

新型分子印迹荧光传感器对海水中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯的快速检测技术研究

潘俏芬^{1,2}, 尤金杰^{1,2}, 刘 华¹, 陆 茵², 孙爱丽^{1*}, 张泽明¹

(1.宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315823; 2.宁波大学 食品与药学学院, 浙江 宁波 315823)

摘要: 构建对邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(Bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)具有特异荧光响应的分子印迹-量子点传感器, 应用于实际样品中 DEHP 的残留检测. 采用改进的反相微乳液法, 制备了对 DEHP 具有较高选择性和灵敏性响应的分子印迹-量子点纳米结构聚合物(MIP-QDs), 通过扫描电镜、红外光谱、X 射线光电子能谱、选择性分析等方法对获得的 MIP-QDs 理化特性进行分析, 成功将印迹层锚定在 QDs 上. 进一步通过响应体系优化, 结果表明, 构建的 MIP-QDs 在 $V(\text{水}):V(\text{乙醇})=8:2$ 、pH 为 8.0 体系中, 对 DEHP 具有较高的选择性响应; 并在 $0.005\sim 25.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DEHP 质量浓度范围内, DEHP 质量浓度与荧光猝灭效率($F_0/F-1$)间存在良好线性关系, 相关系数为 0.990 1, 检测限低至 $1.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 加标回收率为 92.0%~96.8%, 相对标准偏差低于 8.2%; 且在实际海水检测与 GC-MS/MS 检测结果之间具有良好的一致性. 充分表明本文构建的 MIP-QDs 荧光传感器可用于海水中 DEHP 的实时定量检测.

关键词: 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯; 分子印迹; 量子点; 传感器

中图分类号: X834

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2022) 06-0098-07

随着社会的发展和经济的全球化, 人类对塑料制品需求及使用量逐年增加, 2018 年全球塑料产量已达到 $3.6\times 10^8\text{ t}^{[1]}$. 然而, 塑料制品寿命普遍偏低, 塑料垃圾通常会以工业及生活垃圾的方式排放到自然环境中进一步降解, 释放大量的化学物质并迁移到环境中, 造成严重的环境污染^[2].

邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(Bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)是一种常见的工业单体塑化剂, 主要用于提升塑料制品的耐腐蚀性和柔韧性^[3]. 作为常见的环境激素类污染物, DEHP 除了对环境造成沉重负担之外, 还具有较强的生殖毒性^[4]. 研究表明, DEHP 经人体呼吸系统和消化系统吸收后, 能够导致生物体内分泌失调和紊乱, 对人体生殖系统造成严重危害^[5]. 此外, 有研究证实孕妇暴露在含 DEHP 的环境中, 会对胎儿有严重的致畸致癌作用^[6]. 因此, 中国及欧美等国家均禁止将 DEHP

用于儿童玩具及食品包装中^[6]. 由于 DEHP 与塑料制品之间常以非共价键结合, 导致 DEHP 在塑料制品中可自由浸出, 因此在生产和消费过程中很容易浸出, 并通过大气沉降、地表径流等方式进入海洋系统^[7]. 研究表明, 在部分海域中 DEHP 的污染已十分严重, 对当地的水生环境和养殖系统造成了巨大的危害^[7]. 我国于 2002 年出台了相关法律法规限制 DEHP 的使用, 规定食品及环境中 DEHP 的限值为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[6]. 因此, 对 DEHP 进行实时监测和检测具有重要意义. 目前, 常见的 DEHP 的检测手段有气相色谱-质谱联用、酶联免疫吸附法、高效液相色谱-质谱联用法等^[8-10], 但这些方法的预处理时间和检测时间较长, 仪器维护费用较高. 因此, 亟须一种简单、快速、高效的 DEHP 的分析检测方法.

分子印迹聚合物(MIPs)是一种具有与目标分

收稿日期: 2022-03-04.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2021C02062); 宁波市公益性计划项目(2022S163, 2021S065); 宁波市重点研发项目(2021Z056).

第一作者: 潘俏芬(1996-), 女, 广东中山人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 水产品安全与检测. E-mail: 397278301@qq.com

*通信作者: 孙爱丽(1978-), 女, 山东潍坊人, 博士/高级实验师, 主要研究方向: 环境健康与水产品安全. E-mail: sunaili@nbu.edu.cn

子形状和大小互补的印迹孔洞仿生材料^[11],除具有生物抗体良好的选择性和特异性外, MIPs 还具有良好机械稳定性、快速平衡动力学和良好的可重复使用性. 将 MIPs 锚定在量子点(QDs)上,获得的 MIPs-QDs 纳米材料不仅具有规则均匀的形貌,方便功能基团的接枝,还具有 QDs 优良的荧光检测性能^[12]. 因此,基于 MIPs 的荧光传感器的开发越来越受到关注. 在各种荧光信号材料中, QDs 因其发光明亮、发光颜色可调、发光范围窄、光学稳定性高而成为最受欢迎的荧光信号材料^[13]. 一些研究团队成功开发了基于 MIP-coated QDs(MIP-QDs)的荧光传感器,具有对目标分析物高选择性敏感响应,这些 MIP-QDs 在实际检测中显示出良好的应用潜力^[14-15]. 本文通过制备基于 DEHP 的分子印迹聚合物,结合量子点优异的光电特性,开发了新型分子印迹荧光传感器用于海水中 DEHP 的快速识别检测. 通过表征传感器形貌结构、优化检测条件,构建了海水中 DEHP 的荧光检测方法,并成功应用实际样品中 DEHP 的检测.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所需试剂见表 1.

1.2 仪器与设备

荧光分光光度计(F-4600, 日本日立公司); 扫描电镜(SEM)(S-4800, 日本日立公司); 洛伦兹透射电镜(TEM)(H-7650, 日本日立公司); 傅立叶红外变换光谱仪(FT/IR-4700, 日本株式会社日立制作所); X 射线光电子能谱(XPS)(ESCALAB 250 XiX, 美国赛默飞公司).

1.3 实验方法

1.3.1 MIP-QDs 的制备

向 50 mL 圆底烧瓶中加入 8 mL 环己烷和 2 mL 表面活性剂 Triton X-100, 室温下以 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 磁力搅拌 15 min. 随后, 将 $200\text{ }\mu\text{L}$ CdSe/ZnS 油溶性量子点($2.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 氯仿溶解)和 $60\text{ }\mu\text{L}$ TEOS 及 $200\text{ }\mu\text{L}$ 氨水(25wt%)依次加入烧瓶中, 在 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下搅拌 2 h. 与此同时, 将 $200\text{ }\mu\text{L}$ DEHP ($20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 环己烷溶解)加入棕色小瓶中, 依次加入 $200\text{ }\mu\text{L}$ 环己烷, $36\text{ }\mu\text{L}$ APTES, 并在 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下充分搅拌 2 h, 进行模板和单体的预聚合.

表 1 实验主要试剂

试剂名称	规格	生产公司
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	纯度>98%	Sigma-Aldrich (USA)
邻苯二甲酸丁基苄酯	纯度>98%	Sigma-Aldrich (USA)
邻苯二甲酸二乙酯	纯度>98%	Sigma-Aldrich (USA)
邻苯二甲酸二壬酯	纯度>98%	Sigma-Aldrich (USA)
邻苯二甲酸二丁酯	纯度>98%	Sigma-Aldrich (USA)
Triton X-100	分析纯	Sigma-Aldrich (Germany)
氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)	分析纯	Sigma-Aldrich (Germany)
四乙氧基硅烷(TEOS)	分析纯	Sigma-Aldrich (Germany)
CdSe/ZnS 量子点	分析纯	北达聚邦有限公司(中国)
丙酮	分析纯	国药集团有限公司(中国)
氯仿	分析纯	国药集团有限公司(中国)
环己烷	分析纯	国药集团有限公司(中国)
乙醇	分析纯	国药集团有限公司(中国)
氨水(25 wt%)	分析纯	国药集团有限公司(中国)

随后将预聚合溶液加入圆底烧瓶中, 在黑暗条件下, 以 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 磁搅拌 12 h.

聚合反应结束后, 向反应体系中快速注入 10 mL 丙酮, 震荡 10 min, 超声 5 min 终止反应并破除乳液体系, 在 $8.5\times 10^3\text{ g}$ 条件下离心 10 min, 将离心去除上清液的聚合物用超纯水洗涤, 去除反应不完全的 APTES 和 TEOS. 最后, 用洗脱液($V(\text{乙醇}):V(\text{乙腈})=8:2$)去除模板, 超声 10 min, 震荡 45 min. 重复洗脱过程, 直到 LC-UV 在上清液中检测不到 DEHP 为止. 相应地, 非分子印迹聚合物(NIP-QDs)是将 $200\text{ }\mu\text{L}$ DEHP 替换为相同体积的环己烷进行合成.

1.3.2 MIP-QDs 和 NIP-QDs 的结构表征

采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对获得的 MIP-QDs 和 NIP-QDs 进行表面形貌表征. 同时, 通过傅里叶红外变换光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)对获得聚合物进行官能团和元素解析.

1.3.3 MIP-QDs 的荧光响应分析

将制备的 MIP-QDs 超声分散在乙醇中, 配制质量浓度为 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的悬浊液用于荧光分析. 向比色皿($1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 2\text{ cm}$)中加入 $900\text{ }\mu\text{L}$ MIP-QDs, 采用 F-4600 荧光分光光度计测定并记录其初始荧

光 F_0 , 加入 100 μL DEHP 孵育 300 s 后, 测定其荧光强度并记录其荧光强度为 F . 其荧光测定参数设置为: 激发波长(Ex)为 340 nm, 发射波长(Em)扫描范围为 580~680 nm, 光电倍增管电压 750 eV, 激发和发射夹缝宽度分别为 5 nm 和 10 nm.

通过 Stern-Volmer 方程^[16]评价 MIP-QDs 的荧光猝灭效率:

$$F_0 / F = 1 + K_{SV}Q,$$

式中: F_0 表示初始荧光强度; F 表示加入 DEHP 后, 被抑制之后的荧光强度; K_{SV} 表示荧光猝灭常数; Q 表示 DEHP 的浓度.

以印迹因子 IF 为指标, 评价合成 MIP-QDs 的荧光猝灭效率及其对 DEHP 的选择性, IF 的计算公式如下:

$$R_{IF} = K_{SV, \text{MIP-QDs}} / K_{SV, \text{NIP-QDs}}.$$

1.3.4 实际样本的前处理

在象山港某入海口采集海水样本, 将采集的海水经 0.45 μm 的玻璃纤维膜过滤后移入顶空萃取小瓶中, 加入内标后, 固定在微萃取装置台上, 并置入萃取针, 在 35 $^{\circ}\text{C}$ 条件下以 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度磁力搅拌 40 min 进行萃取. 随后, 将萃取针插入 GC-MS/MS 进样口, 以 280 $^{\circ}\text{C}$ 热解吸 2 min, GC 和 MS 设定参数参考文献^[17].

2 结果与讨论

2.1 MIP-QDs 和 NIP-QDs 合成体系的研究与表征

TEOS 的用量在很大程度上影响了 MIP-QDs 对 DEHP 的印迹效应和特异性响应^[18]. 如图 1 所示, 随着 TEOS 用量的增加, 添加 DEHP 的 MIP-QDs 荧光猝灭程度先升高后降低, 当 TEOS 用量为 60

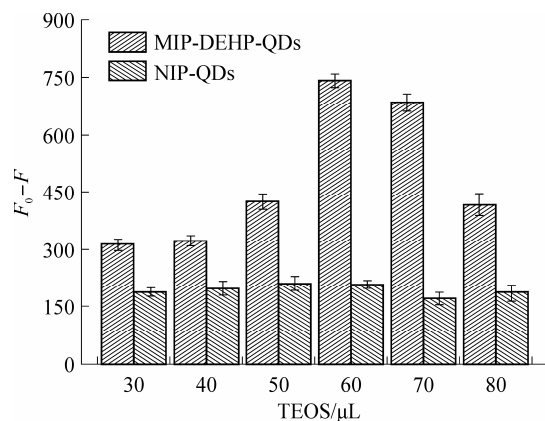


图 1 不同 TEOS 用量的荧光猝灭效果影响

μL 时, 荧光猝灭程度最大为 741, 而未添加 DEHP 的 NIP-QDs 对 DEHP 荧光猝灭程度几乎一致, 且远低于 MIP-QDs. 这些结果表明, MIP-QDs 对 DEHP 具有良好的识别效果和荧光猝灭能力.

通过 SEM 和 TEM 对 MIP-QDs 和 NIP-QDs 进行形貌采集, 结果如图 2 所示. 从图中可见, MIP-QDs 和 NIP-QDs 为表面粗糙, 形貌均一的微球, 直径约为 (90 ± 15) nm. 同时, TEM 显示微球具有明显的壳核结构, 表明量子点成功包埋进聚合物中. 此外, SEM 和 TEM 采集的聚合物在形貌和大小上没有明显差异, 这是由于 MIP-QDs 和 NIP-QDs 的合成方法相同.

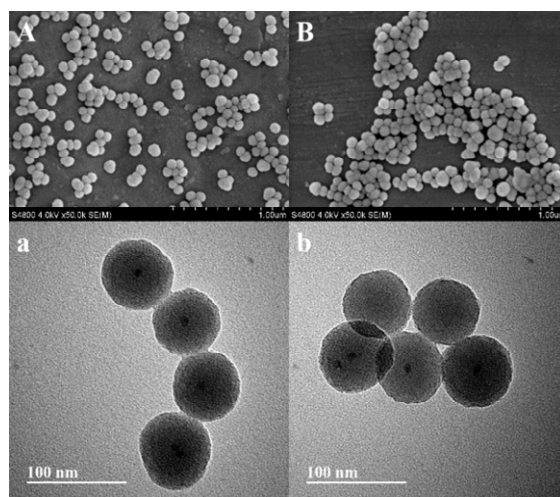


图 2 MIP-QDs(A、a)和 NIP-QDs(B、b)的扫描电镜和透射电镜图

为进一步验证关键基团是否成功接枝在分子印迹层上, 通过傅里叶红外变换光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)对 MIP-QDs 和 NIP-QDs 的表面功能性基团和元素进行解析, 结果如图 3 所示. 图 3(a)显示, 在 795 和 460 cm^{-1} 附近的振动峰则是由 Si-O 的拉伸振动得到, 1061 cm^{-1} 处的特征峰为 Si-O-Si 的伸缩振动, 表明硅球已成功形成. 在 2930 cm^{-1} 处的伸缩振动一般被认为是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 振动. 此外, 在 3334 和 1550 cm^{-1} 处的伸缩振动峰值来自 $-\text{NH}/\text{NH}_2$ 化学键^[19], 表明 APTES 中的特征基团成功接枝在硅球表面. MIP-QDs 和 NIP-QDs 的 FT-IR 谱图基本一致, 表明聚合物成功被合成. 图 3(b)显示, 150 eV 处的 Si_{2s} 峰、400 eV 处的 $\text{Cd}_{3d_{5/2}}$ 峰、525 eV 处的 O 峰、979 eV 处的 O 峰揭示了 MIP-QDs 上 Si、Cd、O 的存在^[20], 进一步表明量

子点被成功包埋在 SiO_2 层中,形成壳核结构. MIP-QDs 和 NIP-QDs 的 XPS 能谱显示出相同峰型,表明 MIP-QDs 上的模板也成功被洗脱.

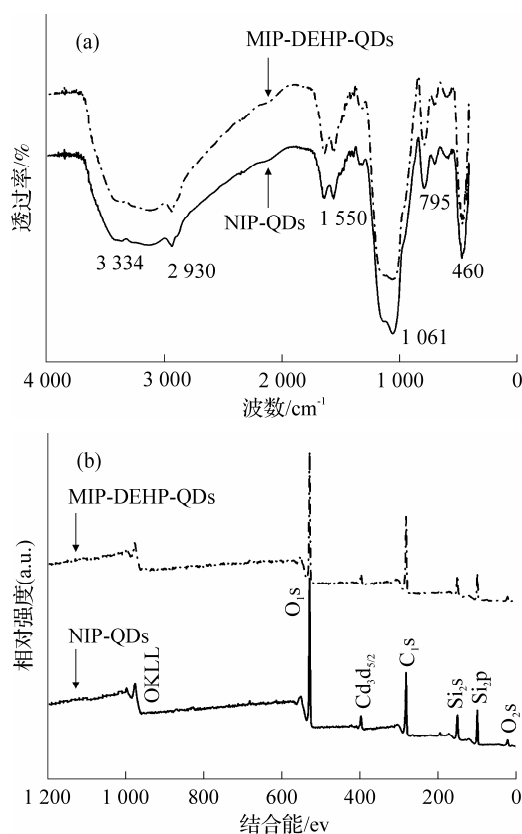
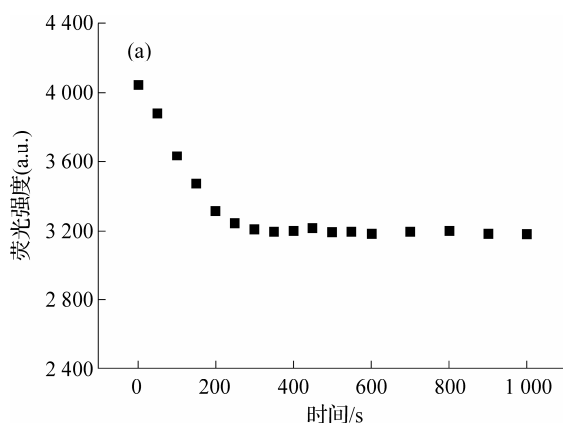


图3 MIP-QDs 和 NIP-QDs 的 FT-IR(a)和 XPS(b)能谱图

2.2 MIP-QDs 荧光响应特性研究

MIP-QDs 与模板间的相互作用需要一定的反应时间,为获得最佳响应时间,将 DEHP($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 乙醇溶解)加入 MIP-QDs 中连续扫描 1000 s,结果如图 4(a)所示.向体系中加入 DEHP 后体系荧光持续降低,孵育 300 s 后,荧光强度基本稳定不变,表



明此时 MIP-QDs 与 DEHP 之间达到动态吸附平衡.因此后续实验的孵育时间均设置为 300 s. MIP-QDs 浓度也是影响传感器检测的重要因素,过低或者过高的浓度均会导致传感器的线性和灵敏度^[21].如图 4(b)所示,随着 MIP-QDs 质量浓度增加, MIP-QDs 对 DEHP 的荧光猝灭程度(F_0-F)逐渐增大,在 MIP-QDs 质量浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,荧光猝灭程度最高.分子印迹聚合物的特异性荧光猝灭反应受

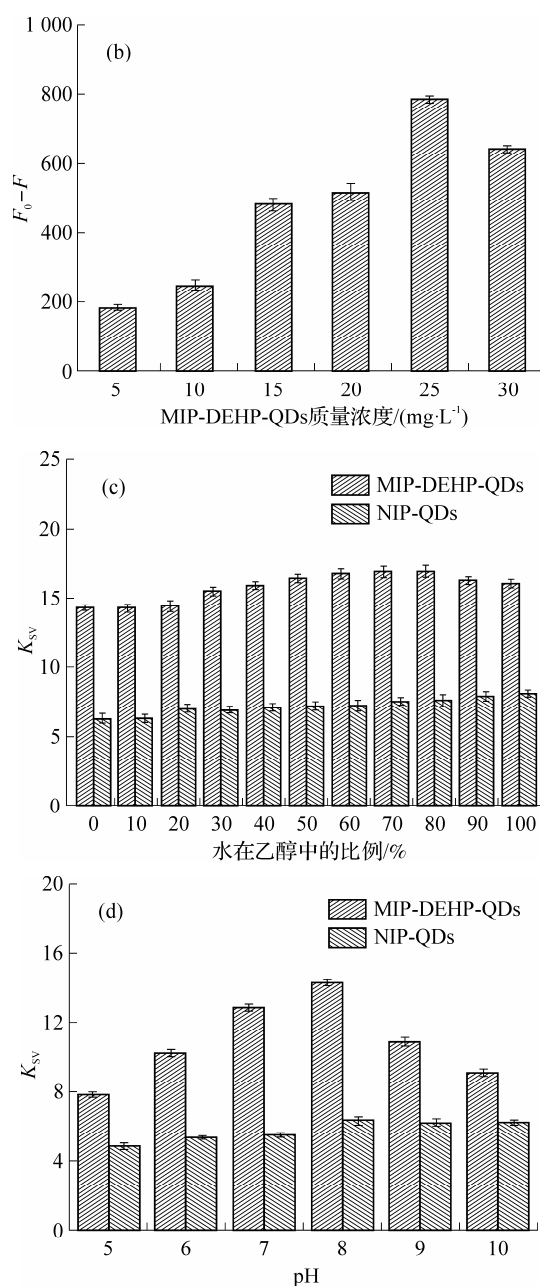


图4 MIP-QDs 的孵育时间(a)、质量浓度(b)、水的比例(c)、体系 pH(d)优化

印迹层空腔空间构型的影响, 体系中水的溶胀作用是影响检测灵敏度的重要因素^[18]。如图 4(c)所示, 水的存在显著影响了 MIP-QDs 对 DEHP 选择性, 当水的比例达到 80% 时, MIP-QDs 对 DEHP 的荧光猝灭效率最大, 因此, 后续实验中选择 80% 的水比例。强酸或强碱性环境对印迹层有明显的破坏作用, 甚至电离印迹层, 导致聚合物表面的识别为点被破坏^[19]。图 4(d)显示, 随着 pH 的增加, MIP-QDs 对 DEHP 的荧光猝灭效率呈先增加后降低的趋势, 当 pH 为 8.0 时, K_{SV} 最高(数值为 14.3), 此时印迹因子(IF)为 2.3, 表明 MIP-QDs 对 DEHP 具有优异的识别能力。

2.3 MIP-QDs 的性能研究

为评价 MIP-QDs 对 DEHP 的特异性选择能力, 以邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为抑制剂, 进行荧光响应分析, 其中 DEHP 质量浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他结构类似物质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 结果如图 5 所示。由图可知, MIP-QDs 对 DEHP 有较高荧光响应, 相比于 BBP、DEP、DNP、DBP 等结构类似物, 其 K_{sv} 值达到 15.1, 印迹因子(IF)达到 2.37。NIP-QDs 对所有物质的荧光响应基本相同, 表明构建的 MIP-QDs 具有识别 DEHP 的印迹位点, 能够特异性识别和吸附 DEHP 导致荧光猝灭, 而对于结构类似物, 虽然具有相似的结构, 但印迹位点在形状、大小以及结构上无法与之匹配, 因此无法特异性识别其他物质。

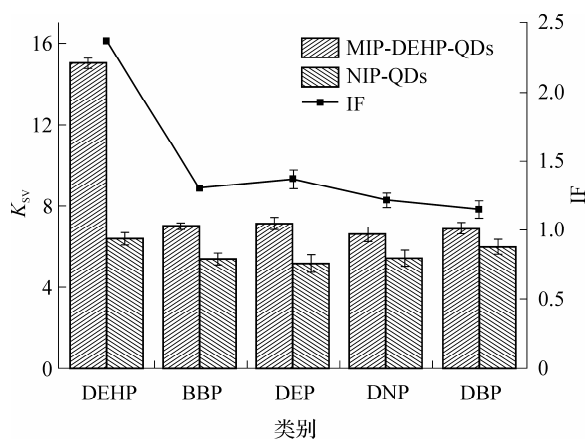


图 5 MIP-QDs 的选择性评估

2.4 MIP-QDs 在海水中的应用

通过分析所构建的荧光传感器在最佳体系下

的线性、准确度、检出限和回收率, 探讨了其在实际样品中的应用前景。如图 6 所示, 在最佳检测体系下, MIP-QDs 的荧光强度在 $0.005 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DEHP 浓度范围内随 DEHP 浓度的增加而猝灭, 荧光猝灭效率值($F_0/F-1$)逐渐增大, 荧光猝灭效率与 DEHP 浓度之间满足 Stern-Volmer 方程, 并在 $0.005 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 满足线性方程 $F_0/F-1=0.0152X+0.0593$, 相关性系数 $R^2=0.9901$, 检测限(LOD)为 $1.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明构建的 MIP-QDs 可用于 DEHP 定量测定。

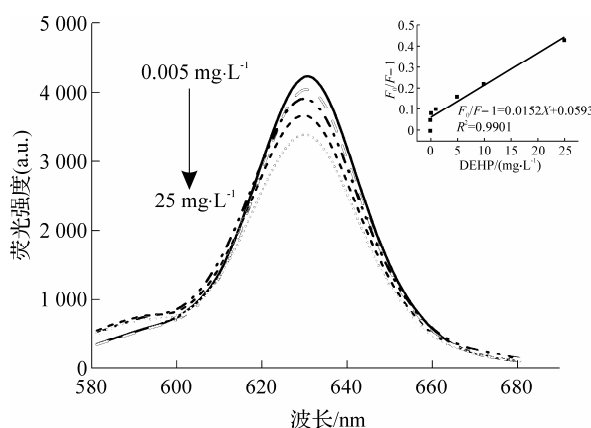


图 6 MIP-QDs 荧光响应线性及方程

此外, 由表 3 可知, 在 0.1、5.0、10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 3 个空白加标质量浓度下, 测定的 MIP-QDs 对 DEHP 的回收率分别为 92.0%、96.8%、95.5%, RSD 均小于 8.2%, 表明构建的传感器可用于实际样本中 DEHP 的检测。

表 3 海水中 DEHP 的荧光分析($n=6$)

加标质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	检出质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
0.1	0.092	92.0	8.2
5.0	4.484	96.8	5.4
10.0	9.551	95.5	4.7

为进一步探究实际应用的可行性, 采集象山港 3 条入海河流的海水样本进行 GC-MS/MS 和 MIP-QDs 比较分析。由图 7 可知, GC-MS/MS 的检测结果分别为 13.22 、 26.64 、 $27.44 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, MIP-QDs 的检测结果分别为 11.56 、 23.24 、 $25.17 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 GC-MS/MS 结果相比, 两者 RSD 小于 5.5%, 表明两种方法检测的结果具有较好的一致性, 构建的荧光传感器可用于实际海水样本的检测。

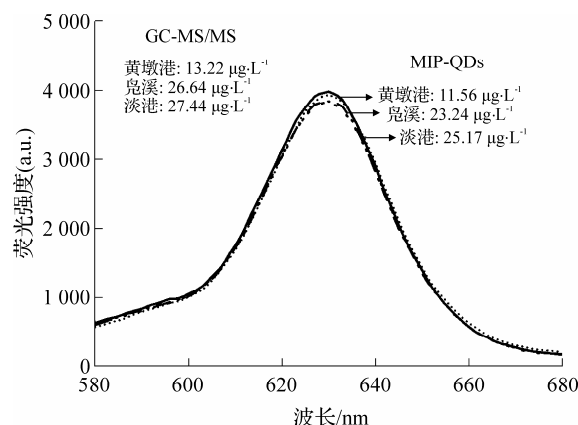


图7 MIP-QDs对实际样品中DEHP的测定

3 结论

综上所述,通过改进的反相微乳液法合成了基于DEHP的分子印迹聚合物,并成功将APTES和TEOS接枝到量子点表面,结合量子点优异的光学特性实现了DEHP的高灵敏度和高选择性检测。形貌和结构表征表明MIP-QDs获得成功制备,通过优化合成和检测体系,成功构建了用于DEHP快速检测的荧光传感器。实际应用中,荧光猝灭效率($F_0/F-1$)与DEHP浓度之间存在良好的线性关系,检出限低至 $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本文制备的荧光传感器进一步提高了DEHP的检测效率,在灵敏度和检测时间方面优于传统的检测方法,可应用海水中DEHP的检测。

参考文献:

- [1] 王笑妍,薛燕波,者东梅,等.邻苯二甲酸酯类增塑剂概况及法规标准现状[J].中国塑料,2019,33(6):95-105.
- [2] 宋雪英,崔小维,李嘉康,等.邻苯二甲酸酯类塑化剂的土壤生态毒理学研究进展[J].生态环境学报,2016,25(11):1885-1890.
- [3] 张璐璐,刘静玲,何建宗,等.中国典型城市水环境中邻苯二甲酸酯类污染水平与生态风险评价[J].生态毒理学报,2016,11(2):421-435.
- [4] 刘乃榕,王少鹏,杨光.邻苯二甲酸酯类毒性作用研究进展[J].大连医科大学学报,2016,38(5):492-495.
- [5] Hu H M, Mao L L, Fang S H, et al. Occurrence of phthalic acid esters in marine organisms from Hangzhou Bay, China: Implications for human exposure[J]. Science of the Total Environment, 2020, 721:137605.
- [6] Cao X L. Phthalate esters in foods: Sources, occurrence, and analytical methods[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010, 9(1):21-43.
- [7] Paluselli A, Aminot Y, Galgani F, et al. Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in the northwestern Mediterranean Sea and the Rhone River[J]. Progress in Oceanography, 2018, 163:221-231.
- [8] Wu P G, Pan X D, Ma B J, et al. Determination of phthalate esters in non-alcoholic beverages by GC-MS and optimization of the extraction conditions[J]. European Food Research and Technology, 2014, 238(4): 607-612.
- [9] 孙海燕,王炎.顶空固相微萃取-气相色谱法测定辣椒根系分泌物中邻苯二甲酸酯类化合物[J].理化检验:化学分册,2014,50(4):447-451.
- [10] 王凤红,芦春梅,胡婷婷,等.高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中的邻苯二甲酸酯[J].化学试剂,2015,37(2):135-138.
- [11] Yu J L, Wang X Y, Kang Q, et al. One-pot synthesis of a quantum dot-based molecular imprinting nanosensor for highly selective and sensitive fluorescence detection of 4-nitrophenol in environmental waters[J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(2):493-502.
- [12] Whitcombe M J, Chianella I, Larcombe L, et al. The rational development of molecularly imprinted polymer-based sensors for protein detection[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(3):1547-1571.
- [13] Wang X Y, Yu S M, Liu W, et al. Molecular imprinting based hybrid ratiometric fluorescence sensor for the visual determination of bovine hemoglobin[J]. ACS Sensors, 2018, 3(2):378-385.
- [14] Wang X Y, Yu J L, Wu X Q, et al. A molecular imprinting-based turn-on Ratiometric fluorescence sensor for highly selective and sensitive detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) [J]. Biosensors & Bioelectronics: The International Journal for the Professional Involved with Research, Technology and Applications of Biosensors and Related Devices, 2016, 81:438-444.
- [15] Sistani S, Shekarchizadeh H. Fabrication of fluorescence sensor based on molecularly imprinted polymer on amine-modified carbon quantum dots for fast and highly sensitive and selective detection of tannic acid in food samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2021, 1186(22): 339122.
- [16] Mehrzad-Samarin M, Faridbod F, Dezfouli A S, et al. A novel metronidazole fluorescent nanosensor based on

- graphene quantum dots embedded silica molecularly imprinted polymer[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 92:618-623.
- [17] Zhang Z M, Wang L Y, Gu Y Y, et al. Probing the contamination characteristics, mobility, and risk assessments of typical plastic additive-phthalate esters from a typical coastal aquaculture area, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416:125931.
- [18] Liu C X, Zhao J, Zhang R R, et al. Development and application of fluorescence sensor and test strip based on molecularly imprinted quantum dots for the selective and sensitive detection of propanil in fish and seawater samples[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121884.
- [19] Zhou Z P, Li T, Xu W Z, et al. Synthesis and characterization of fluorescence molecularly imprinted polymers as sensor for highly sensitive detection of dibutyl phthalate from tap water samples[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240:1114-1122.
- [20] Zhou Y, Qu Z B, Zeng Y B, et al. A novel composite of graphene quantum dots and molecularly imprinted polymer for fluorescent detection of paranitrophenol[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 52:317-323.
- [21] Wei X, Zhou Z P, Hao T F, et al. Molecularly imprinted polymer nanospheres based on Mn-doped ZnS QDs via precipitation polymerization for room-temperature phosphorescence probing of 2,6-dichloropheno[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(26):19799-19806.

A novel molecularly imprinted fluorescence sensor for rapid detection of bis-(2-ethylhexyl) phthalate in seawater

PAN Qiaofen^{1,2}, YOU Jinjie^{1,2}, LIU Hua¹, LU Yin², SUN Aili^{1*}, ZHANG Zeming¹

(1.School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315823, China;

2.College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315823, China)

Abstract: A molecularly imprinted polymer based on bis-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) was prepared by an improved reverse micro emulsion method. A molecularly imprinted quantum dot fluorescence sensor (MIP-QDs) with specific fluorescence response to DEHP was constructed by embedding CdSe/ZnS quantum dots. The morphology of MIP-QDs was analyzed by SEM, FT-IR and X-ray photoelectron spectroscopy, and the detection system was optimized on this basis. The results showed that MIP-QDs had a high selective response to DEHP in $V(\text{water}):V(\text{ethanol})=8:2$ and pH 8.0 system, and had a good linear relationship with $F_0/F-1$ in the range of DEHP concentration from $0.005-25.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, with the correlation coefficient being 0.9901 and the detection limit being as low as $1.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In actual seawater, the spiked recoveries of MIP-QDs ranged from 92.0%–96.8%, and the RSD was lower than 8.21%. There was no significant difference between MIP-QDs and GC-MS/MS in actual seawater detection, and the accuracy rate was not lower than 87.23%. In conclusion, MIP-QDs fluorescence sensor constructed in this paper can be used for real-time detection of DEHP in Marine water.

Key words: bis-(2-ethylhexyl) phthalate; molecular imprinting; quantum dots; sensor

(责任编辑 章践立)