

文章编号: 1000-7032(2025)01-0156-08

# 基于 UIO-66-NH<sub>2</sub> 的表面分子印迹荧光传感器制备及其在检测罗丹明 6G 中的应用

牛浩宇<sup>1</sup>, 李媛媛<sup>1\*</sup>, 王 钢<sup>1</sup>, 王 月<sup>1</sup>, 黄浩展<sup>1</sup>, 姚利霞<sup>1</sup>,  
王一涵<sup>1</sup>, 张铭亮<sup>1</sup>, 李 恺<sup>2</sup>

(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:** 将金属有机框架材料 UIO-66-NH<sub>2</sub> 同时作为载体和荧光基团, 利用沉淀聚合法制成一种用于检测罗丹明 6G 的表面分子印迹荧光传感器 (UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs)。通过红外光谱、X 射线衍射等对其进行表征, 证实已成功合成。在检测罗丹明 6G 的过程中, 该传感器的荧光峰呈比率型变化。其荧光峰强度的比值  $I_{560}/I_{440}$  与罗丹明 6G 浓度在 0~10  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内呈线性关系, 检出限为 12.77  $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外, UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 具有选择性高、抗干扰能力强以及荧光稳定性好等优点。在检测实际样品时, 湖水中罗丹明 6G 的加标回收率为 93.2%~104.2%, 相对标准偏差为 0.9%~3.1%; 干辣椒中罗丹明 6G 的加标回收率为 92.7%~108.6%, 相对标准偏差为 1.9%~3.7%, 满足在复杂实际样品中的检测需求。本文为罗丹明 6G 的快速检测提供了一种高效可行的方法。

**关键词:** 金属有机框架; 比率荧光; 分子印迹聚合物; 罗丹明

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240234 CSTR: 32170.14.CJL.20240234

## Preparation of Surface Molecularly Imprinted Fluorescence Sensor Based on UIO-66-NH<sub>2</sub> and Its Application in Detection of Rhodamine 6G

NIU Haoyu<sup>1</sup>, LI Yuanyuan<sup>1\*</sup>, WANG Gang<sup>1</sup>, WANG Yue<sup>1</sup>, HUANG Haozhan<sup>1</sup>, YAO Lixia<sup>1</sup>,  
WANG Yihan<sup>1</sup>, ZHANG Mingliang<sup>1</sup>, LI Kai<sup>2</sup>

(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:** Using the metal-organic frameworks UIO-66-NH<sub>2</sub> as both carrier and fluorescence group, a surface molecularly imprinted fluorescence sensor (UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs) for detecting rhodamine 6G was prepared by precipitation polymerization. By characterizing the sensor using infrared spectroscopy, X-ray diffraction, etc., it was confirmed that the molecularly imprinted fluorescence sensor was successfully synthesized. In the process of detecting rhodamine 6G, the fluorescence peaks of the sensor showed ratiometric changes. The ratio of fluorescence peak intensities  $I_{560}/I_{440}$  were linearly related to the concentrations of rhodamine 6G with a detection limit of 12.77  $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . In addition, UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs exhibited the advantages of high selectivity, good anti-interference ability and favorable fluorescence stability. The sensor was applied to detect rhodamine 6G in real samples. The recoveries of rhodamine 6G were 93.2%~104.2% with the relative standard deviations (RSD) of 0.9%~3.1% in lake water. While the recoveries were 92.7%~108.6% with the RSD of 1.9%~3.7% in dry pepper sample, which

收稿日期: 2024-09-27; 修订日期: 2024-10-17

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); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202410463044)

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 National Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (202410463044)

demonstrated that the sensor can meet the detection demand in complicated real samples. This work provides an efficient and feasible method for rapid detection of rhodamine 6G in real samples.

**Key words:** metal-organic frameworks; ratiometric fluorescence; molecularly imprinted polymers; rhodamine

## 1 引言

罗丹明6G(Rhodamine 6G, Rh6G)又名玫瑰红6G,是一种具有强着色能力的水溶性荧光染料,曾被广泛应用于食品添加、工业染色、激光光学和塑料工业等领域<sup>[1]</sup>。然而研究发现,罗丹明6G具有较强的致畸性和致癌性,对人类的生命健康造成一定的威胁<sup>[2-3]</sup>。因此,已被多个国家和地区列为食品行业严厉禁止的有毒有害物质之一。但由于其较强的着色能力和低廉的价格,目前仍有不法商家将其添加于食品当中。因此,构建一种快速且高效检测罗丹明6G的技术,对保障食品安全极其重要。

目前,对于罗丹明类色素的检测方法主要包括高效液相色谱法、液相色谱-串联质谱法、增强拉曼散射法等<sup>[4-6]</sup>。虽然这些方法在检测方面均较出色,但在实际应用中存在操作程序繁琐、检测成本高昂、测试耗时冗长等问题。因此,迫切需要开发一种快速、灵敏且高效的检测方法。

近年来,荧光传感器因其灵敏度高、检测快速、技术简单等优点而受到广泛关注<sup>[7]</sup>。为了提高荧光分析法对目标物的选择性,将其与分子印迹聚合物相结合制备成分子印迹荧光传感器,在环境分析、食品安全等方面表现出更大的应用潜力<sup>[8]</sup>。分子印迹聚合物中具有与目标分子相似的空腔结构,能满足特异性检测的需求<sup>[9-12]</sup>。但传统的分子印迹聚合物通常存在印迹位点包埋过深、传质速率较慢等问题,一定程度上影响了其检测速率。表面分子印迹技术的出现巧妙地解决了上述问题<sup>[13]</sup>。通过引入具有特定官能团的载体,利用化学接枝或直接包裹等方式,制备得到表面分子印迹聚合物。这种聚合物在载体表面或接近其表面生成,不仅提供了更多的表面印迹位点,还加快了传质速率,使得其在吸附容量和吸附效率上都有较大的提升<sup>[14]</sup>。表面分子印迹荧光传感器以表面分子印迹聚合物作为识别元件,将荧光材料作为信号输出元件,使得传感器既具有印迹聚合物的高特异性识别能力,又克服了印迹聚合物无信号传输方面的缺陷,达到快速且高效检测目标

物的目的<sup>[15]</sup>。

金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)材料由于具有较大的空隙率和高比表面积的特性,在用作表面分子印迹聚合物的载体方面得到了一定程度的发展。将MOFs材料作为载体制备成的表面分子印迹聚合物,不仅兼具特异性吸附的功能,而且还减少了传质阻力,有助于显著提升检测的灵敏度<sup>[16-17]</sup>。UIO-66是一种具有极高化学稳定性和热稳定性的发光MOFs材料<sup>[18-19]</sup>。在其基础上引入氨基官能团得到UIO-66-NH<sub>2</sub>,可改变其表面的化学性质,有利于分子印迹聚合物负载于其表面<sup>[20]</sup>。由于UIO-66-NH<sub>2</sub>在430 nm附近具有较强的荧光发射性质,其在荧光检测方面也有广泛应用<sup>[21-22]</sup>。然而,已报道的基于UIO-66-NH<sub>2</sub>的表面分子印迹聚合物的相关文献,大多从UIO-66-NH<sub>2</sub>作为载体的方面进行研究,既从载体又从荧光双角度探讨的较少。

本文利用UIO-66-NH<sub>2</sub>具有较大空隙率和高比表面积的特性,以及具有荧光发射的特点,将其同时作为载体和荧光基团,合成了一种可以特异性识别和检测罗丹明6G的表面分子印迹荧光传感器(UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs)。通过将表面分子印迹技术与荧光传感技术相结合,不仅保持了前者特异性识别罗丹明6G的能力,同时发挥了后者灵敏度高等优势,达到快速检测罗丹明6G的目的。

## 2 实验

### 2.1 主要实验试剂与实验仪器

实验试剂:氯化锆、罗丹明6G、茜素红、苋菜红、诱惑红、苏丹I、胭脂红、酸性品红、2-氨基对苯二甲酸(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、无水乙醇、乙腈、乙酸(天津市恒兴化学试剂制造有限公司);华法林(阿达玛斯试剂有限公司);丙烯酸(AA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、磷酸氢二钠(上海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);磷酸二氢钠、溴化钾、碘化钾、氯化镁、无水氯化钙(天津市科密欧化学试剂有限公司);碳酸钾、过硫酸钾、氯化钾

(洛阳吴华化学试剂有限公司);氯化钼(上海化工专科学校实验工厂);氯化钠(天津市天力化学试剂有限公司)。

实验仪器: Spectrum Two FT-IR 型红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); FL970 型荧光光谱仪(上海天美科学仪器有限公司); FEI Talos F200S 型透射电子显微镜(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); MiniFlex600 型 X-射线衍射仪(日本 Rigaku 公司); HORIBA Fluorolog-3 荧光光谱仪(美国 HORIBA 公司); Malvern 2000 型粒径分布仪(英国 Malvern 公司)。

## 2.2 样品制备

### 2.2.1 UIO-66-NH<sub>2</sub> 的制备

在参考文献[23]的基础上进行改进,制备了 UIO-66-NH<sub>2</sub>。称取 0.9 g 氯化锆和 0.699 6 g 2-氨基

对苯二甲酸,放入装有 180 mL DMF 和 0.57 mL 超纯水的混合溶液中,室温下搅拌 20 min,使其充分溶解。随后转移至反应釜中,120 °C 下反应。24 h 后进行离心处理,并用 DMF 和无水乙醇洗涤 2 次。最后,将所得产品置于 60 °C 烘箱中干燥,得到 UIO-66-NH<sub>2</sub>。

### 2.2.2 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 的制备

称取 0.2 g UIO-66-NH<sub>2</sub>, 125 mL 乙腈于三口烧瓶中,超声 10 min。称取 0.154 2 g 华法林和 255 μL AA, 超声 30 min, 再加入 3 965 μL EGDMA 和 0.126 7 g AIBN, 在室温下磁力搅拌 10 min, 80 °C、N<sub>2</sub> 保护加热回流反应 8 h, 抽滤, 烘干。用甲醇/乙酸(*v/v*=4:1)混合溶液洗脱产品, 直至上清液中没有检测出华法林, 再用纯甲醇洗脱, 烘干后, 即得到产物 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs。其具体制备过程如图 1 所示。

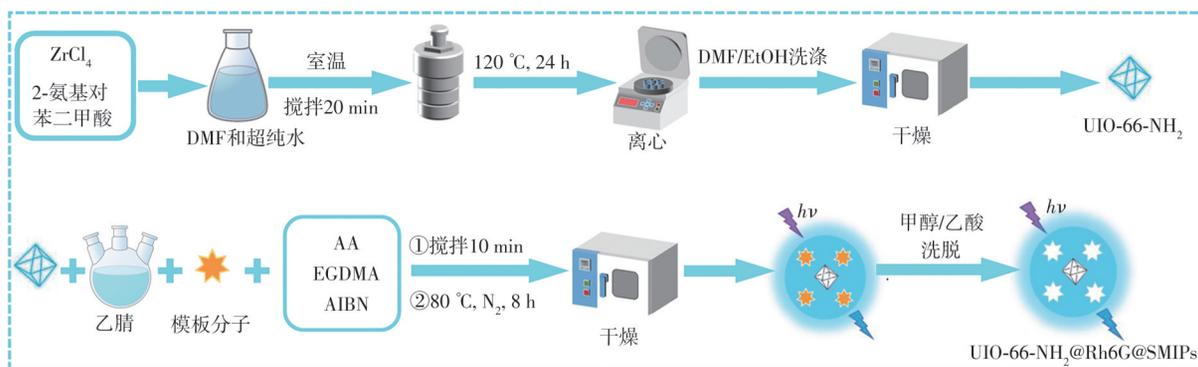


图 1 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation process of UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs

UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs 的合成除了不添加替代模板分子华法林之外,其余步骤与 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 一致; Rh6G@MIPs 的合成除了不添加载体 UIO-66-NH<sub>2</sub> 之外,其余步骤与 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 一致。

### 2.3 荧光检测方法

采用 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 缓冲液 (PBS 液, pH=7) 配制不同浓度的罗丹明 6G 溶液, 分别与 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 混合, 振荡 30 min, 过滤, 蒸馏水洗涤, 收集滤饼自然干燥。以 1 nm 狭缝宽度、650 V 电压、350 nm 激发波长为测试条件, 测定样品在 390~650 nm 波长范围内的荧光光谱。

### 2.4 实际样品检测

从当地超市购买干辣椒, 研磨, 加入 PBS 缓冲液超声 10 min, 之后用 0.22 μm 滤膜过滤 3 次, 收集滤液。取河南工业大学莲湖湖水, 通过 0.22 μm 滤膜过滤, 收集滤液。以处理后的样品分别配制

罗丹明 6G 加标浓度为 1, 3, 5, 7, 9 μmol·L<sup>-1</sup> 的溶液。分别与 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 混合, 振荡 30 min, 过滤, 蒸馏水洗涤, 自然干燥后测定其荧光光谱。在同等条件下, 以上实验平行 3 组。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构表征

#### 3.1.1 红外光谱分析

采用红外光谱对样品进行表征, 如图 2(a) 所示。根据参考文献[24], 667 cm<sup>-1</sup> 和 1 571 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 UIO-66-NH<sub>2</sub> 的红外特征峰。与 Rh6G@MIPs 相比, 在 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs、UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs 的谱图上同样可以找到这两个特征峰, 说明聚合物已经成功合成到 UIO-66-NH<sub>2</sub> 上。与此同时, 2 987 cm<sup>-1</sup> 和 1 724 cm<sup>-1</sup> 为 AA 和 EGDMA 的 C—H 伸缩振动吸收峰和 C=O 伸缩振动的吸收峰, 其均可在 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6

G@SMIPs、UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs 和 Rh6G@MIPs 上找到, 这表明 AA 和 EGDMA 已聚合到聚合物当中。

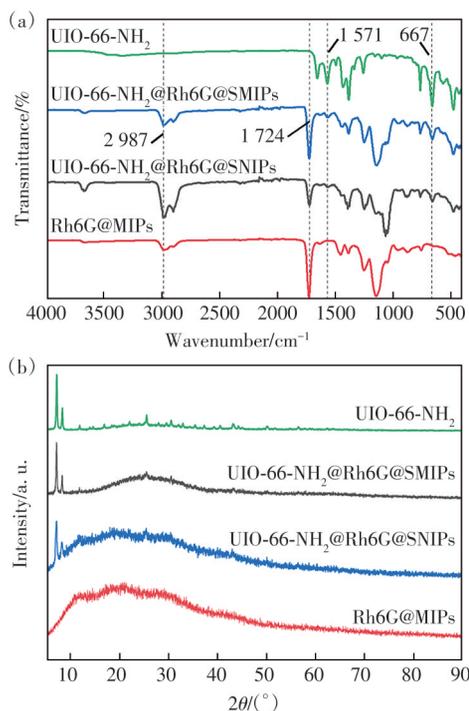


图 2 红外光谱(a)和X射线衍射图(b)

Fig.2 IR spectra (a) and X-ray diffraction patterns (b)

### 3.1.2 X射线衍射分析

同时, 对不同样品进行 X 射线衍射分析, 如图 2(b) 所示。UIO-66-NH<sub>2</sub> 在衍射角  $2\theta=7.34^\circ$  和  $8.4^\circ$  处出现尖锐的特征峰, 在  $2\theta=25.64^\circ$  附近出现非主峰, 与文献一致<sup>[25]</sup>。这些峰均能在 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 和 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs 中找到, 而均未出现在 Rh6G@MIPs 中, 这说明, UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 和 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs 已成功负载到 UIO-66-NH<sub>2</sub> 上。

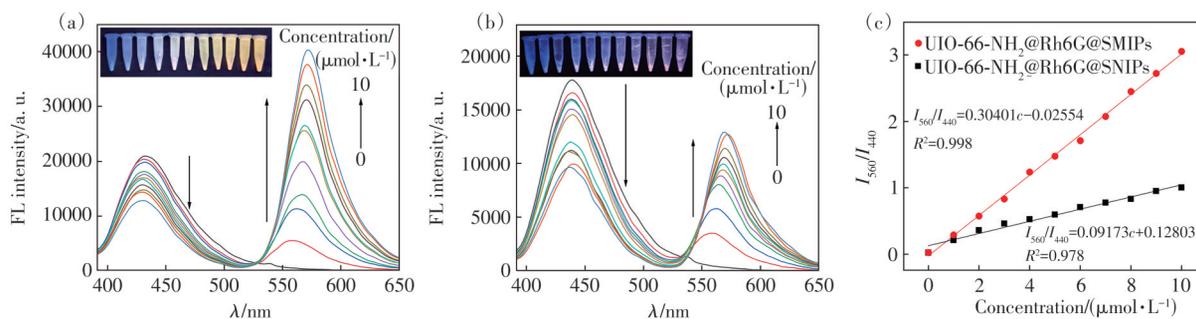


图 3 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs(a) 和 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs(b) 吸附罗丹明 6G 后的荧光光谱和荧光照片, 以及其对应的  $I_{560}/I_{440}$  散点图和拟合结果(c)

Fig.3 Fluorescence spectra and images of UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs (a), UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs (b) and their  $I_{560}/I_{440}$  as well as the linear fitting results(c) after absorbing rhodamine 6G

### 3.1.3 形貌与粒径分析

对材料修饰前后的形貌进行透射电镜分析, 如图 S1 所示。单纯的 UIO-66-NH<sub>2</sub> 为正八面体结构, 与文献[26]所报道的结构一致。合成 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 后, 可以看到在载体表面负载了薄薄的聚合物层。UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 的尺寸明显比 UIO-66-NH<sub>2</sub> 增大。从粒径分布图(图 S2)也可以看出, UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 的平均粒径大于 UIO-66-NH<sub>2</sub>。以上结果表明, 印迹聚合物层已在载体表面合成。

## 3.2 吸附性能测试

### 3.2.1 pH 优化

图 S3 为不同 pH 条件下吸附罗丹明 6G 后 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 的荧光峰比值  $I_{560}/I_{440}$ 。在 pH=7.0 时,  $I_{560}/I_{440}$  达到最高点。当 pH<7.0 时, 随着 pH 降低,  $I_{560}/I_{440}$  减小, 这可能是由于 H<sup>+</sup> 的存在影响了 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 的印迹位点, 降低了其吸附能力; 而当 pH>7.0 时,  $I_{560}/I_{440}$  也呈现出下降的趋势, 这可能是碱性条件也会破坏 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 与罗丹明 6G 间的结合作用。因此, 后续的检测环境均在 pH=7.0 条件下进行。

### 3.2.2 静态吸附曲线测定

对吸附不同浓度的罗丹明 6G 后的 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 和 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs 进行测试。如图 3(a) 所示, 随着罗丹明 6G 浓度的升高, 440 nm 处的荧光峰逐渐降低, 而 560 nm 处的荧光峰逐渐升高, 呈现出比率型变化。同时, 在紫外灯下, UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 的荧光颜色也随罗丹明 6G 的增加发生由亮蓝色至亮橙色荧光的变化。UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs 也具有与 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 类似的荧光变化趋

势(图3(b))。但是,对比两者在吸附罗丹明6G后的 $I_{560}/I_{440}$ 可以发现,虽然其 $I_{560}/I_{440}$ 均随罗丹明6G的增加而增大,但是UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs的增涨趋势均高于UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs(图3(c))。这是由于UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs是采用与罗丹明6G有着类似片段结构的华法林分子作为替代模板分子合成的,其具有与待测物类似的结构空腔。而UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SNIPs没有采用模板分子合成,缺少类似的空腔,因此其对罗丹明6G的吸附能力更弱。将两者线性拟合结果的斜率进行比较得到印迹因子<sup>[27-28]</sup>,计算可得印迹因子为3.31,也证明了UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs对罗丹明6G具有更强的特异性吸附能力。

为探究UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs吸附罗丹明6G后产生荧光变化的原因,扫描了UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs的激发和发射光谱及罗丹明6G的紫外吸收光谱。由图S4(a)可知,UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs的激发光谱和罗丹明6G的紫外吸收光谱之间存在重叠。由此推断,导致440 nm处荧光强度下降的原因可能是内滤效应或者荧光共振能量转移<sup>[29]</sup>。为了进一步探究荧光响应机理,对吸附罗丹明6G前后UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs的荧光寿命进行检测,如图S4(b)所示。UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs的荧光寿命为12.8 ns,吸附罗丹明6G后其荧光寿命为4.7 ns,荧光寿命有所降低。由文献[30]可知,荧光寿命在内滤效应中不发生变化,而在荧光共振能量转移中会减少。因此,推测440 nm处的荧光强度下降是基于荧光共振能量转移引起的。

### 3.2.3 动态吸附曲线测定

为进一步研究传感器是否对罗丹明6G具有快速高效的吸附能力,测试了样品在不同时间内吸附罗丹明6G后的荧光性能。如图S5所示,在100 s内UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs的 $I_{560}/I_{440}$ 迅速增大,然后基本保持稳定,说明吸附达到平衡。相比之下,未包裹有载体材料的Rh6G@MIPs在吸附罗丹明6G后,其在560 nm处的峰强显著上升(Rh6G@MIPs无载体,因此无440 nm处荧光峰强之比),但其强度在100 s后还有缓慢上升的趋势,说明Rh6G@MIPs对罗丹明6G仍未达到吸附饱和。究其原因,UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs中的印迹位点主要位于载体表面,罗丹明6G较容易进入,因此更快达到饱和状态。而Rh6G@MIPs的印

迹位点除了位于表面外,还有一部分包埋于内部,导致内部传质速率较慢,影响了吸附效率。

### 3.2.4 选择性测试

为证实UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs对罗丹明6G是否具有选择性吸附能力,令其分别吸附不同种类色素(图4中色素从左到右依次为:罗丹明6G、诱惑红、茜素红、胭脂红、苏丹I、苋菜红、酸性品红)以及罗丹明6G+干扰色素混合液后进行对比。如图4(a)所示,UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs吸附罗丹明6G后其 $I_{560}/I_{440}$ 明显高于其他色素。而且,在吸附单一的罗丹明6G溶液和混合干扰色素溶液之后,其 $I_{560}/I_{440}$ 差别不大(图4(b))。

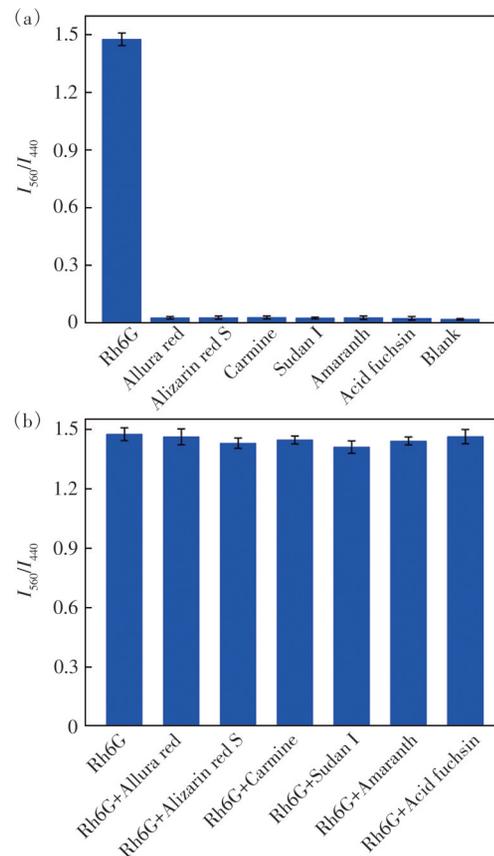


图4 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs吸附不同色素(a)以及罗丹明6G+干扰色素混合液(b)后的 $I_{560}/I_{440}$

Fig.4  $I_{560}/I_{440}$  of UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs after adsorption of different pigments (a) and rhodamine 6G + interfering pigments (b)

此外,采用UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs分别吸附罗丹明6G和不同干扰离子溶液,以及罗丹明6G+干扰离子混合液后进行对比。如图S6(a)所示,单纯吸附罗丹明6G的UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs的 $I_{560}/I_{440}$ 显著升高。当同时吸附罗丹明6G与不同干扰离子时,UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs

的  $I_{560}/I_{440}$  变化值与只吸附罗丹明 6G 的结果相似 (图 S6 (b))。上述结果表明, UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 具有良好的特异性吸附能力和较好的抗干扰能力。

### 3.2.5 稳定性测试

在 14 d 内平行测定未吸附及已吸附罗丹明 6G 的 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 的  $I_{560}/I_{440}$ 。如图 S7 所示,  $I_{560}/I_{440}$  没有发生明显的变化, 说明其具有较好的光学稳定性。

## 3.3 在实际样品中的应用

### 3.3.1 工作曲线

采用 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 吸附不同浓度的罗丹明 6G 后测试荧光光谱, 平行三次后制定工作曲线。如图 S8 所示, UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 的荧光强度比值  $I_{560}/I_{440}$  与罗丹明 6G 浓度在 0~10  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内呈现良好的线性关系

( $R^2=0.998$ )。根据  $3S_b/m$  计算 (其中  $S_b$  为 10 次空白样品的标准差,  $m$  为工作曲线斜率), 其检出限为 12.77  $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与其他检测方法相比 (表 S1), 本工作所建立的方法具有较低的检出限, 线性范围相当, 可满足在实际样品中检测罗丹明 6G 的需求。

### 3.3.2 实际样品加标实验

为探究 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 在实际样品中对罗丹明 6G 的检测效果, 对湖水和干辣椒样品进行了 1, 3, 5, 7, 9  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  几个浓度的罗丹明 6G 加标回收实验。如表 1 中所示, 湖水样品中罗丹明 6G 的加标回收率为 93.2%~104.2%, 相对标准偏差 (Relative standard deviation, RSD) 为 0.9%~3.1%; 干辣椒样品中罗丹明 6G 的加标回收率为 92.7%~108.6%, RSD 为 1.9%~3.7%。结果表明, UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 可应用于实际样品中罗丹明 6G 的检测。

表 1 湖水和干辣椒样品中罗丹明 6G 的检测结果

Tab. 1 Detection results of rhodamine 6G in lake water and dried pepper

样品	加标浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	检出浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
湖水	0.00	未检出	—	—
	1.00	0.93	93.2	1.0
	3.00	3.12	104.1	1.8
	5.00	5.17	103.4	1.5
	7.00	7.29	104.2	3.1
	9.00	9.05	100.6	0.9
干辣椒	0.00	未检出	—	—
	1.00	0.92	92.7	2.1
	3.00	3.14	103.7	2.4
	5.00	5.43	108.6	3.7
	7.00	7.43	106.2	1.9
	9.00	9.30	103.3	2.5

## 4 结 论

本工作以发光金属有机框架 UIO-66-NH<sub>2</sub> 同时作为载体和荧光基团, 将表面分子印迹技术和荧光传感技术相结合, 采用沉淀聚合法制备出一种能够特异性识别罗丹明 6G 的表面分子印迹荧光传感器 UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs。在吸附罗丹明 6G 后, 随着罗丹明 6G 浓度的升高, UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 在 440 nm 处的荧光峰逐渐下降, 而 560 nm 处的荧光峰逐渐增高, 呈比率型变化。UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 对罗丹明 6G 具有优良的特异性吸附能力和较强的抗干

扰能力, 且具有较好的光学稳定性。UIO-66-NH<sub>2</sub>@Rh6G@SMIPs 的荧光强度比值  $I_{560}/I_{440}$  与罗丹明 6G 浓度在 0~10  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的范围内呈现出较好的线性关系, 最低检出限为 12.77  $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。加标回收实验结果表明, 该方法具有良好的回收率和较小的相对标准偏差, 满足罗丹明 6G 在复杂实际样品中检测的需求, 具有良好的应用前景。

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.20240234>

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] WANG L L, DU W, HU Z J, *et al.* Hybrid rhodamine fluorophores in the visible/NIR region for biological imaging [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(40): 14026-14043.
- [ 2 ] TKACZYK A, MITROWSKA K, POSYNIAK A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: a review [J]. *Sci. Total Environ.*, 2020, 717: 137222.
- [ 3 ] 王天聪, 李媛媛, 李皓文, 等. 埃洛石基分子印迹荧光传感器检测罗丹明 6G [J]. *化学试剂*, 2023, 45(12): 84-89.  
WANG T C, LI Y Y, LI H W, *et al.* Detection of rhodamine 6G by a HNTs-based molecularly imprinted fluorescence sensor [J]. *Chem. Reagents*, 2023, 45(12): 84-89. (in Chinese)
- [ 4 ] GARG A, NAM W, ZHOU W. Reusable surface-enhanced raman spectroscopy membranes and textiles *via* template-assisted self-assembly and micro/nanoimprinting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(50): 56290-56299.
- [ 5 ] RANJBARI E, HADJMOHAMMADI M R. Optimization of magnetic stirring assisted dispersive liquid-liquid microextraction of rhodamine B and rhodamine 6G by response surface methodology: application in water samples, soft drink, and cosmetic products [J]. *Talanta*, 2015, 139: 216-225.
- [ 6 ] TAHIR M A, DINA N E, CHENG H Y, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis and diagnosis [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(27): 11593-11634.
- [ 7 ] 李庆芝, 周奕华, 陈袁, 等. 比率型碳点荧光传感器检测机理与应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(5): 579-591.  
LI Q Z, ZHOU Y H, CHEN Y, *et al.* Research progress on detection mechanism and application of carbon dots-based ratiometric fluorescence sensor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(5): 579-591. (in Chinese)
- [ 8 ] 温宇浩, 孙大妮, 于佳洛, 等. 分子印迹比率荧光传感器研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2023, 53(2): 196-206.  
WEN Y H, SUN D N, YU J L, *et al.* Recent advances in molecular imprinting-based ratiometric fluorescence sensors [J]. *Sci. Sinica Chim.*, 2023, 53(2): 196-206. (in Chinese)
- [ 9 ] TASFAOUT A, IBRAHIM F, MORRIN A, *et al.* Molecularly imprinted polymers for per- and polyfluoroalkyl substances enrichment and detection [J]. *Talanta*, 2023, 258: 124434.
- [ 10 ] 刘丽, 胡润泽, 徐陈, 等. 镧系  $\text{Eu}^{3+}$  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 R Z, XU C, *et al.* Preparation of molecularly imprinted polymer fluorescence probe modified by lanthanide  $\text{Eu}^{3+}$  complex and hemoglobin sensing detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 944-951. (in Chinese)
- [ 11 ] 孙大妮, 温宇浩, 侯铭洋, 等. 分子印迹材料在新污染物筛查与识别中的应用 [J]. *化学试剂*, 2023, 45(6): 1-10.  
SUN D N, WEN Y H, HOU M Y, *et al.* Applications of molecularly imprinted materials for screening and recognition of new pollutants [J]. *Chem. Reagents*, 2023, 45(6): 1-10. (in Chinese)
- [ 12 ] 武嘉, 姜岚, 张晓辉, 等. 双单体分子印迹光子晶体凝胶膜检测双酚 A [J]. *发光学报*, 2014, 35(1): 119-124.  
WU J, JIANG L, ZHANG X H, *et al.* Detection of bisphenol A with the double monomer molecularly imprinted photonic crystal hydrogel [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(1): 119-124. (in Chinese)
- [ 13 ] 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.
- [ 14 ] 时馨愉, 王轻, 张彦青. 表面分子印迹技术在食品样品前处理中的应用进展 [J]. *食品科学*, 2024, 45(15): 282-294.  
SHI X Y, WANG Q, ZHANG Y Q. Application of surface molecular imprinting technology in sample pretreatment for food analysis: a review [J]. *Food Sci.*, 2024, 45(15): 282-294. (in Chinese)
- [ 15 ] 王茜, 李媛媛, 刘刚, 等. 烯丙基荧光素分子印迹荧光传感器检测罗丹明 B [J]. *发光学报*, 2024, 45(5): 837-845.  
WANG X, LI Y Y, LIU G, *et al.* Allyl fluorescein molecularly imprinted fluorescence sensor for rhodamine B [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(5): 837-845. (in Chinese)
- [ 16 ] GENG L J, HUANG J C, FANG M X, *et al.* Recent progress of the research of metal-organic frameworks-molecularly imprinted polymers (MOFs-MIPs) in food safety detection field [J]. *Food Chem.*, 2024, 458: 140330.

- [ 17 ] LAHCEN A A, SURYA S G, BEDUK T, *et al.* Metal-organic frameworks meet molecularly imprinted polymers: insights and prospects for sensor applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(44): 49399-49424.
- [ 18 ] FENG Y, CHEN Q, JIANG M Q, *et al.* Tailoring the properties of UIO-66 through defect engineering: a review [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58(38): 17646-17659.
- [ 19 ] WANG L Y, SONG J, YU C Y. Recent progress in the applications of UIO-66 materials: a review [J]. *Nano*, 2024, 19(8): 2430009.
- [ 20 ] WEN Y H, SUN D N, LI J H, *et al.* The metal- and covalent-organic frameworks-based molecularly imprinted polymer composites for sample pretreatment [J]. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2024, 178: 117830.
- [ 21 ] SINGH H, DEEP A, PURI S, *et al.* UIO-66-NH<sub>2</sub> MOF-based fluorescent aptasensor for detection of zearalenone in cereals [J]. *Food Control*, 2024, 163: 110497.
- [ 22 ] DU X Y, WU G, DOU X L, *et al.* Alizarin complexone modified UIO-66-NH<sub>2</sub> as dual-mode colorimetric and fluorescence pH sensor for monitoring perishable food freshness [J]. *Food Chem.*, 2024, 445: 138700.
- [ 23 ] ZHAO P F, TANG S S, WU X D, *et al.* Imprinted ratiometric fluorescence capillary sensor based on UIO-66-NH<sub>2</sub> for rapid determination of sialic acid [J]. *Talanta*, 2023, 253: 124081.
- [ 24 ] WANG D G, YU L, LI X, *et al.* Intelligent quantitative recognition of sulfide using machine learning-based ratiometric fluorescence probe of metal-organic framework UIO-66-NH<sub>2</sub>/PpIX [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2024, 464: 132950.
- [ 25 ] CHEN Y M, CHENG W W, YANG Y L, *et al.* Development of an ultrasensitive SERS aptasensor for determination of aflatoxin B1 by modifying magnetic beads with UIO-66-NH<sub>2</sub> for enhanced signal probe capturing [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2023, 393: 134329.
- [ 26 ] ZHOU Y C, XU X Y, WANG P, *et al.* Facile fabrication and enhanced photocatalytic performance of visible light responsive UIO-66-NH<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> composite [J]. *Chin. J. Catal.*, 2019, 40(12): 1912-1923.
- [ 27 ] YANG Q, LI J H, WANG X Y, *et al.* Dual-emission color-controllable nanoparticle based molecular imprinting ratiometric fluorescence sensor for the visual detection of brilliant blue [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2019, 284: 428-436.
- [ 28 ] YANG Q, LI J H, WANG X Y, *et al.* Ternary emission of a blue-, green-, and red-based molecular imprinting fluorescence sensor for the multiplexed and visual detection of bovine hemoglobin [J]. *Anal. Chem.*, 2019, 91(10): 6561-6568.
- [ 29 ] YAN F Y, ZANG Y Y, XU J X, *et al.* Facile preparation of sulfur quantum dots involving  $\beta$ -cyclodextrin for ratiometric fluorescence/scattered light detection of acridine orange [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 150: 111765.
- [ 30 ] CHAN K K, YAP S H K, GIOVANNI D, *et al.* Water-stable perovskite quantum dots-based FRET nanosensor for the detection of rhodamine 6G in water, food, and biological samples [J]. *Microchem. J.*, 2022, 180: 107624.



牛浩宇(2004-),男,山东菏泽人,在读本科生,主要从事荧光材料的研究。  
Email: NHY040726@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