

# 虚拟分子印迹与表面增强拉曼散射 联用技术用于孔雀石绿的 超灵敏检测

马芳晨, 李欣, 任晓慧

(哈尔滨工业大学化工与化学学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室,  
新能源转换与储存关键材料技术工业和信息化部重点实验室, 哈尔滨 150090)

**摘要** 采用抗坏血酸还原法制备 Ag 球粒子, 然后用 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷使其表面硅烷化, 最后用虚拟模板分子松香酸代替模板分子孔雀石绿与功能单体甲基丙烯酰胺反应合成虚拟印迹聚合物. 结果表明, 生成的“核-壳”式复合基底比 Ag 的表面增强拉曼散射 (SERS) 增强效果显著, 其对孔雀石绿的最低检测浓度达到  $10^{-11}$  mol/L. 该方法实现了背景噪音的消除, 提高了分析结果的准确性, 为有机染料的超灵敏检测提供了参考.

**关键词** 虚拟分子印迹聚合物; 表面增强拉曼散射; 孔雀石绿; 银粒子

**中图分类号** O657.37 **文献标志码** A

近年来, 随着我国居民收入水平以及生活水平的大幅度提高, 以高蛋白低脂肪为特征的水产品在居民食品消费中占据越来越重要的位置. 然而, 水产品的生活环境给有毒、有害物质提供了进入生物体的途径, 水中污染物可通过水产品的富集与传递进入人类身体<sup>[1]</sup>. 孔雀石绿是一种人工合成的有机化合物, 它既属于工业生产中的有机染料, 又属于杀苗剂的范畴, 通常用于鱼类烂鳃病、水霉病以及寄生虫等的防治, 但孔雀石绿的浓度每增加 1 倍, 水生动物的死亡率就增加 20 倍, 因此被禁止用于幼鱼的生产<sup>[2]</sup>. 孔雀石绿已成为水产品中化学残留的重要成分, 可以在水产品中长期残留, 并通过食物链进入人体内, 对人类产生致畸、致癌及致突变三大副作用. 但因其价格低、效果好, 很少能被其它药物所替代, 使得孔雀石绿并未退出渔业市场<sup>[3]</sup>. 因此, 高灵敏准确地检测孔雀石绿已成为当今急需解决的问题.

目前, 孔雀石绿的检测方法主要有薄层层析法 (TLC)、分光光度法、酶联免疫吸附法 (ELISE)、高效液相色谱法 (HPLC) 和高效液相色谱-串联质谱法等方法<sup>[4]</sup>. 这些方法均存在一定的缺点, 比如对样品前处理要求严格, 操作上有一定的难度; 回收率不稳定; 检测过程中会产生大量有机废液, 容易污染环境等.

拉曼光谱是鉴定分子结构的一种有效方法, 但其检测信号很弱, 并且对样品要求极高, 因此应用并不广泛<sup>[5,6]</sup>. 表面增强拉曼散射 (SERS) 效应的发现解决了这一问题, 可显著提高目标分子的拉曼信号, 已被广泛使用<sup>[7,8]</sup>. 分子印迹技术是一种对特定的目标分子进行特异性识别的技术, 模板分子在与功能单体聚合时会产生作用位点, 从而合成分子印迹聚合物 (MIPs), 而当模板分子被去除后, 聚合物就会留下与模板分子具有空间结构和结合位点均匹配的三维立体空穴, 对模板分子及其结构相类似分子具有特异识别性能<sup>[9,10]</sup>. 虽然 SERS 技术灵敏度高, 但其针对性较差, 易受杂质峰干扰, 而这正是分子印迹技术的优势所在, 所以将分子印迹技术与 SERS 技术相结合, 制备对待测物具有特殊识别性能

收稿日期: 2017-01-20. 网络出版日期: 2017-06-30.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 51579057, 51379052) 资助.

联系人简介: 李欣, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事分子印迹技术及表面增强拉曼散射光谱研究.

E-mail: lixin@hit.edu.cn

的分子印迹聚合物 SERS 基底, 则可进行高灵敏度检测<sup>[11,12]</sup>. 2003 年, Wuff 等<sup>[13]</sup>首次用分子印迹薄膜包覆 SERS 基底, 通过测定 SERS 特征峰来检测目标物质的吸附与释放; 2009 年, Kantarovich 等<sup>[14]</sup>将分子印迹技术与 SERS 技术相结合, 对目标分子进行特异性识别, 检测  $\beta$ -受体阻断剂普萘洛尔; 2010 年, Bompert 等<sup>[15]</sup>通过种子乳液聚合以及沉淀法制备 SERS 基底, 制得的“核-壳”式分子印迹聚合物 SERS 传感器可专一识别(S)-普萘洛尔, 最低检测浓度达到  $10^{-7}$  mol/L; 2011 年, Zhang 等<sup>[16]</sup>将银粒子表面包覆分子印迹薄膜, 通过分子印迹与 SERS 联用技术制备了茶碱检测传感器; 2013 年, Li 等<sup>[17]</sup>在金表面包覆了 2 nm 厚的印迹薄膜, 提高了 SERS 基底检测双酚 A 的能力; 同年, Chang 等<sup>[18]</sup>采用抗坏血酸还原法可控制备了微米级银球, 其对对巯基苯甲酸的检出限达到  $10^{-11}$  mol/L, 为 SERS 传感器的制备奠定了基础. 传统的分子印迹技术具有模板分子难以去除干净的缺点, 会产生背景干扰, 影响检测准确性<sup>[19,20]</sup>. 虚拟分子印迹聚合物 (DMIPs) 是用与目标分子结构类似的虚拟模板分子代替目标分子, 与功能单体、交联剂在引发剂的作用下合成的聚合物<sup>[21]</sup>; 采用虚拟分子印迹技术可有效避免背景干扰问题. 2014 年, Chen 等<sup>[22]</sup>首次用虚拟模板分子代替模板分子结晶紫合成“核-壳”式复合基底, 实现了痕量分析的超灵敏检测. 虽然分子印迹与 SERS 联用技术在超灵敏检测领域取得了一定的成果, 但是虚拟分子印迹与 SERS 联用技术的研究才刚刚起步, 仍有大量工作需要进一步完善, 如针对不同检测物质的虚拟模板分子的选择、检测机理的研究等.

将虚拟分子印迹与表面增强拉曼散射联用技术用于孔雀石绿的超灵敏检测方法的样品前处理方法简单、检测速度快、成本低、灵敏度高, 可以在短时间内检测大量样品. 松香酸的分子尺寸和骨架结构与目标分子孔雀石绿类似(结构如图 1 所示), 并且没有 SERS 信号, 不会产生新的背景干扰, 因此本文选其作为虚拟模板分子用于合成虚拟印迹聚合物. 该方法有效避免了测试过程中背景噪音的问题, 显著提高了检测的灵敏度.

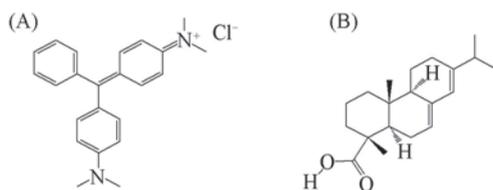


Fig.1 Structures of malachite green(A) and abietic acid (B)

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ , 分析纯, 天津化学试剂厂); 柠檬酸(分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 抗坏血酸和甲基丙烯酰胺(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)和二甲基丙烯酰乙二醇酯(EGDMA)(分析纯, Alfa Aesar 公司); 乙腈(分析纯, 天津市化学试剂三厂); 偶氮二异丁腈(AIBN, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 松香酸(分析纯, 上海 Aladdin 生化科技股份有限公司); 孔雀石绿(96%, 北京百灵威科技有限公司); 罗丹明 6G(Rh6G, 化学纯, Waldeck GmbH & Co. KG.).

S-4800 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司); D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker-AXS 公司); EX-250 型 EDS 能谱(日本 Horiba 公司); H-7650 型透射电子显微镜(日本 Hitachi 公司); in Via confocal 型拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司).

### 1.2 实验过程

1.2.1 Ag 球粒子的制备 参照文献<sup>[23]</sup>方法, 采用柠檬酸还原法制备 Ag 球. 在 10 mL 去离子水中加入 1 mL  $\text{AgNO}_3$  溶液和 0.1 mL 柠檬酸溶液, 在冰水浴及搅拌下快速注入 1 mL 抗坏血酸溶液, 溶液迅速由无色变为银灰色, 待溶液颜色不再加深时停止反应. 对混合溶液进行洗涤、干燥, 得到 Ag 球粒子.

1.2.2 Ag-MPS 粒子的制备 在所得 Ag 球表面进行双键修饰制备球状 Ag-MPS, 并与交联剂聚合在 Ag-MPS 表面形成虚拟印迹薄膜, 从而制备虚拟印迹聚合物. 称取 500 mg Ag 球粒子, 加入 40 mL 乙醇/水混合溶液(体积比为 4:1), 密闭全溶, 通入氮气保护, 于 40 °C 及搅拌下, 逐滴加入 4 mL 硅烷化试剂 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)溶液, 反应 24 h. 洗涤, 干燥, 得到 Ag-MPS 粒子.

1.2.3 虚拟印迹聚合物 SERS 基底 ( $\text{Ag@DMIPs}$ ) 的制备 采用虚拟印迹的方法制备  $\text{Ag@DMIPs}$ : 将 1 mmol 虚拟模板分子松香酸和 4 mmol 甲基丙烯酰胺 (功能单体) 溶于 20 mL 乙腈溶液中, 搅拌反应 20 min, 加入 200 mg  $\text{Ag-MPS}$  粒子和 20 mmol EGDMA (交联剂), 超声分散 30 min, 置于 70 °C 恒温油浴锅中, 通入氮气保护, 加入 20 mg AIBN (引发剂) 搅拌反应 24 h. 将制得的  $\text{Ag@DMIPs}$  离心处理, 加入甲醇/乙酸混合溶液 (体积比为 4:1) 振荡, 反复离心, 以洗除模板分子, 直至离心后的上层清液中检测不到虚拟模板分子, 再用无水乙醇洗涤, 收集, 置于 40 °C 真空干燥箱中备用.

1.2.4 印迹聚合物 SERS 基底 ( $\text{Ag@MIPs}$ ) 的制备 采用 SERS 技术与印迹技术相结合的方法制备  $\text{Ag@MIPs}$  并与上述制备的  $\text{Ag@DMIPs}$  进行对比, 检测背景干扰情况. 以孔雀石绿作为模板分子, 与功能单体、引发剂以及交联剂在  $\text{Ag-MPS}$  的表面进行聚合, 洗除模板分子后得到  $\text{Ag@MIPs}$ . 除了用模板分子孔雀石绿代替虚拟模板分子松香酸外, 其余制备步骤与  $\text{Ag@DMIPs}$  相同.

### 1.3 SERS 性能研究

将制备的 SERS 基底置于不同浓度的孔雀石绿乙醇溶液中, 振荡 2 h, 用无水乙醇反复清洗, 去除表面游离的目标分子, 将所得样品置于载玻片上, 自然干燥, 采用 633 nm 波长的激光源, 以激光强度 0.1 mW 慢扫描, 收集拉曼光谱图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ag@DMIPs}$ 复合 SERS 基底的表征

图 2(A) 和插图分别为  $\text{Ag}$  球粒子的 SEM 和 TEM 照片, 可以看出制备的  $\text{Ag}$  粒子呈现为由纳米级银棒自组装形成的表面粗糙的球形, 平均粒径约为 1.2  $\mu\text{m}$ , 分布均匀, 并且分散性良好. 图 2(B) 和插图分别为  $\text{Ag@DMIPs}$  粒子的 SEM 和 TEM 照片, 与  $\text{Ag}$  球相比, 表面更加粗糙, 包覆了一层约为 18.5 nm 厚的虚拟印迹薄膜, 呈现出“核-壳”式结构.  $\text{Ag@DMIPs}$  表面包覆的虚拟印迹薄膜可以有效抑制内核  $\text{Ag}$  球的氧化, 使 SERS 基底具有相对稳定性, 目标分子可以有效吸附在  $\text{Ag@DMIPs}$  表面, 从而提高 SERS 检测灵敏度.

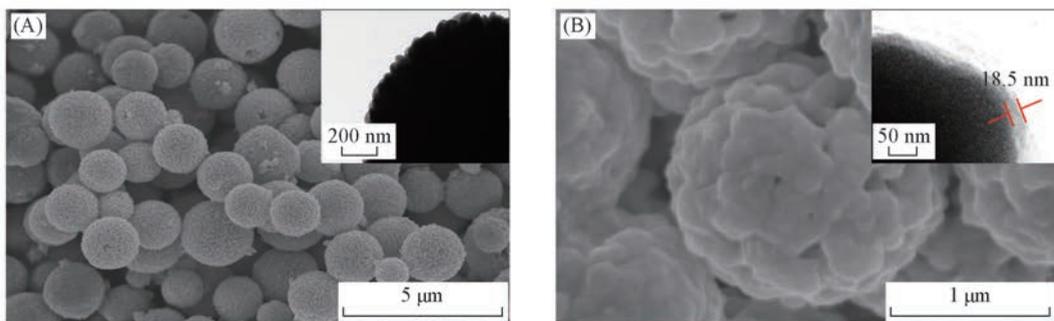


Fig.2 SEM and TEM (inset) images of  $\text{Ag}$  particles (A) and  $\text{Ag@DMIPs}$  particles (B)

图 3(A) ~ (C) 分别为  $\text{Ag}$  球、 $\text{Ag@MPS}$  及  $\text{Ag@DMIPs}$  粒子的 EDS 能谱图. 图 3(A) 中  $\text{Ag}$  的目标峰明显, 未出现其它杂质峰; 图 3(B) 中出现了  $\text{Si}$  元素的特征峰, 说明在  $\text{Ag}$  球粒子表面硅烷化接枝成

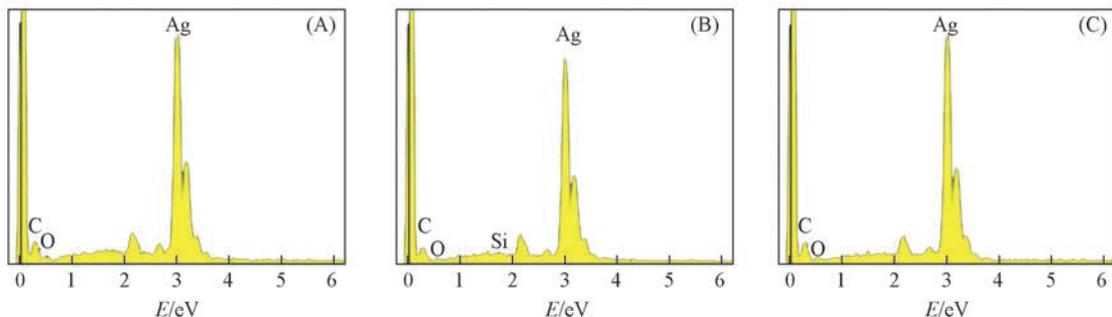


Fig.3 EDS spectra of  $\text{Ag}$  particles (A),  $\text{Ag@MPS}$  particles (B) and  $\text{Ag@DMIPs}$  (C)

功; 图 3(C) 中的 Si 元素的特征峰消失了, 说明表面包覆了一层虚拟印迹薄膜, 表明 Ag@DMIPs 制备成功.

为了进一步证明 Ag@DMIPs 制备成功, 对 Ag 粒子及 Ag@DMIPs 粒子进行 X 射线衍射分析, 结果如图 4 所示. 可见, Ag 球粒子与 Ag@DMIPs 粒子的 5 个强烈的特征衍射峰位置完全相同, 分别位于  $38.21^\circ$ ,  $44.35^\circ$ ,  $64.68^\circ$ ,  $77.58^\circ$  和  $81.63^\circ$  处, 对应 JCPDS (No.04-0783) 标准卡片中 Ag 面心立方体的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面的特征衍射峰, 证明 Ag 球粒子制备成功. Ag@DMIPs 粒子的 XRD 谱峰强度变弱, 峰位置无变化, 说明 XRD 特征峰均来自于内核 Ag 粒子, 包覆虚拟印迹薄膜并未影响内核 Ag 粒子的结构, 但使得峰强度有所减弱.

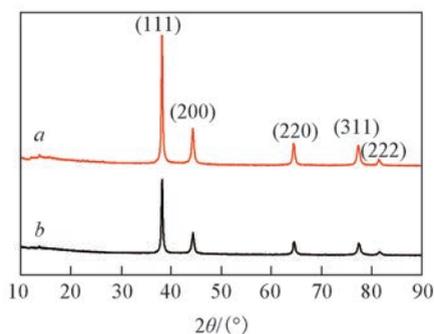


Fig.4 XRD patterns of Ag particles (a) and Ag@DMIPs particles (b)

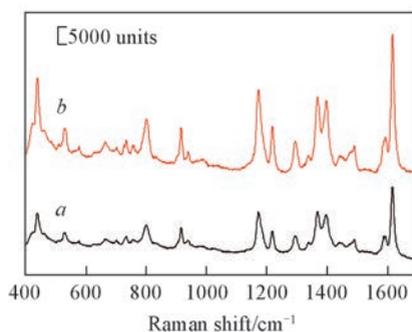


Fig.5 Raman spectra of Ag particles (a) and Ag@DMIPs particles (b) in a  $10^{-4}$  mol/L solution of malachite green

## 2.2 Ag@DMIPs 复合 SERS 基底检测孔雀石绿

图 5 为 Ag 球粒子和 Ag@DMIPs 粒子在  $10^{-4}$  mol/L 的孔雀石绿乙醇溶液中的拉曼光谱, 通过计算得到孔雀石绿在  $1623\text{ cm}^{-1}$  处分别以 Ag@DMIPs 和 Ag 作为基底的峰强度相对比为 8.2, 说明在 Ag 球粒子表面包覆虚拟印迹聚合物薄膜使 SERS 增强效果有所提升.

为了探究 Ag@DMIPs 粒子作为 SERS 基底检测孔雀石绿的极限浓度, 将 Ag@DMIPs 粒子置于不同浓度的孔雀石绿溶液中, 所得拉曼结果如图 6 所示. 从图 6(A) 可以看出, 随着孔雀石绿溶液浓度的不断降低, 特征峰强度逐渐减弱, 在  $437, 803, 917, 1174, 1372$  和  $1623\text{ cm}^{-1}$  处都出现了孔雀石绿的特征峰<sup>[24]</sup>. 为更清晰地观察  $10^{-11}$  mol/L 的孔雀石绿在 Ag@DMIPs 粒子 SERS 基底上获得的拉曼信号, 将  $10^{-11}$  mol/L 浓度下得到的拉曼信号特征峰单独绘制 [如图 6(B) 所示], 虽然检测到目标分子的特征峰强度很弱, 但特征峰仍清晰可见. 因此, Ag@DMIPs 粒子 SERS 基底检测孔雀石绿分子的最低检测浓度为  $10^{-11}$  mol/L, 实现了对孔雀石绿的超灵敏检测.

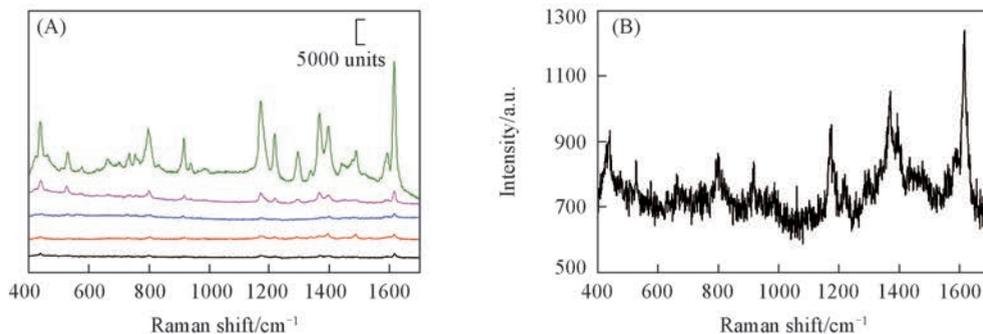


Fig.6 Raman spectra of malachite green with different concentrations (A) and malachite green ( $10^{-11}$  mol/L) (B) obtained from the Ag@DMIPs

(A) Concentration from top to bottom/(mol · L<sup>-1</sup>):  $10^{-5}, 10^{-7}, 10^{-9}, 10^{-10}, 10^{-11}$ .

由于传统的印迹技术与 SERS 技术相结合制备的 SERS 基底具有背景干扰问题, 为探究背景干扰, 将 Ag@DMIPs 粒子置于  $10^{-10}$  mol/L 的孔雀石绿溶液中, 与洗除虚拟模板分子松香酸的 Ag@DMIPs 基

底和洗除模板分子孔雀石绿的 Ag@MIPs 基底一同进行拉曼检测, 结果如图 7 所示。

与 Ag@DMIPs 放入  $10^{-10}$  mol/L 的孔雀石绿乙醇溶液中的拉曼光谱(图 7 谱线 a) 峰强度相比, 洗除孔雀石绿模板分子后的 Ag@MIPs 的拉曼峰(图 7 谱线 b) 强度不高, 但仍存在特征峰, 说明有一部分模板分子未洗除干净, 残留的模板分子仍能得到 SERS 信号, 对孔雀石绿目标分子的拉曼特征峰产生干扰。洗除虚拟模板分子松香酸后的 Ag@DMIPs 谱图(图 7 谱线 c) 几乎为一条直线, 无任何杂质峰出现, 在检测过程中对孔雀石绿的特征峰未造成影响, 证明相比传统的分子印迹技术, 虚拟分子印迹技术和 SERS 相结合可避免背景干扰问题, 提高了检测准确性。

Ag 球粒子易被氧化, 不稳定, 在其表面包覆一层虚拟印迹聚合物薄膜, 使 Ag 与空气隔离, 保证了其稳定性。Ag@DMIPs 的增强效果主要来自于“核-壳”式结构的存在。SERS 增强有很多因素, 最主要是电磁增强和化学增强。化学增强是一种短程增强效果<sup>[25,26]</sup>, 由于印迹过程中的“门”模型效应, 目标分子孔雀石绿通过虚拟印迹层中与其结构相似的空穴通道进入 Ag 球粒子表面, 与其发生电荷转移, 产生相互作用<sup>[27]</sup>。电磁增强是一种长程增强效应<sup>[28,29]</sup>, 探针分子在离 SERS 基底较远的位置依然可以检测到拉曼信号, 这种增强效果可能来自于 SERS 热点效应, 而局域等离子体电场主要产生于基底之间的缝隙中<sup>[30~32]</sup>, 而虚拟印迹层中的三维立体空穴会带有很多缝隙, 当目标分子通过空穴与 Ag 球接触时, 热点效应增强。结合以上分析, Ag@DMIPs 作为基底的 SERS 增强机理是化学增强和电磁增强两方面因素共同影响的结果。

### 2.3 Ag@DMIPs 粒子的 SERS 竞争性能

Ag@DMIPs 粒子具有特异识别性能, 选取罗丹明 6G 和甲基橙作为竞争分子(结构如图 8 所示),

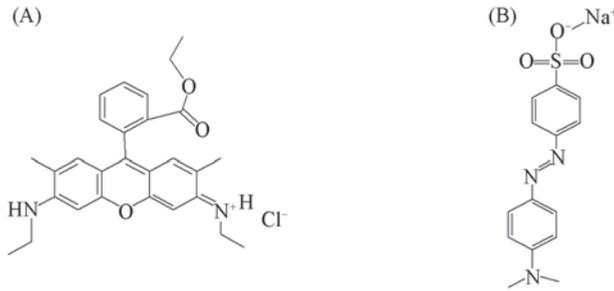


Fig.8 Structures of rhodamine 6G (A) and methyl orange (B)

对其竞争选择性进行了研究。与图 1 模板分子以及虚拟模板分子的结构相比, 孔雀石绿与松香酸的官能团及结构大小更相似, 因此模板分子与虚拟印迹聚合物留下的三维立体空穴的匹配性更好, 表面增强拉曼散射信号相对更强。竞争选择性测试结果如图 9 的拉曼曲线。

由图 9 可见, 孔雀石绿的拉曼曲线特征峰强度明显强于罗丹明 6G 和甲基橙的特征峰, 孔雀石绿、罗丹明 6G 和甲基橙的特征峰强度相对比约为 10:1.2:1, 充分证明虚拟印迹层所留下的印迹空穴对与虚拟模板分子具有相似空间结构目标分子的识别性能更强, 当 Ag@DMIPs 基底对孔雀石绿、罗

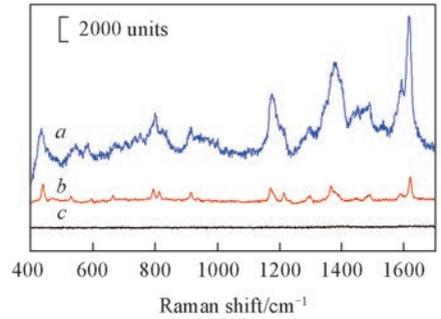


Fig.7 Raman spectra of Ag@DMIPs in a  $10^{-10}$  mol/L solution of malachite green (a), Ag@MIPs (b) and Ag@DMIPs (c)

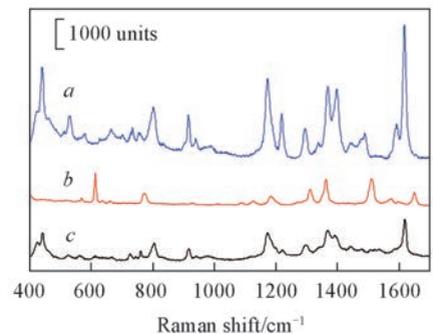


Fig.9 Raman spectra of Ag@DMIPs in  $10^{-4}$  mol/L solutions of malachite green (a), rhodamine 6G (b) and methyl orange (c)

丹明 6G 和甲基橙分子分别进行选择的时候,孔雀石绿可以更好地进入虚拟印迹层的空穴中,其特征峰信号最强,表明 Ag@DMIPs 可以更好地吸附模板分子,使其 SERS 增强效果提升。

### 3 结 论

采用抗坏血酸还原法合成 Ag 球粒子,结合虚拟分子印迹与 SERS 联用技术,用虚拟模板分子松香酸代替目标分子孔雀石绿,合成了复合 SERS 活性基底 Ag@DMIPs。印迹层厚度约为 18.5 nm,可对有机污染物孔雀石绿进行专一性识别,最低检测浓度达到  $10^{-11}$  mol/L。通过对比研究发现,用模板分子孔雀石绿合成的 Ag@MIPs 有较强的背景噪音,而虚拟分子印迹技术的引入解决了检测过程中背景干扰问题,提高了 SERS 灵敏度。在今后的研究中,可以采用理论计算的方式,选择更合适的虚拟模板分子,为水中有机污染物的超灵敏检测提供一条有效途径。

### 参 考 文 献

- [1] Nakata H., Kawazoe M., Arizono K., Abe S., Kitano T., Shimada H., Li W., Ding X., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, 43(4), 473—480
- [2] Zhao Y. F., Wu Y. N., Wang X. Q., Gao J. Q., Chen J. S., *Chinese Journal of Epidemiology*, **2003**, 24(8), 661—664(赵云峰, 吴永宁, 王绪卿, 高俊全, 陈君石. 中华流行病学杂志, **2003**, 24(8), 661—664)
- [3] Liu M. Y., Xiao S. S., Yu B., Yang C. G., Zhao J. H., Jin Y., Zhu C. Y., *Journal of Food Safety and Quality*, **2015**, 6(1), 35—40(刘名扬, 肖珊珊, 于兵, 杨春光, 赵景红, 金雁, 朱程云. 食品安全质量检测学报, **2015**, 6(1), 35—40)
- [4] Zuo S. Y., Zhang T. W., *Chinese Fishery Quality and Standards*, **2017**, 7(1), 35—40(左舜宇, 张天闻. 中国渔业质量与标准, **2017**, 7(1), 35—40)
- [5] Tian G. H., Chen Y. J., Feng Q. M., *Chemical Engineer*, **2008**, 148, 34—36(田国辉, 陈亚杰, 冯清茂. 化学工程师, **2008**, 148, 34—36)
- [6] Ren B., Tian Z. Q., *Modern Instruments & Medical Treatment*, **2004**, 10(5), 1—13(任斌, 田中群. 现代仪器与医疗, **2004**, 10(5), 1—13)
- [7] Yang Y. A., Xu S. P., Wang Y. Y., Qi G. H., Xu W. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(2), 254—259(杨永安, 徐抒平, 王昱扬, 齐国华, 徐蔚青. 高等学校化学学报, **2015**, 36(2), 254—259)
- [8] Seniutinas G., Gervinskas G., Verma R., Gupta B. D., Lapierre F., Stoddart P. R., Clark F., McArthur S. L., Juodkakis S., *Opt. Express*, **2015**, 23(5), 6763—6772
- [9] Lv Y. Q., Qin Y. T., Svec F., Tan T. W., *Biosens. & Bioelectron.*, **2016**, 80, 433—441
- [10] Chen S. N., Li X., Guo Y., Jing Y. Q., *Analyst*, **2015**, 140(9), 3239—3243
- [11] Jia H., Yin R. L., Zhong X., Xue M., Zhao Y., Meng Z. H., Wang Q. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(2), 239—245(贾华, 尹瑞林, 钟旭, 薛敏, 赵瑜, 孟子晖, 汪群杰. 高等学校化学学报, **2016**, 37(2), 239—245)
- [12] Li H., Hu X., Zhang Y. P., *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1404, 21—27
- [13] Kostreva S., Emgenbroich M., Klockow D., Wulff G., *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204(3), 481—487
- [14] Kantarovich K., Tsarfati I., Gheber L. A., Haupt K., Bar I., *Anal. Chem.*, **2009**, 81(14), 5686—5690
- [15] Bompert M., De W. Y., Haupt K., *Adv. Mater.*, **2010**, 22(21), 2343—2348
- [16] Liu P., Liu R., Guan G., Jiang C., Wang S., Zhang Z., *Analyst*, **2011**, 136(20), 4152—4158
- [17] Xue J. Q., Li D. W., Qu L. L., Long Y. T., *Anal. Chim. Acta*, **2013**, 777(5), 57—62
- [18] Chang L. M., Ding Y., Li X., *Biosens. & Bioelectron.*, **2013**, 50(50C), 106—110
- [19] Song X. L., Wang A. X., Liu X. H., Huang Y., Shi L. L., *Environmental Chemistry*, **2016**, 35(3), 451—459(宋兴良, 王爱香, 刘晓泓, 黄怡, 石莉莉. 环境化学, **2016**, 35(3), 451—459)
- [20] Han F., Hu Y. Y., Zhang L., Sheng X., Sun H., Song W., Lü Y. N., Zheng P., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(11), 1648—1653(韩芳, 胡艳云, 张蕾, 盛旋, 孙昊, 宋伟, 吕亚宁, 郑平. 分析化学, **2012**, 40(11), 1648—1653)
- [21] Ning F. J., Qiu T. T., Wang Q., Peng H. L., Li Y. B., Wu X. Q., Zhang Z., Chen L. X., Xiong H., *Food Chem.*, **2017**, 221, 1797—1804
- [22] Chen S. N., Li X., Zhao Y. Y., Chang L. M., Qi J. Y., *Chem. Commun.*, **2014**, 50(92), 14331—14333
- [23] Zhang B., Xu P., Xie X. M., Wei H., Li Z. P., Mack N. H., Han X. J., Xu H. X., Wang H. L., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(8), 2389—2752
- [24] Gu Z. H., Zhao Y. X., Wu W. P., Peng S. J., Zhao J. F., Hu Y. M., Yu W. J., Han Y. Y., *Chemical World*, **2011**, 52(1), 14—17(顾振华, 赵宇翔, 吴卫平, 彭少杰, 赵建丰, 胡耀铭, 喻文娟, 韩奕奕. 化学世界, **2011**, 52(1), 14—17)

- [25] Shi X., Liu J., Sun A., Li D., Chen J., *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1227(5), 60—66
- [26] Olivares-Amaya R., Rappoport D., Munoz P. A., Peng P., Mazur E., Aspuru-Guzik A., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116(29), 15568—15575
- [27] Li J. F., Huang Y. F., Ding Y., Yang Z. L., Li S. B., Zhou X. S., Fan F. R., Zhang W., Zhou Z. Y., Wu D. Y., Ren B., Wang Z. L., Tian Z. Q., *Nature*, **2010**, 464(7287), 392—395
- [28] Morton S. M., Silverstein D. W., Jensen L., *Chem. Rev.*, **2011**, 111(6), 3962—3994
- [29] Campion A., Kambhampati P., *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27(4), 241—250
- [30] Nusir A. I., Abbey G. P., Hill A. M., Manasreh O., Herzog J. B., *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **2016**, 28(20), 2241—2244
- [31] Li Y. J., Simeral M. L., Natelson D., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(39), 22558—22564
- [32] Herzog J. B., Knight M. W., Li Y., Evans K. N., Halas N. J., *Nano Lett.*, **2013**, 13(3), 1359—1364

## Ultrasensitive Detection of Malachite Green Using the Coupling Technique of Dummy Molecular Imprinting and Surface-enhanced Raman Scattering<sup>†</sup>

MA Fangchen, LI Xin<sup>\*</sup>, REN Xiaohui

(*MIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, State Key Lab of Urban Water Resource and Environment, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China*)

**Abstract** The coupling technique of molecular imprinting with surface enhanced Raman scattering is regarded as a promising analysis method due to its properties of high sensitivity and selectivity. However, the traditional molecular imprinting technique is very difficult to thoroughly remove template molecules. So, the technique will result in strong background interference impacting the test results when it is combined with the surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. In this study, the Ag particles were first synthesized adopting the method of ascorbic acid reduction. Then, the as-prepared Ag particles were silanized using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. Finally, the dummy molecularly imprinted polymers were synthesized using abietic acid replacing malachite green as the template molecule to react with methacrylamide functional monomer. The results show that the resulting “core-shell” composite substrate has a more remarkable SERS enhancement than Ag substrate. And its detection limit for malachite green can down to  $10^{-11}$  mol/L. This method can eliminate the background interference and improve the accuracy of the analysis results, which provide a new method for the ultrasensitive detection of organic dyes.

**Keywords** Dummy molecularly imprinted polymer; Surface-enhanced Raman scattering; Malachite green; Ag particles

(Ed.: N, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.51579057, 51379052).