



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113683781 A

(43)申请公布日 2021.11.23

(21)申请号 202010420555.7

(22)申请日 2020.05.18

(71)申请人 天津师范大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道393号

(72)发明人 贺鸿明 闫颖 袁婧

(74)专利代理机构 天津创智天诚知识产权代理  
事务所(普通合伙) 12214

代理人 李蕊

(51)Int.Cl.

C08G 83/00(2006.01)

G01N 27/02(2006.01)

G01N 27/327(2006.01)

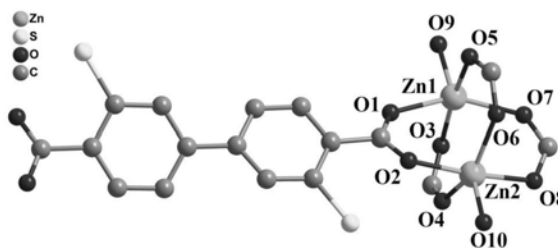
权利要求书2页 说明书7页 附图5页

### (54)发明名称

锌配位聚合物及其合成方法和在检测卡那霉素中的应用

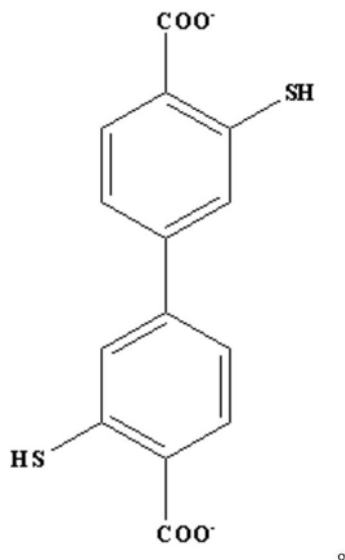
### (57)摘要

本发明公开了一种锌配位聚合物及其合成方法和在检测卡那霉素中的应用,锌配位聚合物的化学式为 $\text{Zn}(\text{DMBPD}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,其中, $\text{DMBPD}^{2-}$ 为3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸根。锌配位聚合物的合成方法包括以下步骤:将3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸和 $\text{Zn}(\text{II})$ 金属盐均匀分布在含有N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和水的混合溶液中,再加入稀硝酸并混合至均匀,于85~95℃保持4~6天后降至室温20~25℃,过滤得到无色的块状单晶为所述锌配位聚合物。本发明锌配位聚合物的合成方法操作简便易行,且制得的锌配位聚合物具有稳定性好等优点,可以在电化学阻抗适体传感器检测卡那霉素,卡那霉素检测下限为 $0.001\text{ng mL}^{-1}$ 。



1. 一种锌配位聚合物, 其特征在于, 其化学式为  $\text{Zn}(\text{DMBPD}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 其中,  $\text{DMBPD}^-$  为 3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸根。

2. 根据权利要求1所述的锌配位聚合物, 其特征在于,  $\text{DMBPD}^{2-}$  的结构简式如下:



3. 根据权利要求1所述的锌配位聚合物, 其特征在于, 所述锌配位聚合物的晶体属于三方晶系, 空间群为  $R\bar{3}2$ , 晶胞参数为  $a = 18.6528(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.6528(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 31.9660(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 9631.8(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 18$ 。

4. 根据权利要求1所述的锌配位聚合物, 其特征在于, 每一个  $\text{Zn}(\text{II})$  分别与5个氧原子连接, 其中, 4个氧原子来自于4个不同的  $\text{DMBPD}^{2-}$ , 剩余1个氧原子来自于配位的水分子;

$\text{DMBPD}^{2-}$  的2个羧酸根的每个氧原子分别各连接一个  $\text{Zn}(\text{II})$ , 以使  $\text{DMBPD}^{2-}$  连接4个晶体学独立的  $\text{Zn}(\text{II})$ 。

5. 如权利要求1~4所述锌配位聚合物的合成方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

将3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸和  $\text{Zn}(\text{II})$  金属盐均匀分布在含有N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和水的混合溶液中, 再加入稀硝酸并混合至均匀, 于  $85 \sim 95^\circ\text{C}$  保持4~6天后降至室温  $20 \sim 25^\circ\text{C}$ , 过滤得到无色的块状单晶为所述锌配位聚合物, 其中, 按物质的量份数计, 所述3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸和  $\text{Zn}(\text{II})$  金属盐的比为  $(0.2 \sim 0.3) : 1$ 。

6. 根据权利要求5所述的合成方法, 其特征在于, 所述稀硝酸的浓度为  $2.0 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ ;

所述3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸的物质的量份数与所述水的体积份数的比为  $(0.02 \sim 0.03) : (2 \sim 3)$ ;

所述3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸的物质的量份数与所述N,N-二甲基甲酰胺的体积份数的比为  $(0.02 \sim 0.03) : (2 \sim 3)$ ;

所述3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸的物质的量份数与所述乙腈的体积份数的比为  $(0.02 \sim 0.03) : (0.7 \sim 1.0)$ ;

按体积份数计, 所述水与所述稀硝酸的比为  $2 : (1.0 \sim 1.2)$ ;

所述体积份数的单位为  $\text{mL}$ , 所述物质的量份数的单位为  $\text{mmol}$ 。

7. 如权利要求1~6中任意一项所述锌配位聚合物构筑的电化学阻抗生物传感器。

8. 根据权利要求7所述的电化学阻抗生物传感器, 其特征在于, 将所述锌配位聚合物与

水混合均匀,得到锌配位聚合物浓度为 $1\sim 1.1\text{mg mL}^{-1}$ 的分散液,取 $8\sim 10\mu\text{L}$ 分散液置于金电极的表面并于空气中静置至少2小时,得到修饰金电极,再将修饰金电极置于适配体水溶液中至少2小时,得到电化学阻抗生物传感器,其中,适配体水溶液由卡那霉素对应的适体和水混合而成,适配体水溶液中适体的浓度为 $10\sim 15\text{ng mL}^{-1}$ 。

9.如权利要求7所述电化学阻抗生物传感器在检测卡那霉素中的应用。

10.根据权利要求9所述的应用,其特征在于,将电化学阻抗生物传感器放入待测溶液中,当待测溶液中含有卡那霉素时,所述电化学阻抗生物传感器的阻抗增大。

## 锌配位聚合物及其合成方法和在检测卡那霉素中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于卡那霉素检测技术领域,具体来说涉及一种锌配位聚合物及其合成方法和在检测卡那霉素中的应用。

### 背景技术

[0002] 卡那霉素是一类被广泛应用于医疗和家禽等的饲料添加剂的抗生素。近几十年,由于对其不加限制的泛滥使用,在人体健康、环境和安全领域已经明显地产生了许多棘手的难题,比如耐药超级细菌的产生、水体和土壤污染等等。对于人体而言,卡那霉素的过量使用直接导致人体出现听力减退、食欲减退、腹泻、皮疹,严重的甚至会出现心肌抑制、呼吸衰竭、休克死亡等。尽管现在许多的国家已经开始立法限制抗生素的使用,使得在抗生素的治理和规范取得一些进展,但是仍然在水体和食物中发现抗生素残留甚至超标存在的现象。

[0003] 目前,人们设计和研发了多种方法检测卡那霉素,但大多数方法还存在一系列的问题,比如灵敏度低、选择性较差、设备昂贵、样品需要复杂的预处理、操作人员技术水平要求高等问题。电化学适配体生物传感器是最有应用价值的一类传感器,其具有设备价格低、选择性高、检测灵敏、便于操作、设备小型便携化的优点。在构筑电化学适配体传感器中,选择对目标分析物具有高度专一性的适配体负载与工作电极之上,从而实现对一定浓度的抗生素分析物的不同电化学信号的响应能力。其中,工作电极的修饰材料往往可以实现响应信号的扩大以此进一步提高检测的灵敏度。

[0004] 配位聚合物是一类由金属离子/簇和有机配体通过配位键连接所形成的一类新型的无机-有机杂化晶体材料。相比与传统的材料,这类材料往往具有许多优点,比如较高的高比表面、原子级别的可设计性、丰富的骨架结构以及功能多样化等等。这也进一步使这类材料在异相催化、荧光检测、气体吸附、生物固载、药物递送、光学器件等应用领域具有广泛的应用前景。特别是这类材料具有多孔性和芳香骨架,使其可以负载更多的适配体在工作金电极表面,以此有望提高电化学适配体生物传感器的灵敏度。但是,由于大多数配位聚合物的水稳定性一般较差,导致其在电极修饰材料方面的研究极少。因此,设计和制备具有高稳定性的配位聚合物材料,并作为电极修饰层构筑电化学适体传感器应用于抗生素的高效检测具有重要的研究价值和意义。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种锌配位聚合物,该锌配位聚合物为含有3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸根的三维Zn(II)配合物。

[0006] 本发明的另一目的是提供上述锌配位聚合物的合成方法。

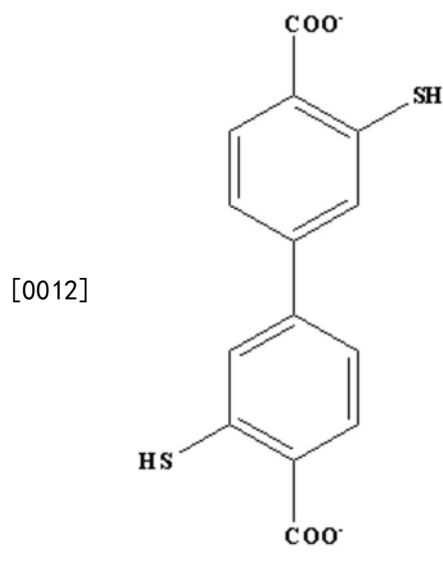
[0007] 本发明的另一目的是提供上述锌配位聚合物构筑的电化学阻抗生物传感器。

[0008] 本发明的另一目的是提供上述电化学阻抗生物传感器在检测卡那霉素中的应用,该电化学阻抗生物传感器对于卡那霉素具有显著的电化学阻抗检测效应。

[0009] 本发明的目的是通过下述技术方案予以实现的。

[0010] 一种锌配位聚合物,其化学式为 $\text{Zn}(\text{DMBPD}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,其中,DMBPD<sup>-2</sup>为3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸根。

[0011] 在上述技术方案中,DMBPD<sup>-2</sup>的结构简式如下:



[0013] 在上述技术方案中,所述锌配位聚合物的晶体属于三方晶系,空间群为R32,晶胞参数为 $a = 18.6528(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.6528(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 31.9660(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 9631.8(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 18$ 。

[0014] 在上述技术方案中,当温度大于270℃时,锌配位聚合物开始分解;当温度升至800℃后剩余残渣为氧化锌。

[0015] 在上述技术方案中,每一个Zn(II)分别与5个氧原子连接,其中,4个氧原子来自于4个不同的DMBPD<sup>-2</sup>,剩余1个氧原子来自于配位的水分子。

[0016] 在上述技术方案中,DMBPD<sup>-2</sup>的2个羧酸根的每个氧原子分别各连接一个Zn(II),以使DMBPD<sup>-2</sup>连接4个晶体学独立的Zn(II)。

[0017] 上述锌配位聚合物的合成方法,包括以下步骤:

[0018] 将3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸和Zn(II)金属盐均匀分布在含有N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和水的混合溶液中,再加入稀硝酸并混合至均匀,于85~95℃保持4~6天(每天24小时)后降至室温20~25℃,过滤得到无色的块状单晶为所述锌配位聚合物,其中,按物质的量份数计,所述3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸和Zn(II)金属盐的比为(0.2~0.3):1。

[0019] 在上述技术方案中,所述稀硝酸的浓度为2.0~2.5mol/L。

[0020] 在上述技术方案中,所述3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸的物质的量份数与所述水的体积份数的比为(0.02~0.03):(2~3)。

[0021] 在上述技术方案中,所述3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸的物质的量份数与所述N,N-二甲基甲酰胺的体积份数的比为(0.02~0.03):(2~3)。

[0022] 在上述技术方案中,所述3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸的物质的量份数与所述乙腈的体积份数的比为(0.02~0.03):(0.7~1.0)。

- [0023] 在上述技术方案中,按体积份数计,所述水与所述稀硝酸的比为2:(1.0~1.2)。
- [0024] 在上述技术方案中,所述Zn(II)金属盐为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。
- [0025] 在上述技术方案中,对过滤得到的块状单晶进行洗涤和干燥处理,洗涤采用N,N-二甲基甲酰胺进行,所述干燥处理为在空气中室温20~25℃下干燥。
- [0026] 在上述技术方案中,所述降至室温20~25℃为自然降温。
- [0027] 在上述技术方案中,一个所述体积份数的单位为mL,一个所述物质的量份数的单位为mmol。
- [0028] 上述锌配位聚合物构筑的电化学阻抗生物传感器。
- [0029] 在上述技术方案中,将所述锌配位聚合物与水混合均匀,得到锌配位聚合物浓度为1~1.1mg mL<sup>-1</sup>的分散液,取8~10μL分散液置于金电极的表面并于空气中静置至少2小时,得到修饰金电极,再将修饰金电极置于适配体水溶液中至少2小时,得到电化学阻抗生物传感器,其中,适配体水溶液由卡那霉素对应的适体和水混合而成,适配体水溶液中适体的浓度为10~15ng mL<sup>-1</sup>。
- [0030] 上述电化学阻抗生物传感器在检测卡那霉素中的应用。
- [0031] 在上述技术方案中,将电化学阻抗生物传感器放入待测溶液中,当待测溶液中含有卡那霉素时,所述电化学阻抗生物传感器的阻抗增大。
- [0032] 相比于现有技术,本发明锌配位聚合物的合成方法操作简便易行,所需设备简单,可重现性好,且制得的锌配位聚合物具有产率高、稳定性好等优点,可以在电化学阻抗适体传感器检测卡那霉素领域得到广泛应用,卡那霉素检测下限为0.001ng mL<sup>-1</sup>。

## 附图说明

- [0033] 图1为本发明锌配位聚合物中Zn(II)的配位环境图;
- [0034] 图2为本发明锌配位聚合物的H<sub>2</sub>DMBPD配位环境图;
- [0035] 图3为本发明锌配位聚合物的三维结构图;
- [0036] 图4为本发明锌配位聚合物的X-射线粉末衍射(PXRD)的实验图谱(合成样品)和理论图谱(模拟)对照图;
- [0037] 图5为本发明锌配位聚合物的X-射线粉末衍射(PXRD)的实验图谱(合成样品)和水中浸泡1天后的实验图谱对照图;
- [0038] 图6为本发明锌配位聚合物的热重分析曲线图;
- [0039] 图7为本发明锌配位聚合物所构筑的电化学阻抗生物传感器对卡那霉素的阻抗检测。

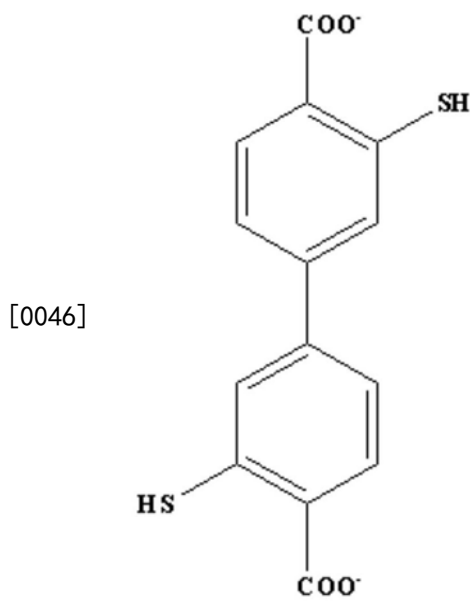
## 具体实施方式

- [0040] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案。
- [0041] 下述实施例中使用的六水合硝酸锌、卡那霉素、N,N-二甲基甲酰胺和乙腈均从Sigma-Aldrich西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司购买。所有药品和试剂均直接使用。
- [0042] 适体的序列顺序是5'-TGG GGG TTG AGG CTA AGC CGA-3',从生工生物工程(上海)股份有限公司购买。
- [0043] 3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸按照下述文献合成:Y.-L.Wong,Y.Diao,J.He,

M.Zeller and Z.Xu, Inorg.Chem., 2019, 58, 1462~1468。

[0044] 金电极购买自天津艾达恒科技有限公司, 型号: Au130。

[0045] 下述实施例锌配位聚合物的化学式为  $\text{Zn}(\text{DMBPD}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 其中,  $\text{DMBPD}^{2-}$  为 3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸根,  $\text{DMBPD}^{2-}$  的结构简式如下:



[0047] 在下述实施例中, 体积份数的单位为 mL, 物质的量份数的单位为 mmol。

[0048] 实施例1

[0049] 上述锌配位聚合物的合成方法, 包括以下步骤:

[0050] 在烧杯中, 将 3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸和作为 Zn(II) 金属盐的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  均匀分布在含有 N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和水的混合溶液中, 再加入稀硝酸, 在室温 20~25℃ 下搅拌 3min 至混合均匀 (稀硝酸的浓度为 2mol/L), 得到清液, 将清液封入 (不锈钢材质) 水热反应釜中, 将水热反应釜置于烘箱中于 85℃ 保持 6 天 (每天 24 小时, 温度保持不变), 自然降至室温 20~25℃, 过滤得到无色的块状单晶为锌配位聚合物, 对过滤得到的块状单晶进行洗涤和干燥处理, 洗涤采用 N,N-二甲基甲酰胺进行, 干燥处理为在空气中室温 20~25℃ 下干燥一天。

[0051] 3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸的物质的量为 0.02mmol,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的物质的量为 0.1mmol, N,N-二甲基甲酰胺的体积为 2mL, 乙腈的体积为 0.7mL, 水的体积为 2mL, 稀硝酸的体积为 1.2mL。

[0052] 经测试, 锌配位聚合物的产率为 68%。

[0053] 实施例1制备得到锌配位聚合物的主要红外吸收峰为: 3468br, 3132s, 2945s, 2795s, 2460s, 1623s, 1514s, 1460s, 1380s, 1162s, 1080s, 1012s, 837s, 786s, 705s, 662s, 479s。

[0054] 实施例2

[0055] 上述锌配位聚合物的合成方法, 包括以下步骤:

[0056] 在烧杯中, 将 3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸和作为 Zn(II) 金属盐的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  均匀分布在含有 N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和水的混合溶液中, 再加入稀硝酸, 在室温 20~25℃ 下搅拌 3min 至混合均匀 (稀硝酸的浓度为 2.3mol/L), 得到清液, 将清液封入 (不锈钢

材质) 水热反应釜中, 将水热反应釜置于烘箱中于90℃保持5天(每天24小时, 温度保持不变), 自然降至室温20~25℃, 过滤得到无色的块状单晶为锌配位聚合物, 对过滤得到的块状单晶进行洗涤和干燥处理, 洗涤采用N,N-二甲基甲酰胺进行, 干燥处理为在空气中室温20~25℃下干燥一天。

[0057] 3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸的物质的量为0.025mmol,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为0.1mmol, N,N-二甲基甲酰胺的体积为2.5mL, 乙腈的体积为0.85mL, 水的体积为2.5mL, 稀硝酸的体积为1.1mL。

[0058] 经测试, 锌配位聚合物的产率为71%。

[0059] 实施例2制备得到锌配位聚合物的主要红外吸收峰为: 3467br, 3132s, 2945s, 2796s, 2460s, 1623s, 1513s, 1460s, 1380s, 1161s, 1080s, 1011s, 837s, 787s, 705s, 662s, 478s。

[0060] 实施例3

[0061] 上述锌配位聚合物的合成方法, 包括以下步骤:

[0062] 在烧杯中, 将3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸和作为Zn(II) 金属盐的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均匀分布在含有N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和水的混合溶液中, 再加入稀硝酸, 在室温20~25℃下搅拌3min至混合均匀(稀硝酸的浓度为2.5mol/L), 得到清液, 将清液封入(不锈钢材质) 水热反应釜中, 将水热反应釜置于烘箱中于95℃保持6天(每天24小时, 温度保持不变), 自然降至室温20~25℃, 过滤得到无色的块状单晶为锌配位聚合物, 对过滤得到的块状单晶进行洗涤和干燥处理, 洗涤采用N,N-二甲基甲酰胺进行, 干燥处理为在空气中室温20~25℃下干燥一天。

[0063] 3,3'-双巯基-联苯-p,p'-二甲酸的物质的量为0.03mmol,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为0.1mmol, N,N-二甲基甲酰胺的体积为3mL, 乙腈水的体积为1mL, 水的体积为3mL, 稀硝酸的体积为1mL。

[0064] 经测试, 锌配位聚合物的产率为70%。

[0065] 实施例3制备得到锌配位聚合物的主要红外吸收峰为: 3466br, 3131s, 2945s, 2797s, 2460s, 1623s, 1514s, 1460s, 1379s, 1161s, 1081s, 1011s, 837s, 787s, 706s, 662s, 479s。

[0066] 取实施例1中所得锌配位聚合物的进一步表征, 其过程如下:

[0067] (1) 晶体结构测定

[0068] 在显微镜下选取尺寸合适大小的单晶, 在Bruker APEX II CCD衍射仪上, 用经石墨单色化的Mo-K $\alpha$ 射线( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), 以 $\varphi$ - $\omega$ 方式室温下收集衍射数据。所有衍射数据通过SADABS软件用multi-scan方法进行半经验吸收校正。晶胞参数用最小二乘法确定。数据还原和结构解析分别使用SAINT和SHELXL程序包完成。所有非氢原子用全矩阵最小二乘法进行各向异性精修。实施例1所得锌配位聚合物的晶体测定数据见表1。晶体结构见图1、图2和图3。

[0069] 表1. 锌配位聚合物的主要晶体学数据与精修参数



[0070]	分子式	$C_{14}H_8O_5S_2Zn$
	分子量	385.71
	理论密度 ( $g\ cm^{-3}$ )	1.197
	吸收系数 ( $mm^{-1}$ )	1.355
	晶体尺寸 (mm)	$0.22 \times 0.19 \times 0.18$
	晶系	三方
	空间群	$R\bar{3}2$
	$a$ (Å)	18.6528(10)
	$b$ (Å)	18.6528(10)
	$c$ (Å)	31.9660(15)
	$\alpha$ (°)	90
	$\beta$ (°)	90
	$\gamma$ (°)	120
	$V$ (Å <sup>3</sup> )	9631.8(11)
	$Z$	18
	$F(000)$	3492
	GOF on $F^2$	1.063
	$R_{int}$	0.0238
	$N_{ref}$	5078
	$R_1^a, wR_2^b$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0389, 0.0975
	$R_1, wR_2$ (all data)	0.0443, 0.1004

[0071]  $^a R_1 = \sum (||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ ,  $^b wR_2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

[0072] 由上述表征结果可以看到,本发明的锌配位聚合物的晶体属于三方晶系,空间群为 $R\bar{3}2$ ,晶胞参数为 $a = 18.6528(10)\text{ Å}$ ,  $b = 18.6528(10)\text{ Å}$ ,  $c = 31.9660(15)\text{ Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 9631.8(11)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 18$ 。

[0073] 本发明锌配位聚合物中每一个Zn(II)均采用五配位模式,每一个Zn(II)分别与5个氧原子连接,其中,四个氧原子为01(或02),03(或04),05(或06),和07(或08)均位于完全去质子的羧酸且来自于四个晶体学独立的3,3'-双巯基-联苯-*p,p'*-二甲酸(配体);另一个氧原子09(或010)来自于配位的水分子(图1)。每个3,3'-双巯基-联苯-*p,p'*-二甲酸位于苯环上的羧酸每个氧原子连接一个Zn(II),即每个3,3'-双巯基-联苯-*p,p'*-二甲酸链接四个晶体学独立的Zn(II)(图2)。最终形成一个具有三维结构的晶体材料(图3)。

[0074] (2) 粉末衍射测定

[0075] 粉末衍射数据收集在Bruker D8 ADVANCE衍射仪上测定(图中合成样品)。仪器操

作电压为40千瓦,电流为40毫安。使用石墨单色化的Cu靶X射线。发散狭缝宽度为0.6mm,防散射狭缝宽度为6毫米,Soller狭缝为4度;数据收集使用 $2\theta/\theta$ 扫描模式,在5度到50度范围内连续扫描完成,扫描速度为0.1度/秒,步长为0.02度。

[0076] 理论模拟的粉末X-射线衍射的结果(图中模拟)通过使用Mercury 1.4.1软件包对X-射线单晶结构进行模拟处理得到。

[0077] 如图4所示,实施例1所得锌配位聚合物的粉末衍射结果显示,宏量制备的晶态产品的粉末衍射峰(合成样品)与理论模拟的衍射图样(模拟)相同,表明其具有可靠的相纯度以及与晶体结构的一致性,为其作为电极修饰材料的应用提供了保证。

[0078] 锌配位聚合物在室温下浸泡在水中一天后的粉末衍射峰(图中水中浸泡一天)和原始合成的锌配位聚合物(合成样品)相同,表明本发明的锌配位聚合物具有出色的水稳定性(图5)。

[0079] (3) 热重分析测定

[0080] 热重分析实验在Shimadzu simultaneous DTG-60A的热重分析仪上完成,在空气中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温加热到 $800^{\circ}\text{C}$ 测定。测量结果如图6所示,实施例1所得锌配位聚合物在 $270^{\circ}\text{C}$ 之前能够稳定存在。温度继续升高后,配合物开始分解,剩余残渣为氧化锌。

[0081] (4) 基于锌配位聚合物的电化学阻抗生物传感器构筑以及卡那霉素检测

[0082] 将锌配位聚合物与水混合,得到锌配位聚合物浓度为 $1\text{mg mL}^{-1}$ 的分散液,取 $10\mu\text{L}$ 分散液置于金电极的表面并于空气中静置2小时,得到修饰金电极,再将修饰金电极置于适配体水溶液(5mL)中2小时,得到电化学阻抗生物传感器,其中,适配体水溶液由卡那霉素对应的适体和水混合而成,适配体水溶液中适体的浓度为 $10\text{ng mL}^{-1}$ 。

[0083] 将电化学阻抗生物传感器置于含有不同浓度( $0.001, 0.01, 0.05, 0.2\text{ng mL}^{-1}$ )的卡那霉素水溶液中,再使用上海辰华电化学工作站检测电化学阻抗生物传感器的阻抗变化。实验结果表明:随着卡那霉素浓度的增加,电化学阻抗生物传感器的阻抗也会进一步随之增大,以上结果表明该锌配位聚合物对于特定的卡那霉素具有显著的电化学阻抗增加效应,可用于痕量卡那霉素的高效电化学阻抗检测(图7)。

[0084] 实施例2与3所得锌配位聚合物均能获得与上述实施例1一致的技术效果。

[0085] 关于资助研究或开发的声明

[0086] 本发明申请得到国家自然科学基金委青年科学基金项目(基金号:21801187)。

[0087] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

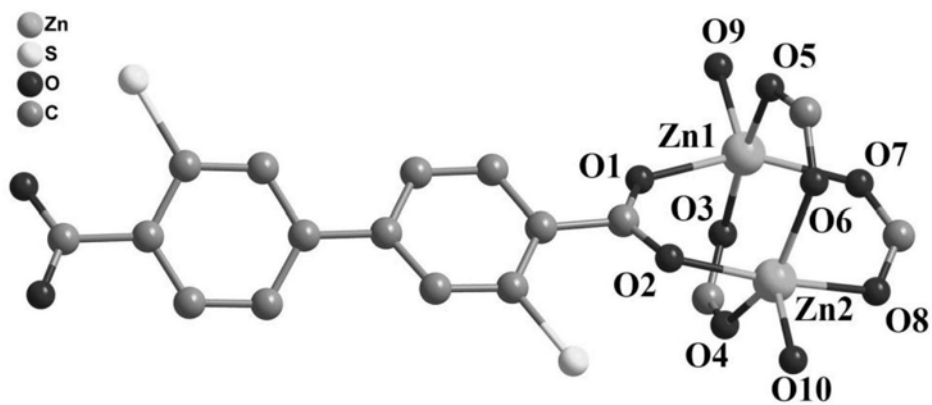


图1

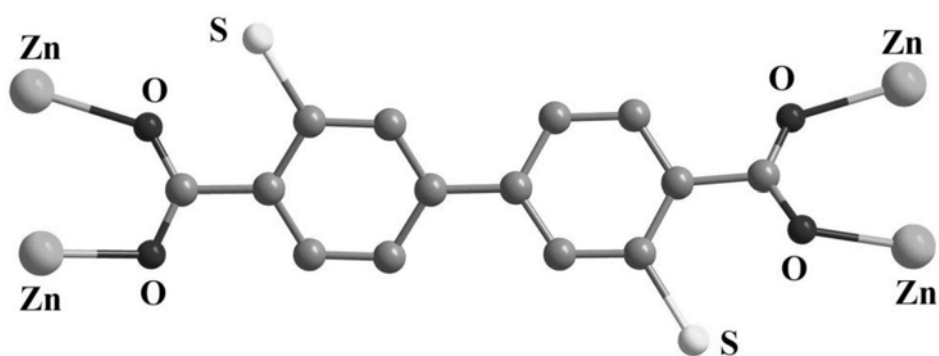


图2

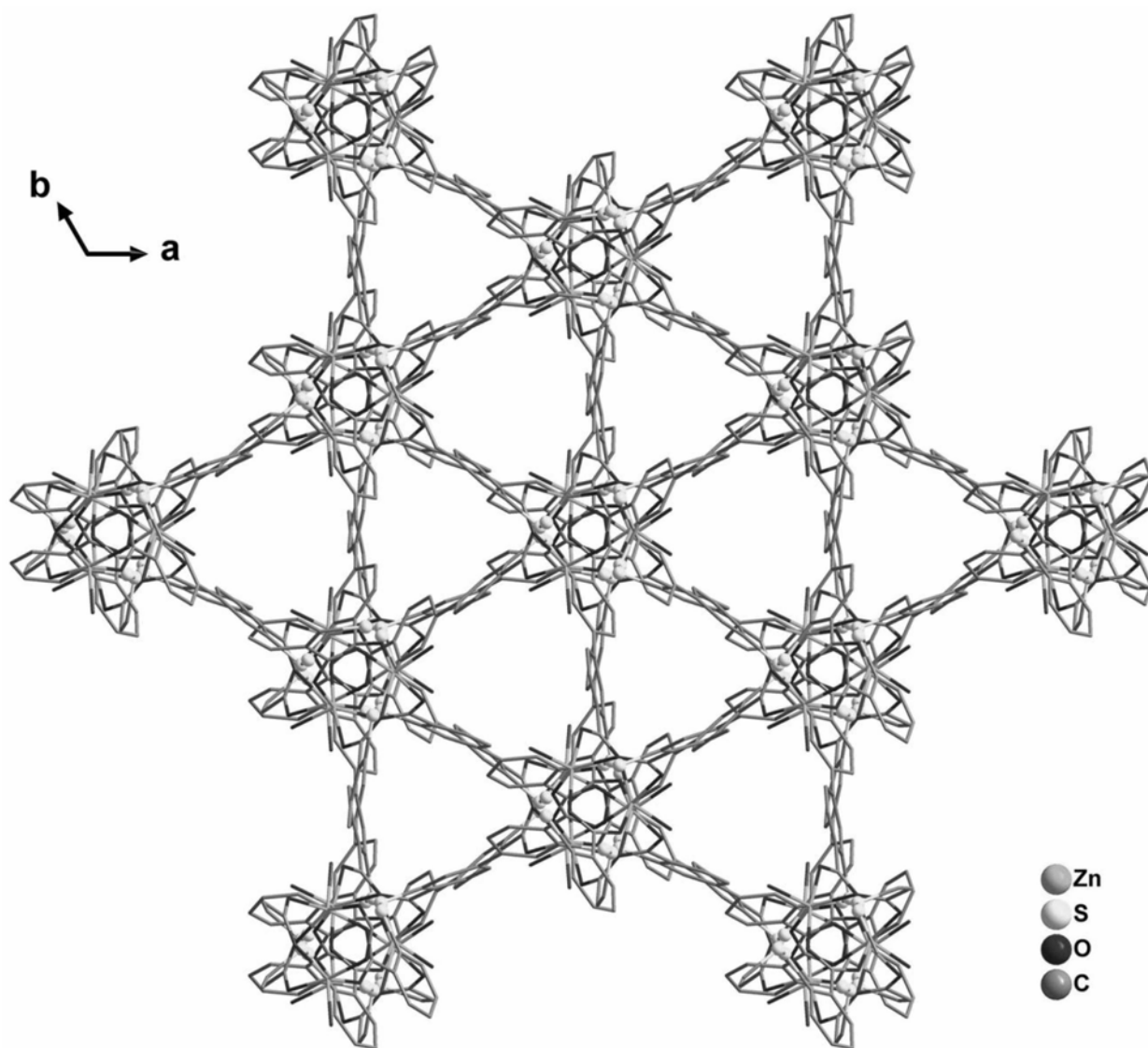


图3

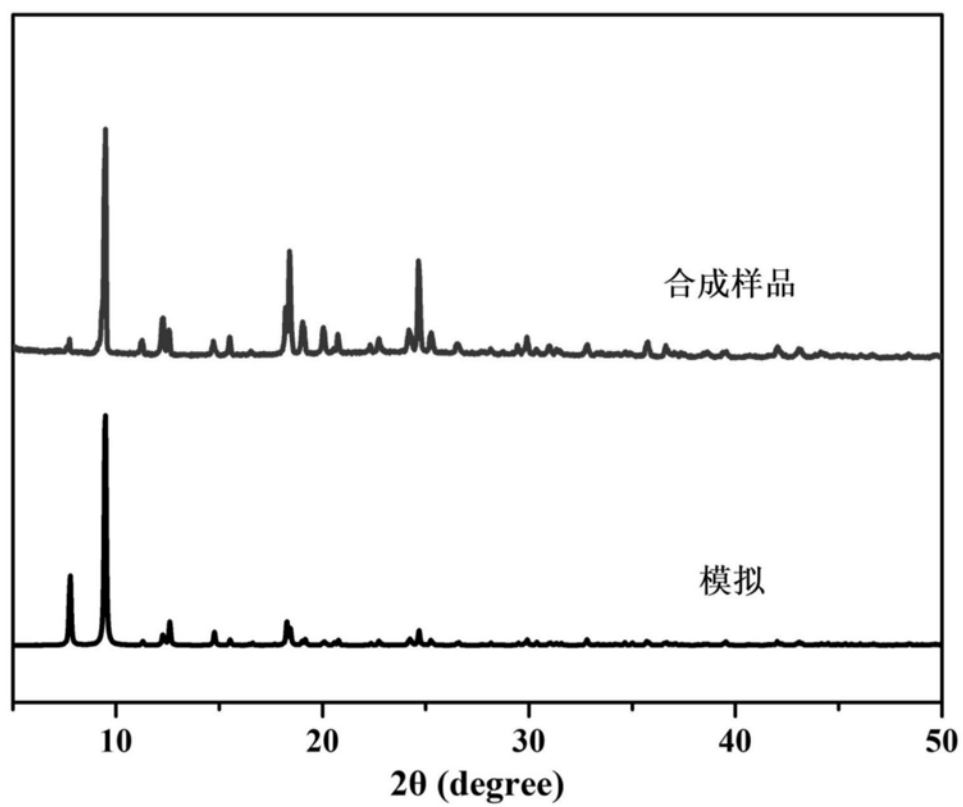


图4

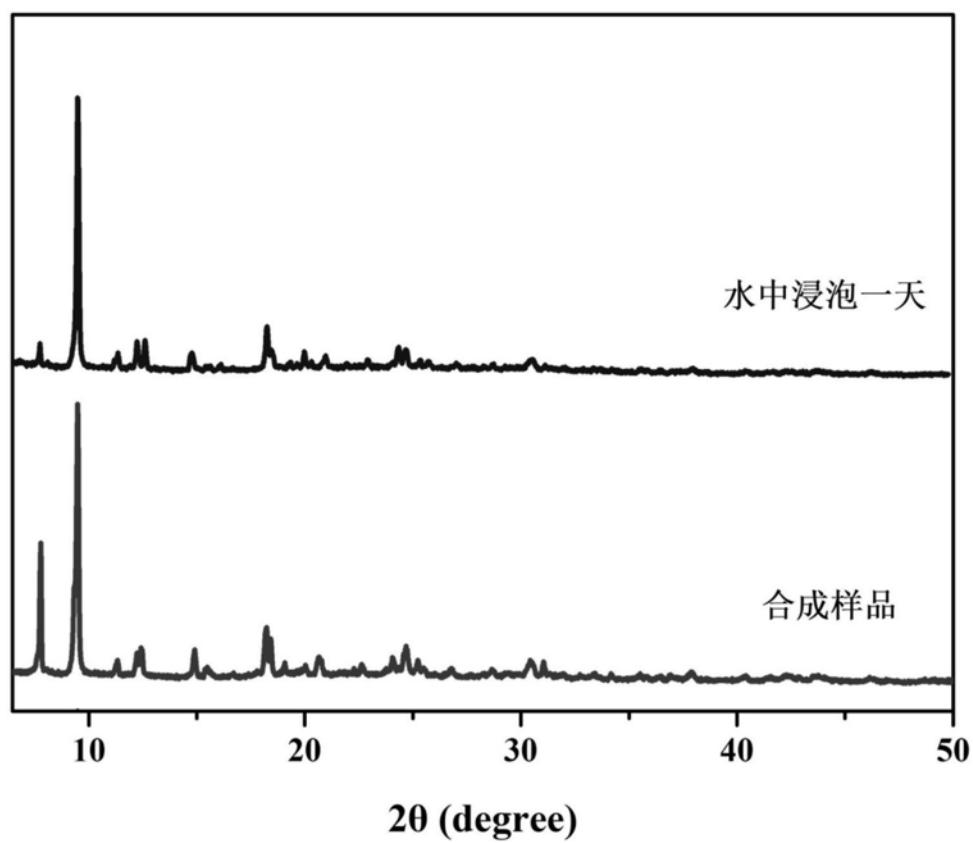


图5

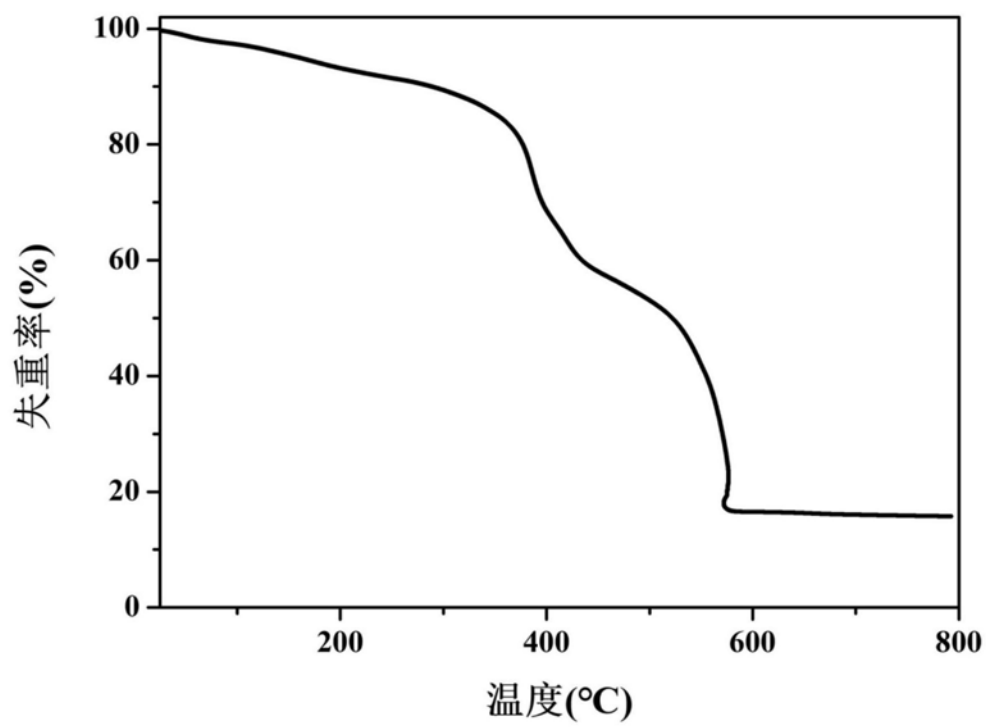


图6

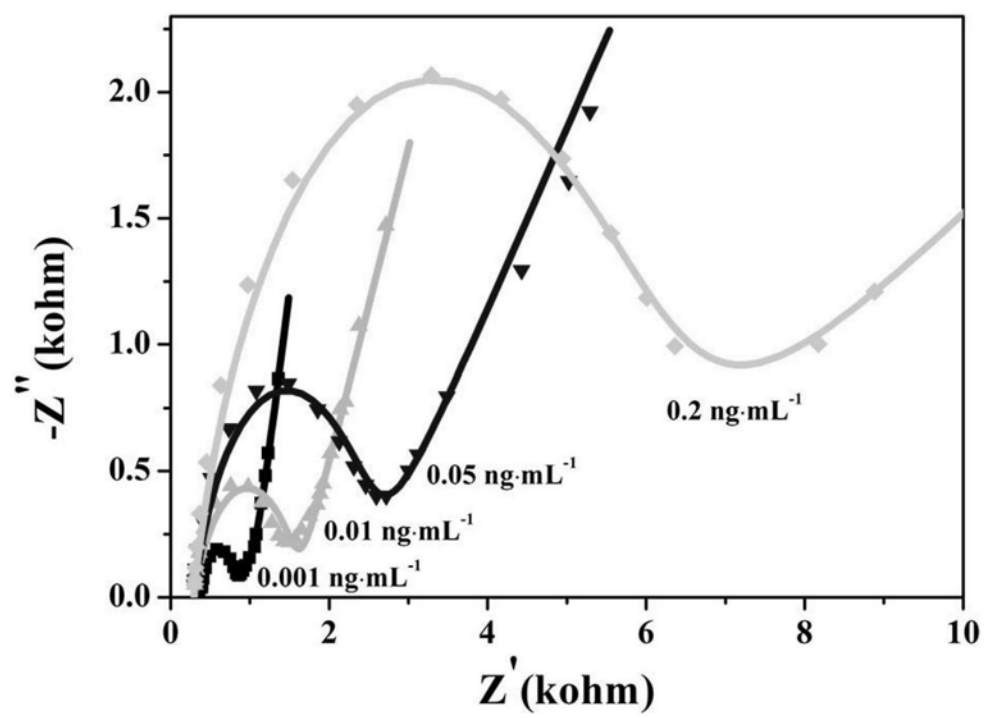


图7