗脱下来,再生后的 γ -CD吸附剂仍然能够完全清除绝缘油中的氯代芳香化合物,可以循环使用。Fava等^[83]将甲基化- β -CD作为一种潜在的PCB生物利用度增强剂,应用于对两块PCB年久污染过的土壤的生物治理。结果表明,经甲基化- β -CD处理过的土壤,PCB的生物降解和脱氯效率明显增强,并且伴随着土壤生态毒性的消失。Ehsan等^[84]将CD(甲基化- β -CD或羟丙基- β -CD)和乙二胺四乙酸盐(EDTA)结合应用于污染土壤中PCBs和重金属的清除。实验表明,CD和EDTA的结合能够有效实现PCBs和重金属(Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu和Pb)的同时清除,两种CDs相比,甲基化- β -CD对PCBs表现出较高的萃取效率。Cathum等^[85]研究了将CDs用于土壤和水域中二噁英/多氯代苯并呋喃(PCDDs/PCDFs)的清除剂,CDs从污染土壤中清除PCDDs/PCDFs的能力取决于CDs的

类型。在所研究的CDs中,羟丙基- β -CD对PCDDs/PCDFs显示出了最高的清除效率,一天清除率就可高达81%,28天后增加至96%; α -CD和 β -CD在28天后对PCDDs/PCDFs的清除率分别为45%和50%,而羟丙基- γ -CD则为80%。Vigilanti等^[86]研究了 β -CD、羟丙基- β -CD和甲基- β -CD对污染土壤中多环芳烃(PAHs)的清除,考察了CDs浓度、CDs清洗液体积与土壤重量比、CDs清洗液的温度等对清除效率的影响。结果表明,除温度外,这些参数对于PAH的清除均有较大影响,与纯水相比,CDs对PAHs的萃取率高达200倍。Sawicki等^[87]制备了CD功能化的中孔二氧化硅吸附剂用于水溶液中各类农药(六氯环己烷类、六氯双环庚烯类、*p, p'*取代的联苯类)的萃取,CD修饰的吸附剂材料对*p, p'*取代的联苯类农药如滴滴涕(DDT)及其降解产物1,1-二氯-2,2-双(4-氯苯)乙烯(DDE)表现出了特异性的吸附能力。Mamba等^[88]将单功能化的CDs(单-6-二氨基乙基- β -CD、单-6-乙酰基- β -CD、单-2-甲基- β -CD、单-2-苯甲酰- β -CD)交联聚合物应用于水中酚类有机污染物的清除。研究表明,与功能化的CDs相比,功能化的CDs聚合物对*p*-硝基苯酚和五氯苯酚表现出增强的吸附特性。这是由于CDs交联聚合物既保留了CD原有的空腔结构,可以继续与客体分子发生包合反应,同时聚合物中单个CD单元与客体包合过程具有协同作用,使聚合物的包合作用强于CD单体。

与传统的吸附剂相比,以CDs作为环境有机污染物的新一代绿色吸附剂,客体分子的形状和大小与CD空腔的匹配度、疏水性以及为主体CD分子间的作用力强弱不同使主体CD可以识别不同类型的客体。总之,作为一类新型的SPE吸附材料,CDs具有吸附动力学较快、选择性高、环境友好、在恶劣条件下稳定、容易再生、可循环使用等优点^[89-92]。

1.4 构筑传感器的敏感元件

传感器是能够将各种化学物质的状态或变化定性或定量地转换成电信号而输出的装置,其构成一般由识别元件、换能器以及相应电路组成。识别元件也称敏感元件,是各类化学传感器装置的关键部件,能直接感受被测量,并输出与被测量成确定关系的其他量的元件。其具备的选择性让传感器对某种或某类分析物质产生选择性响应,这样就避免了其他物质的干扰。换能器又称转换元件,是可以进行信号转换的物理传感装置,能将识别元件输出的非电量

信息转换成可读取的电信号。化学传感器的开发研究是当今世界一个十分活跃的领域,非常引人注目。

由于环糊精分子的独特结构及其多种可行的衍生化,可以使人们根据不同的目的来设计具有特殊结构和高度选择性的主体分子,并将其用于构造超分子器件。超分子化学中分子识别的特点在于高度的选择性和可逆性,这与传感器对敏感膜的要求不谋而合。近年来,CDs及其衍生物已被广泛应用于设计合成分子选择性化学传感器^[93,94]。其中,应用于环境污染物分析检测的文献报道不多,例如:Yang等^[95]采用溶胶-凝胶法和自组装技术,将CD主体与分子印迹效应相结合,在TiO₂超薄膜中构筑键合位点,用于水中芳香化合物的高灵敏和高选择性检测。铂电极表面使用含 β -CD和双酚A包合物的超薄TiO₂凝胶膜修饰,修饰过程见图2所示。甲醇清洗除去双酚A(BPA)后,采用石英晶体微天平和循环表面极化阻抗法进行测量。结果表明,在己烯雌酚、 β -雌二醇、4-壬基酚、4-甲氧基酚存在的条件下,所产生的BPA印迹的TiO₂/ β -CD膜对BPA表现出了特异性和灵敏性的响应,原因是基于主客体相互作用和分子印迹的尺寸匹配、互补效应的协同作用。表4给出了CDs基础上研制的化学传感器在环境污染物分析检测中的应用。由于超分子化学中主-客体间的相互作用通常是一种快速的可逆过程,并且可以通过适当的调控手段来平衡方向和进程,从而使得在CDs基础上研制的环境有机污染物化学传感器具有响应速度快和再生性能好的优点。目前我们研究小组正致力于发展一种经济、方便和普适的针对环境污染物的免标记的光化学传感分析方法,原理是基于酶催化作用下的产物和荧光探针两者与CDs之间的竞争包合作用,当酶的抑制剂加入时,酶的催化活性降低,体系荧光强度的变化与抑制剂的浓度之间成定量关系。这方面

的工作目前正在开展中,期望建立的新方法能够对环境样品中的持久性有机污染物和新型污染物实现高灵敏、高选择性的分析检测。

总之,在CDs基础上构筑的化学传感器因其具有高选择性、高灵敏度、响应速度快、测量范围宽等特点,得到了人们的日益重视,随着各种新技术、新材料、新方法的不断出现与应用,特别是分子印迹技术、功能化膜材料、模式识别技术、微机械加工技术等融合,可显著提高传感器的检测性能与远程检测能力,推动传感器向微型化、集成化、多功能化、自动化、智能化、网络化等方向发展。

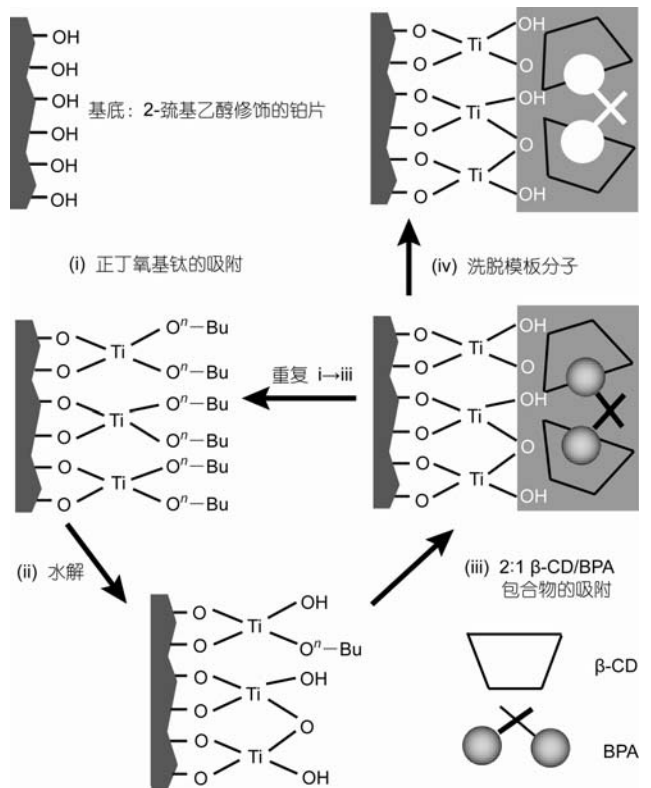


图2 β -CD/双酚A包合物在电极表面的分子印迹过程^[95]

表4 CDs 基础上的化学传感器在环境污染物分析检测中的应用

检测对象	CD 类型	传感器类型	文献
双酚 A	β -CD	电化学传感器	[96]
Zn ²⁺	氨基苯磺酰胺基喹啉并- β -CD	荧光传感器	[97]
雌激素	6-O- α -麦芽糖基- β -CD	表面等离子体共振	[98]
Pb ²⁺ , 杀鼠灵	β -CD	荧光传感器	[99,100]
氯苯	交联 β -CD	石英晶体微天平	[101]
酞酸酯	6-(2-巯基乙基氨基)-6-脱氧- α -CD	电化学传感器	[102]

2 研究展望

综上所述,目前应用于环境有机污染物分离分析的 CDs 及其衍生物的种类非常有限,由于 CD 表面分布着众多具有反应活性的羟基,很容易对 CD 进行功能化修饰。随着对 CD 的深入研究,其应用将越来越广泛。预计 CDs 及其衍生物作为分子识别功能材料,应用于环境领域,将在以下几个方面得到开发和发展: (1) 用 CDs 衍生物作 GC 手性固定相进行环境污染物对映体分离和光学纯度测定的应用研究,还有较大的开发应用潜力;对于 CDs 衍生物的手性分离机制,以及 CDs 的种类、纯度与其色谱性能的关系,还有待于进一步研究。(2) 环境有机污染物中其类似物种类繁多、结构多样,单独使用一种 CD 作手性拆分剂,拆分能力和范围有限,因此需要使用两种或两种以上 CDs 的化合物作手性选择剂,由于不同

类型 CD 的特性和作用方式,发生互补作用而使对映体得以分离,即产生了“协同效应”。目前 CE 协同效应理论还很不成熟,需要进一步深入研究。(3) 除了 CDs 及其衍生物单体可以作为分子识别材料外,一些桥联 CDs 以及交联 CDs 聚合物也可以作为功能材料,应用于环境有机污染物的分离分析。相对于 CDs 单体而言,桥联及交联 CDs 聚合物增加了结合位点,改变了包合的几何尺寸,从而可以提高识别的特异性 and 高效性。目前交联 CDs 聚合物作为 CE 手性选择剂和固相萃取吸附剂用于环境污染物的分离、富集的研究工作有一些,但为数不多,有关这方面的研究空间较大。总之,随着以上研究的深入,必将推动 CDs 及其衍生物在环境有机污染物分离分析研究方向的发展,期待其越来越多地被应用到更宽范围环境污染物的分析检测中。

参考文献

- Lehn J M. Supramolecular chemistry-scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture). *Angew Chem Int Edit*, 1988, 27: 89—112[[doi](#)]
- Lehn J M. *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspective*. Weinheim: VCH, 1995
- Vogtle F. *Cyclophane Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1993
- Behr J P. *The Lock-and-key principle: Perspectives in supramolecular chemistry*. Oxford: John Wiley & Sons, 1994
- 孙小强, 孟启, 阎海波. *超分子化学导论*. 北京: 中国石化出版社, 1997
- 刘育, 尤长城, 张衡益. *超分子化学: 合成受体的分子识别与组装*. 天津: 南开大学出版社, 2001
- 童林荟. *环糊精化学—基础与应用*. 北京: 科学出版社, 2001
- 莱恩, 沈兴海. *超分子化学: 概念和展望*. 北京: 北京大学出版社, 2002
- 白银娟, 苏玉婵, 史真. *大环化学和超分子化学研究进展*. 西安: 西北大学出版社, 2004
- 张衡益, 刘育, 李莉. *纳米超分子化学: 从合成受体到功能组装体*. 北京: 化学工业出版社, 2004
- Bender M L, Komiya M. *Cyclodextrin Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1978
- Jozsef S. *Cyclodextrin Technology*. Dordrech/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1988
- Fromming K H, Szejtli J. *Cyclodextrins in Pharmacy*. Dordrecht: Kluwer Academic, 1994
- Szejtli J, Osa T. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Pergamon: Oxford, 1996
- Connors K A. The stability of cyclodextrin complexes in solution. *Chem Rev*, 1997, 97(5): 1325—1358[[doi](#)]
- Engeldinger E, Armspach D, Matt D. Capped cyclodextrins. *Chem Rev*, 2003, 103(11): 4147—4174[[doi](#)]
- Hapiot F, Tilloy S, Monflier E. Cyclodextrins as supramolecular hosts for organometallic complexes. *Chem Rev*, 2006, 106(3): 767—781[[doi](#)]
- Wenz G, Han B H, Muller A. Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes. *Chem Rev*, 2006, 106(3): 782—817[[doi](#)]
- Ahmed K S, Tazerouti F, Meklati B Y. Application of native and hydroxypropyl substituted β -cyclodextrin bonded silica gel as stationary phases for high performance liquid chromatography. *Chromatographia*, 2005, 62(11-12): 571—579[[doi](#)]
- Zhong Q, He L, Beesley T E, et al. Optimization of the synthesis of 2,6-dinitro-4-trifluoromethylphenyl ether substituted cyclodextrin bonded chiral stationary phases. *Chromatographia*, 2006, 64(3-4): 147—155[[doi](#)]
- Ivan S, Wojciech Z, Pavel M, et al. GC separation of 2-substituted ethyl propionate enantiomers on permethylated and 2,6-dimethyl-3-pentyl β - and γ -cyclodextrin stationary phases. *J Sep Sci*, 2005, 28(12): 1347—1356[[doi](#)]
- Muir D C G, Howard P H. Are there other persistent organic pollutants? A challenge for environmental chemists. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(23): 7157—7166[[doi](#)]
- Fujii S, Polprasert C, Tanaka S, et al. New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluori-

- nated compounds: A review paper. *J Water Supply: Res Technol-Aqua*, 2007, 56(5): 313—326[[doi](#)]
- 24 Campbell C G, Borglin S E, Green F B, et al. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. *Chemosphere*, 2006, 65(8): 1265—1280[[doi](#)]
 - 25 Gaurav D, Malik A K, Rai P K. High-performance liquid chromatographic methods for the analysis of explosives. *Crit Rev Anal Chem*, 2007, 37(4): 227—268[[doi](#)]
 - 26 He L F, Beesley T E. Applications of enantiomeric gas chromatography: A review. *J Liq Chromatogr Related Technol*, 2005, 28(7-8): 1075—1114[[doi](#)]
 - 27 Aboul-Enein Hassan Y, Ali Imran. Analysis of the chiral pollutants by chromatography. *Toxicol Environ Chem*, 2004, 86(1-4): 1—22[[doi](#)]
 - 28 Santos F J, Parera J, Galceran M T. Analysis of polychlorinated n-alkanes in environmental samples. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 386(4): 837—857[[doi](#)]
 - 29 Poster D L, Schantz M M, Sander L C, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: A critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 386(4): 859—881[[doi](#)]
 - 30 Kucklick J R, Helm P A. Advances in the environmental analysis of polychlorinated naphthalenes and toxaphene. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 386(4): 819—836[[doi](#)]
 - 31 Szymura-Oleksiak J, Bojarski J, Aboul-Enein H Y. Recent applications of stereoselective chromatography. *Chirality*, 2002, 14(5): 417—435[[doi](#)]
 - 32 Schurig V. Chiral separations using gas chromatography. *Trends Anal Chem*, 2002, 21(9-10): 647—661[[doi](#)]
 - 33 Gross G M, Reid V R, Synovec R E. Recent advances in instrumentation for gas chromatography. *Curr Anal Chem*, 2005, 1(2): 135—147[[doi](#)]
 - 34 Li L, Zi M, Ren C X, et al. The development of chiral stationary phase in gas chromatography. *Prog Chem*, 2007, 19(2-3): 393—403[[doi](#)]
 - 35 Shi X Y, Liang P, Gao X W. The capillary gas chromatographic properties of four β -cyclodextrin derivatives with allyl groups or propyl groups on 3-position or 6-position of β -cyclodextrin. *Anal Chim Acta*, 2005, 548(1-2): 86—94[[doi](#)]
 - 36 Takahisa E, Engel K H. 2,3-Di-O-methoxymethyl-6-O-tert-butyltrimethylsilyl- β -cyclodextrin, a useful stationary phase for gas chromatographic separation of enantiomers. *J Chromatogr A*, 2005, 1076(1-2): 148—154[[doi](#)]
 - 37 Takahisa E, Engel K H. 2,3-Di-O-methoxymethyl-6-O-tert-butyltrimethylsilyl- γ -cyclodextrin: A new class of cyclodextrin derivatives for gas chromatographic separation of enantiomers. *J Chromatogr A*, 2005, 1063 (1-2): 181—192[[doi](#)]
 - 38 Junge M, König W A. Selectivity tuning of cyclodextrin derivatives by specific substitution. *J Sep Sci*, 2003, 26(18): 1607—1614[[doi](#)]
 - 39 Yin M M, Li N, Shi X Y, et al. Synthesis of some allyl- β -cyclodextrin derivatives and their properties as capillary GC stationary phases. *Chromatographia*, 2003, 58(5-6): 301—305
 - 40 Cousin H, Trapp O, Peulon-Agasse V, et al. Synthesis, NMR spectroscopic characterization and polysiloxane-based immobilization of the three regioisomeric mono-octenylpermethyl- β -cyclodextrins and their application in enantioselective GC. *Eur J Org Chem*, 2003, 17: 3273—3287[[doi](#)]
 - 41 Vetter W. Enantioselective fate of chiral chlorinated hydrocarbons and their metabolites in environmental samples. *Food Rev Int*, 2001, 17(2): 113—182[[doi](#)]
 - 42 Vetter W, Schurig V. Enantioselective determination of chiral organochlorine compounds in biota by gas chromatography on modified cyclodextrins. *J Chromatogr A*, 1997, 774(1-2): 143—175[[doi](#)]
 - 43 Magnusson J, Blomberg L G, Claude S, et al. Gas chromatographic enantiomer separation of atropisomeric PCBs using modified cyclodextrins as chiral phases. *J High Resolut Chromatogr*, 2000, 23(11): 619—627[[doi](#)]
 - 44 Jaus A, Oehme M. Enantioselective HRGC separation of toxaphene congeners by ethylated γ -cyclodextrins. *J High Resolut Chromatogr*, 2000, 23(4): 304—308[[doi](#)]
 - 45 Fidalgo-Used N, Blanco-Gonzalez E, Sanz-Medel A. Evaluation of two commercial capillary columns for the enantioselective gas chromatographic separation of organophosphorus pesticides. *Talanta*, 2006, 70(5): 1057—1063[[doi](#)]
 - 46 Qi S H, Ai P, Wang C Y, et al. The characteristics of a mixed stationary phase containing permethylated- β -CD and perpentylated- β -CD in gas chromatography. *Sep Purif Technol*, 2006, 48(3): 310—313[[doi](#)]
 - 47 Sanchez-Rasero F, Matallo M B, Dios G, et al. Simultaneous determination and enantiomeric resolution of mecoprop and dichlorprop in soil samples by high-performance liquid chromatography and gas chromatography mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 1998, 799(1-2): 355—360[[doi](#)]
 - 48 Berger U, Vetter W, Gotsch A, et al. Chromatographic enrichment and enantiomer separation of axially chiral polybrominated biphenyls in a technical mixture. *J Chromatogr A*, 2002, 973(1-2): 123—133[[doi](#)]
 - 49 Jaus A, Oehme M. Enantioselective behaviour of ethylated γ -cyclodextrins as GC stationary phases for chlorinated pesticides and phase characterisation by HPLC. *Chromatographia*, 1999, 50(5-6): 299—304[[doi](#)]

- 50 Wiberg K, Letcher R, Sandau C, et al. Enantioselective gas chromatography mass spectrometry of methylsulfonyl PCBs with application to arctic marine mammals. *Anal Chem*, 1998, 70(18): 3845—3852[[doi](#)]
- 51 Franke S, Meyer C, Specht M, et al. Chloro-bis-propyl ethers in the Elbe River — isomeric distribution and enantioselective degradation. *J High Resolut Chromatogr*, 1998, 21(2): 113—120[[doi](#)]
- 52 Vetter W, Klobes U, Luckas B, et al. Enantiomeric resolution of persistent compounds of technical toxaphene (CTTs) on t-butyltrimethylsilylated β -cyclodextrin phases. *Chromatographia*, 1997, 45: 255—262[[doi](#)]
- 53 Vetter W, Krock B, Klobes U, et al. Enantioselective analysis of a heptachlorobornane isolated from the technical product melipax by gas chromatography mass spectrometry. *J Agric Food Chem*, 1997, 45(12): 4866—4870[[doi](#)]
- 54 Poinot V, Rodat A, Gavard P, et al. Recent advances in amino acid analysis by CE. *Electrophoresis*, 2008, 29(1): 207—223[[doi](#)]
- 55 Sanchez-Hernandez L, Crego A L, Marina M L, et al. Sensitive chiral analysis by CE: An update. *Electrophoresis*, 2008, 29(1): 237—251[[doi](#)]
- 56 Gubitz G, Schmid M G. Advances in chiral separation using capillary electromigration techniques. *Electrophoresis*, 2007, 28(1-2): 114—126[[doi](#)]
- 57 Gubitz G, Schmid M G. Recent advances in chiral separation principles in capillary electrophoresis and capillary electrochromatography. *Electrophoresis*, 2004, 25(23-24): 3981—3996[[doi](#)]
- 58 Scriba G K E. Cyclodextrins in capillary electrophoresis enantioseparations: Recent developments and applications. *J Sep Sci*, 2008, 31(11): 1991—2011[[doi](#)]
- 59 Blanco M, Valverde I. Choice of chiral selector for enantioseparation by capillary electrophoresis. *Trends Anal Chem*, 2003, 22(7): 428—439[[doi](#)]
- 60 Hernandez-Borges J, Rodriguez-Delgado M A, Garcia-Montelongo F J, et al. Chiral analysis of pollutants and their metabolites by capillary electromigration methods. *Electrophoresis*, 2005, 26(20): 3799—3813[[doi](#)]
- 61 Tegeler T, El Rassi Z. Capillary electrophoresis and electrochromatography of pesticides and metabolites. *Electrophoresis*, 2001, 22(19): 4281—4293[[doi](#)]
- 62 Garrison A W, Schmitt-Kopplin P, Avants J K. Analysis of the enantiomers of chiral pesticides and other pollutants in environmental samples by capillary electrophoresis. *Methods Mol Biol*, 2008, 384: 157—170[[doi](#)]
- 63 Garcia-Ruiz C, Crego A L, Marina M L. Comparison of charged cyclodextrin derivatives for the chiral separation of atropisomeric polychlorinated biphenyls by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 2003, 24(15): 2657—2664[[doi](#)]
- 64 Scharwachter K P, Kranz O, Voss J, et al. Separation of chlorophenols by cyclodextrin supported capillary zone electrophoresis—Monitoring of the electrochemical dehalogenation of pentachlorophenol. *J Microcolumn Sep*, 2000, 12(2): 68—74[[doi](#)]
- 65 Wu C H, Lo Y S, Nian H C, et al. Capillary electrophoretic analysis of the derivatives and isomers of benzoate and phthalate. *J Chromatogr A*, 2003, 1003(1-2): 179—187[[doi](#)]
- 66 Li X H, Chu S G, Fu S, et al. Off-line concentration of bisphenol A and three alkylphenols by SPE then on-line concentration and rapid separation by reverse-migration micellar electrokinetic chromatography. *Chromatographia*, 2005, 61(3-4): 161—166[[doi](#)]
- 67 Edwards S H, Shamsi S A. Chiral separation of polychlorinated biphenyls using a combination of hydroxypropyl- γ -cyclodextrin and a polymeric chiral surfactant. *Electrophoresis*, 2002, 23(9): 1320—1327[[doi](#)]
- 68 Garcia-Ruiz C, Martin-Biosca Y, Crego A L, et al. Rapid enantiomeric separation of polychlorinated biphenyls by electrokinetic chromatography using mixtures of neutral and charged cyclodextrin derivatives. *J Chromatogr A*, 2001, 910(1): 157—164[[doi](#)]
- 69 Otsuka K, Smith C J, Grainger J, et al. Stereoselective separation and detection of phenoxy acid herbicide enantiomers by cyclodextrin-modified capillary zone electrophoresis-electrospray ionization mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 1998, 817(1-2): 75—81[[doi](#)]
- 70 Yi F, Guo B Y, Peng Z L, et al. Study of the enantioseparation of imazaquin and enantioselective degradation in field soils by CZE. *Electrophoresis*, 2007, 28(15): 2710—2716[[doi](#)]
- 71 Regan F, Moran A, Fogarty B, et al. Development of comparative methods using gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis for determination of endocrine disrupting chemicals in bio-solids. *J Chromatogr B*, 2002, 770(1-2): 243—253[[doi](#)]
- 72 Groom C A, Halasz A, Paquet L, et al. Detection of nitroaromatic and cyclic nitramine compounds by cyclodextrin assisted capillary electrophoresis quadrupole ion trap mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2005, 1072(1): 73—82[[doi](#)]
- 73 Wu Y S, Lee H K, Li S F Y. High-performance chiral separation of fourteen triazole fungicides by sulfated β -cyclodextrin-mediated capillary electrophoresis. *J Chromatogr A*, 2001, 912(1): 171—179[[doi](#)]
- 74 Wu Y S, Lee H K, Li S F Y. Simultaneous chiral separation of triadimefon and triadimenol by sulfated β -cyclodextrin-mediated capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 2000, 21(8): 1611—1619[[doi](#)]
- 75 Dean J R, Scott W C. Recent developments in assessing the bioavailability of persistent organic pollutants in the environment. *Trends Anal Chem*, 2004, 23(9): 609—618 [[doi](#)]
- 76 Fava F, Di Gioia D, Marchetti L. Cyclodextrin effects on the ex-situ bioremediation of a chronically polychlorobiphenyl-contaminated

- soil. *Biotechnol Bioeng*, 1998, 58(4): 345—355[[doi](#)]
- 77 Allan I J, Semple K T, Hare R, et al. Cyclodextrin enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols in contaminated soil slurries. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(15): 5498—5504[[doi](#)]
 - 78 Bardi L, Martini C, Opsi F, et al. Cyclodextrin-enhanced *in situ* bioremediation of polyaromatic hydrocarbons-contaminated soils and plant uptake. *J Incl Phenom Macro Chem*, 2007, 57(1-4): 439—444[[doi](#)]
 - 79 Papadopoulos A, Paton G I, Reid B J, et al. Prediction of PAH biodegradation in field contaminated soils using a cyclodextrin extraction technique. *J Environ Monit*, 2007, 9(6): 516—522[[doi](#)]
 - 80 Doick K J, Dew N M, Semple K T. Linking catabolism to cyclodextrin extractability: Determination of the microbial availability of PAHs in soil. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(22): 8858—8864[[doi](#)]
 - 81 Stokes J D, Wilkinson A, Reid B J, et al. Prediction of polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation in contaminated soils using an aqueous hydroxypropyl- β -cyclodextrin extraction technique. *Environ Toxicol Chem*, 2005, 24(6): 1325—1330[[doi](#)]
 - 82 Kida T, Nakano T, Fujino Y, et al. Complete removal of chlorinated aromatic compounds from oils by channel-type γ -cyclodextrin assembly. *Anal Chem*, 2008, 80(1): 317—320[[doi](#)]
 - 83 Fava F, Bertin L, Fedi S, et al. Methyl- β -cyclodextrin-enhanced solubilization and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in two aged-contaminated soils. *Biotechnol Bioeng*, 2003, 81(4): 381—390[[doi](#)]
 - 84 Ehsan S, Prasher S O, Marshall W D. Simultaneous mobilization of heavy metals and polychlorinated biphenyl (PCB) compounds from soil with cyclodextrin and EDTA in admixture. *Chemosphere*, 2007, 68(1): 150—158[[doi](#)]
 - 85 Cathum S J, Dumouchel A, Punt M, et al. Sorption/desorption of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzo furans. *Soil Sediment Contam*, 2007, 16(1): 15—27[[doi](#)]
 - 86 Viglianti C, Hanna K, Germain P. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study. *Environ Pollut*, 2006, 140(3): 427—435[[doi](#)]
 - 87 Sawicki R, Mercier L. Evaluation of mesoporous cyclodextrin-silica nanocomposites for the removal of pesticides from aqueous media. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(6): 1978—1983[[doi](#)]
 - 88 Mamba B B, Krause R W, Malefetsa T J, et al. Monofunctionalized cyclodextrin polymers for the removal of organic pollutants from water. *Environ Chem Lett*, 2007, 5(2): 79—84[[doi](#)]
 - 89 Blach P, Fourmentin S, Landy D, et al. Cyclodextrins: A new efficient absorbent to treat waste gas streams. *Chemosphere*, 2008, 70(3): 374—380[[doi](#)]
 - 90 Prabakaran M, Mano J F. Chitosan derivatives bearing cyclodextrin cavities as novel adsorbent matrices. *Carbohydr Polym*, 2006, 63(2): 153—166[[doi](#)]
 - 91 Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog Polym Sci*, 2005, 30(1): 38—70[[doi](#)]
 - 92 Wang X J, Yolcubal L, Wang W Z, et al. Use of cyclodextrin and calcium chloride for enhanced removal of mercury from soil. *Environ Toxicol Chem*, 2004, 23(8): 1888—1892[[doi](#)]
 - 93 Lida K. Modified cyclodextrins as molecular sensors. *Res J Chem Environ*, 2008, 12(2): 102—103
 - 94 Fakayode S O, Lowry M, Fletcher K A, et al. Cyclodextrins host-guest chemistry in analytical and environmental chemistry. *Curr Anal Chem*, 2007, 3(3): 171—181 [[doi](#)]
 - 95 Yang D H, Ju M J, Maeda A, et al. Design of highly efficient receptor sites by combination of cyclodextrin units and molecular cavity in TiO_2 ultrathin layer. *Biosens Bioelectron*, 2006, 22(3): 388—392[[doi](#)]
 - 96 Yang D H, Ju M J, Maeda A, et al. Enhanced sensor capability of juxtaposed β -cyclodextrin rings in TiO_2 ultrathin matrix as determined by cyclic surface-polarization impedance measurement. *Sens Mater*, 2008, 20(4): 191—200
 - 97 Liu Y, Zhang N, Chen Y, et al. Fluorescence sensing and binding behavior of aminobenzenesulfonamidoquinolino- β -cyclodextrin to Zn^{2+} . *Org Lett*, 2007, 9(2): 315—318[[doi](#)]
 - 98 Hattori K, Takeuchi T, Ogata M, et al. Detection of environmental chemicals by SPR assay using branched cyclodextrin as sensor ligand. *J Incl Phenom Macro Chem*, 2007, 57(1-4): 339—342[[doi](#)]
 - 99 Zhang Y, Xiang W C, Yang R H, et al. Highly selective sensing of lead ion based on α -, β -, γ -, and δ -tetrakis(3,5-dibromo-2-hydroxyphenyl)porphyrin β -CD inclusion complex. *J Photochem Photobiol A*, 2005, 173(3): 264—270[[doi](#)]
 - 100 Badia R, Diaz-Garcia M E. Cyclodextrin-based optosensor for the determination of warfarin in waters. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(10): 4256—4260[[doi](#)]
 - 101 Dickert F L, Tortschanoff M, Weber K, et al. Process control with mass-sensitive chemical sensors-cyclodextrin modified polymers as coatings. *Fresenius J Anal Chem*, 1998, 362(1): 21—24[[doi](#)]
 - 102 Kitano H, Taira Y, Yamamoto H. Inclusion of phthalate esters by a self-assembled monolayer of thiolated cyclodextrin on a gold electrode. *Anal Chem*, 2000, 72(13): 2976—2980[[doi](#)]