



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109060733 B

(45)授权公告日 2019.11.05

(21)申请号 201810379715.0

C09K 11/06(2006.01)

(22)申请日 2018.04.25

审查员 程莉莉

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109060733 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(73)专利权人 苏州首通科技发展有限公司

地址 215212 江苏省苏州市吴江区黎里镇  
汾湖大道558号

专利权人 中国科学院生物物理研究所

(72)发明人 戴宇 赵建永 张文昕

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

代理人 韩建伟 白雪

(51)Int.Cl.

G01N 21/64(2006.01)

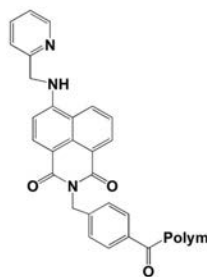
权利要求书5页 说明书19页 附图6页

(54)发明名称

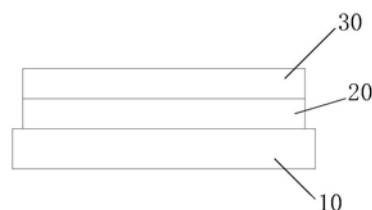
铁离子分子荧光传感器及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了铁离子分子荧光传感器及其制备方法。该铁离子分子荧光传感器其包括透明树脂基底层；测试层，设置在透明树脂基底层的一侧表面上，测试层包括第一凝胶基材和分散于第一凝胶基材中的Fe<sup>3+</sup>分子荧光化合物；遮光层，设置在测试层的远离透明树脂基底层一侧的表面上，遮光层包括第二凝胶基材、分散在第二凝胶基材中的遮光填料和氧化剂；其中，Fe<sup>3+</sup>分子荧光化合物的结构见式I，Polym为氨基化的亲水性大分子聚合物基团。本发明提供的铁离子分子荧光传感器能够快速检测待测液体中二价铁离子和三价铁离子的总浓度，且兼具了测量效率高、灵敏度高、准确性好等优点。



式 I.



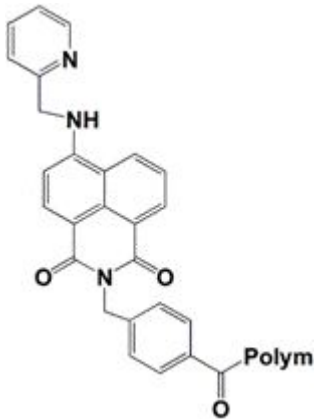
1. 一种铁离子分子荧光传感器,其特征在于,包括:

透明树脂基层(10);

测试层(20),设置在所述透明树脂基层(10)的一侧表面上,所述测试层(20)包括第一凝胶基材和分散于所述第一凝胶基材中的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物;

遮光层(30),设置在所述测试层(20)的远离所述透明树脂基层(10)一侧的表面上,所述遮光层(30)包括第二凝胶基材、分散在所述第二凝胶基材中的遮光填料和氧化剂;

其中,所述 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物具有式I所示结构:



式I

所述式I中,Polym为氨基化的亲水性大分子聚合物基团。

2. 根据权利要求1所述的铁离子分子荧光传感器,其特征在于,所述Polym为氨基纤维素脱氢形成的残基、氨基麦芽糖糊精脱氢形成的残基或氨基聚乙烯吡咯烷酮脱氢形成的残基。

3. 根据权利要求2所述的铁离子分子荧光传感器,其特征在于,所述氨基纤维素为氨基乙基纤维素、氨基羟乙基纤维素、氨基羟丙基纤维素及氨基羧甲基纤维素中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的铁离子分子荧光传感器,其特征在于,所述氧化剂为高锰酸钾、硫酸高铈及铈酸钠中的一种或多种。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的铁离子分子荧光传感器,其特征在于,所述遮光填料为炭黑。

6. 根据权利要求5所述的铁离子分子荧光传感器,其特征在于,所述第一凝胶基材和所述第二凝胶基材分别选自D4水凝胶、D6水凝胶、丙烯酰胺-丙烯腈共聚物及聚乙烯醇中的一种或多种。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的铁离子分子荧光传感器,其特征在于,所述透明树脂基层(10)的材料为PET、PMMA、PC、PVC、PS、PP和ABS中的一种或多种。

8. 一种权利要求1至7中任一项所述的铁离子分子荧光传感器的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

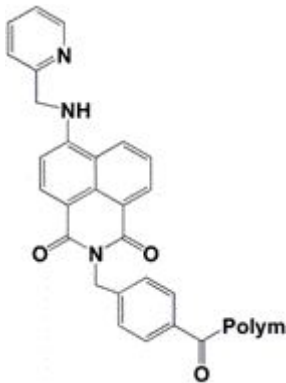
步骤L1,提供透明树脂基层;

步骤L2,将 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物、第一凝胶基材的凝胶材料及第一凝胶溶剂混合,将得到的混合物涂布在所述透明树脂基层的一侧表面上,干燥后形成测试层;

步骤L3,将遮光填料、氧化剂、第二凝胶基材的凝胶材料及第二凝胶溶剂混合,将得到的混合物涂布在所述测试层的远离所述透明树脂基层的一侧表面,干燥后形成遮光层,

进而得到所述铁离子分子荧光传感器；

其中，所述 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物具有式I所示结构：

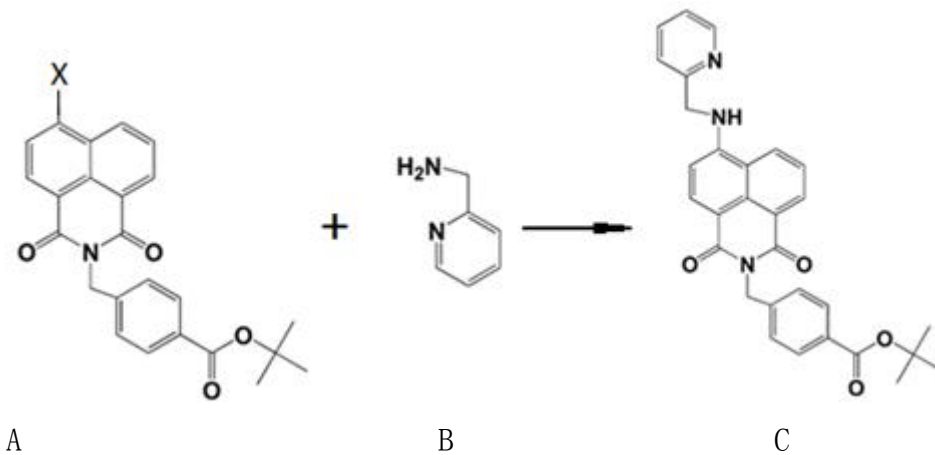


式I

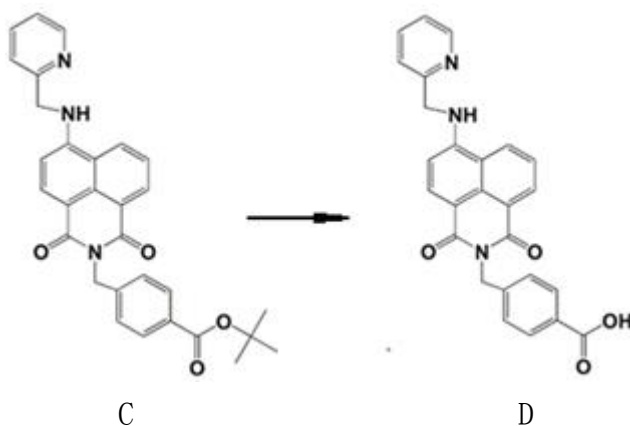
所述式I中，Polym为氨基化的亲水性大分子聚合物基团。

9. 根据权利要求8所述的制备方法，其特征在于，所述 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物由以下方法制备而成：

步骤S1，将化合物A和化合物B进行缩合反应，形成化合物C；所述化合物A、所述化合物B及所述化合物C的结构如下，其中所述化合物A中的X为卤素：



步骤S2，将所述化合物C进行水解反应得到化合物D；所述化合物D的结构如下：



步骤S3，将所述化合物D与氨基化的亲水性大分子聚合物进行缩合酰胺化反应，得到 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物。

10. 根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于，所述氨基化的亲水性大分子聚合物

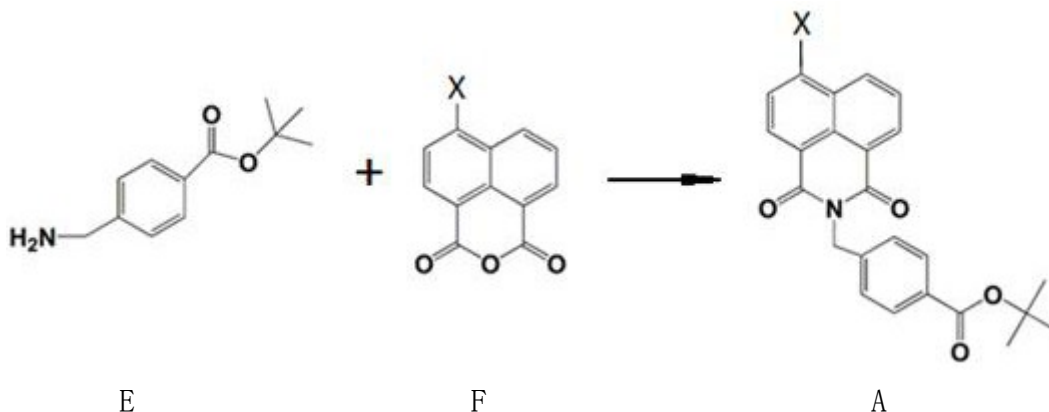
为氨基纤维素、氨基麦芽糖糊精或氨基聚乙烯吡咯烷酮。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤S1之前,所述制备方法还包括制备所述化合物A的步骤,其包括:

将4-氰基苯甲酸与叔丁醇进行酯化反应,得到4-氰基苯甲酸叔丁酯;

将所述4-氰基苯甲酸叔丁酯、催化剂及甲醇混合形成混合体系,向所述混合体系中通入氢气进行氢化反应,得到4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E;其中所述催化剂为镍催化剂、钨碳催化剂及钴催化剂中的一种或多种;

将所述4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E与化合物F进行反应,得到所述化合物A;其中所述4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E、所述化合物F具有如下结构:



其中所述化合物F中的X为卤素。

12. 根据权利要求9至11中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S1包括:

将所述化合物A、所述化合物B及缚酸剂与第一溶剂混合,得到第一混合物;

将所述第一混合物在80~100℃温度下进行所述缩合反应,得到第一产物体系;

将所述第一产物体系冷却并倒入水中,过滤得到沉淀,即为所述化合物C。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,

所述第一溶剂为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷及四氢呋喃中的一种或多种;

所述缚酸剂为N,N-二异丙基乙胺、N,N-二甲基甲酰胺、4-二甲氨基吡啶及三乙胺中的一种或多种;

所述化合物A、所述化合物B及所述缚酸剂之间的摩尔比为1~6:1~5:1~15。

14. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,在过滤步骤之后,所述步骤S1还包括对所述沉淀进行洗涤的步骤,所述洗涤步骤包括:

将所述沉淀溶解在三氯甲烷中,向其中加入水进行洗涤,分液,得到有机相和水相;

采用无水硫酸钠干燥所述有机相,过滤并蒸发,得到所述化合物C。

15. 根据权利要求9至11中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S2包括:

将所述化合物C、羰基脱除试剂及第二溶剂混合并反应,得到第二产物体系;

采用体积比为1:1的三氯甲烷/甲醇混合溶液稀释所述第二产物体系,然后蒸发溶剂,得到所述化合物D。

16. 根据权利要求15所述的制备方法,其特征在于,

所述羰基脱除试剂为三氟乙酸、体积比为1:2的盐酸和乙酸乙酯混合试剂、或硅胶;

所述第二溶剂为二氯甲烷和/或氯仿；

所述化合物C的摩尔数为所述羰基脱除试剂摩尔数的1.8~2.0%。

17. 根据权利要求16所述的制备方法,其特征在于,所述化合物C的摩尔数为所述羰基脱除试剂摩尔数的1.9%。

18. 根据权利要求9至11中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S3包括:

将所述化合物D、所述氨基化的亲水性大分子聚合物、脱水剂、羰基活化剂与第三溶剂混合并进行反应,得到第三产物体系;

过滤所述第三产物体系,并对过滤所得沉淀进行洗涤、干燥,得到所述 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物。

19. 根据权利要求18所述的制备方法,其特征在于,

所述脱水剂为N,N-二环己基-1,3-碳化二亚胺、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐及二异丙基碳二亚胺中的一种或多种;

所述羰基活化剂为N-羟基琥珀酰亚胺和/或N-羟基硫代琥珀酰亚胺;

所述第三溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺及六甲基磷酰三胺中的一种或多种;

所述化合物D的用量为所述氨基化的亲水性大分子聚合物的重量的2~3%。

20. 根据权利要求18所述的制备方法,其特征在于,在将所述氨基化的亲水性大分子聚合物混合之前,所述步骤S3还包括:将所述氨基化的亲水性大分子聚合物悬浮于碳酸钠水溶液中,过滤,再悬浮于DMF中,过滤,再用DMF洗涤,得到预处理的所述氨基化的亲水性大分子聚合物。

21. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,将所述4-氰基苯甲酸与所述叔丁醇进行酯化反应的步骤包括:

将所述4-氰基苯甲酸、酰化试剂第四溶剂混合并反应,得到中间物;

除去所述中间物中的溶剂后,将其与酯化催化剂、叔丁醇混合并反应,得到第四产物体系;

提纯所述第四产物体系,得到所述4-氰基苯甲酸叔丁酯。

22. 根据权利要求21所述的制备方法,其特征在于,

所述酰化试剂为草酰氯、氯化亚砷、三氯化磷及五氯化磷中的一种或多种;

所述酯化催化剂为吡啶、N,N-二甲基甲酰胺、4-二甲氨基吡啶及三乙胺中的一种或多种;

所述4-氰基苯甲酸和所述酰化试剂之间的摩尔比为2~3:3~5;所述酯化催化剂和所述叔丁醇之间的体积比为1~1.1:1。

23. 根据权利要求11或21所述的制备方法,其特征在于,制备所述4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E的步骤中,所述4-氰基苯甲酸叔丁酯与所述催化剂之间的重量比为10~20:1~3;所述4-氰基苯甲酸叔丁酯与所述甲醇之间的重量比为1~3:8~20。

24. 根据权利要求23所述的制备方法,其特征在于,通入所述氢气后,反应体系的压力为0.8~1.2MPa。

25. 根据权利要求11或21所述的制备方法,其特征在于,将所述4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E与所述化合物F进行反应的步骤包括:

将所述4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E、所述化合物F与第五溶剂混合并反应,得到第五产物体系;

过滤所述第五产物体系,将得到的沉淀进行干燥,得到所述化合物A。

26. 根据权利要求25所述的制备方法,其特征在于,

所述第五溶剂为乙醇、甲醇、丙醇及异丙醇中的一种或多种;

所述4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E与所述化合物F之间的摩尔比为1:1。

27. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述第一凝胶溶剂和所述第二凝胶溶剂均为水和乙醇的混合溶剂。

## 铁离子分子荧光传感器及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机合成与元素分析技术领域,具体而言,涉及一种铁离子分子荧光传感器及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 铁是体内最丰富的微量元素之一,它是构成血红蛋白、肌红蛋白及多种酶的重要成分,参与了氧摄取、氧代谢、电子转移等过程。如果体内缺少铁,可影响血红蛋白的合成,可使细胞色素c、核糖核苷酸还原酶、琥珀酸脱氢酶等酶的活性降低,从而导致严重的机体功能紊乱。人体内 $\text{Fe}^{3+}$ 含量的改变与许多疾病相关,如缺铁会导致贫血、癌症、糖尿病和器官功能障碍等,而铁过量则会通过芬顿反应产生活性氧诱发阿尔茨海默氏病、亨廷顿氏病和帕金森氏病等。因此,快速准确检测环境和人体内铁离子的含量对于环境安全和人类的健康具有十分重要的意义。

[0003] 目前,检测微量 $\text{Fe}^{3+}$ 的分析技术有很多种,包括原子吸收光谱法、等离子体发射光谱、等离子体质谱、电化学法、滴定法等。这些方法大多需要使用昂贵的大型仪器,操作复杂,便携性差且不适合在线实时监控。由于荧光分析法所需设备简单,并具有响应速度快、灵敏度高、操作简便等优点,因此利用荧光探针来定性定量检测 $\text{Fe}^{3+}$ 已成为研究热点。

[0004] 近年来,关于 $\text{Fe}^{3+}$ 荧光探针的研究已有少量报道。其中大部分是以罗丹明为荧光基团的铁离子荧光探针,例如中国专利CN107011351A、CN 105884788A、Synthesis and evaluation of a novel rhodamine B-based 'off-on' fluorescent chemosensor for the selective determination of  $\text{Fe}^{3+}$  ions, Sensors and Actuators B: Chemicals, 2017, 242, 921-931。罗丹明类荧光探针的检测原理为:通过与金属离子作用引起自身内酰胺螺环状结构发生开环,从而可以引起紫外可见吸收和荧光光谱变化,最终达到检测不同金属离子浓度的目的。

[0005] 然而,由于罗丹明会参与离子耦合反应,因此其激发波长和发射波长会因检测离子的变化而变化,导致多种不同离子的罗丹明基荧光传感器不能用同一个激发和发射波长进行检测。而且上述报道的 $\text{Fe}^{3+}$ 荧光传感器激发波长约560nm,发射波长约580nm,其斯托克斯(Stockes)位移只有20nm左右,普通光学分光镜片难以把激发光和荧光区分开来,从而影响检测结果,一般采用光谱分辨率高的光谱检测设备进行荧光信号采集,检测难度和成本会大大增加。

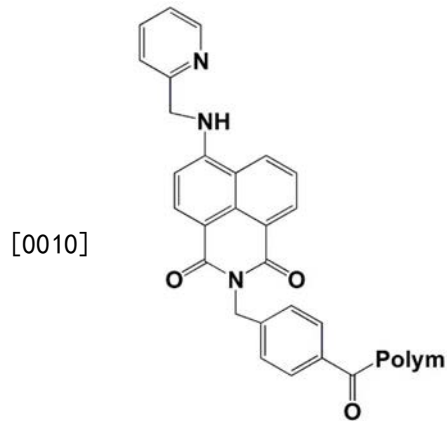
[0006] 除了以上问题,现有一些液体环境中同时含有二价铁离子和三价铁离子,在检测的时候往往需要检测二价铁离子和三价铁离子的总浓度。然而目前的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光传感器无法检测其中的二价铁离子,而且一些分光光度法对于溶液中总铁含量的检测大都是基于先将 $\text{Fe}^{3+}$ 用还原剂盐酸羟胺还原成 $\text{Fe}^{2+}$ ,10min稳定后,再对 $\text{Fe}^{2+}$ 进行测定,耗时长,灵敏度低。

[0007] 基于以上原因,提供一种能够检测二价铁离子和三价铁离子总浓度的,且能够快速检测、测量更灵敏的铁离子荧光传感器是十分有必要的。

## 发明内容

[0008] 本发明的主要目的在于提供一种铁离子分子荧光传感器及其制备方法,以解决现有技术中的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光传感器无法快速测定、灵敏度不够、且无法同时检测二价铁离子和三价铁离子总浓度的问题。

[0009] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种铁离子分子荧光传感器,其包括透明树脂基层;测试层,设置在透明树脂基层的一侧表面上,测试层包括第一凝胶基材和分散于第一凝胶基材中的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物;遮光层,设置在测试层的远离透明树脂基层一侧的表面上,遮光层包括第二凝胶基材、分散在第二凝胶基材中的遮光填料和氧化剂;其中, $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物具有式I所示结构:



式 I

[0011] 式I中,Polym为氨基化的亲水性大分子聚合物基团。

[0012] 进一步地,Polym为氨基纤维素脱氢形成的残基、氨基麦芽糖糊精脱氢形成的残基或氨基聚乙烯吡咯烷酮脱氢形成的残基;优选氨基纤维素为氨基乙基纤维素、氨基羟乙基纤维素、氨基羟丙基纤维素及氨基羧甲基纤维素中的一种或多种。

[0013] 进一步地,氧化剂为高锰酸钾、硫酸高铈及铈酸钠中的一种或多种。

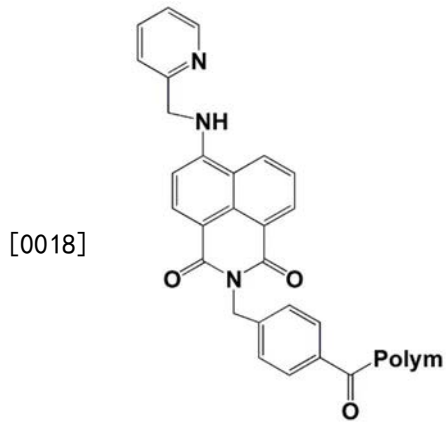
[0014] 进一步地,遮光填料为炭黑。

[0015] 进一步地,第一凝胶基材和第二凝胶基材分别选自D4水凝胶、D6水凝胶、丙烯酰胺-丙烯腈共聚物及聚乙烯醇中的一种或多种。

[0016] 进一步地,透明树脂基层的材料为PET、PMMA、PC、PVC、PS、PP和ABS中的一种或多种。

[0017] 根据本发明的另一方面,还提供了一种铁离子分子荧光传感器的制备方法,其包括以下步骤:步骤L1,提供透明树脂基层;步骤L2,将 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物、第一凝胶基材的凝胶材料及第一凝胶溶剂混合,将得到的混合物涂布在透明树脂基层的一侧表面上,干燥后形成测试层;步骤L3,将遮光填料、氧化剂、第二凝胶基材的凝胶材料及第二凝胶溶剂混合,将得到的混合物涂布在测试层的远离透明树脂基层的一侧表面,干燥后形成遮光层,进而得到铁离子分子荧光传感器;其中, $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物具有式I所示结构:



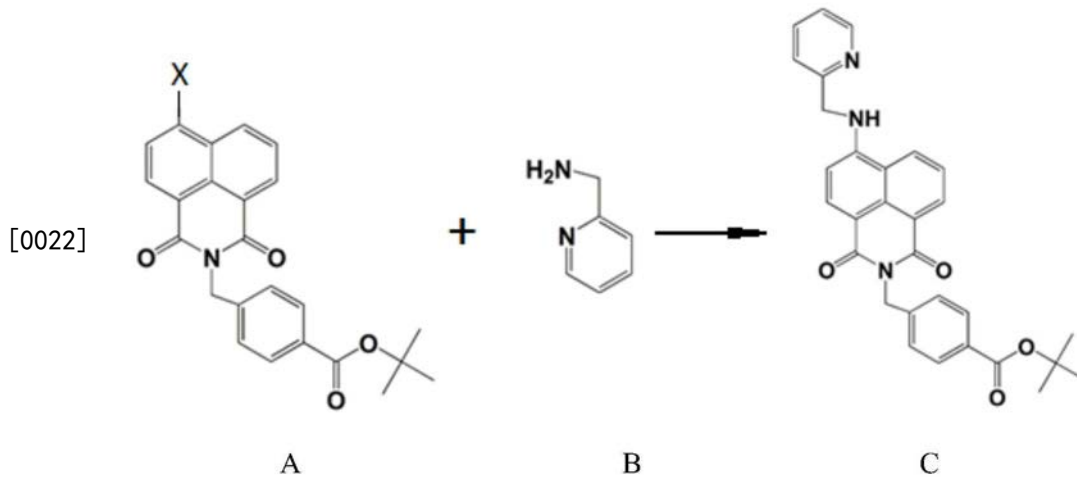


式 I

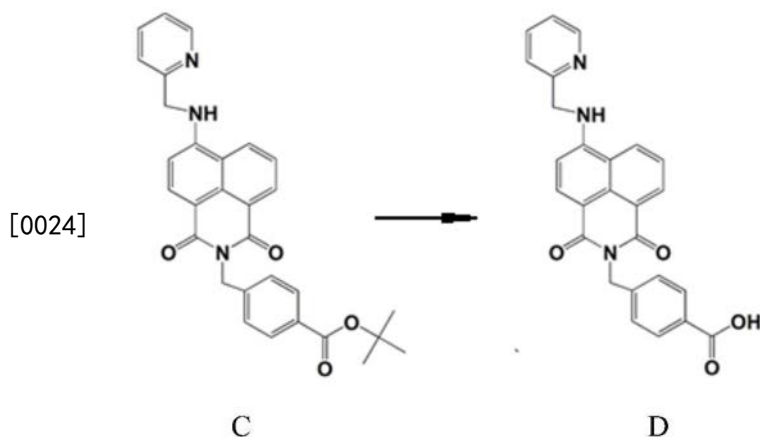
[0019] 式I中, Polym为氨基化的亲水性大分子聚合物基团。

[0020] 进一步地,  $\text{Fe}^{3+}$  分子荧光化合物由以下方法制备而成:

[0021] 步骤S1, 将化合物A和化合物B进行缩合反应, 形成化合物C; 化合物A、化合物B及化合物C的结构如下, 其中化合物A中的X为卤素:



[0023] 步骤S2, 将化合物C进行水解反应得到化合物D; 化合物D的结构如下:



[0025] 步骤S3, 将化合物D与氨基化的亲水性大分子聚合物进行缩合酰胺化反应, 得到  $\text{Fe}^{3+}$  分子荧光化合物。

[0026] 进一步地, 氨基化的亲水性大分子聚合物为氨基纤维素、氨基麦芽糖糊精或氨基聚乙烯吡咯烷酮; 优选地, 在步骤S1之前, 制备方法还包括制备化合物A的步骤, 其包括: 将



基化的亲水性大分子聚合物。

[0032] 进一步地,将4-氰基苯甲酸与叔丁醇进行酯化反应的步骤包括:将4-氰基苯甲酸、酰化试剂第四溶剂混合并反应,得到中间物;除去中间物中的溶剂后,将其与酯化催化剂、叔丁醇混合并反应,得到第四产物体系;提纯第四产物体系,得到4-氰基苯甲酸叔丁酯;优选地,酰化试剂为草酰氯、氯化亚砷、三氯化磷及五氯化磷中的一种或多种;优选地,酯化催化剂为吡啶、N,N-二甲基甲酰胺、4-二甲氨基吡啶及三乙胺中的一种或多种;优选地,4-氰基苯甲酸和酰化试剂之间的摩尔比为2~3:3~5;酯化催化剂和叔丁醇之间的体积比为1~1.1:1。

[0033] 进一步地,制备4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E的步骤中,4-氰基苯甲酸叔丁酯与催化剂之间的重量比为10~20:1~3;4-氰基苯甲酸叔丁酯与甲醇之间的重量比为1~3:8~20;优选地,通入氢气后,反应体系的压力为0.8~1.2MPa。

[0034] 进一步地,将4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E与化合物F进行反应的步骤包括:将4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E、化合物F与第五溶剂混合并反应,得到第五产物体系;过滤第五产物体系,将得到的沉淀进行干燥,得到化合物A;优选地,第五溶剂为乙醇、甲醇、丙醇及异丙醇中的一种或多种;优选地,4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E与化合物F之间的摩尔比为1:1。

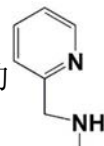
[0035] 进一步地,第一凝胶溶剂和第二凝胶溶剂均为水和乙醇的混合溶剂。

[0036] 本发明提供了一种铁离子分子荧光传感器,其包括透明树脂基层、测试层和遮光层,测试层设置在透明树脂基层的一侧表面上,测试层包括第一凝胶基材和分散于第一凝胶基材中的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物;遮光层设置在测试层的远离透明树脂基层一侧的表面上,遮光层包括第二凝胶基材、分散在第二凝胶基材中的遮光填料和氧化剂。

[0037] 首先,本发明提供的上述传感器的遮光层中含有氧化剂,在实际检测过程中,待检测液体先通过遮光层在进入测试层,其中的二价铁离子能够被氧化剂氧化为三价铁离子,测试层中检测出的三价铁离子浓度实则是待测液体中二价铁离子和三价铁离子的总浓度。同时,遮光层中的遮光填料还能够起到屏蔽外界光线干扰的目的,从而可以提高传感器的测量准确性。

[0038] 其次,上述测试层中的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物以1,8-萘亚酰胺为荧光基团,使其具有良好的光稳定性,激发(449nm)和发射光(521nm)均为长波长可见光,斯托克斯位移大

(72nm),量子产率高。同时,该 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物中的



基团(测试基团)对于 $\text{Fe}^{3+}$ 的

灵敏度较高,其吡啶环中的氮和4-位氨基氮能够与 $\text{Fe}^{3+}$ 发生络合形成离子络合体,从而能够引发电子转移或能量转移,使该测试剂在不同的 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度下具有不同的荧光响应。除此以外,该 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物中的氨基化的亲水性大分子聚合物基团可以起到对荧光基团和测试基团的固定作用和良好的分散作用,使荧光基团和测试基团能够更好地分散开来,且氨基化的亲水性大分子聚合物基团本身提供了微孔隙,使待测样品中的 $\text{Fe}^{3+}$ 能够更充分地进入并与测试基团更充分更快速的接触,以使得本发明提供的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物兼具了更好的测试准确性和灵敏度。

[0039] 总之,以上各方面的因素使得本发明提供的铁离子分子荧光传感器能够快速检测待测液体中二价铁离子和三价铁离子的总浓度,且兼具了测量效率高、灵敏度高、准确性好

等优点。

### 附图说明

[0040] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0041] 图1示出了根据本发明的铁离子分子荧光传感器的结构示意图;

[0042] 图2示出了本发明实施例1制备得到的叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺氨基苯甲酸酯的核磁共振氢谱图;

[0043] 图3示出了本发明实施例1制备得到的4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺氨基苯甲酸的核磁共振氢谱图;

[0044] 图4示出了本发明实施例1中制得的铁离子荧光传感器随着铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )浓度增加荧光光谱的变化图;

[0045] 图5示出了本发明实施例1中制得的铁离子荧光传感器随着铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )浓度增加荧光强度的变化图;

[0046] 图6示出了本发明实施例1制得的铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )荧光传感器对铁离子的荧光选择性识别示意图;

[0047] 图7示出了本发明实施例1制得的铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )荧光传感器检测铁离子的抗干扰性识别示意图;

[0048] 图8示出了本发明实施例1中制得的铁离子荧光传感器对含有不同浓度比例 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的铁离子混合液的荧光强度识别示意图[不同行中相同的字母a表示在最小显著性差异法(LSD)检验下没有显著差异( $P<0.05$ )]。

[0049] 其中,上述附图包括以下附图标记:

[0050] 10、透明树脂基底层;20、测试层;30、遮光层。

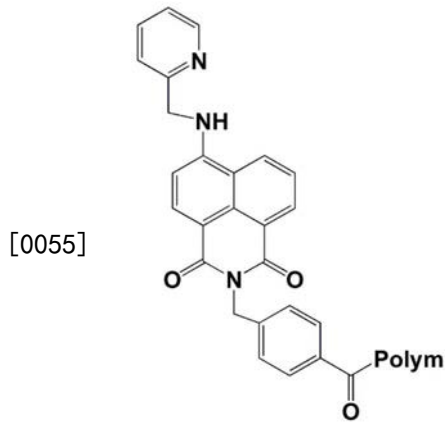
### 具体实施方式

[0051] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0052] 以下结合具体实施例对本申请作进一步详细描述,这些实施例不能理解为限制本申请所要求保护的范围。

[0053] 正如背景技术部分所描述的,现有技术中的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光传感器无法可逆测定、准确度不够、且无法同时检测二价铁离子和三价铁离子的总浓度。

[0054] 为了解决上述问题,本发明提供了一种铁离子分子荧光传感器,如图1所示,其包括透明树脂基底层10、测试层20及遮光层30;测试层20设置在透明树脂基底层10的一侧表面上,测试层20包括第一凝胶基材和分散于第一凝胶基材中的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物;遮光层30设置在测试层20的远离透明树脂基底层10一侧的表面上,遮光层30包括第二凝胶基材、分散在第二凝胶基材中的遮光填料和氧化剂;其中, $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物具有式I所示结构:



式 I

[0056] 式I中, Polym为氨基化的亲水性大分子聚合物基团。

[0057] 首先, 本发明提供的上述传感器的遮光层中含有氧化剂, 在实际检测过程中, 待检测液体先通过遮光层在进入测试层, 其中的二价铁离子能够被氧化剂氧化为三价铁离子, 测试层中检测出的三价铁离子浓度实则是待测液体中二价铁离子和三价铁离子的总浓度。同时, 遮光层中的遮光填料还能够起到屏蔽外界光线干扰的目的, 从而可以提高传感器的测量准确性。

[0058] 其次, 上述测试层中的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物以1,8-萘亚酰胺为荧光基团, 使其具有良好的光稳定性, 激发(449nm)和发射光(521nm)均为长波长可见光, 斯托克斯位移大

(72nm), 量子产率高。同时, 该 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物中的

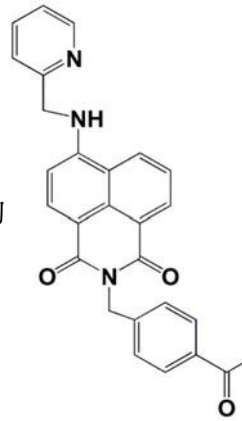
基团(测试基团)对于 $\text{Fe}^{3+}$ 的

灵敏度较高, 其吡啶环中的氮和4-位氨基氮能够与 $\text{Fe}^{3+}$ 发生络合形成离子络合物, 从而能够引发电子转移或能量转移, 使该测试剂在不同的 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度下具有不同的荧光响应。除此以外, 该 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物中的氨基化的亲水性大分子聚合物基团可以起到对荧光基团和测试基团的固定作用和良好的分散作用, 使荧光基团和测试基团能够更好地分散开来, 且氨基化的亲水性大分子聚合物基团本身提供了微孔隙, 使待测样品中的 $\text{Fe}^{3+}$ 能够更充分地进入并与测试基团更充分更快速的接触, 以使得本发明提供的 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物兼具了更好的测试准确性和灵敏度。

[0059] 总之, 以上各方面的因素使得本发明提供的铁离子分子荧光传感器能够检测待测液体中二价铁离子和三价铁离子的总浓度, 且兼具了测量效率高、灵敏度高、准确性好等优点。该传感器对 $\text{Fe}^{3+}$ 的浓度线性响应范围为 $4\sim 1000\mu\text{mol/L}$ , 检测下限为 $1.36\mu\text{mol/L}$ 。

[0060] 除了以上优势外, 本发明中测试层20和遮光层30中采用的分散介质均未凝胶基材, 相比于其他分散介质, 使用凝胶基材可以大大简化制备工序, 涂布后只需干燥即可成型, 无需光固化或热固化程序, 也有利于防止光热固化条件影响测试机的稳定性。

[0061] 需要说明的是,本发明上述式I中的



(此处称作功能基团)和

Polym亲水性大分子聚合物基团之间的摩尔比并非被限定为1:1,亲水性大分子聚合物基团上功能基团的负载量是可以根据相应的亲水性大分子聚合物中的氨基官能团数量进行调整的,此处仅表示功能基团和亲水性大分子聚合物基团之间是通过化学键的形式相连。

[0062] 在一种优选的实施方式中,上述Polym包括但不限于氨基纤维素脱氢形成的残基、氨基麦芽糖糊精脱氢形成的残基或氨基聚乙烯吡咯烷酮脱氢形成的残基。这些残基实则是经氨基化的亲水性大分子聚合物脱除氨基氢原子后形成的基团。优选氨基纤维素为氨基乙基纤维素、氨基羟乙基纤维素、氨基羟丙基纤维素及氨基羧甲基纤维素中的一种或多种。这些大分子基团均具有良好的亲水性,且能够与上述功能基团之间形成稳定的化学连接,且对于上述功能基团的分散性能更佳,作为功能基团的载体能够进一步提高 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物的稳定性、灵敏度和测量准确性。而且,这些大分子基团与最终铁离子分子荧光传感器中的基底层之间具有良好的粘结性能,也有利于进一步提高产品的稳定性。

[0063] 在一种优选的实施方式中,氧化剂为高锰酸钾、硫酸高铈及铋酸钠中的一种或多种。这几种氧化剂具有较强的氧化能力,能够更快速地氧化二价铁离子。本发明的传感器用于测试液体中微量铁离子的含量,氧化剂的作用是将待测液体中的微量 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,因此,具体的氧化剂的加入量可以根据待测液中 $\text{Fe}^{2+}$ 的大致含量进行调整,这是本领域技术人员都应理解的。

[0064] 在一种优选的实施方式中,遮光填料为炭黑。利用上述遮光填料能够提高遮光层30的遮光性能,从而有利于减少进一步减少光线对于荧光检测的干扰。在实际检测中,第二凝胶基材和遮光填料之间的重量比可以根据检测环境进行调整,这是本领域技术人员都应理解的。为了能进一步减少光线干扰,另一方面式遮光层具有相对较高的粘结力建议本发明第二凝胶基材和遮光填料之间的重量比为3.2:1。

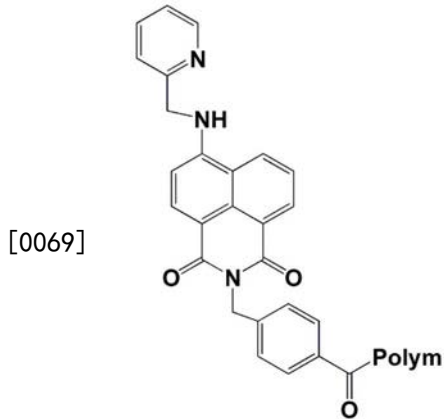
[0065] 在一种优选的实施方式中,第一凝胶基材和第二凝胶基材分别选自D4水凝胶、D6水凝胶、丙烯酰胺-丙烯腈共聚物及聚乙烯醇中的一种或多种。本发明提供的上述 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物与这几种水凝胶之间具有更好的相容性,测试剂在其中的分散性更好。除此以外,这几种水凝胶和基底层之间具有更好的粘结性能,有利于进一步提高铁离子分子荧光传感器的稳定性。另外,本发明的传感器用于测试液体中微量铁离子的含量,测试层20中 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物与第一凝胶基材之间的重量比可以根据待测液中 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的大致含量进行调整,这也是本领域技术人员都应理解的。

[0066] 在一种优选的实施方式中,透明树脂基底层10的材料包括但不限于PET、PMMA、PC、PVC、PS、PP和ABS中的一种或多种。这几种树脂材料具有的透明性更佳,有利于进一步提高

荧光检测的准确性和稳定性。

[0067] 优选地,透明树脂基层10的厚度为75~125 $\mu\text{m}$ ,测试层20的厚度为100~200 $\mu\text{m}$ ,遮光层30的厚度为100~200 $\mu\text{m}$ 。

[0068] 根据本发明的另一方面,还提供了一种铁离子分子荧光传感器的制备方法,其包括以下步骤:步骤L1,提供透明树脂基层;步骤L2,将 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物、第一凝胶基材的凝胶材料及第一凝胶溶剂混合,将得到的混合物涂布在透明树脂基层的一侧表面上,干燥后形成测试层;步骤L3,将遮光填料、氧化剂、第二凝胶基材的凝胶材料及第二凝胶溶剂混合,将得到的混合物涂布在测试层的远离透明树脂基层的一侧表面,干燥后形成遮光层,进而得到铁离子分子荧光传感器;其中, $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物具有式I所示结构:



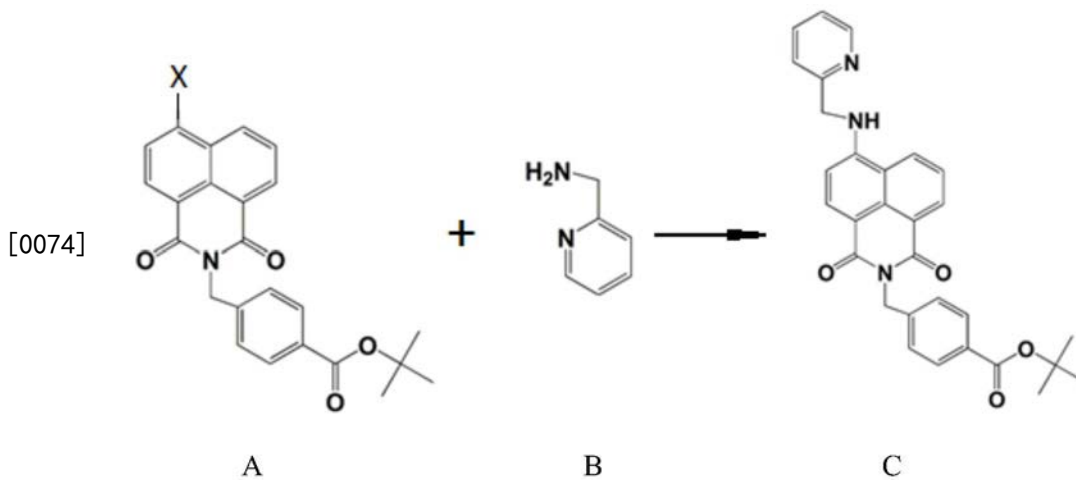
式 I

[0070] 式I中,Polym为氨基化的亲水性大分子聚合物基团。

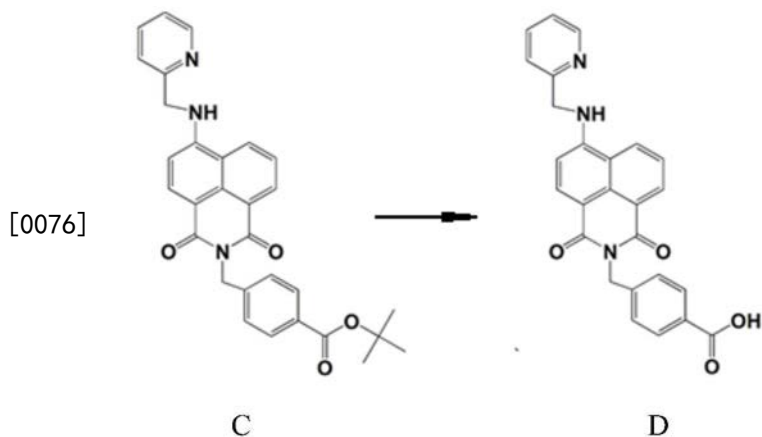
[0071] 如前文所述,不管是在水溶液中还是人体体液中,利用该制备方法制得的铁离子分子荧光传感器在测量样品中 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度时具有测量效率高、灵敏度高、准确性好等优点,展示出了良好的分析特性,其对 $\text{Fe}^{3+}$ 的浓度线性响应范围为4~1000 $\mu\text{M}$ ,检测下限为1.36 $\mu\text{M}$ 。同时,该铁离子分子荧光传感器还能够检测待测液体中二价铁离子和三价铁离子的总浓度。

[0072] 在一种优选的实施方式中,上述 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物由以下方法制备而成:

[0073] 步骤S1,将化合物A和化合物B进行缩合反应,形成化合物C;化合物A、化合物B及化合物C的结构如下,其中化合物A中的X为卤素:



[0075] 步骤S2,将化合物C进行水解反应得到化合物D;化合物D的结构如下:

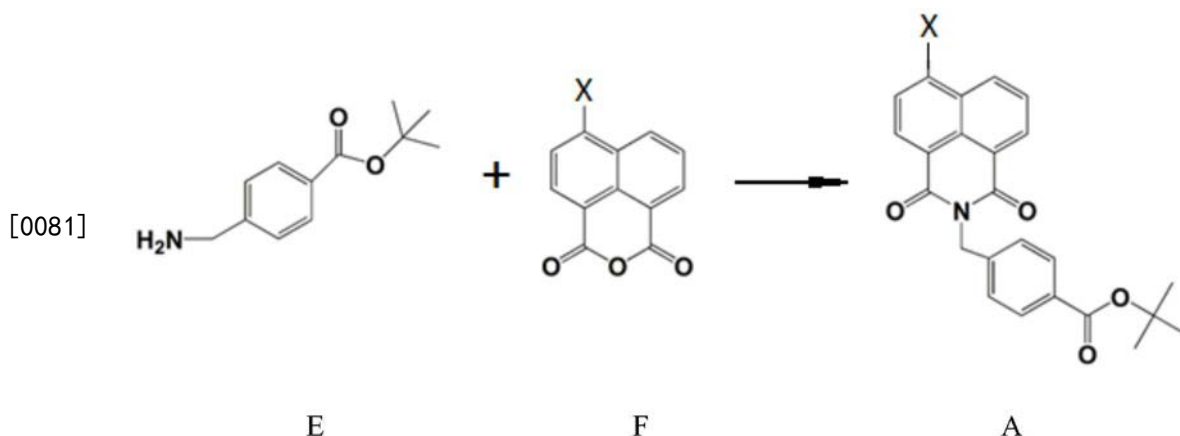


[0077] 步骤S3,将化合物D与氨基化的亲水性大分子聚合物进行缩合酰胺化反应,得到 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物。

[0078] 本发明利用化合物A和化合物B的缩合反应、化合物C的水解反应、化合物D与氨基化的亲水性大分子聚合物的反应,以较短的路线合成了上述 $\text{Fe}^{3+}$ 分子荧光化合物,且该制备方法工艺操作简单,条件温和,非常适于工业化大规模应用。

[0079] 优选地,上述氨基化的亲水性大分子聚合物为氨基纤维素、氨基麦芽糖糊精或氨基聚乙烯吡咯烷酮;更优选氨基纤维素为氨基乙基纤维素、氨基羟乙基纤维素、氨基羟丙基纤维素及氨基羧甲基纤维素中的一种或多种。

[0080] 上述化合物A可以选用市售产品,在一种优选的实施方式中,在步骤S1之前,该制备方法还包括制备化合物A的步骤,其包括:将4-氰基苯甲酸与叔丁醇进行酯化反应,得到4-氰基苯甲酸叔丁酯;将4-氰基苯甲酸叔丁酯、催化剂(镍催化剂、钯碳催化剂及钴催化剂中的一种或多种)及甲醇混合形成混合体系,向混合体系中通入氢气进行氢化反应,得到4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E;将4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E与化合物F进行反应,得到化合物A;其中4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E、化合物F具有如下结构:



[0082] 其中化合物F中的X为卤素。

[0083] 利用上述方法制备化合物A,路线简短、工艺简单、成本更低、产率相对较高。

[0084] 以上各合成步骤中的具体工艺条件可以进行调整,具体如下:

[0085] 在一种优选的实施方式中,上述步骤S1包括:将化合物A、化合物B及缚酸剂与第一溶剂混合,得到第一混合物;将第一混合物在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ ,更优选在 $90^\circ\text{C}$ 温度下进行缩合反应,得到第一产物体系;将第一产物体系冷却并倒入水中,过滤得到沉淀,即为化合物C。



[0086] 优选地,第一溶剂包括但不限于N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺及四氢呋喃中的一种或多种。

[0087] 优选地,上述缚酸剂为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺及四氢呋喃中的一种或多种。采用这几种缚酸剂,有利于进一步提高化合物A和化合物B之间的反应效率,提高反应转化率。

[0088] 优选地,化合物A、化合物B及缚酸剂之间的摩尔比为1~6:1~5:1~15;优选地,在过滤步骤之后,步骤S1还包括对沉淀进行洗涤的步骤,洗涤步骤包括:将沉淀溶解在三氯甲烷中,向其中加入水进行洗涤,分液,得到有机相和水相;采用无水硫酸钠干燥有机相,过滤并蒸发,得到化合物C。

[0089] 举例如下:将叔丁基-4-氯-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯(化合物A)、2-胺甲基吡啶(化合物B)和N,N-二异丙基乙胺悬浮于N-甲基吡咯烷酮(NMP)并在90℃加热18小时。将混合物冷却并倒入水中。过滤得到沉淀,然后溶于CHCl<sub>3</sub>中并用水洗涤,分液。有机层用Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,过滤并蒸发,得到粗产物,将粗产物用55~60℃的热甲醇热打浆,过滤并用0~10℃的冷甲醇洗涤。所得固体(冷甲醇洗涤后的固体)用50~55℃的热CHCl<sub>3</sub>重结晶,得到黄色结晶叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯(化合物C)。

[0090] 在一种优选的实施方式中,上述步骤S2包括:将化合物C、羰基脱除试剂及第二溶剂混合并反应,得到第二产物体系;采用体积比为1:1的三氯甲烷/甲醇混合溶液稀释第二产物体系,然后蒸发溶剂,得到化合物D。采用羰基脱除试剂脱除反应物C的叔丁氧羰基(BOC)基团。采用体积比为1:1的三氯甲烷/甲醇混合溶液可以作为溶剂稀释产物,从而去除过量的羰基脱除试剂。

[0091] 优选地,上述羰基脱除试剂为三氟乙酸、体积比为1:2的盐酸和乙酸乙酯混合试剂、或硅胶。出于减少副反应和简化后处理工艺的目的,更优选采用三氟乙酸作为羰基脱除试剂。

[0092] 优选地,第二溶剂为二氯甲烷和/或氯仿,其中采用二氯甲烷毒性更小、更环保。优选地,化合物C的摩尔数为羰基脱除试剂摩尔数的1.8~2.0%,更优选为1.9%。

[0093] 举例如下:将三氟乙酸(TFA)加入到叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯(化合物C)所在的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中。将所得溶液在室温搅拌约1小时,直至薄层色谱检测(TLC)显示大部分叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯消失。然后将混合物用体积比1:1的CHCl<sub>3</sub>:MeOH稀释并将溶剂蒸发。重复4至8次以除去TFA,然后置于泵上30分钟使其完全干燥,得到黄色结晶4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸(化合物D)。

[0094] 在一种优选的实施方式中,上述步骤S3包括:将化合物D、氨基化的亲水性大分子聚合物、脱水剂、羰基活化剂与第三溶剂混合并进行反应,得到第三产物体系;过滤第三产物体系,并对过滤所得沉淀进行洗涤、干燥,得到Fe<sup>3+</sup>分子荧光化合物。利用羰基活化剂能够提高活化化合物D中的羰基,配合脱水剂有利于提高反应的转化率。优选地,脱水剂为N,N-二环己基-1,3-碳化二亚胺(DCC)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(EDCI)及二异丙基碳化二亚胺(DIC)中的一种或多种;优选地,羰基活化剂为N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)和/或N-羟基硫代琥珀酰亚胺(Sulfo-NHS)。

[0095] 优选地,第三溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二乙基甲酰胺(DEF)、N,N-二甲

基乙酰胺 (DMAC) 及六甲基磷酰三胺 (HMPT) 中的一种或多种; 优选地, 化合物D的用量为氨基化的亲水性大分子聚合物的重量的2~3% (更优选二者的重量比为13:500); 优选地, 在将氨基化的亲水性大分子聚合物混合之前, 步骤S3还包括: 将氨基化的亲水性大分子聚合物悬浮于碳酸钠水溶液中, 过滤, 再悬浮于DMF中, 过滤, 再用DMF洗涤, 得到预处理的氨基化的亲水性大分子聚合物。利用该步骤可以洗涤氨基化的亲水性大分子聚合物, 并除去其中的水分。

[0096] 举例如下: 将亲水性大分子聚合物 (比如氨基乙基纤维素) 悬浮于碳酸钠水溶液中30min, 过滤, 重新悬浮于DMF中30分钟, 过滤, 用DMF洗涤两次, 以取代截留的水。然后将洗涤后的亲水性大分子聚合物转移到含有4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚氨基甲基苯甲酸 (化合物D), N,N-二环己基-1,3-碳化二亚胺 (DCC) 和N-羟基琥珀酰亚胺 (NHS) 的无水DMF中混合, 并将混合后的悬浮液在室温下搅拌20小时。然后过滤得到粗产物, 用DMF, 水, HCl, 水, NaOH, 水, 丙酮, 乙醚洗涤, 最后真空干燥16h, 得到黄色粉末, 即为该 $Fe^{3+}$ 分子荧光化合物。

[0097] 在一种优选的实施方式中, 将4-氰基苯甲酸与叔丁醇进行酯化反应的步骤包括: 将4-氰基苯甲酸、酰化试剂和第四溶剂混合并反应, 得到中间物; 除去中间物中的溶剂后, 将其与酯化催化剂、叔丁醇混合物混合并反应, 得到第四产物体系; 提纯第四产物体系, 得到4-氰基苯甲酸叔丁酯。利用酰化试剂先与4-氰基苯甲酸进行酰化反应形成中间产物, 然后在酯化催化剂的作用下能够与叔丁醇反应形成4-氰基苯甲酸叔丁酯。相较于酸与纯的直接反应, 利用本发明提供的该路线制备4-氰基苯甲酸叔丁酯, 原料转化率更高。优选地, 酰化试剂为草酰氯、氯化亚砷、三氯化磷及五氯化磷中的一种或多种; 优选地, 酯化催化剂为吡啶、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 及三乙胺中的一种或多种。

[0098] 优选地, 4-氰基苯甲酸和酰化试剂之间的摩尔比为2~3:3~5, 更优选2:3; 将酯化催化剂和叔丁醇的总重量记为n, 将除去溶剂的中间物的重量记为m, m:n为1~3:10~20, 更优选为3:20; 酯化催化剂和叔丁醇之间的体积比为1~1.1:1, 优选为1:1。

[0099] 举例如下: 将4-氰基苯甲酸溶于无水 $CH_2Cl_2$ 中, 加入草酰氯和二甲基甲酰胺 (DMF)。将所得混合物在室温下搅拌1小时, 直至停止产生气体。除去溶剂, 所得残余物用吡啶/叔丁醇混合物处理并在室温下搅拌6小时。减压蒸发溶剂, 并将绿色残余物悬浮在水中, 然后用乙酸乙酯萃取。将合并的有机层洗涤后用 $Na_2SO_4$ 干燥并蒸发。粗产物经过乙酸乙酯/石油醚柱纯化后, 得到白色固体4-氰基苯甲酸叔丁酯。

[0100] 在一种优选的实施方式中, 制备4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E的步骤中, 4-氰基苯甲酸叔丁酯与催化剂之间的重量比为10~20:1~3, 更优选为10:1; 4-氰基苯甲酸叔丁酯与甲醇之间的重量比为1~3:8~20, 更优选为3:20; 优选地, 通入氢气后, 反应体系的压力为0.8~1.2MPa, 更优选1MPa。利用上述工艺制备4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E, 反应的效率更高, 上述催化剂具体可以采用镍催化剂、钨碳催化剂及钴催化剂中的一种或多种。

[0101] 举例如下: 将4-氰基苯甲酸叔丁酯和镍催化剂在甲醇中混合, 于1MPa的压力下氢化16小时。过滤除去催化剂, 然后减压除去溶剂, 得到白色固体4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯。

[0102] 在一种优选的实施方式中, 将4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E与化合物F进行反应的步骤包括: 将4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯E、化合物F与第五溶剂混合并反应, 得到第五产物体系; 过滤第五产物体系, 将得到的沉淀进行干燥, 得到化合物A。

[0103] 优选地, 第五溶剂为乙醇、甲醇、丙醇及异丙醇中的一种或多种; 优选地, 4-氨基甲

基苯甲酸叔丁酯E与化合物F之间的摩尔比为1:1。

[0104] 举例如下：将4-氯-1,8-萘二甲酸酐和4-氨基甲基苯甲酸叔丁酯放入乙醇中形成悬浮液。在室温下搅拌16小时。过滤得到的沉淀，在50℃干燥8小时，得到白色粉末叔丁基-4-氯-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯。

[0105] 优选地，第一凝胶溶剂和第二凝胶溶剂均为水和乙醇的混合溶剂。比如体积比为8~10的乙醇/水混合溶剂。

[0106] 总之，本发明提供的铁离子荧光传感器具有以下优点：

[0107] (1) 传感器中的 $Fe^{3+}$ 分子荧光化合物具有良好的光稳定性，激发(449nm)和发射光(521nm)均为长波长可见光，斯托克斯位移大(72nm)，量子产率高等优点；

[0108] (2) 本发明所设计的传感器能选择性检测 $Fe^{3+}$ 的变化，抗干扰能力强，而且合成方法简单，检测成本低，可重复利用；

[0109] (3) 本发明中传感器的遮光层可以用来较好地去除环境中的杂光或样品的颜色对样品检测的干扰，同时还能对样品中的大分子不溶物进行过滤隔离，仅让样品中的可溶性物质与测试层接触，提高检测精度；

[0110] (4) 本发明中的第一水凝胶和第二水凝胶可以让 $Fe^{3+}$ 分子荧光化合物和遮光填料均匀地分散在基底层表面，使传感器的均一性和稳定性进一步提高。并且，该水凝胶能增加粘附性，使测试层和遮光层能很便捷地与基底层固定在一起，无需UV固化、热固化等工序，简化了固定流程；

[0111] (5) 亲水性大分子聚合物基团与遮光层优良的隔离性也拓宽了其应用范围，如该传感器可以应用在生物电解质荧光分析、药物高通量筛选和环境监测等领域，其中未固化的前体物质(如化合物D)也可以用于荧光探针、细胞染色及荧光成像等领域。

[0112] (6) 本发明的铁离子荧光传感器能够检测出待测液体中二价铁离子和三价铁离子的总浓度。

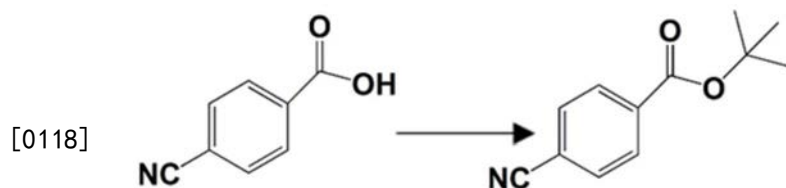
[0113] 上述铁离子分子荧光传感器的制备方法较为简单，只需要在透明树脂基底层10的表面上一度涂布测试层20和遮光层30即可。比如：

[0114] 将 $Fe^{3+}$ 分子荧光化合物与D4水凝胶溶液(D4水凝胶溶解于乙醇和水中)混合，并在室温下搅拌至少18h，使其在水凝胶中均匀分散。然后将该悬浮液用刮刀均匀涂布在透明树脂基底层10上，至少干燥30min。随即将与D6水凝胶溶液混合并搅拌至少18h的炭黑、氧化剂悬浮液用刮刀在 $Fe^{3+}$ 荧光纤维素薄膜上方继续均匀涂布，即可得两层厚度均一的铁离子荧光传感器(上层为炭黑加氧化剂层，下层为 $Fe^{3+}$ 荧光纤维素层)

[0115] 以下通过实施例进一步说明本发明的有益效果：

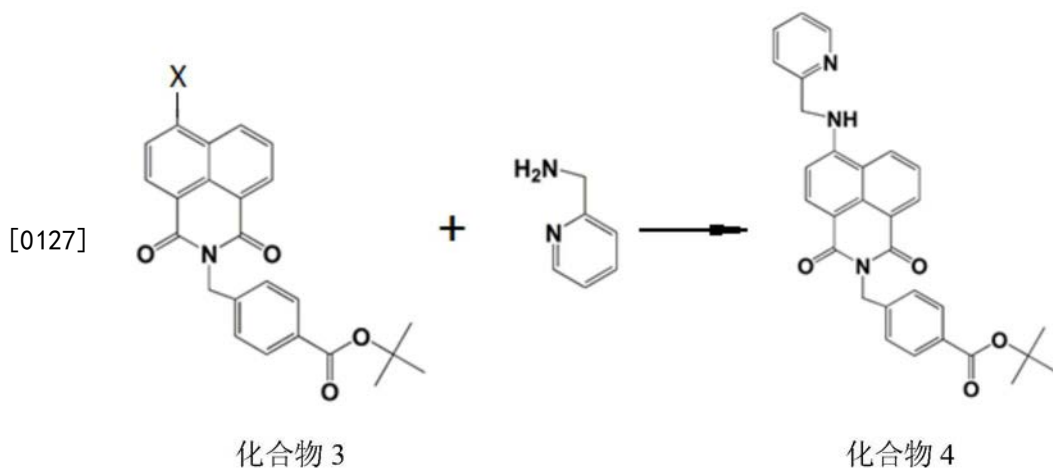
[0116] 实施例1

[0117] 化合物1的合成



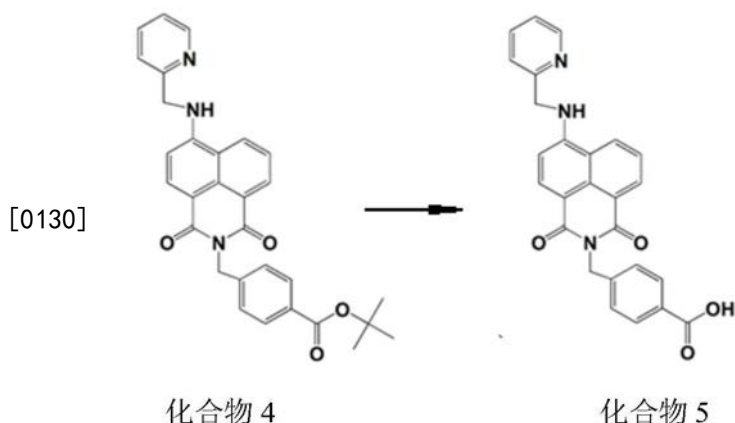
化合物 1





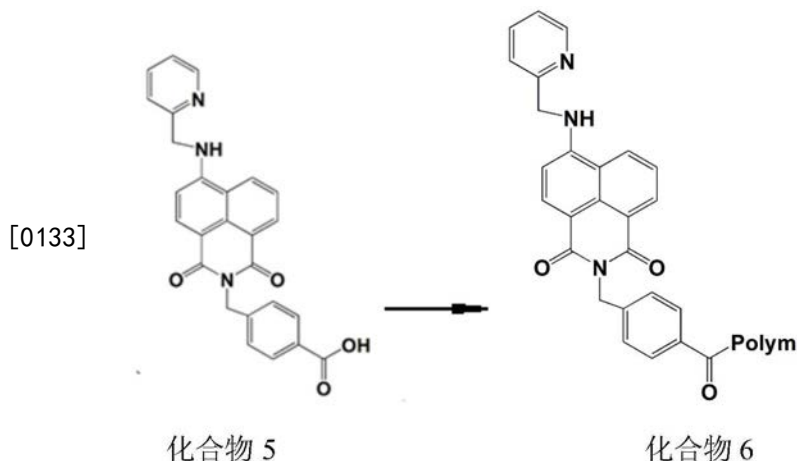
[0128] 将24.33g (225mmol) 2-胺甲基吡啶和31.3g (74.3mmol) 叔丁基-4-氯-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯和13mL (74.6mmol) N,N-二异丙基乙胺悬浮于110mLN-甲基吡咯烷酮(NMP)并在90℃加热18小时。将混合物冷却并倒入水(2L)中。过滤得到沉淀,然后溶于CHCl<sub>3</sub>(800mL)中并用水(5×800mL)洗涤。有机层用Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,过滤并蒸发,得到63.55g粗产物。将残余物用热甲醇(600mL)研磨,过滤并用冷甲醇(600mL)洗涤。所得固体用热CHCl<sub>3</sub>重结晶,得到黄色结晶32.0g(产率87%),叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯,其核磁共振氢谱图如图2所示。

[0129] 化合物5的合成



[0131] 将87.5mL (1.14mol) 三氟乙酸(TFA)加入到10.68g (21.64mmol) 叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(160mL)的溶液中。将所得溶液在室温搅拌约1小时,直至薄层色谱检测(TLC)显示大部分叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯消失。然后将混合物用1:1的CHCl<sub>3</sub>:MeOH(1.2L)稀释并将溶剂蒸发。重复6次以除去TFA,然后置于泵上30分钟使其完全干燥,得到黄色结晶9.35g(产率99%),4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸,其核磁共振氢谱图如图3所示。

[0132] 化合物6的合成



[0134] 将氨基乙基纤维素 (5g) 悬浮于 50mL 2.5% 碳酸钠水溶液中 30min, 过滤, 重新悬浮于 50mL DMF 中 30 分钟, 过滤, 用 DMF 洗涤两次, 以取代截留的水。然后将洗涤的纤维素转移到含有 4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚氨基甲基苯甲酸 (0.13g, 0.3mmol), N,N-二环己基-1,3-碳化二亚胺 (DCC, 0.62g, 3mmol) 和 N-羟基琥珀酰亚胺 (NHS, 0.35g, 3mmol) 于无水 DMF (20mL) 的溶液中混合, 并将混合后的悬浮液在室温下搅拌 20 小时。然后过滤得到黄色纤维素纤维, 用 DMF (5×50mL), 水 (50mL), 0.2NHCl (2×50mL), 水 (50mL), 1.0N NaOH (2×50mL, 60℃, 30min), 水 (10×50mL), 丙酮 (2×50mL), 乙醚 (2×50mL) 洗涤, 最后真空干燥 16h, 得到黄色粉末 0.54g。

[0135] 铁离子荧光传感器的制作

[0136] 取过 25μm 筛的 4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚氨基甲基苯甲酰胺纤维素 0.3g, 与 D4 水凝胶溶液 4.7mL (D4 水凝胶 0.47g 溶解于 3.807mL 乙醇和 0.309mL 水中) 混合, 并在室温下搅拌至少 18h, 使其在水凝胶中均匀分散。然后将该悬浮液用刮刀均匀涂布在 100μm 厚的聚酯 (PET) 薄膜片 (透光率大于等于 88%) 上, 至少干燥 30min。随即将与 D6 水凝胶溶液 4.85mL (D6 水凝胶 0.475g 溶解于 3.852mL 乙醇和 0.428mL 水中) 混合并搅拌至少 18h 的炭黑 (0.15g) 和氧化剂高锰酸钾 (0.1g) 的悬浮液用刮刀在 Fe<sup>3+</sup> 荧光纤维素薄膜上方继续均匀涂布, 即可得两层厚度均一的铁离子荧光传感器 (上层为炭黑加氧化剂层, 厚度 150μm, 下层为 Fe<sup>3+</sup> 荧光纤维素层, 厚度 150μm)。

[0137] 铁离子荧光传感器的荧光性能测试

[0138] (1) 铁离子荧光传感器对不同浓度铁离子 (Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup>=1:1) 的光谱特征

[0139] 将 0.1622g 氯化铁和 0.1268g 氯化亚铁分别溶于 0.05mol/L pH6.0 的 Tris-HCl 缓冲液中, 用 100mL 容量瓶定容制得 1.0×10<sup>-2</sup>mol/L 的 Fe<sup>3+</sup> 标准溶液和 1.0×10<sup>-2</sup>mol/L 的 Fe<sup>2+</sup> 标准溶液。继续用该缓冲液对制得的 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 标准液按 1:1 的比例进行多次逐级稀释, 从而得到了以下一系列不同铁离子浓度的标准液: 4μmol/L、8μmol/L、10μmol/L、40μmol/L、80μmol/L、100μmol/L、400μmol/L、800μmol/L、1000μmol/L 和 10000μmol/L。将铁离子荧光传感器沿着对角线位置固定在荧光比色皿中, 在光电倍增管的电压为 650V, 激发波长和发射波长分别是 449nm 和 521nm 的条件下用荧光分光光度计测量其在上述一系列不同铁离子浓度标准液中的发射光荧光强度的变化。图 4 是本发明制得的铁离子荧光传感器随着铁离子 (Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup>=1:1) 浓度增加荧光光谱的变化图, 可以看到铁离子荧光传感器在 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 等比例共存的情况下表现出强烈的荧光淬灭。随着铁离子浓度的增加, 该传感器在 521nm 处的

荧光强度逐渐降低。图5是本发明制得的铁离子荧光传感器随着铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )浓度增加荧光强度的变化图,从该图可以看到当铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )浓度在 $4\mu\text{mol/L}$ - $1000\mu\text{mol/L}$ 的范围之内时,荧光强度与铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )浓度呈良好的线性关系,其拟合的线性方程可以对铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )进行定量检测。根据3倍10次空白溶液的标准偏差与拟合方程斜率的比计算出铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )浓度的检测限为 $1.36\mu\text{mol/L}$ 。

[0140] (2) 铁离子荧光传感器对16种其他重金属离子的光谱特征

[0141] 将16种金属离子盐[ $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{HgCl}_2$ ]用 $0.05\text{mol/L}$ pH6.0的Tris-HCl缓冲液精确配置成各自浓度为 $10\text{mmol/L}$ 的储备液,然后稀释成浓度均为 $1000\mu\text{mol/L}$ 的16种离子标准液备用。同时还配置各金属离子分别与铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )共存的标准液,使得每种标准液中单个金属离子与铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )的浓度均为 $1000\mu\text{mol/L}$ 。荧光选择性实验如图6所示,将浓度均为 $1000\mu\text{mol/L}$ 的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )标准液分别取 $2\text{ml}$ 加入斜插有铁离子荧光传感器的比色皿中,在荧光稳定后,在 $650\text{V}$ 电压下用波长为 $449\text{nm}$ 的激发光检测其在 $521\text{nm}$ 处的荧光强度的变化。观察图6可知,铁离子荧光传感器对 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )有明显的响应效果,并且在 $521\text{nm}$ 处荧光强度降低到最低值,且三者的荧光强度相似,这说明该传感器对 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )均有很好的选择性。加入 $\text{Cu}^{2+}$ 后,传感器的荧光强度也略有降低,但其他等量金属离子对光极膜荧光发射强度基本没有影响。为了进一步研究其他常见的金属阳离子对铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )测定的干扰影响,我们进行了竞争实验,即将含有其他离子(浓度均为 $1000\mu\text{mol/L}$ )的 $1000\mu\text{mol/L}$ 铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )溶液加入到含有铁离子荧光传感器的比色皿中进行测定(结果如图7白色柱状图所示)。通过竞争实验可知,除了 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ ,其他离子和 $\text{Fe}^{3+}$ 共存时在 $521\text{nm}$ 下的荧光发射强度均没有显著变化。从 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的数据可知,该传感器对 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 均有很好的识别性,且对两者的识别能力没有差异。因此,除了 $\text{Cu}^{2+}$ ,其他常见金属阳离子和阴离子(不同金属阳离子是以氯化物、硝酸盐或醋酸盐的形式加入)不会干扰的铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )的测定。而当 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度降为 $100\mu\text{mol/L}$ 时,对 $1000\mu\text{mol/L}$ 铁离子( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1:1$ )的检测不再造成干扰。因此,此传感器用于铁离子检测是可行的。

[0142] (3) 铁离子荧光传感器对含有不同比例 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的铁离子混合液的识别能力

[0143] 为了进一步了解该铁离子荧光传感器对 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的识别能力是否有差异,配置了一系列含有不同比例 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的铁离子混合液,使其最终的铁离子总浓度均为 $1000\mu\text{M}$ 。这些处理包括全部是 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度比为 $5:1$ 、 $4:1$ 、 $3:1$ 、 $2:1$ 、 $1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ 、 $1:4$ 、 $1:5$ ,以及全部是 $\text{Fe}^{2+}$ 。分别取各种处理的铁离子溶液 $2\text{ml}$ 加入斜插有铁离子荧光传感器的比色皿中,在荧光稳定后,在 $650\text{V}$ 电压下用波长为 $449\text{nm}$ 的激发光检测其在 $521\text{nm}$ 处的荧光强度变化,结果如图8所示。根据图8可知,铁离子总浓度相同时,各处理发射光荧光值的相对偏差均在 $4\%$ 以下,而且单因素方差分析表明,在 $P<0.05$ 的情况下各处理发射光荧光强度的差异不显著,这说明该铁离子传感器对于 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的识别能力一样,可以用来精确检测含有不同 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度比的全铁离子浓度。

[0144] 实施例2

[0145] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物1的合成过程中,调整草酰氯的用量,使4-氰基苯甲酸和草酰氯的摩尔比为2:3,吡啶和叔丁醇之间的体积比为1.1:1。最终化合物1的产率为49%。

[0146] 实施例3

[0147] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物1的合成过程中,调整草酰氯的用量,使4-氰基苯甲酸和草酰氯的摩尔比为3:5。最终化合物1的产率为53%。

[0148] 实施例4

[0149] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物1的合成过程中,将草酰氯替换为氯化亚砷,且调整其用量使4-氰基苯甲酸和氯化亚砷的摩尔比为3:2,。将吡啶替换为4-二甲氨基吡啶,并调整其用量使4-二甲氨基吡啶和叔丁醇之间的体积比为1.2:1,最终化合物1的产率为45%。

[0150] 实施例5

[0151] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物2的合成过程中,调整催化剂的用量,使4-氰基苯甲酸叔丁酯与镍催化剂之间的重量比为20:3,调整甲醇的用量,使4-氰基苯甲酸叔丁酯与甲醇之间的重量比为1:8。化合物2的产率为82%。

[0152] 实施例6

[0153] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物2的合成过程中,调整催化剂的用量,使4-氰基苯甲酸叔丁酯与镍催化剂之间的重量比为20:3,调整甲醇的用量,使4-氰基苯甲酸叔丁酯与甲醇之间的重量比为3:20。化合物2的产率为84%。

[0154] 实施例7

[0155] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物2的合成过程中,将镍催化剂替换为钨碳催化剂,并调整催化剂的用量,使4-氰基苯甲酸叔丁酯与钨碳催化剂之间的重量比为15:1,调整甲醇的用量,使4-氰基苯甲酸叔丁酯与甲醇之间的重量比为1:6。化合物2的产率为74%。

[0156] 实施例8

[0157] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物4的合成过程中,调整2-胺甲基吡啶和N,N-二异丙基乙胺的用量,使叔丁基-4-氯-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯、2-胺甲基吡啶和N,N-二异丙基乙胺之间的摩尔比为1:1:1。化合物4的产率为85%。

[0158] 实施例9

[0159] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物4的合成过程中,调整2-胺甲基吡啶和N,N-二异丙基乙胺的用量,使叔丁基-4-氯-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯、2-胺甲基吡啶和N,N-二异丙基乙胺之间的摩尔比为6:5:15。化合物4的产率为82%。

[0160] 实施例10

[0161] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物4的合成过程中,将N,N-二异丙基乙胺替换为三乙胺,并调整2-胺甲基吡啶和三乙胺的用量,使叔丁基-4-氯-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯、2-胺甲基吡啶和三乙胺之间的摩尔比为8:5:5。化合物4的产率为73%。

[0162] 实施例11



[0163] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物5的合成过程中,调整三氟乙酸的用量,使叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯的摩尔数为三氟乙酸摩尔数的1.8%。化合物5的产率为97%。

[0164] 实施例12

[0165] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物5的合成过程中,调整三氟乙酸的用量,使叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯的摩尔数为三氟乙酸摩尔数的2.0%。化合物5的产率为98%。

[0166] 实施例13

[0167] 该实施例中各步骤的工艺同实施例1,不同之处仅在于:化合物5的合成过程中,将三氟乙酸替换为体积比为1:2的盐酸和乙酸乙酯混合试剂,并调整其用量,叔丁基-4-胺甲基吡啶-1,8-萘二甲酰亚胺基甲基苯甲酸酯的摩尔数为该混合试剂摩尔数的3.0%。化合物5的产率为75%。

[0168] 由上述实施例可知,本发明提供的铁离子分子荧光传感器在测量样品中铁离子浓度时具有测量效率高、灵敏度高、准确性好高等优点,且能够检测液体中含有任意比例的二价铁离子和三价铁离子的总浓度。

[0169] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

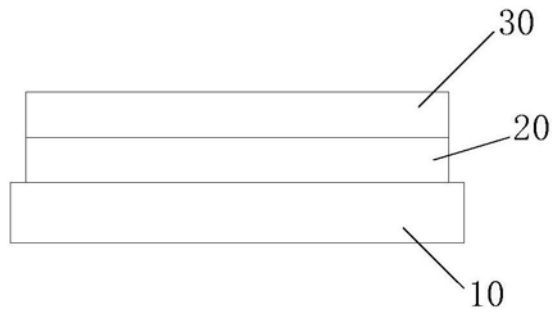


图1

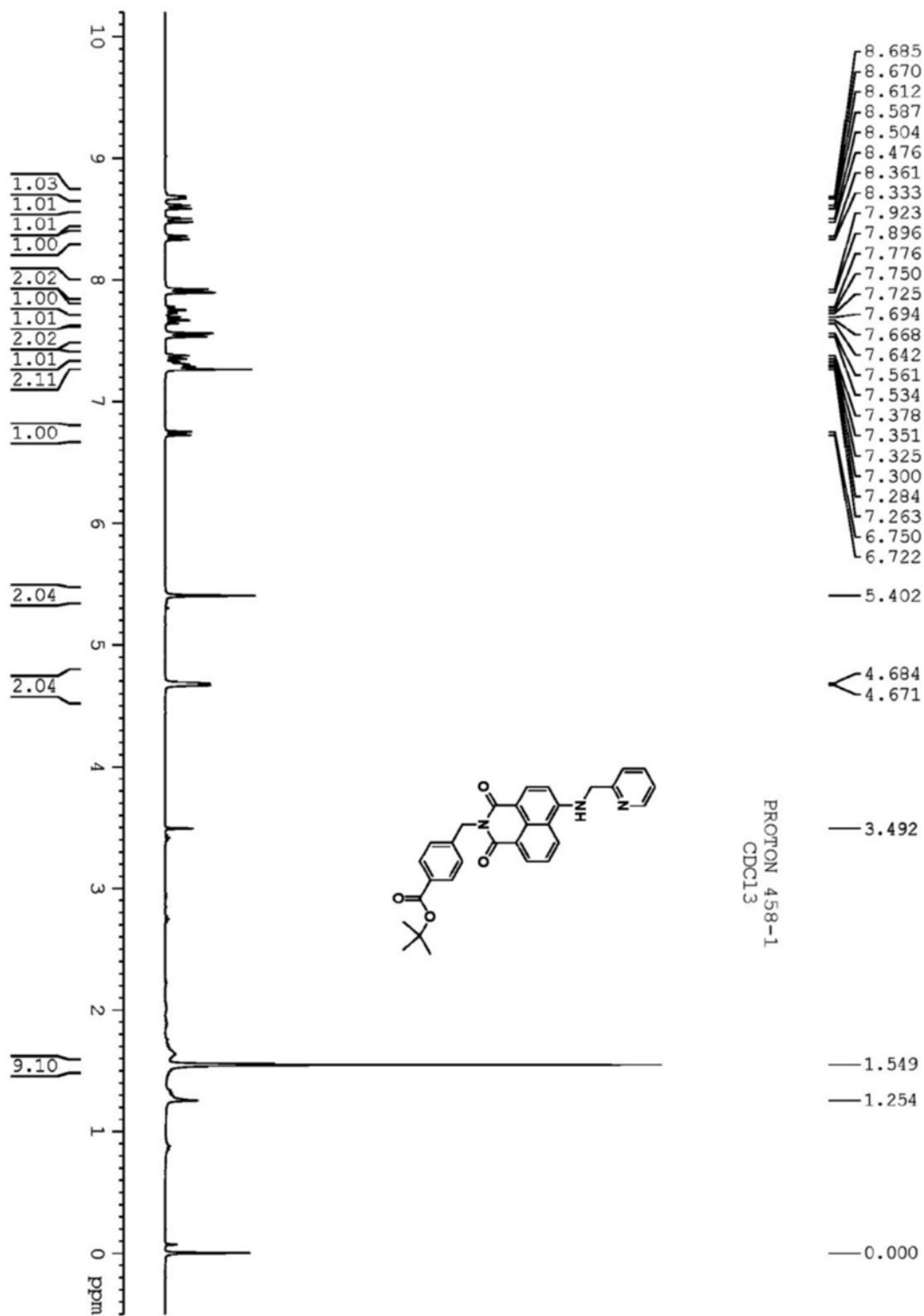


图2

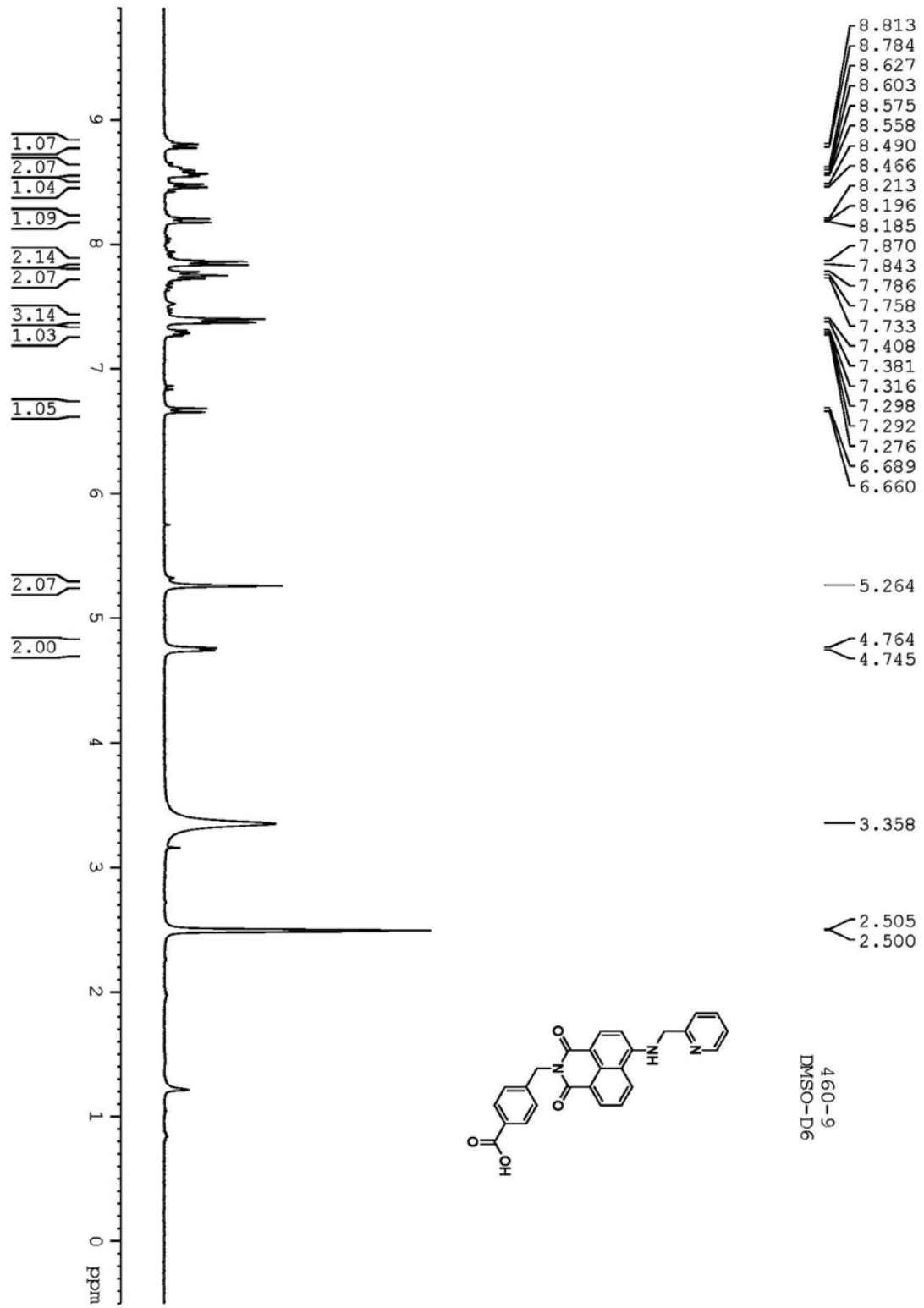


图3

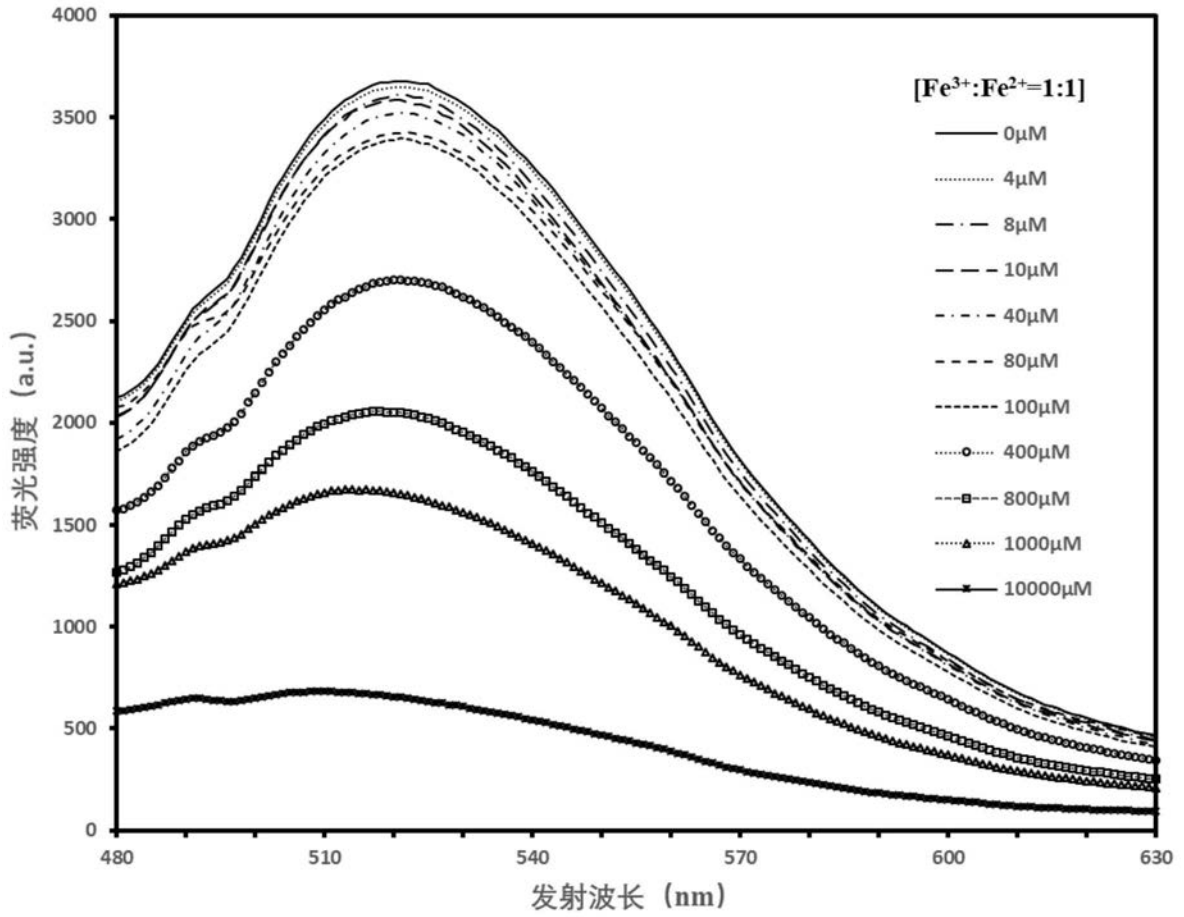


图4

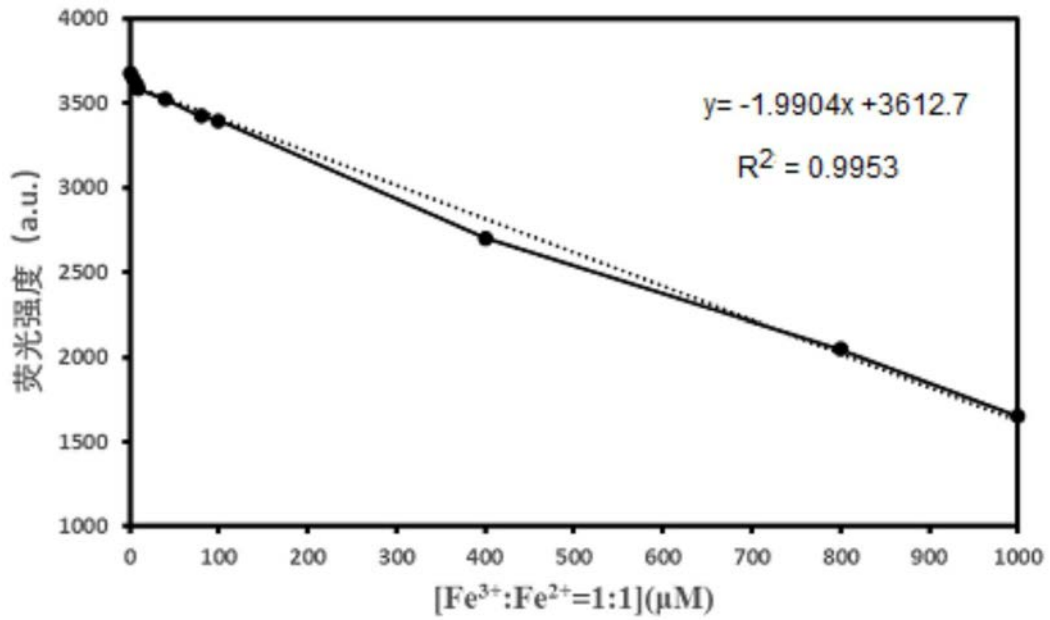


图5

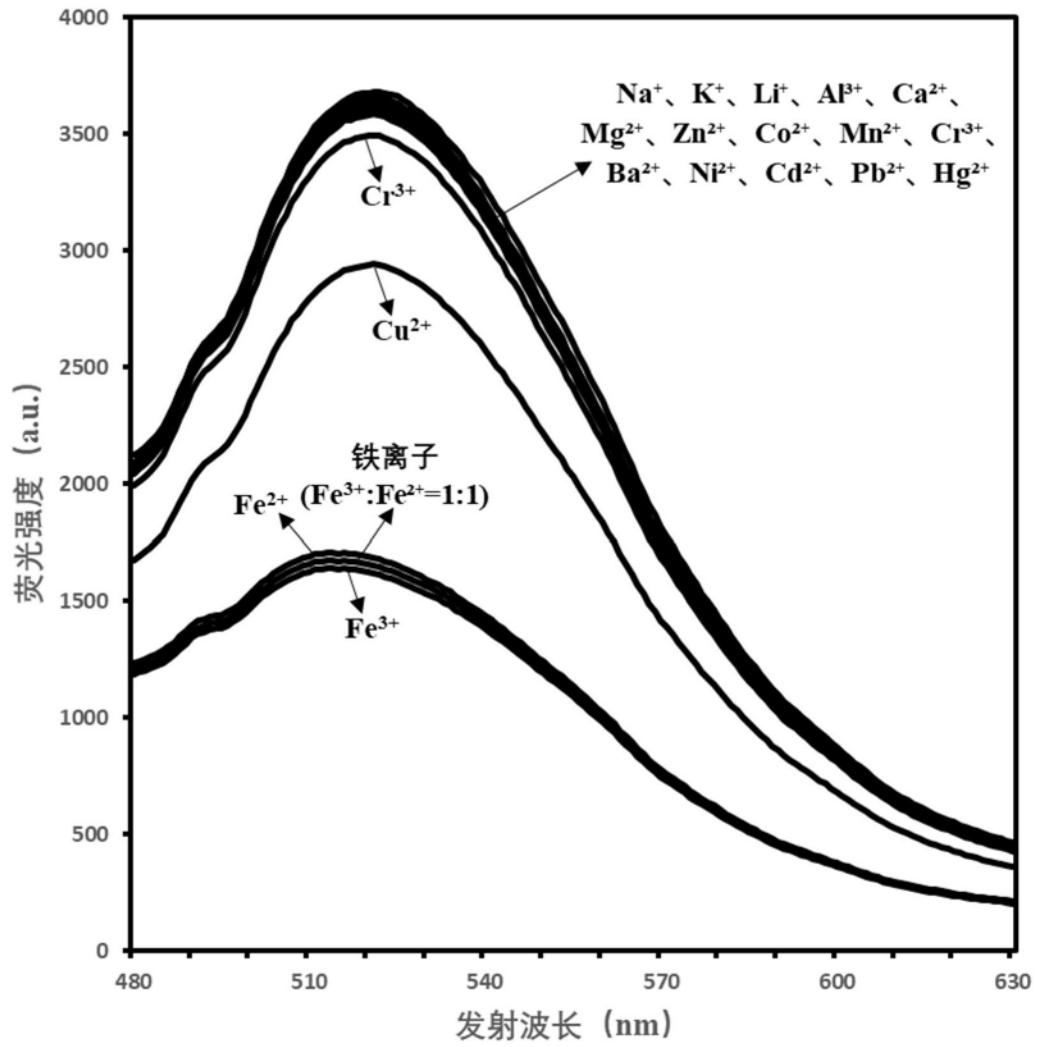


图6

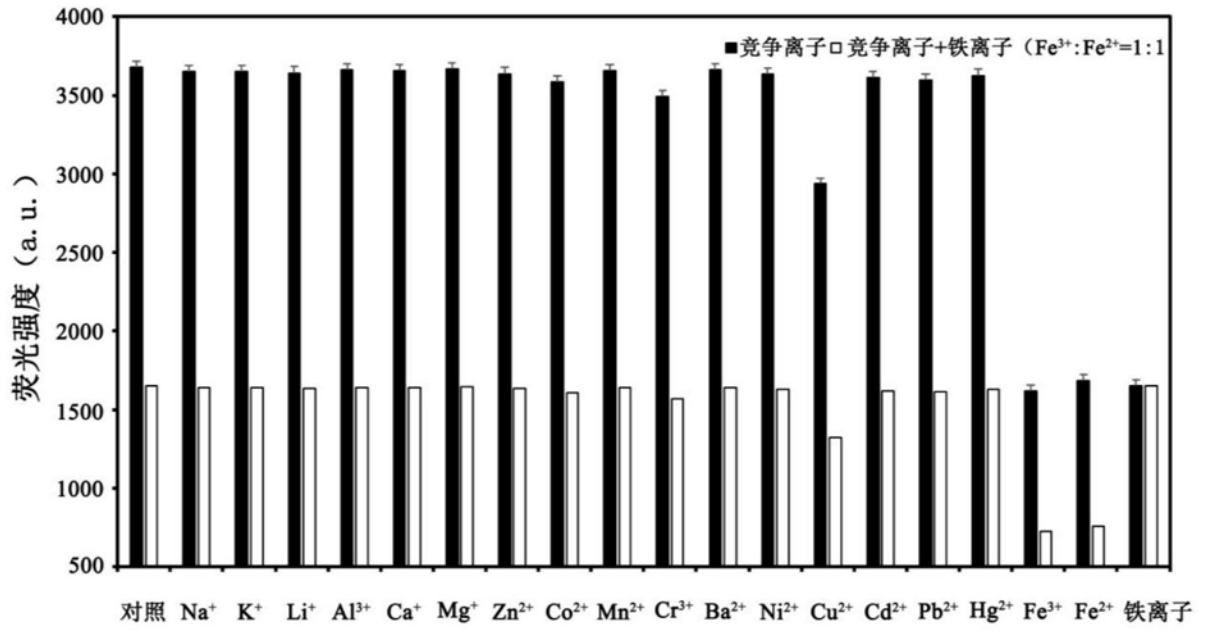


图7

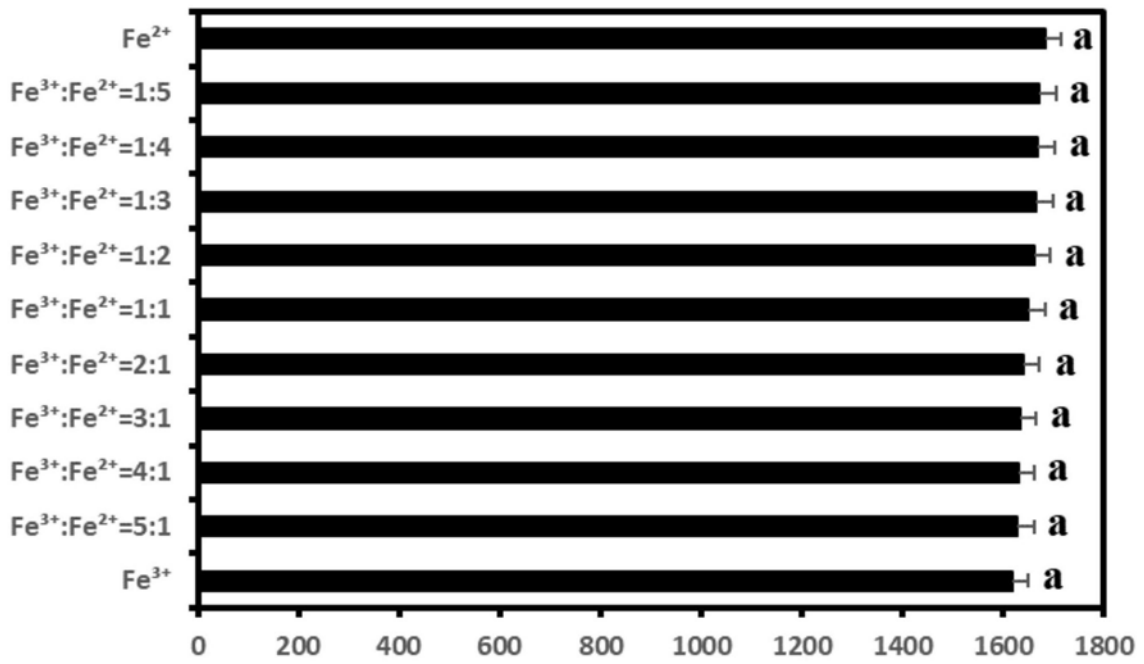


图8