

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-09

烯丙基荧光素分子印迹荧光传感器检测罗丹明 B

王 茜¹, 李媛媛^{1*}, 刘 刚¹, 王天聪¹, 王 宇¹, 牛浩宇¹, 李雅静²,
张铭亮¹, 石昌哲¹, 王 月¹, 何 娟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: 本文以 MOFs 材料 MIL-96 为载体, 烯丙基荧光素为荧光基团, 甲基丙烯酸为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 采用沉淀聚合法制备了一种用于检测罗丹明 B 的表面分子印迹荧光传感器 (MIL-96@AF-SMIPs)。采用扫描电镜、傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射等对传感器进行表征, 表明已成功合成表面分子印迹荧光传感器。在检测罗丹明 B 的过程中, 其荧光强度之比 I_{580}/I_{522} 与罗丹明 B 浓度 (0~0.5 $\mu\text{mol/L}$) 具有良好的线性关系 ($R^2=0.999$), 检出限为 8.03 nmol/L。此外, 该传感器具有选择性高、重复使用性好以及荧光稳定性良好的优点。在检测实际样品时, 罗丹明 B 的回收率为 94.23%~109.07%, 相对标准偏差小于 3.75%。该工作为罗丹明 B 的高效快速检测提供了一种可行的方法。

关键词: 烯丙基荧光素; 分子印迹技术; 荧光检测技术; 罗丹明 B

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240041

Allyl fluorescein molecularly imprinted fluorescence sensor for Rhodamine B

WANG Xi¹, LI Yuanyuan^{1*}, LIU Gang¹, WANG Tiancong¹, WANG Yu¹, NIU Haoyu¹, LI Yajing²,
ZHANG Mingliang¹, SHI Changzhe¹, WANG Yue¹, HE Juan¹, LI Kai^{2*}

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

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

* Corresponding Authors, E-mail: yuanyuanli@haut.edu.cn; likai@zzu.edu.cn; 1607927472@qq.com; yuanyuanli@haut.edu.cn; likai@zzu.edu.cn

Abstract: In this paper, using the MOFs material of MIL-96 as the carrier, allyl fluorescein as the fluorescent group, methacrylic acid as the functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate as the crosslinking agent, azobisisobutyronitrile as the initiator, a novel surface molecularly imprinted fluorescence sensor (MIL-96@AF-SMIPs) for the detection of Rhodamine B was prepared by precipitation polymerization. The sensor was characterized by scanning electron microscopy, fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction, which proved the surface molecularly imprinted fluorescence sensor has been successfully synthesized. In the detection of Rhodamine B, the fluorescence intensity ratio I_{580}/I_{522} showed a good linear relationship with the concentration of Rhodamine B in the range of 0-0.5 $\mu\text{mol/L}$ ($R^2 = 0.999$). The detection limit was 8.03 nmol/L. In addition, the sensor exhibited high selectivity, good reusability and excellent fluorescence stability. The recovery of Rhodamine B in real sample analysis was 94.23%-109.07%, and the relative standard deviation was less than 3.75%. This study provides a

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 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), 河南工业大学青年骨干教师培育计划, 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202210463027), 河南工业大学自科创新基金 (2020ZKCJ03)

Supported by the Young-backbone Teacher Foundation of Colleges and Universities of Henan Province (2023GGJS062), the Natural Science Project of Zhengzhou Science and Technology Bureau (22ZZRDZX11), the Training Program for Young Backbone Teachers of Henan University of Technology, the National Innovation and Entrepreneurship Training Program for College students (202210463027), the Innovative Funds Plan of Henan University of Technology (2020ZKCJ03)

feasible method for efficient and rapid detection of Rhodamine B.

Key words: fluorescein; molecularly imprinted; fluorescence detection; Rhodamine B

1 引 言

罗丹明 B 是一种鲜艳的玫瑰红色合成染料,它在纺织、印刷、造纸、制药等方面广泛应用。研究表明,罗丹明 B 具有致癌性,对人体健康有害,接触皮肤或摄入体内可能会导致肺水肿、呼吸道感染甚至癌症^[1]。因此,罗丹明 B 目前在食品行业被禁止使用^[2]。然而,由于其价格便宜、颜色鲜艳、化学性质稳定等特点,罗丹明 B 被一些生产商非法添加于食品中。据新闻报道,2022 年哈尔滨市场监管局在食品抽检中发现,多家餐厅的辣椒粉中存在违禁化学品罗丹明 B^[3]。因此,为了减少罗丹明 B 的摄入对人体造成的危害,食品中罗丹明 B 的测定受到了众多研究者的高度关注。

为了准确检测罗丹明 B,人们不断开发新的方法,包括紫外可见光谱法^[4]、荧光光谱法^[5-6]、表面增强拉曼光谱法^[7-8]和电化学法^[9]等。但上述传统检测方法由于其灵敏度低、重复性差、前处理过程复杂等问题,在实际样品检测中往往受到限制。因此,开发一种高效、快速检测罗丹明 B 的方法具有重要意义。

表面分子印迹荧光传感器是将表面分子印迹技术和荧光传感技术相结合得到的荧光传感器,其由两部分组成,即识别基团和荧光基团。当识别基团与待测物结合时,荧光信号会发生相应的变化。表面分子印迹技术的原理是将聚合物包裹在载体材料的表面,形成核-壳材料,表面的聚合物具有对待测物进行专一性识别的印迹位点,在检测时,印迹位点与待测物相结合,从而对待测物进行专一性检测^[10]。将表面分子印迹技术和荧光分析法相结合,既可以拥有表面分子印迹聚合物的选择性高、检测速度快等优点^[11],同时也可兼备荧光分析法的灵敏度高、操作简便和易于视觉检测等优点,是一个具有很大发展潜力的方法。

金属有机框架(MOFs)具有优异的热稳定性和化学稳定性,且功能及结构多样^[12-14]。此外,MOFs 材料具有高的比表面积,以之作为载体合成聚合物有利于将聚合物包裹在其表面,从而避免印迹位点包埋过深的问题。铝基金属有机框架(MIL-96)是由铝氧八面体和均苯三甲酸络合而

成,在水环境中具有较高的稳定性、丰富的孔结构、大的比表面积^[15],制备方式也比较简便。因此,选用 MIL-96 作为载体具有广泛的应用前景。

目前,人们所熟知的荧光基团包含有机荧光染料、量子点和碳点等荧光基团。其中,有机染料产率高,在溶剂中也有良好的稳定性。荧光素(AF)属于有机染料类荧光基团,具有光稳定性强、量子产率高和发射波长长等优点^[16]。将荧光素作为荧光基团制备表面分子印迹荧光传感器,有利于发挥其优良的荧光特性,使传感器体现出较好的灵敏性。

本文以 MIL-96 为载体,以烯丙基修饰的荧光素为荧光基团,通过沉淀聚合的方法制备了一种用于检测罗丹明 B 的表面分子印迹荧光传感器(MIL-96@AF-SMIPs)。该传感器在吸附罗丹明 B 后,522 nm 处的荧光逐渐猝灭,580 nm 处的荧光逐渐增强,从而形成一种比率型的荧光响应。MIL-96@AF-SMIPs 对罗丹明 B 具有优异的选择性、良好的重复使用性以及较强的荧光稳定性等优点,为罗丹明 B 的灵敏检测提供了一种简便快捷的方法。

2 实 验

2.1 实验仪器与试剂

FL970 型荧光光谱仪(上海天美科学仪器有限公司);Spectrum 型 FT-IR 红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);UV-2450 型紫外-可见光光度计(日本 Shimadzu 公司);Minifle600 型 X-射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司)。

甲基丙烯酸(化学纯,天津市大茂化学试剂厂);华法林(98%,上海阿达玛斯贝塔化学试剂有限公司);罗丹明 B(95%)、罗丹明 6G(95%)、茜素红(90%)、烯丙基溴(99%)(上海安耐吉化学有限公司);乙二醇二甲基丙烯酸酯(98%)、1,3,5-苯三甲酸(98%)、苏丹 IV(99%)、N,N-二甲基甲酰胺(99.5%)、九水合硝酸铝(99%)、荧光素(98%)(上海麦克林生化科技有限公司);苋菜红(85%)、对苯二酚(分析纯)、诱惑红(99%)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);甲醇(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、氟化钾(分析纯)、溴化钾(分析纯)、氯化钾

(分析纯)、碘化钾(分析纯)、碳酸钾(分析纯)、氯化镁(分析纯)、氯化钡(分析纯)、氯化镁(分析纯)、氯化钠(分析纯)(天津市科密欧化学试剂有限公司);偶氮二异丁腈(化学纯,天津市福晨化学试剂厂)。

2.2 烯丙基荧光素的制备

烯丙基荧光素的合成在参考文献的基础上改动之后进行合成^[17]。具体方法为:将 2.00 g(6.0 mmol)荧光素、2.42 g(20.0 mmol)烯丙基溴、4.97 g(36.0 mmol)碳酸钾、微量对苯二酚、微量碘和 60 mL N,N-二甲基甲酰胺的混合物加入到烧瓶中搅拌,然后对装置进行 N₂ 保护,并于 71 °C 黑暗条件下冷凝回流 25 h,最后旋蒸去除溶剂后得烯丙基荧光素(AF)。

2.3 载体 MIL-96 的制备

MIL-96 的制备参考文献中的方法^[18-19]稍加改变进行制备。具体方法为:2.0632 g(5.5 mmol) Al(NO₃)₃·9H₂O 和 0.6935 g(3.3 mmol) 1,3,5-苯三甲酸溶解在 30 mL 蒸馏水中,常温搅拌 12 h 后,将混合溶液转移到带有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 不锈钢高压反应釜中,升温至 200 °C 后反应 12 h。自然冷却后,依次用 N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇对产物进行洗涤,离心分离产物,最后将得到的产品放置到真空干燥箱中,烘干,即可得到 MIL-96 载体。

2.4 MIL-96@AF-SMIPs 的制备

准确称量 300 mg MIL-96 载体和 100 mL 乙醇加入到三颈烧瓶中超声 0.5 h,然后向烧瓶中加入 255 μL(3 mmol) 甲基丙烯酸和 0.154 g(0.5 mmol) 华法林,继续超声 0.5 h。以上工作结束后,进行常温搅拌,边搅拌边加入 3965 μL(20 mmol) 乙二醇二甲基丙烯酸酯、1 mL AF(10⁻¹ mol/L 的甲醇溶液)和 0.1267 g(0.7 mmol) 偶氮二异丁腈,继续搅拌 10 min。最后,将反应装置在氮气保护的条件下,升温至 80 °C 冷凝回流 6 h。反应完成后,通过抽滤的方式得到产物。将产物通过索氏提取的方法洗脱模板分子,洗脱液的选择为 *v*(甲醇):*v*(乙酸)=4:1 的溶液,洗脱到上层清液中没有模板分子被检测出为止。将洗脱结束的产物在 55 °C 的条件下烘干得到 MIL-96@AF-SMIPs。

MIL-96@AF-SNIPs 的制备除了不添加替代模板华法林之外,其余步骤与 MIL-96@AF-SMIPs 相同。AF-MIPs 的制备除了不加载体 MIL-96 外,其

余步骤与 MIL-96@AF-SMIPs 相同。

2.5 荧光检测方法

用蒸馏水(pH=7)配制不同浓度的罗丹明 B 溶液(0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 μmol/L)备用。称量 MIL-96@AF-SMIPs 20 mg 于锥形瓶中,然后分别加入 8 mL 不同浓度的罗丹明 B 溶液。将其放于摇床上振荡 0.5 h 后进行抽滤,最后收集固体。固体晾干后,将固体放入固体样品槽中进行荧光检测。荧光检测的参数设置为:激发和发射狭缝均为 1 nm,光电倍增电压为 600 V,激发波长为 468 nm,扫描范围为 490~700 nm。

3 结果与讨论

3.1 MIL-96@AF@SMIPs 的表征

对荧光素和烯丙基荧光素的红外光谱进行了测试,如图 1(a)所示。从图中可以看出烯丙基荧光素的图谱在 1720 cm⁻¹ 和 1640 cm⁻¹ 处出现了两个峰,其分属于酯基 C=O 和 C=C 的峰,而这两个峰并未出现在荧光素的红外图谱中,与文献报道^[20]相一致,说明烯丙基荧光素被成功合成。

同时,通过红外光谱对 MIL-96、MIL-96@AF-SMIPs、AF-MIPs 和 MIL-96@AF-SNIPs 进行了表征。如图 1(b)所示,2988 cm⁻¹ 和 1388 cm⁻¹ 属于 C-H 的伸缩振动;1729 cm⁻¹ 属于 C=O 的不对称伸缩振动,这些特征峰说明功能单体和交联剂都成功合成在聚合物之中^[21]。768 cm⁻¹ 和 735 cm⁻¹ 处的谱带归因于芳环中 C-H 弯曲振动,该谱带同时出现在 MIL-96、MIL-96@AF-SMIPs、MIL-96@AF-SNIPs 中,而在 AF-MIPs 中没有该特征峰,与文献报道^[22]一致,说明 MIL-96@AF-SMIPs、MIL-96@AF-SNIPs 已经成功合成在了 MIL-96 的表面。

然后,对 MIL-96 和 MIL-96@AF-SMIPs 进行了 XRD 测试。由图 2 可以看出,MIL-96 在 9.08°、13.35°、14.27°、16.65° 有明显特征峰,说明 MIL-96 合成成功^[22-23]。并且这些峰在 MIL-96@AF-SMIPs 也能找到,说明聚合物成功包裹在 MIL-96 表面。

为了进一步验证聚合物包裹在载体上,采用扫描电镜对 MIL-96 和 MIL-96@AF-SMIPs 的形貌进行了研究。如图 3(a)所示,MIL-96 呈现出多面体结构,且表面光滑;从图 3(b)中可以看出,MIL-96@AF-SMIPs 表面上有粗糙蓬松、呈现簇状的聚合物。因此,由图可以说明聚合物包裹在 MIL-96 表面,MIL-96@AF-SMIPs 已成功合成。

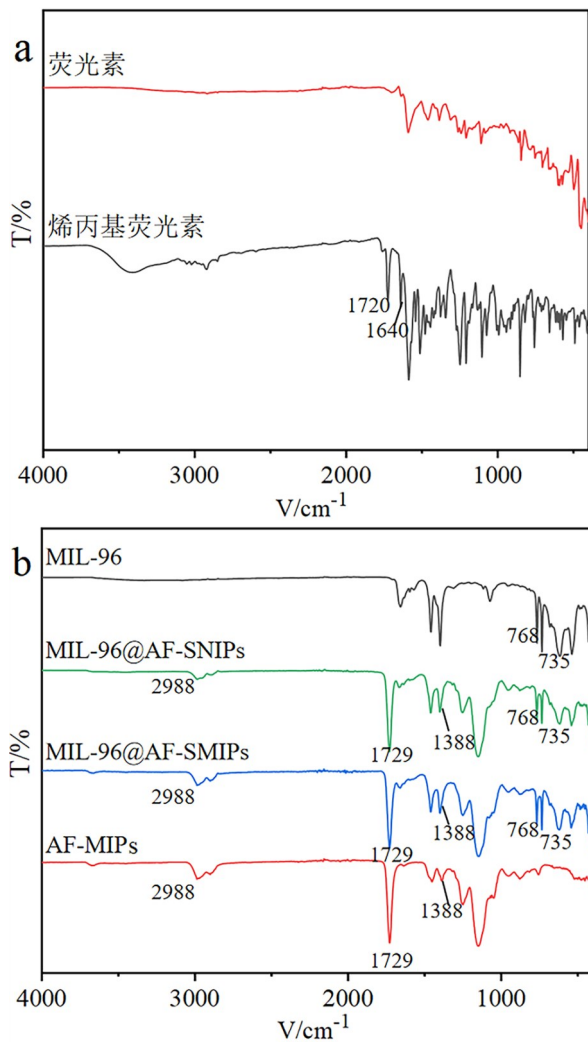


图1 荧光素和烯丙基荧光素的红外光谱图(a)与MIL-96、MIL-96@AF-SNIPs、MIL-96@AF-SMIPs和AF-MIPs的红外光谱图(b)

Fig.1 FTIR images of fluorescein and allylfluorescein (a); FTIR images of MIL-96, MIL-96@AF-SNIPs, MIL-96@AF-SMIPs and AF-MIPs (b)

3.2 检测条件的优化

在探究 MIL-96@AF-SMIPs 对罗丹明 B 的检测能力之前,对传感器的 pH 使用环境进行优化。本文主要研究了 pH 为 3~12 范围内 MIL-96@AF-SMIPs 的使用情况。结果如下图 4 所示,可明显看出,在此范围内, I_{580}/I_{522} 的值随 pH 的增大出现了先增大后减小的现象,并且在 pH = 7 时荧光比值最大。所以,选择 pH = 7 为后续测试的条件。

3.3 荧光响应

在优化条件下,分别考察 MIL-96@AF-SMIPs 和 MIL-96@AF-SNIPs 对罗丹明 B 的分析能力。如图 5(a) 为 MIL-96@AF-SMIPs 对罗丹明 B 的荧光响应情况,图 5(b) 为 MIL-96@AF-SNIPs 对罗丹明

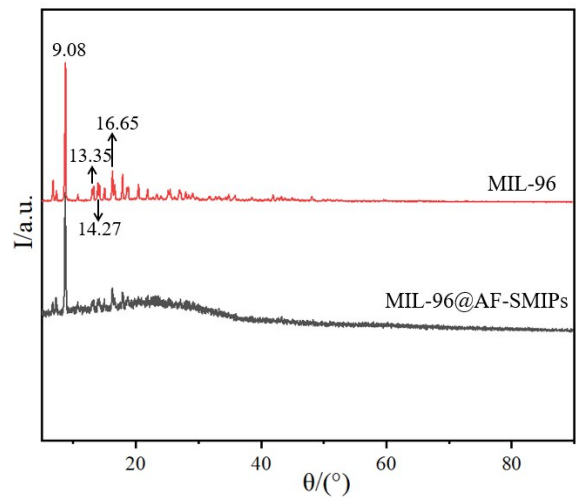


图2 MIL-96和MIL-96@AF-SMIPs的XRD图

Fig.2 XRD images of MIL-96 and MIL-96@AF-SMIPs

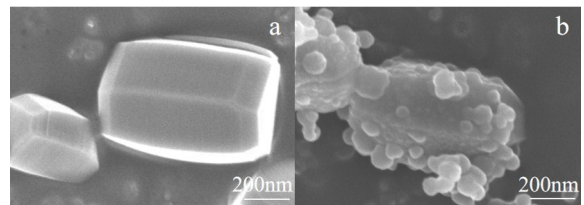


图3 MIL-96(a)和MIL-96@AF-SMIPs(b)的SEM图

Fig.3 SEM images of MIL-96 (a) and MIL-96@AF-SMIPs (b)

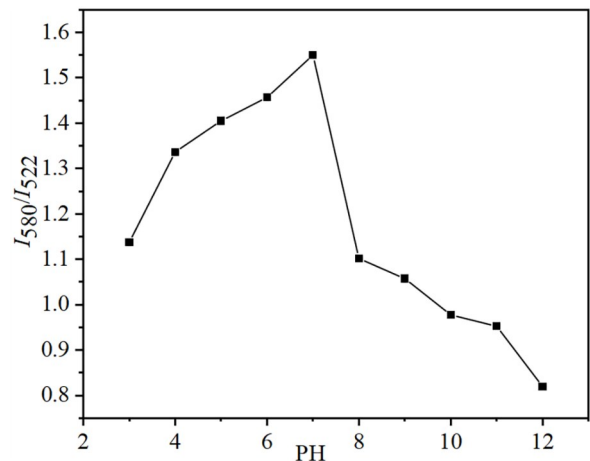


图4 不同pH下的 I_{580}/I_{522}

Fig.4 I_{580}/I_{522} at different pH

B 的荧光响应情况。由图可知,随着罗丹明 B 的浓度增加,两者在 522 nm 处的荧光强度均降低,而 580 nm 处的荧光强度增加,呈现比率变化。同时,从图 5(c) 可以看出 MIL-96@AF-SMIPs 的 I_{580}/I_{522} 比值在 0-0.5 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系。作为对比,可以明显看出虽然 MIL-96@AF-SNIPs 的 I_{580}/I_{522} 在 0-0.5 $\mu\text{mol/L}$ 范围内也呈良好的线性关系,但是其线性范围明显低于 MIL-

96@AF-SMIPs。由此可说明, MIL-96@AF-SMIPs 对罗丹明 B 具有更强识别能力。

为了进一步探究比率型荧光产生的原因, 通过对 MIL-96@AF-SMIPs 和罗丹明 B 的荧光光谱进

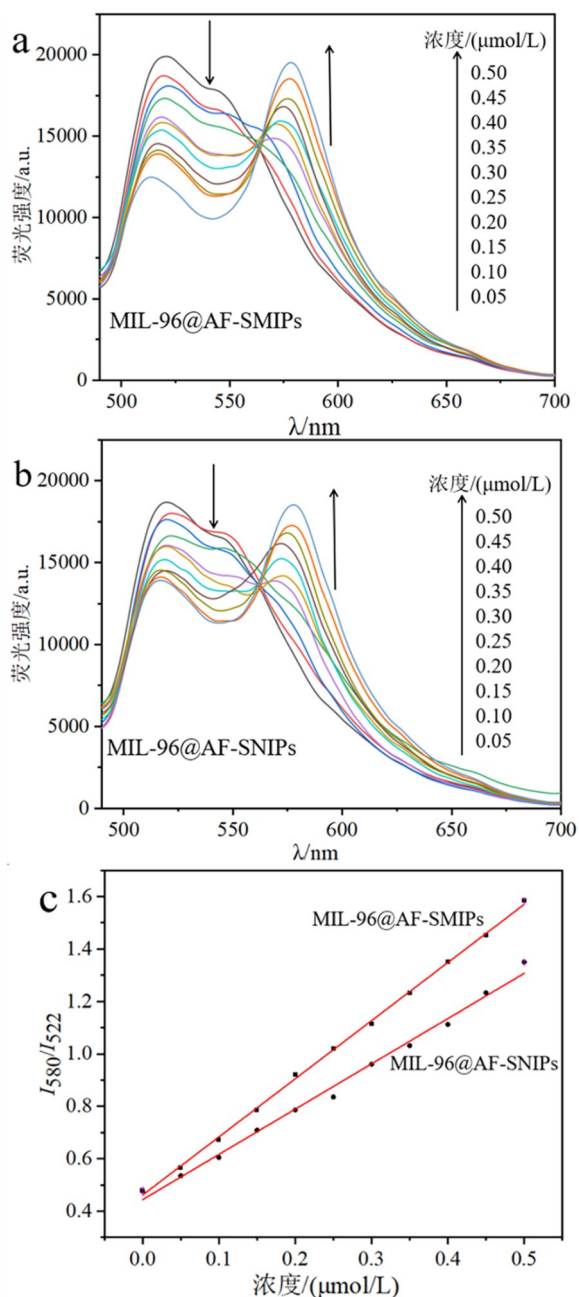


图5 MIL-96@AF-SMIPs(a)和MIL-96@AF-SNIPs(b)随罗丹明B浓度变化的荧光光谱图; MIL-96@AF-SMIPs和MIL-96@AF-SNIPs的 I_{580}/I_{522} 随罗丹明B浓度变化的线性关系图(c)

Fig.5 Fluorescence spectra of MIL-96@AF-SMIPs (a) and MIL-96@AF-SNIPs (b) with the concentrations of Rhodamine B; Linear relationship of I_{580}/I_{522} of MIL-96@AF-SMIPs and MIL-96@AF-SNIPs with the concentrations of Rhodamine B (c)

行分析, 可看到图中 MIL-96@AF-SMIPs 的最佳激发和发射波长分别为 468 nm 和 522 nm, 待测物质罗丹明 B 的最佳激发和发射波长分别为 467 nm 和 580 nm, 两者的激发光谱有所重叠。所以本工作使用 468 nm 的激发光激发会同时检测到 MIL-96@AF-SMIPs 和罗丹明 B 的荧光发射峰, 且由于两个发射峰的波长相差一定的距离, 不会发生大的重叠, 利于罗丹明 B 的检测。当 MIL-96@AF-SMIPs 吸附罗丹明 B 后, 光谱仪的一部分光能量被罗丹明 B 吸收, 故随着 MIL-96@AF-SMIPs 中罗丹明 B 含量的增加, 522 nm 处 MIL-96@AF-SMIPs 的荧光发射峰降低, 而 580 nm 处罗丹明 B 的荧光发射峰增加, 呈现出比率变化。因此, 利用 I_{580} 和 I_{522} 强度比随罗丹明 B 浓度变化的关系, 可以对罗丹明 B 进行定量检测。

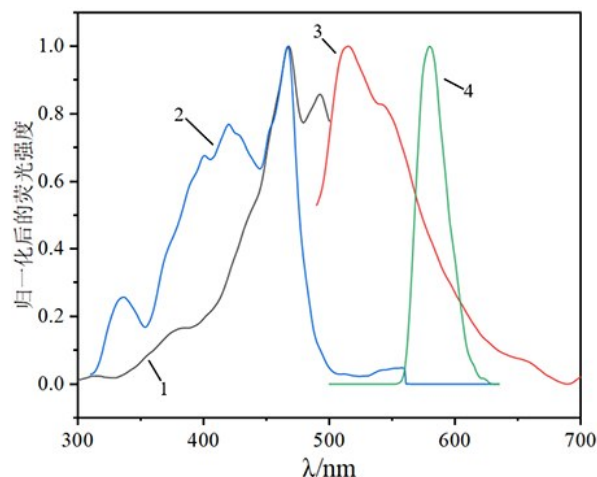


图6 归一化后 MIL-96@AF-SMIPs 的荧光激发(1)和发射(3)光谱与罗丹明 B 的荧光激发(2)和发射(4)光谱
Fig.6 Normalized fluorescence excitation (1) and emission (3) spectra of MIL-96@AF-SMIPs and fluorescence excitation (2) and emission (4) spectra of Rhodamine B

3.4 性能研究

3.4.1 吸附速率的研究

对 MIL-96@AF-SMIPs 和 AF-MIPs 的吸附速率进行考察。由图 7 可以看出, 随着时间的增加, MIL-96@AF-SMIPs 和 AF-MIPs 的 I_{580}/I_{522} 都是先快速增大然后逐渐平稳。在将罗丹明 B 加入 MIL-96@AF-SMIPs 后的 1 min 内, I_{580}/I_{522} 快速上升, 大概 180 s 后比值趋于平稳, 这表明 MIL-96@AF-SMIPs 对罗丹明 B 可以实现快速吸附平衡。而 AF-MIPs 大概在 300 s 之后才逐渐达到平衡。产生这种现象的原因是因为 MIL-96@AF-SMIPs 含

有载体,其聚合物包裹在载体表面,印迹位点也在表面,可实现对待测物的快速吸附。而 AF-MIPs 不含载体,印迹位点大多被包埋在聚合物内部。所以, MIL-96@AF-SMIPs 的吸附速率更快,吸附量更大,达到吸附平衡的时间更短。

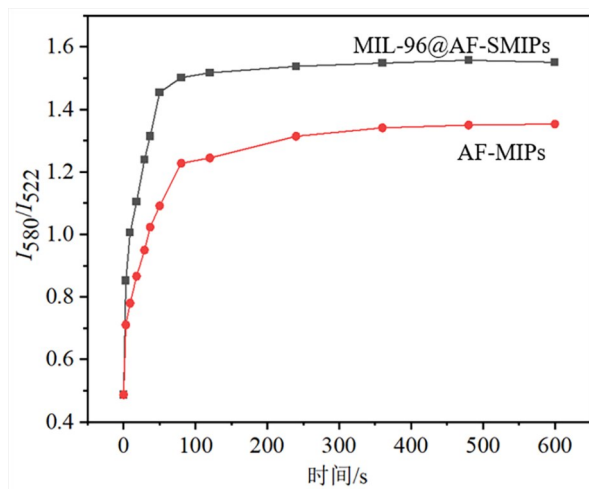


图7 MIL-96@AF-SMIPs与AF-MIPs的吸附速率对比图

Fig.7 Comparison of adsorption rates between MIL-96@AF-SMIPs and AF-MIPs

3.4.2 稳定性的研究

连续14天测定 MIL-96@AF-SMIPs 的荧光光谱,由图8可以看出522 nm处的荧光强度基本没有变化,证明该传感器具有良好的稳定性。

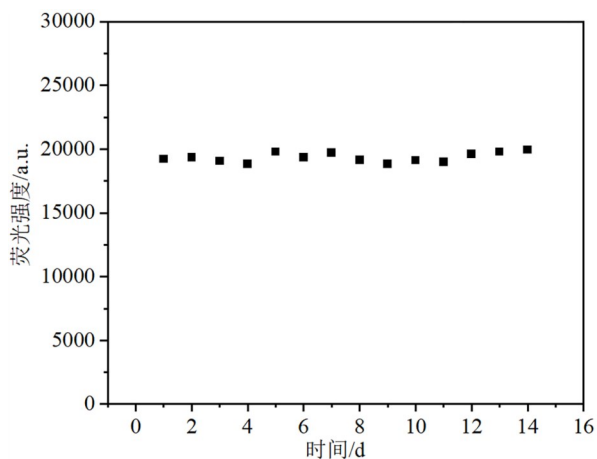


图8 MIL-96@AF-SMIPs的荧光稳定性

Fig.8 Fluorescence stability of MIL-96@AF-SMIPs

3.4.3 重复使用性的研究

对 MIL-96@AF-SMIPs 的重复使用性进行考察,由图9可以看出该传感器具有不少于10次的重复使用性。

3.4.4 选择性的研究

为了评价 MIL-96@AF-SMIPs 对罗丹明 B 的选

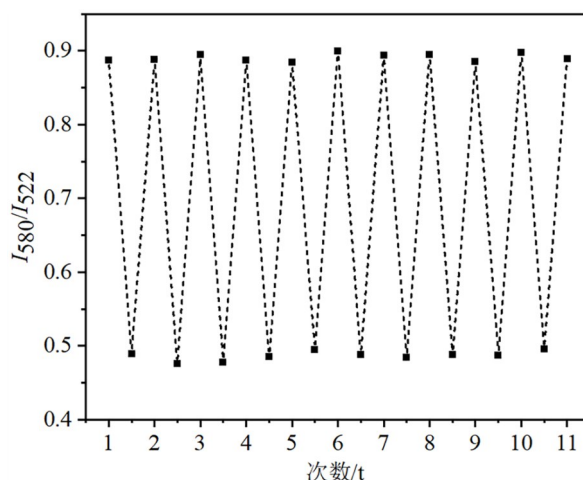


图9 MIL-96@AF-SMIPs的重复使用性

Fig.9 Reusability of MIL-96@AF-SMIPs

择性,本文选取了5种红色色素(罗丹明6G、诱惑红、茜素红、苏丹IV和苋菜红)和罗丹明B进行实验。分别对吸附相同浓度的罗丹明B和五种色素的 MIL-96@AF-SMIPs 进行荧光检测。结果如图10所示,吸附罗丹明B后的 MIL-96@AF-SMIPs 的 I_{580}/I_{522} 最大,表明该传感器对罗丹明B的选择性最强。

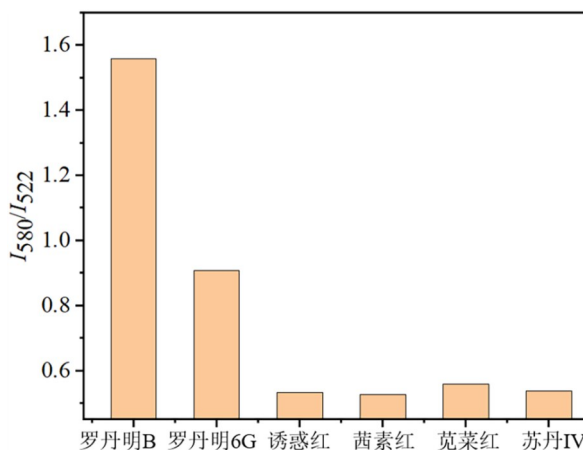


图10 MIL-96@AF-SMIPs对不同色素的选择性

Fig.10 Selectivity of MIL-96@AF-SMIPs for pigments

3.4.5 抗干扰性的研究

对 MIL-96@AF-SMIPs 的抗干扰性进行了考察。由图11可见,吸附混合色素溶液与仅吸附罗丹明B溶液的 MIL-96@AF-SMIPs 的 I_{580}/I_{522} 差别不大,可看出该传感器抗干扰能力强。

3.4.6 实际样品的检测

3.4.6.1 工作曲线

为了考察 MIL-96@AF-SMIPs 对实际样品的检测效果,利用 MIL-96@AF-SMIPs 对不同浓度的罗丹明B吸附后进行荧光检测,并平行三组测样

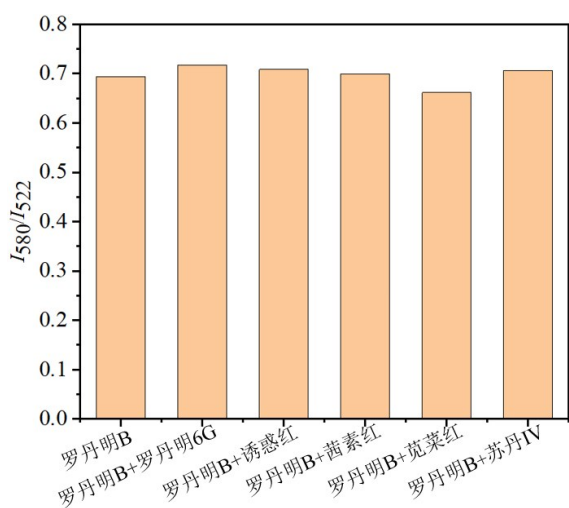


图 11 MIL-96@AF-SMIPs 对混合色素的抗干扰性

Fig.11 Interference immunity of MIL-96@AF-SMIPs for mixed pigments

后拟合工作曲线,如图 12 所示。 I_{580}/I_{522} 与罗丹明 B 在 0-0.5 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内具有良好的线性关系($R^2=0.999$)。其检出限基于 $3S_b/m$ 计算,结果为 8.03 nmol/L(S_b 为空白标准偏差, m 为工作曲线斜率^[24])。以上结果表明,MIL-96@AF-SMIPs 具有高灵敏度和低检出限的优点,可用于对痕量罗丹明 B 的检测。

3.4.6.2 实际样品

分别对湖水和干辣椒进行了 0.100、0.300 和 0.500 $\mu\text{mol/L}$ 三个浓度的加标回收实验。湖水参照文献^[25]进行处理。从本校莲湖中取得湖水,准确

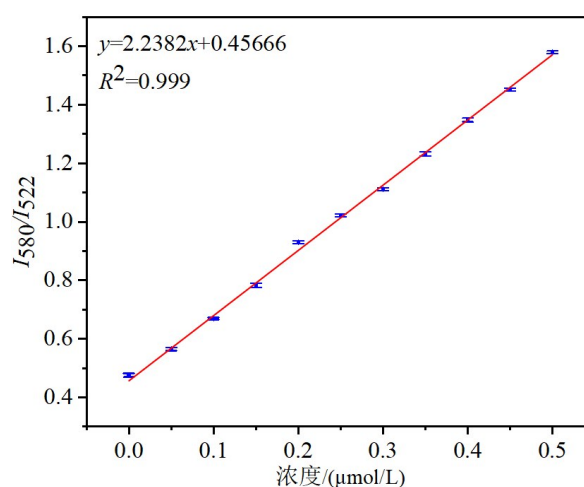


图 12 MIL-96@AF-SMIPs 的工作曲线

Fig.12 Calibration curve of MIL-96@AF-SMIPs

量取湖水样品 500 mL,采用 0.22 μm 滤膜过滤后,收集滤液。从收集的滤液中量出 200 mL 湖水倒入容量瓶,再定容至 250 mL,备用。辣椒的前处理方法参照文献^[26]进行处理。从本地市场买入干辣椒,研碎后称 6 g 放入烧杯中,再加入 90 mL 蒸馏水超声震荡 10 min。离心收集上清液,然后用 0.22 μm 滤膜过滤。将此过程重复 3 次后,把所有滤液混合到一起,定容至 250 mL。最后,进行 0.100、0.300 和 0.500 $\mu\text{mol/L}$ 三种浓度的加标实验。结果如表 1 所示,两种样品的三个浓度水平加标量的回收率均较好(94.23%~109.07%),相对标准偏差小于 3.75%。以上结果说明,MIL-96@AF-SMIPs 用于实际样品中罗丹明 B 的检测是可行的。

表 1 湖水和辣椒中罗丹明 B 的检测结果

Tab. 1 Results of Rhodamine B in lake water and chili

样品	加标浓度/ ($\mu\text{mol/L}$)	检测浓度/ ($\mu\text{mol/L}$)	回收率/%	RSD /%
湖水	0	未检出	-	-
	0.100	0.104	103.90	1.01
	0.300	0.283	94.23	2.37
	0.500	0.485	97.05	1.25
干辣椒	0	未检出	-	-
	0.100	0.109	109.07	1.77
	0.300	0.288	95.85	1.23
	0.500	0.502	100.32	3.75

4 结 论

本文以 MIL-96 为载体、以烯丙基荧光素为荧光基团,制备了表面分子印迹荧光传感器 MIL-96@AF-SMIPs。MIL-96@AF-SMIPs 吸附罗丹明 B 后,522 nm 处的荧光强度减小,580 nm 处的荧光强

度增大,两者呈现出比率变化。并且,MIL-96@AF-SMIPs 对罗丹明 B 具有选择性强、检测速度快以及可重复使用等优点。同时,在检测实际样品时,此方法具有良好的回收率和较小的相对标准偏差,说明 MIL-96@AF-SMIPs 可用于实际样品中罗丹明 B 的高效快速检测,具有良好的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] SHOKA A H, KLYMCHENKO A S. Ultrabright fluorescent polymeric nanofibers and coatings based on ionic dye insulation with bulky counterions[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(24): 28889-28898.
- [2] PHUONG N T T, HOANG T X, TRAN N L N, *et al.* Rapid and sensitive detection of Rhodamine B in food using the plasmonic silver nanocube-based sensor as SERS active substrate[J]. *Spectrochim Acta A*, 2021, 263: 120179.
- [3] 消费实验室. 哈尔滨多家餐厅辣椒粉中检出违禁化学品“罗丹明B”[EB/OL]. (2022-07-07). [2024-02-02]. <https://www.163.com/dy/article/HBMMMCVT0525RSUS.html>. CONSUMER L. Banned chemical “Rhodamine B” found in chili powder from restaurants in Harbin[EB/OL]. (2022-07-07). [2024-02-02]. <https://www.163.com/dy/article/HBMMMCVT0525RSUS.html>. (in Chinese)
- [4] ERBAS Z, SOYLAK M. Determination of Rhodamine B by UV-Vis spectrophotometry in cosmetics after microextraction by using heat-induced homogeneous liquid-liquid extraction method[J]. *J. Iran. Chem. Soc*, 2022, 19(9): 3935-3942.
- [5] HAYAT M, SHAH A, HAKEEM M K, *et al.* A designed miniature sensor for the trace level detection and degradation studies of the toxic dye Rhodamine B[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(25): 15658-15669.
- [6] PRATAR R, DAS A, MISHRA A, *et al.* Developing a Rapid and Sensitive Colorimetric Sensor for Detection of Food Adulterant Rhodamine-B in Real Samples[J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9(1): e202302748.
- [7] SHA X, HAN S, FANG G, *et al.* A novel suitable TLC-SERS assembly strategy for detection of Rhodamine B and Sudan I in chili oil[J]. *Food Control*, 2022, 138: 109040.
- [8] 马超, 武佳炜, 朱琳等. g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料表面增强拉曼基底对婴幼儿糖果中的罗丹明B的痕量检测[J]. *化学学报*, 2019, 77(10): 1024-1030.
- MA C, WU JW, ZHU L, *et al.* Trace Detection of Rhodamine B in Infant Candy by g-C₃N₄/Ag Nanocomposite as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(10): 1024-1030. (in Chinese)
- [9] GOLESTANEH M. Applicability of a graphene oxide nanocomposite for fabrication of an electrochemical sensor for simultaneous detection of sunset yellow and rhodamine B in food samples[J]. *Anal. Methods*, 2023, 15(41): 5500-5509.
- [10] 刘丽, 胡润泽, 徐陈, 等. 镧系 Eu³⁺ 配合物修饰的分子印迹聚合物荧光探针制备及其对血红蛋白的传感检测[J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 944-951.
- LIU L, HU RZ, XU C, *et al.* Preparation of Molecularly imprinted Polymer Fluorescence Probe Modified by Lanthanide Eu³⁺ Complex and Hemoglobin Sensing Detection[J]. *Chin. J. Lumin*, 2022, 43(6): 944-951. (in Chinese)
- [11] SHAO Y, WANG P, ZHENG R, *et al.* Preparation of molecularly imprinted ratiometric fluorescence sensor for visual detection of tetrabromobisphenol A in water samples[J]. *Microchim. Acta*, 2023, 190(4): 161.
- [12] ZHANG S, FU H, LIU H, *et al.* Synergetic catalysis of ligand connecting MOFs@ MOFs composites in electrochemical detection of P-Chlorophenols[J]. *Microporous Mesoporous Mater.* 2023, 360: 112726.
- [13] HU H, HEY P, ZHANG Y L, *et al.* Solvothermal Synthesis of Polyoxometalate Modified Metal-Organic Framework for Enhanced Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution[J]. *J. Phys. Chem*, 2022, 96(Suppl 1): S44-S50.
- [14] YAO N, CHEN J, FENG R, *et al.* Mechanistic insight into the adsorption of low concentrations of N-nitrosodiethylamine in water by functional MIL-96: Experiments and theoretical calculations[J]. *Chem. Eng. J*, 2023, 451: 138761.
- [15] 孔庆超, 孙文悦, 林金莹等. 基于卟啉-金属有机框架材料的光动力学疗法研究进展[J]. *发光学报*, 2023, 44(08): 1505-1519.
- KONG QC, SUN WY, LIN JY, *et al.* Research Progress of Photodynamic Therapy Based on Porphyrin-metal Organic Framework Materials. *Chin. J. Lumin*, 2023, 44(08): 1505-1519. (in Chinese)
- [16] ANDO N, SOUTOME H, YAMAGUCHI S. Near-infrared fluorescein dyes containing a tricoordinate boron atom[J]. *Chem. Sci.*, 2019, 10(33): 7816-7821.
- [17] LIU Q H, LIU J, GUO J C, *et al.* Preparation of polystyrene fluorescent microspheres based on some fluorescent labels[J]. *Chem. Mater.*, 2009, 19(14): 2018-2025.
- [18] SAKAI M, HORI H, MATSUMOTO T, *et al.* One-Pot Synthesis Method of MIL-96 Monolith and Its CO₂ Adsorption Performance[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(18): 22395-22402.
- [19] GONZALEZ-SANTIAGO B, GARCIA-CARRILLO A, CHAVEZ-GUERRERO L, *et al.* Enhancing the synthetic routes to prepare MIL-96 (Al) and their efficiency for CO₂ capture[J]. *Inorg. Chem. Commun.* 2023, 155: 111095.

- [20] 韩文娟. 烯丙基罗丹明 B 构建的分子印迹荧光传感器选择性识别氯酚和塑化剂残留的行为研究[D]. 吉林: 吉林师范大学, 2017.
HAN WJ. *Selective recognition of chlorophenol and plasticizer residues by a molecularly imprinted fluorescence sensor based on allyl rhodamine B*[D]. Jilin: Jilin Normal University graduate school, 2017. (in Chinese)
- [21] LI Y, LI H, WANG T, *et al.* Surface-molecularly imprinted ratiometric fluorescence sensor for fast, sensitive and selective determination of rhodamine 6G[J]. *Dyes Pigm*, 2023, 219: 111602.
- [22] LEE J S, JHUNG S H. Vapor-phase adsorption of alkylaromatics on aluminum-trimesate MIL-96: An unusual increase of adsorption capacity with temperature[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, 129(1): 274-277.
- [23] LU D, YU G F, LI Y, *et al.* RuCo NPs supported on MIL-96(Al) as highly active catalysts for the hydrolysis of ammonia borane[J]. *J. Alloys Compd*, 2017, 694: 662-671.
- [24] LI Y, HE W, PENG Q, *et al.* Aggregation-induced emission luminogen based molecularly imprinted ratiometric fluorescence sensor for the detection of Rhodamine 6G in food samples[J]. *Food Chem.*, 2019, 28755-60.
- [25] LI H, LI D, WANG J, *et al.* A novel imprinted sensor based on Ag-modified composite MOFs for selective detection of Rhodamine B in river[J]. *J. Environ. Chem. Eng*, 2022, 10(5): 108163.
- [26] MAO S, PEI F, FENG S, *et al.* Detection of trace Rhodamine B using stable, uniformity, and reusable SERS substrate based on Ag@SiO₂-Au nanoparticles[J]. *Colloid Surface A*, 2023, 657: 13059.



王茜(2000-),女,河南驻马店人,硕士研究生,主要从事荧光功能材料的研究。

E-mail: 1607927472@qq.com



李恺(1985-),男,河南郑州人,博士,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: likai@zzu.edu.cn



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