



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101251488 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200810070821. 7

(22) 申请日 2008. 03. 27

(73) 专利权人 福州大学

地址 350002 福建省福州市工业路 523 号

专利权人 厦门大学

(72) 发明人 陈曦 叶廷秀 赵赞 王旭东

陈国南

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限

公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

G01N 21/75 (2006. 01)

审查员 黄艳

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 5 页

(54) 发明名称

基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜

(57) 摘要

本发明提供一种基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜,其制备方法为:将 0.1mol/L 的 HCl,曲拉通 X-100,二次蒸馏水, n- 丙基三甲氧基硅烷,乙醇和 3,3,3- 三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比 1 : 1 : 8 : 8 ~ 18 : 17 : 15 ~ 19 搅拌混匀。将混合液置于小瓶中,加盖密封盖,于室温下搅拌 1 小时;取反应后溶胶-凝胶液与溶解有中位-(五氟苯基)卟啉铂配合物的四氢呋喃溶液按体积比 4 : 1 混合,室温下搅拌 5 ~ 15 分钟,在所需基质表面均匀涂膜,室温干燥成膜。该传感膜能有效包埋卟啉铂配合物,并具有良好的通透性,可实现环境中氧含量的传感测定。

1. 一种基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜,其特征在于:所述传感膜的制备方法为:将 0.1mol/L 的 HCl,曲拉通 X-100,二次蒸馏水, n- 丙基三甲氧基硅烷,乙醇和 3,3,3- 三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比 1 : 1 : 8 : 8 ~ 18 : 17 : 15 ~ 19 搅拌混匀,将混合液置于瓶中,加带密封的盖子,于室温下搅拌 1 小时;取上述搅拌反应 1 小时后的溶胶-凝胶液与溶解有 1 ~ 4mg/ml 的中位-(五氟苯基)铂卟啉配合物的四氢呋喃溶液按 4 : 1 体积比混合,室温下搅拌 5 ~ 15 分钟,在所需基质表面均匀涂膜,室温干燥成型制备成传感膜。

2. 根据权利要求 1 所述的基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜,其特征在于:所述的 3,3,3- 三氟丙基三甲氧基硅烷、n- 丙基三甲氧基硅烷作为有机改性剂。

3. 根据权利要求 1 所述的基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜,其特征在于:所述的中位-(五氟苯基)铂卟啉配合物作为传感物质。

4. 根据权利要求 1 所述的基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜的使用方法,其特征在于:所述传感膜的使用为:通过荧光强度的变化检测水溶液中溶解氧浓度以及气相中氧气的体积百分含量。

5. 根据权利要求 4 所述的基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜的使用方法,其特征在于:所述传感膜的使用步骤为:将传感膜放置在石英比色皿中,密封,通入不同氧气体积百分含量的气体,测试传感膜荧光强度的变化,并做标准曲线;将传感膜放置在石英比色皿中,密封,注入样品并测定,根据标准曲线计算样品中的氧气的体积百分含量。

6. 根据权利要求 4 所述的基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜的使用方法,其特征在于:所述传感膜的使用步骤为:将传感膜放置在石英比色皿中,密封,注入不同溶解氧浓度的蒸馏水,测试传感膜荧光强度的变化,并做标准曲线;将传感膜放置在石英比色皿中,密封,注入样品并测定,根据标准曲线计算样品中的溶解氧浓度。

基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜

技术领域

[0001] 本发明属于化学领域,更具体涉及一种基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜。

背景技术

[0002] 近年来,随着光纤技术的兴起和发展,光纤氧传感器的研究异常活跃,特别是基于一些有机染料、多环芳烃及过渡金属配合物的荧光猝灭原理研制的氧传感器备受人们的关注。这种氧传感器具有不耗氧、无须参比电极、无电磁场的干扰等许多独特的优点。光纤氧传感器克服了 Winkler 滴定分析法和 Clark 电化学探头法的不足,已成为用于在线监测水中溶解氧浓度的分析仪器研究与开发的热点。为了制备高灵敏的氧传感器,必须选择量子产率高、氧能有效猝灭其荧光的荧光探针。卟啉铂配合物以其特有的性能备受关注。这些配合物大多具有光化学性能稳定、摩尔吸光系数大、荧光寿命长、Stokes 位移大、吸收谱带位于可见光区、可使用发光二极管作为激发光源等优点,目前较多应用于氧光纤传感器的荧光指示剂主要是中位-(五氟苯基)卟啉铂配合物(Chen-Shane Chu, Yu-Lung Lo, Sens. Actuators B Chem. 123(2007), 568-577; Tai-Sheng Yeh, Chen-Shane Chu etc., Sens. Actuators B Chem. 119(2006) 701-707; Chen-Shane Chu, Yu-Lung Lo, Sens. Actuators B Chem. Available Online; Bharathibai JBasu, Sens. Actuators B Chem. Available Online; Yutaka Amao, Tokuji Miyashita, Ichiro Okuru, Journal of Fluorine Chemistry 107(2001) 101-106; Bao-Hang Han, Ian Manners etc. Chem. Mater. 17(2005) 3160-3171)。

[0003] 荧光探针的固定化技术是构建光纤氧传感器的关键,它直接影响着传感器对氧响应的各项性能。有机改性溶胶-凝胶技术(Organically Modified Silicate, ORMOSIL),通过减少可聚合的功能基团,降低了基质的刚性和极性,一定程度上提高了氧传感膜的柔韧性和对氧响应的灵敏度,缩短了响应时间。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜,采用有机改性溶胶-凝胶固定中位-(五氟苯基)卟啉铂配合物的方法,3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷(TFP-TriMOS)、正丙基三甲氧基硅烷(n-propyl-TriMOS)作为有机改性剂的固定化技术,通过优化实验条件,制备了响应灵敏、稳定、线性范围宽的氧传感膜,该传感膜能有效包埋卟啉铂配合物,并具有较好的通透性,可实现环境中氧含量的传感测定。

[0005] 本发明的基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜,其特征在于:所述传感膜的制备方法为:将 0.1mol/L 的 HCl, 曲拉通 X-100, 二次蒸馏水, n-丙基三甲氧基硅烷, 乙醇和 3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比 1:1:8:8~18:17:15~19 搅拌混匀。将混合液置于瓶中,加带密封的盖子,于室温下搅拌 1 小时;取上述搅拌反应 1 小时后的溶胶-凝胶液与溶解有 1~4mg/ml 的中位-(五氟苯基)铂卟啉配合物的四氢呋喃溶液按 4:1 体积比混合,室温下搅拌 5~15 分钟,在所需基质表面均匀涂膜,室温干

干燥成型制备成传感膜。

[0006] 所述的基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜的使用方法,其特征在于:所述传感膜的使用为:通过荧光强度的变化检测水溶液中溶解氧浓度以及气态溶解氧的体积百分含量。

[0007] 所述传感膜的使用步骤为:将传感膜放置在石英比色皿中,密封,通入不同氧气体积百分含量的气体,测试传感膜荧光强度的变化,并做标准曲线;将传感膜放置在石英比色皿中,密封,注入不同溶解氧浓度的蒸馏水,测试传感膜荧光强度的变化,并做标准曲线;将传感膜放置在石英比色皿中,密封,注入样品并测定,根据标准曲线计算样品中的溶解氧浓度。

[0008] 本发明的显著优点是:与现有的其他荧光检测的氧传感膜相比,采用的基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜具有以下优点:(1)通过有机改性溶胶-凝胶过程,以3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷与n-丙基三甲氧基硅烷作为有机改性剂的固定荧光物质的方法,获得了响应灵敏、稳定、线性范围宽的氧传感膜;(2)制备的氧传感膜具有良好的通透性和稳定性,响应时间短,氮-氧饱和猝灭比高;(3)制备的氧传感膜可检测水中的溶解氧及大气中的氧气含量,其检测线性范围宽,能有效包埋卟啉铂配合物,并具有较好的通透性,可实现环境中氧含量的传感测定。

附图说明

[0009] 图1是气相中100%氮气切换到100%氧气的荧光强度变化曲线图。

[0010] 图2是气相中传感膜的荧光强度与氧气含量关系图。

[0011] 图3是在气相中的不同氧气含量(体积)0~50%时的荧光光谱图。

[0012] 图4是图3的在气相中的不同氧气含量(体积)0~50%时的0-400荧光强度的荧光光谱图。

[0013] 图5是在液相中100%氮气切换到100%氧气的荧光强度变化曲线图。

[0014] 图6是液相中传感膜的荧光强度与溶解氧含量的关系图。

[0015] 图7是液相中的不同溶解氧含量(ppm)时的荧光光谱图。

[0016] 图8是图7的液相中的不同溶解氧含量(ppm)时的在0-300荧光强度的荧光光谱图。

具体实施方式

[0017] 将0.1mol/L的HCl,曲拉通X-100,二次蒸馏水,n-丙基三甲氧基硅烷,乙醇和3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比1:1:8:8~18:17:15~19搅拌混匀。将混合液置于瓶中,加带密封的盖子,于室温下搅拌1小时;取上述搅拌反应1小时后的溶胶-凝胶液与溶解有1~4mg/ml的中位-(五氟苯基)铂卟啉配合物的四氢呋喃溶液按4:1体积比混合,室温下搅拌5~15分钟,在所需基质表面均匀涂膜,室温干燥成型制备成传感膜。

[0018] 其中,3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、n-丙基三甲氧基硅烷作为有机改性剂,中位-(五氟苯基)铂卟啉配合物作为传感物质。

[0019] 传感膜的使用为:通过荧光强度的变化检测水溶液中溶解氧浓度以及气态溶解氧

的体积百分含量,使用步骤为:将传感膜放置在石英比色皿中,密封,通入不同氧气体积百分含量的气体,测试传感膜荧光强度的变化,并做标准曲线;将传感膜放置在石英比色皿中,密封,注入不同溶解氧浓度的蒸馏水,测试传感膜荧光强度的变化,并做标准曲线;将传感膜放置在石英比色皿中,密封,注入样品并测定,根据标准曲线计算样品中的溶解氧浓度。

[0020] 以下实施实例将对本发明作进一步的说明,但本发明不仅限于实施例:

[0021] 实施例 1

[0022] 将 0.1mol/L 的 HCl, 曲拉通 X-100, 二次蒸馏水, n- 丙基三甲氧基硅烷, 乙醇和 3, 3, 3- 三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比 1 : 1 : 8 : 8 : 17 : 18 搅拌混匀。将混合液置于小瓶中, 加盖密封盖, 于室温下搅拌 1 小时; 取反应后的溶胶-凝胶液与溶解有 1mg/ml 中位-(五氟苯基)卟啉铂配合物的四氢呋喃溶液按体积比 4 : 1 混合, 室温下搅拌 5 分钟, 在所需基质表面均匀涂膜, 室温干燥成型。

[0023] 实施例 2

[0024] 将 0.1mol/L 的 HCl, 曲拉通 X-100, 二次蒸馏水, n- 丙基三甲氧基硅烷, 乙醇和 3, 3, 3- 三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比 1 : 1 : 8 : 8 : 17 : 15 搅拌混匀。将混合液置于小瓶中, 加盖密封盖, 于室温下搅拌 1 小时; 取反应后的溶胶-凝胶液与溶解有 4mg/ml 的中位-(五氟苯基)卟啉铂配合物的四氢呋喃溶液按体积比 4 : 1 混合, 室温下搅拌 15 分钟, 在所需基质表面均匀涂膜, 室温干燥成型。

[0025] 实施例 3

[0026] 将 0.1mol/L 的 HCl, 曲拉通 X-100, 二次蒸馏水, n- 丙基三甲氧基硅烷, 乙醇和 3, 3, 3- 三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比 1 : 1 : 8 : 15 : 17 : 19 搅拌混匀。将混合液置于小瓶中, 加盖密封盖, 于室温下搅拌 1 小时; 取反应后的溶胶-凝胶液与溶解有 2mg/ml 的中位-(五氟苯基)卟啉铂配合物的四氢呋喃溶液按体积比 4 : 1 混合, 室温下搅拌 10 分钟, 在所需基质表面均匀涂膜, 室温干燥成型。

[0027] 实施例 4

[0028] 将 0.1mol/L 的 HCl, 曲拉通 X-100, 二次蒸馏水, n- 丙基三甲氧基硅烷, 乙醇和 3, 3, 3- 三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比 1 : 1 : 8 : 18 : 17 : 19 搅拌混匀。将混合液置于小瓶中, 加盖密封盖, 于室温下搅拌 1 小时; 取反应后的溶胶-凝胶液与溶解有 4mg/ml 的中位-(五氟苯基)卟啉铂配合物的四氢呋喃溶液按体积比 4 : 1 混合, 室温下搅拌 10 分钟, 在所需基质表面均匀涂膜, 室温干燥成型。

[0029] 实施例 5

[0030] 将 0.1mol/L 的 HCl, 曲拉通 X-100, 二次蒸馏水, n- 丙基三甲氧基硅烷, 乙醇和 3, 3, 3- 三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比 1 : 1 : 8 : 10 : 17 : 16 搅拌混匀。将混合液置于小瓶中, 加盖密封盖, 于室温下搅拌 1 小时; 取反应后的溶胶-凝胶液与溶解有 4mg/ml 的中位-(五氟苯基)卟啉铂配合物的四氢呋喃溶液按体积比 4 : 1 混合, 室温下搅拌 10 分钟, 在所需基质表面均匀涂膜, 室温干燥成型。

[0031] 实施例 6

[0032] 将 0.1mol/L 的 HCl, 曲拉通 X-100, 二次蒸馏水, n- 丙基三甲氧基硅烷, 乙醇和 3, 3, 3- 三氟丙基三甲氧基硅烷按体积比 1 : 1 : 8 : 14 : 17 : 15 搅拌混匀。将混合液置

于小瓶中,加盖密封盖,于室温下搅拌 1 小时;取反应后的溶胶-凝胶液与溶解有 3mg/ml 的中位-(五氟苯基)卟啉铂配合物的四氢呋喃溶液按体积比 4 : 1 混合,室温下搅拌 10 分钟,在所需基质表面均匀涂膜,室温干燥成型。

[0033] 使用实施例

[0034] 将基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜放置在石英比色皿中,密封,通入不同氧气体积百分含量(0 ~ 50%)的气体,测试传感膜荧光强度的变化,并做标准曲线,结果如图 2,图 3、图 4 所示。

[0035] 将基于卟啉铂配合物荧光猝灭原理实现氧传感检测的传感膜放置在石英比色皿中,密封,注入不同溶解氧浓度(0 ~ 17ppm)的蒸馏水,测试传感膜荧光强度的变化,并做标准曲线,结果如图 6,图 7、图 8 所示。

[0036] 将传感膜放置在石英比色皿中,密封,注入样品并测定,根据标准曲线计算样品中的溶解氧浓度。

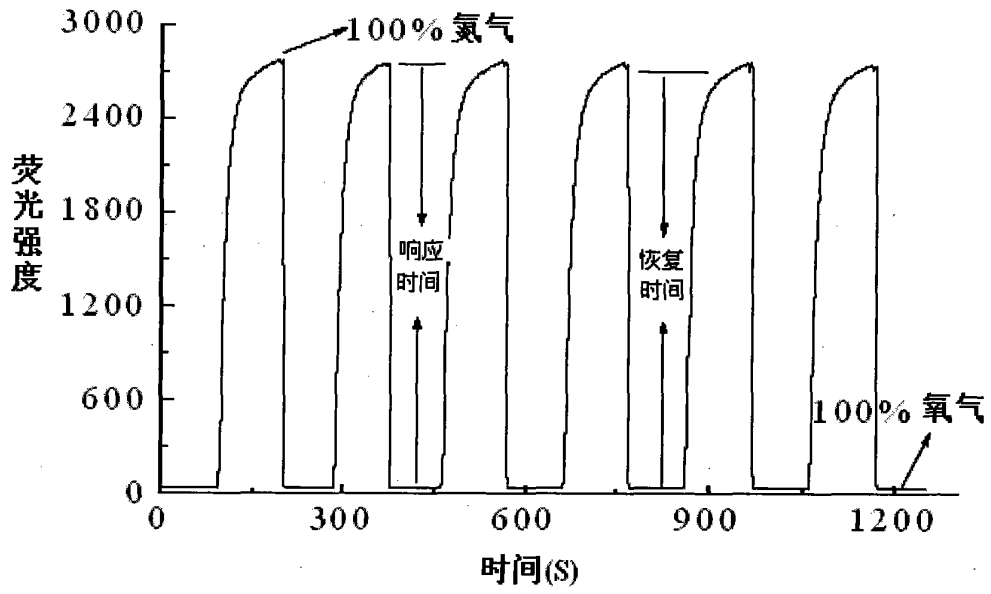


图 1

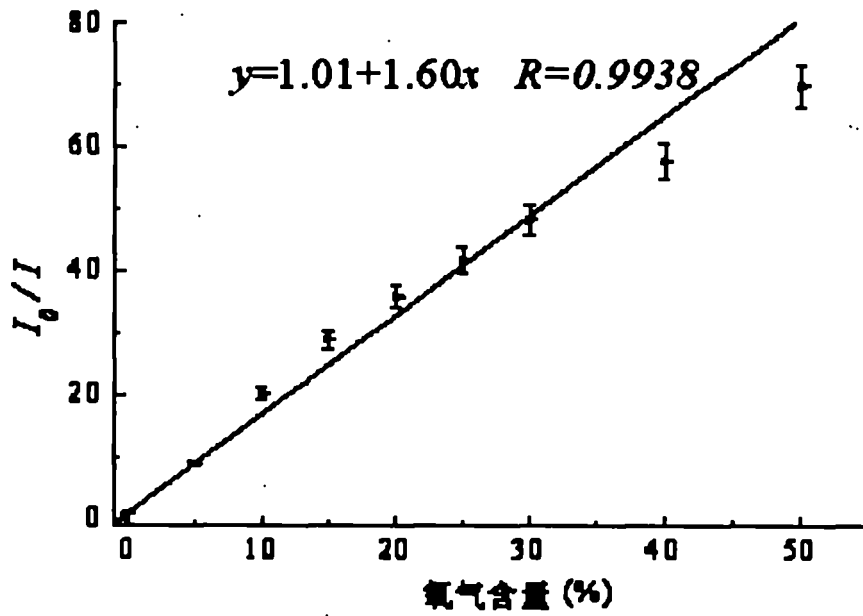


图 2

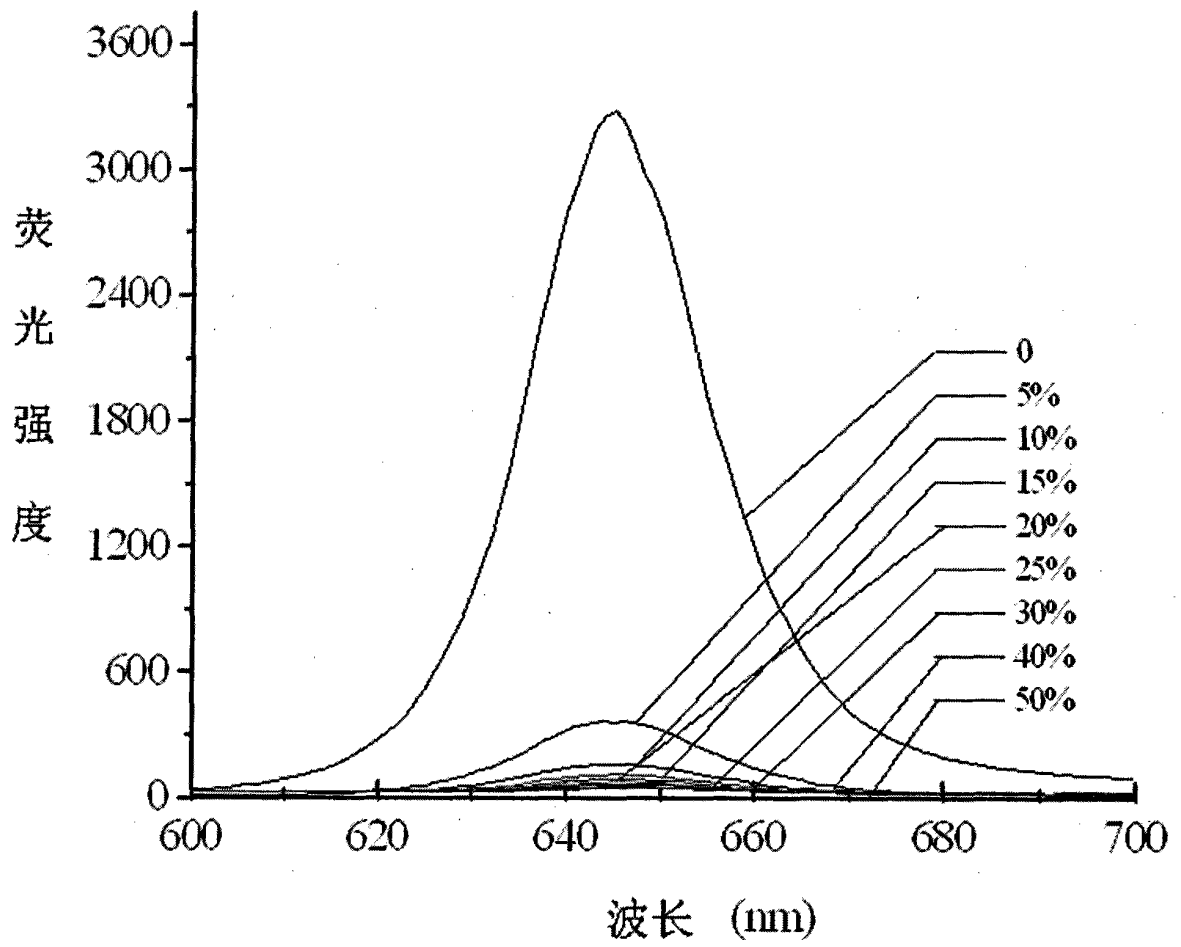


图 3

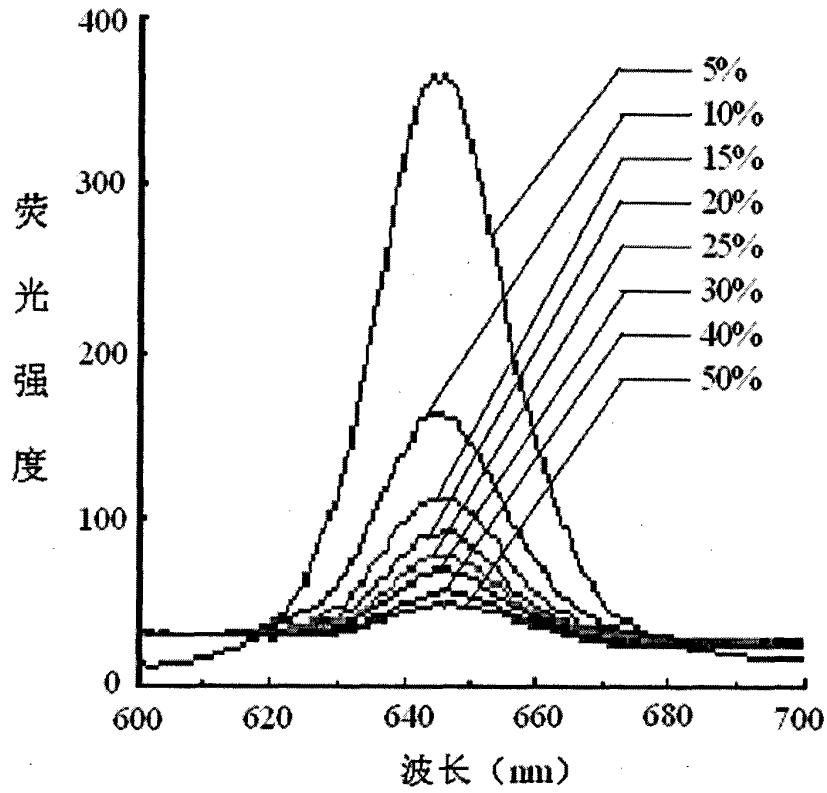


图 4

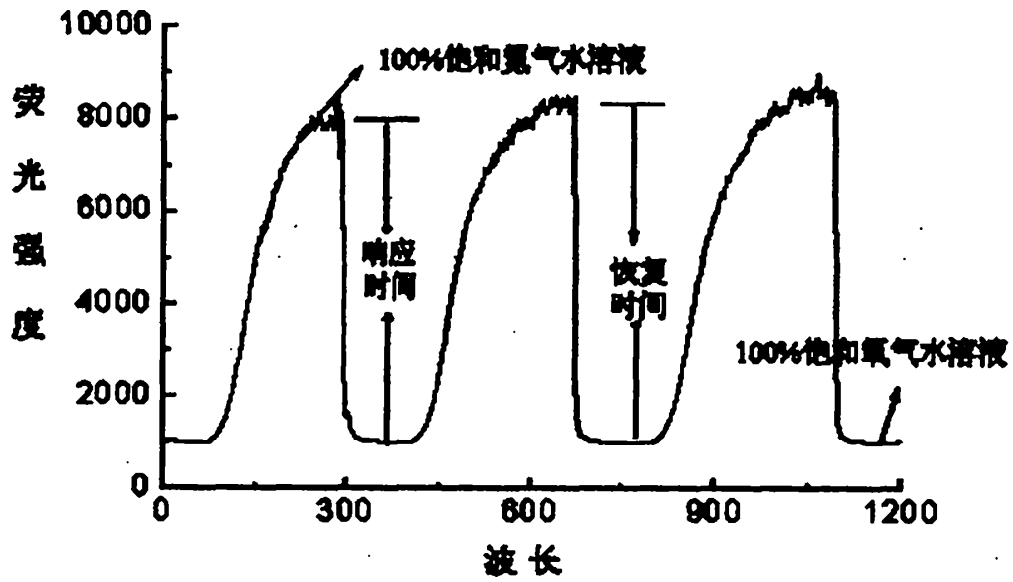


图 5

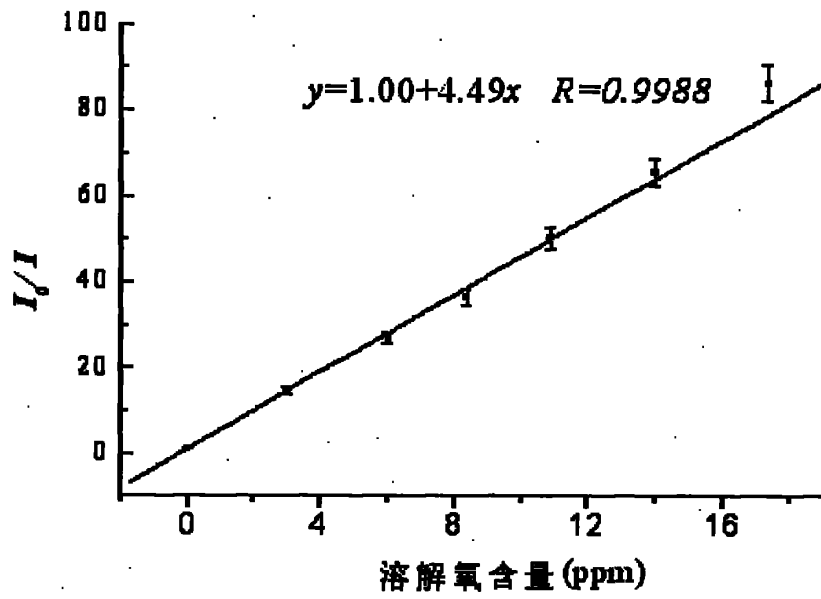


图 6

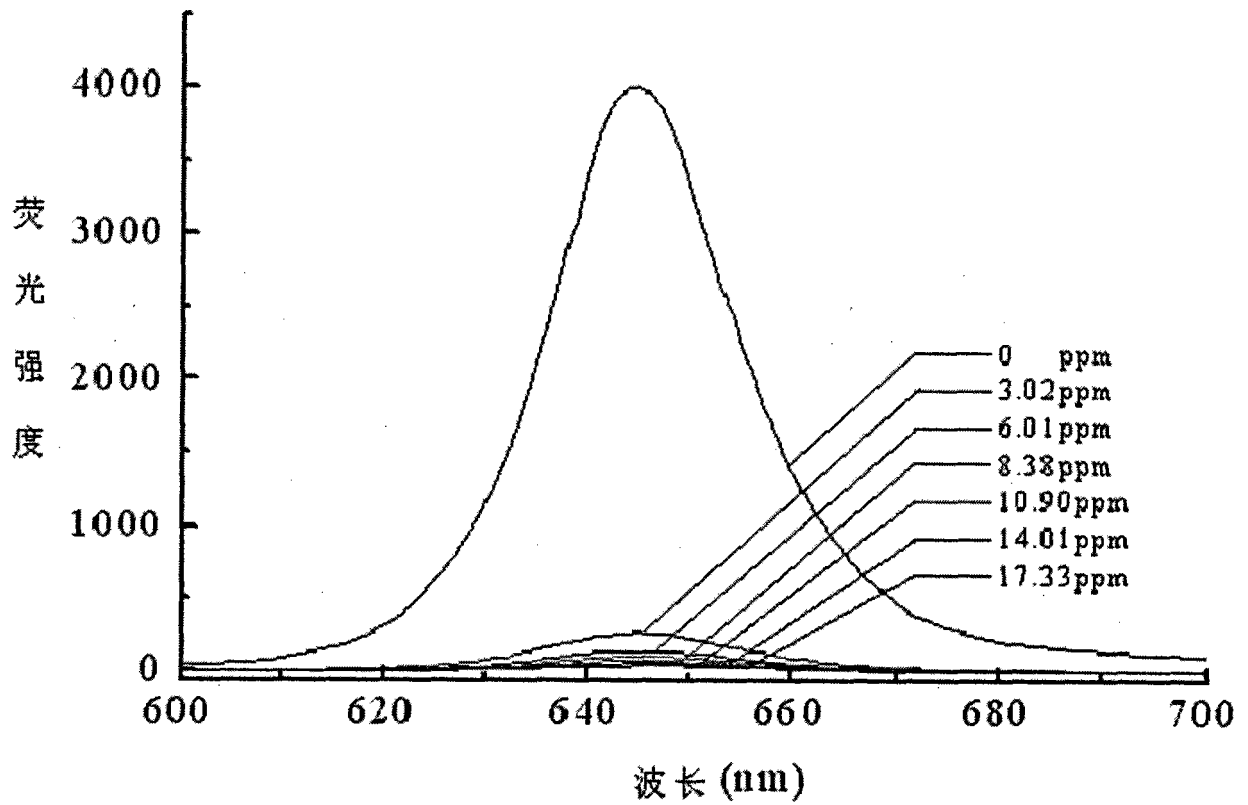


图 7

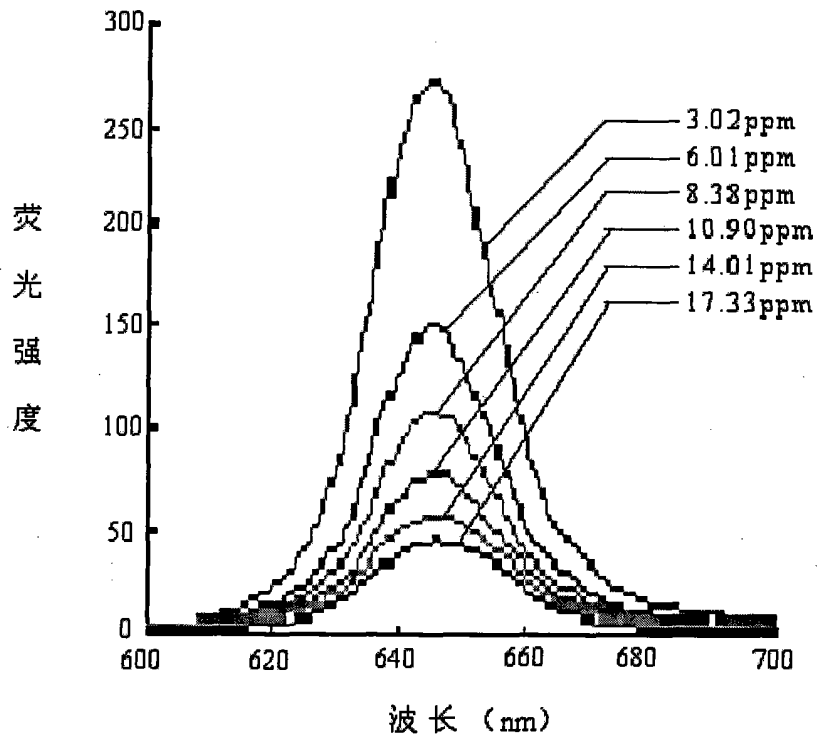


图 8