

文章编号: 1000-7032(2026)05-0892-08

基于荧光离子液体的表面分子印迹传感材料合成及其在检测香兰素中的应用

石昌哲¹, 李媛媛^{1*}, 王 宇¹, 邢建平¹, 黄浩展¹, 段金乐¹,
岳利强¹, 张 欣¹, 李 恺²

(1. 河南工业大学 化学化工学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州大学 化学学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 香兰素是常见的食品增香剂, 但过量摄入可能会给人体带来健康隐患, 因此亟需建立高效、灵敏的检测手段。本文以埃洛石纳米管为载体, 以荧光离子液体为荧光基团和功能单体, 通过表面分子印迹技术制备了对香兰素具有特异检测能力的传感材料。通过扫描电镜、傅里叶变换红外光谱与 X 射线衍射等方法证明了该传感材料的成功合成。随着香兰素浓度的增加, 该传感材料在 333 nm 波长处的荧光强度呈现规律性下降, 表现出良好的荧光响应特性。该材料的荧光强度比值(F_0/F)与香兰素浓度在 0~80 nmol·L⁻¹ 的范围内表现出良好的线性响应, 检出限达到 0.75 nmol·L⁻¹。该材料对香兰素的响应具有优异的选择性、抗干扰能力、重复使用性和稳定性, 并成功应用于实际样品检测。本文所开发的传感材料为香兰素的痕量快速检测提供了一种高灵敏的技术路径, 具有良好的应用前景。

关键词: 埃洛石纳米管; 离子液体; 分子印迹聚合物; 荧光传感; 香兰素

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250250

CSTR: 32170.14.CJL.20250250

Surface Molecularly Imprinted Sensing Material Based on Fluorescent Ionic Liquids and Its Application in Vanillin Detection

SHI Changzhe¹, LI Yuanyuan^{1*}, WANG Yu¹, XING Jianping¹, HUANG Haozhan¹,
DUAN Jinle¹, YUE Liqiang¹, ZHANG Xin¹, LI Kai²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

* Corresponding Author, E-mail: yuanyuanli@haut.edu.cn

Abstract: Vanillin is a common food flavoring agent. However, excessive intake may pose health risks to the human body. Therefore, it is urgent to establish efficient and sensitive detection methods. Using halloysite nanotubes as the carrier, fluorescent ionic liquid as the fluorescent group and functional monomer, a sensing material with specific recognition ability for vanillin was prepared by surface molecular imprinting technology. The successful synthesis of the sensing material was confirmed through scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The fluorescence intensity of the sensing material at 333 nm decreased regularly with the increased concentration of vanillin, showing a good fluorescence response characteristic. The fluorescence intensity

收稿日期: 2025-11-23; 修订日期: 2025-12-09

基金项目: 河南省科技攻关项目(20262223); 河南省本科高校青年骨干教师培养计划(2023GGJS062); 郑州市科技局自然科学项目协同创新专项(R&D专项经费, 22ZZRDZX11); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202510463012); 河南工业大学拓新团队培养项目(2024TXTD10); 河南工业大学化学化工学院项目(HGCXPY2504)

Supported by Key Scientific and Technological Project of Henan Province (20262223); Young-backbone Teacher Foundation of Colleges and Universities of Henan Province (2023GGJS062); Natural Science Project of Zhengzhou Science and Technology Bureau (22ZZRDZX11); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program (202510463012); Cultivation Project of Tuoxin Team in Henan University of Technology (2024TXTD10); Project from School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology (HGCXPY2504)

ratio (F_0/F) of the material showed a good linear response with vanillin in the concentration range of 0–80 nmol·L⁻¹. The detection limit was as low as 0.75 nmol·L⁻¹. Furthermore, this material possessed excellent selectivity, anti-interference ability, reusability and stability. It had been successfully used in the detection of vanillin in actual samples. The sensing material developed in this paper provides a highly sensitive approach for the rapid detection of trace amounts of vanillin, which shows promising application prospects.

Keywords: halloysite nanotubes; ionic liquids; molecularly imprinted polymers; fluorescent sensing; vanillin

1 引言

香兰素(Vanillin)作为一种天然存在的芳香化合物(分子式C₈H₈O₃),广泛存在于香草荚、安息香树脂等植物中。在食品领域,香兰素常被用于饮料、冰淇淋、巧克力及乳制品中,以提升香气层次和改善口感体验^[1]。值得关注的是,近年来香兰素在垂钓领域作为诱食剂的应用逐渐兴起,其在工业生产等环节排放,使得环境水体成为香兰素潜在的汇聚场所^[2]。但需注意的是,当人体摄入量超出安全标准时,香兰素可能引发一系列健康风险,例如神经系统异常、消化系统紊乱、呼吸系统功能异常等。因此,构建香兰素的快速检测体系对食品安全监管具有重要意义^[3]。

目前针对香兰素的检测已建立多种分析手段,包括气相色谱法^[4]、高效液相色谱法^[5]、电化学传感材料法^[6]、分光光度法^[7]等。虽然这些方法具备准确度高、定量范围宽、仪器成熟度高等优势,但仍面临前处理复杂、设备依赖性强等挑战。因此,研发操作简便、可快速高效检测香兰素的方法具有重要意义。利用分子印迹聚合物(Molecularly imprinted polymers, MIPs)材料结合荧光传感技术构建的分子印迹荧光检测法是一种具有良好潜力的香兰素检测方法。

传统分子印迹聚合物在制备过程中往往伴随着剧烈反应,容易形成高交联度的聚合网络,使得识别位点深埋于聚合物内部,模板分子的去除变得困难,进而影响传质速率与结合性能,限制了其在实际应用中的推广^[8]。为克服传统分子印迹聚合物的技术瓶颈,研究者将目光转向了表面分子印迹技术。该方法通过选用不同类型的载体材料,在其表面引入—OH、—NH₂、—COOH等功能基团,结合化学接枝或物理包裹等手段,制备得到表面分子印迹聚合物(Surface molecularly imprinted polymers, SMIPs)^[9-10]。在聚合过程中,识别位点主要分布于载体的外层或表面区域,较传统印迹

材料解决了包埋过深的问题,从而赋予SMIPs更快的识别响应和更丰富的结合位点。通过将荧光传感技术与SMIPs相结合,构建表面分子印迹荧光传感材料。与传统的传感材料相比,该材料具有高选择性、高灵敏度和快速响应等显著优势,同时还能够在复杂的样品基质中实现有效的分析。

在制备SMIPs时,载体的加入具有重要意义。一方面,它提供了结构均一、比表面积较大的支撑平台,有助于功能单体与模板分子的有效定位与组装,从而提升印迹位点的分布一致性和结合效率。另一方面,载体的存在可增强聚合物的力学强度与分散性能,使其在复杂环境中表现出更好的选择性与稳定性^[11]。常用的载体有二氧化硅^[12]、磁性材料^[13]、金属有机框架^[14]以及天然材料等。其中,埃洛石纳米管(Halloysite nanotubes, HNTs)是一种来源广泛的天然纳米管状粘土矿物,因其特有的中空管状形貌(内径约10~50 nm,外径约30~150 nm,长度约0.2~1.5 μm)以及表面易于修饰的特性而受到关注^[15]。其内表面由铝羟基(Al—OH)组成,而外表面覆盖硅氧(Si—O)基团,这种化学异质性^[16]使其能够通过选择性修饰(如硅烷化或接枝功能基团)定向调控表面性质^[17],从而为SMIPs提供丰富的印迹位点,显著提升检测灵敏度和选择性。

表面分子印迹荧光传感材料中荧光基团作为主要的荧光响应信号来源,在吸附待测物质后能产生有效的响应,也直接关系到材料的灵敏度^[18]。离子液体是一类由阳离子和阴离子组成的液态物质,因其在室温下的低挥发性、热稳定性和良好导电性,广泛应用于绿色化学、电化学和催化等领域^[19]。离子液体不但具有稳定性高、环境响应强等特点^[20],经过特殊设计修饰的离子液体还可表现出良好的发光特性,适用于荧光传感成像等多个领域。作为新兴材料,若能将离子液体作为荧光功能单体引入分子印迹聚合物的制备中,将有效简化传统分子印迹制备过程,提升材料在复杂

环境中对痕量物质的检测能力。

本文以 HNTs 为载体,以烯基修饰的荧光离子液体(Ionic liquids, ILs)为荧光基团和功能单体,通过沉淀聚合法制备了一种快速识别检测香兰素的表面分子印迹荧光传感材料(HNTs@ILs@SMIPs)。该传感材料结合了表面分子印迹技术和荧光传感技术的优点,不仅具备特异性识别能力,同时还具有灵敏度高等优势,达到快速检测香兰素的目的。

2 实 验

2.1 实验仪器与试剂

实验仪器:FL960型荧光光谱仪(Techcomp公司);UV-2450型紫外-可见分光光度计(Shimadzu公司);Spectrum型FT-IR红外光谱仪(Perkin Elmer公司);Minifle600型X射线衍射仪(Rigaku公司);Hitachi SU8010型扫描电子显微镜(日立科学仪器有限公司);FluoroLog-3型荧光光谱仪(Horiba公司);AVANCE III 400 MHz型核磁共振仪(Bruker公司)。

实验试剂:1-(溴甲基)萘、1-乙烯基咪唑、甲基叔丁基醚、香兰素、芹菜素、香叶木素、黄芩素、槲皮素(上海安耐吉化学有限公司);甲醇、无水乙醇、乙腈、乙酸(恒兴化学试剂制造有限公司);乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、埃洛石(麦克林生化科技股份有限公司);偶氮二异丁腈(AIBN)(天津市福晨化学试剂厂);碘化钾(天津市科密欧化学试剂有限公司)。所用试剂均为分析纯。

2.2 烯基荧光离子液体制备

根据参考文献^[21],将221 mg(1 mmol)的1-(溴甲基)萘与16.6 mg(0.1 mmol)的碘化钾加入到100 mL圆底烧瓶中,加入15 mL乙腈充分溶解后,在搅拌条件下缓慢滴加0.36 mL(4 mmol)1-乙烯基咪唑,随后将混合体系置于100 °C油浴中搅拌回流12 h。反应结束后,先旋蒸除去乙腈,再用少量甲醇溶解剩余淡黄色液体,加入大量甲基叔丁基醚促进固体沉淀析出,将所得淡黄色固体真空干燥过夜,得到烯基荧光离子液体 ILs(图1)。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ 10.41 (s, 1 H), 8.10 (d, *J*=8.5 Hz, 1 H), 7.83 (dd, *J*=17.1, 8.2 Hz, 2H), 7.75~7.72 (m, 2 H), 7.53 (t, *J*=7.7 Hz, 1 H), 7.44 (dt, *J*=18.7, 7.6 Hz, 2 H), 7.35 (s, 1 H), 7.21 (dd, *J*=15.6, 8.7 Hz, 1 H), 6.06 (s, 2 H), 5.90 (dt, *J*=15.6, 2.2 Hz, 1 H), 5.27 (d, *J*=2.1 Hz, 1 H)。

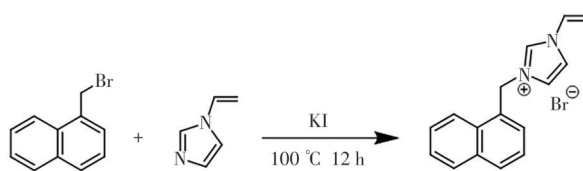


图1 ILs合成示意图

Fig.1 Schematic synthesis diagram of ILs

2.3 HNTs@ILs@SMIPs合成

称量0.3 g(1 mmol)HNTs放入250 mL圆底烧瓶中,加入100 mL甲醇作为分散介质,超声处理30 min以促使其分散。向烧瓶内添加0.076 g(0.5 mmol)香兰素,再次超声10 min。维持室温搅拌状态,依次加入2 mL(10 mmol)EGDMA、0.47 g(2 mmol)ILs和0.127 g(0.7 mmol)AIBN,持续搅拌20 min。将反应体系升温至80 °C,在N₂保护下,保持冷凝回流反应6 h。反应完成,冷却至室温,抽滤,收集产物。搭建索氏提取装置,使用甲醇-乙酸混合液(*v/v*=4:1)在90 °C下对产物进行洗脱。使用紫外光谱仪定期检测上清液,至无模板分子检出后,继续使用纯甲醇溶液洗脱6 h。将产物转移至60 °C烘箱中干燥,获得目标产物HNTs@ILs@SMIPs。

HNTs@ILs@SNIPs的制备过程省去模板分子香兰素的添加环节,其余操作与HNTs@ILs@SMIPs一致;ILs@MIPs的制备过程未引入载体HNTs,其余均严格遵循HNTs@ILs@SMIPs的合成方案。

2.4 荧光检测方法

配制不同浓度的香兰素溶液备用,分别与HNTs@ILs@SMIPs混合,震荡30 min后抽滤,最后收集固体自然晾干。采用荧光光谱仪对其激发光谱和发射光谱进行扫描,设置激发光狭缝宽度为2.5 nm,发射光狭缝宽度1.0 nm,工作电压600 V。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

3.1.1 红外光谱分析

ILs的红外光谱如补充文件图S1所示,3094 cm⁻¹处为咪唑环上C—H的伸缩振动^[22],1457 cm⁻¹处的峰属于萘分子芳香环的骨架伸缩振动^[23],1539 cm⁻¹、1151 cm⁻¹对应ILs中咪唑环内C=N、C=C、C—N的伸缩振动^[21],证明ILs已成功制备。图2展示了HNTs、HNTs@ILs@SMIPs、HNTs@ILs@SNIPs和ILs@MIPs的红外光谱。其中,HNTs在3698 cm⁻¹、3623 cm⁻¹处出现羟基(—OH)的伸缩振动吸收峰,1026 cm⁻¹为Si—O—Si伸缩振动^[24]。这些特

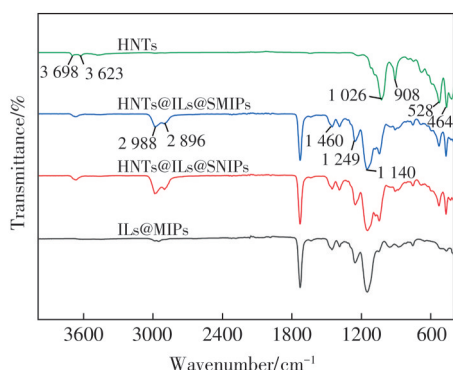


图 2 红外光谱

Fig.2 Infrared spectra

征峰在 HNTs@ILs@SMIPs 和 HNTs@ILs@SNIPs 中同样存在。2 988 cm⁻¹、2 896 cm⁻¹ 对应 AIBN、EGDMA 中烷基的 C—H 伸缩振动, 1 140 cm⁻¹ 和 1 249 cm⁻¹ 处的峰分别对应 EGDMA 中酯基的碳氧键 (C—O) 对称和不对称伸缩振动, 1 460 cm⁻¹ 对应 AIBN、EGDMA 中烷基的 C—H 弯曲振动^[25-26]。结果表明, 聚合物成功合成到 HNTs 上。

3. 1. 2 扫描电镜分析

对 HNTs、HNTs@ILs@SMIPs、HNTs@ILs@SNIPs 和 ILs@MIPs 进行了 SEM 表征。从图 3 可以看出, HNTs 呈现管状结构。HNTs@ILs@SMIPs 和 HNTs@ILs@SNIPs 可以观察到是明显管状结构的聚合物, 而 ILs@MIPs 呈现圆球状, 表明 HNTs@ILs@SMIPs 和 HNTs@ILs@SNIPs 已经顺利包裹在 HNTs 表面。

3. 1. 3 X 射线衍射分析

HNTs 与 HNTs@ILs@SMIPs 的 XRD 图谱如图 4 所示。HNTs 在 11. 8°、20. 0°、24. 7°、35. 0° 和 54. 4° 处呈现特征衍射峰, 其相对应的晶面为 (001)、(020)、(002)、(130) 和 (060)^[27]。这些特征峰同样出现在 HNTs@ILs@SMIPs 中, 但其强度相比 HNTs 有所减弱, 这一现象进一步佐证了聚合物已负载于 HNTs 表面。

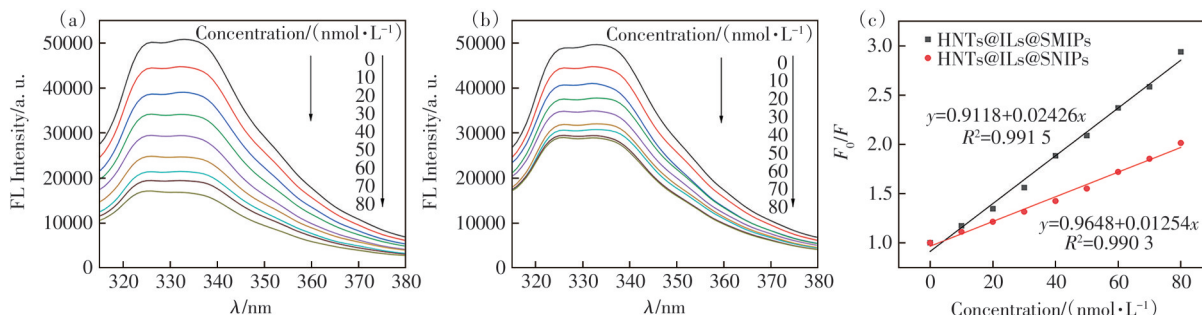


图 5 HNTs@ILs@SMIPs(a) 和 HNTs@ILs@SNIPs(b) 吸附香兰素后的荧光光谱及 F_0/F 随香兰素浓度变化的线性关系(c)

Fig.5 Fluorescence spectra of HNTs@ILs@SMIPs (a) and HNTs@ILs@SNIPs (b) after adsorbing vanillin and the linear relationship between F_0/F and vanillin concentrations (c)

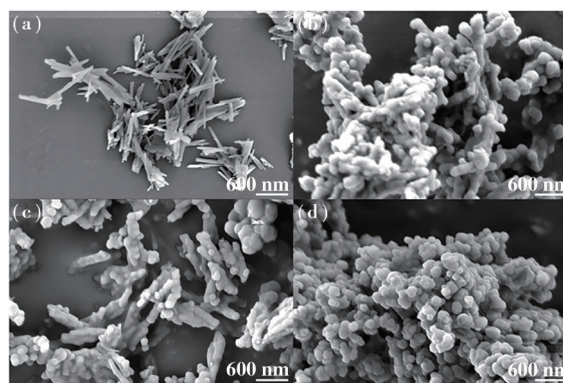


图 3 HNTs(a)、HNTs@ILs@SMIPs(b)、HNTs@ILs@SNIPs(c) 和 ILs@MIPs(d) 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of HNTs (a), HNTs@ILs@SMIPs (b), HNTs@ILs@SNIPs (c) and ILs@MIPs (d)

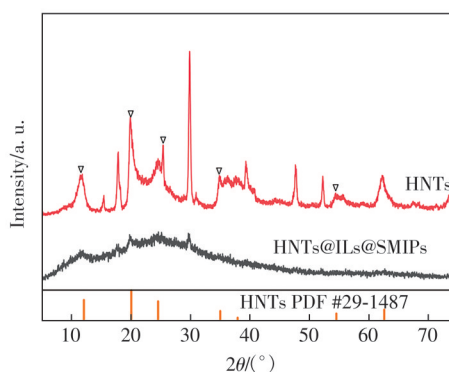


图 4 HNTs 和 HNTs@ILs@SMIPs 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of HNTs and HNTs@ILs@SMIPs

3. 2 HNTs@ILs@SMIPs 对香兰素的荧光响应

3. 2. 1 静态吸附曲线测定

收集吸附香兰素后的 HNTs@ILs@SMIPs 和 HNTs@ILs@SNIPs 样品, 开展荧光光谱分析, 结果如图 5(a)、(b) 所示。HNTs@ILs@SMIPs 在 333 nm 波长处的荧光信号强度随着香兰素浓度的增加呈现规律性下降趋势。HNTs@ILs@SNIPs 在 333 nm 处的荧光信号亦呈下降趋势, 但其荧光猝灭幅度

明显较弱。将两者的荧光强度比值 F_0/F (F_0 和 F 分别代表材料吸附待测物前后在 333 nm 波长处的荧光强度) 进行对比, 如图 5(c) 所示。相同浓度下, HNTs@ILs@SMIPs 的 F_0/F 均高于 HNTs@ILs@SNIPs, 且其拟合直线的斜率更大。这表明, 相较于 HNTs@ILs@SNIPs, HNTs@ILs@SMIPs 对香兰素具有更高的灵敏度, 这归因于其内部形成的特异性印迹空腔, 可实现对待测物的靶向识别吸附, 使其对香兰素具有更强的吸附能力; 而 HNTs@ILs@SNIPs 未形成特异性的印迹空腔结构, 其对香兰素的吸附主要依赖于非特异性的物理作用, 致使其吸附效率显著低于 HNTs@ILs@SMIPs。

3.2.2 荧光响应机理

为探究荧光响应机理, 对相关光谱数据进行测定分析。如图 6(a) 所示, 首先分别测定 HNTs@

ILs@SMIPs 的激发、发射光谱, 以及香兰素的紫外吸收光谱。结果表明, HNTs@ILs@SMIPs 的激发光谱与香兰素的紫外吸收光谱存在重叠区域, 这表明内滤效应 (Inner filter effect, IFE) 或荧光共振能量转移 (Fluorescence resonance energy transfer, FRET) 可能是导致 333 nm 处荧光产生猝灭的主要机理^[28]。为了进一步探究, 对吸附香兰素前后 HNTs@ILs@SMIPs 的荧光寿命进行检测, 如图 6(b) 所示。未吸附香兰素时 HNTs@ILs@SMIPs 荧光寿命为 33.48 ns, 吸附香兰素后其荧光寿命为 34.18 ns, 两者仅相差 0.7 ns, 基本可以忽略不计。据文献^[29]报道, 荧光供体的荧光寿命在荧光共振能量转移中会发生变化, 在内滤效应中不会发生明显改变, 因此推断 333 nm 处的荧光猝灭是由内滤效应引起的。

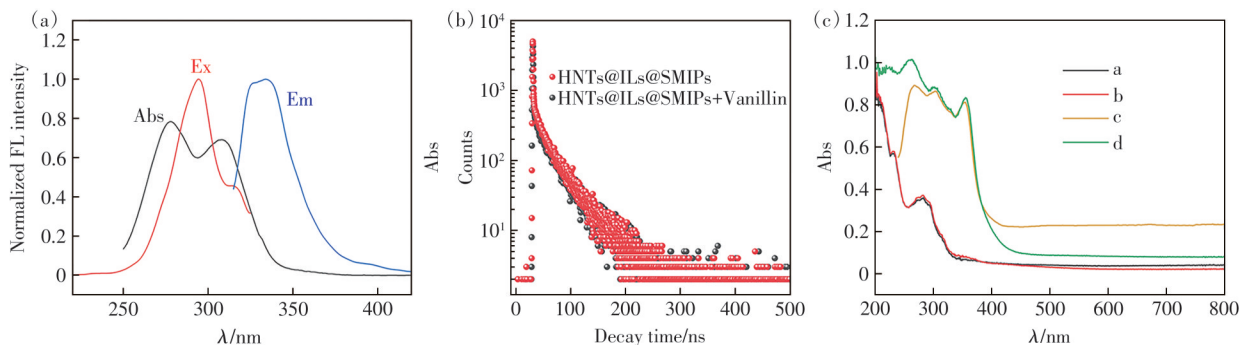


图 6 HNTs@ILs@SMIPs 的激发和发射光谱及香兰素的紫外吸收光谱 (a)、荧光衰减曲线 (b); (c) HNTs@ILs@SMIPs 吸附香兰素前 (曲线 a)、后 (曲线 b) 和香兰素 (曲线 c) 的紫外吸收光谱及 HNTs@ILs@SMIPs 和香兰素的紫外吸收光谱之和 (曲线 d)

Fig.6 Excitation and emission spectra of HNTs@ILs@SMIPs and UV spectrum of vanillin (a), fluorescence-decay profiles (b). (c) UV spectra of HNTs@ILs@SMIPs before (curve a), after (curve b) adsorbing vanillin, vanillin (curve c), and their sum (curve d)

根据吸附待测物前后的紫外吸收光谱是否发生偏移, 可区分荧光峰的猝灭属于静态猝灭还是动态猝灭^[30]。对吸附香兰素前后的 HNTs@ILs@SMIPs 的紫外吸收光谱进行检测, 如图 6(c) 所示。吸附香兰素后的 HNTs@ILs@SMIPs 的紫外吸收光谱与 HNTs@ILs@SMIPs 和香兰素的紫外吸收光谱之和相比存在偏移, 这符合静态猝灭的特点, 因此推断该荧光猝灭属于静态猝灭。

3.2.3 吸附动力学及吸附性能

采用 HNTs@ILs@SMIPs 与 ILs@MIPs 吸附相同浓度的香兰素, 在不同时间收集样品进行荧光测定。如图 S2 所示, 两类材料的 F_0/F 值呈现相似变化趋势: 初始 30 s 内 F_0/F 值迅速上升, 随后逐步减缓。HNTs@ILs@SMIPs 在 180 s 左右达到吸附

平衡, 而 ILs@MIPs 则需 300 s 才能完成吸附平衡。该差异源于二者识别位点的空间分布特性: HNTs@ILs@SMIPs 的识别位点多暴露于载体表面, 而 ILs@MIPs 的识别位点更多埋藏于聚合物内部。这种差异导致 HNTs@ILs@SMIPs 在相同的吸附时间内展现出更快的吸附动力学性能。

对 HNTs@ILs@SMIPs 和 ILs@MIPs 的动态吸附过程做了准二级动力学数据模型处理, 如图 S3 所示。准二级动力学模型的吸附时间和吸附量之间的关系方程^[31]为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \quad (1)$$

其中, Q_e 为达到吸附平衡时的吸附量, t 为吸附时间, k 为准二级动力学方程常数。由图 S3 可以看

出,两者的拟合相关程度良好。从表S1中可以看出,HNTs@ILs@SMIPs的 k 大于ILs@MIPs,说明表面印迹材料的吸附速率要大于非表面印迹材料。

图S4等温吸附曲线显示,HNTs@ILs@SMIPs与HNTs@ILs@SNIPs对香兰素的吸附量均随待测物浓度升高而增大,HNTs@ILs@SMIPs对香兰素的吸附量显著高于HNTs@ILs@SNIPs。采用Freundlich与Langmuir模型对等温吸附数据进行拟合(图S5、S6,表S2),结果表明两种材料均更符合Freundlich模型,呈现多分子层吸附特征。

3.2.4 特异性吸附性能测试

采用HNTs@ILs@SMIPs和HNTs@ILs@SNIPs分别吸附相同浓度的香兰素(Vanillin)、芹菜素(Apigenin)、香叶木素(Diosmetin)、黄芩素(Baicalein)和槲皮素(Quercetin)后进行荧光检测。结果显示,HNTs@ILs@SMIPs吸附香兰素后其 F_0/F 高于其他试剂(图7)。此外,将两者分别吸附香兰素及香兰素+抗干扰试剂。结果表明,吸附混合试剂后与仅吸附香兰素后的HNTs@ILs@SMIPs的 F_0/F 差别不大(图S7)。从以上结果可见,该传感材料具有良好的选择性和抗干扰能力,能够特异性识别香兰素。

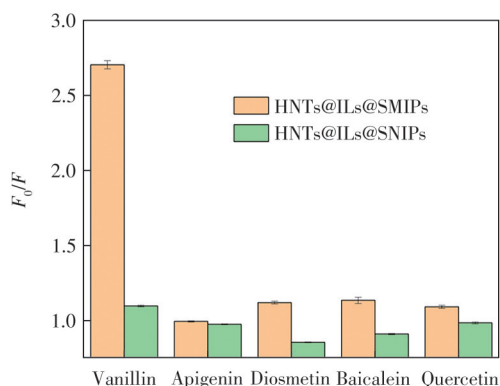


图7 HNTs@ILs@SMIPs和HNTs@ILs@SNIPs的选择性

Fig.7 Selectivities of HNTs@ILs@SMIPs and HNTs@ILs@SNIPs

3.2.5 稳定性和重复使用性能测试

为测试HNTs@ILs@SMIPs传感材料的稳定性,进行连续7天的监测实验。如图S8所示,HNTs@ILs@SMIPs的荧光强度保持相对稳定,说明该传感材料具有良好的光学稳定性。此外,对HNTs@ILs@SMIPs开展吸附-洗脱循环实验。结果证明,该材料具有优良的重复使用性(图S9)。

3.3 在实际样品中的应用

3.3.1 工作曲线

为验证HNTs@ILs@SMIPs在实际样品中对香

兰素的检测能力,构建333 nm处的 F_0/F 与香兰素浓度的线性关系。如图8所示, F_0/F 随着香兰素浓度的增加而上升,在0~80 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内二者表现出良好的线性关系,其线性方程为 $y=0.02403x+0.9123$ ($R^2=0.9922$)。根据公式 $3S_b/m$ (S_b 为测量10次空白样品的标准偏差, m 为校准曲线的斜率)计算,该传感材料的检出限为0.75 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将结果与其他方法相比(表S3),表明该传感材料具有较低的检出限,能够实现样品中痕量香兰素的检测。

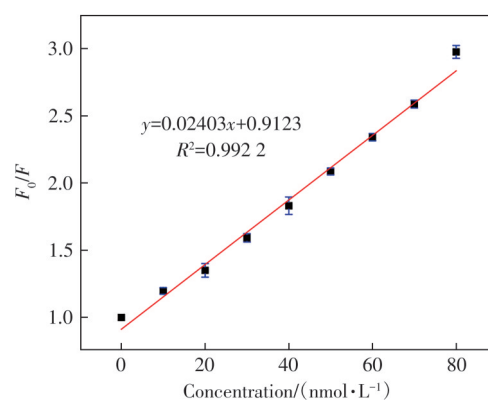


图8 HNTs@ILs@SMIPs的工作曲线

Fig.8 Calibration curve of HNTs@ILs@SMIPs

3.3.2 实际样品加标实验

为验证HNTs@ILs@SMIPs在实际样品中的适用性,针对饮料(雪碧和脉动)样品开展香兰素检测性能评估。选取20,40,60 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 3个浓度的香兰素溶液进行加标回收实验。如表1所示,在两种样品中分别检测到浓度为5.951 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和6.988 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的香兰素。雪碧中香兰素加标回收率为92.36%~101.5%,相对标准偏差(Relative standard deviation,RSD)为0.22%~3.6%;脉动中香兰素加标回收率为102.2%~103.1%,RSD为1.1%~4.4%。上述实验结果表明,HNTs@ILs@SMIPs能够满足实际样品中香兰素的定量检测需求,具备良好的应用潜力。

表1 饮料中香兰素的检测结果

Tab.1 Detection results of vanillin in beverages

样品	加标浓度/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测浓度/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
雪碧	0.000	5.951	—	3.6
	20.00	26.24	101.5	3.6
	40.00	42.90	92.36	0.81
	60.00	64.44	97.48	0.22
脉动	0.000	6.988	—	4.4
	20.00	27.53	102.7	1.1
	40.00	48.21	103.1	3.4
	60.00	68.28	102.2	1.9

4 结 论

本文以埃洛石为载体、烯基离子液体为荧光基团和功能单体,成功制备出新型表面分子印迹荧光传感材料 HNTs@ILs@SMIPs。该传感材料在 333 nm 处对香兰素表现出良好的荧光响应,荧光强度比值(F_0/F)与香兰素浓度在 0~80 nmol·L⁻¹ 范围内呈现良好的线性关系,检出限低至 0.75 nmol·L⁻¹。机理研究表明,该传感材料在 333 nm 处的荧光猝灭是由内滤效应导致的。动态吸附曲线表

明,该材料可在较快的时间内达到吸附平衡。同时,该材料具备优异的选择性、抗干扰能力、稳定性以及重复使用性。在实际样品检测中,饮料样品中香兰素的加标回收率为 92.36%~103.1%,RSD 为 0.22%~4.4%。本文为香兰素的痕量快速检测提供了高灵敏的技术路径,应用前景广阔。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250250>

参 考 文 献:

- [1] LIN K, XIA A, LIAO Q, *et al.* Using orientational transition of acetone-doped liquid crystal triggered by vanillin as a naked-eye vanillin sensor [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2024, 408: 135497.
- [2] YADAV S, IBRAR I, SAMAL A K, *et al.* Preparation of fouling resistant and highly perm-selective novel PSf/GO-vanillin nanofiltration membrane for efficient water purification [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 421: 126744.
- [3] 孟繁磊, 张慧, 范宏, 等. UPLC测定食用油中的3种香兰素类物质含量 [J]. 中国油脂, 2024, 49(10): 125-128. MENG F L, ZHANG H, FAN H, *et al.* Determination of three vanillin compounds in edible oil by UPLC [J]. *China Oils Fats*, 2024, 49(10): 125-128. (in Chinese)
- [4] 王锋, 崔艳华, 王冰洁, 等. 气相色谱法测定五加皮中7种掺伪香精 [J]. 西北药学杂志, 2024, 39(4): 11-15. WANG F, CUI Y H, WANG B J, *et al.* Determination of 7 adulterated essence in *Acanthopanax Cortex* by gas chromatography [J]. *Northwest Pharm. J.*, 2024, 39(4): 11-15. (in Chinese)
- [5] WANG M Y, LU Y P, YANG Y, *et al.* Source identification of vanillin in sesame oil by HPLC-MS/MS [J]. *Food Control*, 2023, 143: 109283.
- [6] WANG H, LI J J, ZHAO P C, *et al.* Ultrasensitive electrochemical sensor for vanillin based on CuS doped highly conductive carbon materials [J]. *Food Chem.*, 2025, 482: 144093.
- [7] ELIK A, ALTUNAY N. Optimization of vortex-assisted switchable hydrophilicity solvent liquid phase microextraction for the selective extraction of vanillin in different matrices prior to spectrophotometric analysis [J]. *Food Chem.*, 2023, 399: 133929.
- [8] ZHI K K, LI Z, LUO H, *et al.* Selective adsorption of quercetin by the sol-gel surface molecularly imprinted polymer [J]. *Polymers*, 2023, 15(4): 905.
- [9] HASANEEN N, AKHTARIAN S, PULICHARLA R, *et al.* Surface molecularly imprinted polymer-based sensors for antibiotic detection [J]. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2024, 170: 117389.
- [10] DONG C Y, SHI H X, HAN Y R, *et al.* Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique [J]. *Eur. Polym. J.*, 2021, 145: 110231.
- [11] YAO B X, GU L, HUANG L, *et al.* Using magnetic molecularly imprinted polymer technology for determination of fish serum glucose levels [J]. *Polymers*, 2024, 16(11): 1538.
- [12] GUO H, REN X H, SONG X Y, *et al.* Preparation of SiO₂@Ag@molecular imprinted polymers hybrid for sensitive and selective detection of amoxicillin using surface-enhanced Raman scattering [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2023, 291: 122365.
- [13] ZAMRUDDIN N M, HERMAN H, RIJAI L, *et al.* Factors affecting the analytical performance of magnetic molecularly imprinted polymers [J]. *Polymers*, 2022, 14(15): 3008.
- [14] GUO C P, DUAN F H, ZHANG S, *et al.* Heterostructured hybrids of metal-organic frameworks (MOFs) and covalent-organic frameworks (COFs) [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10(2): 475-507.
- [15] 蒋潇宇, 张嘉方, 赵思凯, 等. 埃洛石纳米管功能材料的结构调控及应用 [J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(10): 3217-3229.

- JIANG X Y, ZHANG J F, ZHAO S K, *et al.* Structural regulation and application of halloysite nanotubes functional materials [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2024, 52(10): 3217-3229. (in Chinese)
- [16] WANG X Y, YU F Y, WANG W Q. Effects of halloysite nanotube integration on the soft sparking micro-arc oxidation process and coating properties of aluminum alloys [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2025, 511: 132301.
- [17] MASSARO M, LEONE F, NICOSIA A, *et al.* Protoporphyrin-grafted halloysite nanotubes for boosted photodynamic activity in chitosan nanocomposite films [J]. *Appl. Clay Sci.*, 2025, 276: 107942.
- [18] LEI Y Q, WANG Y Q, HILL S K, *et al.* Supra-fluorophores: ultrabright fluorescent supramolecular assemblies derived from conventional fluorophores in water [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(25): 2401346.
- [19] ZHU M Y, YANG Y. Poly(ionic liquid)s: an emerging platform for green chemistry [J]. *Green Chem.*, 2024, 26(9): 5022-5102.
- [20] YANG X, GAO D G, GOU H N, *et al.* Chloroaluminate ionic liquids enhanced AIE-active wormlike micelle networks for smart sustainable clean fracturing [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 524: 169172.
- [21] 谢伟. 分子印迹荧光传感器的构建及其用于环境芳香族硝基化合物检测的研究 [D]. 常州: 常州大学, 2021.
XIE W. *Study on the Construction of Molecularly Imprinted Fluorescent Sensor and Its Application in Detection of Ambient Aromatic Nitro Compounds* [D]. Changzhou: Changzhou University, 2021. (in Chinese)
- [22] KUMAR V S, MARY Y S, PRADHAN K, *et al.* Synthesis, spectral properties, chemical descriptors and light harvesting studies of a new bioactive azo imidazole compound [J]. *J. Mol. Struct.*, 2020, 1199: 127035.
- [23] AHMAD F, ALKAHTANI M D F, TAJ M B, *et al.* Synthesis of new naphthyl aceto hydrazone-based metal complexes: micellar interactions, DNA binding, antimicrobial, and cancer inhibition studies [J]. *Molecules*, 2021, 26(4): 1044.
- [24] FENG J Y, GENG W H, CHANG R Y, *et al.* Improved antifouling and regeneration capability of polyaniline-modified halloysite nanotube/MXene composite membranes [J]. *J. Water Process Eng.*, 2025, 76: 108279.
- [25] LI Y Y, LI H W, WANG T C, *et al.* Surface-molecularly imprinted ratiometric fluorescence sensor for fast, sensitive and selective determination of rhodamine 6G [J]. *Dyes Pigm.*, 2023, 219: 111602.
- [26] LIU J K, LIU Z F, ZHU J, *et al.* Study on thermal decomposition and combustion mechanism of azobisisobutyronitrile: combined with TG-DSC-FTIR-GC-MS technology and the ReaxFF molecular dynamics [J]. *Chem. Phys.*, 2025, 599: 112880
- [27] ZHANG Y J, SUN Y C, LIU K, *et al.* Interfacial engineering of ion-sieving sodium alginate/halloysite nanotubes modified cellulose separator for ultra-stable aqueous zinc-ion batteries [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 36(25): e20280.
- [28] DESHMUKH K, SUVARNA V, PATEL R. Inner filter effect (IFE)-based fluorescent sensing and quantification of p-nitrophenol (p-NP) using N, S-doped carbon dots (N, S-CDs) [J]. *ChemistrySelect*, 2025, 10(10): e202404933.
- [29] FANG Z, LI X X, ZHANG X, *et al.* Inner filter effect mediated fluorescent sensing of rutin based on amino acid-derived novel nitrogen and sulfur co-doped carbon dots [J]. *Dyes Pigm.*, 2025, 236: 112684.
- [30] AHMAD M, BUSHRA R, RITZOULIS C. Pectin-mucin interactions: insights from fluorimetry, thermodynamics and dual (static and dynamic) quenching mechanisms [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, 277: 134564.
- [31] ALI H R, MOSTAFA H Y, HUSIEN S, *et al.* Adsorption of BTX from produced water by using ultrasound-assisted combined multi-template imprinted polymer (MIPs); factorial design, isothermal kinetics, and Monte Carlo simulation studies [J]. *J. Mol. Liq.*, 2023, 370: 121079.



石昌哲(2002-),男,河南濮阳人,硕士研究生,2025年于河南工业大学获得学士学位,主要从事荧光材料的研究。
Email: shicz1@126.com



李媛媛(1986-),女,广西玉林人,博士,副教授,2014年于清华大学获得博士学位,主要从事荧光功能材料的研究。
E-mail: yuanyuanli@haut.edu.cn