

稀土配合物分子印迹荧光探针的制备及检测孔雀石绿的残留

邵可满, 傅桂瑜, 陈素艳, 洪诚毅, 林郑忠*, 黄志勇*

集美大学食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021

摘要 孔雀石绿是一种人工合成的三苯甲烷类化合物。孔雀石绿的常规检测方法前期处理复杂、耗时长、需要使用大型仪器等缺点导致不能及时的对其进行检测。所以研究出一种能够高效、便捷、快速的检测孔雀石绿残留的方法具有十分重要的意义。分子印迹聚合物(MIPs)是一种多孔隙材料,具有特定的识别位点,可以对特定的目标分子进行识别和吸附。稀土配合物在618 nm处发射荧光,孔雀石绿的最大吸收波长是618 nm,二者重合产生荧光猝灭效应,由此研究出了一种稀土配合物分子印迹荧光探针来检测水产品中的孔雀石绿的方法。利用分子印迹技术固定稀土配合物并吸附水产品中的孔雀石绿,通过在618 nm处检测其荧光猝灭程度来计算水产品中孔雀石绿的具体含量。采用沉淀聚合,以隐性孔雀石绿为模板,甲基丙烯酸为功能单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂,改性二氧化硅为核,稀土荧光配合物Eu(MAA)₃Phen为荧光物质,在模板:单体:交联剂=1:4:10,稀土配合物为15 mg,乙腈60 mL的条件下,制备了一种孔雀石绿分子印迹聚合物,通过对其进行TEM和FTIR的扫描分析验证了已经成功合成稀土配合物分子印迹,检测荧光寿命时发现在未加入孔雀石绿前荧光寿命为1 094.11 μs,而加入孔雀石绿后的荧光寿命为587.49 μs,荧光寿命的减少说明孔雀石绿对MIPs的猝灭属于荧光共振能量转移FRET。在验证MIPs的选择性和吸附性能以后,对孔雀石绿进行检测。结果表明,优化条件下聚合物对孔雀石绿的线性范围为0~20 μmol·L⁻¹,荧光猝灭系数F₀/F与孔雀石绿浓度呈现良好的线性关系,线性方程为F₀/F=1.008c+0.344(0.1~1 μmol·L⁻¹, R²=0.991), F₀/F=0.587c+0.570(1~20 μmol·L⁻¹, R²=0.999),检出限为0.037 μmol·L⁻¹(3σ/S, n=9),将其作为荧光探针成功应用于鱼肉中孔雀石绿的检测,加标回收率在95.61%~102.51%范围。说明研究出的稀土配合物分子印迹荧光探针可以便捷、快速、准确地检测出孔雀石绿的残留量。

关键词 孔雀石绿; 稀土配合物; 分子印迹; 荧光猝灭

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0808-06

引言

孔雀石绿(MG)是一种有效的水产养殖杀菌剂和寄生性杀菌剂^[1],作为治疗真菌和原虫感染的药物,能起到驱虫杀菌,延长鱼类的存活时间的作用,在水产养殖业得到广泛应用^[2]。研究发现MG具有高残留、高毒性,会产生致畸、致癌、致突变等“三致效应”^[3]。但由于MG价格低廉且杀菌效果好,仍然有不少商家违法添加使用,近年来发生了多起MG残留的食品安全事件,因此MG的日常检测是非常有必要的。

目前常用于MG检测的方法主要有高效液相色谱法^[4]、液相色谱-质谱联用(LC-MS)^[5]、气相色谱-质谱联用(GC-MS)^[6]、以及表面增强拉曼光谱法(SERS)^[7]。虽然这几种检测方法灵敏度高、选择性好,但样品前处理复杂、操作繁琐、仪器昂贵等缺点限制了这些方法的使用。因此寻找一种快速高效的MG检测方法仍有十分重要的意义。

分子印迹聚合物(MIPs)是一种多孔隙材料,有特定的识别位点,对特定的目标分子具有较强的识别功能^[8]。由于其制备简单,具有良好的化学性能、机械性能,在食品分析,化学传感器和固相萃取等方面广受人们的关注^[9]。沉淀聚合属于非均相溶液聚合,聚合物不溶于溶剂中,聚合物自发

收稿日期: 2021-03-13, 修订日期: 2021-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21804050), 福建省科技厅项目(2018J01432), 福建省食品微生物与酶工程重点实验室项目(Z820224-3), 集美大学培育计划(ZP2020029)资助

作者简介: 邵可满, 1998年生, 集美大学食品与生物工程学院硕士研究生 e-mail: keman105@163.com

* 通讯作者 e-mail: linzz@jmu.edu.cn; zhyhuang@jmu.edu.cn

地从溶剂中沉淀出来, 得到的聚合物微球粒径小, 形态均匀, 不需要经过研磨、过筛等特殊处理, 可避免印迹位点的丢失, 操作简便。

以硅烷偶联剂(KH570)改性的二氧化硅为核, $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 为荧光物质, 隐形孔雀石绿(LMG)为模板, 丙烯酰胺(AM)为功能单体, 双甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为交联剂, 2,2'-二偶氮异丁腈(AIBN)为引发剂, 乙腈为溶剂, 采用沉淀聚合法制备了 MIP 荧光微球。这也是国内外首次用稀土配合物为荧光源制备 MIP 的研究报道。采用 FTIR、荧光寿命等对荧光探针进行了表征; 考察了 MIP 和 NIP 的荧光性能、吸附性能、选择特异性; 考察了 MIP 与 MG 浓度的线性关系; 将制备的 MIP 用于水产品中 MG 的加标回收测定实验中。结果表明, 制备的荧光探针具有灵敏度高、特异性强的优点, 能实现对 MG 的快速检测。

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸(MAA)、邻菲罗啉(Phen)、氯霉素(CAP)、四环素(TC)、隐色结晶紫(LCV)、结晶紫(CV)、磺胺二甲氧嘧啶(SDM)、磺胺噻唑(ST)、金氯素(CTC)、萘啶酸(NA)、隐色孔雀石绿(LMG)、乙二醇二甲基丙烯酸均购于(上海阿拉丁生化科技有限公司); 氧化铈、磺胺胍(SG)、磺胺嘧啶(SD)均购于(上海麦克林生化科技有限公司); 孔雀石绿、偶氮二异丁腈购于(国药集团化学试剂有限公司)。丙烯酰胺购于(西陇化工有限公司)。试剂均为分析纯。

1.2 仪器

瞬态/稳态荧光光谱仪(英国 Horiba 公司, FLS-980); 紫外-可见分光光度计(美国 PerkinElmer 公司, Lambda265)荧光分光光度计(美国 PerkinElmer 公司, LS55); 红外光谱仪(美国 ThermoFisherScientific, NicoletS10); 磁力搅拌器(大龙兴创实验仪器有限公司 MS-H-Pro); 透射电子显微镜(日本电子株式会社, JEM-2100); 垂直旋转混合仪(杭州米欧仪器有限公司, VM-80)。

1.3 稀土荧光配合物 $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 的制备

稀土荧光配合物的制备参考文献[10]的做法并加以改进: 往 0.35 g Eu_2O_3 中加入 20 mL 浓盐酸, 加热至出现晶膜, 加入 20 mL 无水乙醇溶解, 得到 EuCl_3 无水乙醇溶液。在三口烧瓶中加入 510 μL MAA、0.36 g Phen、20 mL 无水乙醇, 并用 25%~28% 氨水调节 pH 值约为 7。搅拌下将 EuCl_3 无水乙醇逐滴加入, 升温至 60 $^\circ\text{C}$ 持续搅拌反应 4 h, 静置、抽滤后用乙醇洗涤沉淀数次, 于 50 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 8 h, 得到白色固体粉末 $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 。

1.4 MIP@SiO₂@Eu(MAA)₃Phen 的制备

往 100 mL 圆底烧瓶中加入 5 mL 乙腈, 0.125 mmol LMG 和 0.75 mmol AM, 超声分散均匀后放置在 4 $^\circ\text{C}$ 冰箱中预聚合 2 h。随后往上述溶液中加入 15 mg 稀土配合物, KH570 处理过的 SiO₂ 微球 60 mg, AIBN 50 mg 和 1.25 mmol 交联剂 EGDMA, 超声 30 s 混合均匀后通入 N₂ 20 min 以除去溶液中的氧气, 随后加入 50 mg AIBN。在 60 $^\circ\text{C}$ 水浴

下磁力搅拌(1 000 r·min⁻¹)反应 30 min, 后将转速调至 800 r·min⁻¹ 反应 5.5 h。反应结束后抽滤得到粗聚合物, 将其置于乙醇:乙腈=7:3 (V:V) 混合液中索氏抽提, 直至紫外分光光度计下无 LMG 检出, 得到聚合物 MIP, 将 MIP 干燥后备用。不加入模板的分子印迹聚合物(NIP)的合成过程除不加 LMG 外, 其余步骤与 MIP 的制备一致。

1.5 荧光测试

往离心管中加入浓度为 0.02 mg·L⁻¹ 的配合物溶液 2 000 μL , 分别用含有 MG 的乙腈溶液和纯乙腈定容到 2 050 μL 。控制狭缝为 10 nm, 在激发波长为 270 nm 下测定发射波长 618 nm 处的荧光强度, 计算猝灭效率 F_0/F , F_0 为未添加 MG 时溶液的荧光强度, F 为添加了 MG 后溶液的荧光强度。

1.6 加标回收实验

将 5 g 剁碎的肉肉加入质量分数为 20% 的盐酸羟胺 1.5 mL 和 0.05 mmol·L⁻¹ 的乙酸铵溶液 3.5 mL, 匀浆 5 min 后, 取 1 g 匀浆液, 加入 MG 乙腈标准溶液, 用 2 mL 乙腈超声提取 5 min, 于 1 000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 收集提取液, 重复 2 次, 合并两次提取液, 将提取液用 N₂ 吹干, 吹干后, 用 6 mL 乙腈复溶, 加入 MIP, 混匀于室温下静置 20 min 后, 在 270 nm 激发波长下测定溶液的荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 TEM

利用 TEM 表征了 MIP, NIP 和 SiO₂ 的结构和形态。由图 1 可知: MIP, NIP 和 SiO₂ 均呈球状结构, 从图 1(c) 中可以看出 SiO₂ 粒径较小, 以 SiO₂ 为核, 采用沉淀聚合法合成 MG 的分子印迹聚合物, 由图 1(a) 和 (b) 可以看出, MIP 和 NIP 的粒径明显比 SiO₂ 的粒径大, 可以说明稀土配合物 $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 已负载在 SiO₂ 的表面。

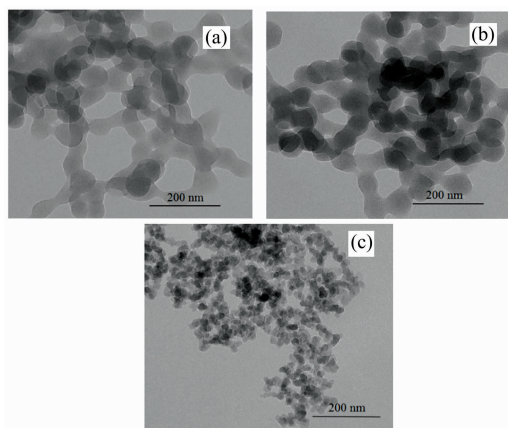


图 1 MIP(a), NIP(b)和 SiO₂(c)的透射电镜图

Fig. 1 TEM images of MIP(a), NIP(b) and SiO₂(c)

2.2 红外光谱分析

由图 2 可以看出 MIP 和 NIP 具有相似的振动峰, 说明 MIP 中模板已基本洗脱干净。在 2 987 cm⁻¹ 的 C—H 伸缩振动, 1 384 和 2 954 cm⁻¹ 的 C—H 弯曲振动, 1 455 cm⁻¹ 的

C—H 面内弯曲振动, $1\ 727$ 和 $3\ 436\ \text{cm}^{-1}$ 的 C=O 伸缩振动, 都证实了 EGDMA 的存在, 说明交联剂成功修饰在聚合物骨架里^[11]。 $1\ 547\ \text{cm}^{-1}$ 为 N—H 面内弯曲振动, 962 和 $799\ \text{cm}^{-1}$ 为 N—H 面外弯曲振动, $1\ 631\ \text{cm}^{-1}$ 为 C=C 振动峰, 这些证实了 AM 的存在^[12]。 $1\ 110\ \text{cm}^{-1}$ 的 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰, $799\ \text{cm}^{-1}$ 的 Si—O—Si 对称伸缩振动, 473 和 $800\ \text{cm}^{-1}$ 的 Si—O—Si 弯曲振动, $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 处的硅烷偶联剂 KH-570 分子的 O—H 的弯曲振动峰, 说明聚合物成功印迹在 SiO_2 表面^[11]。 以上结果表明聚合反应成功制备出了 MIP 和 NIP, 红外光谱研究也进一步说明了聚合物的组成与结构。

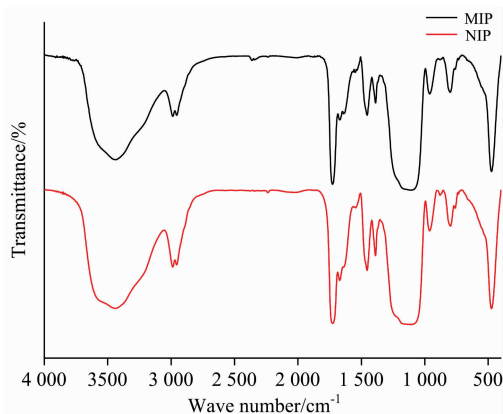


图 2 MIP 和 NIP 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of MIP and NIP

2.3 荧光寿命

荧光寿命的测量在 FL980-STM 稳态/瞬态荧光光谱仪上进行。测量加入 $10\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MG 前后 MIP 的荧光寿命图谱, 按照式(1)进行数据拟合。

$$R(t) = A + \sum_{i=1}^n B_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1)$$

式(1)中, A 为背景, $R(t)$ 是对应时间的 MIP 的荧光强度; τ_1 和 τ_2 分别为 MIP 辐射和非辐射寿命。 B_1 和 B_2 是对应的统计权重。平均荧光寿命(τ_{av})根据式(2)计算。

$$\tau_{av} = \frac{\sum B_i \tau_i^2}{\sum B_i \tau_i} \quad (2)$$

式(2)中, τ_i 是测量的寿命, B_i 是统计权重的数值。

荧光寿命试验结果如图 3 所示, MIP 的荧光寿命为 $1\ 094.11\ \mu\text{s}$, 而加入 MG 后荧光寿命为 $587.49\ \mu\text{s}$ 。荧光寿命减少说明 MG 对 MIP 的猝灭属于荧光共振能量转移 FRET^[13]。这是因为 MIP 的荧光峰与 MG 的吸收峰重叠, 且两者以均相形式存在, 荧光给体和受体的距离很短, 因此可以发生显著的 FRET 效应。

2.4 选择性

按照 1.5 的实验方法, 考察在 $2.5\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SG, SD, SDM, CAP, TC, LCV, CV, CTC 和 NA 乙腈溶液和 MG 乙腈溶液对 MIP 和 NIP 的荧光猝灭程度, 结果如图 4 所示。

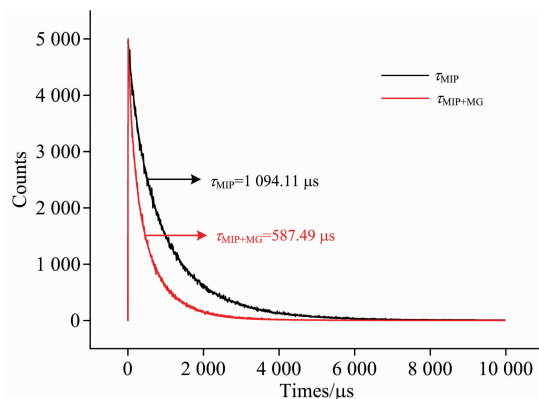


图 3 加入 MG 前后 MIP 的荧光寿命图谱

Fig. 3 Fluorescence lifetime mapping of MIPs before and after the addition of MG

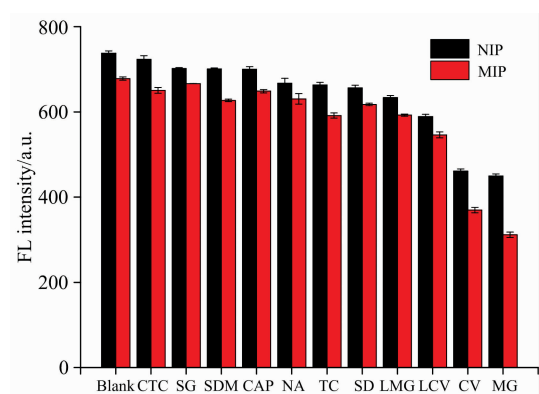


图 4 不同药物对 MIP 和 NIP 的猝灭效率

(浓度为 $2.5\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 4 Quenching efficiency of MIP and NIP by different drugs (at a concentration of $2.5\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

虽然这几种物质也能对荧光探针的荧光造成猝灭, 但猝灭程度均低于 MG, 这是由于这些物质的吸收波长与荧光探针的吸收峰的位置($618\ \text{nm}$)有不同程度的重叠, 也能发生不同程度的荧光共振能量转移, 特别是 CV 的重叠程度较大。由于 NIP 不存在印迹位点, CV 和 MG 的猝灭程度相差不大, MG 及其类似物的荧光均会下降; 而在 MIP 中, CV 的猝灭程度则小于 MG, 这是由于在 MIP 中存在能够与 MG 特异性结合的印迹位点。

2.5 荧光响应时间

在 MIP 和 NIP 中分别加入 $2.5\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MG-乙腈溶液, 考察其在不同反应时间下的荧光强度, 同时以不加 MG 作为对照。由图 5 可以看出, 在不加入 MG 时, MIP 和 NIP 的荧光强度保持相对稳定, 加 $2.5\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MG 后, MIP 和 NIP 的荧光强度在短时间内迅速降低, 并且在 20 min 后趋于稳定。因此, 实验中选择加入样品 20 min 后再测量荧光值。

2.6 MG 标准曲线

分别测定加入 MG 浓度为 $0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1, 3, 5, 7, 9, 10, 15$ 和 $20\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 MIP 的荧光强度,

结果如图 6 所示。可以看出，MIP 在与 MG 发生荧光猝灭之后，荧光探针的发射峰波长位置没有发生变化，说明荧光探针与 MG 之间是非辐射能量转移^[14]。MG 与荧光探针之间的荧光猝灭符合 Stern-Volmer 方程^[15]， $F_0/F=1+K_{SV}[c]$ 。其中， F_0 表示无 MG 时聚合物的荧光强度； F 表示加入 MG 后聚合物的荧光强度； K_{SV} 为猝灭效率； c 为 MG 的浓度。

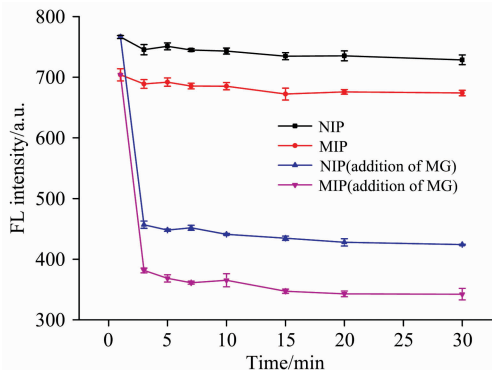


图 5 MIP 和 NIP 的动力学曲线
Fig. 5 Kinetic curves of MIPs and Nips

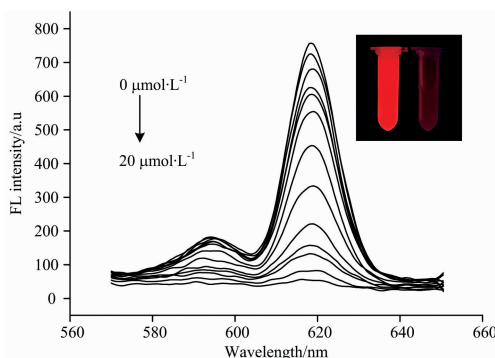


图 6 MIP 对 MG 荧光猝灭程度(插图为 MIP 加入 MG 前后在 365 nm 紫外灯下的荧光图)
Fig. 6 The degree of Mg fluorescence quenching by MIPS (inset is the fluorescence plot of MIPs before and after the addition of Mg under 365 nm UV lamp)

在优化条件下，向聚合物乙腈溶液中加入不同浓度的 MG 乙腈溶液，20 min 后分别测定加入 MG 前后的探针荧光强度，荧光光谱如图 6 所示。以猝灭效率(F_0/F)和 MG 浓度建立标准曲线， F_0/F 与 MG 浓度呈现良好的线性关系(图 7)，在低浓度下线性方程为 $F_0/F=1.008c+0.344$ ($0.1\sim 1\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $R^2=0.991$)；在高浓度下线性方程为 $F_0/F=0.587c+0.570$ ($1\sim 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $R^2=0.999$)。检出限为 $0.037\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3\sigma/S$, $n=9$)，因此实验中所制备的聚合物 MIP 可用于实际样品中 MG 的快速检测。

2.7 加标回收实验

将 MIP 用于鱼肉样品中进行加标回收实验，实验中 MG 加标浓度为 1, 5 和 $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，回收率结果如表 1 所示。可以看出，本方法对鱼肉中 MG 的加标回收率在 95.61%~

102.51% 之间，相对偏差低于 5.21%。

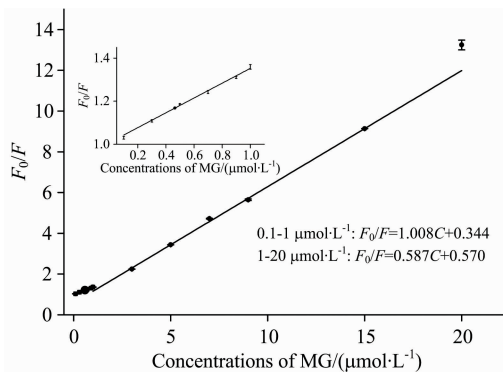


图 7 F_0/F 与 MG 浓度线性关系
Fig. 7 Linear relationship between F_0/F and MG concentration

表 1 不同方法检测鱼肉样品中 MG 的回收率
Table 1 Recovery of malachite green from fish meat samples detected by different methods

Fish sample	Spiked MG/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery from this experiment/%	Recovery from GB/%
Bass	1	95.61	113.51
	5	98.96	89.73
	10	95.97	108.56
Grass carp	1	95.61	99.53
	5	102.51	89.35
	10	96.92	90.13

为了验证方法的准确性，利用国标方法^[16]对鱼肉样品进行加标检测，回收率结果如表 1 所示。可以看出两种检测法的检测结果相当，国标方法的加标回收率在 89.35%~113.51% 之间，相对偏差低于 6.17%。本方法的加标回收率说明了本方法检测鱼样中 MG 残留具有快速、准确、方便的优势。

3 结 论

采用沉淀聚合法，以稀土荧光配合物为荧光光源，制备了一种孔雀石绿分子印迹聚合物，该聚合物荧光发射峰在 618 nm，与 MG 的最大吸收波长匹配，两者之间可以发生 FRET 效应，因此配合物的荧光能被 MG 猝灭。聚合物对 MG 的线性范围为 $0\sim 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，线性方程为 $F_0/F=1.008c+0.344$ ($0.1\sim 1\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $R^2=0.991$)； $F_0/F=0.587c+0.570$ ($1\sim 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $R^2=0.999$)，检出限为 $0.037\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将其作为荧光探针应用于鱼肉中 MG 的检测，加标回收率在 95.61%~102.51% 范围内，本文创新性地将 LMG 为替代模板用于 MG 的检测、首次以稀土配合物为荧光制备 MG-MIP，使荧光探针对 MG 的检测灵敏度进一步提高。

References

- [1] Samiey B, Toosi A R. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1-3): 739.
- [2] ZHANG Yan, FENG Cui-xia, CHEN Jian-gang, et al(张艳, 冯翠霞, 陈剑刚, 等). *Chinese Journal of Health Laboratory Technology (中国卫生检验杂志)*, 2017, (10): 1385.
- [3] Wan H, Weng S, Liang L, et al. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, 49(12): 3031.
- [4] Lin Z Z, Zhang H Y, Li L, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2016, 98: 24.
- [5] Kumar P, Khosla R, Soni M, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 246: 477.
- [6] Samanian K. *Archaeometry*, 2015, 57(4): 740.
- [7] Sivashanmugan K, Liao J D, Liu B H, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 207: 430.
- [8] Pardeshi S, Kumar A, Dhodapkar R. *ChemInform*, 2011, 43(8): 273.
- [9] Zhang W, Chen Z. *Talanta*, 2013, 103: 103.
- [10] Wang B, Xiao L, Xiang H, et al. *Materials Science Forum*, 2017, 898(3): 1839.
- [11] Obdulia M J, Miguel G S, Ulises A S, et al. *Materials*, 2016, 9(11): 898.
- [12] Ran H, Lin Z Z, Yao Q H, et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411: 537.
- [13] Liu H, Xu C, Bai Y, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 171: 311.
- [14] LI Wan, ZHU Xiao-yue, ZHOU Juan, et al(李苑, 朱小月, 周娟, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室)*, 2011, 30(6): 28.
- [15] Wei X, Meng M, Song Z, et al. *Journal of Luminescence*, 2014, 153: 326.
- [16] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China/Standardization Administration of the P. R. C. (中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局/中国国家标准化管理委员会). *National Standard of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准)*. GB/T 19857—2005. Determination of Malachite Green and Crystal Violet Residues in Aquatic Product(水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定).

Preparation of Molecularly Imprinted Fluorescent Probe for Rare Earth Complex and Determination of Malachite Green Residue

SHAO Ke-man, FU Gui-yu, CHEN Su-yan, HONG Cheng-yi, LIN Zheng-zhong*, HUANG Zhi-yong*

College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China

Abstract Malachite green is an artificially synthesized triphenylmethane compound. The disadvantages of conventional detection methods for malachite green, such as complicated pre-treatment, long time-consuming and requiring the use of large instruments, result in the inability to detect promptly. So it is of great importance to invent a method that can detect malachite green residue effectively, rapidly and conveniently. Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) are multiporous materials with specific recognition sites that allow the recognition and adsorption of specific target molecules. The rare-earth complexes emit fluorescence at 618 nm, and the maximum absorption wavelength of malachite green is also 618 nm, and the combination of the two produces fluorescence quenching effect. Thereby a rare-earth complex based molecularly imprinted fluorescent probe was developed to detect malachite green in aquatic products. The specific content of malachite green in aquatic products was calculated by detecting the degree of its fluorescence quenching at 618 nm. A malachite green molecularly imprinted polymer was prepared by precipitation polymerization method using cryptic malachite green as a template, methacrylic acid as a functional monomer, ethylene dimethacrylate as a crosslinking agent, modified silica as a core, and the rare-earth fluorescent complex $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{phen}$ as a fluorochrome, in the following conditions: template: monomer: crosslinker = 1: 4: 10, Rare earth complexes = 15 mg, acetonitrile 60 mL, Molecular imprinting of rare-earth complexes, which have been successfully synthesized, was verified by carrying out TEM and FT-IR scanning analysis, and the fluorescence lifetime when examined was found to be 1 094.11 μs . However, the fluorescence lifetime after the addition of malachite green was 587.49 μs . The decrease of fluorescence lifetime illustrated that the quenching of MIPs by malachite green belonged to the fluorescence resonance energy transfer fret. After verifying the selectivity and adsorption properties of MIPs, malachite green was examined. The linear range of the optimized polymer for malachite green was 0~20 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the fluorescence quenching coefficient F_0/F shows a good linear relationship with the malachite green concentration, and the linear equation is $F_0/F = 1.008c + 0.344$ (0.1~1 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $R^2 = 0.991$), $F_0/F = 0.587c + 0.570$ (1~20 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $R^2 = 0.999$) with a detection limit of 0.037 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($3\sigma/S$, $N=9$), which was successfully applied as a fluorescent probe for the detection of malachite green in fish meat, with spiking recoveries in the range of 95.61%~102.51%. These results indicate that the developed MIP based probes can detect malachite green residues

easily, rapidly and accurately.

Keywords Malachite green; Rare earth complex; Molecular imprinting; Fluorescence quenching

* Corresponding authors

(Received Mar. 13, 2021; accepted May 26, 2021)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行人,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。

2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。

3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。

4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。

5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。

2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。

3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接受以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。

4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。

5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。

6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。

7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。

8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。

2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。

3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。

4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。

5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院南门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070

e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com