

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2019.03.013

菲并咪唑-水杨醛席夫碱分子探针对 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 的检测

宋艾杰^{1,2}, 牛亮峰², 李演娇², 张凯强¹, 王盼盼¹, 王海飞¹

(1. 湖南工业大学 生命科学与化学学院, 湖南 株洲 412007; 2. 许昌学院 化学化工学院, 河南 许昌 461000)

摘要: 基于菲并咪唑-水杨醛合成了分子探针 SL, 并用 NMR、IR 对其结构进行了确证。实验结果表明, 探针 SL 对三价金属离子铁、铬、铝 (Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+}) 的识别具有较好的选择性和较高的灵敏度, 并且几乎不受一价、二价离子的干扰。使用 Job's Plots 法证明, 探针 SL 与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的结合比均为 1:1, 与 Cr^{3+} 的结合比为 2:3, 对 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 的检出限分别为 3.09×10^{-8} 、 4.82×10^{-8} 、 2.89×10^{-8} mol/L。利用荧光光谱法探讨了探针 SL 对剧毒 Cr^{3+} 的检测行为, 发现探针 SL 对 Cr^{3+} 离子有较好的选择性和灵敏度, 是一种具有潜在应用价值的 Cr^{3+} 荧光探针。

关键词: 分子探针; 三价金属离子; 选择性; 菲并咪唑-水杨醛席夫碱

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2019)03-0081-07

引文格式: 宋艾杰, 牛亮峰, 李演娇, 等. 菲并咪唑-水杨醛席夫碱分子探针对 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 的检测 [J]. 湖南工业大学学报, 2019, 33(3): 81-87.

Application of Phenanthroimidazole-Salicylaldehyde Schiff Base Probe for the Detection of Fe^{3+} , Cr^{3+} and Al^{3+}

SONG Aijie^{1,2}, NIU Liangfeng², LI Yanjiao², ZHANG Kaiqiang¹, WANG Panpan¹, WANG Haifei¹

(1. College of Life Science and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang Henan 461000, China)

Abstract: A design, together with a synthesis, has been made of molecular probe SL based on phenanthroimidazole-salicylaldehyde multifunctional molecular probe SL, with its structure confirmed by NMR and IR. These results show that the probe SL is characterized with a fine selectivity and sensitivity performance as for the identification of trivalent metal ions, such as iron(III), chromium(III), aluminum(III) (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}), hardly undisturbed by the monovalent and divalent ions. The Job's Plots method verifies a binding ratio of 1:1 of probe SL to Fe^{3+} and Al^{3+} and a binding ratio of 2:3 to Cr^{3+} . The detection limits of Fe^{3+} , Cr^{3+} , and Al^{3+} are 3.09×10^{-8} mol/L, 4.82×10^{-8} mol/L, 2.89×10^{-8} mol/L, respectively. Then, the detection of the highly toxic Cr^{3+} by the probe SL has been investigated by fluorescence spectroscopy. It is found that the probe SL has a good selectivity and sensitivity to the Cr^{3+} ion, proving it to be a Cr^{3+} fluorescence probe with potential application value.

Keywords: molecular probe; trivalent metal ion; selectivity; phenanthroimidazole-salicylaldehyde schiff base

收稿日期: 2018-06-07

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2017JJ2067)

作者简介: 宋艾杰 (1992-), 女, 河南许昌人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为有机生物探针的合成及应用,
E-mail: 1020025198@qq.com

通信作者: 王海飞 (1979-), 男, 安徽亳州人, 湖南工业大学副研究员, 博士, 主要从事有机合成及应用方面的教学和研究,
E-mail: wanghaifei@hut.edu.cn

1 研究背景

随着人类对环境安全和人类自身认识的提升,三价离子(Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+})的检测越来越受到科研工作者的关注和重视。三价离子是生物体必不可少的,又是自然环境中常见的、重要的离子。 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 是生物体必不可少的微量元素,在细胞代谢过程中扮演着重要角色。 Fe^{3+} 是血红蛋白的核心部分,在人体中含量过高会引发各种疾病,如骨质疏松症、血色沉着病、器官功能衰竭等;含量过低会影响细胞代谢,造成血红蛋白合成缓慢,导致血液含氧量降低,同时引起人体贫血,抑制生长发育^[1-3]。人体利用 Cr^{3+} 激活某些酶,稳定蛋白质和核酸,进行正常的碳水化合物和脂肪代谢, Cr^{3+} 缺乏则会增加引发糖尿病和心血管疾病的风险^[4-5]; Cr^{3+} 过量则会引起血糖水平和脂代谢紊乱,对细胞结构和功能产生负面影响。铝是地壳中含量最丰富的金属元素之一,其在环境中过量存在对植物生长和人体均有很大危害。 Al^{3+} 摄取异常,会导致阿尔茨海默病、骨质疏松症和帕金森等疾病,对人体的造血系统、神经系统、免疫系统造成不利影响^[6-7]。因此,对三价金属离子的检测有着重要意义。

目前对三价金属离子的检测方法较多,包括电感耦合等离子体光谱发生仪法^[8]、原子吸收法^[9]、离子色谱法^[10]、紫外可见分光光度法^[11]、荧光分析法^[12]等。其中荧光分析法较其它分析方法有操作简便、选择性好、灵敏度高、响应时间快速、检测限低且可以做到无损分析的优势^[13-15]。因此,本文合成了检测三价金属离子(Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+})的非并咪唑类荧光分子探针 SL,通过与金属离子的配位引起紫外、荧光信号的变化以达到识别和检测三价金属离子(Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+})的目的。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

对硝基苯甲醛, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

醋酸铵及 Pd/C 催化剂, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

苯胺, AR, 天津市大茂化学试剂厂。

水合联氨, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

4-(二乙氨基)水杨醛, AR, 山东西亚化学股份有限公司。

无水乙醇及二氯甲烷, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

其他用于光谱测定的溶剂均是经过商业购买的色谱级试剂。

电子分析天平, TE214S 型, 赛多利斯。

紫外-可见分光光度计, ZF-6 型, 上海嘉鹏仪器有限公司。

核磁仪器, AVANCE III HD 型, 瑞士布鲁克公司。

紫外-可见分光光度计, TU-1950 型, 北京普析通用仪器有限责任公司。

荧光分光光度计, F-4600 型, 日立高新技术公司。

2.2 探针 SL 的合成

一共需要经过 3 步实验来获得目标探针 SL, 课题组按照文献 [14] 的方法, 利用原料 1、2、3 合成化合物 4 和 5, 最后通过缩合反应得到探针 SL, 具体合成方法如图 1 所示。

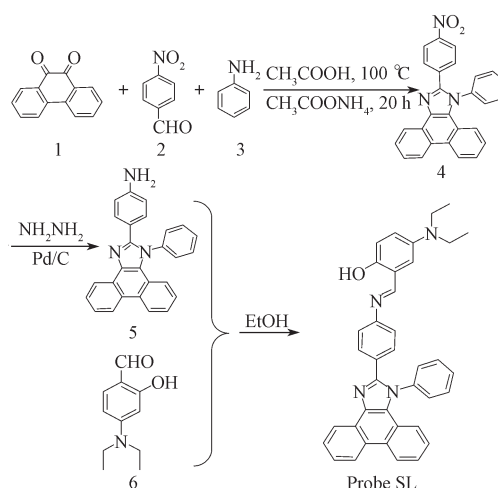


图 1 探针 SL 的合成

Fig. 1 Synthesis of probe SL

2-硝基苯-1-苯基-1H-菲并[9,10-d]咪唑(化合物 4)的合成: 取 4.11 g 菲醌、7.76 g 醋酸铵、2.97 g 对硝基苯甲醛、3.2 mL 苯胺、80.0 mL 醋酸于 250 mL 三口瓶中, 进行磁力搅拌并加热回流。采用薄层色谱法(thin-layer chromatography, TLC)跟踪反应, 经冷却 21 h 至室温。对反应液进行抽滤, 固体用蒸馏水洗涤 3 次, 所得粗产品用乙醇重结晶, 经冷却抽滤后得黄色固体 7.74 g, 产率为 94.5%。

4-(1-苯基-1H-菲并[9,10-d]-2-咪唑基)苯胺(化合物 5)的合成: 取 4.10 g 化合物 4、0.25 g Pd/C 和 150 mL 无水乙醇于 250 mL 三口瓶中, 加热回流搅拌 0.5 h 后, 缓慢滴加 10.0 mL 水合联氨, TLC 跟踪反应, 经冷却 8.5 h 至室温。抽滤, 固体用乙醇洗涤 3 次, 用二氯甲烷溶解固体滤去不溶物, 浓缩得黄色固体 2.72 g, 产率为 71.61%。

(E)-4-(二乙氨基)-2-(((4-(1-苯基-1H-菲并[9,10-d]咪唑-2-基)苯基)亚氨基)甲基)苯酚

(探针 SL) 的合成: 取 0.36 g 化合物 5、0.26 g 4-(二乙氨基)-水杨醛、8.0 mL 无水乙醇于 25.0 mL 两口圆底烧瓶中, 加热回流, TLC 跟踪反应, 反应完毕冷却 24 h 后至室温, 抽滤, 乙醇洗涤 3 次。得探针 SL 0.43 g, 产率为 81.35%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ=8.88 (d, J=7.9 Hz, 1H), 8.74 (dd, J=24.4, 8.3 Hz, 2H), 8.40 (s, 1H), 7.75 (t, J=7.4 Hz, 1H), 7.70~7.57 (m, 6H), 7.52 (dd, J=17.3, 6.8 Hz, 3H), 7.26 (s, 2H), 7.23~7.10 (m, 4H), 6.24 (dd, J=8.8, 2.3 Hz, 1H), 6.17 (d, J=2.2 Hz, 1H), 3.40 (q, J=7.2 Hz, 4H), 1.66 (q, J=7.2 Hz, 6H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ=12.7, 44.6, 97.7, 103.9, 109.1, 120.6, 120.8, 122.8, 123.0, 123.1, 124.1, 124.8, 125.6, 126.2, 127.2, 127.5, 128.2, 128.3, 129.1, 129.2, 129.8, 130.2, 130.3, 133.9, 137.5, 138.9, 149.0, 150.6, 152.0, 160.5, 164.31=ppm; FTIR (KBr) ν=3 444, 3 394, 3 054, 2 969, 2 927, 1 637, 1 629, 1 581, 1 521, 1 349。

2.3 阳离子和探针 SL 储备液的配置

Al³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺ (物质的量浓度为 1.0 × 10⁻² mol · L⁻¹) 储备液的配置: 准确称取 66.8 mg AlCl₃ 或 135.1 mg FeCl₃·6H₂O 或 133.2 mg CrCl₃·6H₂O 于 25 mL 小烧杯中, 加入 15 mL 二次蒸馏水, 待固体溶解后, 转移至 50 mL 容量瓶中, 并用 25 mL 二次蒸馏水洗涤小烧杯 3 次, 洗涤液转移至 50 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀, 备用。

其他无机盐 NiCl₂·6H₂O、CaCl₂、ZnCl₂、AgNO₃、CdCl₂、CoCl₂、HgCl₂、KCl、MgCl₂·6H₂O、LiCl、CuCl₂·2H₂O、NaCl, 均按以上方法配置成物质的量浓度为 1.0 × 10⁻² mol · L⁻¹ 的储备液备用。

Al³⁺ (物质的量浓度为 1.0 × 10⁻³ mol · L⁻¹) 标准液的配置: 使用移液枪准确移取 1.0 mL Al³⁺ (物质的量浓度为 1.0 × 10⁻² mol · L⁻¹) 储备液于 10 mL 容量瓶中, 加入二次蒸馏水稀释, 定容, 摇匀, 备用。配置 Fe³⁺、Cr³⁺ 物质的量浓度为 1.0 × 10⁻³ mol · L⁻¹ 标准液的操作同上。

探针 SL (物质的量浓度为 1.0 × 10⁻² mol · L⁻¹) 储备液的配置: 准确称取 56.0 mg 探针 SL 于 10 mL 小烧杯中, 加入 3 mL 二甲基亚砜, 固体溶解后, 转移至 10 mL 容量瓶中, 用 5 mL 二甲基亚砜洗涤小烧杯 3 次, 洗涤液转移至 10 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀, 备用。

探针 SL (物质的量浓度为 2.0 × 10⁻³ mol · L⁻¹) 标准液的配置: 使用移液枪准确移取 2.0 mL 探针 SL (物质的量浓度为 1.0 × 10⁻² mol · L⁻¹) 于 10 mL 容

量瓶中, 加入 1/3 容量瓶容积的二甲基亚砜稀释, 定容, 摇匀, 备用。

探针 SL (物质的量浓度为 1.0 × 10⁻³ mol · L⁻¹) 标准液的配置: 使用移液枪准确移取 1.0 mL 探针 SL (物质的量浓度为 1.0 × 10⁻² mol · L⁻¹) 于 10 mL 容量瓶中, 加入 1/3 容量瓶容积的二甲基亚砜稀释, 定容, 摇匀, 备用。

3 结果讨论与分析

3.1 最佳溶剂的选择

为了研究溶剂对探针识别三价离子 (Fe³⁺、Cr³⁺、Al³⁺) 响应的影响, 课题组选择能与水混溶的有机试剂乙醇、甲醇、乙腈、四氢呋喃、丙酮、二甲基亚砜作为溶剂, 加入金属离子 (Fe³⁺、Cr³⁺、Al³⁺), 采集其紫外-可见吸收光谱图。研究发现, 所选取用的溶剂中乙腈是最佳溶剂。

3.2 探针 SL 对金属离子识别的选择性

图 2 所示为在乙腈作为溶剂的条件下, 通过紫外-可见光谱分析检测探针 SL 与不同金属离子间的作用。

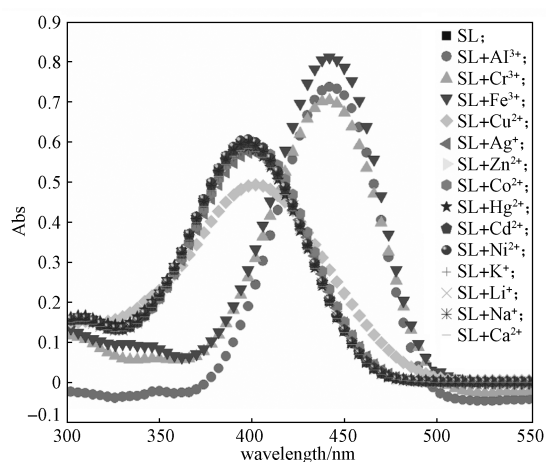


图 2 乙腈溶液中各种 10 eq 金属离子 (1 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹) 加入探针 SL (1.0 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹) 的紫外-可见光谱测定

Fig. 2 UV-vis absorption spectra of probe SL (1.0 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹) in acetonitrile upon addition of various 10 eq metal ions (1 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹)

如图 2 所示, 在没有加入离子之前, 探针 SL 的最大吸收峰在 395 nm 处。加入各种金属离子 (例如 Fe³⁺、Al³⁺、Cr³⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺、Ba²⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Zn²⁺、Hg²⁺、Co²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺) 后, 除三价离子 (Fe³⁺、Al³⁺、Cr³⁺) 和铜离子外, 其余探针的最大吸收峰均未发生改变。加入 Cu²⁺ 时, 探针 SL 的最大吸收峰波长略有变化, 伴随吸光度增加略有降低。而当加入 Fe³⁺、Al³⁺、Cr³⁺ 时, 探针 SL 的最大吸收峰向长波方向分别移动: 45, 46, 43 nm, 表明探针 SL 对三价金

属离子 (Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+}) 有相互作用, 且能引起探针分子内电荷分布发生变化。

3.3 探针 SL 与 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 的结合比

Job's Plots 法^[16-17]也叫工作曲线法, 固定金属离子与配体的总浓度, 改变金属离子与配体的浓度比, 以吸光度或荧光强度为纵坐标, $c(\text{离子})/(c(\text{配体})+c(\text{离子}))$ 为横坐标做图。Job's Plots 曲线中出现的吸光度或荧光强度最高点表示离子与配体恰好完全络合, 根据其对应的横坐标值可推算出配体与离子的结合比。

为了研究探针 SL 与 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 的结合情况, 课题组利用 Job's Plots 法绘制了探针 SL 与 3 种离子的结合曲线。保持探针 SL 与离子的总物质的量浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不断增大金属离子的物质的量浓度, 图 3~6 为探针 SL 与 3 种离子的结合曲线图。

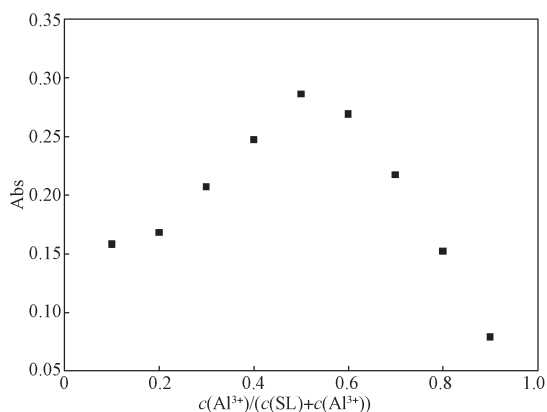


图 3 乙腈溶液中探针 SL 在 440 nm 处对 Al^{3+} 的 Job's Plots 曲线 ($c(\text{探针 SL})+c(\text{Al}^{3+})=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 3 Job's Plots of probe SL in acetonitrile upon addition of various concentrations of Al^{3+} ($c(\text{probe SL})+c(\text{Al}^{3+})=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) with a wavelength of 440 nm

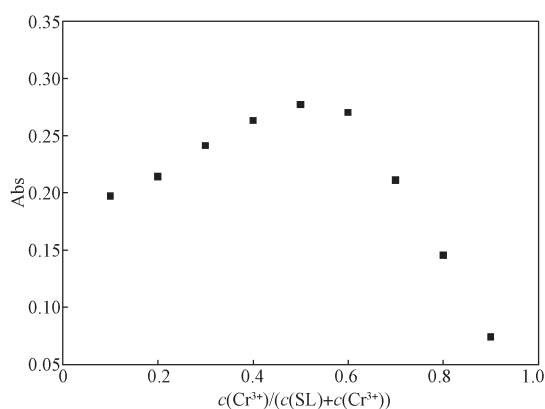


图 4 乙腈溶液中探针 SL 在 440 nm 处对 Cr^{3+} 的 Job's Plots 曲线 ($c(\text{探针 SL})+c(\text{Cr}^{3+})=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 4 Job's Plots of probe SL in acetonitrile upon addition of various concentrations of Cr^{3+} ($c(\text{probe SL})+c(\text{Cr}^{3+})=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) with a wavelength of 440 nm

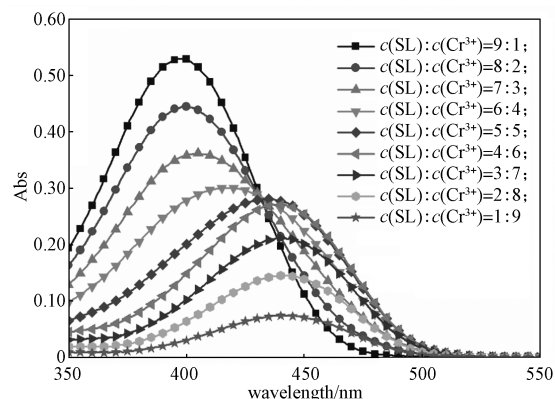


图 5 乙腈溶液中探针 SL 在 460 nm 处对 Cr^{3+} Job's Plots 曲线图 ($c(\text{探针 SL})+c(\text{Cr}^{3+})=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 5 Job's Plots of probe SL in acetonitrile upon addition of various concentrations of Cr^{3+} ($c(\text{probe SL})+c(\text{Cr}^{3+})=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) with a wavelength of 460 nm

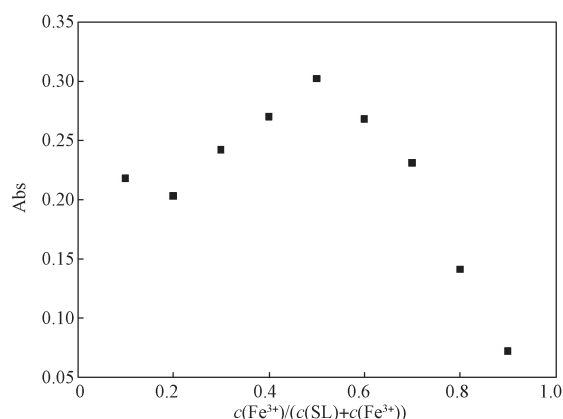


图 6 乙腈溶液中探针 SL 在 440 nm 处对 Fe^{3+} 的 Job's Plots 曲线 ($c(\text{探针 SL})+c(\text{Fe}^{3+})=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 6 Job's Plots of probe SL in acetonitrile upon addition of various concentrations of Fe^{3+} ($c(\text{probe SL})+c(\text{Fe}^{3+})=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) with a wavelength of 440 nm

在图 3 中, 随着 Al^{3+} 物质的量浓度比例的增大, 探针 SL 在 440 nm 处的吸收值不断变化。当 Al^{3+} 物质的量浓度比例为 0.5 时, 曲线有一拐点, 且此时的吸收为最大吸收, 由此可以推定探针 SL 与 Al^{3+} 的结合比为 1:1。当 Al^{3+} 物质的量浓度比例为 0.1 时, 吸光度略微偏高, 这可能是因为加入离子后的吸收峰与探针吸收峰边缘处重合, 使得吸光度偏大。在图 4 中, 当 Cr^{3+} 的物质的量为 0.5 和 0.6 时, 其最大吸光度相差很小, 由于探针最大吸收峰的波长 (395 nm) 和配位后新峰最大吸收峰波长 (440 nm) 相差不大, 造成两峰吸收叠加, 由于吸收叠加的影响, 比较难以准确判断探针 SL 与 Cr^{3+} 的结合比为 1:1 还是 2:3。另外选取 460 nm 处的吸光度值, 做 Job's Plots 曲线 (如图 5 所示), 准确确定探针 SL 与 Cr^{3+} 的结合比为 2:3。图 6 中, 当 Fe^{3+} 物质的量为 0.5 时, 探针 SL 在 440 nm 处出现最大吸收峰。由此可以确定探针 SL 与 Fe^{3+} 的

结合比为 1:1。

3.4 探针 SL 与 Al³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺ 的滴定曲线

为了获得探针 SL 对三价离子的检测灵敏度, 对离子 (0~10 eq) 滴定探针 (2 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹) 的紫外-可见吸收光谱进行研究。图 7 为 Cr³⁺、Al³⁺、Fe³⁺ 对探针 SL 的滴定曲线, 起始离子以每 0.05 eq 滴加, 滴加至 1.00 eq 后改为每 0.5 eq 进行滴加, 直到滴加至 10 eq 结束。

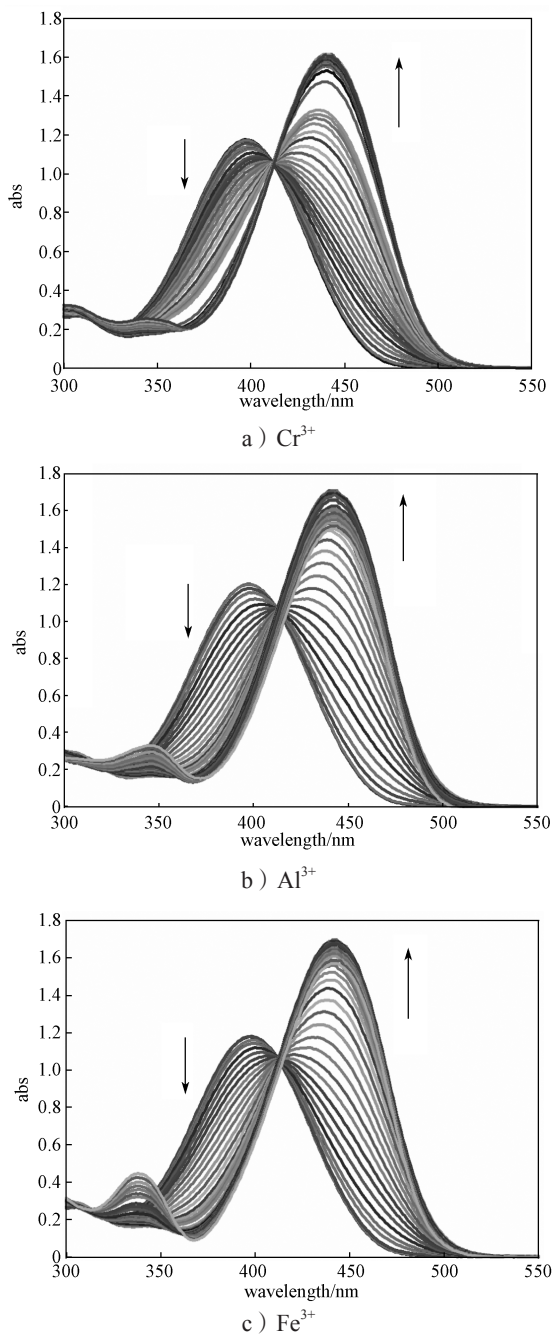


图 7 乙腈溶液中三价离子 (0~10 eq) 对探针 SL 的紫外-可见光谱测定

Fig. 7 UV-vis absorption spectra of probe SL in acetonitrile upon addition of various concentrations of trivalent ion(0~10 eq)

图 7 中, 随着离子浓度的不断增加, 位于 395 nm 的吸收峰逐渐降低, 440 nm 的吸收峰不断增高, 并且可以观察到一个明显的等吸点 412 nm, 这说明探针 SL 和三价离子反应仅有一种配合物生成。图 8 分别为在三价离子对探针 SL 滴定曲线的基础上选取较好的线性范围, 以 440 nm 处的吸光度对三价离子浓度做图。根据参考文献 [15] 计算检测限 (limit of detection, LOD)。

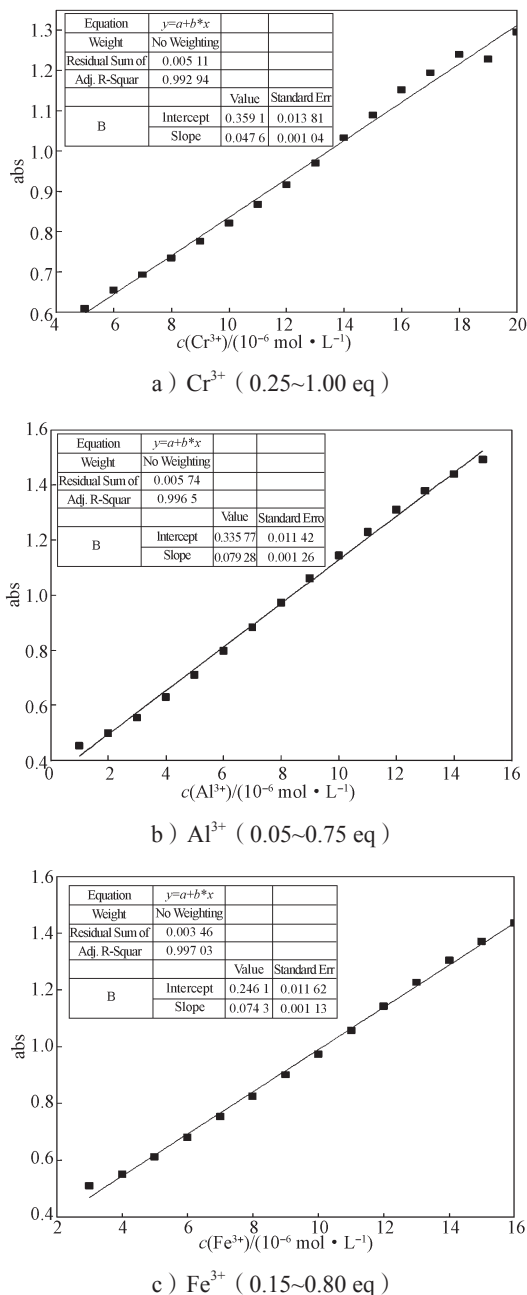


图 8 乙腈溶液中探针 SL 在 440 nm 处的吸光度随三价离子物质的量浓度的变化

Fig. 8 UV-vis absorption spectra of probe SL in acetonitrile upon addition of various concentrations of trivalent ion with a wavelength of 440 nm

如图 8 所示, 在 Cr³⁺ 物质的量浓度为探针 SL 物

质的量浓度的 0.25~1.00 eq 范围内, 其吸光度与物质的量浓度有较好的相关性, R^2 的值为 0.99, 斜率为 0.048, 由此计算出检测限为 $4.82 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 在 Al^{3+} 物质的量浓度为探针 SL 物质的量浓度的 0.05~0.75 eq 范围内, 相关系数 R^2 的值为 0.99, 斜率为 0.079, 检测限为 $2.89 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 在 Fe^{3+} 物质的量浓度为探针 SL 物质的量浓度的 0.15~0.80 eq 范围内, 相关系数 R^2 值为 0.99, 斜率为 0.074, 检测限为 $3.09 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.5 探针 SL 与 Cr^{3+} 的荧光光谱

基于荧光的检测具有较好的灵敏度以及更低的检测限。课题组对探针 SL 与 Cr^{3+} 荧光光谱进行了研究。通过溶剂优化, 课题组选择乙腈作为检测溶剂, 以 440 nm 为激发波长 (excitation wavelength, E_x), 采集最大发射波长 (emission wavelength, E_m) 585 nm 处的荧光强度。图 9 为探针 SL 的选择干扰性研究结果, 由图可知探针 SL 对 Cr^{3+} 具有一定的选择性, 因 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 对探针 SL 略有干扰, 而 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 对探针 SL 识别 Cr^{3+} 存在相互干扰。

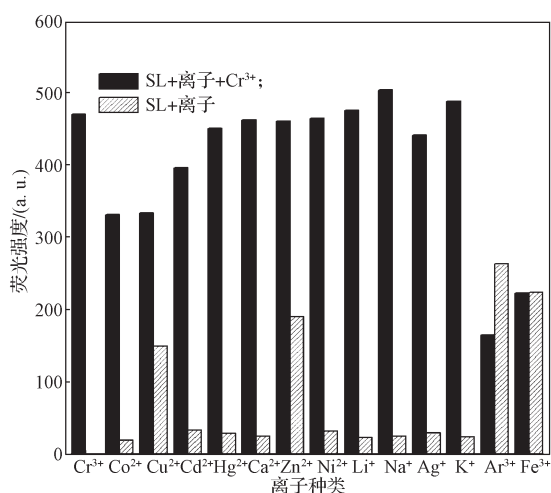


图 9 乙腈溶液中其他金属离子 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对探针 SL ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 识别 Cr^{3+} 的干扰 ($E_x=440 \text{ nm}$, $E_m=585 \text{ nm}$, Slit: 5, 5)

Fig. 9 Fluorescence spectra of probe SL ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in acetonitrile upon addition of various metal ions ($1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) to identify the Cr^{3+} ($E_x=440 \text{ nm}$, $E_m=585 \text{ nm}$, Slit: 5, 5)

图 10 为探针 SL 的荧光发射光谱随 $c(\text{Cr}^{3+})$ (0~10 eq) 的变化图。图 10 中, 探针 SL 的最大发射波长在 585 nm, 随着 $c(\text{Cr}^{3+})$ 逐渐增大, 其最大荧光强度不断增强, 表明探针 SL 与 Cr^{3+} 拥有良好的络合作用, 这与紫外光谱研究结果一致。当 $c(\text{Cr}^{3+}):c(\text{探针 SL})=1:1$ 时, 探针 SL 在最大发射波长处的荧光发射强度达最大值, 但 $c(\text{Cr}^{3+})$ 继续增大时, 由于铬离子的荧光猝灭作用导致荧光强度逐渐减弱。

图 11 为在 Cr^{3+} 对探针 SL 荧光光谱滴定的基础上, 以 585 nm 处探针 SL 的荧光强度对 $c(\text{Cr}^{3+})$ 做图。

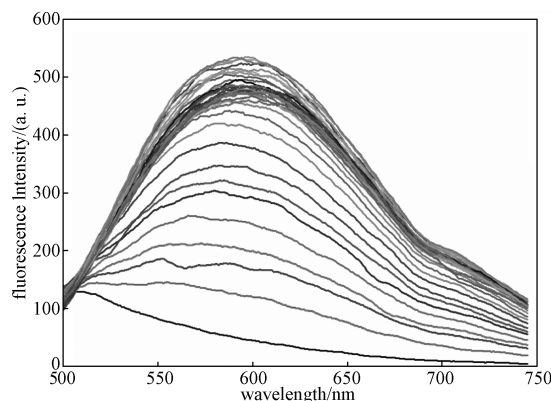


图 10 乙腈溶液中探针 SL 的荧光发射光谱与 $c(\text{Cr}^{3+})$ (0~10 eq) 关系图 ($E_x=440 \text{ nm}$, $E_m=585 \text{ nm}$, Slit: 5, 5)

Fig. 10 Fluorescence spectra of probe SL in acetonitrile upon addition of various concentrations of $c(\text{Cr}^{3+})$ (0~10 eq) ($E_x=440 \text{ nm}$, $E_m=585 \text{ nm}$, Slit: 5, 5)

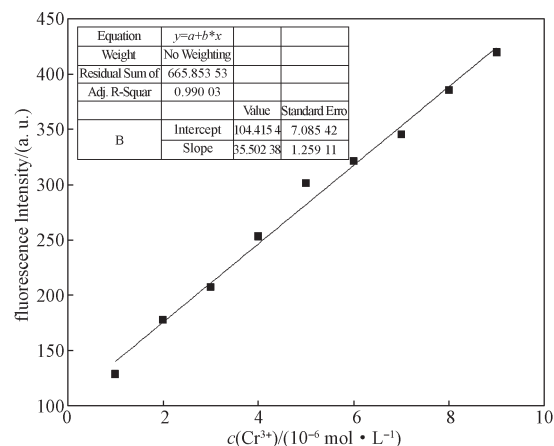


图 11 乙腈溶液中探针 SL 在 585 nm 处的荧光强度随 $c(\text{Cr}^{3+})$ (0.05~0.45 eq) 的变化

Fig. 11 Fluorescence spectra of probe SL in acetonitrile upon addition of various concentrations of Cr^{3+} (0.05~0.45 eq) with a wavelength of 585 nm

图 11 中, 在 Cr^{3+} 物质的量浓度为探针 SL 物质的量浓度的 0.05~0.45 eq 范围内, 相关系数 R^2 值均为 0.99, 斜率为 35.50, 由此计算得探针 SL 对 Cr^{3+} 的检测限为 $2.81 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4 结语

课题组利用简单的原料, 通过三步反应, 以较高的产率合成了对 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 有较好选择性和较高灵敏度的菲并咪唑类分子探针 SL, 通过紫外吸收光谱及荧光光谱研究发现: 探针 SL 对 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 的检测限均达到纳摩尔水平, 配位方式仅存在一种形式, 是良好的 Cr^{3+} 荧光探针。探针 SL 为监测环

境中过量的三价离子提供了一种新方法、手段。

参考文献:

- [1] ZHOU T, CHEN X X, HUA Q H, et al. Synthesis and Evaluation of a New Furfuran-Based Rhodamine B Fluorescent Chemosensor for Selective Detection of Fe³⁺ and Its Application in Living-Cell Imaging[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 253: 292-301.
- [2] WEI R Y, WEI Z W, SUN L N, et al. Nile Red Derivative-Modified Nanostructure for Upconversion Luminescence Sensing and Intracellular Detection of Fe³⁺ and MR Imaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(1): 400-410.
- [3] CAIRO G, PIETRANGELO A. Iron Regulatory Proteins in Pathobiology[J]. *Biochemical Journal*, 2000, 352(2): 241-250.
- [4] SINGH A K, GUPTA V K, GUPTA B. Chromium(III) Selective Membrane Sensors Based on Schiff Bases As Chelating Ionophores[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 585(1): 171-178.
- [5] ZHANG H, ZHANG G, XU J K, et al. Highly Sensitive "Turn-On" Fluorescent Chemical Sensor for Trace Analysis of Cr³⁺ Using Electro-Synthesized Poly(N-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-L-Histidine) [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 191: 79-87.
- [6] 侯淑华, 曲忠国, 钟克利, 等. 一种苯并咪唑-罗丹明衍生物的合成及其对 Fe³⁺、Al³⁺、Cr³⁺ 的识别 [J]. *有机化学*, 2016, 36(4): 768-773.
HOU Shuhua, QU Zhongguo, ZHONG Keli, et al. Synthesis of a Novel Benzothiazole-Rhodamine Derivative and Its Selective Detection of Fe³⁺, Al³⁺ and Cr³⁺[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(4): 768-773.
- [7] ZHU Z X, YU D D, LIU Z G, et al. A Naphthalene Derivative As 'Turn-On' Fluorescent Chemosensor for the Highly Selective and Sensitive Detection of Al³⁺[J]. *Luminescence*, 2017, 32(7): 1307-1312.
- [8] 罗秘兰, 钟伟通, 曾贤桂, 等. 用电感耦合等离子光谱发生仪测定水中铜、铅、锌、铬、镉、镍含量的不确定度分析 [J]. *广东化工*, 2013, 40(1): 114-116, 98.
LUO Milan, ZHONG Weitong, ZENG Xiangui, et al. Using Inductively Coupled Plasma Spectrum Analyzer to Measure the Water Happened Copper, Lead, Zinc, Chromium, Cadmium, Nickel Content of Uncertainty Analysis[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2013, 40(1): 114-116, 98.
- [9] 杨晓婧, 李美丽, 白建华, 等. 火焰原子吸收光谱法测定废水中的重金属离子 [J]. *光谱实验室*, 2010, 27(1): 247-249.
YANG Xiaojing, LI Meili, BAI Jianhua, et al. Determination of Heavy Metal Ions in Waste Water by the Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2010, 27(1): 247-249.
- [10] 霍晶. 离子色谱法测定水中7种阴离子 [J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(2): 8-10.
HUO Jing. Determination of Seven Types of Anions in Water by Ion Chromatography[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2014, 4(2): 8-10.
- [11] 罗莹, 刘有智, 祁贵生, 等. 紫外可见分光光度法测定络合铁离子浓度 [J]. *天然气化工*, 2013, 38(5): 75-78, 84.
LUO Ying, LIU Youzhi, QI Guisheng, et al. Application of UV-Vis Spectrophotometry for Determination of Chelated Iron Concentration[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2013, 38(5): 75-78, 84.
- [12] 冯素玲, 唐安娜, 樊静. 荧光分析法测定痕量铬(VI) [J]. *分析化学*, 2001, 29(5): 558-560.
FENG Suling, TANG Anna, FAN Jing. A Fluorimetric Method for Determination of Chromium(VI) [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 29(5): 558-560.
- [13] 魏颖. 芳香性双亲配体的合成与金属离子的检测识别 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
WEI Ying. The Synthesis of Aromaticity Parents Ligands and the Detection of the Metal Ions[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [14] LI C L, WANG S P, CHEN W P, et al. High Performance Full Color OLEDs Based on a Class of Molecules with Dual Carrier Transport Channels and Small Singlet-Triplet Splitting[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 10632-10635.
- [15] ZHAO X, YIN G H, JIN D, et al. A Sensitive Colorimetric and Ratiometric Chemosensor for Trivalent Metal Cations[J]. *Journal of Fluorescence*, 2015, 25(2): 327-333.
- [16] HOUSE J E. Calculator Program for Analysis of a Complex by Job's Method[J]. *Journal of Chemical Education*, 1982, 59(2): 132.
- [17] RENNY J S, TOMASEVICH L L, TALLMADGE E H, et al. Method of Continuous Variations: Applications of Job Plots to the Study of Molecular Associations in Organometallic Chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(46): 11998-12013.

(责任编辑: 申剑)