

基于卟啉及其衍生物的硫化氢检测进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.05.001

陈露¹ 张璇²

尹耀新² 魏峥嵘²

黎厚斌¹

1. 武汉大学

印刷与包装系

湖北 武汉 430079

2. 甘肃银光化学工业集团

甘肃 白银 730000

摘要: 硫化氢既是有毒物质又是生物体内重要气体信号分子,所以对硫化氢检测的研究十分重要。卟啉及其衍生物作为传感器材料,具有良好的化学稳定性和光学稳定性,与硫化氢结合后会产生光电变化,是检测硫化氢的优良材料。简述了硫化氢的检测手段、卟啉的性质以及卟啉与硫化氢的反应原理,并按照不同的传感器类别综述了卟啉在硫化氢检测中的应用,同时还对卟啉在硫化氢检测的应用领域进行了展望。

关键词: 硫化氢;卟啉;传感器;荧光探针

中图分类号: O659 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2020)05-0001-10

引文格式: 陈露,张璇,尹耀新,等.基于卟啉及其衍生物的硫化氢检测进展[J].包装学报,2020,12(5):1-10.

0 引言

硫化氢(H_2S)是一种具有臭鸡蛋气味的无色水溶性酸性物质,主要来源于有机物分解、细菌厌氧还原、农业生产、废物处理和石油精炼等过程。 H_2S 具有较高的亲水性、亲核性、亲金属性和氧敏感性,是一种良好的还原剂,但也具有腐蚀性和毒性,且毒性是一氧化碳(CO)的5倍,对人体和环境都不友好。长时间吸入 H_2S 会破坏人体的呼吸道和神经系统,引起肝硬化、阿尔茨海默病等多种疾病,严重时会导致死亡^[1-3]。 H_2S 致死性的暴露-反应曲线非常陡峭,即浓度比接触时间对致死性的影响更大,例如持续6 h暴露在体积分数为0.015%的 H_2S 中,或持续8.5 min暴露在体积分数为0.065%的 H_2S 中都有可能致死^[4]。

过去人们只关注到 H_2S 的对人体和环境的危害,然而自1989年在大鼠体内发现内源性 H_2S 以来^[5],再到1996年人体内源性 H_2S 首次被证明可作为一种

神经活性物质, H_2S 的生理学重要性越来越受到重视^[6]。近年来已证明 H_2S 是继一氧化氮(NO)和一氧化碳(CO)之后第三个重要的内源性气体信号分子。生物体内 H_2S 代谢异常会导致一系列病理紊乱,如高血压、心力衰竭、糖尿病、肝硬化、炎症、败血症和哮喘等疾病^[7]。所以,研究环境和生物体内的 H_2S 浓度的检测方法非常重要。

卟啉及其衍生物凭借其优秀的化学稳定性和光学敏感性,在传感材料领域有着不可忽视的地位。目前已有大量针对卟啉电化学传感器、卟啉光学传感器和卟啉可视性传感器等多种传感器的研究,并成功应用于氨气、三甲胺、三乙胺、甲醇、乙醇、甲醛、二氧化氮、二氧化硫、盐酸等多种小分子的检测^[8-11],以及 S^{2-} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 等多种离子的检测^[12-14],涉及工业、食品、医学等多个领域^[15-16]。因此卟啉可以满足在不同领域针对不同状态 H_2S 的检测,是潜在 H_2S 检测的优良材料。

收稿日期:2020-08-30

作者简介:陈露(1996-),女,四川眉山人,武汉大学硕士生,主要研究方向为智能包装,E-mail:chenlu55@whu.edu.cn

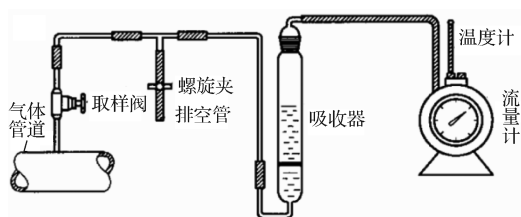
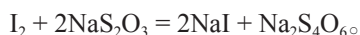
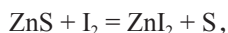
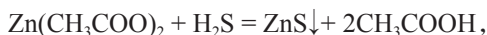
通信作者:黎厚斌(1963-),男,湖北荆门人,武汉大学教授,博士生导师,主要从事绿色包装材料与智能包装方面的研究,E-mail:lhb@whu.edu.cn

1 硫化氢检测方法

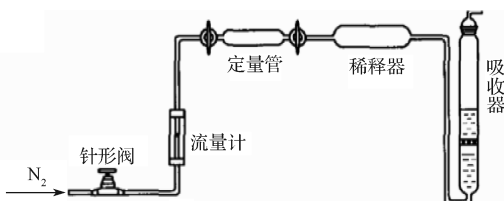
H₂S 检测方法有碘量法^[17]、光谱法^[18-19]、电化学法^[20-21]、色谱法、金属诱导沉淀法和表面增强拉曼散射法等。其中碘量法、电化学法、光谱法是最常见的 H₂S 检测方法。

1.1 碘量法

碘量法主要应用于检测天然气中的 H₂S 浓度。根据 GB/T 11060.1—2010《天然气 含硫化合物的测定 第1部分：用碘量法测定硫化氢含量》，碘量法对 H₂S 含量的测定范围为 0~100%。检测方法是利用乙酸锌收集 H₂S 气体生成硫化锌沉淀，再用过量的碘溶液与硫化锌进行反应，最后用硫代硫酸钠标准溶液滴定，用滴定的体积变化间接计算 H₂S 的浓度^[22]。其气体吸收装置如图 1 所示，反应原理如下：



a) H₂S 体积分数低于 0.5% 的情形



b) H₂S 体积分数不低于 0.5% 的情形

图 1 气体吸收装置图

Fig. 1 The absorption device with H₂S

在实际操作过程中，滴定管体积、玻璃温度计测量天然气温度、气体流量计测量天然气流量的不确定性是影响碘量法测试结果不确定性的重要因素，所以在测量时要尽量减少相关不确定性的影响，以提升检测结果的准确性^[23]。姜琛等^[24]优化了国标 GB/T 11060.1—2010 中的取样体积和流量，得出当流量为 500 mL/min 时，取样体积大于 20 L 比较合适；当 H₂S 质量浓度低于 20 mg/m³ 时，取样时流量为 750 mL/min 比较合适的结论。优化后的取样时间可从原来的 100~200 min 最多缩短至 40 min。

碘量法除了可以测试天然气中的 H₂S 之外，还能应用于测试废水、土壤中的硫化物^[25]。碘量法测量范围比较广，不需要复杂的仪器设备且成本较低、方法准确可靠，但是对操作者要求较高，操作繁琐且耗时较长，无法满足目前快速无损检测的发展需求，应用领域非常受限。

1.2 电化学法

电化学法检测 H₂S 是基于 H₂S 和检测材料发生物理化学反应，其中主要是二价硫原子参与氧化还原反应，从而影响电化学系统的输出电流、电压等。电化学法具有良好的选择性和灵敏度、操作简单，能自动化等特点，使其在 H₂S 检测方面具有较好的应用前景。目前电化学法已成功应用于检测原料燃油^[26]、生物体内^[27]、食品腐败^[29]、生物细胞^[29]的 H₂S。除传统的电化学传感器以外，J. Sarfraz 等^[30]制备了不可逆光电响应的醋酸铜基 H₂S 传感器，在室温下通过可视性颜色变化检测 H₂S，可实现室温下高灵敏、高选择性地检测 H₂S，且有望在食品包装和环境检测领域使用。M. Asad 等^[31]制备了基于纳米铜修饰单壁碳纳米管 (single wall carbon nanotube, SWCNT) 柔性 H₂S 气体传感器，其结构如图 2 所示，能够在室温下快速稳定地检测体积分数为 0.002% 的 H₂S。M. ZLÁMALOVÁ 等^[32]采用电位循环法制备了聚合物亚甲基蓝 (HOPG/pMB) 修饰的高取向热解石墨电极，能在含有亚甲基蓝单体的水溶液中检测 H₂S。杜方凯等^[33]利用 S²⁻ 与 Cd²⁺ 的结合，制备了氮掺杂石墨烯量子点与硫化镉纳米晶结合的硫化氢传感器，检测限可以达到 6.7 × 10⁻¹¹ mol/L。

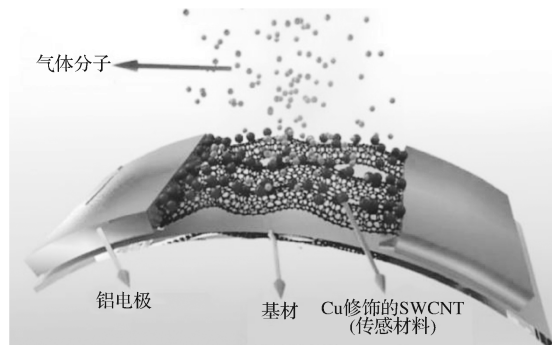


图 2 基于 SWCNT 的柔性基板气体传感器结构图

Fig. 2 The schematic of the fabricated SWCNT-based gas sensors on a flexible substrate

电化学法检测 H₂S 主要是检测其中的硫原子。在各种混合气体中，对 H₂S 具有较好的选择性，但是如果混合物中混有其余含硫杂质时，则无法准确检

测 H_2S 含量, 所以电化学检测方法只适用于不存在或存在极少量含硫杂质情况下的 H_2S 检测^[34]。此外, 电化学仪器容易微型化和批量生产, 是便携式 H_2S 检测仪器较好的研究方向。

1.3 光谱法

光谱法是基于物质的光谱会随其结构的变化而变化来测量被测物含量的方法, 荧光传感器是目前在 H_2S 检测中最常用的光谱仪器之一。Yu C. M. 等^[35] 将 H_2S 萘酰亚胺叠氮化物通过共价偶合作用结合到氨基涂层碳点 (carbon dots, CD) 表面, 制备了碳点比率荧光传感器。该传感器在接触 H_2S 后, 荧光颜色从蓝色变成绿色 (见图 3), 并成功应用于检测水和生物体内的 H_2S 。N. Thirumalaivasan 等^[36] 为了降低探针检测时间和检测限, 将叠氮化物还原为胺, 通过分子内 1,6 消除对氨基苄基, 释放 1-氨基戊二烯, 从而恢复荧光强度。并基于此原理制备了吡喃啉 H_2S 荧光传感器 (pyrene-based fluorescent probe, PyN_3) (见图 4), 具有良好的选择性, 能够在生物 pH 范围内选择性检测 H_2S 。张珊等^[37] 建立了苯二胺-Fe(III) 体系荧光分光光度法检测水中痕量 H_2S , 对检测环境中 H_2S 具有潜在应用价值。

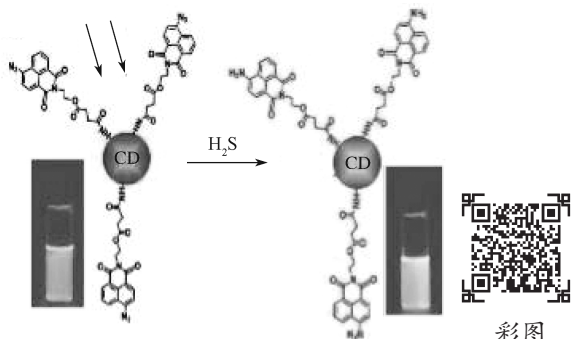
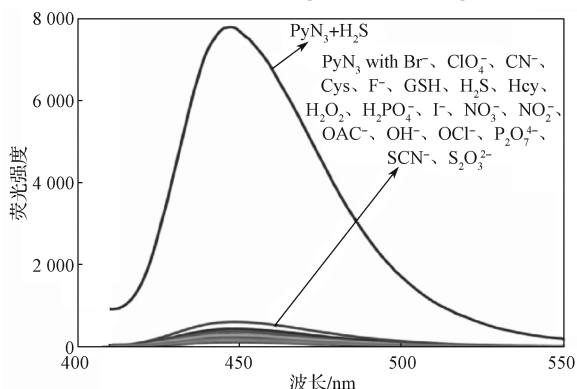
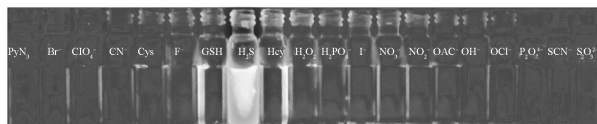


图 3 CDs 传感器结构示意图及在紫外照射下的颜色变化
Fig. 3 The schematic illustration for the structure of the CDs and color change under UV light



a) 不同阴离子和生物硫醇接触 PyN_3 后的荧光强度变化



b) 不同阴离子和生物硫醇接触 PyN_3 后的荧光变化效果图

图 4 PyN_3 传感器与不同物质结合在紫外照射下的荧光强度对比

Fig. 4 Comparison of the fluorescence intensity of PyN_3 combined with different substances under UV light



彩图

光谱法检测 H_2S 相比于其它检测方法拥有较高的选择性和敏感性, 可以检测水环境和生物体内的 H_2S , 是医学检测 H_2S 的重要手段。但是其检测仪器成本高, 需要配备专业人员操作, 所以一般应用于检测要求较高的研究领域。

2 卟啉的结构及性质

卟啉及其衍生物在自然界和生物体中广泛存在 (如血蓝素 (铜卟啉)、血红素 (亚铁原卟啉)、维生素等), 并且在医学领域应用广泛^[38]。

卟啉是由 4 个吡咯环通过亚甲基桥联而成, 具有 18 个 π 电子的大环共轭芳香化合物。卟啉及其配合物在碱性环境下容易失去吡咯环中心两个 N—H 质子形成二价阴离子卟啉, 在酸性环境下会得到两个质子形成二价阳离子卟啉^[39]。由于卟啉中心吡咯环拥有 0.2~0.3 nm 的空腔直径, 恰巧同氮原子与过渡系金属的共价半径之和匹配, 所以卟啉中心与过渡金属离子配位的能力很强, 易与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子形成金属卟啉配合物^[40-41]。卟啉在酸碱条件下的反应及与过渡金属的配位原理如图 5 所示。

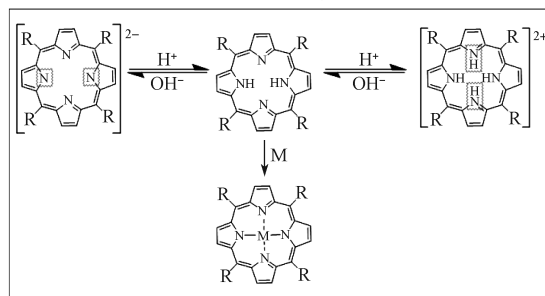


图 5 卟啉在酸碱条件下的反应及与过渡金属的配位
Fig. 5 Reaction of porphyrin under acidic and alkaline conditions and its coordination to transition metals

金属卟啉在生命体内广泛存在, 并在生命体的生命代谢过程中扮演着重要角色, 例如血红素 (铁卟啉类) 可以在生物血管中传递氧气 (O_2) 和二氧化碳

(CO₂), 叶绿素(镁卟啉类)是光合作用色素。大量研究表明,生物体内的卟啉可以传输H₂S,如单节显性的血红素^[42]。

此外,卟啉及其衍生物在分子间会产生 π - π 共轭作用,使其容易形成卟啉纳米结构。纳米卟啉具有纳米材料的更小尺寸、更大接触面积以及宏观量子隧道效应等优势,拥有比单体卟啉更好的灵敏度,是目前卟啉在气体检测中的重要研究方向。

3 卟啉在H₂S检测中的应用

H₂S具有亲酸性和亲金属性,容易与卟啉及金属卟啉发生物理化学反应。同时卟啉在酸性条件下会发生聚集,其表面形态结构和光谱性质会发生变化。所以卟啉和金属卟啉在H₂S检测中具有良好的研究前景,目前卟啉及金属卟啉在H₂S检测中的研究主要集中在光波导传感器、电化学传感器和荧光探针等方面。

3.1 卟啉与H₂S的反应原理

非金属卟啉与H₂S的反应主要是H⁺和卟啉中心吡咯环的N原子结合,形成二价阳离子卟啉。金属卟啉与H₂S的反应更复杂多样,目前已有许多针对主要硫化物(H₂S、HS⁻、S₈)与金属卟啉反应原理的探索,发现H₂S与金属卟啉反应主要是HS⁻与卟啉环中心的金属原子相结合,具体研究结果如表1所示。

表1 不同金属卟啉与硫化物(H₂S、HS⁻、S₈)的结合方式

Table 1 The binding principle of different metalloporphyrins with sulfides (H₂S、HS⁻、S₈)

金属卟啉	溶剂	结合方式
铁(II)卟啉 (FeTPivPP)	甲苯/DMF	不能与H ₂ S发生反应,只能与HS ⁻ 发生反应 ^[43]
铁(III)卟啉 (CN) ₂ -FePP)	纯水	Fe ³⁺ 被还原成Fe ²⁺ ,HS ⁻ 被氧化为S ^[44]
铬卟啉 (CrPPIX)	四氢吡喃	HS ⁻ 与Cr原子配位形成[(CrPPIX)SH-H] ^{-[45]}
锡卟啉 (SnPPIX)	四氢吡喃	HS ⁻ 与Sn原子配位形成[Sn(PPIX)(S)] ⁻ 或[Sn(PPIX)(SH) ₂] ^{-[45]}
锰卟啉 (MnPPIX)	四氢吡喃	Mn ³⁺ 被氧化成Mn ²⁺ ,HS ⁻ 和Mn原子配位形成[Mn(PPIX)SH-H] ^{-[45]}
锌卟啉 (ZnPPIX)	四氢吡喃/ DMF	HS ⁻ 与Zn原子配位形成ZnPPIX)HS] ²⁻ ,不与H ₂ S和S ₈ 结合 ^[45-46]
铜卟啉 (CuPPIX)	纯水	HS ⁻ 与Cu原子配位形成[(CuPPIX)NaHS] ^{-[47]}
铜卟啉 {CuL[AlOH] ₂ } _n	平衡盐溶液	生成CuS沉淀 ^[48]
钴卟啉 (CoIIPPIX、 CoTMPP)		不与H ₂ S、HS ⁻ 、S ₈ 发生反应 ^[45,49]

3.2 卟啉在H₂S检测中的应用

3.2.1 光波导传感器

光波导传感器(optical waveguide, OWG)体积小、结构简单,一般由衬底、波导层和敏感元件构成。其检测原理为气敏元件与被测物质接触时,会引起敏感元件的物理化学性质发生变化,进而引起传播光的吸收、反射、散射、透射、色散和荧光淬灭等光学性质变化,利用光信号的变化可定性或定量检测被测气体^[50-51]。

姑力米热·吐尔地^[51]将四苯基卟啉(tetraphenylporphyrin, TPP)涂敷于玻璃光波导表面制作电化学传感器,该传感器可在室温下检测H₂S气体,同时证明质子化TPP溶液作为传感器材料的选择性不如气相质子化TPP。G. Tuerdi等^[52]将四(4-硝基苯基)卟啉(tetrakis(4-nitrophenyl) porphyrin, TNPP)作为敏感材料,利用旋涂法在玻璃上制备了TNPP和Nafion-卟啉(Nf-TNPP)薄膜平面光波导传感器来检测H₂S气体。结果显示Nf-TNPP对H₂S气体的光学响应更敏感、更稳定,且其光学信号强度与H₂S浓度呈线性关系(R=0.99),能较好地定量检测H₂S浓度,能检测体积分数为10⁻⁹的H₂S气体。G. Mamtmin等^[53]选用5,10,15,20-四(4-甲氧基)卟啉(5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxyphenyl) porphyrin, TMP),利用自旋涂层在K⁺离子交换玻璃表面沉积的方法,制备了TMP平面光波导气体传感器,如图6所示。检测器接触H₂S时其颜色从红变绿,对体积分数为10⁻⁶的H₂S的响应时间小于7s。不同H₂S卟啉光波导传感器的检测效果对比如表2所示。光波导传感器检测H₂S会发生明显的颜色变化,在可视H₂S检测方面具有潜在研究价值。

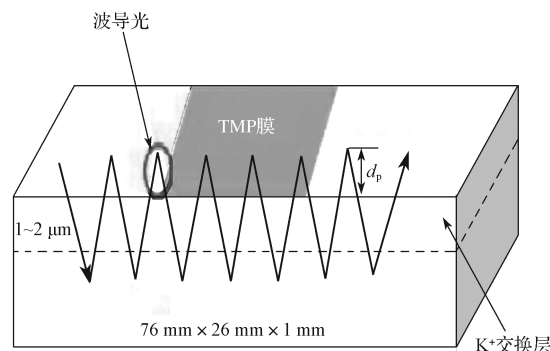


图6 TMP平面光波导气体传感器的结构及光传播路径

Fig. 6 Structure of the TMP OWG sensor and the schematic diagram of light propagation

表 2 不同 H₂S 卟啉光波导传感器的检测限及传感器颜色变化

Table 2 Limit of detection and color changes of different H₂S porphyrin optical waveguide sensor

卟啉传感器	检测限	颜色变化
TPP	体积分数为 7×10^{-10}	由黄变绿
TNPP		
Nf-TNPP	体积分数为 10^{-9}	由黑变绿
TMP	体积分数为 10^{-6}	由红变绿

3.2.2 电化学传感器

卟啉作为有机半导体材料, 在与被测物质接触时, 卟啉中心环上的最高占据分子轨道 (HOMO, highest occupied molecular orbital) 和最低空轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 与被测物质之间存在电子得失, 导致其电导率发生变化^[54]。电化学传感器可将被测物与受体之间的化学反应转变成电信号, 实现对被测物的定性和定量检测。

J. A. Bennett 等^[55] 在 2012 年, 发现氰化物配位的 meso-四(4-羧基苯基)铁卟啉 ((CN)₂-FeTCPP) 作为电极材料, 在 H₂S 检测中的潜在应用价值, 但该传感器对 H₂S 浓度升高的响应有限, 对 H₂S 的选择性检测效果需进一步提高。J. A. Bennett 等^[44] 使用氰化物配位的铁原卟啉 ((CN)₂-FePP) 替代 (CN)₂-FeTCPP 作为电催化材料检测 H₂S, 获得了良好的检测效果。其电极制作方法和检测原理如图 7 所示, 先将铁原卟啉 (FePP) 沉积到电极表面; 然后将 KCN 的 CN⁻ 离子配位到卟啉中心的 Fe³⁺ 上。H₂S 或 HS⁻ 接近已配位的 Fe³⁺ 时发生氧化还原反应, 将 Fe³⁺ 还原成 Fe²⁺, H₂S 或 HS⁻ 被氧化成 S; 再通过在卟啉修饰电极上施加适当的电位, 电子将通过隧道穿过卟啉到达电极, 将中心 Fe²⁺ 重新氧化为 Fe³⁺。实验结果表明 (CN)₂-FePP 作为电催化材料能够在 0.15 V 的电位下检测到浓度为 50 μmol/L 的 H₂S。其团队还在进一步优化此材料, 以便应用到 H₂S 检测的气敏传感器中。

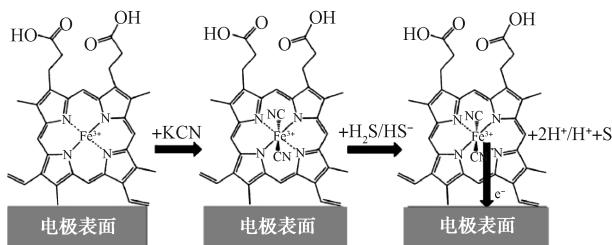


图 7 (CN)₂-FePP 电极制作方法及 H₂S 检测原理

Fig. 7 (CN)₂-FePP electrode preparation method and H₂S detection mechanism

3.2.3 荧光探针

荧光探针法是将被测物的物理和化学性质变化信息转换为可监测的荧光信号。当被测物与荧光探针相互作用时, 探针的荧光信号会发生改变 (如增强、减弱和偏移等), 从而实现对被测物的定性和定量检测。荧光探针对各种生物样品都具有较好的相容性, 从而在对生物体内 H₂S 的检测方面具有很好的应用前景。

Ma Y. 等^[48] 用 Meso-四(4-羧基苯基)卟啉制作了一种 Cu(II) 金属化三维多孔纳米金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) {CuL[Al(OH)₂]_n} 荧光探针。该荧光探针与 H₂S 反应会产生 CuS 沉淀, 且具有高灵敏度和高选择性。在 20 mmol/L 的平衡盐溶液中加入 20 μmol/L 的 NaHS, 探针的响应时间约为 100 s。同时高浓度的 NO 不会影响该荧光探针对于 H₂S 的检测效果, 并且将该探针成功应用于活细胞中的 H₂S 检测。S. Mirra 等^[47] 选用 KSH 作为 H₂S 供体, 利用铜卟啉 (copper protoporphyrin IX, CuPPIX) 成功设计了能够检测水环境中 H₂S 的荧光探针。实验结果显示, 该探针可以选择性地检测水溶液中的 H₂S, 而不受其它阴离子、生物硫醇和普通溶液等的影响。在 H₂S 检测前后, 该探针的荧光强度变化及选择性分别如图 8 和图 9 所示。

M. Strianese 等^[56] 用四(N-甲基吡啶基)卟啉锌络合物 (tetra(N-methylpyridyl)porphine zinc complex, ZnTMPyP) 制备 H₂S 荧光探针, 并推测其原理是 HS⁻ 与卟啉中心 Zn 元素发生配位, 并通过协调可使得 HS⁻ 的配位可逆。高倩^[57] 用具有氨基和羟基的双活性基团卟啉 (5-(4-氨基苯基)-10-(4-羟基苯基)-15,20-二苯基卟啉) 作为荧光基团 (DNBS-TPP-PEG), 制备了具有良好水溶性和脂溶性的近红外区 ($\lambda_{em} = 658 \text{ nm}$) H₂S 荧光探针, 检测原理如图 10 所示。

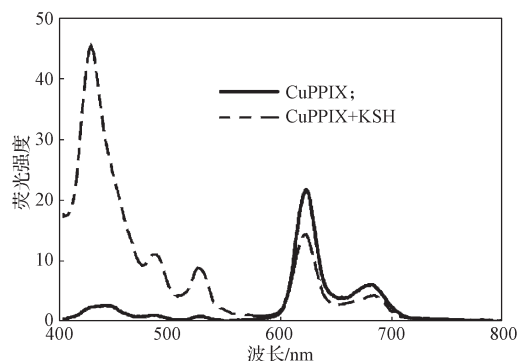


图 8 CuPPIX 在检测前后的荧光强度变化

Fig. 8 The fluorescence intensity of the CuPPIX before and after detection

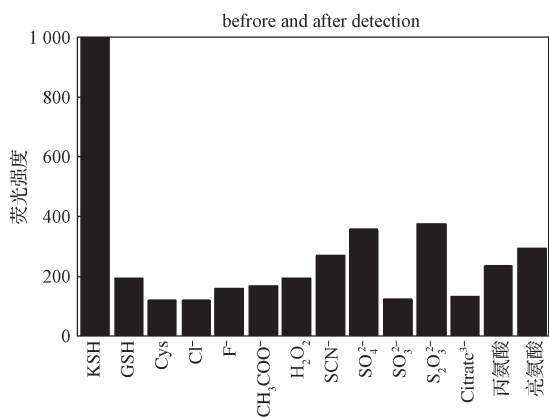


图9 CuPPIX与不同物质结合的相对荧光发射强度对比
Fig. 9 Relative fluorescence emission of CuPPIX with different substances

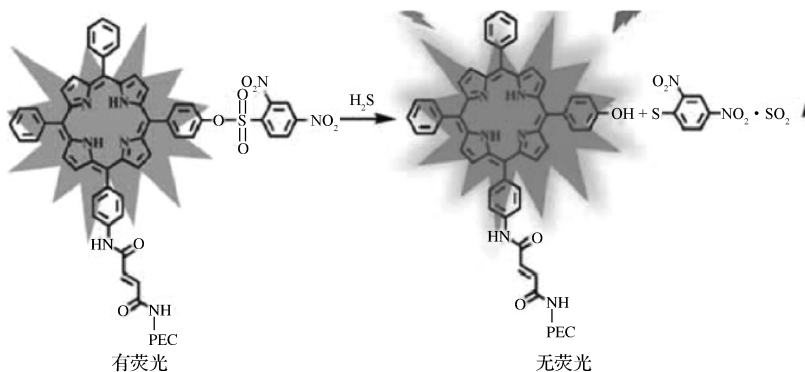


图10 DNBS-TPP-PEG H₂S 卟啉传感器的检测原理
Fig. 10 The principle of DNBS-TPP-PEG sensor

4 总结与展望

H₂S 检测方法的研究对环境、食品、医学等领域的发展具有重要意义。H₂S 的亲酸性和亲金属性使其和卟啉及金属卟啉容易发生物理化学反应，基于卟啉及其衍生物制备检测 H₂S 的传感器，如光波导传感器、电化学传感器以及荧光探针传感器，具有良好的敏感性和选择性。其中，光波导传感器可以直接检测 H₂S 气体，电化学传感器主要通过和 HS⁻ 结合检测 H₂S，电化学传感器和荧光探针传感器具有检测生物体内 H₂S 的潜在应用价值。荧光探针具有良好生物相容性，已成功应用于检测人体血清、尿液和生物细胞中的 H₂S，在医学应用领域具有较好的应用前景。此外，利用卟啉与 H₂S 发生的可视性颜色变化制备出的智能指示标签，可应用于智能食品包装领域，实现对食品质量的实时无损检测。其次，纳米卟啉，尤其是卟啉-MOFs 材料，拥有比单体卟啉更大的比表面积，

实验结果也表明，荧光探针对 H₂S 检测具有高灵敏性和高选择性，并能成功检测人体血清和尿液中 H₂S 的含量。不同 H₂S 卟啉荧光探针传感器的检测效果对比如表 3 所示。

表3 H₂S 卟啉荧光传感器的检测效果对比
Table 3 Comparison of detection results of H₂S porphyrin fluorescence sensor

卟啉荧光探针	溶剂	检测效果	应用
{CuL[Al(OH) ₂] ₂ } _n	平衡盐溶液	对 20 μmol/L 的 NaHS 响应时间约为 100 s	活细胞
CuPPIX	水溶液	可检测 1 μmol/L 的 KSH	
ZnTMPyP	水溶液	检测限为 25 μmol/L	
DNBS-TPP-PEG	水溶液	检测限为 12.7 nmol/L	人体血清、尿液

可以增加 H₂S 与卟啉的接触面积，从而增强检测效果。因此卟啉-MOFs 作为 H₂S 检测材料可能成为未来 H₂S 检测研究的重点。

虽然对卟啉和 H₂S 反应原理的研究开始很早，但目前卟啉在 H₂S 检测中的应用还处于探索阶段，对于检测装置的稳定性和温度对检测结果影响的研究还比较缺乏，对 H₂S 气体分子直接检测的研究也寥寥无几，这是未来针对卟啉在 H₂S 检测中的应用研究需要进一步探索的方向。相信经过研究者的不懈努力，卟啉可以在工业、食品包装、医学等多领域实现对 H₂S 检测。

参考文献:

[1] SUN M, YU H, DONG X T, et al. Sedum Linear Flower-Like Ordered Mesoporous In₂O₃/ZnO Gas Sensing Materials with High Sensitive Response to H₂S

- at Room Temperature Prepared by Self-Assembled of 2D Nanosheets[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156170.
- [2] NOH H L, OH B M, PARK Y K, et al. Chromogenic Detection of Hydrogen Sulfide Using Squarylium-Based Chemosensors[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 239: 118457.
- [3] KOLHE P S, SHINDE A B, KULKARNI S G, et al. Gas Sensing Performance of Al Doped ZnO Thin Film for H₂S Detection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 748: 6–11.
- [4] HARTLE M D, PLUTH M D. A Practical Guide to Working with H₂S at the Interface of Chemistry and Biology[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(22): 6108–6117.
- [5] WARENYCIA M W, GOODWIN L R, BENISHIN C G, et al. Acute Hydrogen Sulfide Poisoning: Demonstration of Selective Uptake of Sulfide by the Brainstem by Measurement of Brain Sulfide Levels[J]. *Biochemical Pharmacology*, 1989, 38(6): 973–981.
- [6] 周辉, 高洪, 严玉霖, 等. 内源性气体信号分子 H₂S 研究进展 [J]. *动物医学进展*, 2009, 30(6): 94–97.
ZHOU Hui, GAO Hong, YAN Yulin, et al. Progress on an Endogenous Gaseous Signal Molecule Hydrogen Sulfide[J]. *Progress in Veterinary Medicine*, 2009, 30(6): 94–97.
- [7] 常贵全, 武韧, 李鸿珠. 硫化氢在糖尿病血管内皮细胞功能障碍中的作用及机制 [J]. *中国生物化学与分子生物学报*, 2020. DOI: 10.13865/j.cnki.cjbmb.2020.08.1199.
CHANG Guiquan, WU Ren, LI Hongzhu. The Roles and Mechanisms of Hydrogen Sulfide in the Pathogenesis of Diabetic Vascular Endothelial Dysfunction[J]. *Chinese Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 2020. DOI: 10.13865/j.cnki.cjbmb.2020.08.1199.
- [8] 李珩, 徐朝华, 罗玲, 等. HCl/NH₃ 敏感的卟啉-二氧化硅反蛋白石光子晶体荧光传感器 [J]. *分析测试学报*, 2018, 37(2): 252–256.
LI Heng, XU Zhaohua, LUO Ling, et al. Detection of HCl/NH₃ Using a Porphyrin-Infiltrated SiO₂ Inverse Opal Photonic Crystals Fluorescence Sensor[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2018, 37(2): 252–256.
- [9] 林福文. 卟啉化功能材料及其传感性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
LIN Fuwen. Porphyrin Functional Materials and Their Sensing Properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [10] 王榆成. 卟啉/茈萘亚胺材料的可控制备与气敏传感性能研究 [D]. 济南: 济南大学, 2018.
WANG Yucheng. Controlled Preparation and Gas Sensing Properties of Porphyrin and Perylene Imide Materials[D]. Jinan: University of Jinan, 2018.
- [11] LUKASHKIN N A, SAGDULLINA D K, ZHIDKOV I S, et al. Amine-Selective Gas Sensor Based on Organic Field-Effect Transistor with the Porphyrin Monolayer Receptor[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 260: 116295.
- [12] CHENG F M, WU X S, LIU M, et al. A Porphyrin-Based Near-Infrared Fluorescent Sensor for Sulfur Ion Detection and Its Application in Living Cells[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 228: 673–678.
- [13] 沈洋, 胡继文, 刘婷婷, 等. 纳米光学传感器用于检测汞离子 [J]. *化学进展*, 2019, 31(4): 536–549.
SHEN Yang, HU Jiwen, LIU Tingting, et al. Colorimetric and Fluorogenic Chemosensors for Mercury Ion Based on Nanomaterials[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(4): 536–549.
- [14] SALLAM G, SHABAN S Y, NASSAR A, et al. Water Soluble Porphyrin as Optical Sensor for the Toxic Heavy Metal Ions in an Aqueous Medium[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 241: 118609.
- [15] 高雪, 张冰, 汤轶伟, 等. 纳米卟啉在鱼新鲜度检测方面的应用 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(3): 819–825.
GAO Xue, ZHANG Bing, TANG Yiwei, et al. Application of Nano Porphyrins in Detection of Fish Freshness[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2017, 8(3): 819–825.
- [16] SUMBRIA R K. Targeting the Transferrin Receptor to Develop Erythropoietin for Alzheimer's Disease[J]. *Neural Regeneration Research*, 2020, 15(12): 2251–2252.
- [17] 林敏. 碘量法测定天然气中硫化氢含量的不确定度评定 [J]. *云南化工*, 2016, 43(3): 42–44.
LIN Min. Uncertainty Evaluation of Iodometric Determination of Hydrogen Sulfide Content in Natural Gas[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2016, 43(3): 42–44.
- [18] SU D D, CHENG D, LÜ Y, et al. A Unique off-on Near-Infrared QCy7-Derived Probe for Selective Detection and Imaging of Hydrogen Sulfide in Cells and in Vivo[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 226: 117635.

- [19] 朱继华, 张浩, 刘敏, 等. pH调控下基于分子内电荷转移(ICT)机理的硫化氢荧光探针 [J]. 有机化学, 2020, 40(4): 1043-1049.
ZHU Jihua, ZHANG Hao, LIU Min, et al. An Intramolecular Charge Transfer(ICT)-Based Fluorescent Probe of Hydrogen Sulphide Under pH Control Strategy[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2020, 40(4): 1043-1049.
- [20] 徐后传. 碳材料修饰电极快速检测硫化氢和亚硝酸盐及其在食品检测中的应用研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
XU Houchuan. Rapid Electrochemical Sensing of Hydrogen Sulfide and Nitrite in Food Based on Carbon Material Modified Electrodes[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [21] DEFFO AYAGOU M D, JOSHI G R, MAI TRAN T T, et al. Impact of Oxygen Contamination on the Electrochemical Impedance Spectroscopy of Iron Corrosion in H₂S Solutions[J]. Corrosion Science, 2020, 164: 108302.
- [22] 国家质量监督检验检疫总局. 天然气含硫化合物的测定 第1部分: 用碘量法测定硫化氢含量: GB/T 11060.1—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010: 2-3.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China. Natural Gas, Determination of sulfur Compound, Part 1: Determination of Hydrogen Sulfide Content by Iodometric Titration Method: GB/T 11060.1—2010[S]. Beijing: China Standard Press, 2010: 2-3.
- [23] 王学平, 景肖, 赵军. 碘量法测定天然气中硫化氢含量的影响因素 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012, 32(4): 42.
WANG Xueping, JING Xiao, ZHAO Jun. Influence Factors of Determination of Hydrogen Sulfide Content in Natural Gas by Iodometry[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2012, 32(4): 42.
- [24] 姜琛, 王嘉彬, 林敏, 等. 提高碘量法测定天然气中硫化氢效率的方法 [J]. 化学分析计量, 2017, 26(6): 82-85.
JIANG Chen, WANG Jiabin, LIN Min, et al. Method of Improving the Efficiency of Determination of Hydrogen Sulfide in Natural Gas by Iodometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2017, 26(6): 82-85.
- [25] BATÜRK Ö, ROMANOV A, GOKMEN S, et al. A Comparative Study of Spectrophotometric and Iodometric Back Titration Methods for Hydrogen Sulfide Determination in Anoxic Basins[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2000, 77(1): 1-13.
- [26] 张继东, 赵波, 陈庆东, 等. 液相萃取-电化学传感器法快速测定原油和燃料油中硫化氢 [J]. 理化检验 (化学分册), 2020, 56(7): 760-764.
ZHANG Jidong, ZHAO Bo, CHEN Qingdong, et al. Rapid Determination of Hydrogen Sulfide in Crude Oil and Fuel Oil by Electrochemical Sensor Method with Liquid Phase Extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(7): 760-764.
- [27] LAN L A, WU S Y, MENG X G, et al. A Simple Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometric Method for Fast Detection of Hydrogen Sulfide Based on Thiolytic of 7-Nitro-2,1,3-Benzoxadiazole Ether[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1625: 461243.
- [28] KOSKELA J, SARFRAZ J, IHALAINEN P, et al. Monitoring the Quality of Raw Poultry by Detecting Hydrogen Sulfide with Printed Sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 218: 89-96.
- [29] 董亚莉. 基于刻蚀的 H₂S 纳米探针的制备及其应用 [D]. 保定: 河北大学, 2018.
DONG Yali. The Preparation and Application of Etching Based Hydrogen Sulfide Nanoprobes[D]. Baoding: Hebei University, 2018.
- [30] SARFRAZ J, IHALAINEN P, MÄÄTTÄNEN A, et al. A Printed H₂S Sensor with Electro-Optical Response[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 191: 821-827.
- [31] ASAD M, SHEIKHI M H, POURFATH M, et al. High Sensitive and Selective Flexible H₂S Gas Sensors Based on Cu Nanoparticle Decorated SWCNTs[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 210: 1-8.
- [32] ZLÁMALOVÁ M, JANDA P, NESMĚRÁK K. Hydrogen Sulfide Detection by Poly(Methylene Blue) Modified Highly Oriented Pyrolytic Graphite Electrode[J]. Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly, 2017, 148(9): 1595-1597.
- [33] 杜方凯, 张慧, 谭学才, 等. 基于氮掺杂石墨烯量子点 / 硫化镉纳米晶电化学发光传感器检测硫化氢 [J]. 分析化学, 2020, 48(2): 240-247.
DU Fangkai, ZHANG Hui, TAN Xuecai, et al. Detection of Hydrogen Sulfide Based on Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots/Cadmium Sulfide Nanocrystals Electrochemiluminescence Sensor[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(2): 240-247.
- [34] 倪郑澆. 基于积分腔输出光谱技术的硫化氢传感器研

- 究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2018.
- NI Zhenglong. Reserch on H₂S Sensor Based on Integrated Cavity Output Spectroscopy[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2018.
- [35] YU C M, LI X Z, ZENG F, et al. Carbon-Dot-Based Ratiometric Fluorescent Sensor for Detecting Hydrogen Sulfide in Aqueous Media and Inside Live Cells[J]. *Chemical communications*, 2013, 49(4): 403-405.
- [36] THIRUMALAIIVASAN N, VENKATESAN P, WU S P. Highly Selective Turn-on Probe for H₂S with Imaging Applications in Vitro and in Vivo[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(22): 13510-13515.
- [37] 张珊, 赵志西, 孟亚楠, 等. 对苯二胺-铁(III)体系荧光分光光度法检测水样中痕量硫化氢[J]. *分析试验室*, 2017, 36(4): 415-417.
- ZHANG Shan, ZHAO Zhixi, MENG Yanan, et al. Determination of Trace Hydrogen Sulfide in Water Sample by Fluorescence Spectrophotometric Method with P-Phenylenediamine-Iron(III) System[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(4): 415-417.
- [38] HORIUCHI H, TAJIMA K, OKUTSU T. Triply pH-Activatable Porphyrin as a Candidate Photosensitizer for Near-Infrared Photodynamic Therapy and Diagnosis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 403: 112846.
- [39] WEINKAUF J R, COOPER S W, SCHWEIGER A, et al. Substituent and Solvent Effects on the Hyperporphyrin Spectra of Diprotonated Tetraphenylporphyrins[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(18): 3486-3496.
- [40] 张建斌, 张鹏燕, 陈国华, 等. 金属卟啉配合物与气体小分子的仿生作用研究[J]. *化学进展*, 2009, 21(4): 771-776.
- ZHANG Jianbin, ZHANG Pengyan, CHEN Guohua, et al. Bionic Interaction of Metalloporphyrins with Various Gaseous Molecules[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(4): 771-776.
- [41] TUERDI G, YAN Y, YIMIT A. Optical and Electrochemical Gas Sensing Applications of Cu Tetraphenylporphyrin Thin Films[J]. *Optik*, 2019, 183: 114-123.
- [42] 董陈松. 蓝细菌中光依赖性原叶绿素酸酯氧化还原酶的结构和分子机理[D]. 合肥: 安徽大学, 2020.
- DONG Chensong. Structural and Functional Studies of Cyanobacteria Light-Dependent Protochlorophyllide Oxidoreductase[D]. Hefei: Anhui University, 2020.
- [43] HARTLE M D, PRELL J S, PLUTH M D. Spectroscopic Investigations into the Binding of Hydrogen Sulfide to Synthetic Picket-Fence Porphyrins[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(11): 4843-4853.
- [44] BENNETT J A, WHEELER C D, STERLING K L, et al. Exploring Dicyano-Ferriprotoporphyrin as a Novel Electrocatalytic Material for Selective H₂S Gasotransmitter Detection[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 86-93.
- [45] HARTLE M D, TILLOTSON M R, PRELL J S, et al. Spectroscopic Investigation of the Reaction of Metalloprotoporphyrins with Hydrogen Sulfide[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2017, 173: 152-157.
- [46] STRIANESE M, MIRRA S, LAMBERTI M, et al. Zinc(II) Porphyrins as Viable Scaffolds to Stabilize Hydrogen Sulfide Binding at the Metal Center[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 466: 426-431.
- [47] MIRRA S, MILIONE S, STRIANESE M, et al. A Copper Porphyrin for Sensing H₂S in Aqueous Solution via a "Coordinative-Based" Approach[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015 (13): 2272-2276.
- [48] MA Y, SU H, KUANG X, et al. Heterogeneous Nano Metal-Organic Framework Fluorescence Probe for Highly Selective and Sensitive Detection of Hydrogen Sulfide in Living Cells[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(22): 11459-11463.
- [49] 冶杰慧, 任帅伟, 张建斌, 等. 四(对甲氧基苯基)卟啉钴的合成及对NO的识别作用[J]. *内蒙古工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 37(5): 346-349.
- YE Jiehui, REN Shuaiwei, ZHANG Jianbin, et al. Synthesis and NO Recognition Reaction of 4(P-Methoxyphenyl) Porphyrin Cobalt[J]. *Journal of Inner Mongolia University of Technology(Natural Science Edition)*, 2018, 37(5): 346-349.
- [50] MAMTMIN G, ABDURAHMAN R, YAN Y, et al. A Highly Sensitive and Selective Optical Waveguide Sensor Based on a Porphyrin-Coated ZnO Film[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 309: 111918.
- [51] 姑力米热·吐尔地. 四(4-硝基苯基)卟啉、四苯基卟啉及其锌、铜配合物的合成及气敏性能研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2018.
- GULMIRA Tuerdi. Synthesis and Gas Sensing Properties of Tetrakis(4-nitrophenyl) Porphyrin, Tetraphenylporphyrin, and Its Zinc and Copper Compound[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2018.
- [52] TUERDI G, KARI N, YAN Y, et al. A Functionalized Tetrakis(4-Nitrophenyl) Porphyrin Film Optical Waveguide Sensor for Detection of H₂S and Ethanedi-amine Gases[J]. *Sensors*, 2017, 17(12): 2717.

- [53] MAMTMIN G, KARI N, ABDURAHMAN R, et al. 5, 10, 15, 20-Tetrakis-(4-Methoxyphenyl) Porphyrin Film/ K^+ Ion-Exchanged Optical Waveguide Gas Sensor[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 128: 106260.
- [54] 姑力米热·吐尔地, 帕提曼·尼扎木丁, 王佳明, 等. 基于卟啉及其衍生物气体传感器的研究进展 [J]. *化学传感器*, 2017, 37(3): 17–23.
GUILMIRE Tuerdi, PATIMA Nizamidin, WANG Jiaming, et al. Porphyrins and Porphyrinoids for Gas Detection[J]. *Chemical Sensor*, 2017, 37(3): 17–23.
- [55] BENNETT J A, NEISWONGER M A, WHEELER C D, et al. Cyanide-Coordinated Fe(III) Meso-Tetra(4-Carboxyphenyl) Porphyrin as a Possible Electrocatalytic Material for Selective H_2S Oxidation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(5): F119–F124.
- [56] STRIANESE M, LAMBERTI M, PELLECCIA C. Chemically Reversible Binding of H_2S to a Zinc Porphyrin Complex: Towards Implementation of a Reversible Sensor via a “Coordinative-Based Approach” [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(6): 1872–1877.
- [57] 高倩. 检测硫化氢和巯基化合物的近红外荧光探针的设计合成及应用 [D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2018.
GAO Qian. Synthesis and Application of Near-Infrared Fluorescent Probes for Detection of Hydrogen Sulfide and Sulfhydryl Compounds[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2018.

(责任编辑: 邓光辉)

Recent Advances of Porphyrin and Its Derivatives in Hydrogen Sulfide Detection

CHEN Lu¹, ZHANG Xuan², YIN Yaoxin², WEI Zhengrong², LI Houbin¹

(1. School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China;

2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group, Baiyin Gansu 730000, China)

Abstract: Hydrogen sulfide (H_2S) is toxic and an important gas signal molecule in the organism as well, so it is important to study the detection of H_2S . As sensor materials, porphyrins and their derivatives have good chemical and optical stability and photoelectric changes will be produced when combined with H_2S . Therefore, porphyrins and their derivatives are excellent materials for detecting H_2S . The detection methods of H_2S , the properties of porphyrin and the reaction principle of porphyrin and H_2S are introduced. The applications of porphyrins in H_2S detection are reviewed in terms of different sensor categories, while the application field of porphyrins in H_2S detection is prospected.

Keywords: H_2S ; porphyrin; sensor; fluorescence probe