



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106947018 B

(45)授权公告日 2019.02.05

(21)申请号 201710136136.9

B01J 20/26(2006.01)

(22)申请日 2017.03.09

B01J 20/28(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C02F 1/28(2006.01)

申请公布号 CN 106947018 A

G01N 21/65(2006.01)

(43)申请公布日 2017.07.14

(73)专利权人 江苏大学

(56)对比文件

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301号

CN 103063649 A,2013.04.24,

CN 104458695 A,2015.03.25,

WO 2004007767 A2,2004.01.22,

Limin Chang et al..“Surface

(72)发明人 李洪吉 姜佳琪 徐叶青 卢凯
刘锡清 李春香

moleculairimprintingontosilvermicrospheres
forsurface enhanced

Ramanscatteringapplications”.《Biosensors
andBioelectronics》.2013,

Yan Guo et al..“High performance
surface-enhanced Raman scattering from
molecular imprinting polymer capsulated
silver spheres”.《Phys. Chem. Chem.
Phys.》.2015,

(51)Int.Cl.

C08F 220/56(2006.01)

C08F 222/14(2006.01)

C08F 2/44(2006.01)

C08K 9/12(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08K 3/08(2006.01)

C08J 9/26(2006.01)

审查员 丰晔

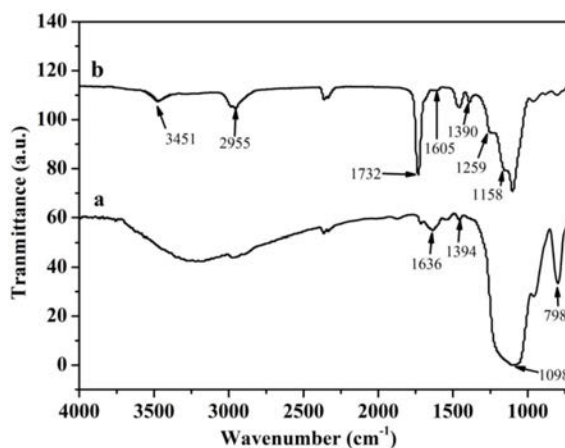
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种高性能和高度可控的核壳型印迹传感器及制备方法和用途

(57)摘要

本发明提供了一种高性能和高度可控的核壳型印迹传感器及制备方法和用途,制备步骤如下:步骤1、氨基功能化二氧化硅纳米粒子的制备;步骤2、功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子的制备;步骤3、核壳SiO₂/Ag/MIPs的制备。本发明将SERS技术与表面分子印迹技术相结合,使得制备的产物兼具SERS探测技术的高灵敏度和MIT的高选择性;本发明选择表面分子印迹聚合物(SMIPs)促进传统SERS衬底材料的选择性,扩大SERS检测的应用范围。



1. 一种高性能和高度可控的核壳型印迹传感器,其特征在于,所述传感器是由氨基功能化二氧化硅、Ag、印迹层复合而成的,所述Ag负载于氨基功能化二氧化硅上,形成SiO₂/Ag纳米复合粒子;所述印迹层是由丙烯酰胺、二甲基丙烯酸乙二醇酯和偶氮二异丁腈聚合而成的,所述印迹层包覆于功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子外,所述印迹层的厚度为40~170nm。

2. 一种如权利要求1所述的高性能和高度可控的核壳型印迹传感器的制备方法,其特征在于,步骤如下:

步骤1、氨基功能化二氧化硅纳米粒子的制备

向乙醇/水混合溶液中加入氨水,搅拌条件下,加入正硅酸乙酯,搅拌,再加入3-氨基丙基三乙氧基硅烷,继续搅拌反应;将产物离心分离,洗涤烘干,得到氨基功能化二氧化硅纳米粒子,待用;

步骤2、功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子的制备

将氨基功能化二氧化硅纳米粒子分散于乙醇/水混合溶液中,加入硝酸银溶液和聚乙烯吡咯烷酮溶液,在黑暗环境中磁力搅拌;随后,加入乙醇胺,提升温度继续搅拌反应;将固体产物离心分离,洗涤,干燥,得到功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子,待用;

步骤3、核壳SiO₂/Ag/MIPs的制备

将功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子分散到乙腈中,加入罗丹明6G、丙烯酰胺和乙二醇二甲基丙烯酸酯,用惰性气体清除氧气;随后,加入偶氮二异丁腈,密封,置于恒温水浴振荡器中,设定在50℃进行预聚合反应,然后升温至60℃继续反应;固体产物离心分离,洗涤,干燥,得到核壳SiO₂/Ag/MIPs,即所述高性能和高度可控的核壳型印迹传感器。

3. 如权利要求2所述的高性能和高度可控的核壳型印迹传感器的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述乙醇/水混合溶液、氨水、正硅酸乙酯、3-氨基丙基三乙氧基硅烷的体积比为80~100:10~20:9:1~3;所述乙醇/水混合溶液中,乙醇、水的体积比为4:5;所述搅拌的时间为4~6h,所述继续搅拌反应的时间为10~14h。

4. 如权利要求2所述的高性能和高度可控的核壳型印迹传感器的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述氨基功能化二氧化硅纳米粒子、乙醇/水混合溶液、硝酸银溶液、聚乙烯吡咯烷酮溶液、乙醇胺的用量比为100mg:50mL:5mL:4~6mL:0.4~0.6mL;所述硝酸银溶液的浓度为0.1mol/L,所述聚乙烯吡咯烷酮溶液的浓度为0.2mol/L,所述乙醇/水混合溶液中,乙醇、水的体积比为4:1;所述在黑暗环境中磁力搅拌的时间为4~6h,所述继续搅拌的时间为3~5h。

5. 如权利要求2所述的高性能和高度可控的核壳型印迹传感器的制备方法,其特征在于,步骤3中,所述功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子、乙腈、罗丹明6G、丙烯酰胺、乙二醇二甲基丙烯酸酯、偶氮二异丁腈的用量比为100mg:50~70mL:0.05~0.15mmol:0.3~0.5mmol:0.237~0.396mL:9~11mg;所述惰性气体为氮气。

6. 如权利要求2所述的高性能和高度可控的核壳型印迹传感器的制备方法,其特征在于,步骤1~3中,所述的洗涤,均为乙醇和水分别洗涤3次。

7. 权利要求1所述的高性能和高度可控的核壳型印迹传感器用于选择性吸附罗丹明6G的用途。

一种高性能和高度可控的核壳型印迹传感器及制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高性能和高度可控的核壳型印迹传感器的制备和应用,属新材料技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,有机污染物严重危害全球环境,威胁生态平衡与人类的健康。然而,大多数有机污染物仅存在于痕量或超痕量水平,使用传统检测方法费时,复杂,且很难达到灵敏度需求,进行准确检测相对困难。因此,急需开发出有效和敏感的检测方法。

[0003] 表面增强拉曼散射(SERS)是一种有效的分析方法,可以实现跟踪检测。当探针分子在SERS基质表面或附近时,探针分子的拉曼信号会得到显著的增强。一般来说,SERS增强机理有两个,分别为物理增强和化学增强。前者是由于SERS活性衬底表面等离子体振荡引起的局部电磁场增强,使得拉曼信号得到显著增强。后者则是由于探针分子和SERS基底之间的化学作用,使得探针分子极化率增大而导致的拉曼信号增强。通常情况下,这两种增强机理同时作用导致拉曼信号增强,只是在不同的系统中存在不同的贡献比例。

[0004] 目前,贵金属纳米颗粒(如金、银)广泛应用于SERS基质材料的制备,主要由于贵金属纳米颗粒具有优秀的光学,电学性质,且在可见区域中有强烈的特征吸收,这很大程度上归因于其表面等离子体共振。其中,银的使用是最广泛的,主要因为银的SERS信号增强最为明显,而且银化学性质稳定,具有广谱抗菌性和潜在的抗癌应用性。目前,SERS技术已经广泛应用于检测微量化学物质,如蛋白质、医疗药品、食品添加剂和多种生物成分鉴定中。然而,目前关于SERS的研究主要是集中在基质材料形貌或者SERS性能的提升上,而忽视了传统基质材料缺乏特异选择性。因此,提升传统SERS基底材料的选择性,将扩大SERS检测的应用。

[0005] 最近,分子印迹聚合物(MIPs)凭借着特异识别性、构效预定性和广泛实用性等优异特性,在色谱分离、膜分离、固相萃取、药物控制释放、化学传感、环境检测中备受关注。分子印迹技术是当模板分子(印迹分子)与聚合物单体接触时会形成多重作用位点,通过聚合过程产生特异性识别位点,当模板分子除去后,聚合物中就形成了与模板分子空间构型相匹配的位点孔穴,这样的孔穴将对模板分子及其类似物具有选择识别特性。在MIPs材料中,表面分子印迹聚合物(SMIPs)因能够较好的解决传统MIPs的缺点,比如绑定能力差、结合动力学性能不佳、活性位点包埋过深、模板分子的去除不彻底,逐渐吸引了越来越多的科学工作者的青睐。

[0006] 为了提高SERS衬底材料的选择性,把SERS技术与分子印迹技术(MIT)结合,制备MIPs-SERS传感器。例如,Kamra等人制备了一个新颖的生物传感器,他们结合分子印迹聚合物和表面增强拉曼光谱(MIPs-SERS)确定了全脂牛奶中三聚氰胺。Xiao等人建立了MIP-based化学传感器,通过SERS对尼古丁进行检测。这些方法展现了MIPs-SERS技术的优良性能。因此,将高灵敏度的SERS探测技术和高选择性的MIT相结合,制备MIPs-SERS传感器,检

测水中有机污染物具有可行性。

发明内容

[0007] 该传感器主要通过三步反应合成。首先,合成氨基功能化二氧化硅纳米粒子。将乙醇,水和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均匀地混合,慢慢滴加正硅酸乙酯 (TEOS) 并机械搅拌。再将3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 添加到溶液中,继续搅拌混合液。反应后,离心,用乙醇清洗,烘干;然后,将氨基功能化二氧化硅纳米粒子分散到乙醇/水的混合溶液中,加入硝酸银溶液,然后滴加聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶液,继续在黑暗环境中磁力搅拌。随后,添加乙醇胺到混合体系中,并将温度升高,继续搅拌。离心,反复用水和乙醇清洗,除去未反应的反应物。最终产物在室温下真空干燥;最后,将罗丹明 (R6G),丙烯酰胺 (AM) 和二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 加入到上面的溶液中,用 N_2 彻底清除氧气。添加偶氮二异丁腈 (AIBN),将混合系统密封,放入恒温水浴振荡器,50℃反应数小时后,再提高到60℃反应继续反应。产物通过离心收集,用乙醇多次洗涤,除去未反应的反应物,再用索氏提取进一步洗涤。

[0008] 本发明是通过如下技术方案实现的:

[0009] 一种高性能和高度可控的核壳型印迹传感器,所述传感器是由氨基功能化二氧化硅、Ag、印迹层复合而成的,所述Ag负载于氨基功能化二氧化硅上,形成 SiO_2/Ag 纳米复合粒子;所述印迹层是由丙烯酰胺 (AM)、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 和偶氮二异丁腈 (AIBN) 聚合而成的,所述印迹层包覆于功能化 SiO_2/Ag 纳米复合粒子外,所述印迹层的厚度为40~170nm。

[0010] 一种高性能和高度可控的核壳型印迹传感器的制备方法,步骤如下:

[0011] 步骤1、氨基功能化二氧化硅纳米粒子的制备

[0012] 向乙醇/水混合溶液中加入氨水,搅拌条件下,加入TEOS,搅拌,再加入APTES,继续搅拌反应;将产物离心分离,洗涤烘干,得到氨基功能化二氧化硅纳米粒子,待用;

[0013] 步骤2、功能化 SiO_2/Ag 纳米复合粒子的制备

[0014] 将氨基功能化二氧化硅纳米粒子分散于乙醇/水混合溶液中,加入硝酸银溶液和PVP溶液,在黑暗环境中磁力搅拌;随后,加入EA,提升温度继续搅拌反应;将固体产物离心分离,洗涤,干燥,得到功能化 SiO_2/Ag 纳米复合粒子,待用;

[0015] 步骤3、核壳 $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{MIPs}$ 的制备

[0016] 将功能化 SiO_2/Ag 纳米复合粒子分散到乙腈中,加入罗丹明6G、AM和EGDMA,用惰性气体清除氧气;随后,加入AIBN,密封,置于恒温水浴振荡器中,设定在50℃进行预聚合反应,然后升温至60℃继续反应;固体产物离心分离,洗涤,干燥,得到核壳 $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{MIPs}$,即所述高性能和高度可控的核壳型印迹传感器。

[0017] 步骤1中,所述乙醇/水混合溶液、氨水、TEOS、APTES的体积比为80~100:10~20:9:1~3;所述乙醇/水混合溶液中,乙醇、水的体积比为4:5;所述搅拌A的时间为4~6h,所述继续搅拌反应的时间为10~14h。

[0018] 步骤2中,所述氨基功能化二氧化硅纳米粒子、乙醇/水混合溶液、硝酸银溶液、PVP溶液、EA的用量比为100mg:50mL:5mL:4~6mL:0.4~0.6mL;所述硝酸银溶液的浓度为0.1mol/L,所述PVP溶液的浓度为0.2mol/L,所述乙醇/水混合溶液中,乙醇、水的体积比为4:1;所述在黑暗环境中磁力搅拌的时间为4~6h,所述继续搅拌的时间为3~5h。

[0019] 步骤3中,所述功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子、乙腈、罗丹明6G、AM、EGDMA、AIBN的用量比为100mg:50~70mL:0.05~0.15mmol:0.3~0.5mmol:0.237~0.396mL:9~11mg;所述惰性气体为氮气。

[0020] 步骤1~3中,所述的洗涤,均为乙醇和水分别洗涤3次。

[0021] 所制备的高性能和高度可控的核壳型印迹传感器用于选择性吸附罗丹明6G。

[0022] 本发明对应的非印迹聚合物的制备方法类似合成方法如上,但不加R6G。

[0023] 本发明的技术优点:

[0024] 本发明将SERS技术与表面分子印迹技术相结合,使得制备的产物兼具SERS探测技术的高灵敏度和MIT的高选择性;本发明选择表面分子印迹聚合物(SMIPs)促进传统SERS衬底材料的选择性,扩大SERS检测的应用范围;在本发明中,通过改变交联剂用量可以控制壳厚度。近几年,分子印迹聚合物(MIPs)备受关注。因材料避免了传统MIPs的劣势,可以绑定模板分子,特定识别空穴,将其与SERS探测技术结合,对SERS技术的发展,有着十分重要的意义。本发明展现表面增强拉曼散射检测在新材料技术领域有着广阔的应用前景。

附图说明

[0025] 图1:制备的不同印迹层厚度的SiO₂/Ag/MIPs的TEM图像:40nm(a),100nm(b),170nm(c);

[0026] 图2:SiO₂/Ag/MPS和SiO₂/Ag/MIPs的傅立叶变换红外光谱,曲线a为SiO₂/Ag/MPS,曲线b为SiO₂/Ag/MIPs;

[0027] 图3:不同厚度的SiO₂/Ag/MIPs吸附10⁻⁶mol/L R6G的SERS检测:40nm(a),100nm(b),170nm(c);

[0028] 图4:SiO₂/Ag/MIPs吸附不同浓度R6G的SERS光谱图(a)与其拉曼强度与R6G浓度的线性关系(b);

[0029] 图5:SiO₂/Ag/MIPs在10⁻⁶mol/L R6G(a),RB(b)和CV(c)中的SERS光谱选择性检测。

具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施实例对本发明做进一步说明。

[0031] 实施例1:

[0032] (1) 氨基功能化二氧化硅纳米粒子的合成:

[0033] 在100mL单口烧瓶中,加入90mL乙醇、水混合溶剂(体积比4:5),并加入15mL NH₃·H₂O。搅拌条件下,加入9mL TEOS,持续搅拌5h。加入2mL APTES,继续搅拌12h。将产物离心分离,洗涤烘干,待用。

[0034] (2) 功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子的合成:

[0035] 在100mL单口烧瓶中,将100mg氨基功能化二氧化硅纳米粒子分散在50mL乙醇/水的混合溶剂(v/v=4:1)中,加入5mL浓度为0.1mol/L硝酸银溶液,随后加入5mL浓度为0.2mol/L PVP溶液,继续在黑暗环境中磁力搅拌4h。然后,加入500μL EA,并将温度提高到50℃继续搅拌5h。离心,用水和乙醇反复洗涤除去未反应的反应物,最终产物在室温下真空干燥。

[0036] (3) 核壳SiO₂/Ag/MIPs的制备

[0037] 在100mL单口烧瓶中,将100mg MPS改性SiO₂/Ag纳米粒子分散在60mL乙腈中。加入0.1mmol R6G,0.4mmol AM和237 μ L的EGDMA,在室温下通入N₂ 15分钟,彻底清除氧气。随后,加入10mg AIBN,密封,放入恒温水浴振荡器中,将反应温度设定在50 $^{\circ}$ C,反应时长6h。随后提高到60 $^{\circ}$ C,再反应24h。离心收集的产品和用乙醇洗涤,除去未反应的反应物,进一步使用索氏提取液洗涤

[0038] 步骤(1)中所述的反应体系中,TEOS与混合溶剂的体积比为9mL:90mL,TEOS与氨水的体积比为9mL:15mL,TEOS与APTES的体积比为9mL:2mL。步骤中所述的洗涤,均为乙醇和水分别洗涤3次。

[0039] 步骤(2)所述的反应体系中,硝酸银溶液与PVP的体积比为1mL:1mL,硝酸银溶液与EA溶液的体积比为1mL:100 μ L。

[0040] 步骤(3)所述的反应体系中,SiO₂/Ag纳米粒子与乙腈溶液的质量体积比为100mg:60mL,SiO₂/Ag纳米粒与AIBN的质量比为100mg:10mg,SiO₂/Ag纳米粒与R6G溶液的质量摩尔比为100mg:0.1mmol,SiO₂/Ag纳米粒与AM溶液的质量摩尔比为100mg:0.4mmol,SiO₂/Ag纳米粒与EGDMA溶液的质量体积比为100mg:237 μ L。步骤中所述的洗涤,均为乙醇和水分别洗涤3次。

[0041] 本发明对应的非印迹聚合物的制备方法类似合成方法如上,但不加R6G。

[0042] 实施例2:

[0043] (1)氨基功能化二氧化硅纳米粒子的合成:

[0044] 在100mL单口烧瓶中,加入80mL乙醇、水混合溶剂(体积比4:5),并加入10mL NH₃·H₂O。搅拌条件下,加入8mL TEOS,持续搅拌4h。加入1mL APTES,继续搅拌10h。将产物离心分离,洗涤烘干,待用。

[0045] (2)功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子的合成:

[0046] 在100mL单口烧瓶中,将100mg氨基功能化二氧化硅纳米粒子分散在50mL乙醇/水的混合溶剂(v/v=4:1)中,加入4mL浓度为0.1mol/L硝酸银溶液,随后加入4mL浓度为0.2mol/L PVP溶液,继续在黑暗环境中磁力搅拌3h。然后,加入400 μ L EA,并将温度提高到50 $^{\circ}$ C继续搅拌4h。离心,用水和乙醇反复洗涤除去未反应的反应物,最终产物在室温下真空干燥。

[0047] (3)核壳SiO₂/Ag/MIPs的制备

[0048] 在100mL单口烧瓶中,将100mg MPS改性SiO₂/Ag纳米粒子分散在50mL乙腈中。加入0.05mmol R6G,0.3mmol AM和316 μ L的EGDMA,在室温下通入N₂ 15分钟,彻底清除氧气。随后,加入9mg AIBN,密封,放入恒温水浴振荡器中,将反应温度设定在50 $^{\circ}$ C,反应时长5h。随后提高到60 $^{\circ}$ C,再反应20h。离心收集的产品和用乙醇洗涤,除去未反应的反应物,进一步使用索氏提取液洗涤

[0049] 步骤(1)中所述的反应体系中,TEOS与混合溶剂的体积比为8mL:80mL,TEOS与氨水的体积比为8mL:10mL,TEOS与APTES的体积比为8mL:1mL。步骤中所述的洗涤,均为乙醇和水分别洗涤3次。

[0050] 步骤(2)所述的反应体系中,硝酸银溶液与PVP的体积比为1mL:1mL,硝酸银溶液与EA溶液的体积比为1mL:100 μ L。

[0051] 步骤(3)所述的反应体系中,SiO₂/Ag纳米粒子与乙腈溶液的质量体积比为100mg:

50mL, SiO₂/Ag纳米粒与AIBN的质量比为100mg:9mg, SiO₂/Ag纳米粒与R6G溶液的质量摩尔比为100mg:0.05mmol, SiO₂/Ag纳米粒与AM溶液的质量摩尔比为100mg:0.3mmol, SiO₂/Ag纳米粒与EGDMA溶液的质量体积比为100mg:316μL。步骤中所述的洗涤,均为乙醇和水分别洗涤3次。

[0052] 本发明对应的非印迹聚合物的制备方法类似合成方法如上,但不加R6G。

[0053] 实施例3:

[0054] (1) 氨基功能化二氧化硅纳米粒子的合成:

[0055] 在100mL单口烧瓶中,加入100mL乙醇、水混合溶剂(体积比4:5),并加入20mL NH₃·H₂O。搅拌条件下,加入10mL TEOS,持续搅拌6h。加入3mL APTES,继续搅拌14h。将产物离心分离,洗涤烘干,待用。

[0056] (2) 功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子的合成:

[0057] 在100mL单口烧瓶中,将100mg氨基功能化二氧化硅纳米粒子分散在50mL乙醇/水的混合溶剂(v/v=4:1)中,加入6mL浓度为0.1mol/L硝酸银溶液,随后加入6mL浓度为0.2mol/L PVP溶液,继续在黑暗环境中磁力搅拌5h。然后,加入600μL EA,并将温度提高到50℃继续搅拌6h。离心,用水和乙醇反复洗涤除去未反应的反应物,最终产物在室温下真空干燥。

[0058] (3) 核壳SiO₂/Ag/MIPs的制备

[0059] 在100mL单口烧瓶中,将100mg MPS改性SiO₂/Ag纳米粒子分散在70mL乙腈中。加入0.15mmol R6G,0.5mmol AM和396μL的EGDMA,在室温下通入N₂ 15分钟,彻底清除氧气。随后,加入11mg AIBN,密封,放入恒温水浴振荡器中,将反应温度设定在50℃,反应时长7h。随后提高到60℃,再反应28h。离心收集的产品和用乙醇洗涤,除去未反应的反应物,进一步使用索氏提取液洗涤

[0060] 步骤(1)中所述的反应体系中,TEOS与混合溶剂的体积比为10mL:100mL,TEOS与氨水的体积比为10mL:20mL,TEOS与APTES的体积比为10mL:3mL。步骤中所述的洗涤,均为乙醇和水分别洗涤3次。

[0061] 步骤(2)所述的反应体系中,硝酸银溶液与PVP的体积比为1mL:1mL,硝酸银溶液与EA溶液的体积比为1mL:100μL。

[0062] 步骤(3)所述的反应体系中,SiO₂/Ag纳米粒子与乙腈溶液的质量体积比为100mg:70mL, SiO₂/Ag纳米粒与AIBN的质量比为100mg:11mg, SiO₂/Ag纳米粒与R6G溶液的质量摩尔比为100mg:0.15mmol, SiO₂/Ag纳米粒与AM溶液的质量摩尔比为100mg:0.5mmol, SiO₂/Ag纳米粒与EGDMA溶液的质量体积比为100mg:396μL。步骤中所述的洗涤,均为乙醇和水分别洗涤3次。

[0063] 本发明对应的非印迹聚合物的制备方法类似合成方法如上,但不加R6G。

[0064] 图1:制备的SiO₂/Ag/MIPs的TEM图像。所述Ag负载于氨基功能化二氧化硅上,形成SiO₂/Ag纳米复合粒子;所述印迹层是由丙烯酰胺(AM)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)和偶氮二异丁腈(AIBN)聚合而成的,所述印迹层包覆于功能化SiO₂/Ag纳米复合粒子外,所述印迹层的厚度为40~170nm。由图中我们可以看出不同的印迹层厚度:40nm(a),100nm(b),170nm(c);

[0065] 图2:SiO₂/Ag/MPS和SiO₂/Ag/MIPs的傅立叶变换红外光谱。由图中我们可以看出印

迹聚合层已经成功包裹在SiO₂/Ag表面；

[0066] 图3:不同厚度的SiO₂/Ag/MIPs吸附10⁻⁶mol/L R6G的SERS检测。由图中我们可以看出40nm (a) 聚合层厚度的SiO₂/Ag/MIPs的SERS强度最大,100nm (b) 次之,170nm (c) 最低；

[0067] 图4:SiO₂/Ag/MIPs吸附不同浓度R6G的SERS光谱图 (a) 与其拉曼强度与R6G浓度的线性关系 (b) 。由图中我们可以看出在1505cm⁻¹处,随R6G浓度逐渐降低,拉曼强度减小,二者成函数关系；

[0068] 图5:SiO₂/Ag/MIPs在10⁻⁶mol/L R6G (a) ,RB (b) 和CV (c) 中的SERS光谱选择性检测。由图中我们可以看出R6G的峰值比RB, CV大。

[0069] 本发明具体实施方式中检测能力评价按照下述方法进行:吸附不同浓度R6G的所有的SERS基质都滴在载玻片,自然风干。激发633nm,每个样本的光谱采集的曝光时间10s和入射激光功率的0.25mW,SERS光谱收集使用50×尼康镜头。以R6G的浓度[c]为横坐标,SERS强度为纵坐标绘制曲线。

[0070] 试验例1:

[0071] 首先检测了SiO₂/Ag/MIPs吸附不同浓度R6G的拉曼强度然后考察了拉曼强度与R6G浓度之间的线性关系。配置10⁻⁶-10⁻¹⁴mol/L的R6G溶液,分取5次10mg SiO₂/Ag/MIPs加入到离心管中,分别加入不同浓度R6G进行吸附,待吸附完成后将底物滴在载玻片,自然风干,放在物镜下,调节物镜,然后检测溶液的拉曼强度。在1505cm⁻¹处可观察到,随R6G浓度逐渐降低,拉曼强度减小,二者成函数关系。

[0072] 试验例2:

[0073] 考察了SiO₂/Ag/MIPs对R6G,RB和CV的选择性(如图5所示,所制得的SiO₂/Ag/MIPs在10⁻⁶mol/L的浓度下对R6G的选择性更强,对RB和CV也有选择性但相比对较弱)。将R6G,RB和CV配置成10⁻⁶mol/L的溶液。分别取10mL R6G,RB, CV溶液和10mg SiO₂/Ag/MIPs加入到离心管中,进行吸附,待吸附完成后将底物滴在载玻片,自然风干,放在物镜下,调节物镜,然后检测溶液的拉曼强度。会以波长为横坐标,相对拉曼强度为纵坐标绘制拉曼曲线。结果表明,SiO₂/Ag/MIPs对R6G有良好选择性。

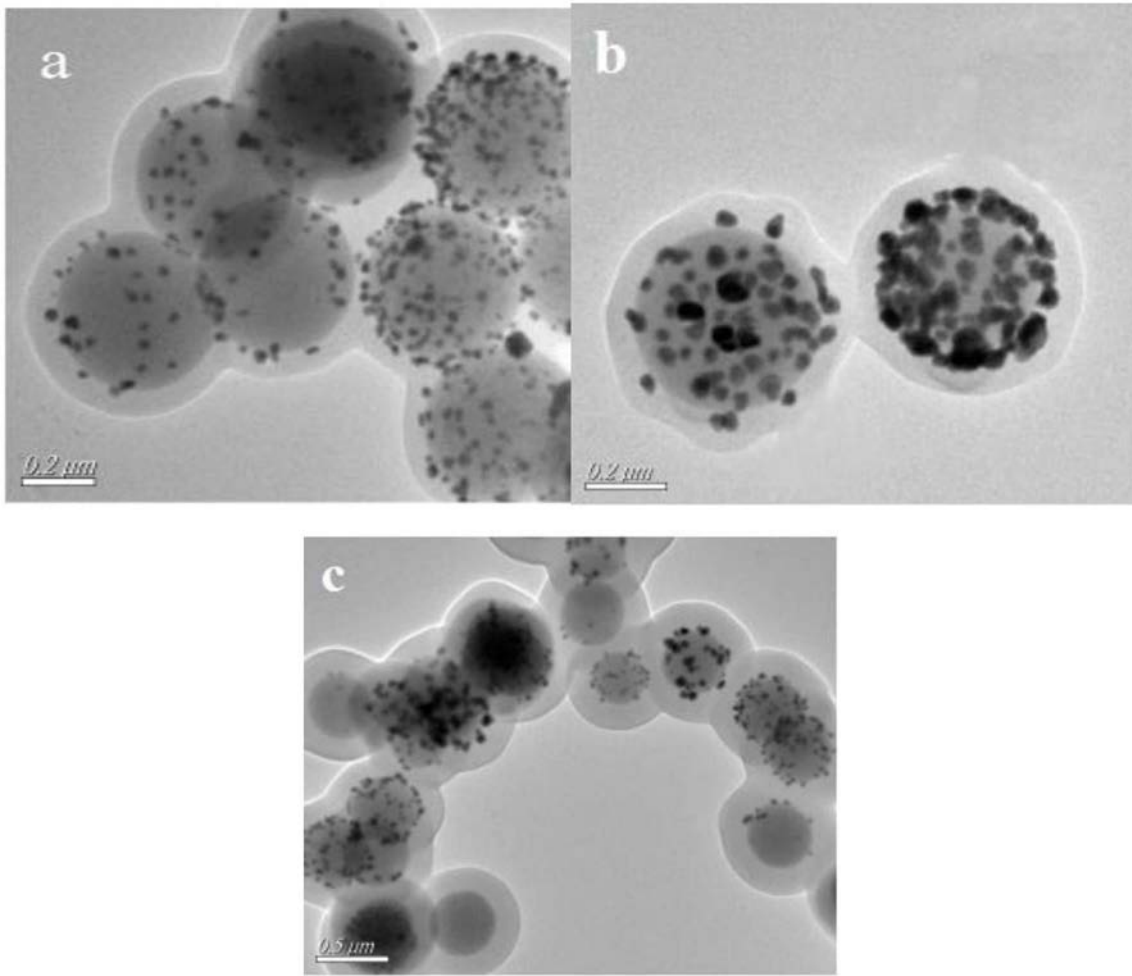


图1

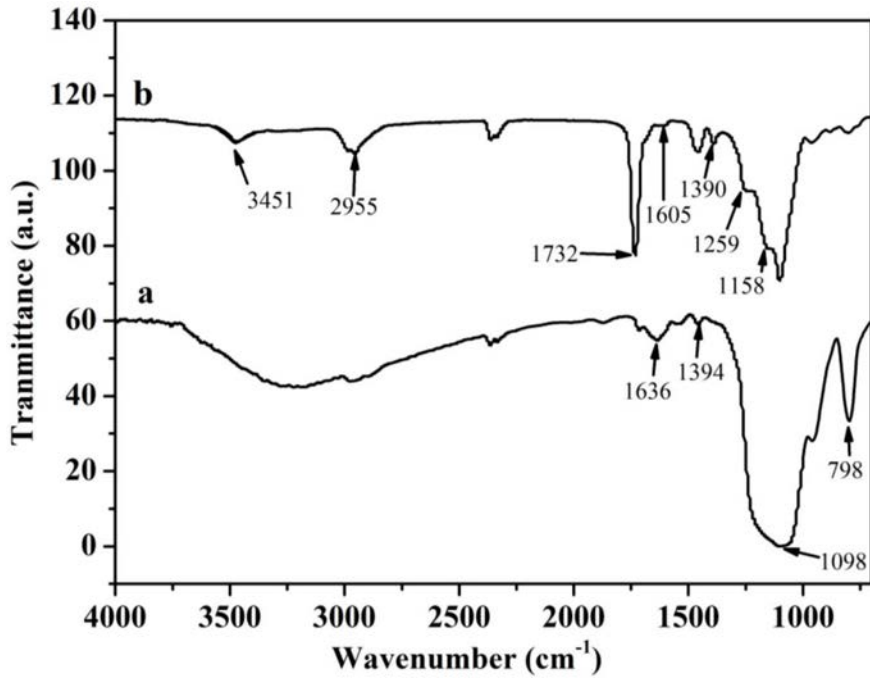


图2

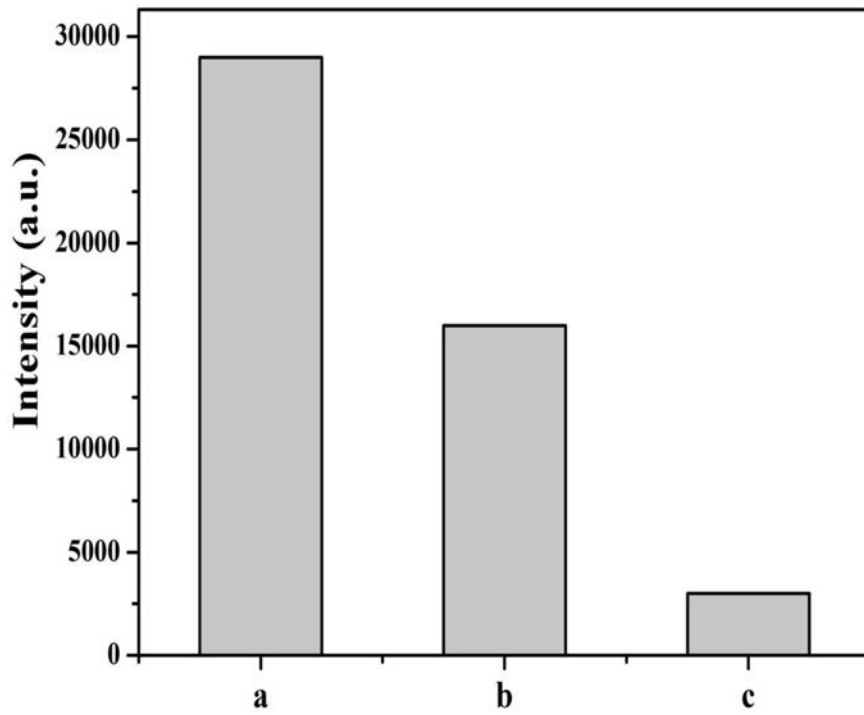


图3

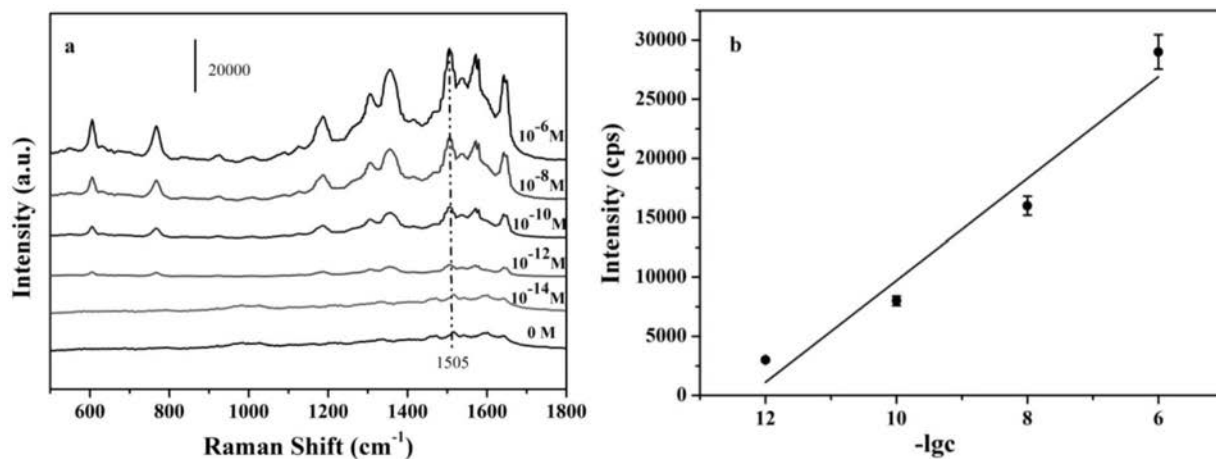


图4

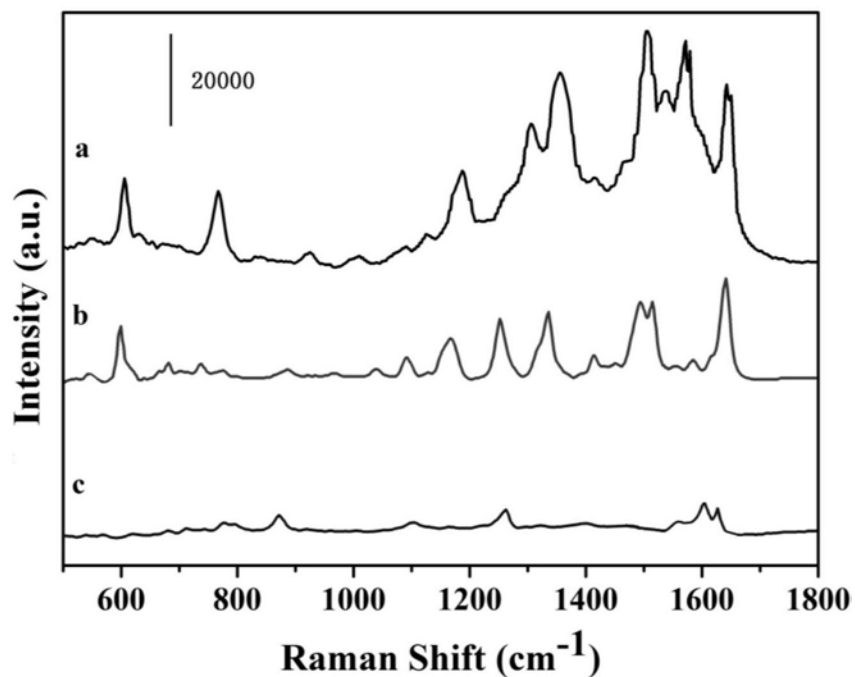


图5