



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119977965 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202510154495.1

(22) 申请日 2025.02.12

(71) 申请人 广东省广业检验检测集团有限公司

地址 510000 广东省广州市越秀区天河路

45号之六粤能大厦2101室

申请人 广州大学

(72) 发明人 罗洪广 王平山 高航 王铭剑

陈名钊 钟婉滢 贺惠贤

(74) 专利代理机构 佛山市禾才知识产权代理有

限公司 44379

专利代理师 罗凯欣

(51) Int. Cl.

C07D 471/22 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

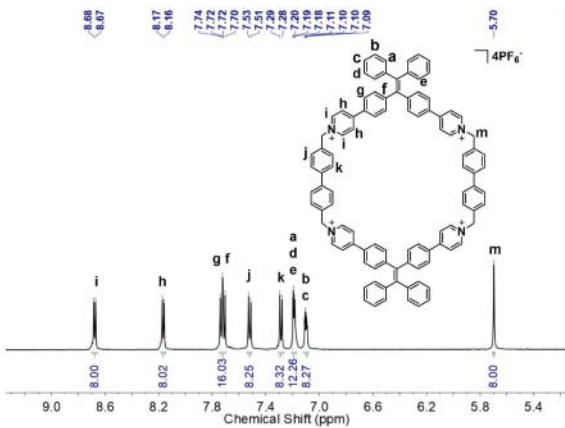
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种检测全氟辛酸的荧光探针分子及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及污染物检测技术领域,公开了一种检测全氟辛酸的荧光探针分子及其制备方法与应用,荧光探针分子包括与四苯乙烯基团相连接的苣基联苯基团;所述荧光探针分子呈六边形的环状结构,分布于所述荧光探针分子的环状结构的四苯乙烯基团可与全氟辛酸结合并产生荧光,所述四苯乙烯基团为发光色团;所述荧光探针分子的分子通式为 $C_{100}H_{76}F_{24}N_4P_4$ 。环状结构为四苯乙烯基团与全氟辛酸分子的结合提供空间,使结合后的四苯乙烯基团成为发光色团,具有明显的荧光响应。本发明通过偶联反应获得四苯乙烯单吡啶,并通过脱卤反应和阴离子置换,制得荧光探针分子,提供了新的合成路径。用于检测全氟辛酸,具有良好的检测灵敏度。



1. 一种检测全氟辛酸的荧光探针分子,其特征在于,所述荧光探针分子包括与四苯乙烯基团相连接的苣基联苯基团;

所述荧光探针分子呈六边形的环状结构,分布于所述荧光探针分子的环状结构的四苯乙烯基团可与全氟辛酸结合并产生荧光,所述四苯乙烯基团为发光色团;

所述荧光探针分子的分子通式为 $C_{100}H_{76}F_{24}N_4P_4$ 。

2. 根据权利要求1的所述检测全氟辛酸的荧光探针分子,其特征在于,多个发光色团中心对称地分布于所述环状结构。

3. 一种荧光探针分子的制备方法,其特征在于,用于制备权利要求1或2的所述的检测全氟辛酸的荧光探针分子,包括以下步骤:

S1) 将4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)和4-吡啶硼酸分别加入到搅拌的反应器皿中,再加入N,N-二甲基甲酰胺溶液,并使N,N-二甲基甲酰胺溶解均匀,制得混合溶液;

S2) 在混合溶液中加入碱性剂,放入磁子,加入催化剂,反复抽真空并充氮气三次,制得反应液;

S3) 在氮气保护下,控制反应液的反应温度,搅拌至偶联反应停止,再冷却至室温,抽滤反应液,取滤液并旋蒸除去剩余的N,N-二甲基甲酰胺,制得粗产物;

S4) 以中性 Al_2O_3 为固定相,并以二氯甲烷和石油醚的混合液为洗脱剂,通过柱层析色谱对粗产物纯化,再旋蒸除去有机溶剂,将得到的固体物再通过真空干燥除去残留的有机溶剂,制得为四苯乙烯单吡啶的有机配体;

S5) 将有机配体溶解于乙腈,制得有机配体溶液;

S6) 将4,4'-二溴甲基联苯溶解于乙腈中,然后缓慢滴加于有机配体溶液中,控制反应温度,搅拌至脱卤反应停止,冷却至室温后,抽滤,在获得的滤液中加入过量的第一阴离子置换剂,使溶液完全析出第一沉淀物,抽滤取滤饼,将滤饼溶解于去离子水,抽滤并取滤液,再往滤液中加入过量的第二阴离子置换剂,使滤液完全析出第二沉淀物,提纯第二沉淀物,即制得所述荧光探针分子。

4. 根据权利要求3的所述荧光探针分子的制备方法,其特征在于,步骤S2)中,催化剂为四三苯基磷钨。

5. 根据权利要求3的所述荧光探针分子的制备方法,其特征在于,步骤S2)中,碱性剂为溶解于去离子水中的碳酸钾,所述碱性剂与4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)的摩尔比为(4-8):1。

6. 根据权利要求3的所述荧光探针分子的制备方法,其特征在于,步骤S1)至S2)中,4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)与4-吡啶硼酸的摩尔比为1:(2-3)。

7. 根据权利要求3的所述荧光探针分子的制备方法,其特征在于,步骤S3)的反应温度为90-110°C,步骤S6)的反应温度为70-90°C;

步骤S4)中,洗脱剂含有的二氯甲烷和石油醚的体积比为3:1。

8. 根据权利要求3的所述荧光探针分子的制备方法,其特征在于,步骤S6)中,第一阴离子置换剂为四丁基氯化铵或四丁基碘化铵,第二阴离子置换剂为六氟磷酸铵。

9. 一种利用荧光探针分子检测全氟辛酸的方法,其特征在于,使用权利要求4-7任一项的所述荧光探针分子的制备方法制得的荧光探针分子,包括以下步骤:

- T1) 按照1:9的体积比分别添加乙腈和去离子水于一容器中,配置得到检测溶剂;
- T2) 在一个比色皿中加入5mL的检测溶剂,再加入浓度为 10^{-4} mol/L的全氟辛酸,制得第一对照样;
- T3) 在第二个比色皿中加入5mL的检测溶剂,再加入浓度为 10^{-5} mol/L的荧光分子探针,制得第二对照样;
- T3) 另取五个比色皿,分别加入5mL的检测溶剂,再分别加入 10^{-5} mol/L的荧光分子探针,然后按照荧光分子探针与全氟辛酸的摩尔浓度比分别为100:1、10:1、1:1、1:10和1:100的比例分别在五个比色皿中加入对应摩尔浓度的全氟辛酸,制得五个检测样;
- T4) 使用荧光光谱仪照射两个对照样和各个检测样,并获得对应的荧光光谱图。

一种检测全氟辛酸的荧光探针分子及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及污染物检测技术领域,尤其涉及一种检测全氟辛酸的荧光探针分子及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 全氟辛酸(PFOA),因其具有高物理化学稳定性、强疏水疏油性和高表面活性,广泛应用于纺织品、半导体、纳米涂料、消防泡沫、医疗器械等领域。然而,PFOA具有环境持久性、生物蓄积性和远距离迁移性,可通过食物、空气或水进入人体,在动物的器官、免疫、内分泌和生殖发育等系统累积并产生毒性,严重威胁生态环境和人类健康,已被列为持久性污染有机物(POPs)名单。

[0003] 目前,检测PFOA的方法主要有高效液相色谱法和气相色谱-质谱法,都存在操作复杂、仪器成本高和检测周期长的缺陷,使得PFOA的检测受到限制。

[0004] 现有技术中的荧光分析法具有灵敏度高、检测速率快和操作简单的优点,成为最具发展前景的检测方法之一。

[0005] 因此,设计并合成新型的荧光探针,以实现目标化合物,尤其是PFOA的高灵敏的快速检测,具有重要意义。

发明内容

[0006] 针对上述问题,本发明的第一目的在于提出一种检测全氟辛酸的荧光探针分子,以解决全氟辛酸的检测问题。

[0007] 进一步的,本发明的第二目的在于提出一种荧光探针分子的制备方法,以实现检测全氟辛酸的荧光探针分子的合成。

[0008] 进一步的,本发明的第三目的在于提出一种应用所述荧光探针分子乙腈水溶液中的全氟辛酸的方法,以实现污染物中的全氟辛酸的检测。

[0009] 为达到以上目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种检测全氟辛酸的荧光探针分子,所述荧光探针分子包括与四苯乙烯基团和相连接的苣基联苯基团;

[0011] 所述荧光探针分子呈六边形的环状结构,分布于所述荧光探针分子的环状结构的四苯乙烯基团可与全氟辛酸结合并产生荧光,所述四苯乙烯基团为发光色团;

[0012] 所述荧光探针分子的分子通式为 $C_{100}H_{76}F_{24}N_4P_4$;

[0013] 优选的,多个发光色团中心对称地分布于所述环状结构。

[0014] 进一步的,本发明提出了一种荧光探针分子的制备方法,用于制备以上的所述的检测全氟辛酸的荧光探针分子,包括以下步骤:

[0015] S1) 将4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)和4-吡啶硼酸分别加入到搅拌的反应器皿中,再加入N,N-二甲基甲酰胺溶液,并使N,N-二甲基甲酰胺溶解均匀,制得混合溶液;

[0016] S2) 在混合溶液中加入碱性剂,放入磁子,加入催化剂,反复抽真空并充氮气三次,制得反应液;

[0017] S3) 在氮气保护下,控制反应液的反应温度,搅拌至偶联反应停止,再冷却至室温,抽滤反应液,取滤液并旋蒸除去剩余的N,N-二甲基甲酰胺,制得粗产物;

[0018] S4) 以中性 Al_2O_3 为固定相,并以二氯甲烷和石油醚的混合液为洗脱剂,通过柱层析色谱对粗产物纯化,再旋蒸除去有机溶剂,将得到的固体物再通过真空干燥除去残留的有机溶剂,制得为四苯乙烯单吡啶的有机配体;

[0019] S5) 将有机配体溶解于乙腈,制得有机配体溶液;

[0020] S6) 将4,4'-二溴甲基联苯溶解于乙腈中,然后缓慢滴加于有机配体溶液中,控制反应温度,搅拌至脱卤反应停止,冷却至室温后,抽滤,在获得的滤液中加入过量的第一阴离子置换剂,使溶液完全析出第一沉淀物,抽滤取滤饼,将滤饼溶解于去离子水,抽滤并取滤液,再往滤液中加入过量的第二阴离子置换剂,使滤液完全析出第二沉淀物,提纯第二沉淀物,即制得所述荧光探针分子。

[0021] 优选的,步骤S2)中,催化剂为四三苯基磷钨。

[0022] 优选的,步骤S2)中,碱性剂为溶解于去离子水中的碳酸钾,所述碱性剂与4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)的摩尔比为(4-8):1。

[0023] 优选的,步骤S1)至S2)中,4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)与4-吡啶硼酸的摩尔比为1:(2-3)。

[0024] 优选的,步骤S3)的反应温度为90-110℃,步骤S6)的反应温度为70-90℃;

[0025] 步骤S4)中,洗脱剂含有的二氯甲烷和石油醚的体积比为3:1。

[0026] 优选的,步骤S6)中,第一阴离子置换剂为四丁基氯化铵或四丁基碘化铵,第二阴离子置换剂为六氟磷酸铵。

[0027] 进一步的,本发明还提出了一种利用荧光探针分子检测全氟辛酸的方法,使用以上的所述荧光探针分子的制备方法制得的荧光探针分子,包括以下步骤:

[0028] T1) 按照1:9的体积比分别添加乙腈和去离子水于一容器中,配置得到检测溶剂;

[0029] T2) 在一个比色皿中加入5mL的检测溶剂,再加入浓度为 10^{-4} mol/L的全氟辛酸,制得第一对照样;

[0030] T3) 在第二个比色皿中加入5mL的检测溶剂,再加入浓度为 10^{-5} mol/L的荧光分子探针,制得第二对照样;

[0031] T3) 另取五个比色皿,分别加入5mL的检测溶剂,再分别加入 10^{-5} mol/L的荧光分子探针,然后按照荧光分子探针与全氟辛酸的摩尔浓度比分别为100:1、10:1、1:1、1:10和1:100的比例分别在五个比色皿中加入对应摩尔浓度的全氟辛酸,制得五个检测样;

[0032] T4) 使用荧光光谱仪照射两个对照样和各个检测样,并获得对应的荧光光谱图。

[0033] 本发明的技术方案的有益效果为:所述检测全氟辛酸的荧光探针分子,具有的环状结构,环状结构可为发光色团的四苯乙烯基团提供与被检测的全氟辛酸分子结合的空间,使得结合后的四苯乙烯基团成为发光色团,并在有效检测浓度范围内具有明显的荧光响应。

[0034] 进一步的,本发明提出的所述荧光探针分子的制备方法,通过偶联反应获得四苯乙烯单吡啶,并通过脱卤反应和阴离子置换,制得所述荧光探针分子,为合成检测PFOA的荧

光探针,提供了一个新的工艺路径。

[0035] 进一步的,本发明提出的使用荧光探针分子检测全氟辛酸的方法,荧光探针分子用量低,并具有明显的荧光响应现象和良好的灵敏度。

附图说明

[0036] 图1为本发明的所述检测全氟辛酸的荧光探针分子的 ^1H NMR表征图;

[0037] 图2为本发明的制得的有机配体的 ^1H NMR谱图;

[0038] 图3是本发明的实施例制得的荧光分子探针,在浓度为 10^{-5}M 时,检测不同摩尔浓度的全氟辛酸的测试样的荧光光谱图;1#是浓度为 10^{-4}M 的全氟辛酸的对照样,2#是浓度为 10^{-5}M 的荧光分子探针的对照样,1#对照样的荧光光谱为图中的水平基线;

[0039] 图4是本发明的实施例制得的荧光分子探针,在浓度为 10^{-5}M 时,检测不同摩尔浓度的全氟辛酸的测试样的荧光照片;

[0040] 图5为本发明的实施例制得的荧光分子探针的ESI-MS谱图;

[0041] 图6为本发明的实施例制得的有机配体的ESI-MS谱图;

[0042] 其中,C1为荧光分子探针;PFOA为全氟辛酸,1#为1#对照样;2#为2#对照样。

具体实施方式

[0043] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0044] 在本说明书的描述中,参考术语“实施例”、“示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

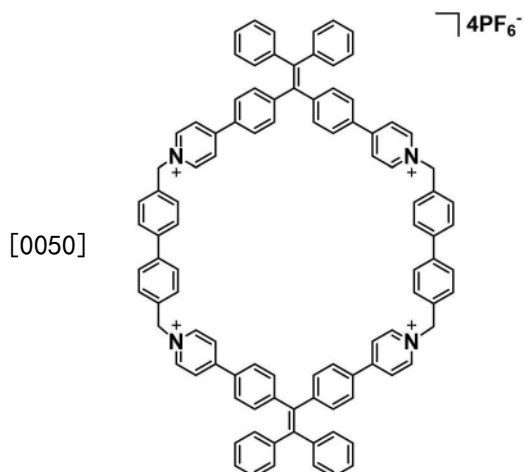
[0045] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,本领域的普通技术人员可以理解:在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

[0046] 一种检测全氟辛酸的荧光探针分子,所述荧光探针分子包括四苯乙烯基团和相连接的苣基联苯基团;

[0047] 所述荧光探针分子呈六边形的环状结构,分布于所述荧光探针分子的环状结构的四苯乙烯基团可与全氟辛酸结合并产生荧光,所述四苯乙烯基团为发光色团;

[0048] 所述荧光探针分子的分子通式为 $\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{P}_4$;

[0049] 本发明的所述检测全氟辛酸的荧光探针分子,含有的苣基联苯基团与四苯乙烯基团相连接并构成环状结构,环状结构为四苯乙烯基团提供与被检测的全氟辛酸分子结合的空间,从而可使结合后四苯乙烯基团成为发光色团并在有效检测浓度范围内具有明显的荧光响应。所述荧光探针分子的分子结构式如下:



[0051] 优选的,多个发光色团中心对称地分布于所述环状结构。

[0052] 多个发光色团中心对称的分布结构,使得所述荧光探针分子更容易在含全氟辛酸的乙腈水溶液中聚集,进而可使荧光效应得到增强,并提高检测的灵敏度。

[0053] 进一步的,本发明提出了一种荧光探针分子的制备方法,用于制备以上所述的检测全氟辛酸的荧光探针分子,包括以下步骤:

[0054] S1) 将4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)和4-吡啶硼酸分别加入到搅拌的反应器皿中,再加入N,N-二甲基甲酰胺溶液,并使N,N-二甲基甲酰胺溶解均匀,制得混合溶液;

[0055] S2) 在混合溶液中加入碱性剂,放入磁子,加入催化剂,反复抽真空并充氮气三次,制得反应液;

[0056] S3) 在氮气保护下,控制反应液的反应温度,搅拌至偶联反应停止,再冷却至室温,抽滤反应液,取滤液并旋蒸除去剩余的N,N-二甲基甲酰胺,制得粗产物;

[0057] S4) 以中性 Al_2O_3 为固定相,并以二氯甲烷和石油醚的混合液为洗脱剂,通过柱层析色谱对粗产物纯化,再旋蒸除去有机溶剂,将得到的固体物再通过真空干燥除去残留的有机溶剂,制得为四苯乙烯单吡啶的有机配体;

[0058] S5) 将有机配体溶解于乙腈,制得有机配体溶液;

[0059] S6) 将4,4'-二溴甲基联苯溶解于乙腈中,然后缓慢滴加于有机配体溶液中,控制反应温度,搅拌至脱卤反应停止,冷却至室温后,抽滤,在获得的滤液中加入过量的第一阴离子置换剂,使溶液完全析出第一沉淀物,抽滤取滤饼,将滤饼溶解于去离子水,抽滤并取滤液,再往滤液中加入过量的第二阴离子置换剂,使滤液完全析出第二沉淀物,提纯第二沉淀物,即制得所述荧光探针分子。

[0060] 本发明的所述荧光探针分子的制备方法,通过4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)和4-吡啶硼酸的偶联反应制得四苯乙烯单吡啶,并以四苯乙烯单吡啶为有机配体,使有机配体与4,4'-二溴甲基联苯发生脱卤反应,再经过阴离子置换和提纯,制得具有环状结构的所述荧光探针分子。

[0061] 优选的,步骤S2)中,催化剂为四三苯基磷钯。

[0062] 通过四三苯基磷钯的催化偶联反应,提高四苯乙烯单吡啶的有机配体的产出率。

[0063] 优选的,步骤S2)中,碱性剂为溶解于去离子水中的碳酸钾,所述碱性剂与4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)的摩尔比为(4-8):1。

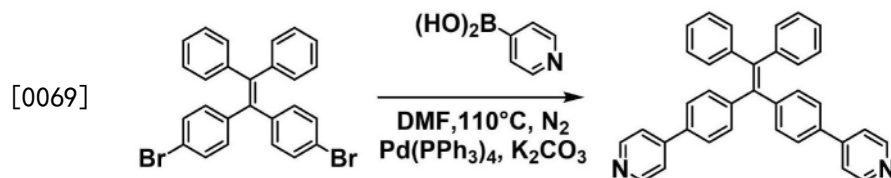
[0064] 通过添加碳酸钾为反应液提供碱性环境,并控制N,N-二甲基甲酰胺溶液与用于溶解碳酸钾的去离子水的体积比为7:1,以减少反应液中的去离子水的使用量,以避免因此影响反应效率。

[0065] 优选的,步骤S1)至S2)中,4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)与4-吡啶硼酸的摩尔比为1:(2-3)。

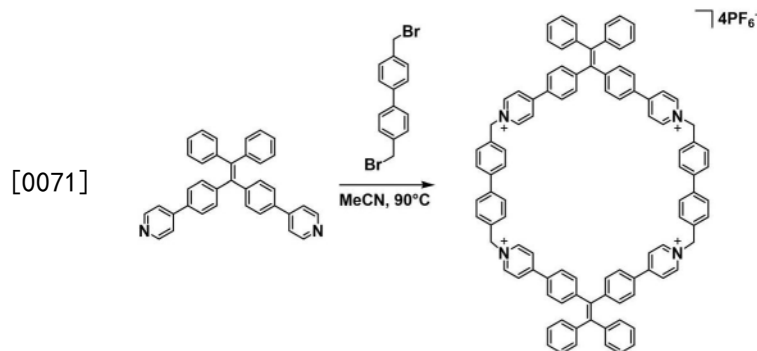
[0066] 优选的,步骤S3)的反应温度为90-110°C,步骤S6)的反应温度为70-90°C;

[0067] 步骤S4)中,洗脱剂含有的二氯甲烷和石油醚的体积比为3:1。

[0068] 步骤S1)至S4)的四苯乙烯单吡啶有机配体的化学反应式如下:



[0070] 步骤S5)至S6)的化学反应式如下:



[0072] 优选的,步骤S6)中,第一阴离子置换剂为四丁基氯化铵或四丁基碘化铵,第二阴离子置换剂为六氟磷酸铵。

[0073] 利用第一阴离子置换剂置换出反应过程中引入的氯离子,并利用第二阴离子置换剂六氟磷酸铵,使所述荧光分子探针从滤液中析出,可提高制得的所述荧光分子探针的纯度和产出率。

[0074] 进一步的,本发明还提出了一种利用荧光探针分子检测全氟辛酸的方法,使用以上的所述荧光探针分子的制备方法制得的荧光探针分子,包括以下步骤:

[0075] T1) 按照1:9的体积比分别添加乙腈和去离子水于一容器中,配置得到检测溶剂;

[0076] T2) 在一个比色皿中加入5mL的检测溶剂,再加入浓度为 10^{-4} mol/L的全氟辛酸,制得第一对照样;

[0077] T3) 在第二个比色皿中加入5mL的检测溶剂,再加入浓度为 10^{-5} mol/L的荧光分子探针,制得第二对照样;

[0078] T3) 另取五个比色皿,分别加入5mL的检测溶剂,再分别加入 10^{-5} mol/L的荧光分子探针,然后按照荧光分子探针与全氟辛酸的摩尔浓度比分别为100:1、10:1、1:1、1:10和1:100的比例分别在五个比色皿中加入对应摩尔浓度的全氟辛酸,制得五个检测样;

[0079] T4) 使用荧光光谱仪照射两个对照样和各个检测样,并获得对应的荧光光谱图。

[0080] 以上的荧光光谱检测在室温下进行,如图3的所示,图中的C1代表所述荧光探针分子,PF0A代表检测样中的全氟辛酸,第一对照样(1#)和第二对照样(2#)的荧光强度均接近

于基线,在荧光分子探针C1与全氟辛酸的摩尔浓度比例为1:1时荧光开始显著,随着PFOA摩尔浓度的增加,荧光发射峰发生转移,发射峰波长从580nm向560nm转移,且伴随着荧光的急剧增强,表明含量增加的PFOA与荧光分子探针C1的相互作用不断增强,具有明显的荧光响应现象;如图4所示,荧光分子探针C1与全氟辛酸的摩尔浓度比例为1:100时,荧光发射的颜色从橙黄色转变为黄绿色,说明使用浓度为 10^{-5} mol/L的本发明的所述荧光探针分子,即可检测出浓度在 10^{-5} mol/L以上的PFOA的浓度,且具有良好的检测灵敏性。

[0081] 实施例

[0082] 1.按照以下步骤制备实施例的荧光探针分子:

[0083] S1) 将4,4'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(溴苯)(1.020mmol)和4-吡啶硼酸(0.326g,2.652mmol)分别加入到搅拌的反应器皿中,再加入42mL的N,N-二甲基甲酰胺溶液,并使N,N-二甲基甲酰胺溶解均匀,制得混合溶液;

[0084] S2) 在混合溶液中将加入碱性剂,放入磁子,加入催化剂四三苯基磷钯(0.141g,0.122mmol),反复抽真空并充氮气三次,制得反应液;

[0085] S3) 使反应液在氮气保护下于 110°C ,搅拌至反应停止,再冷却至室温,抽滤反应液,取滤液并旋蒸除去N,N-二甲基甲酰胺,制得粗产物;

[0086] S4) 中性 Al_2O_3 为固定相,以体积比为3:1的二氯甲烷和石油醚的混合液为洗脱剂,通过柱层析色谱对粗产物纯化,并旋蒸除去有机溶剂,得到的固体物再通过真空干燥除去残留的有机溶剂,制得为白色固体物的有机配体(400mg,80%);

[0087] S5) 将有机配体(0.100g,0.21mmol)溶解于50mL乙腈,制得为四苯乙烯单吡啶的有机配体溶液;

[0088] S6) 将4,4'-二溴甲基联苯(0.077g,0.23mmol)溶解于30mL乙腈中,然后缓慢滴加于有机配体溶液中,于 90°C 搅拌至反应停止,冷却至室温后,抽滤,在获得的滤液中加入过量的四丁基氯化铵,使溶液完全析出第一沉淀物,抽滤取滤饼,将滤饼溶解于去离子水,再抽滤并取滤液,往滤液中加入过量的六氟磷酸铵,使滤液完全析出第二沉淀物,提纯第二沉淀物,即制得所述荧光探针分子。

[0089] 2.实施例制品的测试,下文中以C1代表荧光分子探针:

[0090] 2.1利用质谱表征荧光分子探针

[0091] 2.1.1采用核磁共振仪检测实施例制得的荧光分子探针C1的 ^1H NMR图谱,获得的核磁共振的 ^1H NMR图谱如图1所示;

[0092] ^1H NMR (500MHz, CD_3CN) δ 8.69-8.66 (d, $J=15\text{Hz}$, 8H, H^{i}), 8.18-8.15 (d, $J=15\text{Hz}$, 8H, H^{h}), 7.74-7.70 (dd, $J=20\text{Hz}$, 16H, $\text{H}^{\text{g,f}}$), 7.53-7.51 (d, $J=10\text{Hz}$, 8H, H^{j}), 7.30-7.27 (d, $J=15\text{Hz}$, 8H, H^{k}), 7.20-7.17 (m, 12H, $\text{H}^{\text{a,d,e}}$), 7.11-7.09 (dd, $J=10\text{Hz}$, 8H, $\text{H}^{\text{b,c}}$), 5.70 (s, 8H, H^{m}). ESI-MS (m/z): 1769.0518 [M-PF_6] $^{--}$

[0093]] $^{+}$ (calcd m/z : 1768.4995), 811.9007 [M-2PF_6] $^{2+}$ (calcd m/z : 811.7676), 492.8546

[0094] --

[0095] [M-3PF_6] $^{3+}$ (calcd m/z : 492.8545), 333.0748 [M-4PF_6] $^{4+}$ (calcd m/z : 333.4017)。

[0096] 2.1.2采用电喷雾质谱仪(ESI-MS),测定实施例制得的荧光分子探针C1的分子量和组成,获得荧光分子探针C1的质谱图如图5所示,图中可观察到为 $m/z=1769.0518$, $m/z=$

811.9007, $m/z=492.8546$ 和 $m/z=333.0748$ 的四个信号峰, 分别与 $[M-PF_6]^-$, $[M-2PF_6]^{2+}$, $[M-3PF_6]^{3+}$ 和 $[M-4PF_6]^{4+}$ 的信号相对应; 根据电荷和质荷比数值计算, 得到荧光分子探针 C1 的分子量为 1913Da, 与分子式为 $C_{100}H_{76}F_{24}N_4P_4$ 的分子量理论计算值相吻合。

[0097] 2.1.3 采用核磁共振仪检测实施例制得的有机配体的 1H NMR 图谱, 获得的核磁共振的 1H NMR 图谱如图 2 所示;

[0098] 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 8.64-8.59 (d, $J=25Hz$, 4H, H^i), 7.50-7.46 (d, $J=30Hz$, 4H, H^h), 7.46-7.41 (d, $J=25Hz$, 4H, H^f), 7.18-7.10 (m, 10H, $H^{a,b,d,e,g}$), 7.10-7.05 (m, 4H, H^c)。ESI-MS (486.62 calcd. For $C_{36}H_{26}N_2$): m/z 487.2178 $[M+H]^+$ (calcd m/z : 487.2174)。

[0099] 2.1.4 采用电喷雾质谱仪 (ESI-MS), 检测实施例制得的有机配体, 获得有机配体的质谱图如图 6 所示。

[0100] 2.2 荧光分子探针 C1 检测全氟辛酸 (PFOA) 的荧光光谱测试, 步骤如下:

[0101] T1) 按照 1:9 的体积比分别添加乙腈和去离子水于一容器中, 配置得到检测溶剂;

[0102] T2) 在第一个比色皿中加入 5mL 的检测溶剂, 再加入浓度为 $10^{-4}mol/L$ 的全氟辛酸, 制得 1# 对照样;

[0103] T3) 在第二个比色皿中加入 5mL 的检测溶剂, 再加入浓度为 $10^{-5}mol/L$ 的荧光分子探针 C1, 制得 2# 对照样;

[0104] T3) 另取五个比色皿, 分别加入 5mL 的检测溶剂, 再分别加入 $10^{-5}mol/L$ 的荧光分子探针 C1, 然后按照荧光分子探针 C1 与全氟辛酸的摩尔浓度比分别为 100:1、10:1、1:1、1:10 和 1:100 的比例, 分别在五个比色皿加入对应摩尔浓度的全氟辛酸, 制得五个检测样;

[0105] T4) 使用荧光光谱仪照射两个对照样和五个检测样, 并获得对应的荧光光谱图。

[0106] 汇总获得的两个对照样和五个检测样的荧光光谱图, 如图 3 所示。

[0107] 两个对照样和五个检测样的荧光照片如图 4 所示。

[0108] 以上的荧光光谱检测在室温下进行, 如图 3 所示, 1# 对照样和 2# 对照样的荧光强度均接近基线, 在荧光分子探针 C1 与全氟辛酸的摩尔浓度比为 1:1 时荧光开始显著, 随着 PFOA 摩尔浓度的增加, 荧光发射峰发生转移, 发射峰波长从 580nm 向 560nm 转移, 且伴随着荧光的急剧增强, 表明含量增加的 PFOA 与荧光分子探针 C1 的相互作用不断增强。

[0109] 如图 4 所示, 当光分子探针 C1 与全氟辛酸的摩尔浓度比例为 1:100 时, 荧光发射的颜色从橙黄色转变为黄绿色, 具有明显的荧光响应现象。

[0110] 综上所述, 本发明的所述检测全氟辛酸的荧光探针分子, 具有的环状结构, 环状结构可为发光色团的四苯乙烯基团提供与被检测的全氟辛酸分子结合的空间, 使得结合后的四苯乙烯基团成为发光色团, 并在有效检测浓度范围内具有明显的荧光响应。

[0111] 进一步的, 本发明提出的所述荧光探针分子的制备方法, 通过偶联反应获得四苯乙烯单吡啶, 并通过脱卤反应和阴离子置换, 制得所述荧光探针分子, 为合成检测 PFOA 的荧光探针, 提供了一个新的工艺路径。

[0112] 进一步的, 本发明提出的使用荧光探针分子检测全氟辛酸的方法, 荧光探针分子用量低, 并具有明显的荧光响应现象和良好的灵敏度。

[0113] 以上结合具体实施例描述了本发明的技术原理。这些描述只是为了解释本发明的原理, 而不能以任何方式解释为对本发明保护范围的限制。基于此处的解释, 本领域的技术人员不需要付出创造性的劳动即可联想到本发明的其它具体实施方式, 这些方式都将落入

本发明的保护范围之内。

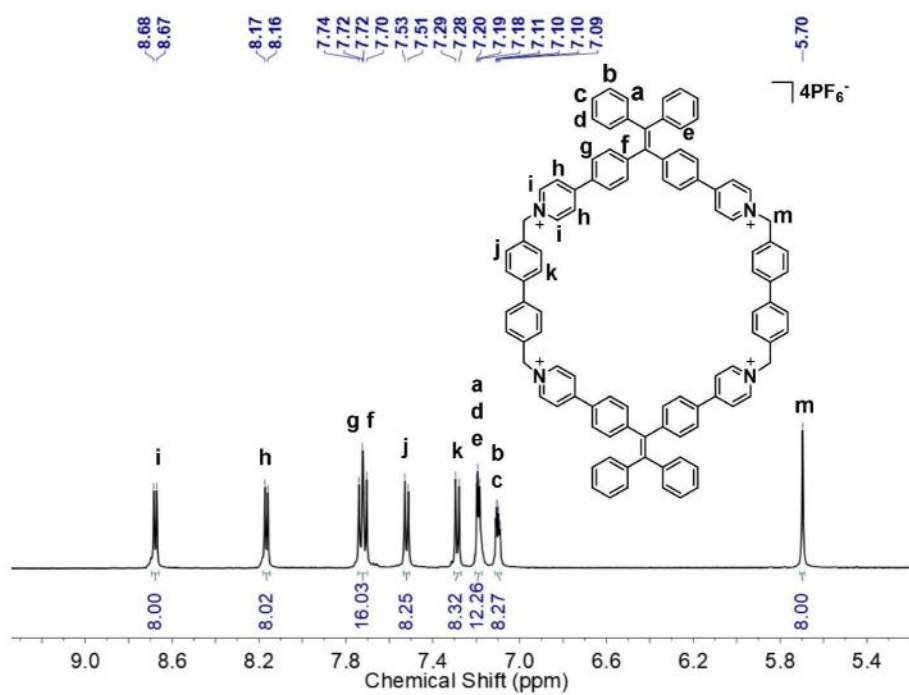


图1

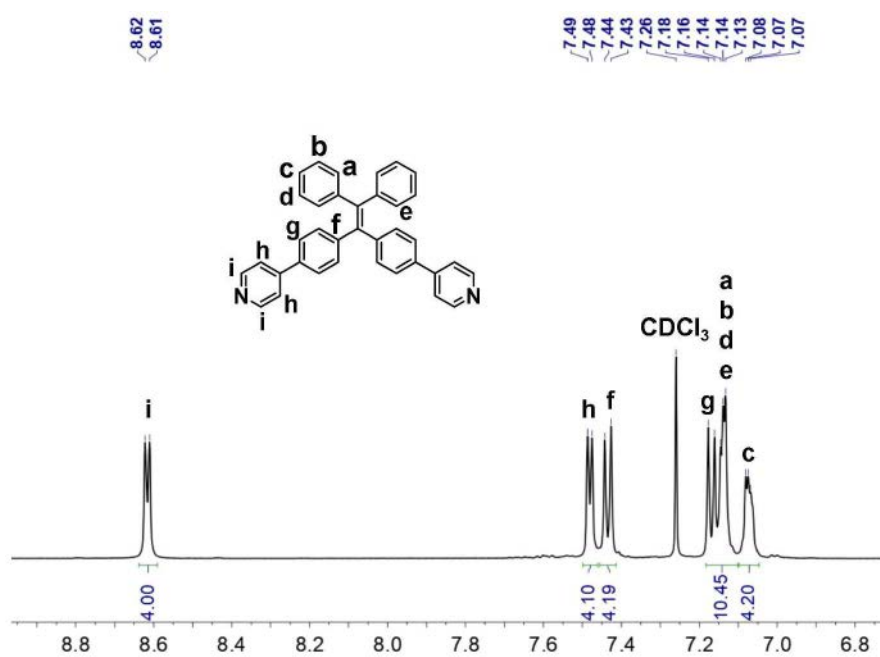


图2

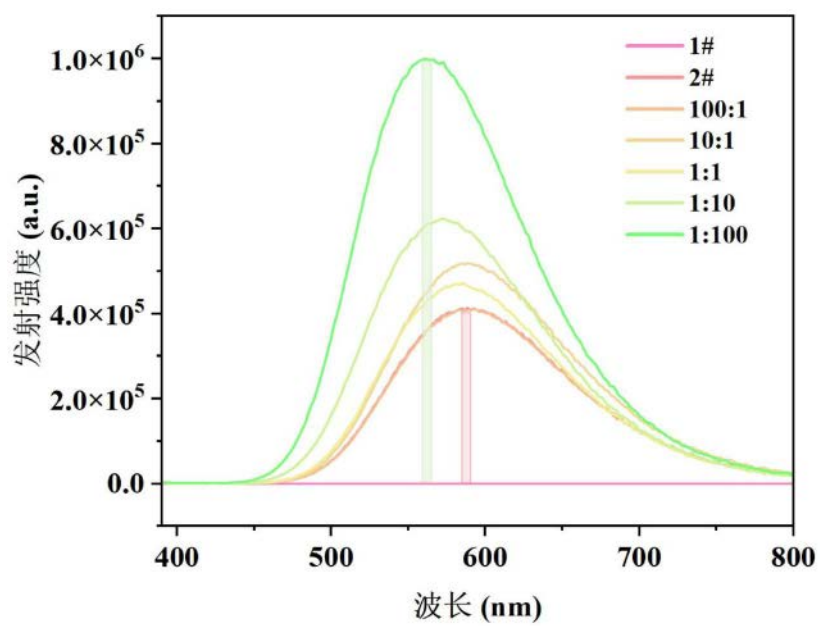


图3



图4

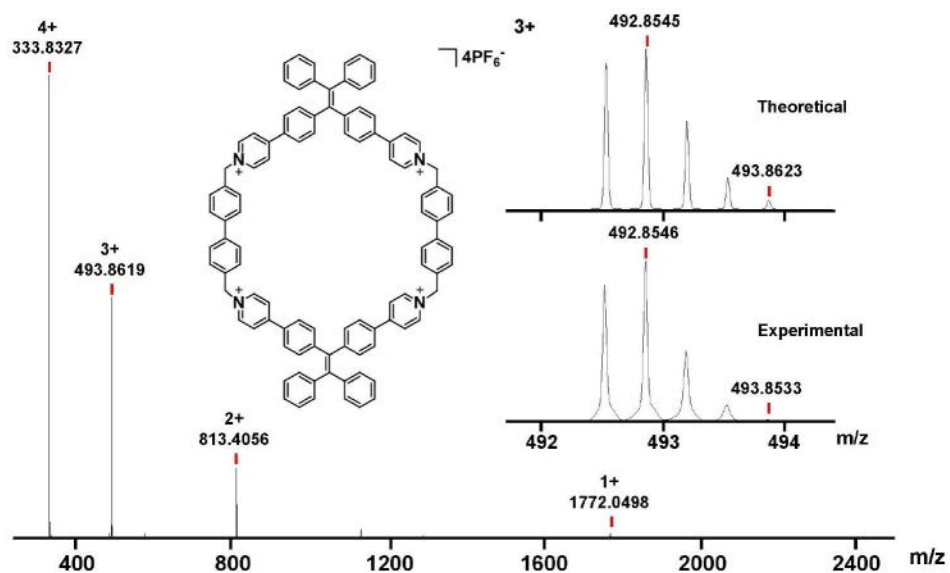


图5

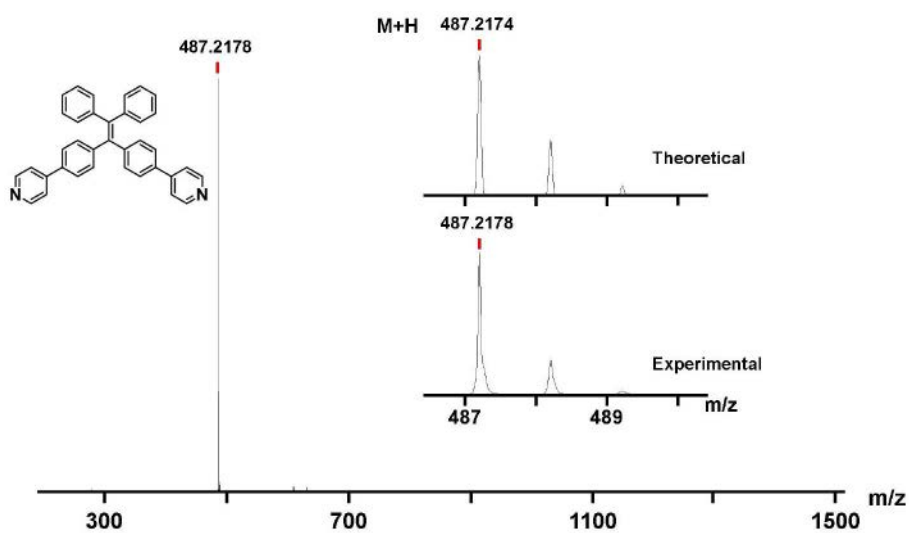


图6