

基于分子印迹的荧光传感技术及其应用研究

韩笑笑^{1,2}, 齐骥², 宋志花^{3*}, 石雅君², 刘丰^{1,2}, 张昱^{1,2}, 韩京龙¹, 徐惠忠^{1*}, 李博伟^{2*}

1. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005

2. 中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境工程技术研究中心, 烟台 264003

3. 烟台大学药学院, 分子药理和药物评价教育部重点实验室; 新型制剂与生物技术药物研究山东省高校协同创新中心, 烟台 264005

*通讯作者, E-mail: zhihuasong08@yeah.net; ytdxxhz@126.com; bwli@yic.ac.cn

收稿日期: 2020-01-14; 接受日期: 2020-02-18; 网络版发表日期: 2020-03-31

国家自然科学基金(编号: 41776110)资助项目

摘要 分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)是针对某一特定模板分子制备具有特异选择性印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIPs)的技术。以MIPs为分子识别元件, 结合高度灵敏的荧光检测构建分子印迹荧光传感器(molecular imprinting-based fluorescence sensors, MI-FL sensors)在环境有机污染物的痕量检测领域备受关注。根据荧光发射信号的不同表达模式, 本文介绍了多种不同分子印迹荧光传感器的构建策略和对环境中农药残留、雌激素、抗生素等有机污染物的检测应用, 并展望了其面临的机遇与挑战。

关键词 分子印迹荧光传感器, 单发射型, 比率型, 农药残留, 雌激素, 抗生素

1 引言

有机污染物能够在环境中长期留存, 在全球范围内广泛存在, 可通过食物链蓄积, 对人体健康和生态环境造成危害, 其造成的环境污染问题被称为第三代环境问题。环境有机污染物种类繁多, 最常见的有农药残留、雌激素、抗生素等。虽然环境中农药残留浓度较低, 但通过生物富集进入人或动植物体内, 会对其健康造成严重威胁。雌激素是一类重要的环境内分泌干扰物, 广泛存在于工业品、日用品、农副产品中, 通过垃圾丢弃与废水排放等渠道对环境造成污染^[1]。环境中的雌激素进入动物体后, 造成机体内分泌系统紊乱, 危害机体健康。抗生素作为一类环境微污染物, 由医学与农业抗生素的过度使用产生, 主要通过废水

排放、人畜粪便等渠道进入环境^[2], 会产生耐药微生物、影响动植物生长^[3]等危害, 对人类健康造成了严重的影响, 引起了研究者的广泛关注。近年来, 大量研究结果表明, 环境有机污染物的危害具有持久性, 且现有的环境分析方法(如气相色谱法、液相色谱法、酶抑制法、酶联免疫法、毛细管电泳法等)对有机污染物的分析具有一定的局限性。因此, 开发快速有效的环境有机污染物的检测方法迫在眉睫。

分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)在模拟生物体内抗原-抗体的基础上, 将模板分子与适宜的功能单体进行共价或非共价结合^[4], 加入交联剂, 通过引发剂引发后形成刚性聚合物, 洗脱模板后得到具有与模板分子在形状、大小以及官能团等各方面匹配的识别位点的分子印迹聚合物(molecul-

引用格式: Han X, Qi J, Song Z, Shi Y, Liu F, Zhang Y, Han J, Xu H, Li B. Advances of molecular imprinted fluorescence sensing technology and its applications. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 463–475, doi: 10.1360/SSC-2020-0009

larly imprinted polymer, MIPs)^[5]. MIPs具有构效预定性、特异识别性和广泛适用性等三大优点^[6], 能够选择性地识别和富集目标分析物、制备工艺简单、稳定性好, 目前在样品前处理^[7]、色谱分析^[8]、电化学传感^[9]等领域应用广泛.

目前, 人们借助MIPs对模板分子的特异识别性能, 将其应用于样品前处理, 采用液相色谱^[10,11]、毛细管电泳^[12]等仪器对前处理过程中所识别、富集的目标分子进行检测, 但该方法操作烦琐、仪器设备昂贵、耗时耗力. 相比上述方法, 荧光检测速度更快、灵敏度更高, 将荧光检测与MIT结合制备的MI-FL传感器^[13], 具有简单快速、特异性识别、成本低、稳定性好等优点. 1988年, Andersson等^[14]构建了首个基于MIPs的传感器, 通过光学表面椭圆偏光法监测维生素K1的结合. 1999年, Lulka等^[15]利用MIT在二氧化硅表面制备蓖麻毒素及其A链和B链的有机硅烷印迹涂层, 并将其应用于大型蛋白质和生物毒素的检测, 证实了MI-FL传感器的实用性. 从此, 基于分子印迹的荧光传感技术逐渐获得普遍关注, 在环境检测、生命分析等领域得到广泛应用.

2 分子印迹荧光传感器

MI-FL传感器是在印迹聚合物的合成过程中或合成功后引入荧光信号, 得到具有荧光性能的MIPs, 通过常见的荧光检测机制如光诱导电子转移(PET)、荧光共振能量转移(FRET)、电荷转移、内滤效应等特异性识别待测物. 如图1所示, 根据荧光发射的表达模式不同, MI-FL传感器主要分为单发射型和比率型两大类.

2.1 单发射型分子印迹荧光传感器

单发射型MI-FL传感器利用单一的荧光发射峰作为检测信号, 其制备过程相对简单, 荧光信号可由目标物自身、荧光功能单体或额外引入的荧光材料提供. 常用的荧光材料有半导体量子点(碲化镉量子点CdTe QDs、硫化锌量子点ZnS QDs等)、碳纳米材料(石墨烯量子点GQDs、碳点CQDs等)、金属纳米团簇(金纳米团簇AuNCs、银纳米团簇AgNCs等)、荧光染料(异硫氰酸荧光素FITC、4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并杂环二

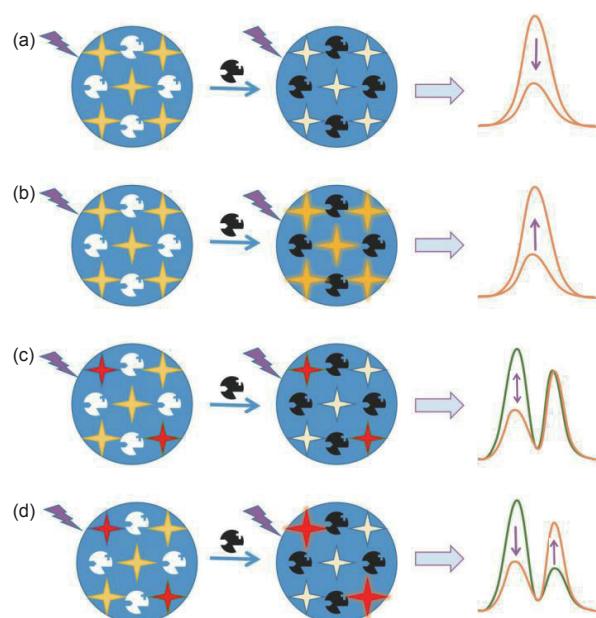


图 1 (a, b) 单发射型MI-FL传感器; (c, d) 比率型MI-FL传感器(网络版彩图)

Figure 1 (a, b) Single-signal MI-FL sensors; (c, d) ratio-signal MI-FL sensors (color online).

唑NBD-Cl、罗丹明类RB、烯丙基荧光素等)、MOF材料^[16]、上转换纳米粒子(UCNPs)等.

2.1.1 内源荧光型分子印迹荧光传感器

有些目标物分子具有芳香族基团或多个共轭双键的其他刚性平面结构, 能够产生内源荧光. 如图2(a)所示, 选择这类自身有荧光特性的分子作为模板制备MIPs, 无需引入其他荧光材料. 2002年, Chow等^[17]采用N-(1-芘)-马来酰亚胺衍生试剂制得带有荧光的高半胱氨酸衍生物, 以该荧光物质为模板合成MIPs, 识别位点可达 $11.9 \pm 0.8 \text{ nmol/g}$. 2009年, Valero-Navarro等^[18]采用非共价印迹技术, 以萘为模板, 得到用于检测萘胺化合物的荧光MIPs. 2019年, Chen等^[19]采用虚拟模板法制备光响应曲面反蛋白石聚合物, 克服背景干扰, 利用恩诺沙星的内源荧光实现灵敏检测. 直接检测荧光分析物的MI-FL传感器相对简单, 但要求目标分析物具有内源性荧光, 所以有一定的局限性.

2.1.2 竞争吸附型分子印迹荧光传感器

竞争吸附型MI-FL传感器的制备过程主要分为以下几个步骤: (1) 以目标分析物为模板合成MIPs; (2) 采

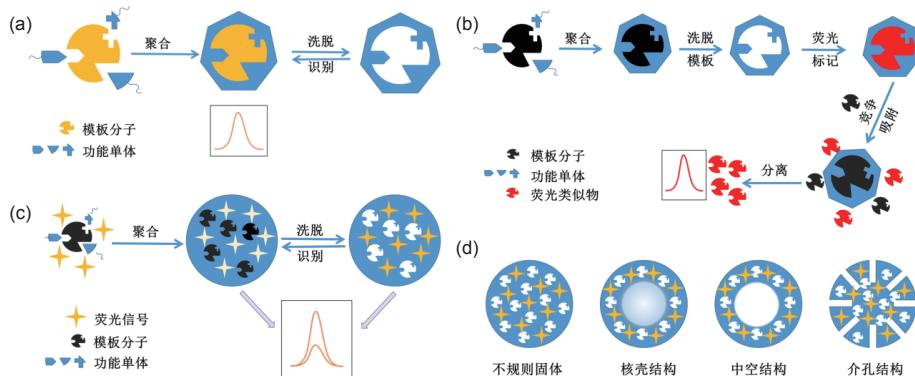


图 2 (a) 内源荧光型MI-FL传感器制备示意图; (b) 竞争吸附型MI-FL传感器制备示意图; (c) 外加荧光型MI-FL传感器制备示意图; (d) MI-FL传感器的分类(网络版彩图)

Figure 2 Schematic overviews of intrinsic fluorescent MI-FL sensors (a), competitive adsorption MI-FL sensors (b), add fluorescence MI-FL sensors (c). (d) Classification of MI-FL sensors (color online).

用荧光类似物使印迹空穴饱和; (3) 目标分析物取代荧光类似物与印迹空穴结合(图2(b))。根据被替换的荧光类似物浓度, 实现目标分析物的定量检测。Liu等^[20]以Fe₃O₄-壳聚糖纳米粒子为核, 采用表面印迹法合成以阿特拉津为模板的MIPs。将其与阿特拉津类似物氨基荧光素(5-DTAF)及阿特拉津溶液混合, 基于阿特拉津与其荧光类似物对特异性识别位点的竞争作用, 磁性分离后通过上层清液中荧光素的荧光强度与阿特拉津浓度间的线性关系实现定量检测。

竞争吸附型MI-FL传感器要求目标分析物可以很容易地与特定识别位点结合, 在荧光类似物竞争中具有明显优势。实际操作中难以控制荧光类似物饱和占据印迹空穴, 极易导致溶液高背景荧光或检测范围过窄等问题, 因此构建竞争吸附型MI-FL传感器具有一定难度。

2.1.3 外加荧光型分子印迹荧光传感器

外加荧光型MI-FL传感器的主要构建方法是在分子印迹的基础上引入荧光材料(如QDs^[21]、GQDs^[22]、AuNPs^[23]、MOF材料^[24]等)合成MIPs。加入目标分析物后, 根据荧光强度的变化对目标分析物进行定量检测(图2(c))。为进一步改善MI-FL传感器的灵敏度、选择性、识别速率等, 研究者发展了一系列新兴MIT, 如纳米印迹、表面印迹、复合印迹等^[25]。

纳米印迹技术是指在合成MIPs时引入纳米材料(如QDs、金属纳米簇、SiO₂、Fe₃O₄等)或直接合成纳米级MIPs。纳米材料尺寸小, 具有较大的比表面积, 有

利于提高荧光材料与目标分析物的结合效率和检测灵敏度。表面印迹技术是以引入的纳米材料为支撑核, 在其表面合成厚度在几到几十纳米之间的印迹壳层, 可改善传统印迹材料识别位点深、模板洗脱难度大等问题, 提高分析物识别速率。此外, 制备中空结构的MIPs, 或使用致孔剂(如十六烷基三甲基溴化铵CTAB等)合成介孔印迹材料, 能够增大印迹材料的比表面积, 有利于实现快速、高效检测(图2(d))。

(1) 荧光淬灭型分子印迹荧光传感器。荧光检测中, 单一荧光发射峰的变化通常表现为荧光强度的改变, 主要分为荧光淬灭和荧光增强两种。荧光淬灭型MI-FL传感器的应用相对较多, 以特定发射峰的荧光强度随目标分析物的浓度增大而线性降低的传感方式为主。例如, Yu等^[26]以CdTe QDs为核支撑材料及荧光信号源, 采用自由基聚合法在其表面合成超薄的对硝基苯酚(4-NP)印迹壳层(约4 nm)。当4-NP存在时, 由于发生电子转移导致QDs的荧光淬灭, 且淬灭程度与加入4-NP的浓度线性相关, 可实现对4-NP的高灵敏检测。Jia等^[27]以修饰CdTe QDs的SiO₂球为核, CTAB为致孔剂, 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)为模板分子合成了介孔核-壳结构MIPs。2,4-D上的电子由羧基向氨基转移, 在QDs表面形成复合物, 导致其荧光淬灭, 从而实现对2,4-D的选择性检测。FRET发生时, 若能量受体不具备荧光性能, 也可以产生单一荧光信号淬灭现象, 如Zhou等^[28]利用供体GQDs与受体4-NP之间的能量共振转移, 构建了用于检测4-NP的单发射淬灭型MI-FL传感器。近年来, MIT在微流控芯片中的应用大大提高了

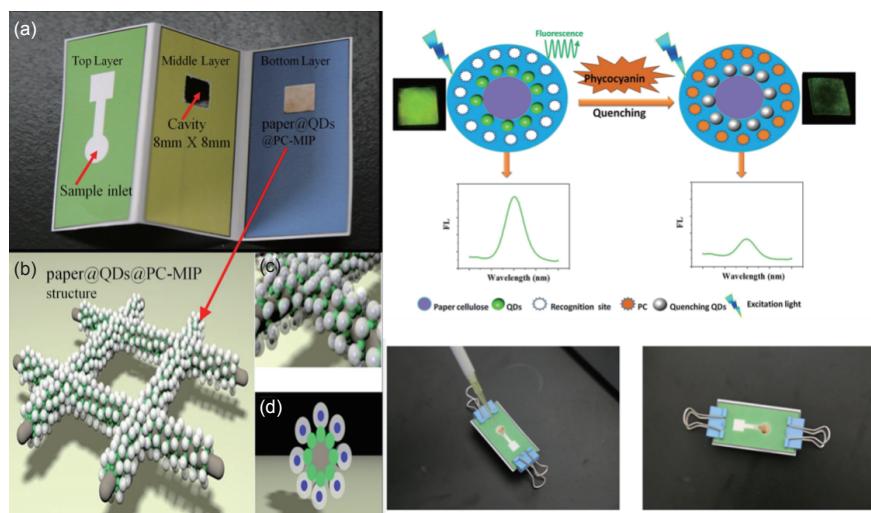
图 3 荧光淬灭型PC分子印迹传感纸芯片示意图^[30] (网络版彩图)

Figure 3 Schematic of fluorescence-quenching PC paper-based molecularly imprinted sensing microfluidic chip [30] (color online)

微流控的适用性^[29], MI-FL传感器也在微流控纸芯片平台上得到发展。如图3所示, 本课题组^[30]采用表面印迹法在接枝CdTe QDs的纸芯片上合成藻蓝蛋白(PC)MIPs, 由此制备了荧光传感纸芯片用于定量检测海水与湖水样品中的PC。在此基础上, 我们进一步发展了多通路离子印迹纸芯片, 以CdTe QDs为荧光源同时定量检测海水与湖水样品中Cu²⁺、Hg²⁺^[31], 利用硒化锌量子点(ZnSe QDs)作为荧光源, 实现了Cd²⁺、Pb²⁺的同时定量检测^[32]。随后我们报道了结合MI-FL传感器的旋转式纸芯片, 可以多通路同时分析环境水样中的间硝基苯酚(3-NP)和4-NP, 并与外部拍照设备结合向可视化方向发展^[33]。

(2) 荧光增强型分子印迹荧光传感器。荧光增强型MI-FL传感器是另一种荧光强度变化形式的单发射型MI-FL传感器, 表现为荧光发射强度随着目标物浓度增大而逐渐增强, 相比淬灭型传感器, 具有光学背景低、信噪比高等优势, 但目前在分析物检测方面应用相对较少^[34]。Chen等^[35]以Mn掺杂的ZnS QDs为荧光源, 糖肽抗生素的糖基部分为模板, 制备出可以通过控制pH和温度识别目标物的印迹传感器, 利用硼亲和作用及印迹材料中的特定结合位点选择性识别糖肽类抗生素, 且随着抗生素特拉万星浓度的增加荧光强度逐渐增强。Liu等^[36]采用N掺杂GQDs为荧光源, 利用多巴胺自聚反应在试纸条表面合成印迹膜, 加入噻虫啉后荧光增强且与加入浓度线性相关, 实现了对噻虫啉

的选择性检测, 检测限为0.03 mg/L。

2.2 比率型分子印迹荧光传感器

比率型MI-FL传感器是对单发射型MI-FL传感器的进一步发展, 通过包埋法或掺杂法等, 将两种及以上不同波长的荧光信号引入同一传感体系。在固定激发波长下同时得到多个发射峰, 加入目标分析物时, 不同发射峰同时受到影响但变化不同, 可以增加检测的特异性, 减小检测误差。一般来说, 荧光检测会受到外界影响, 如背景干扰、仪器波动、操作参数等, 而比率型荧光检测可以通过自参照效应弱化这些影响。此外, 比率型传感器可以提供更丰富的荧光颜色变化, 视觉效果更加明显。根据荧光信号的变化形式不同, 比率型MI-FL传感器可分为FRET型和参比型两类。

2.2.1 FRET型分子印迹荧光传感器

基于FRET构建的比率型MI-FL传感器同时包含两个不同波长的荧光发射峰, 通常目标分析物为能量受体。如图4(A)所示, 当供体的发射光谱a和受体的紫外吸收光谱b之间有重叠, 且在空间上彼此接近时(1~10 nm), 来自供体的激发态电子返回基态的能量转移到受体上^[37], 导致供体荧光淬灭而受体荧光增强, 从而实现对目标分析物的检测。如Fu等^[38]以蓝色BCQDs为能量供体, 将其修饰在磁性Fe₃O₄表面作为荧光源及核支撑材料, 以模板分子藻红蛋白(PE)为能量

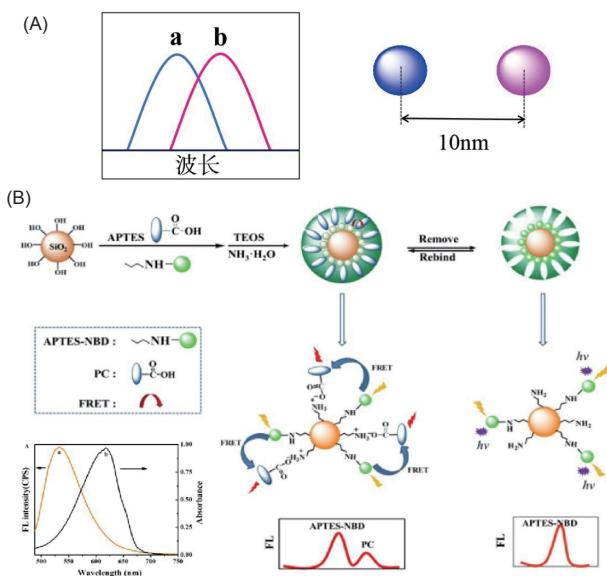


图 4 (A) FRET 机理示意图; (B) FRET型PC MI-FL传感器制备示意图^[39] (网络版彩图)

Figure 4 (A) Mechanism diagram of FRET; (B) schematic of FRET-type PC MI-FL sensors [39] (color online).

受体合成 SiO_2 印迹壳层构建基于FRET的比率型MI-FL传感器。Wang等^[39]以荧光染料NBD为荧光信号源,发展了核-壳结构的PC印迹微球。如图4(B)所示,由于NBD的荧光发射光谱和PC的紫外吸收峰有重叠,NBD的荧光发射将会被PC所吸收,发生FRET,利用双发射峰之间的荧光强度比值,可以实现对PC的高选择性灵敏检测。此外,Zhang等^[40]利用表面印迹法在纸芯片上构建了比率型MI-FL传感器,并通过NBD和CdTe QDs之间的FRET,快速、选择性地视觉检测2,4-D。此传感器中目标分析物不直接参与FRET,为构建FRET型MI-FL传感器提供了一种新思路。

2.2.2 参比型分子印迹荧光传感器

参比型MI-FL传感器是指在单发射型MI-FL传感器的基础上,引入参比荧光信号,通过不同发射峰的荧光强度比值与目标物浓度的关系达到检测目的。通常是引入一个发射峰强度对目标物响应变化不明显或变化趋势相反的荧光材料作为参比,或将其用特定的材料(如 SiO_2)包埋起来,隔绝与目标物的作用。如图5所示,Amjadi等^[41]将蓝色CQDs包埋在 SiO_2 球中作为核支撑材料及参比信号,绿色的CdTe QDs为荧光响应信号,得到具有440和530 nm两个荧光发射峰的介孔MIPs。当烯唑醇(DNZ)存在时,蓝峰强度不变而绿峰

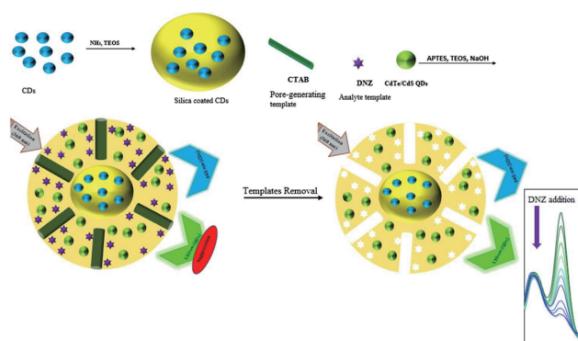


图 5 印迹中引入参比的DNZ MI-FL传感器构建示意图^[41] (网络版彩图)

Figure 5 Schematic of DNZ MI-FL sensors doped with reference [41] (color online).

淬灭,在紫外灯下能够观察到由绿到蓝的颜色变化,通过双峰变化比值定量检测DNZ。此外,若引入的两个荧光信号在分析物识别时荧光强度同时反向变化,则可以产生更好的自校正功能和更丰富的荧光颜色变化。如Lu等^[42]微波合成了同时具有蓝色和红色两个发射峰的双发射纳米粒子(D-NPs),并以此为荧光源制备了参比型MI-FL传感器。随着双酚A(BPA)浓度地增加,蓝峰增强而红峰淬灭,荧光颜色由橙色向绿色逐渐转变,为检测BPA提供了一种新方法。

参比型MI-FL传感器合成时需要考虑两种荧光团的掺杂比,防止出现参比荧光强度过低或荧光检测范围过窄等问题。Wang等^[43]以绿色CdTe QDs为荧光响应信号合成了CdTe@MIPs,红色CdTe QDs包埋进 SiO_2 作为荧光参比(CdTe@ SiO_2),如图6所示,按合适的比例混合后即得牛血红(BHb)MI-FL传感器,加入BHb后可在紫外灯下观察到由绿到红的荧光颜色变化。后掺杂参比的策略可以省去聚合物制备过程中荧光团掺杂比的优化过程,简化合成步骤,为构建比率型MI-FL传感器提供了新思路。如图7所示,Yang等^[44]分别采用蓝、绿、红三色荧光基团合成了BHb MIPs,将三种印迹物按比例混合,得到三元发射的荧光传感器。BHb存在时,蓝峰增强,红绿两峰淬灭,荧光颜色呈现出从黄绿色、黄色、淡粉橙色、梅色、紫色,最后到蓝色的多彩变化,实现了BHb的特异性检测。

3 分子印迹荧光传感器的应用

近年来,随着分子印迹技术及荧光检测地不断发

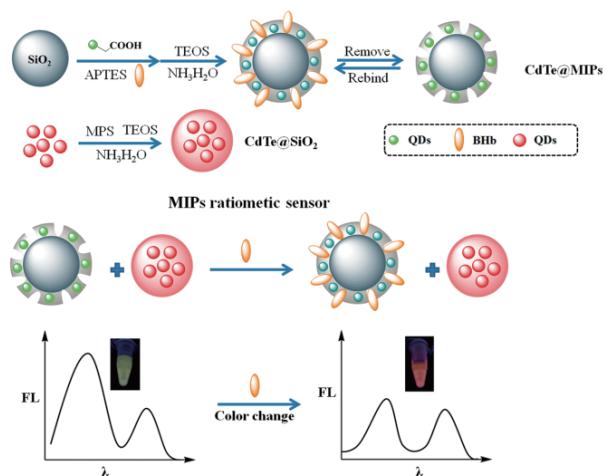


图 6 后掺杂参比的BHb MI-FL传感器制备示意图^[43] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic of post-doped reference BHb MI-FL sensors [43] (color online).

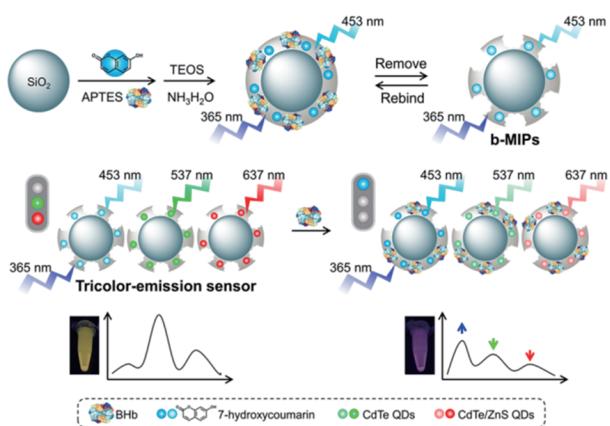


图 7 三元发射MI-FL传感器制备示意图^[44] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic of tricolor-emission MI-FL sensors [44] (color online).

展成熟, MI-FL传感器由于其选择性好、灵敏度高、快速响应等优势, 在环境有机污染物的检测方面得到广泛应用。这里主要对MI-FL传感器在检测环境污染物中农药残留、雌激素和抗生素的应用进行综述。

3.1 农药残留方面

农药作为一类宝贵的农业生产资料在农林牧渔业中扮演着不可或缺的角色。然而过度使用农药会导致严重的农药残留, 通过水体、食物、大气等渠道对人类造成危害。

有机磷杀虫剂是一类含磷元素的有机化合物农药, 用量大、品种多, 对哺乳动物有较高的急性毒性。Vahid^[45]在氧化锌量子点(ZnO QDs)表面修饰氨基, 以乐果(DM)为模板制备MI-FL传感器, 成功用于环境水样中DM的测定。Zhao等^[46]基于FRET原理, 采用QDs为荧光源制备了单发射型MI-FL传感器, 对杀虫剂二嗪农进行选择性检测。Ren等^[47]以Mn掺杂的 ZnS QDs为荧光信号源, 制备了以丙烯酰胺为功能单体的MIPs, 用于杀虫剂毒死蜱的检测, 检测限达 17 nmol/L 。Liu等^[48]采用本体聚合法制备了一种基于疏水 CdSe/ZnS QDs的MIPs, 以此实现菜豆、韭菜及黄瓜中甲胺磷的检测。

拟除虫菊酯类杀虫剂被广泛用于农业, 特别是预防植物疾病和茶树、蔬菜害虫防治等。Zhang等^[49]合成了以室温离子液体(RTIL)敏化的S掺杂CQDs为荧光源的MIPs, 用于蔬菜和茶叶中灵敏检测高效氯氟氰菊酯。Ren等^[50]以氯氟氰菊酯为模板分子, 以Mn掺杂的 ZnS QDs为荧光信号, 如图8所示, 利用自由基聚合法在其表面合成了MIPs, 基于电荷转移机理检测河流水样中的氯氟氰菊酯, 检测限达 0.9 nmol/L 。Li等^[51]以拟除虫菊酯为模板, 首次在相对中等温度(50°C)条件下合成了 $\text{SiO}_2/\text{ZnO}/\text{MIPs}$ 。该聚合物在氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、联苯菊酯中表现出良好的选择性, 用于河流样品中快速、灵敏、选择性地检测拟除虫菊酯。

另外, Yang等^[52]利用CQDs的蓝色荧光, 采用溶胶-凝胶法制备了MIPs, 成功用于鸡蛋、牛奶和自来水中苯基吡唑类杀虫剂氟虫腈的定量检测。氨基甲酸酯类杀虫剂也可以通过MI-FL传感器检测。Zhang等^[53]用离子液体(ILS)对 CdSe/ZnS QDs进行改性, 并通过在其表面制备西维因印迹壳层构建传感器, 用于检测水稻和白菜中的西维因。

苯醚甲环唑是一种三唑类杀菌剂, 通过抑制病原菌孢子的萌发最终抑制真菌生长, 广泛应用于果树、蔬菜等作物, 但在土壤中降解缓慢。Ma等^[54]制备了一种参比型荧光印迹微流控芯片, 以NBD作为荧光参比, 半胱氨酸修饰的CQDs为荧光响应信号, 用于西红柿样品中微量苯醚甲环唑的快速可视化检测, 检测限为 75 nM 。

除草剂多为有机化合物, 广泛应用于杂草去除, 但对人体有急慢性中毒危害, 严重威胁人类健康。Li等^[55]以苯并噻唑衍生物(AMMB)为荧光信号, 一步合成甲

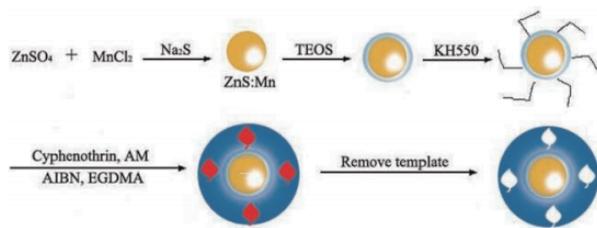


图 8 Mn掺杂ZnS QDs MI-FL传感器制备示意图^[50] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic of Mn-doped ZnS QDs MI-FL sensors [50] (color online).

草胺MI-FL传感器, 实现了甲草胺的痕量检测。Wang等^[56]以包埋红色QDs的SiO₂为核支撑材料, 将绿色NBD荧光团固定在SiO₂的表面作为响应信号, 通过印迹聚合得到含有两个发射峰的参比型MI-FL传感器。基于光诱导电子转移机理, 2,4-D的添加使NBD的绿色荧光峰的荧光增强, 而红色QDs作为固定参比强度基本不变。因此, 随着目标物浓度增大, 荧光颜色由橙红色到绿色逐渐变化, 由此可根据两种荧光强度之比检测2,4-D。近期有关MI-FL传感器检测农药残留的应用研究报道总结如表1所示。

3.2 雌激素方面

目前, 雌激素被广泛用于人类和兽用药物, 用于避孕、生长促进及癌症治疗等。但作为一类内分泌干扰物, 排放在环境中的雌激素被生物体摄入, 会影响生

物体的内分泌系统, 因此发展快速、高灵敏度的检测手段监测环境中的雌激素浓度十分重要。Ming等^[65]以竞争吸附为基础, 结合表面印迹、磁分离和荧光检测技术制备磁性MI-FL传感器, 可实现环境水样中17 β -E₂的检测, 检测限为0.03 μ M。

己烯雌酚是人工合成的非甾体雌激素物质, 能产生与天然雌二醇相同的药理与治疗作用。Wang等^[66]以CQDs/ZnS QDs为荧光源, 采用反向微乳液法成功制备了MIPs, 将其作为高选择性、高灵敏度的MI-FL传感器应用于海水及河水样品中己烯雌酚的测定, 检测限低至59 ng/L。Wang等^[67]通过一步法对UCNPs表面进行烯基修饰并合成分子印迹聚合层, 用于识别和检测己烯雌酚。

BPA在生活中广泛存在并普遍应用在塑料制品中, 通过与雌激素受体结合可出现类似雌激素的特性。目前MI-FL传感器作为一种简单有效的方法, 在环境样品中BPA的检测方面发挥着优势^[68]。Wu等^[69]将AuNCs固定在SiO₂表面作为核材料, 通过溶胶-凝胶法制备BPA MI-FL传感器, 检测限可达0.10 μ M, 且具有良好的选择性, 为海水中酚类雌激素的识别和测定提供了新方法。如图9所示, Lu等^[70]提出了一种构建MI-FL传感器的新策略, 首先合成基于BPA的多级介孔MIPs, 再通过氨基羧基间的偶联作用后接枝CdTe QDs。这种比率型MI-FL传感器改善了因过早引入荧光材料导致的荧光性能下降问题, 检测限低至

表 1 MI-FL传感器在农药残留检测中的应用

Table 1 Applications of MI-FL sensors in the analysis of pesticide residues

荧光材料	传感器类型	检测物质	检测范围	检测限	实际样品	文献
CdSe/ZnS QDs	竞争吸附型	三唑磷	0.1~10000 μ g/L	0.31 μ g/L	白菜、苹果	[57]
CdTe QDs	单发射淬灭型	对硫磷	0.05~1000 μ M	0.218 μ M	水	[58]
烯丙基荧光素	单发射淬灭型	氟胺氰戊菊酯	—	12.14 nM	太湖湖水	[59]
FeSe-QDs	单发射淬灭型	氟氯氰菊酯	0.01~0.2 mg/L	—	沉积物、鱼	[60]
CdTe QDs	单发射淬灭型	联苯菊酯	0.5~40 μ M	0.08 μ M	蒸馏水	[61]
CdSe/ZnS QDs	单发射淬灭型	西维因	—	—	水稻、白菜	[53]
CQDs	单发射淬灭型	氟虫腈	0.7 pM~47 μ M	19 pM	鸡蛋、牛奶、自来水	[52]
CQDs	单发射淬灭型	硝磺草酮	15~3000 nM	4.7 nM	玉米	[62]
中性红染料	单发射淬灭型	敌克松	0.2 nM~40 nM	0.016 nM	蔬菜	[63]
Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺	单发射增强型	西维因	16~80 μ g/ml	10 μ g/ml	绿茶	[64]
N-GQDs	单发射增强型	噻虫啉	0.1~10 mg/L	30 μ g/L	—	[36]
NBD、QDs	参比型	2,4-D	—	0.14 μ M	湖水、自来水	[56]

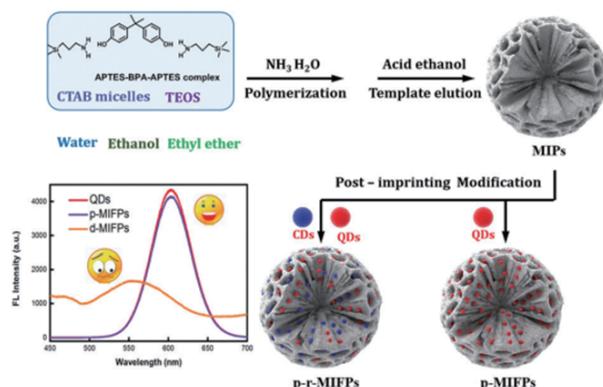


图 9 后修饰QDs的多级介孔MI-FL传感器制备示意图^[70] (网络版彩图)

Figure 9 Schematic of post-doped QDs MI-FL sensors with multi-stage mesoporous structure [70] (color online).

0.57 nM. Kim等^[71]以磁性 Fe_3O_4 为核, AuNCs为荧光源, 通过表面印迹法制备硅基磁性MI-FL传感器识别BPA, 不仅能简化操作步骤, 也可以通过磁性回收重复利用。近期有关MI-FL传感器检测雌激素的应用的研究报道总结如表2所示。

3.3 抗生素方面

自青霉素问世以来, 抗生素在日常生产、生活中被大量使用。抗生素的滥用及排放不当造成细菌耐药性增加, 导致超级细菌的爆发。因此发展MI-FL传感器用于环境中抗生素的快速检测具有重要意义。

四环素类抗生素(TCs)作为一类通用广谱抑菌抗生素, 广泛用于治疗非病毒感染, 具有良好的抗微生物作用。Zhang等^[76]构建了一种基于QDs/介孔 SiO_2 /MIPs(QDs/MS/MIPs)的荧光传感器(图10), 利用光诱导电子转移机理检测血清中的TC, 并在50~1000 ng/mL范围内具有良好的线性关系。Liu等^[77]利用甘薯皮制备的

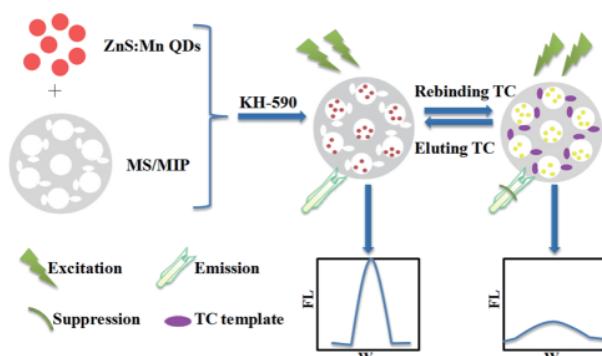


图 10 QD/MS/MIPs传感器制备示意图^[76] (网络版彩图)
Figure 10 Schematic of QD/MS/MIPs sensors [76] (color online).

低毒CQDs构建MI-FL传感器, 基于电子转移导致的荧光淬灭现象成功地实现蜂蜜中土霉素(OTC)的检测。Hou等^[78]采用微波辅助法制得一种新型TC MI-FL传感器, 以多氨基硅烷改性的CQDs为荧光源合成MIPs, 极大地缩短了反应时间。

比率型MI-FL传感器可以在单发射型传感器的基础上降低背景荧光干扰, 紫外灯下具有更丰富的颜色变化。Wei等^[79]以红绿发射的CdTe QDs为荧光源, 基于MIT构建比率型MI-FL传感器, 实现了对TC的选择性检测。如图11所示, Liu等^[80]以桂花叶为碳源, 通过不同的溶剂萃取出红蓝两种CQDs制备比率型MI-FL传感器。以蓝色CQDs为参比, 红色CQDs作为荧光响应信号, 随着TC浓度的增大荧光颜色呈现出玫红到蓝色的明显变化, 用于选择性检测TC。

喹诺酮类抗生素是一类人畜通用的药物, 抗菌谱广、抗菌活性强, 但在动物体内分解缓慢, 容易在动物源食物中残留。Orachorn等^[81]利用多巴胺自聚合反应制备了QDs和聚多巴胺结合的印迹传感器(PDA@-MIP@QDs), 应用于鸡肉样品中沙拉氟沙星的检测, 检

表 2 MI-FL传感器在雌激素检测中的应用

Table 2 Applications of MI-FL sensors in the analysis of estrogen

荧光材料	传感器类型	检测物质	检测范围	检测限	实际样品	文献
GQDs	单发射淬灭型	三丁基锡	-	42.56 ppb	海水	[72]
AgNCs	单发射淬灭型	BPA	0.2~2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$	牛奶、果汁	[73]
ZnS QDs	单发射淬灭型	BPA	0~80 ng/mL	0.3626 ng/mL	纯净水、自来水、湖水	[74]
HS-QD	单发射淬灭型	BPA	0.05~10 μM	6 nM	河水、牛奶	[75]
D-NPs	参比型	BPA	-	29 nM	沂河水、自来水、罐装奶粉、罐头鱼、奶瓶	[42]

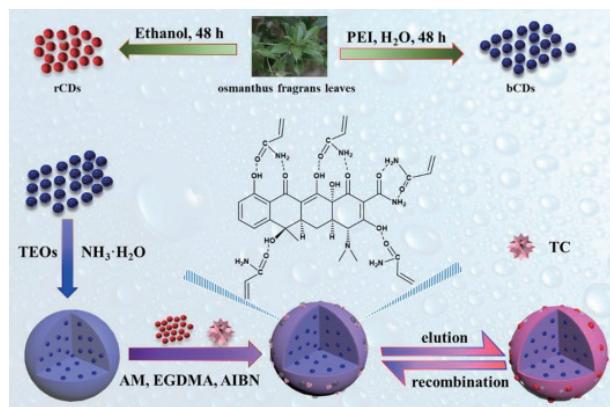


图 11 比率型TC MI-FL传感器制备示意图^[80] (网络版彩图)
Figure 11 Schematic of ratio-type TC MI-FL sensors [80] (color online).

测限为50 ng/L. Liu等^[82]用桂花叶和聚乙烯亚胺水热法合成了蓝色CQDs, 将其与红色CdTe QDs结合, 以环丙沙星(CIP)为模板, 采用溶胶-凝胶法构建比率型MI-FL传感器, 检测限低至0.0127 nM.

碘胺类是一类人工合成的抗菌药物, 抗菌谱广、性质稳定, 在处理急性泌尿系统感染等疾病中被大量使用, 导致环境排放量增加. Gao等^[83]以Mn掺杂的ZnS QDs为荧光源, 以聚甲基丙烯酸甲酯纳米球为核支撑材料, 采用表面印迹法在其表面合成印迹壳层, 基于电子转移机理选择性检测碘胺嘧啶. Chen等^[84]合成了基于C/CdTe QDs的比率型MI-FL传感器, 将蓝色CQDs包埋进SiO₂作固定参比, 以此为核制备了以红色CdTe QDs为响应信号的MIPs, 用于实际水样和牛奶样品中碘胺嘧啶的测定. Ahmadpour等^[85]成功研制了一种新型的固相发光传感器, 将引入CdSeS/ZnS QDs合成的

MIPs固定在玻璃载玻片表面, 可以特异地识别碘胺嘧啶(SZ). 近期有关MI-FL传感器检测抗生素的应用研究报道总结如表3所示.

4 总结与展望

本文根据不同的荧光发射表达模式, 将MI-FL传感器分为单发射型与比率型两类, 并对其在农药残留、雌激素及抗生素等环境污染物分析中的应用研究进行了介绍. 大量已报道的MI-FL传感器相关工作, 展现了分子印迹和荧光检测相结合的优势, 为环境有机污染物的快速、高选择性、高灵敏度检测提供了方法. 但MI-FL传感器的发展仍然面临巨大挑战, 拥有广阔的发展空间: (1) 印迹后荧光效率降低. 制备MI-FL传感器通常采用包埋法将荧光源包埋进MIPs中, 且引入的荧光源对酸碱的耐受度也可能较弱. 这不仅容易导致荧光效率降低, 与目标分析物的结合也可能受到影响, 可以根据不同的荧光源, 匹配不同的印迹及洗脱手段, 保持荧光检测的灵敏性. (2) 比率型MI-FL传感器的研究有待扩展. 尽管比率荧光检测具有自我校正、克服背景干扰、荧光颜色变化明显等优势, 但目前利用分子印迹比率型MI-FL传感器检测环境有机污染物的研究相对较少, 把比率荧光检测和分子印迹结合起来, 开发更高效的环境有机污染物检测传感器有待研究. (3) 受荧光性能影响, MI-FL传感器在体内实验方面发展受限. 近红外发射的高亮度低毒或无毒荧光纳米材料(如AuNCs^[94])在生物医学领域应用广泛, 结合分子印迹的高选择性、近红外发射信号的强组织

表 3 MI-FL传感器在抗生素检测中的应用

Table 3 Applications of MI-FL sensors in the analysis of antibiotic

荧光材料	传感器类型	检测物质	检测限	检测范围	实际样品	文献
CdTe QDs	单发射淬灭型	碘胺类	0.17 μM	2~30 μM	渭河水	[86]
荧光素-O-丙烯酸酯	单发射淬灭型	多西环素	117 nM	0.2~6 μM	猪血浆	[87]
FITC	单发射淬灭型	环丙沙星	4.04 nM	4.04~250 nM	水产养殖水	[88]
AuNCs	单发射淬灭型	红霉素	12 nM	0.1~11.9 μM	人尿、唾液	[89]
G-C ₃ N ₄	单发射淬灭型	阿米卡星	1.8 nM	4.4~585.1 nM	河水、人尿	[90]
GQDs	单发射淬灭型	甲硝唑	0.15 μM	0.2 uM~15 μM	血浆	[91]
CQDs	FRET型	阿霉素	13.8 nM	50~400 nM	血浆	[92]
CdTe QDs	参比型	硫酸卡那霉素	0.22 mM	3~118 mM	河水	[93]
		硫酸链霉素	0.24 mM	3~105 mM		

穿透性及活体成像技术, 开发近红外发射的MI-FL传感器, 有利于推动MI-FL传感器向活体检测发展。(4) 目前环境问题仍是研究热点, 高集成、高通量、损耗小的微流控技术, 在环境监测方面具有较大发展空间, 且在生物医疗检测方面潜力巨大。应结合分子印迹、荧光检测、多通路检测、比色检测^[95,96]等, 增强荧光传感纸芯片检测的可视性, 强化微流控芯片的普适性,

发展可用于现场实时监测的高灵敏度测试芯片, 促进科研成果的转化。

综上, 尽管目前MI-FL传感器在检测环境有机污染物方面的应用研究较多, 但仍面临一些问题。随着MI-FL传感器合成手段、检测性能的进一步发展、检测平台逐渐优化, 与多种检测手段不断碰撞结合, MI-FL传感器将获得更广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Guedes-Alonso R, Santana-Viera S, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ. *J Sep Sci*, 2015, 38: 3961–3968
- 2 Zhang QQ, Ying GG, Pan CG, Liu YS, Zhao JL. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 6772–6782
- 3 Migliore L, Cozzolino S, Fiori M. *Chemosphere*, 2003, 52: 1233–1244
- 4 Turiel E, Martín-Esteban A. *Anal Chim Acta*, 2010, 668: 87–99
- 5 Ansari S, Karimi M. *Talanta*, 2017, 164: 612–625
- 6 Chen L, Wang X, Lu W, Wu X, Li J. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2137–2211
- 7 Martín-Esteban A. *TrAC Trends Anal Chem*, 2013, 45: 169–181
- 8 Zong HY, Liu X, Liu ZS, Huang YP. *Electrophoresis*, 2015, 36: 818–824
- 9 Dickert FL, Besenböck H, Tortschanoff M. *Adv Mater*, 1998, 10: 149–151
- 10 Arabi M, Ghaedi M, Ostovan A. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 3775–3785
- 11 Song ZH, Li SH, Yang GQ, Zhou N, Chen LX. *Prog Chem*, 2019, doi: 10.7536/PC190814
- 12 Lu W, Wang X, Wu X, Liu D, Li J, Chen L, Zhang X. *J Chromatogr A*, 2017, 1483: 30–39
- 13 Jia M, Zhang Z, Yang X, Li J, Chen L. *Sci Sin-Chim*, 2017, 47: 300–314
- 14 Andersson LI, Mandenius CF, Mosbach K. *Tetrahedron Lett*, 1988, 29: 5437–5440
- 15 Lulka MF, Iqbal SS, Chambers JP, Valdes ER, Thompson RG, Goode MT, Valdes JJ. *Mater Sci Eng-C*, 2000, 11: 101–105
- 16 Peng Y, Yang W. *Sci China Chem*, 2019, 62: 1561–1575
- 17 Chow CF, Lam MHW, Leung MKP. *Anal Chim Acta*, 2002, 466: 17–30
- 18 Valero-Navarro A, Salinas-Castillo A, Fernández-Sánchez JF, Segura-Carretero A, Mallavia R, Fernández-Gutiérrez A. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24: 2305–2311
- 19 Chen Z, Sun J, He Y, Zhang T, Hao R, Shi A, Enciso E. *Anal Methods*, 2019, 11: 1043–1052
- 20 Liu G, Li T, Yang X, She Y, Wang M, Wang J, Zhang M, Wang S, Jin F, Jin M, Shao H, Jiang Z, Yu H. *Carbohydr Polym*, 2016, 137: 75–81
- 21 Wu L, Lin Z, Zhong H, Chen X, Huang Z. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 239: 69–75
- 22 Yan YJ, He XW, Li WY, Zhang YK. *Biosens Bioelectron*, 2017, 91: 253–261
- 23 Lu H, Yu C, Xu S. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 288: 691–698
- 24 Wu P, Du Q, Sun Y, Li Z, He H. *Anal Methods*, 2019, 11: 4501–4510
- 25 Wang X, Li J, Chen L. *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 1352–1367
- 26 Yu J, Wang X, Kang Q, Li J, Shen D, Chen L. *Environ Sci-Nano*, 2017, 4: 493–502
- 27 Jia M, Zhang Z, Li J, Shao H, Chen L, Yang X. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 252: 934–943
- 28 Zhou Y, Qu Z, Zeng Y, Zhou T, Shi G. *Biosens Bioelectron*, 2014, 52: 317–323
- 29 Schirhagl R, Ren KN, Zare RN. *Sci China Chem*, 2012, 55: 469–483
- 30 Li B, Zhang Z, Qi J, Zhou N, Qin S, Choo J, Chen L. *ACS Sens*, 2017, 2: 243–250
- 31 Qi J, Li B, Wang X, Zhang Z, Wang Z, Han J, Chen L. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 251: 224–233
- 32 Zhou J, Li B, Qi A, Shi Y, Qi J, Xu H, Chen L. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 305: 127462
- 33 Qi J, Li B, Wang X, Fu L, Luo L, Chen L. *Anal Chem*, 2018, 90: 11827–11834

- 34 Yang Q, Li J, Wang X, Peng H, Xiong H, Chen L. *Biosens Bioelectron*, 2018, 112: 54–71
- 35 Chen K, He R, Luo X, Qin P, Tan L, Tang Y, Yang Z. *Biosens Bioelectron*, 2017, 94: 609–615
- 36 Liu Y, Cao N, Gui W, Ma Q. *Talanta*, 2018, 183: 339–344
- 37 Yang Q, Li J, Wang X, Peng H, Xiong H, Chen L. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 284: 428–436
- 38 Fu Y, Jin H, Bu X, Gui R. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 11483–11492
- 39 Wang X, Yu J, Kang Q, Shen D, Li J, Chen L. *Biosens Bioelectron*, 2016, 77: 624–630
- 40 Zhang Z, Ma X, Li B, Zhao J, Qi J, Hao G, Jianhui R, Yang X. *Analyst*, 2020, doi: 10.1039/c9an01798d
- 41 Amjadi M, Jalili R. *Biosens Bioelectron*, 2017, 96: 121–126
- 42 Lu H, Xu S. *Biosens Bioelectron*, 2017, 92: 147–153
- 43 Wang X, Yu S, Liu W, Fu L, Wang Y, Li J, Chen L. *ACS Sens*, 2018, 3: 378–385
- 44 Yang Q, Li J, Wang X, Xiong H, Chen L. *Anal Chem*, 2019, 91: 6561–6568
- 45 Vahid B. *J Fluoresc*, 2017, 27: 1339–1347
- 46 Zhao Y, Ma Y, Li H, Wang L. *Anal Chem*, 2012, 84: 386–395
- 47 Ren X, Liu H, Chen L. *Microchim Acta*, 2015, 182: 193–200
- 48 Liu X, Liu Q, Kong F, Qiao X, Xu Z. *Adv Polym Technol*, 2018, 37: 1790–1796
- 49 Zhang D, Tang J, Liu H. *Anal Bioanal Chem*, 2019, 411: 5309–5316
- 50 Ren X, Chen L. *Biosens Bioelectron*, 2015, 64: 182–188
- 51 Li H, Wei X, Xu Y, Lu K, Zhang Y, Yan Y, Li C. *J Alloys Compd*, 2017, 705: 524–532
- 52 Yang C, Wang L, Zhang Z, Chen Y, Deng Q, Wang S. *Microchim Acta*, 2019, 187: 12
- 53 Zhang C, Cui H, Cai J, Duan Y, Liu Y. *J Agric Food Chem*, 2015, 63: 4966–4972
- 54 Ma X, Hao GY, Zhang Z, Li JH, Yang XB, Chen LX. *Sci Sin Chim*, 2020, doi: 10.1360/SSC-2019-0140
- 55 Li M, Shen F, Zhang Z, Ren X. *Chromatographia*, 2016, 79: 71–78
- 56 Wang X, Yu J, Wu X, Fu J, Kang Q, Shen D, Li J, Chen L. *Biosens Bioelectron*, 2016, 81: 438–444
- 57 Hong SH, She YY, Cao XL, Wang M, He YH, Zheng LF, Wang SS, Abd El-Aty AM, Hacimutluoglu A, Yan MM, Wang J. *Front Chem*, 2019, 7: 7
- 58 Tang J, Xiang L. *Pol J Environ Stud*, 2016, 25: 787–793
- 59 Wang J, Wang Y, Qiu H, Sun L, Dai X, Pan J, Yan Y. *Sci Rep*, 2017, 7: 46635
- 60 Li X, Jiao HF, Shi XZ, Sun A, Wang X, Chai J, Li DX, Chen J. *Biosens Bioelectron*, 2018, 99: 268–273
- 61 Wei X, Hao T, Xu Y, Lu K, Li H, Yan Y, Zhou Z. *RSC Adv*, 2015, 5: 79511–79518
- 62 Sun X, Liu Y, Niu N, Chen L. *Anal Bioanal Chem*, 2019, 411: 5519–5530
- 63 Li S, Yin G, Zhang Q, Li C, Luo J, Xu Z, Qin A. *Biosens Bioelectron*, 2015, 71: 342–347
- 64 Long Z, Shen S, Lu Y, Lan W, Chen J, Qiu H. *Anal Bioanal Chem*, 2019, 411: 4221–4229
- 65 Ming W, Wang X, Lu W, Zhang Z, Song X, Li J, Chen L. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 238: 1309–1315
- 66 Wang X, Ding H, Yu X, Shi X, Sun A, Li D, Zhao J. *Talanta*, 2019, 197: 98–104
- 67 Wang Y, Ren S, Jiang H, Peng Y, Bai J, Li Q, Li C, Gao Z, Ning B. *RSC Adv*, 2017, 7: 22215–22221
- 68 Üzük R, Sari E, Şenel S, Denizli A, Merkoç A. *Microchim Acta*, 2019, 186: 218
- 69 Wu X, Zhang Z, Li J, You H, Li Y, Chen L. *Sens Actuat B-Chem*, 2015, 211: 507–514
- 70 Lu H, Wei D, Zheng R, Xu S. *Analyst*, 2019, 144: 6283–6290
- 71 Kim D, Lee B. *Korean J Chem Eng*, 2019, 36: 1509–1517
- 72 Zor E, Morales-Narváez E, Zamora-Gálvez A, Bingol H, Ersoz M, Merkoç A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 20272–20279
- 73 Deng C, Zhong Y, He Y, Ge Y, Song G. *Microchim Acta*, 2016, 183: 431–439
- 74 Zhang X, Yang S, Chen W, Li Y, Wei Y, Luo A. *Polymers*, 2019, 11: 1210
- 75 Qiu C, Xing Y, Yang W, Zhou Z, Wang Y, Liu H, Xu W. *Appl Surf Sci*, 2015, 345: 405–417
- 76 Zhang L, Chen L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 16248–16256
- 77 Liu H, Ding L, Chen L, Chen Y, Zhou T, Li H, Xu Y, Zhao L, Huang N. *J Ind Eng Chem*, 2019, 69: 455–463
- 78 Hou J, Li H, Wang L, Zhang P, Zhou T, Ding H, Ding L. *Talanta*, 2016, 146: 34–40

- 79 Wei X, Chen H. *Anal Bioanal Chem*, 2019, 411: 5809–5816
- 80 Liu X, Wang T, Wang W, Zhou Z, Yan Y. *J Ind Eng Chem*, 2019, 72: 100–106
- 81 Orachorn N, Bunkoed O. *Talanta*, 2019, 203: 261–268
- 82 Liu X, Wang T, Lu Y, Wang W, Zhou Z, Yan Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 289: 242–251
- 83 Gao ZK, Luan Y, Lu Y, Zhou ZP, Li TS, Li BL, Qiu ZF, Yang WM. *Microchim Acta*, 2019, 186
- 84 Chen X, Luan Y, Wang N, Zhou Z, Ni X, Cao Y, Zhang GS, Lai Y, Yang W. *J Sep Sci*, 2018, 41: 4394–4401
- 85 Ahmadpour H, Hosseini SMM. *Talanta*, 2019, 194: 534–541
- 86 Wei X, Xu G, Gong C, Qin F, Gong X, Li C. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 25: 2697–2703
- 87 Ashley J, Feng XT, Sun Y. *Talanta*, 2018, 182: 49–54
- 88 Wu CX, Cheng RJ, Wang JX, Wang YY, Jing X, Chen RR, Sun L, Yan YS. *J Sep Sci*, 2018, 41: 10
- 89 Zhang Y, Zhou Z, Zheng J, Li H, Cui J, Liu S, Yan Y, Li C. *Microchim Acta*, 2017, 184: 2241–2248
- 90 Hassanzadeh J, Moghadam BR, Sobhani-Nasab A, Ahmadi F, Rahimi-Nasrabadi M. *Spectrochim Acta Part A*, 2019, 214: 451–458
- 91 Mehrzad-Samarin M, Faribod F, Dezfuli AS, Ganjali MR. *Biosens Bioelectron*, 2017, 92: 618–623
- 92 Xu Z, Deng P, Li J, Xu L, Tang S. *Mater Sci Eng-B*, 2017, 218: 31–39
- 93 Ma Y, Jin X, Xing Y, Ni G, Peng J. *Anal Methods*, 2019, 11: 2033–2040
- 94 Ramesh BS, Giorgakis E, Lopez-Davila V, Dashtazheneha AK, Loizidou M. *Nanotechnology*, 2016, 27: 285101
- 95 Ilacas GC, Basa A, Nelms KJ, Sosa JD, Liu Y, Gomez FA. *Anal Chim Acta*, 2019, 1055: 74–80
- 96 Han J, Qi A, Zhou J, Wang G, Li B, Chen L. *ACS Sens*, 2018, 3: 1789–1794

Advances of molecular imprinted fluorescence sensing technology and its applications

Xiaoxiao Han^{1,2}, Ji Qi², Zhihua Song^{3*}, Yajun Shi², Feng Liu^{1,2}, Yu Zhang^{1,2}, Jinglong Han¹, Huizhong Xu^{1*}, Bowei Li^{2*}

¹ School of Environment and Materials Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China

² CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Research Center for Coastal Environmental Engineering and Technology, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China

³ School of Pharmacy, Key Laboratory of Molecular Pharmacology and Drug Evaluation (Yantai University), Ministry of Education, Collaborative Innovation Center of Advanced Drug Delivery System and Biotech Drugs in Universities of Shandong, Yantai University, Yantai 264005, China

*Corresponding authors (email: zhihuasong08@yeah.net; ytdxxhz@126.com; bwli@yic.ac.cn)

Abstract: Molecular imprinting is a technique to synthesize molecularly imprinted polymers (MIPs) with specific and selective recognition ability for a given template molecule. As a molecular recognition component, MIPs combined with highly sensitive fluorescent detection to construct molecular imprinting-based fluorescence sensors (MI-FL sensors), which have attracted much attention in the field of trace detection of environmental organic pollutants. According to the expression of fluorescence emission signal, this review introduces the various strategies for MI-FL sensors. The applications of MI-FL sensors in pesticide residues, estrogen, and antibiotic in the environment are described briefly, and the challenges and development are prospected.

Keywords: molecular imprinting-based fluorescence sensors, single-signal, ratio-signal, pesticide residues, estrogen, antibiotic

doi: 10.1360/SSC-2020-0009