

基于分子印迹技术光化学传感器的研究进展

朱 潇¹, 顾丽莉^{1*}, 陈昱安¹, 孔光辉^{2*}, 师君丽², 彭 健¹

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省烟草农业科学研究院, 玉溪 653100)

摘要:本文综述了分子印迹技术在可视化光化学传感器方面的研究发展与应用现状, 主要介绍了分子印迹聚合物与荧光探针、荧光试纸、光子晶体凝胶传感器、表面等离子体共振传感器相结合的优势互补、存在问题和研究热点。利用基于分子印迹技术的光化学传感检测技术可避免大型仪器的使用, 为更加快速、便捷和低成本检测方法提供了新思路, 可望成为一种适用于农残监控、医学分析、食品安全、环境监测和安全检查等方面的快速检测分子印迹模板类微量物质的新方法。

关键词:分子印迹技术; 快速检测; 光化学传感器; 光子晶体; 表面等离子体

液液萃取、固相萃取、固相微萃取、分散固相萃取和液液萃取与固相萃取的联合使用等方法是在微量物质的检测过程中常用的前处理方法, 但都存在一些缺陷, 如不可重复使用或重复使用率低、成本高、操作复杂、耗时长、大量使用有毒有机溶剂, 被检测样品常出现基质干扰大的问题, 当目标分子浓度低时, 检测效果差。分子印迹技术(Molecular Imprinting Technique, MIT)是指以某一特定的目标分子为模板, 制备对该分子有特异选择识别的聚合物的过程。MIT 具有环境友好、选择特异性、效率高、适用范围广泛的优点^[1,2], 通过将传统前处理方法与 MIT 结合, 可以有效弥补传统前处理方法的缺陷。

传统的检测方法包括高效液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-质谱联用法、酶联免疫法、生物测定法、毛细管电泳法等, 但这些方法都存在各自的缺陷, 如灵敏度有限、仪器价格昂贵、操作过程繁琐、对操作人员技术要求高、检测周期长、活性难分离、难以普及等^[3]。因此, 为了解决这些问题, 一些新型检测方法渐渐出现, 成为传统检测方法的重要补充, 如荧光试纸、荧光探针、光子晶体凝胶传感器、表面等离子体共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)传感器等。将分子印迹方法与以上快速检测方法结合不仅可以弥补传统前处理方法和检测方法的不足, 还具有更加快速、高效、简便、灵敏度高的优点。

1 MIT

20 世纪 40 年代, Pauling 提出“抗原-抗体”的免疫学理论, 即抗体为抗原提供结合位点, 为 MIT 的产生提供了理论基础^[4]; 1949 年, Dickey 制备出对预定物质具有亲和力的特定吸附剂, “特异性吸附”概念出现^[5]; 1972 年, Wulff 等首次采用 MIT 制备高度交联的聚合物。之后, MIT 逐渐为人所知^[6,7]; 1993 年, Mosbach 在 *Nature* 上发表了关于茶碱分子印迹聚合物(Molecular Imprinting Polymers, MIPs)的研究报道, 为 MIT 的发展奠定了基础^[8]; 1997 年, 全球首家分子印迹学会在瑞典隆德大学成立, MIT 成为 21 世纪超分子结构研究的热点。

1.1 分子印迹的制备过程

(1)预聚合: 将功能单体与模板分子按一定比例混合, 在一定条件下放置一定时间, 使二者通过共价键或非共价键聚合成为可逆的复合物; (2)聚合: 加入交联剂, 并通过引发剂在光或热的条件下引发聚合, 使功能单体的空间排列位置得以固定, 形成 MIPs; (3)洗脱: 最后将模板分子通过物理或化学方法从聚合

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.12.002

收稿: 2018-05-22; 修回: 2018-07-21;

基金项目: 中国烟草总公司云南省公司科技计划项目(编号: 2014YN11)资助;

作者简介: 朱潇(1994-), 女, 昆明理工大学化学工程硕士研究生在读, 主要从事分离工程方面的研究;

* 通讯联系人, E-mail: liligu001@163.com.

物中洗脱下来,留下带有与模板分子结构一致或相似的具有特异性识别位点或空隙的 MIPs^[9]。

1.2 分子印迹的聚合及识别方法

模板分子和功能单体的结合方法可以分为三种:共价键法、非共价键法、半共价键法。(1)共价键法^[10]:通过共价键(σ 键、 π 键和 δ 键)实现 MIPs 的聚合及对目标分子的识别,主要适用于糖类、氨基酸、甘油及其衍生物、醛类或芳基酮类等物质的分离提纯过程^[11~13];(2)非共价键法^[14]:功能单体和模板分子通过非共价键(离子键、金属键和分子间作用力)结合,主要适用于合成维生素、氨基酸及其衍生物、染料、核酸、蛋白质等多种产品^[15,16];(3)半共价键法^[17,18]:是共价键法与非共价键法相结合的方法,通过共价键将功能单体与模板分子聚合形成稳定的三维结合位点,在洗脱后,通过非共价键识别目标分子,便于洗脱后循环利用。

1.3 MIPs 的形态

MIPs 的形态可以分为块状、微球状、薄膜状。不同形态的 MIPs 的制备方法(本体聚合法、扩散聚合法、沉淀聚合法、悬浮聚合法、原位聚合法、表面印迹法等)不同,且对于目标分子的吸附功效不同。其中,块状 MIPs 主要通过本体聚合法和原位聚合法制得,该 MIPs 虽然制备过程简单,但颗粒大小不均匀,吸附面积小,吸附量少,无法达到快速吸附的目的^[19]。微球状 MIPs 主要通过扩散聚合法、沉淀聚合法、悬浮聚合法和表面印迹法制得,该 MIPs 维度小,比表面积大,吸附量大,可以快速识别目标分子^[20~22]。微球状 MIPs 可以作为固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)的填料使低浓度物质检测结果更加精准^[23];也可用于制备磁性分子印迹微球,利用外加磁场控制微球的运动^[22];在分子印迹的可视化检测方面主要用于制备 MIPs 荧光探针和 MIPs 荧光试纸。薄膜状 MIPs 通过原位聚合法、相转化法、电化学聚合法和表面修饰法制得,该 MIPs 比其他形态的 MIPs 的选择渗透性和吸附性更强,可快速识别目标分子,操作简单,结合 MIPs 和膜分离技术的优点,可用于 SPE 和手性拆分等方面^[23,24];在分子印迹可视化检测中可用于制备 MIPs 荧光试纸、分子印迹光子晶体(MIPs-PCs)凝胶传感器和分子印迹 SPR 传感器。

2 分子印迹光化学传感器

分子印迹光化学传感器主要包括 MIPs 荧光传感器、MIPs-PCs 凝胶传感器、分子印迹 SPR 传感器,其中 MIPs 荧光传感器主要包括 MIPs 荧光探针和 MIPs 荧光试纸,在自然光下利用肉眼即可观察到识别目标物前后的变化。利用光学检测仪器可实现对目标物更精准的分析,一般在几秒到十几分钟即可得到检测结果,实现了对目标物的快速可视化检测。

2.1 MIPs 荧光传感器

MIPs 荧光传感器是将 MIT 与荧光传感器结合,同时具备 MIPs 的选择特异性强和荧光传感器灵敏、快速、便捷的优点,是一种可以直接检测相关物质含量的传感器。检测过程中一定浓度范围内的目标分子可使该荧光传感器发生荧光猝灭、增强或变色,通过测定其结合目标分子前后荧光信号的变化,实现对目标分子定性或定量分析^[25~27]。多用于农残检测、环境监测、生物医学、临床医学、药物分子、食品安全等方面的检测。

MIPs 荧光传感器的检测机理可分为三种^[28,29],如图 1 所示(紫色部分为 MIPs 荧光传感器):(1)直接检测荧光目标物。以可发射荧光的目标物质为 MIPs 制备过程中的模板分子,通过结合目标物前后 MIPs 荧光传感器的荧光信号变化实现对目标物的可视化检测。基于该机理的 MIPs 荧光传感器的制备过程较简单,但这种可发射荧光的目标物种类稀少,使该检测机理的使用受到限制;(2)通过荧光试剂间接检测非荧光目标物。该机理是以荧光材料为功能单体制备 MIPs 或将荧光材料包埋于 MIPs 内,利用 MIPs 荧光传感器的荧光猝灭实现对非荧光目标物质的可视化检测,在 MIPs 荧光传感器中广泛使用;(3)检测荧光标记竞争物。以目标分子或目标分子的荧光衍生物为模板分子制备 MIPs,利用目标物的荧光衍生材料与目标物竞争 MIPs 上有限的结合位点,使目标物与 MIPs 荧光传感器混合体系的荧光信号

改变,由于竞争物与目标物需具有相似的分子构型,该机理的使用范围受限。

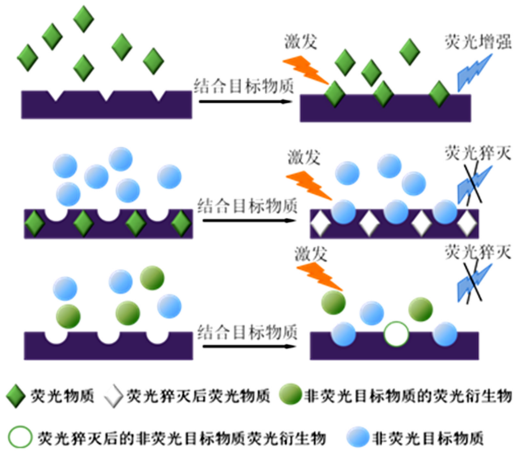


图 1 MIPs 荧光传感器的三种检测机理
Figure 1 Three detection theories of MIPs fluorescence sensors

MIPs 荧光探针是一种在溶液中与目标物作用的分子印迹荧光传感器,其制备过程与 MIPs 的制备过程基本一致,只是在预聚合过程中加入荧光材料。常见的 MIPs 荧光探针的制备大多以目标物质作模板分子,Wu 等^[30]以 CdTe 粉末为量子点,以孔雀石绿(MG)为模板分子制得以 MIPs 包覆的 CdTe 量子点 MIPs 荧光探针,成功用于检测鱼类和水样品中的 MG,如图 2 所示。当 MG 的浓度为 1×10^{-5} mol/L $\sim 2\times 10^{-5}$ mol/L 时,溶液在 5min 内发生荧光猝灭,检出限为 0.059mol/L,加标回收率为 94.8% $\sim$ 98.1%。Tang 等^[31]以上转换粒子:YF₃:Yb³⁺,Er³⁺为荧光材料,克伦特罗为模板分子,将上转换发光材料涂覆于 MIPs 上制备荧光探针,对水产品及猪肉中的克伦特罗实现了定性或定量分析,实验结果显示在 5μg/mL $\sim$ 100μg/mL 的克伦特罗浓度下,5min 内荧光探针发生荧光猝灭,检出限为 0.12μg/mL,加标回收率为 81.66% $\sim$ 102.46%。以模板分子的荧光类似物为模板分子制备 MIPs 可解决模板渗漏问题,Fernando 等^[32]以玉米赤霉烯酮的结构类似物——环十二烷基 2,4-二羟基苯甲酸酯作为荧光材料和模板分子,制备了涂覆有玉米赤霉烯酮的荧光类似物的 MIPs。该 MIPs 接触目标物之后表现荧光猝灭。线性范围为 5.0×10^{-5} mol/L $\sim 5.0\times 10^{-4}$ mol/L,检出限为 2.5×10^{-5} mol/L,满足对食品中的玉米赤霉烯酮的检测要求,但该荧光物质的灵敏度不强,影响检测效果。

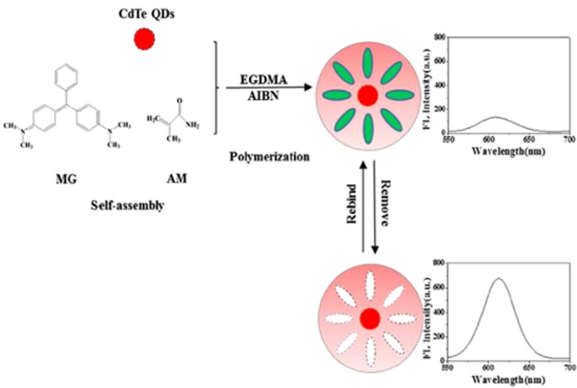


图 2 MIPs 包覆的量子点荧光探针制备和识别过程示意图^[30]
Figure 2 Preparation and identification of MIPs-coated quantum dot fluorescence probe^[30]

制备带有荧光物质的微球状或膜状 MIPs,再将 MIPs 涂覆到预先制备的特殊试纸上,干燥后得到

MIPs 荧光试纸。根据 MIPs 中的荧光物质的光敏异构化作用和光致变色原理,在自然光下,通过裸眼观察 MIPs 结合目标分子前后颜色深浅的变化,或与标准色阶对比,实现对目标分子的定性或半定量分析,或可利用光谱仪,实现定性或定量分析。在检测过程中,MIPs 荧光试纸比 MIPs 荧光探针更快速、便捷,可利用已制作好的试纸接触目标分子直接检测,无需经历繁琐的样品准备过程,试纸成品便于保存和携带,多用于违禁物品的现场检测和食品安全、药物分析、环境监测等方面。

谢练武等^[33]分别以黄曲霉素、茴香胺、十二烷基苯磺酸钠为模板分子,以光敏异构的偶氮苯为功能单体,制备了一种基于光敏介孔硅基 MIPs 微球的检测试纸,如图 3(a)所示。结果显示,黄曲霉素、茴香胺、十二烷基苯磺酸钠的检出限分别为 $0.5\mu\text{g/mL}$ 、 $0.5\mu\text{g/mL}$ 、 $1.0\mu\text{g/mL}$,线性范围为 $0\sim 100\mu\text{g/mL}$,且试纸条接触模板分子 $3\sim 5\text{min}$ 内,裸眼观察试纸条上三条检测线的颜色变化,即可判断出接触物含有哪种地沟油,实现了同时对三种地沟油的定性、快速检测。Zhuang 等^[34]以曙红 Y 为荧光染料,西马特罗为模板分子,制备出了用于检测西马特罗 MIPs 迹荧光试纸条。该试纸条接触目标分子 5min 后,在紫外灯照射下,表现明显的荧光猝灭,结果显示,荧光猝灭与 $0.01\mu\text{g/mL}\sim 100\mu\text{g/mL}$ 的西马特罗浓度有良好的关系,检出限为 $0.01\mu\text{g/mL}$ 。采用 Photoshop 软件的颜色选择器收集反应区色度数据,绿色色度(G)与西马特罗的浓度(C)的线性关系为 $G(^{\circ})=44.1281C(\mu\text{g/mL})+120.84(r=0.9786)$,实现了对猪肉中的西马特罗的定性或定量的快速检测。马新英等^[35]以 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 为荧光纳米材料,二噁磷为模板分子,制备出用于检测芳香硝基类爆炸物(TNP)的多功能 MIPs 纳米球荧光试纸,如图 3(b)所示;线性范围为 $0.05\mu\text{g/mL}\sim 7.0\mu\text{g/mL}$,检出限为 32.3ng/mL ,在紫外灯的照射下,接触 TNP 部分由明亮的蓝绿色逐渐变为暗黑色,如图 3(c)所示。荧光强度(I)与 TNP 的浓度(C)呈现良好的线性关系: $I=5444.7-727.0C(\mu\text{g/mL})(n=11,r=0.9993)$ 。

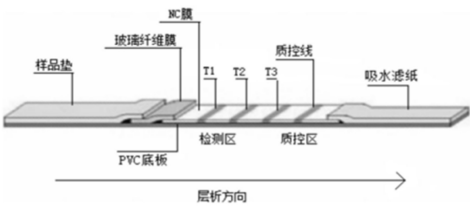
2.2 MIPs-PCs 凝胶传感器

光子晶体(Photonic Crystal, PCs)又称为光子禁带材料,是由两种不同折射率的材料经过周期性排列后形成的具有禁带结构的材料^[36]。当光通过时,由于其空间结构排列的周期性,电磁波能量产生的能带之间会形成光子带隙,由于光子带隙中会产生布拉格散射,电磁波的传播受到调制,频率与光子带隙对应的波被完全反射,无法在 PCs 中传播,从而显示出相应的颜色,而其他频率的波可以通过,对光具有选择性。PCs 传感器可以分为 PCs 荧光传感器和 PCs 色度传感器,前者利用 PCs 的荧光增强效应提高检测的灵敏度、降低检测限;后者利用 PCs 在外界环境刺激下引起自身周期性结构的改变,导致晶格参数或折射率的变化,使其本身颜色改变^[37]。

利用凝胶包埋 PCs 形成的凝胶 PCs 是一种 PCs 色度传感器,由于凝胶对于外界刺激会产生体积的收缩或膨胀,PCs 的晶格参数改变,从而调节 PCs 的禁带结构,以控制 PCs 对光的选择性。PCs 凝胶传感器需要加入特殊的识别单元(冠醚、苯硼酸、生物抗体等),而该特殊的识别单元数量有限,限制了该传感器的使用。MIPs-PCs 凝胶传感器将 MIT 与凝胶 PCs 结合,弥补了 PCs 凝胶传感器的上述缺陷,且同时具备了选择特异性和自表达性,接触不同浓度的目标分子后,通过裸眼即可观察到颜色的不同,利用光谱仪可以实现定性或定量检测。

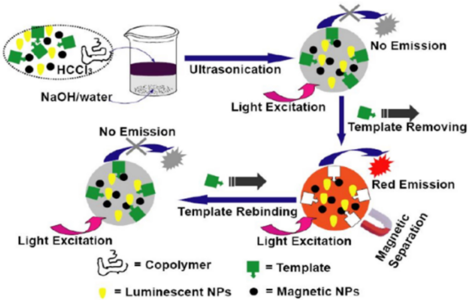
MIPs 荧光探针和 MIPs 荧光试纸的制备过程中需要用到的荧光物质与 MIPs 的结合力弱,易被洗脱,或者荧光物质在首次与模板物质作用后被消耗,难以重复使用。而 MIPs-PCs 传感器不出现以上问题,可洗脱后循环利用,使用范围较为广泛。

薛飞等^[38]将对硝基苯酚 MIPs 微球通过垂直沉降制备为分子印迹胶体阵列(MICA),并利用胶带将 MICA 黏贴固定。该 MICA 具有良好的稳定性和光学响应,当对硝基苯酚浓度为 $0\sim 3\times 10^{-12}\text{mol/L}$ 时,裸眼可见 MICA 表面由红色变为蓝紫色。胶带固定 MICA 的方法使 MICA 的稳定性良好,并缩短了其制备周期,可用于检测实际水中的对硝基苯酚。武真等^[39]分别以胆酸、莨菪去津为模板分子,制备具有反蛋白石结构的 MIPs-PCs 水凝胶薄膜。对胆酸分子和莨菪去津分子的最低检测浓度分别为 10^{-12}mol/L 、



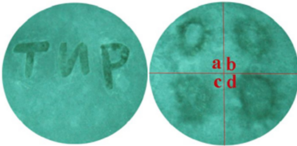
(a)分子印迹微球试纸组装示意图^[33]

Molecularly imprinted microspheres test strip^[33]



(b) MIPs 纳米球的制备及检测分析方法原理示意图^[35]

Preparation and detection of MIPs nanospheres^[35]



(c) MIPs 纳米球试纸对 TNP 的可视化检测^[35]

Visual inspection of TNP with MIPs nanospheres test strip^[35]

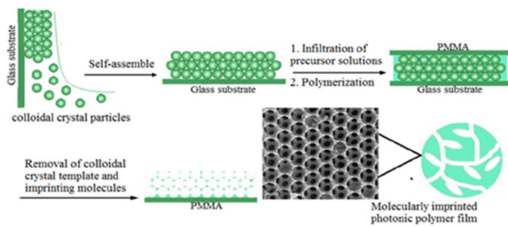
图 3 MIPs 荧光传感器示意图

Figure 3 MIPs fluorescence sensors

10^{-16} mol/L, 分别在 1min、20s 内观察到该传感材料明显的颜色变化。该 MIPs-PCs 水凝胶薄膜实现了对胆酸分子和莠去津分子的超灵敏、快速可视化检测和可重复使用。Zhang 等^[40]以辛可宁为模板分子, 聚苯乙烯为胶体晶体制备了辛可宁 MIPs-PCs 水凝胶薄膜, 如图 4(a) 所示。该薄膜中形成了三维相互连接的大孔阵列, 这种阵列高度有序, 呈面心立方结构, 当辛可宁的浓度从 0~0.23mol/L 变化时, Bragg 衍射峰从 527nm 移动到 503nm。该 MIPs-PCs 水凝胶薄膜具有特殊的层状多孔的空间结构, 可大大提高吸附速度。Hou 等^[41]以四环素(TC)为模板分子, 制得 TC-MIPs-PCs 芯片, 系统地研究了检测范围和颜色显现之间的关系, 并将其作为扇形标准色卡, 如图 4(b) 所示, 其中扇形半径上的值表示 TC 的浓度, 扇形周长上的值表示 MIPs-PCs 点的直径。将 TC 液滴滴在该 MIPs-PCs 点上, 光谱测量的峰位置从 504nm 移至 712nm, 响应时间为 10min, 峰值位移($\Delta\lambda$)与四环素的浓度(c)的线性关系为: $\Delta\lambda = 3.68c(\text{mol/L}) - 6.57$, 相关系数 $r = 0.9962$, 检测限低至 2×10^{-9} mol/L。

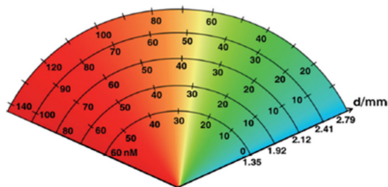
2.3 分子印迹 SPR 传感器

SPR 传感器是利用金属表面的被检测物质浓度的变化引起其折射率的变化, 从而改变共振峰的位置^[42]。SPR 传感器组成包括光源、检测器、转导表面、识别印迹膜、棱镜及流动系统。SPR 传感器采可用于非标记检测, 使用过程中不对目标物进行标记, 因而不影响生物活性, 保护样品; 可实现对目标分子的实时动态监测; 用于检测时, 所需的样品量少, 样品通量高; 另外, 使用 SPR 传感器不需要对样品进行前



(a)MIPs 膜的制备方法示意图^[39]

MIPs film preparation method^[39]



(b)标准扇形比色卡示意图^[40]

The fan-shaped standard color card^[40]

图 4 MIPs-PCs 凝胶传感器示意图

Figure 4 Schematic diagram of MIPs-PCs gel sensor

处理,可实现快速检测。一般情况下 SPR 传感器传感芯片表面往往需要特定的受体(抗体、酶、DNA 等)作为识别元件用以结合目标分子,这种受体化学稳定性差、使用寿命短、价格高。将 MIT 与 SPR 传感器结合,形成 MIPs 膜-金属表面-载玻片结构的转导表面,弥补了传统受体的不足,提高了灵敏度,同时也实现了定性或定量的可视化检测。

MIPs 荧光探针、MIPs 荧光试纸和 MIPs-PCs 凝胶传感器都是利用标记的检测方法,在检测过程中都对目标物质进行标记,影响生物活性,干扰检测结果的准确性。而分子印迹 SPR 传感器利用非标记的检测方法,更加简易、快速、灵敏,且可重复使用。

Saylan 等^[43]分别以氰嗪、西马嗪、莠去津为模板分子制得可重复使用的分子印迹 SPR 传感器,如图 5 所示。线性范围为 $0.10 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 6.64 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,检出限分别 $0.095 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 、 $0.031 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 和 $0.091 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,该传感器响应时间为 15min;以平衡-吸附-解吸-再生作为一个周期,重复四次该周期,折射率的变化值都相等,有效实现了对酸橙中的氰嗪、西马嗪和莠去津的快速可视化检测。Luo 等^[44]以丙沙星为模板分子,制备了用于检测丙沙星的分子印迹表面等离子体共振成像(Surface Plasmon Resonance imaging,SPRi)芯片,实验结果显示,该传感器在反应转变(y)与 $10^{-11} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$ 范围内的丙沙星浓度的负对数(x)具有良好的线性关系: $y=2.62-0.24x(r=0.96)$,5 次重复检测 $0.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的丙沙星,响应时间基本相同。分子印迹 SPR 传感器存在对小分子目标物响应值不高的问题,可以通过负载纳米材料(纳米金、纳米银、 Fe_3O_4 等)解决。Sarıkaya 等^[45]以尿酸为模板分子制备了尿素印迹 SPR 传感器,且在预聚合过程中加入 Fe^{3+} ,利用 Fe^{3+} 与功能单体的金属配位相互作用,形成高分辨率和稳定的生物分子分离位点,使分子印迹聚合物选择性增强,线性范围为 $0.5 \sim 40 \text{ mg/L}$,检出限为 0.247 mg/L ,响应时间为 15min,折射率变化值的百分比(y)与尿酸的浓度(x)之间的线性关系为: $y=0.0814x(\text{mg/L})+0.0212(r^2=0.9983)$ 。重复五次平衡-吸附-解吸-再生过程,折射率变化值的百分比平均值为 0.322,标准偏差为 0.0143,该传感器重复利用性较好,可成功快速检测出尿液中的尿酸。

3 结语

MIT 作为一种选择特异性、化学稳定性强的技术而被广泛用于农残检测、医学分析、食品安全、环境

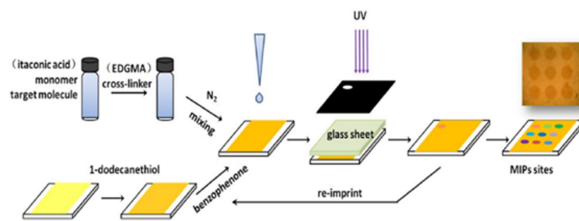


图 5 光引发原位聚合法制备 SPRi 芯片示意图^[43]

Figure 5 Schematic diagram for in-situ preparation of MIPs-SPRi chip via photo-initiated polymerization^[43]

检测、安全检查等方面中。将 MIT 与荧光探针、荧光试纸、PCs 凝胶传感器、SPR 传感器联用,避开了大型仪器使用的繁琐程序,一般情况下,快至几秒,慢至十几分钟即可观察到明显的效果,具有方便、快捷、易操作、成本低等优点,实现了快速可视化和定性或定量检测。但是 MIPs 荧光探针和荧光试纸存在荧光单体、荧光模板分子可检测的物质种类有限、结合力差、易洗脱,难以重复利用,部分需要光致变色的问题,应当寻求更多性能稳定、适用范围广、吸收波长位于可见光区荧光材料。为更好地实现实际样品的现场检测,分子印迹光化学传感器应当向高选择性集成化的非标记型、快速超灵敏、裸眼可视化、制备周期短、使用寿命长、储存稳定性良好的方向发展。此外,使用标准色阶可避免分析过程中光学仪器的使用,易于操作,可实现对目标物的快速、定量分析,成为检测过程中的重要工具。

参考文献:

- [1] Fuchs Y, Soppera O, Haupt K. *Anal Chim Acta*, 2012, 717(2):7~20.
- [2] Madikizela L M, Tavengwa N T, Chimuka L. *J Pharmaceut Biomed*, 2018,147(5): 624~633.
- [3] 沈爱金,郭志谋,梁鑫森. *化学进展*,2014,26(1): 10~18.
- [4] Linus P. *J AM Chem Soc*, 1940, 162(10): 2643~2657.
- [5] Dickey F H. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1949, 35:227~229.
- [6] Wulff G. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34(17):1812~1832.
- [7] Wulff G. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1996, 276:1~6.
- [8] Vlatakis G, Andersson L I. *Nature*, 1993, 361(6413):645~647.
- [9] 傅强. *分子印迹技术与药物分析*. 西安:西安交通大学出版社,2014,5~6.
- [10] Wulff G, Sarhan A. *Angew Chem Int Ed*, 1972, 11(3):341~345.
- [11] Bitas D, Samanidou V. *Molecules*, 2018, 23(2):316.
- [12] Kim J, Lee J E, Lee J. *J AM Chem Soc*, 2006, 128(3): 688~689.
- [13] Arshady R, Mosbach K. *Makromol Chem*, 1981, 182(2):687~692.
- [14] Tan J, Wang H F, Yan X P. *Chemistry*, 2009, 81(13): 5273~5280.
- [15] Wang H F, He Y, Ji T R, Yan X P. *Anal Chem*, 2009, 81(4): 1615~1621.
- [16] Valero N A, Damiani P C, Fernández S J, Segura C A, Fernández G A. *Talanta*, 2009, 78(1): 57~65.
- [17] Whitcombe M J, Villar P, Vulfsen E N, Rodriguez M E. *J AM Soc*, 1995, 117(27):7105~7111.
- [18] 傅骏青,王晓艳,李金花,陈令新. *化学进展*,2016,28(1): 83~90.
- [19] 李文静,胡艳云,韩芳,徐慧群,宋伟,吕亚宁,郑平. *高等学校化学学报*,2013,34 (5):1219~1225.
- [20] Chang T T, Yan X Y, Liu S M. *Food Anal Methods*, 2017, 10 (12):3980~3990.
- [21] Zheng L, Wang H, Cheng X M. *Polym Adv Technol*, 2018, 29(5): 1360~1371.
- [22] Esfandyari M M, Darvishi B, Ishkuh F A. *Mat Sci Eng C-Mater*, 2016, 62(1): 626~633.
- [23] 张现峰,杜学忠. *化学进展*,2016,28 (1):149~162.
- [24] 李普庆. *合成技术及应用*,2015,(3):21~25.
- [25] Ding Z Q, Annie Bligh S W, Tao L, Quan J, Nie H L, Zhu L M, Gong X. *Mat Sci Eng*, 2015, 48:469~479.
- [26] Alivisatos A P. *Science*, 1996, 271(5251): 933~937.
- [27] Vossmeier T, Katsikas L, Giersig M, Popovic I G, Diesner K, Chemseddine A; Eychmuller A; Weller H. *J Phys Chem*, 1994, 98

(31): 7665~7673.

[28] 王惠芸,高云玲,姚克俭. 化学通报,2010,73: 396~403.

[29] 贾梦凡,张忠,杨兴斌. 中国科学,2017, 3:300~314.

[30] Le W, Zheng Z L, Hui P Z, Xiao M C, Zhi Y H. Sensor Actuat B-Chem, 2017, 239:69~75.

[31] Tang Y W, Gao Z Y, Wang S, Gao X, Gao J W, Ma Y, Liu X Y, Li J R. Biosens Bioelectron, 2015, 71:44~50.

[32] Fernando N V, Javier L UZZ, Mar'ia C M B, Guillermo O. Sensor Actuat B-Chem, 2007, 121:67~73.

[33] 谢练武,邓慧芸,王斌,郭亚平,吴茂. 中国,CN 106932391A. 2017. 07. 07.

[34] Zhang L M, Huang X Y, Zhang Y M, Li J P, Zhang L, ZengY. Chinese J Anal Chem, 2016, 44(10), 1477~1481.

[35] Ma Y X, Li H, Peng S, Wang L Y. Anal Chem, 2012, 84 (19):8415~8421.

[36] Yablonovitch E. Phys Rev Lett, 1987, 58 (20): 2059~2062.

[37] 侯觉,李明珠,宋延林. 中国科学,2016,46 (10):1080~1092.

[38] 薛飞,王一飞,王秋鸿,孟子晖,薛敏,黄舒悦,芦薇. 分析化学,2012,40(2):218~223.

[39] Wu Z, Hu X B, Tao C A, Li Y, Liu J, Yang C D, Li G T. J Mater Chem, 2008, 18 (45): 5452~5458.

[40] Zhang Y N, Huang S M, Qian C T, Wu Q Z, He J F. J Appl Polym Sci, 2016, 133 (11):43191.

[41] Hou J, Zhang H C, Yang Q, Li M Z, Jiang L, Song Y L. Small, 2015, 11 (23):2738.

[42] Englebienne P, Van Hoonacker A, Verhas M. Spectroscopy, 2003, (17): 255~273.

[43] Saylana Y, Akgönüllü S, Cimen D, Derazshamshir A, Bereli N, Yılmaz F, Denizli A. Sensor Actuat, 2017, 241: 446~454.

[44] Luo Q H, Yu N, Shi C F, Wang X P, Wu J M. Talanta, 2016, 161:797~803.

[45] Sarkaya A, Osman B, Cam T, Denizli A. Sensor Actuat B:Chem, 2017, 251:763~772.

Photochemical Sensor of Molecular Imprinting Technique

ZHU Xiao¹, GU Li-li^{1*}, CHEN Yu-an¹, KONG Guang-hui^{2*}, SHI Jun-li², PENG Jian¹

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;
2. Yunnan Academy of Tobacco Agricultural Science, Yuxi 653100, China)

Abstract:The development and application status of molecular imprinting technique (MIT) in optical photochemical sensors are summarized in this paper. The complementary advantages, deficiencies and research hotspots of molecular imprinting polymers (MIPs) with fluorescent probes, fluorescent test strips, photonic crystal (PC) gel sensors and surface plasmon resonance (SPR) sensors are mainly reviewed. The photochemical sensors of molecular imprinting can avoid using large instruments, meanwhile provide new ideas for more rapid, convenient and low-cost detection methods, which are expected to be new ways for rapid detection of trace substances with molecular imprinted templates in pesticide residues monitoring, medical analysis, food security, environmental monitoring and security check.

Key words: Molecular imprinting technique; Rapid detection; Photochemical sensor; Photonic crystal; Surface plasmon