

33

中华人民共和国国家知识产权局

共 1 页

邮政编码: 110004 A 辽宁省沈阳市和平区三好街24号 沈阳科苑专利商标代理有限公司 许宗富 周秀梅 申请号: 200910016065.4	发文日期: 2009年6月24日
--	---------------------

专利申请受理通知书

根据中华人民共和国专利法第二十八条及其实施细则第三十九条、第四十条的规定, 申请人提出的专利申请国家知识产权局专利局予以受理。现将确定的申请号和申请日通知如下:

申请号: **200910016065.4**

申请日: 2009年6月19日

申请人: 烟台海岸带可持续发展研究所

发明名称: 一种测定离子的传感器及其检测方法

经核实确认国家知识产权局专利局收到如下文件:

请求书	每份页数:2	份数:2	摘要	每份页数:1	份数:2
权利要求书	每份页数:2	份数:2	说明书	每份页数:6	份数:2
说明书附图	每份页数:1	份数:2	专利代理委托书		
费用减缓请求书			费用减缓请求证明		
实质审查请求					

简要说明

1. 根据专利法第二十八条规定, 申请文件是邮寄的, 以寄出的邮戳日为申请日。若申请人发现上述申请日与邮寄申请文件之日不一致时, 可在收到本通知书起两个月内向国家知识产权局专利局受理处提交意见陈述书及挂号条存根, 要求办理更正申请日手续。
2. 申请号是国家知识产权局给予每一件被受理的专利申请的代号, 是该申请最有效的识别标志。申请人向我局办理各种手续时, 均应准确、清晰写明申请号。
3. 寄给审查员个人的文件或汇款不具法律效力。
4. 中间文件、分案申请、要求本国优先权的申请应直接寄交国家知识产权局专利局受理处。

中华人民共和国国家知识产权局



审查员: 林红

0926-2-C11321

发 明 专 利 请 求 书

请按照本表背面“填表注意事项”正确填写本表各栏

此框内容由专利局填写

⑥	发明名称 一种测定离子的传感器及其检测方法	① 申请号 (发明) <hr/> ②分案 提交日								
⑦	发明人 秦伟 宋德安	③ 申请日 <hr/> ④费减 审批 <hr/> ⑤ 挂号号码								
⑧	烟台海岸带可持续发展研究所									
申 请 人	姓名或名称 单位代码或个人身份证号 国籍或居所地国家或地区 中国 电 话 <hr/> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%; text-align: center;">地 址</td> <td style="width: 20%;"> 邮政编码 264003 </td> <td style="width: 40%;"> 省、自治区、 直辖市名称 山东省 </td> <td style="width: 30%;"> 市(县) 名 称 烟台市 </td> </tr> <tr> <td></td> <td colspan="3"> 城区(乡)、 街道、门牌号 莱山区春晖路 17 号 </td> </tr> </table>		地 址	邮政编码 264003	省、自治区、 直辖市名称 山东省	市(县) 名 称 烟台市		城区(乡)、 街道、门牌号 莱山区春晖路 17 号		
地 址	邮政编码 264003	省、自治区、 直辖市名称 山东省	市(县) 名 称 烟台市							
	城区(乡)、 街道、门牌号 莱山区春晖路 17 号									
第二 申 请 人	姓名或名称 国籍或居所地国家或地区 电 话 <hr/> 邮政编码 地 址									
第三 申 请 人	姓名或名称 国籍或居所地国家或地区 电 话 <hr/> 邮政编码 地 址									
⑨联 系 人	姓 名 电 话 <hr/> 邮政编码 地 址									
⑩ 确定非第一申请人为代表人声明 特声明第____申请人为申请人的代表人										
⑪ 代 理 机 构	名 称 沈阳科苑专利商标代理有限公司 代 码 21002 <hr/> 邮政编码 110004 电 话 23983373 <hr/> 地 址 辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号									
代 理 人 1	姓 名 许宗富 <hr/> 工作证号 2100205210.8 <hr/> 电 话 23983375	代 理 人 2 <hr/> 姓 名 周秀梅 <hr/> 工作证号 2100206639.1 <hr/> 电 话 23983376								
⑫分案申请	原案申请号	原案申请日 年 月 日								

⑬ 发名 明称		一种测定离子的传感器及其检测方法			
⑭ 生物材料 样品保藏		保藏单位		地 址	
		保藏日期 年 月 日		保藏编号	
				分类命名	
15 要求 优先 权声 明	Ⓒ在先申请 国别或地区	在先申请日	在先申请号		⑯ 不 丧 失 新 颖 性 宽 限 期 声 明
					<input type="checkbox"/> 已在中国政府主办或承认的国际展览会上首次展出 <input type="checkbox"/> 已在规定的学术会议或技术会议上首次发表 <input type="checkbox"/> 他人未经申请人同意而泄露其内容
					17 保 密 请 求 <input checked="" type="checkbox"/> 本专利申请可能涉及国家重大利益，请求保密处理 <input type="checkbox"/> 是否已提交保密证明材料
18 申请文件清单			⑰ 附加文件清单		
1. 请求书 2 份 每份 2 页 2. 说明书摘要 2 份 每份 1 页 3. 摘要附图 份 每份 页 4. 权利要求书 2 份 每份 2 页 5. 说明书 2 份 每份 6 页 6. 说明书附图 2 份 每份 1 页 权利要求的项数 10 项			<input checked="" type="checkbox"/> 费用减缓请求书 <input checked="" type="checkbox"/> 费用减缓请求证明 <input type="checkbox"/> 提前公开声明 <input checked="" type="checkbox"/> 实质审查请求书 <input type="checkbox"/> 实审参考资料 <input type="checkbox"/> 转让证明 <input checked="" type="checkbox"/> 专利代理委托书 <input type="checkbox"/> 经证明的在先申请文件副本 份数 <input type="checkbox"/> 原案申请文件副本 <input type="checkbox"/> 核苷酸或氨基酸序列表 <input type="checkbox"/> 光盘 <input type="checkbox"/> 软盘 <input type="checkbox"/> 其他证明文件(注明文件名称) <input type="checkbox"/>		
20 申请人或代理机构签章			21 专利局对文件清单的审核		
2009年6月17日			年 月 日		

说明书摘要

本发明涉及传感器，具体地说是一种测定离子的传感器及其检测方法。控制电位仪通过导线分别连接工作电极和外参比电极；工作电极和外参比电极插入容器中，容器下设有磁铁；工作电极由聚氯~~氯~~乙烯管和插于之中的内参比电极组成，聚四氯乙烯管底部设有敏感膜；检测：将功能化磁性纳米材料的检测液与待测样品混合并发生反应，然后抽取混合溶液加入到工作电极中，在磁场的作用下，磁性纳米材料将被吸引到膜上同时产生电位变化，根据电位变化速率检测待测溶液中所测物质的含量。本发明具有灵敏度高、操作成本低、适合现场监测，可以在环境监测、临床检测等应用领域使用。

权利要求书

1. 一种测定离子的传感器，包括工作电极、参比电极和控制电位仪，其特征在于：控制电位仪（3）通过导线分别连接工作电极（1）和外参比电极（2）；工作电极（1）和外参比电极（2）插入容器（4）中，容器（4）

下设有磁铁(5);工作电极(1)由聚氯乙炔管(6)和插于之中的内参比电极(7)组成,聚氯乙炔管(6)底部设有敏感膜(8);

所述敏感膜成分:聚合物基体材料、增塑剂和 ETH 500 按重量份数比为 20-80: 20-80: 1-10 混合,而后将混合物融入到四氢呋喃溶液中,充分搅拌均匀,在室温下挥发后即可。

2.按权利要求 1 所述的测定离子的传感器,其特征在于:所述聚合物基体材料为聚氯乙炔、聚丁基丙烯酸酯、聚丙烯酸丁酯、聚醚酰亚胺、硅橡胶或溶胶凝胶膜;增塑剂为邻-硝基苯辛醚(o-NPOE)、二-2-乙基己基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯。

3.按权利要求 1 所述的测定离子的传感器,其特征在于:所述聚氯乙炔管(6)内为内充液;容器(4)内为电解质溶液。

4.按权利要求 1 所述的测定离子的传感器,其特征在于:所述功能化磁性纳米材料的检测液是将离子交换剂、离子载体与增塑剂按质量比 0.1-10: 1-100 混合,溶解于四氢呋喃中得四氢呋喃溶液;然后将磁流体与水按体积比 1: 1-10 混合,得磁流体水溶液;最后将四氢呋喃溶液与磁流体水溶液按体积比 1:1 混合,而后超声震荡 20-40 分钟,在室温下自然挥发 12-36 小时后,抽取水相中的磁流体即得磁性纳米材料功能化的检测液;

所述的磁性纳米材料是将三价铁离子、二价铁离子按摩尔分数比 1.5-2: 1 混合,加酸调节 pH 值为 3-5,搅拌并通氮除氧 20-40 分钟,而后加入浓碱到 pH 值为 9-11,在 30-80℃下反应 20-40 分钟,然后在 80-90℃下熟化 2-4 个小时,自然冷却后磁性分离用超纯水洗 6-8 次至中性,加入分散剂溶液,在 60-80℃下反应 20-40 分钟,自然冷却后磁性分离用超纯水洗 3-6 次,即得稳定的磁流体。

5.按权利要求 4 所述的测定离子的传感器,其特征在于:所述离子交换剂为二壬基萘磺酸或三(十二烷基)甲基氯化铵;所述离子载体为电中性离子载体或电荷性离子载体;所述增塑剂为邻-硝基苯辛醚(o-NPOE)、二-2-乙基己基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯。

6.按权利要求 1 所述的测定离子的传感器,其特征在于:所述工作电极可为离子选择性电极或固体接触式电极;所述磁铁可为永磁铁或电磁铁。

7.一种按权利要求 1 所述的测定离子的传感器的检测方法,其特征在于:将工作电极和外参比电极插入电解质溶液中,将功能化磁性纳米材料的检测液与待测样品混合并发生反应,然后抽取混合溶液加入到工作电极中,在磁场的作用下,磁性纳米材料将其吸引到膜上同时产生电位变化,根据电位变化速率检测待测溶液中所测物质的含量。

8.按权利要求 7 所述的测定离子的传感器的检测方法,其特征在于:所述功能化磁性纳米材料的检测液是将离子交换剂、离子载体与增塑剂按质量比 0.1-10: 1-100 混合,溶解于四氢呋喃中得四氢呋喃溶液;然后将磁流体与水按体积比 1: 1-10 混合,得到磁流体水溶液;最后将四氢呋喃溶液与磁流体水溶液按体积比 1:1 混合,而后超声震荡 20-40 分钟,在室温下自然挥发 12-36 小时后,抽取水相中的磁流体即得磁性纳米材料功能化的检测液;

所述的磁性纳米材料是将三价铁离子、二价铁离子按摩尔分数比 1.5-2:1 混合,加酸调节 pH 值为 3-5,搅拌并通氮除氧 20-40 分钟,而后加入浓碱到 pH 值为 9-11,在 30-80℃下反应 20-40 分钟,然后在 80-90℃下熟化 2-4 个小时,自然冷却后磁性分离用超纯水洗 6-8 次至中性,加入分散剂溶液,在 60-80℃下反应 20-40 分钟,自然冷却后磁性分离用超纯水洗 3-6 次,即得稳定的磁流体。

9.按权利要求 8 所述的测定离子的传感器的检测方法,其特征在于:所述离子交换剂为二壬基萘磺酸或三(十二烷基)甲基氯化铵;所述离子载体为电中性离子载体或电荷性离子载体;所述增塑剂为邻-硝基苯辛醚(o-NPOE)、二-2-乙基己基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯。

说明书

一种测定离子的传感器及其检测方法

技术领域

本发明涉及传感器,具体地说是一种测定离子的传感器及其检测方法。

背景技术

磁性纳米材料是近年来发展起来的一种新型材料,因其具有特殊的磁导向性、超顺磁性,并且表面可以连接各种功能材料,使其在核酸分析、临床诊断、靶向药物、细胞分离等领域被广泛的应用,而将这些性质应用到传感器中,可以显著提高传感器检测的灵敏度,缩短反应时间,提高检

测通量，为传感器领域的发展开辟了广阔的前景。聚合物膜电极是近几十年才发展起来的新技术，具有响应好，灵敏度高等优点，已经成为传感器领域的新热点。现有的技术一般是将磁性纳米材料应用于电流型或光学传感器，本发明是磁性纳米材料在聚合物膜电极中的首次应用，具有重要的意义。

发明内容

本发明的目的在于提供一种适用于磁性纳米材料特性的、快速、灵敏、简单的测定离子的传感器及其检测方法。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案为：

测定离子的传感器，包括工作电极、参比电极和控制电位仪，控制电位仪 3 通过导线分别连接工作电极 1 和外参比电极 2；工作电极 1 和外参比电极 2 插入容器 4 中，容器 4 下设有磁铁 5；工作电极 1 由聚氯乙管 6 和插于之中的内参比电极 7 组成，聚氯乙管 6 底部设有敏感膜 8；所述敏感膜成分：聚合物基体材料、增塑剂和 ETH 500（购于美国 sigma 公司）按重量份数比为 20-80：20-80：1-10 混合，而后将混合物融入到四氢呋喃溶液中，充分搅拌均匀，在室温下挥发后即可。

所述聚合物基体材料为聚氯乙烯、聚丁基丙烯酸酯、聚丙烯酸丁酯、聚醚酰亚胺、硅橡胶或溶胶凝胶膜；增塑剂为邻-硝基苯辛醚（o-NPOE）、二-2-乙基己基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯。所述聚四氯乙烯管 6 内为内充液；容器 4 内为电解质溶液，电解质溶液和内充液为 0.12 摩尔每升的氯化钠（50mM Tris 缓冲溶液，pH=7.4）。

所述功能化磁性纳米材料的检测液是将离子交换剂、离子载体与增塑剂按质量比 0.1-10：1-100 混合，溶解于四氢呋喃中得四氢呋喃溶液；然后将磁流体与水按体积比 1:1-10 混合，得磁流体水溶液；最后将四氢呋喃溶液与磁流体水溶液按体积比 1:1 混合，而后超声震荡 20-40 分钟，在室温下自然挥发 12-36 小时后，抽取水相中的磁流体即得磁性纳米材料功能化的检测液；所述的磁性纳米材料是将三价铁离子、二价铁离子按摩尔分数比 1.5-2:1 混合，加酸调节 pH 值为 3-5，搅拌并通氮除氧 20-40 分钟，而后加入浓碱到 pH 值为 9-11，在 30-80℃ 下反应 20-40 分钟，然后在 80-90℃ 下熟化 2-4 个小时，自然冷却后磁性分离用超纯水洗 6-8 次至中性，加入分散剂溶液，在 60-80℃ 下反应 20-40 分钟，自然冷却后磁性分离用超纯水洗 3-6 次，即得稳定的磁流体。

所述离子交换剂为二壬基萘磺酸或三(十二烷基)甲基氯化铵；所述离子载体为电中性离子载体或电荷性离子载体，具体为缬氨霉素，N,N'-二庚基-N,N'-二甲基乙醛丙二酰胺，N,N'-二环己基-N,N'-十八醇酯-含氧戊酰胺，大环四硫醚，1,7-二硫-12-冠-4，2,2,2-穴状配体，3,6-草酸辛烷二硫胺，N,N'-取代 1,10-二氮-18-冠-6 酯，4-叔丁基杯[4]芳烃-四(N,N'-二甲基乙硫酰胺)，N,N,N',N'-四环己烷-2,2'-硫代二乙酰基胺，N,N,N',N'-四丁基-3,6-二氧硫代二辛基酰胺，N,N'-二十八烷基-N,N'-二丙基-3,6-二氧辛烷-1,8-二酰胺，S,S'-亚甲基二(N,N'-二异丁基二硫甲酰胺)或 N,N,N',N'-四十二烷基-3,6-二氧辛烷二硫酰胺(均购自美国 sigma 公

司)。所述增塑剂为邻-硝基苯辛醚 (o-NPOE)、二-2-乙基己基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯。

所述工作电极可为离子选择性电极或固体接触式电极；所述磁铁可为永磁铁或电磁铁。

测定离子的传感器的检测方法：将工作电极和外参比电极插入电解质溶液中，将功能化磁性纳米材料的检测液与待测样品混合并发生反应，然后抽取混合溶液加入到工作电极中，在磁场的作用下，磁性纳米材料将其吸引到膜上同时产生电位变化，根据电位变化速率检测待测溶液中所测物质的含量。

所述功能化磁性纳米材料的检测液是将离子交换剂、离子载体与增塑剂按质量比 0.1-10: 1-100 混合，溶解于四氢呋喃中得四氢呋喃溶液；然后将磁流体与水按体积比 1: 1-10 混合，得磁流体水溶液；最后将四氢呋喃溶液与磁流体水溶液按体积比 1: 1 混合，而后超声震荡 20-40 分钟，在室温下自然挥发 12-36 小时后，抽取水相中的磁流体即得磁性纳米材料功能化的检测液；所述的磁性纳米材料是将三价铁离子、二价铁离子按摩尔分数比 1.5-2: 1 混合，加酸调节 pH 值为 3-5，搅拌并通氮除氧 20-40 分钟，而后加入浓碱到 pH 值为 9-11，在 30-80℃ 下反应 20-40 分钟，然后在 80-90℃ 下熟化 2-4 个小时，自然冷却后磁性分离用超纯水洗 6-8 次至中性，加入分散剂溶液，在 60-80℃ 下反应 20-40 分钟，自然冷却后磁性分离用超纯水洗 3-6 次，即得稳定的磁流体。

所述离子交换剂为二壬基萘磺酸或三(十二烷基)甲基氯化铵；所述离子载体为电中性离子载体或电荷性离子载体具体为缬氨霉素，N,N'-二庚基-N,N'-二甲基乙醛丙二酰胺，N,N'-二环己基-N,N'-十八醇酯-含氧戊酰胺，大环四硫醚，1,7-二硫-12-冠-4，2,2,2-穴状配体，3,6-草酸辛烷二硫胺，N,N'-取代 1,10-二氮-18-冠-6 酯，4-叔丁基杯[4]芳烃-四(N,N'-二甲基乙硫酰胺)，N,N,N',N'-四环己烷-2,2'-硫代二乙酰基胺，N,N,N',N'-四丁基-3,6-二氧硫代二辛基酰胺，N,N'-二十八烷基-N,N'-二丙基-3,6-二氧辛烷-1,8-二酰胺，S,S'-亚甲基二(N,N'-二异丁基二硫甲酰胺)或 N,N,N',N'-四十二烷基-3,6-二氧辛烷二硫酰胺(均购自美国 sigma 公司)。所述增塑剂为邻-硝基苯辛醚 (o-NPOE)、二-2-乙基己基癸酯、癸二酸二丁酯或癸二酸二辛酯。

本发明传感器检测方法的原理：为利用纳米材料粒径小的优势，降低传质阻力与扩散层厚度，使纳米粒子与被测物质迅速结合；并利用修饰在纳米材料表面的功能化物质特异性地与被测物质发生反应；最后利用磁铁将磁性纳米材料迅速吸引到电极膜表面，并立即产生电位变化，达到检测的目的。

本发明的优点在于：

1. 本发明利用功能化的磁性纳米材料的粒径小，传质阻力小，反应迅速，具有高的选择性等优势，并且将其首次与电位型的传感器相结合，达到了快速检测的目的，并降低了检出限。

2. 本发明电极制备简单，易于小型化，操作简单方便，灵敏度和准确

度较高，检测条件温和，适用与实际样品检测。

3.本发明检测方法建准确、可靠、灵敏度高、可检测各种离子，在室温条件下实现现场、快速、准确测定，同时，还具有操作简单方便、灵敏度高和条件温和等优点，适用于环境检测、临床检测等实践过程。

附图说明

图1为本发明检测装置的示意图。

图2为本发明装置对不同浓度的鱼精蛋白溶液的标准工作曲线。

图3为本发明装置对不同浓度的鱼精蛋白溶液的电位变化曲线。

具体实施方式

实施例1

传感器为：控制电位仪 3 通过导线分别连接工作电极 1 和外参比电极 2；工作电极 1 和外参比电极 2 插入容器 4 中，容器 4 下设有磁铁 5；工作电极 1 由聚氯₂乙烯管 6 和插于之中的内参比电极 7 组成，聚氯₂乙烯管 6 底部设有敏感膜 8；（参见图 1）所述聚氯₂乙烯管 6 内为内充液；容器 4 内为电解质溶液，电解质溶液和内充液为 0.12 摩尔每升的氯化钠（50mM Tris 缓冲溶液，pH=7.4）。并且功能化磁性纳米材料的检测液与待测样品混合并发生反应，然后抽取混合溶液加入到工作电极 1 中。

所述敏感膜成分：PVC 颗粒、增塑剂、ETH 500（购于美国 sigma 公司）的混合物共 480mg，其中为 32.7 wt% PVC 颗粒、65.3wt%增塑剂，2wt%ETH 500，移入到 3ml 四氢呋喃溶液中，搅拌 4h 使之分散均匀，后在室温下自然挥发 12h，即得到聚离子敏感膜，厚度约为 200 μm。利用打孔器将敏感膜切割成 0.6cm 直径大小的均匀圆形切片，以四氢呋喃和 PVC 的混合液将敏感膜黏附到聚四氯₂乙烯管底部。电极在使用前应以 0.12 摩尔每升的氯化钠（50mM Tris 缓冲溶液，pH=7.4）活化 36h。

检测方法：测试样品中鱼精蛋白的含量，其测定步骤如下：

将功能化磁性纳米材料的检测液与待测样品混合并发生反应，然后抽取混合溶液加入到工作电极中，在磁场的作用下，磁性纳米材料将其吸引到膜上同时产生电位变化，根据电位变化速率检测待测溶液中所测物质的含量。

a. 磁性纳米材料功能化检测液的制备：将二壬基萘磺酸、增塑剂按质量比 0.1: 1 混合，溶解于四氢呋喃中得四氢呋喃溶液，将磁流体与水按体积比 1:1 混合得磁流体水溶液，然后将四氢呋喃溶液与磁流体水溶液按体积比 1:1 混合，超声震荡 20 分钟，在室温下自然挥发 12 小时后，抽取水相中的磁流体即得磁性纳米材料功能化的检测液。增塑剂为邻-硝基苯辛醚（o-NPOE）

所述磁流体将三价铁离子、二价铁离子按摩尔分数比 1.5:1 混合，加入盐酸调节 pH 值为 3，搅拌并通氮除氧 20 分钟，而后加入浓氨水到 pH 值为 9，在 30℃下反应 20 分钟，然后在 80℃下熟化 4 个小时，自然冷却后磁性分离用超纯水洗 6 次至中性，加入油酸钠溶液，在 60℃下反应 20 分钟，自然冷却后磁性分离用超纯水洗 3 次，即得稳定的磁流体。

b. 标准工作曲线的绘制：将工作电极插入内充液为 0.12 摩尔每升的

氯化钠 (50mM Tris 缓冲溶液, pH=7.4) 中, 将检测液稀释 50 倍后, 抽取 100 微升加入到 100 微升鱼精蛋白的浓度分别为 5, 0.5, 0.05, 0 微克每毫升的鱼精蛋白样品溶液中, 电极对不同浓度的鱼精蛋白溶液的电位变化的速率不同, 以电位变化速率对浓度做出标准工作曲线。(参见图 2)

c. 将磁性纳米材料功能化的检测液稀释 50 倍后, 抽取 100 微升加入到 100 微升待测的鱼精蛋白样品溶液中, 混合均匀待反应完全后抽出, 加入到电极中, 施加磁场, 即得此浓度的鱼精蛋白的电位变化曲线, 计算其最大电位变化速率, 对照标准工作曲线, 即可得到样品中鱼精蛋白的浓度。(参见图 3)

实施例 2

检测方法: 测试样品中肝素的含量, 其测定步骤如下:

将功能化磁性纳米材料的检测液与待测样品混合并发生反应, 然后抽取混合溶液加入到工作电极中, 在磁场的作用下, 磁性纳米材料将其吸引到膜上同时产生电位变化, 根据电位变化速率检测待测溶液中所测物质的含量。

a. 磁性纳米材料功能化检测液的制备: 将三(十二烷基)甲基氯化铵、增塑剂按质量比 10: 100 混合, 溶解于四氢呋喃中得四氢呋喃溶液, 将磁流体与水按体积比 1: 10 混合得磁流体水溶液, 然后将四氢呋喃溶液与磁流体水溶液按体积比 1:1 混合, 超声震荡 40 分钟, 在室温下自然挥发 36 小时后, 抽取水相中的磁流体即得磁性纳米材料功能化的检测液。增塑剂为癸二酸二辛酯。

所述磁流体将三价铁离子、二价铁离子按摩尔分数比 2:1 混合, 加入盐酸调节 pH 值为 5, 搅拌并通氮除氧 40 分钟, 而后加入浓氨水到 pH 值为 11, 在 60℃ 下反应 40 分钟, 然后在 90℃ 下熟化 4 个小时, 自然冷却后磁性分离用超纯水洗 8 次至中性, 加入油酸钠溶液, 在 80℃ 下反应 40 分钟, 自然冷却后磁性分离用超纯水洗 6 次, 即得稳定的磁流体。

b. 标准工作曲线的绘制: 将工作电极插入内充液为 0.12 摩尔每升的氯化钠 (50mM Tris 缓冲溶液, pH=7.4) 中, 将检测液稀释 50 倍后, 抽取 100 微升加入到 100 微升肝素溶液中, 浓度分别为 50, 5, 0.5, 0 微克每毫升的肝素样品溶液中, 电极对不同浓度的肝素溶液的电位变化的速率不同, 以电位变化速率对浓度做出标准工作曲线。

c. 将磁性纳米材料功能化的检测液稀释 50 倍后, 抽取 100 微升加入到 100 微升待测浓度的肝素样品溶液中, 混合均匀待反应完全后抽出, 加入到电极中, 施加磁场, 即得此浓度的肝素溶液的电位变化曲线, 计算其最大电位变化速率, 对照标准工作曲线, 即可得到样品中肝素的浓度。

实施例 3

检测方法: 测试样品中离子的含量, 其测定步骤如下:

将功能化磁性纳米材料的检测液与待测样品混合并发生反应, 然后抽取混合溶液加入到工作电极中, 在磁场的作用下, 磁性纳米材料将其吸引到膜上同时产生电位变化, 根据电位变化速率检测待测溶液中所测物质的含量。

a. 磁性纳米材料功能化检测液的制备: 将离子载体 4-叔丁基杯[4]芳烃-四(N, N-二甲基乙硫酰胺)(美国 sigma 公司)、增塑剂按质量比 1: 50 混合, 溶解于四氢呋喃中得四氢呋喃溶液, 将磁流体与水按体积比 1: 5 混合得磁流体水溶液, 然后将四氢呋喃溶液与磁流体水溶液按体积比 1: 1 混合, 超声震荡 30 分钟, 在室温下自然挥发 20 小时后, 抽取水相中的磁流体即得磁性纳米材料功能化的检测液。增塑剂癸二酸二辛酯。

所述磁流体将三价铁离子、二价铁离子按摩尔分数比 1.6: 1 混合, 加入盐酸调节 pH 值为 4, 搅拌并通氮除氧 30 分钟, 而后加入浓氨水到 pH 值为 10, 在 40℃ 下反应 30 分钟, 然后在 85℃ 下熟化 4 个小时, 自然冷却后磁性分离用超纯水洗 7 次至中性, 加入油酸钠溶液, 在 70℃ 下反应 30 分钟, 自然冷却后磁性分离用超纯水洗 4 次, 即得稳定的磁流体。

b. 标准工作曲线的绘制: 将工作电极插入内充液为 0.12 摩尔每升的氯化钠(50mM Tris 缓冲溶液, pH=7.4)中, 将检测液稀释 50 倍后, 抽取 100 微升加入到 100 微升离子样品溶液中, 浓度分别为 5, 0.5, 0.05, 0 微摩尔每升的离子溶液中, 电极对不同浓度的铅溶液的电位变化的速率不同, 以电位变化速率对浓度做出标准工作曲线。

c. 将磁性纳米材料功能化的检测液稀释 50 倍后, 抽取 100 微升加入到 100 微升待测浓度的样品溶液中, 混合均匀待反应完全后抽出, 加入到电极中, 施加磁场, 即得此浓度的离子样品的电位变化曲线, 计算其最大电位变化速率, 对照标准工作曲线, 即可得到样品中离子的浓度。

实施例 4

与实施例 3 不同, 所测的离子还可以是钾, 镁, 钙, 铜, 银, 锌, 镉, 汞, 铬。所用的离子载体是缬氨霉素, N, N'-二庚基-N, N'-二甲基乙醛丙二酰胺, N, N'-二环己基-N, N'-十八醇酯-含氧戊酰胺, 大环四硫醚, 1, 7 二硫-12-冠-4, 2, 2, 2-穴状配体, 3, 6-草酸辛烷二硫胺, N, N'-取代 1, 10-二氮-18-冠-6 酯, 4-叔丁基杯[4]芳烃-四(N, N-二甲基乙硫酰胺), N, N, N', N'-四丁基-2, 2'-硫代二乙酰基胺, N, N, N', N'-四丁基-3, 6-二氧硫代二辛基酰胺, N, N'-二十八烷基-N, N'-二丙基-3, 6-二氧辛烷-1, 8-二酰胺, S, S'-亚甲基二(N, N-二异丁基二硫甲酰胺)或 N, N, N', N'-四十二烷基-3, 6-二氧辛烷二硫酰胺(均购自美国 sigma 公司)。

实施例 5

与实施例 1 不同之处在于工作电极为用固体接触电极代替有内充液的电极, 其敏感膜设于固体接触电极底部。

所述的敏感膜为: 聚丁基丙烯酸酯、二-2-乙基己基癸酯、ETH 500, 按重量份数比为 32.7: 65.3: 2 混合, 而后融入到四氢呋喃溶液中, 搅拌使之成为均匀溶液, 在室温下过夜, 即得到有弹性的聚合物敏感膜。

实施例 6

所述的聚合物敏感膜为: 硅橡胶、邻-硝基苯辛醚(o-NPOE)、ETH 500, 按重量份数比 32.7: 65.3: 2 混合, 而后融入到四氢呋喃溶液中, 搅拌使之成为均匀溶液, 室温下放置过夜, 即得到有弹性的聚合物敏感膜。

实施例 7

所述的聚合物敏感膜为：溶胶凝胶、癸二酸二辛酯、ETH 500，按重量份数比为 32.7: 65.3: 2 混合，而后融入四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，室温下放置过夜，即得到有弹性的聚合物敏感膜。

实施例 8

所述的聚合物敏感膜为：聚丁基丙烯酸酯、癸二酸二丁酯、ETH 500，按重量份数比为 32.7: 65.3: 2 混合，而后融入四氢呋喃溶液中，搅拌使之成为均匀溶液，室温下放置过夜，即得到有弹性的聚合物敏感膜。

说明书附图

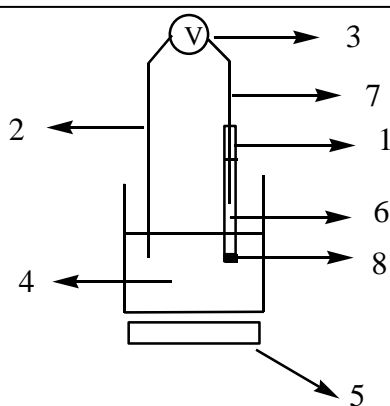


图 1

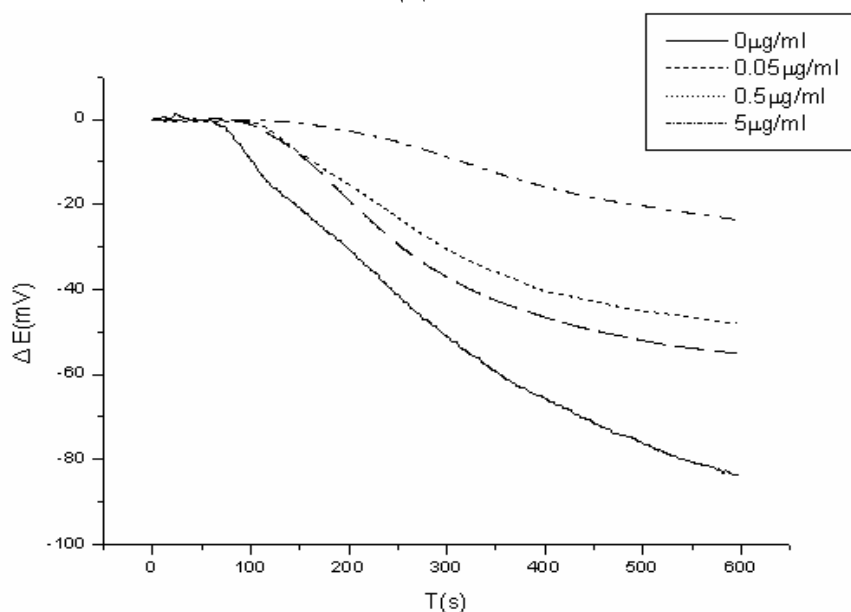


图 2

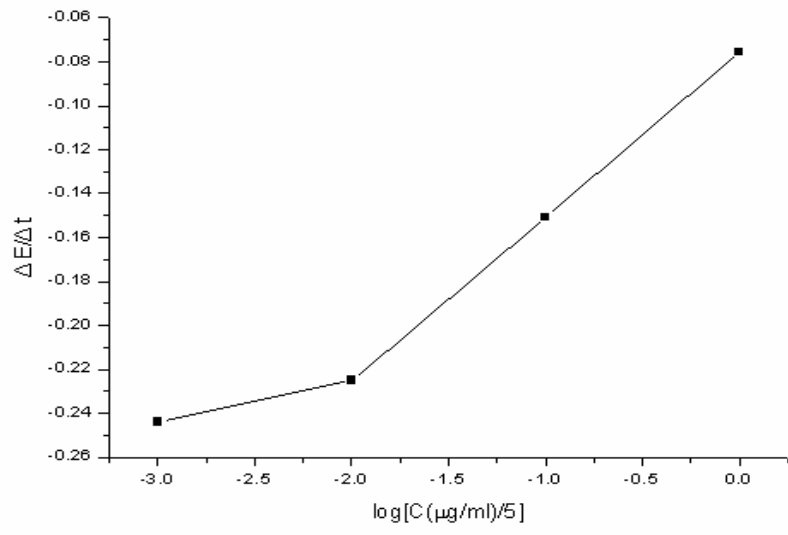


图 3