



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102175658 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201110009169. X

D06M 101/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 14

审查员 汤晨光

(73) 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 陈曦 王旭东 何春燕

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

G01N 21/64 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

C08F 2/44 (2006. 01)

D06M 15/233 (2006. 01)

D06M 13/352 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种可逆比色氧传感布标签的制备方法

(57) 摘要

一种可逆比色氧传感布标签的制备方法。涉及比色传感器,提供一种成本低、亮度高、灵敏度高、构造简单,可实现氧浓度可视化快速测定的比色氧传感布标签及其制备方法。包括两种荧光染料、聚苯乙烯微球和布,两种荧光染料包裹在聚苯乙烯微球内,其中一种荧光染料对氧敏感,聚苯乙烯微球固定在布上。制备方法包括:制备含有两种荧光染料的聚苯乙烯微球,并将其固定在布上,即得可逆比色氧传感布标签。本发明制备的比色氧传感布标签,在使用时只需要用一个手持式紫外发光二极管进行照射,比色氧传感布标签会发出非常明亮的色光。蓝色荧光染料和对氧敏感红色荧光染料都可以被紫外光激发,可实现可视化直接检测,不需要任何滤光片等光学设备。

1. 一种可逆比色氧传感布标签的制备方法,其特征在于,所述可逆比色氧传感布标签包括两种荧光染料、聚苯乙烯微球和布,所述两种荧光染料包裹在聚苯乙烯微球内,其中一种荧光染料对氧敏感,所述聚苯乙烯微球固定在布上;所述两种荧光染料为蓝色荧光染料和红色荧光染料;所述蓝色荧光染料为发射波长在400~500nm之间的疏水性荧光染料,所述红色荧光染料为发射波长为630~700nm的氧敏感探针;

所述制备方法包括:制备含有两种荧光染料的聚苯乙烯微球,并将其固定在布上,即得可逆比色氧传感布标签;所述制备含有两种荧光染料的聚苯乙烯微球采用分数聚合法,其具体步骤如下:

1) 将八乙基卟啉铂、2,2-(4,4-二苯乙烯基)双苯并噁唑、2,2-偶氮二异丁腈、甲基丙烯酸和苯乙烯按质量比为(0.9~1.56):(1.2~4):(8~15):(8~12):1000混合,得溶液A;

2) 将聚乙烯基吡咯烷酮K-30和乙醇按质量比为(9~20):1000混合,得到溶液B;

3) 将溶液A与溶液B按体积比(20~50):100混合,混合液除氧后进行避光反应,反应结束后冷却,分离,除去副产物,即得含有两种荧光染料的聚苯乙烯微球。

2. 如权利要求1所述的一种可逆比色氧传感布标签的制备方法,其特征在于所述聚苯乙烯微球的粒径为1~3 μm 。

3. 如权利要求1所述的一种可逆比色氧传感布标签的制备方法,其特征在于所述布为不具有荧光增白剂的棉布。

4. 如权利要求1所述的一种可逆比色氧传感布标签的制备方法,其特征在于在步骤3)中,所述避光反应的温度为70~90 $^{\circ}\text{C}$,避光反应的时间为20~28h。

一种可逆比色氧传感布标签的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及比色传感器,特别涉及一种可逆比色氧传感布标签及其制备方法。

背景技术

[0002] 氧气是一种维持地球生命的重要气体,氧浓度的检测已经被广泛研究。以往大多数的氧传感器是基于电化学、压力、光化学等实现定量氧含量测量,在医药、化学工业、食品包装、环境科学、生命科学等领域有着广泛的应用。但现有的这些氧传感器大多需要科学仪器辅助,繁琐复杂的光学和分析系统也限制了它们在日常生活中的广泛应用。基于双色系统的可视化氧感应器具简单和可视化的检测方式,近年来引起了人们的关注。陈曦等人 (Wang, X. D., Chen, X., Xie, Z. X., Wang, X. R., Reversible optical sensor strip for oxygen[J]. *Angewandte Chemie-International Edition* 2008, 47 :7450-7453) 报道了使用比色法进行氧含量的检测,实现了不需要任何科学仪器的快速氧含量检测,可以满足日常生活中氧含量测定的需要。然而,他们制备的比色氧传感器存在一些缺陷:需要特殊的激发光源和相应的滤光片,传感器所呈现出的颜色较浅,双色系统中分布不均的染料会造成的明显色差。因此,有必要开发一种实用、安全和高亮度的比色氧传感器,实现无需任何光学设备辅助的可视化比色氧传感检测。

发明内容

[0003] 本发明的第一目的在于提供一种成本低、亮度高、灵敏度好、构造简单,可实现氧浓度可视化快速测定的比色氧传感布标签。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种可逆比色氧传感布标签的制备方法。

[0005] 所述可逆比色氧传感布标签包括两种荧光染料、聚苯乙烯微球和布,两种荧光染料包裹在聚苯乙烯微球内,其中一种荧光染料对氧敏感,聚苯乙烯微球固定在布上。

[0006] 所述两种荧光染料可为蓝色荧光染料和红色荧光染料。所述蓝色荧光染料可为发射波长在 400 ~ 500nm 之间的疏水性荧光染料,如 2,2-(4,4-二苯乙烯基)双苯并噁唑等;所述红色荧光染料可为发射波长为 630 ~ 700nm 的氧敏感探针,如八乙基卟啉铂或八乙基卟啉钯等。

[0007] 所述聚苯乙烯微球的粒径可为 1 ~ 3 μm 。所述布最好为不具有荧光增白剂的棉布。

[0008] 所述一种可逆比色氧传感布标签的制备方法为:制备含有两种荧光染料的聚苯乙烯微球,并将其固定在布上,即得可逆比色氧传感布标签。

[0009] 所述制备含有两种荧光染料的聚苯乙烯微球可采用分数聚合法,具体步骤如下:

[0010] 1) 将八乙基卟啉铂、2,2-(4,4-二苯乙烯基)双苯并噁唑、2,2-偶氮二异丁腈、甲基丙烯酸和苯乙烯按质量比为 (0.9 ~ 1.56) : (1.2 ~ 4) : (8 ~ 15) : (8 ~ 12) : 1000 混合,得溶液 A;

[0011] 2) 将聚乙烯基吡咯烷酮 K-30 和乙醇按质量比为 (9 ~ 20) : 1000 混合,得溶液

B;

[0012] 3) 将溶液 A 与溶液 B 按体积比 (20 ~ 50) : 100 混合, 混合液除氧后进行避光反应, 反应结束后冷却, 分离, 除去副产物, 即得含有两种荧光染料的聚苯乙烯微球。

[0013] 在步骤 3) 中, 所述避光反应的温度可为 70 ~ 90℃, 避光反应的时间可为 20 ~ 28h。

[0014] 所述固定可采用如下方法: 将聚亚安酯水凝胶与含有聚苯乙烯微球的乙醇溶液混合, 将混合溶液涂布到棉线上, 棉线刺绣到布上。

[0015] 本发明制备的比色氧传感布标签, 在使用时只需要用一个手持式紫外发光二极管进行照射, 比色氧传感布标签会发出非常明亮的色光。当暴露到不同氧浓度环境中, 比色氧传感布标签会呈现出不同的颜色, 其分辨率可达 1%。本发明中的比色氧传感布标签具有以下优点: 首先, 其形状可以任意改变; 同时, 荧光染料通过聚苯乙烯微球包裹, 避免了因荧光物质浓度过高引起的自猝灭。聚苯乙烯微球尺寸均匀, 使比色氧传感的布标签呈现出的颜色分布均匀, 提高了检测的准确性。蓝色荧光染料和对氧敏感红色荧光染料都可以被紫外光激发, 可实现可视化直接检测, 不需要任何滤光片等光学设备。

具体实施方式

[0016] 以下通过实施例对本发明作进一步的说明。

[0017] 实施例 1

[0018] 称取 5.7mg 八乙基卟啉铂、7.64mg 2-(4,4-二苯乙烯基) 双苯并噻唑和 50.9mg 2,2-偶氮二异丁腈, 将称好的八乙基卟啉铂、2-(4,4-二苯乙烯基) 双苯并噻唑和 2,2-偶氮二异丁腈放入 10mL 的玻璃瓶中。加入 7mL 苯乙烯与 52 μ L 甲基丙烯酸中溶解, 混匀得溶液 A。

[0019] 称取 0.177g 聚乙烯基吡咯烷酮 K-30 放入 50mL 玻璃瓶中, 加入 25mL 乙醇溶解, 混匀得溶液 B。

[0020] 将溶液 A 加入到溶液 B 中混合。并在 50mL 玻璃瓶中加入磁转子搅拌后, 放置在磁力搅拌器上, 装上温度计, 混合液用氮气除氧 30min 之后, 在 70℃ 油浴避光反应 20h。冷却至室温后, 将产物转移到 50mL 离心管, 在 3000rpm 离心 5min, 再用乙醇离心洗涤 3 次。最后将氧敏感的聚苯乙烯微球分散在 30mL 乙醇中。

[0021] 质量分数为 5% 的聚亚安酯水凝胶由聚亚安酯溶解在乙醇与水 (乙醇与水的体积比为 9 : 1) 混合液中而制得, 移取分散有聚苯乙烯微球的乙醇溶液和质量分数为 5% 聚亚安酯水凝胶各 0.5mL, 并混匀后得到混合溶胶液 C, 将混合溶胶液 C 涂在没有荧光增白剂的棉线上, 然后刺绣在没有荧光增白剂的棉布上, 于室温下干燥, 即得可逆比色氧传感布标签。

[0022] 实施例 2

[0023] 称取 8mg 八乙基卟啉铂、14mg 2-(4,4-二苯乙烯基) 双苯并噻唑和 65mg 2,2-偶氮二异丁腈, 将称好的八乙基卟啉铂、2-(4,4-二苯乙烯基) 双苯并噻唑和 2,2-偶氮二异丁腈放入 10mL 的玻璃瓶中。加入 7mL 苯乙烯与 60 μ L 甲基丙烯酸中溶解, 混匀得到溶液 A。

[0024] 称取 0.25g 聚乙烯基吡咯烷酮 K-30 放入 50mL 玻璃瓶中, 加入 25mL 乙醇溶解, 混

匀得到溶液 B。

[0025] 将溶液 A 加入到溶液 B 中混合。并在 50mL 玻璃瓶中加入磁转子搅拌,放置在磁力搅拌器上,装上温度计,混合液用氮气除氧 30min 之后,在 80℃ 油浴避光反应 24h。冷却至室温后,将产物转移到 50mL 离心管,在 3000rpm 离心 5min,再用乙醇离心洗涤 3 次。最后将氧敏感的聚苯乙烯微球分散在 30mL 乙醇中。

[0026] 质量分数为 5% 的聚亚安酯水凝胶由聚亚安酯溶解在乙醇与水(乙醇与水的体积比为 9 : 1) 混合液中而制得,移取分散有聚苯乙烯微球的乙醇溶液和质量分数为 5% 聚亚安酯水凝胶各 0.5mL,并混匀后得到混合溶胶液 C,将混合溶胶液 C 涂在没有荧光增白剂的棉线上,然后刺绣在没有荧光增白剂的棉布上,于室温下干燥,得到可逆比色氧传感布标签。

[0027] 实施例 3

[0028] 称取 10mg 八乙基卟啉铂、25mg 2-(4,4-二苯乙烯基)双苯并噻唑和 95mg 2,2-偶氮二异丁腈,将称好的八乙基卟啉铂、2,2-(4,4-二苯乙烯基)双苯并噻唑和 2,2-偶氮二异丁腈放入 10mL 的玻璃瓶中。加入 7mL 苯乙烯与 76 μ L 甲基丙烯酸中溶解,混匀得到溶液 A。

[0029] 称取 0.395g 聚乙烯基吡咯烷酮 K-30 放入 50mL 玻璃瓶中,加入 25mL 乙醇溶解,混匀得到溶液 B。

[0030] 将溶液 A 加入到溶液 B 中混合。并在 50mL 玻璃瓶中加入磁转子搅拌,放置在磁力搅拌器上,装上温度计,混合液用氮气除氧 30min 之后,在 90℃ 油浴避光反应 28h。冷却至室温后,将产物转移到 50mL 离心管,在 3000rpm 离心 5min,再用乙醇离心洗涤 3 次。最后将氧敏感的聚苯乙烯微球分散在 30mL 乙醇中。

[0031] 质量分数为 5% 的聚亚安酯水凝胶由聚亚安酯溶解在乙醇与水(乙醇与水的体积比为 9 : 1) 混合液中而制得,移取分散有聚苯乙烯微球的乙醇溶液和质量分数为 5% 聚亚安酯水凝胶各 0.5mL,并混匀后得到混合溶胶液 C,将混合溶胶液 C 涂在没有荧光增白剂的棉线上,然后刺绣在没有荧光增白剂的棉布上,于室温下干燥,得到可逆比色氧传感布标签。

[0032] 本申请将蓝色荧光染料(2,2-(4,4-二苯乙烯基)双苯并噻唑)和对氧敏感红色荧光染料(八乙基卟啉铂)固定在聚苯乙烯微球内,将聚苯乙烯微球高浓度地固定在棉线上,接着把棉线刺绣在棉布上。用一个手持式紫外发光二极管照射棉布,在不同浓度的氧氛围下,比色氧传感布标签呈现出不同的颜色,其分辨率可达 1%。本发明中的比色氧传感布标签形状可以任意改变,颜色分布均匀,不需要滤光片等复杂光学设备的特点,极大地方便了此类传感器在日常生活中的应用。