



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115436446 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 02

(21) 申请号 202211318441.7

C09D 11/52 (2014.01)

(22) 申请日 2022.10.26

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101832965 A, 2010.09.15

申请公布号 CN 115436446 A

CN 102320589 A, 2012.01.18

(43) 申请公布日 2022.12.06

审查员 汪李

(73) 专利权人 南京工业大学

地址 211800 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72) 发明人 刘涛 金万勤 储震宇 庞军

(74) 专利代理机构 济南龙瑞知识产权代理有限公司 37272

专利代理师 李颖

(51) Int. Cl.

G01N 27/327 (2006.01)

C09D 11/03 (2014.01)

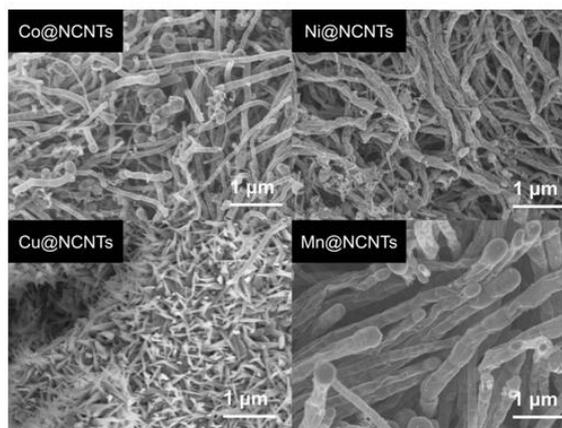
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种苯二酚同分异构体检测芯片的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明属于苯二酚污染物检测技术领域,涉及一种用于苯二酚同分异构体检测芯片的制备方法及应用。通过过渡金属盐与碳源复合前驱体的裂解反应制备封装金属颗粒的氮掺杂碳管用于提升电化学传感性能;并将高性能纳米材料与导电油墨混合,采用丝网印刷的方法制备检测芯片,表现出优异的电催化能力。该检测芯片制备过程简易可控,易于实现规模化、产品化生产,基于该芯片的生物传感器能够实现真实水样中苯二酚同分异构体的识别和快速响应,准确辨别不同苯二酚的浓度信息,填补了目前市面上单酚物质检测产品的空白,极大提升了水体苯二酚污染物的检测效率。



1. 一种能同时检测苯二酚三种同分异构体检测芯片的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 氮掺杂碳管前驱体制备

将可溶性过渡金属盐溶解于去离子水中,制得A;将碳氮有机物溶解或分散于去离子水中,制得B;将等体积A与B充分混合搅拌均匀,置于80°C下充分脱水至完全干燥,获得过渡金属盐-碳氮有机物复合前驱体粉末;

(2) 制备氮掺杂碳管

将过渡金属盐-碳氮有机物复合前驱体粉末置于煅烧炉,在惰性气体氛围下高温裂解,反应结束后收集所得粉末,分散于盐酸溶液中持续搅拌,然后加入NaOH调节pH至中性,抽滤后置于真空干燥箱中脱水干燥,得到封装过渡金属颗粒的氮掺杂碳管;

(3) 印刷芯片的制备

将封装过渡金属颗粒的氮掺杂碳管与导电油墨均匀混合得到传感浆料,加入溶剂达到印刷粘度作为工作电极油墨,碳油墨作为对电极油墨,Ag/AgCl作为参比电极油墨,均匀填充覆盖丝网印刷板网孔,在基板上印刷得到芯片,待干燥后依次放入乙醇和去离子水中浸泡和冲洗,除去表面附着的干扰物质;

(4) 苯二酚同分异构体传感电极的制备

配制漆酶溶液以及酶交联溶液,等体积混合后,均匀涂覆于步骤(3)芯片的工作电极区域,4°C下干燥得到用于苯二酚同分异构体检测的生物传感器;

苯二酚三种同分异构体为对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚。

2. 根据权利要求1所述能同时检测苯二酚三种同分异构体检测芯片的制备方法,其特征在于,步骤(1)中可溶性过渡金属盐为 CoCl_2 、 NiCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnCl_2 中的任意一种;A的浓度为0.05-0.5g/mL;碳氮有机物为三聚氰胺、双氰胺、尿素中的任意一种,B的浓度为0.15-1g/mL。

3. 根据权利要求1所述能同时检测苯二酚三种同分异构体检测芯片的制备方法,其特征在于,步骤(2)中裂解温度为600-900°C,升温速率为1-5°C/min,裂解时间为2-6h;惰性气体为氮气、氩气、氦气中的任意一种,气体流速为0.5-15mL/min;盐酸溶液浓度为0.5-5M,分散时间为2-8h;真空干燥温度为100°C,干燥时间为12小时。

4. 根据权利要求1所述能同时检测苯二酚三种同分异构体检测芯片的制备方法,其特征在于,步骤(3)中导电油墨为碳油墨、银浆、金浆料中的任意一种,封装过渡金属颗粒的氮掺杂碳管与导电油墨的质量比为1:15-1:1;所述基板材质为导电玻璃、PET、陶瓷中的任意一种;溶剂为甲醇、乙醇、水中的任何一种。

5. 根据权利要求1所述能同时检测苯二酚三种同分异构体检测芯片的制备方法,其特征在于,步骤(4)中漆酶溶液的浓度为0.1-5mg/mL;酶交联剂为戊二醛、壳聚糖、羧甲基纤维素中的任意一种,浓度为1-10mg/mL;每块工作电极涂覆量为2-20 μL ;干燥时间为5-24h。

6. 权利要求1-5任意一项方法制备得到的芯片在苯二酚三种同分异构体同时检测中的应用。

一种苯二酚同分异构体检测芯片的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于苯二酚污染物检测技术领域,涉及一种用于苯二酚同分异构体检测芯片的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 随着社会经济的快速发展,由于人类的工业活动,大量的污染物被广泛排放于水体和土壤中。其中,苯二酚是一类不可降解的剧毒酚类化合物,其存在对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚三种同分异构体,即使在较低浓度下也能够对环境和人体健康造成严重的危害。在中国废水综合排放标准中,使用总酚值来衡量水体中酚类物质的含量,并规定酚类物质在水体中的最大允许浓度为0.4 mg/L。通常,苯二酚污染物主要来源于酚类生产工段,仅进行水体总酚的检测难以精准监控苯二酚产品线的排放和泄露状况,在重大事故和紧急情况下无法及时控制和治理污染源头。因此,开发原位实时的多种苯二酚检测技术对于苯二酚同分异构体的泄露预警以及污染物扩散抑制具有十分重大的意义。

[0003] 目前,苯二酚的检测手段主要有高效液相色谱(HPLC)以及气相色谱/质谱法(GC/MS)等,然而这些检测方法检测周期长、预处理步骤复杂并且需要大型设备支持,无法满足快速原位的苯二酚检测。与上述检测技术相比,电化学生物传感技术具有响应速度快、操作便捷以及实时监测的特点,因而在环境检测、食品安全、发酵工业以及临床医疗领域受到了广泛关注。对于苯二酚的检测而言,通常采用漆酶作为生物识别元件,主要依赖于其酶活性中心的Cu离子具有优异的氧化还原能力,能够将苯二酚物质氧化为相对应的苯二醌。然而由于漆酶是一种广谱的酚类氧化酶,因此基于漆酶的酚类传感器难以实现三种苯二酚同分异构体的检测信号区分,导致所制备生物传感器的抗干扰性能不理想。此外,在真实检测体系中苯二酚通常与多种物质共存,因而其检测准确性和稳定性容易受到来自其他化合物氧化的信号干扰。为了保证传感器在复杂检测环境中能够实现苯二酚同分异构体的高灵敏和特异性识别,需要增强传感薄膜的电催化活性以满足实际应用需求。

发明内容

[0004] 本发明针对传统苯二酚污染物检测过程中存在的问题,提出一种新型的苯二酚同分异构体检测芯片的制备方法及其应用。

[0005] 为了达到上述目的,本发明是采用下述的技术方案实现的:

[0006] 一种苯二酚同分异构体检测芯片的制备方法,其具体步骤如下:

[0007] (1) 封装过渡金属颗粒的氮掺杂碳管前驱体制备:以过渡金属盐为金属源,充分溶解于去离子水中,制得溶液A;以碳氮有机物为碳源,溶解或分散于去离子水中,获得溶液或悬浮液B。将等体积的A与B混合并充分搅拌至均匀,置于80°C下充分脱水至完全干燥,获得过渡金属盐-碳氮有机物复合前驱体粉末。

[0008] (2) 前驱体粉末裂解制备封装过渡金属颗粒的氮掺杂碳管:称取一定质量步骤(1)中的金属源-碳源前驱体,铺于陶瓷方舟内置于管式气氛炉中,设置合适的升温速率以及惰

性气体流速,在高温以及合适的反应时间下发生裂解反应。反应结束后收集所得粉末,分散于一定浓度的盐酸溶液中以除去多余的碳源和过量未结合的金属单质,持续搅拌一定时间后,加入NaOH调节混合液pH至中性,通过抽滤的方式提取剩余物质,即为封装过渡金属颗粒的氮掺杂碳管,并将其置于真空干燥箱中脱水干燥。

[0009] (3) 基于封装过渡金属颗粒的氮掺杂碳管的印刷芯片的制备:将步骤(2)中的封装过渡金属颗粒的氮掺杂碳管与导电油墨按一定比例混合得到均匀分散的传感浆料,通过加入溶剂达到最佳的印刷油墨粘度;以混合导电油墨为工作电极油墨,碳油墨为对电极油墨,Ag/AgCl为参比电极油墨,在基底板上批量印刷特定的电极图案,待干燥后拆分为若干片完整的印刷芯片,依次放入乙醇和去离子水中浸泡和冲洗,除去表面附着的干扰物质。

[0010] (4) 苯二酚同分异构体传感电极的制备:配制一定浓度的漆酶溶液以及酶交联溶液;将两者等体积混合后,取适量的混合物均匀涂覆于步骤(3)中所得印刷芯片的工作电极区域,在4°C下干燥得到用于苯二酚同分异构体检测的生物传感器。

[0011] 作为优选,步骤(1)中过渡金属盐为CoCl₂、NiCl₂、Cu(NO₃)₂、MnCl₂中的任意一种;溶液A的浓度为0.05-0.5g/mL;碳源为三聚氰胺、双氰胺、尿素中的任意一种,溶液B的浓度为0.15-1g/mL。

[0012] 作为优选,步骤(2)中金属源-碳源前驱体质量为0.2-5g;裂解过程温度为600-900°C,升温速率为1-5°C/min,裂解反应时间为2-6h;惰性气体为氮气、氩气、氦气中的任意一种,气体流速为0.5-15mL/min;处理裂解反应产物的盐酸浓度为0.5-5M,反应时间为2-8h。

[0013] 作为优选,步骤(3)中导电油墨为碳油墨、银浆、金浆中的任意一种,封装过渡金属颗粒的氮掺杂碳管与导电油墨的质量比为1:15-1:1;丝网印刷基底板的材质为导电玻璃、PET、陶瓷中的任意一种;调节传感浆料粘度的溶剂为甲醇、乙醇、水中的任何一种。

[0014] 作为优选,步骤(4)中漆酶溶液的浓度为0.1-5mg/mL;酶交联剂为戊二醛、壳聚糖、羧甲基纤维素中的任意一种,浓度为1-10mg/mL;漆酶溶液和酶交联溶液混合物在单一芯片上的用量为2-20μL;低温干燥时间为5-24h。

[0015] 上述制备方法得到的传感芯片能够在苯二酚同分异构体检测中表现出优异的稳定性和信号区分能力。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点和积极效果在于:

[0017] 1. 本发明基于电化学生物传感技术,通过高性能纳米材料-封装金属颗粒的氮掺杂碳管的掺杂获得了高稳定性的生物传感芯片,表现出优异的电化学生物传感性能。

[0018] 2. 基于高性能纳米材料以及生物酶复合结构的检测芯片能够同时实现三种苯二酚同分异构体的浓度响应和检测信号区分,填补了目前市面上单酚物质检测产品的空白,极大提升了水体苯二酚污染物的检测效率。

[0019] 3. 该苯二酚同分异构体检测芯片在成分复杂的真实环境水样中仍能够对苯二酚具有优异的选择性,灵敏度高、检测极限低、抗干扰能力强、长期稳定性优异,能够实现原位实时的苯二酚同分异构体监测。

附图说明

[0020] 图1为多种包封金属颗粒的氮掺杂碳管的扫描电镜图。

[0021] 图2为传感芯片对苯二酚同分异构体的独立信号响应。

具体实施方式

[0022] 为了能够更清楚地理解本发明的上述目的、特征和优点,下面结合具体实施例对本发明做进一步说明。需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0023] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是,本发明还可以采用不同于在此描述的方式来实施,因此,本发明并不限于下面公开说明书的具体实施例的限制。

[0024] 实施例1

[0025] 本实施例提供苯二酚同分异构体检测芯片的制备过程,步骤如下。

[0026] (1)以 CoCl_2 为金属源,称取1g充分溶解于20mL去离子水中,得到0.05g/mL的澄清溶液A;以尿素为碳源,称取3g溶解于20mL去离子水中,获得0.15g/mL的澄清溶液B。将A与B混合并充分搅拌至均匀,置于80°C下充分脱水至完全干燥,获得Co-尿素复合前驱体粉末。

[0027] (2)称取0.2g步骤(1)中的Co-尿素前驱体,铺于陶瓷方舟内置于管式气氛炉中,通入氩气,控制气体流速为0.5mL/min;设置升温速率为1°C/min,升高温度至900°C并保持,进行高温裂解反应,2h反应结束后收集所得粉末,分散于5M的盐酸溶液中以除去多余的碳源和过量未结合的金属单质,持续搅拌2h后,加入NaOH调节混合液pH至中性,然后通过抽滤的方式提取剩余物质,即为封装Co金属颗粒的氮掺杂碳管,并将其置于100°C真空干燥箱中进行脱水干燥12小时,如图1所示。

[0028] (3)将步骤(2)中的封装Co金属颗粒的氮掺杂碳管与导电银浆按1:1混合得到均匀分散的传感浆料,通过加入甲醇达到合适的印刷油墨粘度(能印刷即可);以混合导电油墨为工作电极油墨,碳油墨为对电极油墨,Ag/AgCl为参比电极油墨,均匀填充覆盖丝网印刷板网孔,在导电玻璃底板上印刷特定的电极图案,待干燥后依次放入乙醇和去离子水中浸泡和冲洗,除去表面附着的干扰物质。

[0029] (4)配制0.1mg/mL的漆酶溶液a以及1mg/mL戊二醛溶液b;将两者等体积混合后,取2 μL 混合酶溶液均匀涂覆于步骤(3)中所得印刷芯片的工作电极区域,在4°C下干燥5h获得用于苯二酚同分异构体检测的生物传感器。

[0030] 采用上海辰华CHI660E电化学工作站的差分脉冲法功能进行芯片对苯二酚同分异构体的性能测试,电压变化范围为0-0.8V,增幅为0.005V,将印刷芯片的三电极触点分别与电化学工作站上相应的电极线连接。所得传感印刷芯片对苯二酚同分异构体的检测灵敏度非常高,分别为:对苯二酚-23.76 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,邻苯二酚-37.93 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,间苯二酚-31.35 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,检测极限均低至30 nM,线性范围均为100 nM-500 μM 。在完成标准曲线测试后,将基于封装Co氮掺杂碳管的印刷芯片保存在4°C的PBS缓冲溶液中30天,其响应信号为初始信号的97%,表明该苯二酚同分异构体检测芯片具有优异的稳定性。采用标准加入法考察本实施例中所制备印刷芯片在真实湖水体系中的检测可信度,对于三种苯二酚同分异构体浓度均为50 μM 的体系中,该检测芯片的回收率为98.69%-103.54%,检测相对标准偏差为3.83%(n=3)。结果表明该芯片能够在复杂的真实水体中实现苯二酚同分异构体的精准检测,表现出优异的抗干扰能力和广阔的应用前景。

[0031] 实施例2

[0032] 一种苯二酚同分异构体检测芯片的制备方法,包括如下步骤。

[0033] (1) 以 NiCl_2 为金属源,称取10g充分溶解于20mL去离子水中,得到0.5g/mL的澄清溶液A;以双氰胺为碳源,称取20g溶解于20mL去离子水中,获得1g/mL的溶液B。将A与B混合并充分搅拌至均匀,置于80°C下充分脱水至完全干燥,获得Ni-双氰胺复合前驱体粉末。

[0034] (2) 称取5g步骤(1)中的Ni-双氰胺前驱体,铺于陶瓷方舟内置于管式气氛炉中,使用的惰性气氛为氮气,气体流速为15mL/min;设置升温速率为5°C/min,在600°C发生裂解反应6h。反应结束后收集所得粉末,分散于0.5M的盐酸溶液中以除去多余的碳源和过量未结合的金属单质,持续搅拌8h后,加入NaOH调节混合液pH至中性,通过抽滤的方式提取剩余物质,即为封装Ni金属颗粒的氮掺杂碳管,并将其置于100°C真空干燥箱中进行脱水干燥12小时,如图1所示。

[0035] (3) 将步骤(2)中的封装Ni金属颗粒的氮掺杂碳管与导电碳油墨按1:15混合得到均匀分散的传感浆料,通过加入甲醇达到最佳的印刷油墨粘度;以混合导电油墨为工作电极油墨,碳油墨为对电极油墨,Ag/AgCl为参比电极油墨,均匀填充覆盖丝网印刷板网孔,在PET底板上印刷特定的电极图案,待干燥后依次放入乙醇和去离子水中浸泡和冲洗,除去表面附着的干扰物质。

[0036] (4) 配制5mg/mL的漆酶溶液a以及10mg/mL羧甲基纤维素溶液b;将两者等体积混合后,取20 μL 混合酶溶液均匀涂覆于步骤(3)中所得印刷芯片的工作电极区域,在4°C下干燥24h获得用于苯二酚同分异构体检测的生物传感器。

[0037] 采用上海辰华CHI660E电化学工作站的差分脉冲法功能进行芯片对苯二酚同分异构体的性能测试,电压变化范围为0-0.8V,增幅为0.005V,将印刷芯片的三电极触点分别与电化学工作站上相应的电极线连接。所得传感印刷芯片对苯二酚同分异构体的检测灵敏度非常高,分别为:对苯二酚-29.39 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,邻苯二酚-42.81 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,间苯二酚-40.03 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,检测极限均低至45 nM,线性范围均为100 nM-400 μM 。在完成标准曲线测试后,将基于封装Ni氮掺杂碳管的印刷芯片保存在4°C的PBS缓冲溶液中30天,其响应信号为初始信号的97%,表明该苯二酚同分异构体检测芯片具有优异的稳定性。采用标准加入法考察本实施例中所制备印刷芯片在真实湖水体系中的检测可信度,对于三种苯二酚同分异构体浓度均为50 μM 的体系中,该检测芯片的回收率为99.21%-102.69%,检测相对标准偏差为4.55%(n=3)。结果表明该芯片能够在复杂的真实水体中实现苯二酚同分异构体的精准检测,表现出优异的抗干扰能力和广阔的应用前景。

[0038] 实施例3

[0039] 一种苯二酚同分异构体检测芯片的制备方法,包括如下步骤。

[0040] (1) 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为金属源,称取5g充分溶解于20mL去离子水中,得到0.25g/mL的澄清溶液A;以三聚氰胺为碳源,称取10g溶解于20mL去离子水中,获得0.5g/mL的溶液B。将A与B混合并充分搅拌至均匀,置于80°C下充分脱水至完全干燥,获得Cu-三聚氰胺复合前驱体粉末。

[0041] (2) 称取3g步骤(1)中的Cu-三聚氰胺前驱体,铺于陶瓷方舟内置于管式气氛炉中,使用的惰性气氛为氮气,气体流速为10mL/min;设置升温速率为3°C/min,在700°C发生裂解反应4h。反应结束后收集所得粉末,分散于2M的盐酸溶液中以除去多余的碳源和过量未结合的金属单质,持续搅拌5h后,加入NaOH调节混合液pH至中性,通过抽滤的方式提取剩余物质,即为封装Cu金属颗粒的氮掺杂碳管,并将其置于100°C真空干燥箱中进行脱水干燥12小

时,如图1所示。

[0042] (3) 将步骤(2)中的封装Cu金属颗粒的氮掺杂碳管与导电金浆按1:5混合得到均匀分散的传感浆料,通过加入甲醇达到最佳的印刷油墨粘度;以混合导电油墨为工作电极油墨,碳油墨为对电极油墨,Ag/AgCl为参比电极油墨,均匀填充覆盖丝网印刷板网孔,在陶瓷底板上印刷特定的电极图案,待干燥后依次放入乙醇和去离子水中浸泡和冲洗,除去表面附着的干扰物质。

[0043] (4) 配制2mg/mL的漆酶溶液a以及5mg/mL壳聚糖溶液b;将两者等体积混合后,取10 μL 混合酶溶液均匀涂覆于步骤(3)中所得印刷芯片的工作电极区域,在4 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥16h获得用于苯二酚同分异构体检测的生物传感器。

[0044] 采用上海辰华CHI660E电化学工作站的差分脉冲法功能进行芯片对苯二酚同分异构体的性能测试,电压变化范围为0-0.8V,增幅为0.005V,将印刷芯片的三电极触点分别与电化学工作站上相应的电极线连接。所得传感印刷芯片对苯二酚同分异构体的检测灵敏度非常高,分别为:对苯二酚-39.39 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,邻苯二酚-42.81 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,间苯二酚-40.03 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,检测极限均低至45 nM,线性范围均为100 nM-400 μM 。在完成标准曲线测试后,将基于封装Ni氮掺杂碳管的印刷芯片保存在4 $^{\circ}\text{C}$ 的PBS缓冲溶液中30天,其响应信号为初始信号的97%,表明该苯二酚同分异构体检测芯片具有优异的稳定性。采用标准加入法考察本实施例中所制备印刷芯片在真实湖水体系中的检测可信度,对于三种苯二酚同分异构体浓度均为50 μM 的体系中,该检测芯片的回收率为99.21%-102.69%,检测相对标准偏差为4.55%(n=3)。结果表明该芯片能够在复杂的真实水体中实现苯二酚同分异构体的精准检测,表现出优异的抗干扰能力和广阔的应用前景。

[0045] 实施例4

[0046] 本实施例和实施例1的不同之处在于,把前驱体裂解反应时间由900 $^{\circ}\text{C}$ 改为500 $^{\circ}\text{C}$,其余条件保持不变。经试验验证,所得裂解产物中无法形成封装Co的氮掺杂碳管构型,而是无规则形貌。基于该裂解产物制备的传感印刷芯片对对苯二酚和间苯二酚无明显响应,而对邻苯二酚的检测灵敏度仅为3.42 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,充分说明了这种封装金属的氮掺杂碳管构型对于三种苯二酚同分异构体的同时检测起到关键作用。

[0047] 实施例5

[0048] 本实施例和实施例2的不同之处在于,把前驱体裂解过程的气体流速由15mL/min提升至30mL/min,其余条件保持不变。所得裂解产物中无法形成封装Co的氮掺杂碳管构型,而是无规则形貌。说明气体流速对产品性能影响较大。基于该裂解产物制备的传感印刷芯片对对苯二酚和间苯二酚无明显响应,而对邻苯二酚的检测灵敏度仅为4.07 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,再次说明了这种封装金属的氮掺杂碳管构型对于三种苯二酚同分异构体的同时检测起到关键作用。

[0049] 实施例6

[0050] 本实施例和实施例2的不同之处在于,传感浆料中封装Ni的氮掺杂碳管与导电碳油墨的比例为1:25,其余条件保持不变。基于该混合传感浆料制备的传感印刷芯片对苯二酚同分异构体的检测灵敏度分别为:对苯二酚-8.53 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,邻苯二酚-9.21 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,间苯二酚-6.74 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,检测极限为200 nM,线性范围均为500 nM-500 μM ,与实施例2中的芯片相比性能有明显下降,说明封装金属的氮掺杂碳管在导电油墨中的含量对苯二酚同分

异构体检测性能有明显的影响。

[0051] 实施例7

[0052] 本实施例和实施例2的不同之处在于,传感浆料中封装Ni的氮掺杂碳管与导电碳油墨的比例为3:1,其余条件保持不变。混合传感浆料无法调节到合适粘度,不能进行芯片印刷。

[0053] 实施例8

[0054] 本实施例和实施例3的不同之处在于,在工作电极表面滴加混合酶溶液的体积为40 μ L,其余条件保持不变。所得传感印刷芯片对苯二酚同分异构体的检测性能与实施例5中的芯片性能较为相近,表明过多的酶负载量会导致检测信号的衰减,主要是由于酶层电子传输能力差所致。

[0055] 实施例9

[0056] 本实施例和实施例3的不同之处在于,把Cu(NO₃)₂金属源替换成MnCl₂,其余条件保持不变。所得传感印刷芯片对苯二酚同分异构体的检测性能与实施例3中的芯片性能较为相近。

[0057] 从上述实施例中所得传感芯片的检测性能对比可以发现,封装金属的氮掺杂碳管构型、其在导电印刷油墨中的含量以及活性酶层的负载量均会对检测结果有重要影响。其中,封装金属的氮掺杂碳管这种新型纳米材料,相比于传统的碳纳米管以及金属纳米颗粒而言,由于包裹在内层的金属与外层碳纳米管的协同催化作用,能够提升电催化活性,有利于催化电子的产生和传输,因而在电化学传感过程中表现出明显的苯二酚同分异构体响应。在此基础上,通过模拟计算也能够发现,封装金属的氮掺杂碳管材料对苯二酚同分异构体的吸附速率和吸附能有明显的差异,由大到小分别是对苯二酚>邻苯二酚>间苯二酚,因而能够区分三种苯二酚同分异构体的响应信号,并且检测电位由低到高分别为对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚,如图2所示。同时,对比封装金属的氮掺杂碳管与三种苯二酚同分异构体通过吸附性能的中间态物质,可以发现其与对苯二酚的中间体能量最小,而与间苯二酚形成的中间体能量最大,也能够用来说明该材料对三种苯二酚同分异构体识别的难以程度,这也与检测电位和信号峰位置顺序有重要关联。

[0058] 除此之外,传感芯片中导电油墨和氮掺杂碳管的比例也是影响检测性能的重要因素。商品化导电油墨在芯片中不仅起导电作用,还为纳米材料在芯片上的稳定存在提供粘结和附着力,其为微米级颗粒形成的复合物,相比于纳米级的封装金属的氮掺杂碳管而言,其电导率和电催化活性处于明显劣势,因而提升封装金属的氮掺杂碳管的比例是提升检测性能的重要方法。在实施例6中由于混合油墨中导电碳浆的含量过多,导致其对苯二酚同分异构体的检测性能与正常比例掺杂的实施例2芯片相比有明显下降。然而,当封装金属的氮掺杂碳管与导电油墨的比例大于1时,大大减弱了导电碳浆的粘结作用,导致所得芯片及其不均匀,甚至无法成型。

[0059] 此外,活性酶层的负载量也是影响检测性能的重要因素。虽然过多的酶负载量仍能够维持芯片对三种苯二酚同分异构体的信号分辨能力,但是表层酶分子与待测物接触产生的催化信号不易传递到传感浆料表面,因而无法发挥传感浆料的信号传递和放大效应。因而适量的酶负载量才能够保证产生优异的苯二酚信号响应。

[0060] 综上所述,本发明中所制备的基于封装金属的氮掺杂碳管的检测芯片具有优异的

电催化活性和电子传递效率,能够区分三种苯二酚同分异构体的响应信号。在最佳的制备条件下,该传感芯片对三种苯二酚同分异构体的检测性能可达:对苯二酚- $39.39 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,邻苯二酚- $42.81 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,间苯二酚- $40.03 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$,检测极限均低至45 nM,线性范围均为100 nM-400 μM ,能够实现极低浓度苯二酚同分异构体的精准检测。在此基础上,所制备的传感芯片能够在4°C的PBS缓冲溶液中保存30天,其响应信号仍能够达到初始信号的97%,同时在真实水样检测中也表现出优异的可靠性和抗污染能力。此外,该芯片在长达1000小时的连续监测中能够保证检测信号的稳定性和对苯二酚同分异构体的灵敏响应,且在大角度弯折情况下仍能够维持信号响应强度,表现出优异的长期稳定性。

[0061] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例应用于其它领域,但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

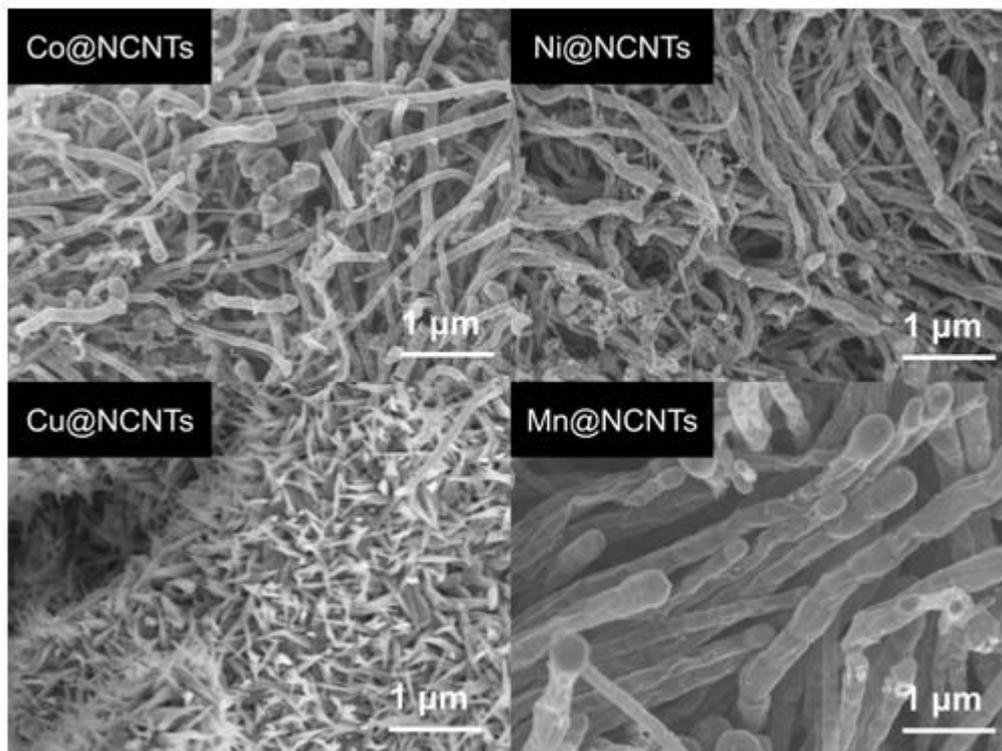


图1

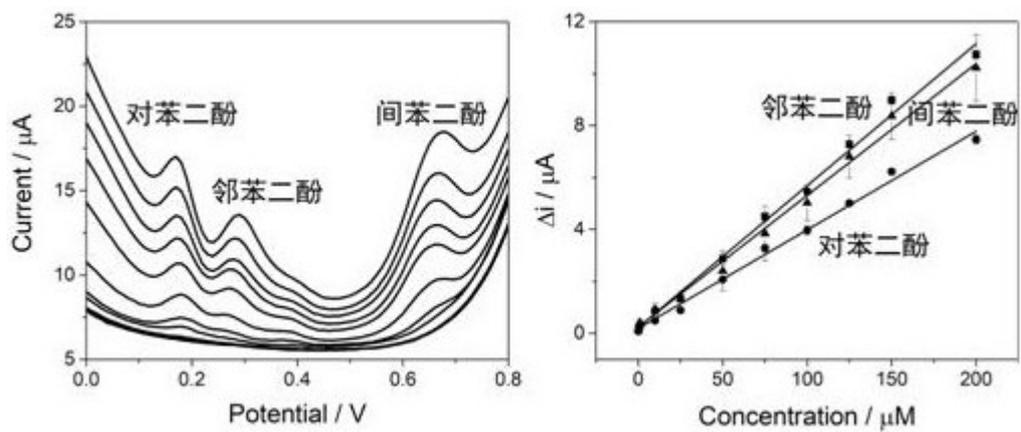


图2