



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103911144 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201410061583. 9

(22) 申请日 2014. 02. 24

(73) 专利权人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号

(72) 发明人 范丽娟 邵亚 张伟

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

## (56) 对比文件

CN 101004414 A, 2007. 07. 25, 全文.

CN 101058617 A, 2007. 10. 24, 全文.

CN 101798372 A, 2010. 08. 11, 全文.

CN 101824191 A, 2010. 09. 08, 全文.

EP 0596098 B1, 1998. 06. 17, 全文.

EP 2551249 A2, 2013. 01. 30, 全文.

JP 200397089 A, 2003. 04. 03, 全文.

US 5573909 A, 1996. 11. 12, 全文.

WO 0067894 A2, 2000. 11. 16, 全文.

A. I. Abdelrahman et

al., . “Lanthanide-Containing Polymer

## (54) 发明名称

掺杂铕离子的高分子荧光编码微球及其制备方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种掺杂铕离子的高分子荧光编码微球及其制备方法。荧光编码微球的平均粒径为 $5\sim10\text{ }\mu\text{m}$ ,最大激发波长为 $300\sim350\text{nm}$ 左右,最大发射波长分别在 $395\text{nm}$ 和 $611\text{nm}$ 附近。将表面磺酸基化的聚苯乙烯-二乙烯基苯交联微球分散在混合溶剂中,加入 $\text{Eu}^{3+}$ 溶液,微球与 $\text{Eu}^{3+}$ 的质量比为 $24:1\sim480:1$ ;在温度为 $70\sim90^\circ\text{C}$ 的条件下震荡处理 $0.5\sim5$ 小时,经离心洗涤、冷冻干燥处理后,得到掺杂铕的高分子荧光编码微球。本发明通过改变铕离子的加入量制备出一系列不同铕离子与 PSDVB 微球的荧光发射强度比的荧光编码

Microspheres by Multiple-Stage Dispersion Polymerization for Highly Multiplexed Bioassays”.《J. AM. CHEM. SOC.》.2009, 第 131 卷 (第 42 期), 第 15276–15283 页.

H. Zhang et al., . “Polystyrene microsphere-based lanthanide luminescent chemosensor for detection of organophosphate pesticides”.《JOURNAL OF RARE EARTHS》. 2012, 第 30 卷 (第 12 期), 第 1203–1207 页.

Y. Kobayashi et al., . “Fabrication of Eu-coated silica particles by homogeneous precipitation method”.《Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects》. 2008, 第 326 卷 (第 1–2 期), 第 109–114 页.

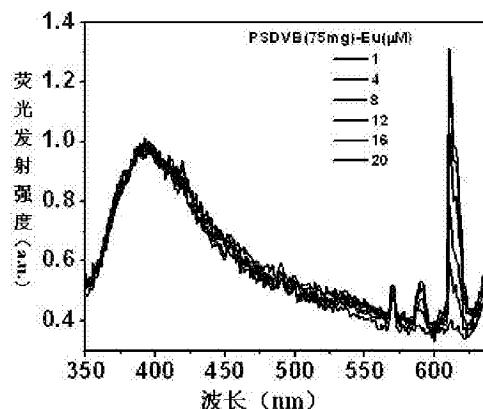
郝广杰等,. “包埋金有 (III) 络合物的聚氨酯微球的研究”.《高分子材料科学与工程》. 2005, 第 21 卷 (第 2 期), 第 275–278 页.

彭超等,. “溶胀法制备含铕配合物的聚苯乙烯荧光微球”.《化工新型材料》. 2012, 第 40 卷 (第 11 期), 第 26–28 页, .

审查员 彭诚诚

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

微球,可应用于生物检测、医学诊断等领域。



1. 一种掺杂铕离子的高分子荧光编码微球的制备方法,所述掺杂铕离子的高分子荧光编码微球的平均粒径为 5 ~ 10  $\mu\text{m}$ ,最大激发波长为 300 ~ 350 nm,最大发射波长分别在 395nm 和 611nm 附近,其特征在于包括如下步骤:

- (1) 将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶解在  $\text{CH}_3\text{COOH}$  中,用去离子水配成  $\text{Eu}^{3+}$  溶液;
- (2) 以聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,将表面磺酸基化的聚苯乙烯 - 二乙烯基苯交联微球分散在混合溶剂中,所述的混合溶剂为按体积比,异丙醇 : 去离子水 =1:1,铕离子在混合溶剂中的浓度为  $3.8 \times 10^{-3}$ ~ $7.6 \times 10^{-2}$  mg/mL;加入步骤(1)得到的  $\text{Eu}^{3+}$  溶液,微球与  $\text{Eu}^{3+}$  的质量比为 24:1 ~ 480:1;在温度为 70 ~ 90℃的条件下震荡处理 0.5 ~ 5 小时,经离心洗涤、冷冻干燥处理后,得到掺杂铕的高分子荧光编码微球。

## 掺杂铕离子的高分子荧光编码微球及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子荧光编码微球及其制备方法,特别涉及掺杂不同铕离子量得到一系列不同铕离子与聚苯乙烯-二乙烯基苯交联(PSDVB)微球的荧光发射强度比的荧光编码微球,属于发光材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 稀土元素具有独特的发光性质,已被开发用作多种重要的发光材料,铕是一类典型的代表。铕离子被激发后可以发射出丰富的荧光光谱,可以发射紫外到红外各种波长的电磁辐射。典型的有611nm左右的红色荧光。

[0003] 将铕离子掺杂到某些基体中,能顺利地得到一些功能化的基材。文献(*Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 326 (2008) 109 - 114)报道了将铕离子掺杂到无机硅球上,得到铕掺杂的无机荧光硅球,该方法只是简单的将铕离子掺杂到无机硅球上,且得到的硅球粒径不均一。文献(*J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 15276 - 15283)报道了将铕离子先和有机分子形成螯合物,然后掺杂到聚苯乙烯微球上,得到铕掺杂的荧光微球。该方法实验条件繁琐,须先制备铕离子螯合物,工作量大。

[0004] 在本发明作出之前,苏州纳微生物科技有限公司生产、销售一种表面磺酸基化的聚苯乙烯-二乙烯基苯交联(PSDVB)微球,其最大激发波长为330左右(300 ~ 350 nm),最大发射波长在395 nm附近,该微球被激发后只有一种发射波长,不能进行荧光编码,只能用作简单的基体球,应用范围受到限制。

### 发明内容

[0005] 本发明的所要解决的问题是针对现有技术中铕掺杂的荧光微球所存在的不足,提供一种制备工艺简单,产物结构稳定、形貌良好的掺杂铕离子的高分子荧光微球及其制备方法,所提供的微球经激发后能同时发射两种荧光,通过改变铕离子的加入量,制备得到一系列不同铕离子与PSDVB微球的荧光发射强度比的荧光编码微球。

[0006] 实现本发明目的的技术方案是提供一种掺杂铕离子的高分子荧光编码微球,它的平均粒径为5~10 μM,最大激发波长为300~350 nm,最大发射波长分别在395nm和611nm附近。

[0007] 本发明技术方案还包括一种如上所述的掺杂铕离子的高分子荧光编码微球的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 1、将Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶解在CH<sub>3</sub>COOH中,用去离子水配成Eu<sup>3+</sup>溶液;

[0009] 2、以聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,将表面磺酸基化的聚苯乙烯-二乙烯基苯交联微球分散在混合溶剂中,所述的混合溶剂为按体积比,异丙醇:去离子水=1:1,铕离子在混合溶剂中的浓度为3.8×10<sup>3</sup>~7.6×10<sup>2</sup>mg/mL;加入步骤(1)得到的Eu<sup>3+</sup>溶液,微球与Eu<sup>3+</sup>的质量比为24:1~480:1;在温度为70~90℃的条件下震荡处理0.5~5小时,经离心洗涤、冷冻干燥处理后,得到掺杂铕的高分子荧光编码微球。

[0010] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0011] 1、本发明采用先制的铕离子溶液,将铕以离子的形式掺杂到微球中,制得了表面形貌良好的荧光编码微球地方法,该技术方案不涉及化学反应,因此,工艺简单,操作方便,适合于工业化生产。

[0012] 3、本发明通过改变铕离子的加入量制备出一系列不同铕离子与 PSDVB 微球的荧光发射强度比 ( $I_2/I_1$ ) 的荧光编码微球,可应用于生物检测、医学诊断等领域,其中,  $I_1$  为 PSDVB 微球的荧光发射强度,  $I_2$  为铕离子的荧光发射强度。

## 附图说明

[0013] 图 1 是本发明制备掺杂铕离子的荧光编码微球的原理示意图;

[0014] 图 2 是本发明实施例 1 提供的掺杂铕离子的高分子荧光编码微球的扫描电子显微镜照片;

[0015] 图 3 是本发明实施例 1 提供的不同铕加入量的荧光编码微球的荧光光谱图;

[0016] 图 4 是本发明实施例 1 提供的不同铕加入量的荧光编码微球中铕离子与 PSDVB 微球的荧光发射强度值的平均值和波动范围。

## 具体实施方式

[0017] 下面结合附图和实施例对本发明技术方案作进一步的阐述。

[0018] 实施例 1

[0019] 本实施例提供掺杂铕离子的高分子荧光编码微球,其制备步骤如下:

[0020] 1、制备  $\text{Eu}^{3+}$  溶液

[0021] 将 0.0352g 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶解在 1mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  中,用去离子水配成 100mL 的溶液,加热振荡溶解,得到无色透明的  $\text{Eu}^{3+}$  溶液。

[0022] 2、制备掺杂铕离子的高分子荧光编码微球

[0023] 在 100mL 的锥形瓶中加入异丙醇:去离子水 =1:1 的溶剂 40mL、 $\text{Eu}^{3+}$  溶液 ( $M_{\text{Eu}}=0 \sim 20 \mu\text{mol}$ )、PSDVB 微球 75 mg(由苏州纳微生物科技有限公司提供)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)60 mg,放入高温振荡培养箱(设置 80°C, 220 转 / 分钟),恒温 80°C 反应 3 小时。反应结束后,将混合物离心(2000 转 / 分钟),然后用去离子水将微球洗涤三次(先震荡 :1000 转 / 分钟,在离心 :2000 转 / 分钟,去上清液,再加去离子水重复震荡、离心),然后冷冻干燥,得到掺杂铕离子的高分子荧光编码微球。

[0024] 参见附图 1,它是本发明制备掺杂铕离子的荧光编码微球的原理示意图,其中,  $I_1$  为 PSDVB 微球的荧光发射强度,  $I_2$  为铕离子的荧光发射强度。

[0025] 参见附图 2,它是本实施例提供的掺杂铕离子的高分子荧光编码微球的扫描电子显微镜照片;由图 2 可以看出,该荧光编码微球形貌规整,粒径均一,表面较为光滑,平均粒径约为 10  $\mu\text{m}$ 。

[0026] 参见附图 3,它是本实施例提供的不同铕加入量的荧光编码微球的荧光光谱图;由图 3 可以看出,随着铕加入量的增加,设定 PSDVB 微球的荧光发射强度不变,荧光编码微球上铕的荧光发射强度逐渐增强。

[0027] 参见附图 4,它是本实施例提供的不同铕加入量的荧光编码微球中铕离子与

PSDVB 微球的荧光发射强度比值的平均值和波动范围, 其中,  $I_1$ 为 PSDVB 微球的荧光发射强度,  $I_2$ 为铕离子的荧光发射强度。由图 4 可以看出, 随着铕加入量的增加, 荧光编码微球中铕离子与 PSDVB 微球的荧光发射强度比值 ( $I_2/I_1$ ) 的平均值逐渐增大, 得到一组不同的  $I_2/I_1$  的平均值, 即为一组编码微球。

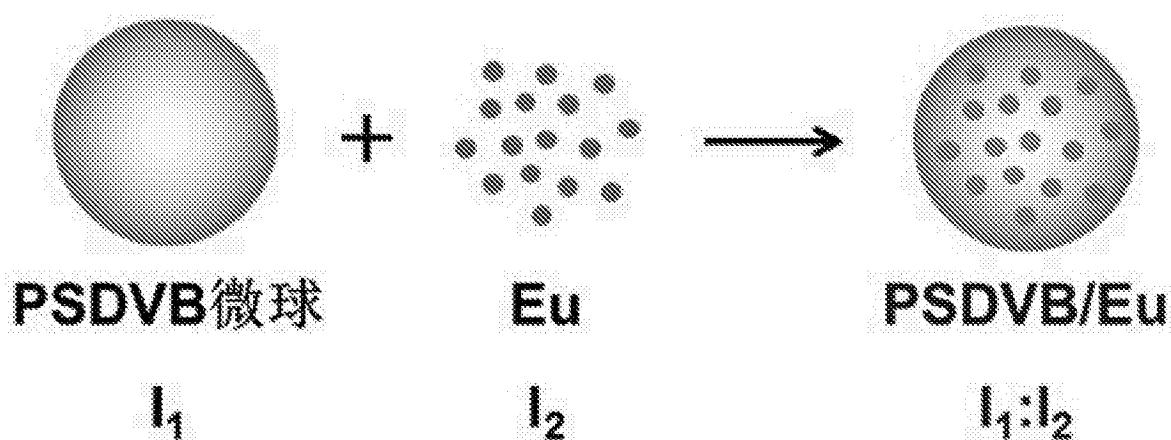


图 1

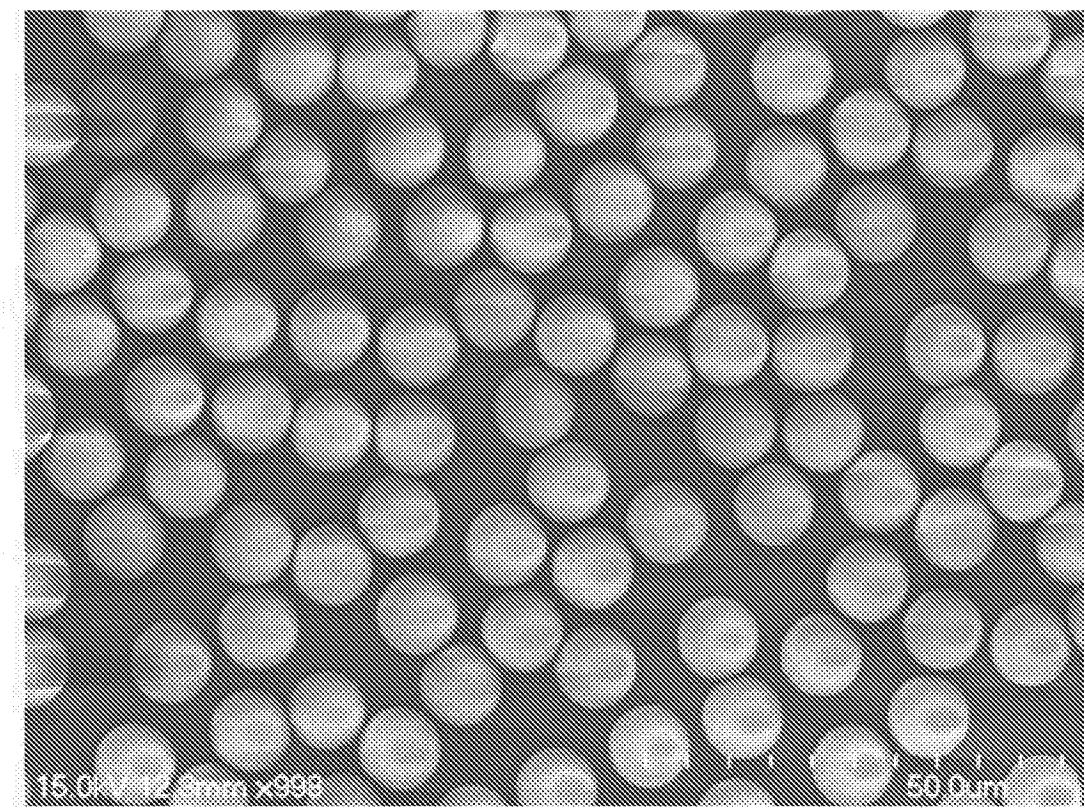


图 2

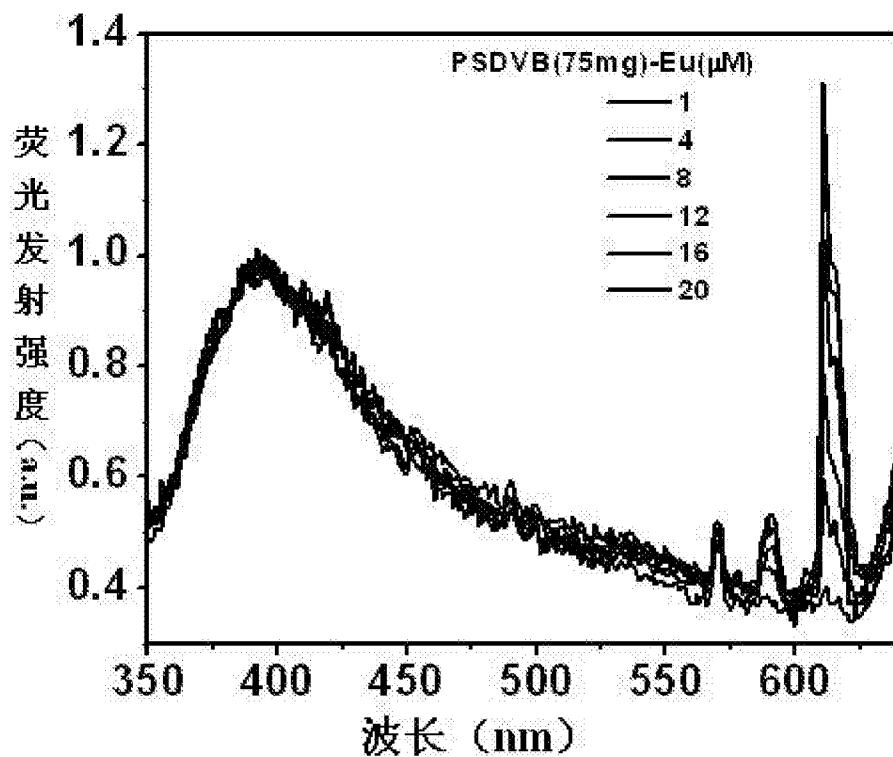


图 3

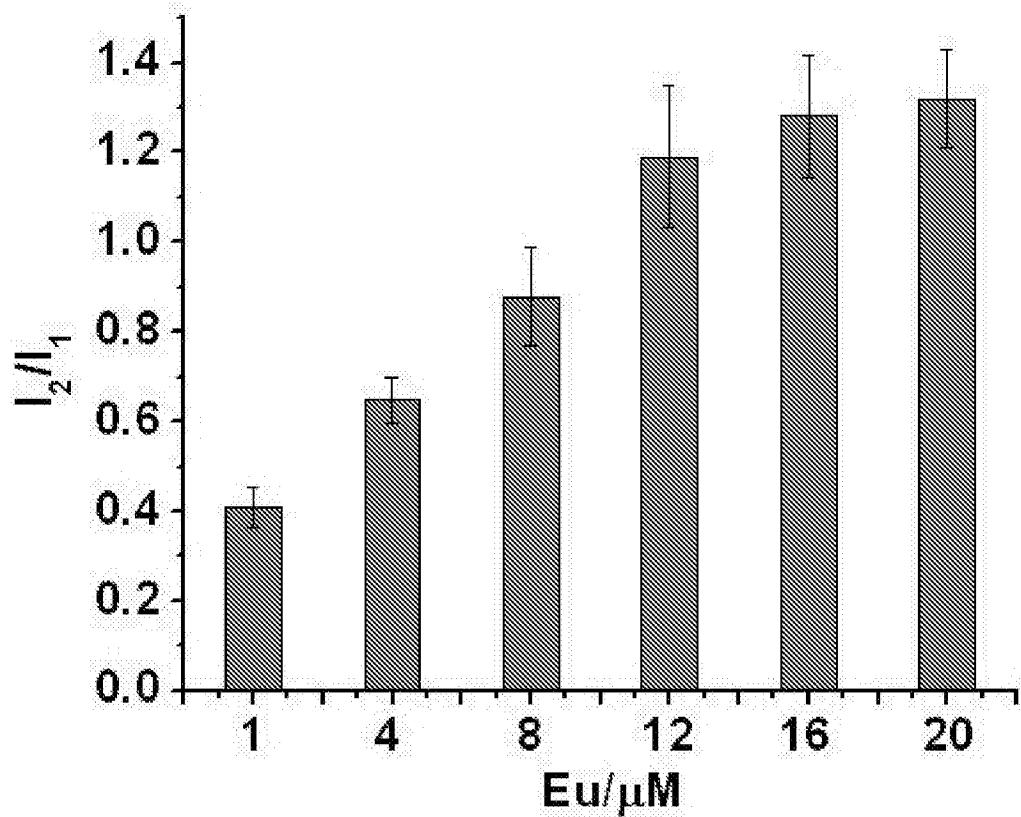


图 4