



具有聚集诱导发光性能的锑离子检测 荧光探针的合成与应用

黄圆松¹, 王懿佳^{1,2}, 王莉莉¹, 林俊雄¹, 吴明华¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;
2. 绍兴文理学院浙江省清洁染整技术研究重点实验室, 浙江绍兴 312000)

摘要: 为有效降低锑离子检测的贵重仪器依赖性和检测材料制备复杂程度, 以带氨基的聚集诱导发光(AIE)基元四苯基乙烯(TPE)和水杨醛(IPH)为原料, 通过简单温和的席夫碱反应合成小分子荧光探针 TPE-IPH, 并将其应用于 Sb(III)的荧光检测。探讨了 TPE-IPH 在不同有机溶剂中及机械力作用下的发光性能, 聚集诱导发光性能以及对 Sb(III)荧光检测的灵敏度、专一性和选择性。结果表明: TPE-IPH 具有良好的热稳定性, 在不同有机溶剂及机械力作用下发光性能稳定, 且在四氢呋喃/水混合体系中体现出显著的 AIE 性能。此外, 在水含量为 90% 的四氢呋喃/水混合体系中, TPE-IPH 对 Sb(III)呈现出荧光增强型响应, 且该识别作用基本不受其他常见阳离子的影响, 表现出较好的专一性和选择性。

关键词: 聚集诱导发光; 锑离子检测; 荧光探针; 特异性检测; 配位作用

中图分类号: X791

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)07-0449-08

Synthesis and application of fluorescent probe for antimony ion detection with aggregation induced emission properties

HUANG Yuansong¹, WANG Yijia^{1,2}, WANG Lili¹, LIN Junxiong¹, WU Minghua¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Key Laboratory of Clean Dyeing and Finishing Technology of Zhejiang Province, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: In order to lower the dependence on expensive apparatus and reduce the complexity of preparing materials for antimony ion detection, a small-molecule fluorescent probe TPE-IPH was synthesized by simple mild Schiff base reaction with tetraphenylethylene (TPE) and salicylaldehyde (IPH), where the TPE presented the characteristics of aggregation-induced emission (AIE), and was applied in fluorescence detection of Sb(III). Discussions were made on the emission property of TPE-IPH in different organic solvents and under mechanical force, its aggregation induced emission property, and its sensitivity, specificity and selectivity in the detection of Sb(III). The results reflected that TPE-IPH showed perfect thermal stability, had stable emission property in different solvents and under mechanical force, and manifests typical AIE property in the mixture of THF and water. In addition, in the mixture of THF and water containing 90% water, TPE-IPH showed fluorescence enhancing response to Sb(III), and the detection was almost not influenced by other common cations, indicating that the detection displayed good specificity and selectivity.

收稿日期: 2019-10-14 网络出版日期: 2020-03-05

基金项目: 浙江理工大学科研启动基金项目(17012145-Y)

作者简介: 黄圆松(1994-), 男, 江西宜春人, 硕士研究生, 主要从事印染废水锑离子检测方面的研究。

通信作者: 吴明华, E-mail: wmh@zstu.edu.cn

Key words: aggregation induced emission; antimony ion detection; fluorescent probe; specificity detection; coordination

0 引言

锑化合物是聚酯纤维生产中的主要催化剂^[1]以及阻燃整理助剂^[2]。在涤纶合成及阻燃整理过程中,此类锑催化剂和锑系阻燃剂通常会残留在纤维大分子中,并在后续处理过程中溶出,随着印染废水的排放进入自然水体,造成印染企业周边水体锑离子含量严重超标(目前,我国的锑排放工业标准为 0.1 mg/L ^[3])。锑是一种有毒且致癌的重金属,具有较强的生物毒性,如果过量吸入,将会导致严重的重金属中毒,危及人类生命健康,目前已被美国环保署(U.S. Environmental protection agency, USEPA)及欧盟(European union, EU)列入优先控制污染物范畴^[4]。因此,寻找合适的锑离子检测方法,实现对锑离子含量的有效评估,对保护水体环境、保障人类身体健康具有重要意义。

在已报道的锑离子检测方法中,电感耦合等离子体质谱法^[5]、氢化物/蒸气发生原子荧光光谱法^[6-7]等检测分析过程复杂,分析耗时较长;分光光度法^[8]、极谱法^[9]等灵敏度低,共存离子干扰严重;相比之下,荧光光谱法^[10-11]则具有检测灵敏度高、操作简便快速、光谱线性范围宽、检出限低和选择性好的优点。然而,目前已报道的锑离子检测荧光材料极少,且如 Ge 等^[12]和 Mahmoud 等^[13]所制备的金属纳米量子点和金属纳米线均存在着材料制备复杂、结构控制困难、检测过程可视性差、检测上限浓度较低等问题。因此,寻找结构简单、检测范围合适的锑离子荧光检测分子对实现锑离子的简单高效检测尤为重要。

荧光检测分子通常由荧光生色团和功能基团经化学键连接制得。以四苯基乙烯(Tetraphenylethylene, TPE)为代表的聚集诱导发光(Aggregation induced emission, AIE)材料由于其特殊的分子内运动受限机理^[14],已被广泛应用于对重金属离子如铜^[15]、锌^[16]和汞^[17]等的检测中,为锑离子检测荧光材料的设计提供了理想的荧光生色团;水杨醛与氨基修饰的荧光生色团间的席夫碱反应由于温和高效的特点,也已被广泛应用于金属离子荧光探针的设计与构建^[18-19],如 Shen 等^[20]将水杨醛与萘酰亚胺相连制得的荧光材料可通过氮原子与铝离子的络合作用阻断分子内的光致电子转移过程,实现对铝离子的荧光检测;Wang 等^[21]将水杨醛与三氨基三乙胺相连制得的荧光材料,可通过氮、氧原子及水分子与锌

离子的络合作用实现对锌离子的荧光检测,这说明含有水杨醛的席夫碱结构 IPH 可通过与金属离子的络合作用改变荧光生色团的荧光信号,实现对金属离子的荧光检测。2018年, Rahman 等^[22]发现 IPH 基团中的氮、氧原子能够与锑离子产生联合配位作用,说明它是一种可能的锑离子检测功能基团。

因此,本文以 TPE 为荧光生色团,IPH 为功能基团,通过席夫碱反应将两者键连,制备荧光探针 TPE-IPH,并通过 IPH 与锑离子之间的配位作用改变荧光探针的聚集程度,从而改变体系荧光强度,实现对锑离子的快速简便荧光检测。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:二苯甲酮(AR, 99.0%)、四氯化钛(TiCl_4 , AR, 99.0%)、色谱纯四氢呋喃(GC, ACS/HPLC 级,不含稳定剂)等购自百灵威公司;4-氨基二苯甲酮(AR, 98.0%)、超干四氢呋喃(99.5%,带分子筛)等购自安耐吉化学公司;水杨醛(AR, 97.0%)、苯甲醛(AR, >98.5%)、酒石酸锑钾(AR, 99.5%)、锌粉(AR, 99.0%, 600目)、吡啶(AR)、碳酸钾(AR, 99.0%)、硫酸镁(AR)等购自麦克林公司;石油醚(AR, 沸程 $60\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$)、乙酸乙酯(AR, 99.5%)、乙醇(AR, >99.7%)、二氯甲烷(AR, >99.5%)等购自上海泰坦科技股份有限公司。所有药品均未经纯化直接使用。

仪器:Mercury plus 300 MHz NMR 型核磁共振氢谱仪;UV-5500PC 型紫外分光光度计(Shanghai Metash Instruments Co., Ltd.);荧光分光光度计(RF-5301PC, Shimadzu, Japan);扫描电子显微镜(JSM-5510, JEOL, Japan, JSM-5510型);粒径分析仪(Zetasizer Nanoseries);Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司,测试范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)。

1.2 实验方法

1.2.1 4-氨基四苯基乙烯(TPE-NH₂)的合成

在氮气保护下,向 250.0 mL 圆底双口烧瓶中加入磁子、锌粉(6.50 g, 100 mmol)和 30.0 mL 超干 THF,搅拌分散后,在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下用针筒缓慢加入 TiCl_4 (5.6 mL, 50 mmol),并在室温和 $74\text{ }^\circ\text{C}$ 分别搅拌 0.5 h 和 2.5 h。随后,再次在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下向反应体

系加入 0.5 mL 吡啶, 10 min 后加入二苯甲酮(0.91 g, 5 mmol)和 4-氨基二苯甲酮(0.99 g, 5 mmol)的超干 THF 混合溶液, 回流过夜。以质量浓度为 10% 的 K_2CO_3 溶液终止反应, 过滤粗产物, 将滤液用 DCM 萃取三次, 收集有机相进行干燥, 经层析柱分离(淋洗液为石油醚和 DCM 的混合液, 石油醚与 DCM 的体积比为 1:1)得到 0.90 g 浅黄色固体产物 TPE-NH₂, 产率为 50%。

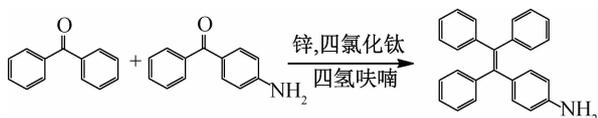


图1 TPE-NH₂ 的合成路线

1.2.2 TPE-IPH 的合成

在 100.0 mL 圆底双口烧瓶中加入磁子、TPE-NH₂(100.00 mg, 0.29 mmol)、水杨醛(35.16 mg, 0.29 mmol)的乙醇溶液(5.0 mL)、10.0 mL 乙醇和 15.0 mL 甲醇, 分别在常温下和 75 °C 下反应 12 h。冷却过滤得到淡黄色沉淀, 经乙醇洗涤, 真空烘箱干燥后得到 0.11 g 淡黄色固体产物 TPE-IPH, 产率为 82%。

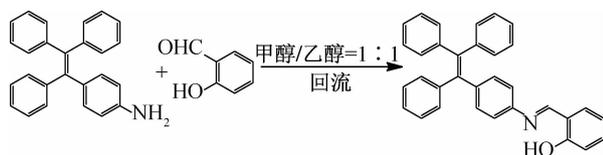


图2 TPE-IPH 的合成路线

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁表征

核磁表征以带内标(四甲基硅烷, $\delta=0$ ppm)的氘代氯仿(d -CDCl₃)作溶剂, 分别称取 30.00 mg TPE-NH₂ 和 TPE-IPH 溶解到 0.55 mL d -CDCl₃ 中, 测试其 ¹H NMR 和 ¹³C NMR。

1.3.2 紫外吸收光谱测试

配置 TPE-IPH 浓度为 10 mM 的甲苯、四氢呋

喃、1,4-二氧六环、甲醇、乙醇、乙腈、乙酸乙酯和正己烷溶液, 分别测试其紫外吸收光谱。

1.3.3 荧光发射光谱测试

配置浓度为 1000 mM 的 TPE-IPH 母液(色谱纯 THF 溶液), 浓度为 0.60 mg/mL 的 Sb(III) 母液(去离子水溶液)和浓度为 0.10 mg/mL 的 K(I)、Ca(II)、Cd(III)、Hg(II)、Pb(II)、Mg(II)、Na(I) 母液(去离子水溶液)。将所得溶液按不同比例混合配制试样, 分别测试它们的荧光发射光谱。

称取少量 TPE-IPH 粉末, 分别测试其原始状态、用研钵研磨后、以及经研钵研磨后再经二氯甲烷熏蒸后的荧光发射光谱, 探究 TPE-IPH 在机械力作用下的发光性能。

以上所有荧光测试均以 360 nm 为激发波长, 每个样品测试三次, 取平均值为实验数据。

1.3.4 动态光散射表征

将 TPE-IPH 母液、Sb(III) 母液、色谱纯 THF 和去离子水按不同比例混合, 将所得溶液按不同比例混合配制试样, 分别测试其粒径数据, 每个样品测试三次, 取平均值为实验数据。

2 结果与讨论

2.1 荧光探针的结构表征

图3为 TPE-NH₂ 在 d -CDCl₃ 中的氢谱和碳谱图(溶剂峰用星号标出)。如图3所示, TPE-NH₂ 的核磁氢谱中化学位移为 3.80 ppm 的特征峰对应于分子中氨基上的氢原子 H^a, 化学位移为 6.76~6.85 ppm 和 6.39~6.49 ppm 的特征峰分别对应于分子中苯环上的氢原子 H^b 和 H^c, 且谱图中所有信号峰的积分面积比例与分子结构中氢原子个数相符。TPE-NH₂ 的核磁碳谱中, 双键上的碳原子以及与氨基相连的碳原子所对应的特征峰分别出现在 140.90、139.73 ppm 和 115.19 ppm, 证明了 TPE-NH₂ 分子的成功合成。

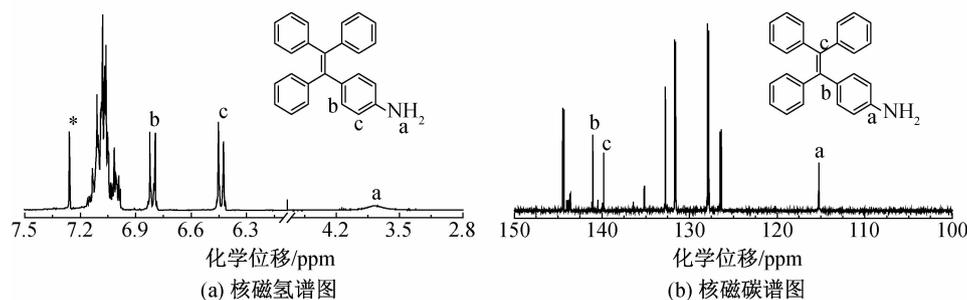


图3 TPE-NH₂ 在 d -CDCl₃ 中的核磁氢谱图和核磁碳谱图

TPE-IPH 的化学结构通过红外光谱和核磁共振谱进行确定,其红外光谱如图 4 所示。在 3440 cm^{-1} 处为苯环上羟基的特征峰,在 1640 cm^{-1} 处出现了席夫碱的特征峰。分子的核磁氢谱和碳谱如图 5 所示(溶剂峰用星号标出),其中化学位移为 8.64 ppm 的特征峰对应于席夫碱结构中双键上的氢原子,化学位移为 $7.35\sim 7.48\text{ ppm}$ 的特征峰对应于羟基邻位的苯环上的氢原子,谱图中其余信号峰则对应于 TPE 基元与 IPH 基元中苯环上的氢原子,且谱图中所有信号峰的积分面积比例与分子结构中氢原子个数相符。同样的,在分子的核磁谱图中也存在席夫碱结构中 $\text{C}=\text{N}$

双键上碳原子的特征峰(161.58 ppm)。以上信号峰的出现证明了 TPE-IPH 分子中席夫碱结构的存在,证明了分子的成功合成。

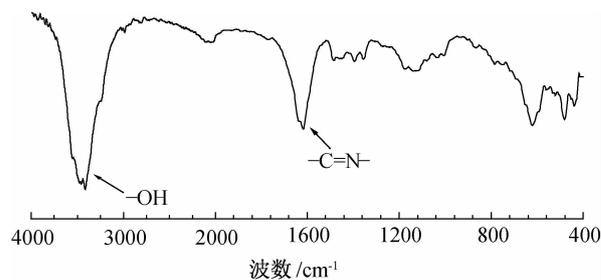


图 4 TPE-IPH 的红外光谱图

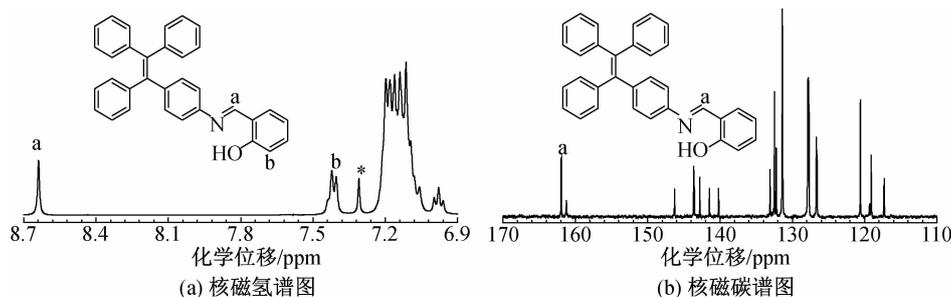


图 5 TPE-IPH 在 $d\text{-CDCl}_3$ 中的核磁氢谱图和核磁碳谱图

2.2 TPE-IPH 的稳定性

TPE-IPH 的热稳定性通过 TGA 和 DSC 进行测试,测试在氮气保护下进行,加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。如图 6(a)所示,在温度低于 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 时,TPE-IPH 的重量基本没有变化,随着温度的升高,TPE-IPH 开始失

重,并在约 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 左右停止失重并趋于稳定。经计算,TPE-IPH 的热分解温度为 $292\text{ }^\circ\text{C}$ (以 TPE-IPH 失重为 5% 的温度为热分解温度)。DSC 测试表明,TPE-IPH 的熔融温度为 $211\text{ }^\circ\text{C}$ (如图 6(b)所示),说明 TPE-IPH 具有良好的热稳定性。

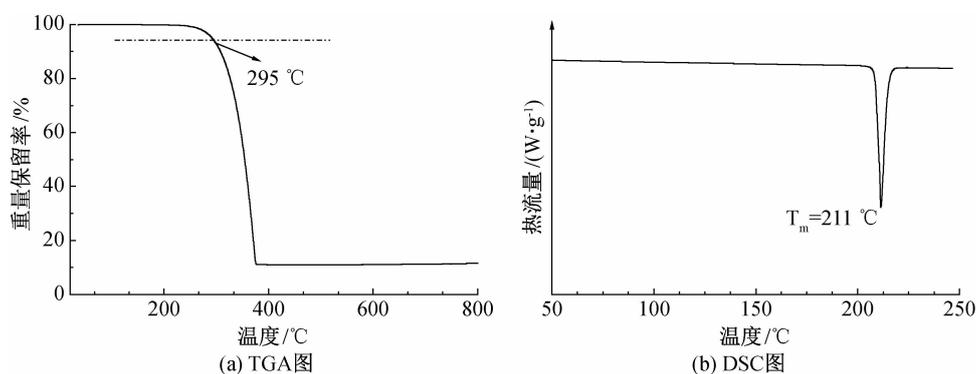


图 6 TPE-IPH 的 TGA 和 DSC 图

TPE-IPH 的物理化学稳定性通过机械力研磨和溶剂作用测试。如图 7(a)所示,在 360 nm 激发下,浓度为 $10\text{ }\mu\text{M}$ 的 TPE-IPH 在 8 种溶液中的最大荧光发射波长的变化只有 30 nm (均位于 $530\sim 560\text{ nm}$),说明不同种类的有机溶剂对 TPE-IPH 的发光性能影响不大。如图 7(b)所示,TPE-IPH 在原始状态、机械力研磨和二氯甲烷气体熏蒸后的最

大荧光发射波长没有任何变化(均位于 539 nm),说明 TPE-IPH 具有优异的机械稳定性。

为了进一步探究 TPE-IPH 的 pH 稳定性,浓度为 $400\text{ }\mu\text{M}$ 的 TPE-IPH 的 THF 溶液被加入到具有不同 pH 的缓冲溶液中,测得的荧光曲线如图 8(a)所示。如图所示,pH 对 TPE-IPH 的最大荧光发射波长基本没有影响,而其发光强度会随 pH 的变化

产生微弱的改变。图 8(b) 给出了 TPE-IPH 在不同 pH 混合体系中的最大荧光强度, 如图所示, TPE-IPH 的荧光强度在中性及弱酸弱碱环境下 (pH 为

5~9) 基本没有变化, 而在 pH 为 4 和 10 的混合体系中具有小幅度的减弱, 说明 TPE-IPH 具有一定的 pH 稳定性。

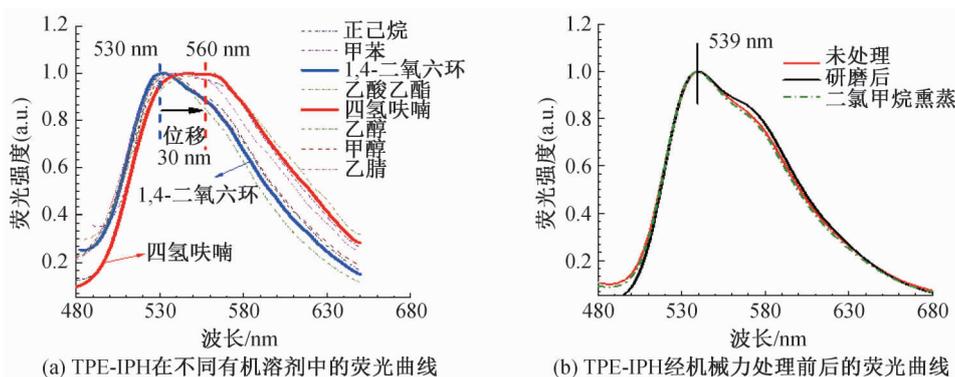


图 7 TPE-IPH 在 8 种不同有机溶剂中及其固体粉末在分散、研磨和二氯甲烷再熏蒸后的荧光曲线

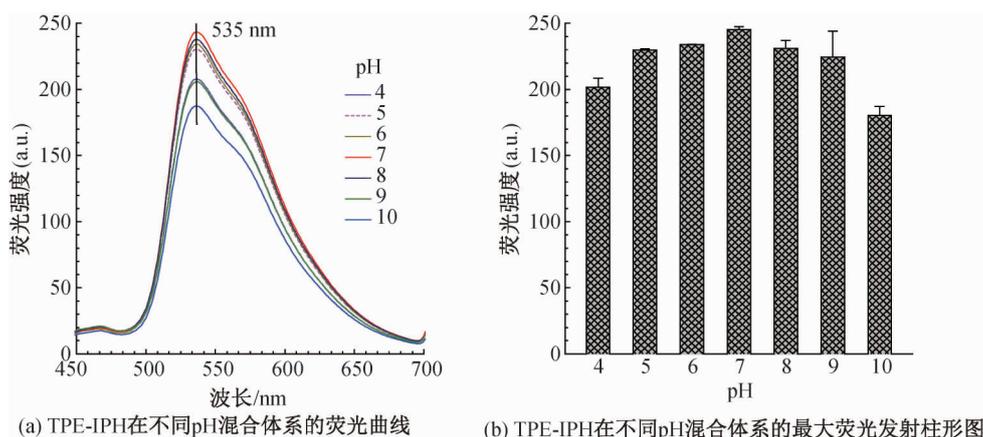


图 8 TPE-IPH 在具有不同 pH 的混合体系中的发光性能

2.3 TPE-IPH 的 AIE 性能

经紫外吸收光谱测试, TPE-IPH 在 THF 中的最

大紫外吸收波长为 360 nm (如图 9(a) 所示), 因此后续荧光测试均选用 360 nm 作为检测体系的激发波长。

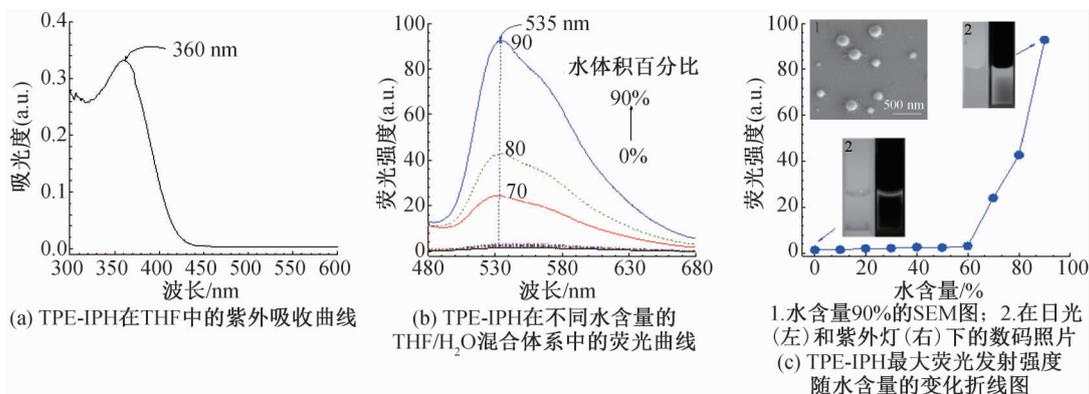


图 9 TPE-IPH 在 THF 中的紫外吸收曲线及在不同 THF/H₂O 比例体系中的发光性能

TPE-IPH 的聚集诱导发光性能在 THF 和 H₂O 的混合体系中被测试, 此处 THF 为 TPE-IPH 的良溶剂, 水为不良溶剂。如图 9(b) 所示, TPE-IPH 在 THF 纯溶液中基本不发光, 且其荧光发射强度在水含量小于 60% 时基本保持不变。当水含量增长到

70% 时, 混合体系的荧光强度开始增长, 并在水含量达到 90% 时达到最大。混合体系在 535 nm 处的荧光强度随水含量的变化趋势在图 9(c) 中更直观地体现。图 9(c) 的插图给出了 TPE-IPH 在水含量为 0 和 90% 的混合体系在日光和紫外灯下的数码照片。

如图所示, TPE-IPH 的 THF 纯溶液为澄清透明的浅黄色液体, 带有十分微弱的荧光发射, 而水含量为 90% 的混合体系在日光下明显变浑浊, 且发射出明亮的黄色荧光。此外, 从 TPE-IPH 在水含量为 90% 的混合体系中形成聚集体的 SEM 图像中可清晰的看到 TPE-IPH 分子所形成的规则球形聚集体。以上数据均表明 TPE-IPH 分子具有典型的聚集诱导发光性能。

2.4 Sb(III) 荧光检测

在进行 TPE-IPH 对 Sb(III) 的荧光检测之前, 首先需要确定合适的荧光检测体系。如图 10(a) 所示,

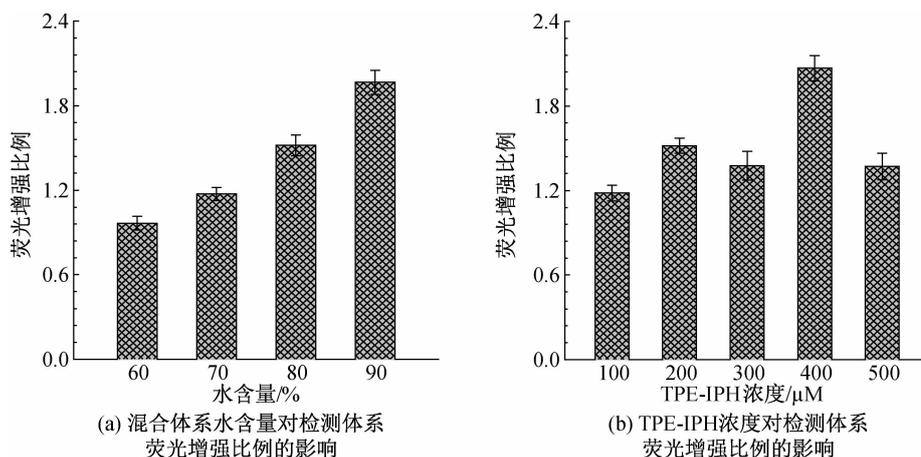
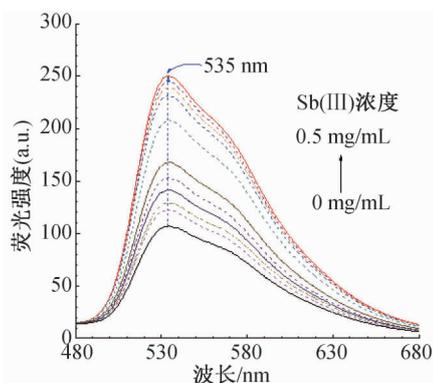


图 10 在 THF/H₂O 混合体系中, 水含量和 TPE-IPH 浓度对检测体系荧光增强比例的影响

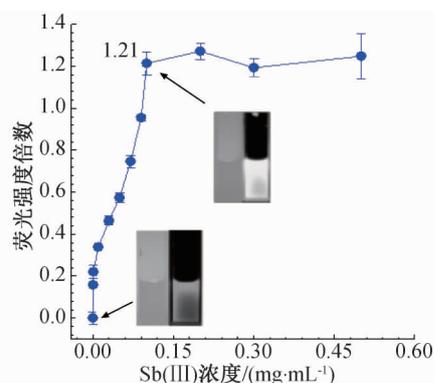
检测体系的荧光光谱随 Sb(III) 浓度增加的变化趋势如图 11(a) 所示。在 Sb(III) 未加入时, TPE-IPH 在水含量为 90% 的混合体系中具有一定的荧光发射; 随着 Sb(III) 浓度的增加, 混合体系的荧光发射逐渐增强, 并在 Sb(III) 浓度达到 0.10 mg/mL 时达到最强; 当 Sb(III) 浓度在 0.10 ~ 0.50 mg/mL 内继续增加时, 混合体系的荧光强度基本保持不变。混合体系在 535 nm 处的荧光增

当水含量分别为 60%、70%、80% 和 90% 时, TPE-IPH 与浓度为 0.10 mg/mL Sb(III) 混合体系的荧光增强倍数分别为 0.97、1.04、1.52 和 1.97, 说明在水含量为 90% 的混合体系中荧光增强倍数最大。在此检测体系中, 当荧光探针 TPE-IPH 的浓度分别为 100、200、300、400 μM 和 500 μM 时, 混合体系的荧光增强倍数分别为 1.18、1.52、1.38、2.08 和 1.37, 说明 TPE-IPH 浓度为 400 μM 时, 检测体系的荧光增强倍数最大(如图 10(b) 所示)。因此, 接下来的 Sb(III) 荧光检测中, 选择 90% 的水含量和 400 μM 的荧光探针浓度为最佳检测条件。



(a) TPE-IPH 与不同浓度 Sb(III) 混合体系的荧光光谱图

强倍数随 Sb(III) 浓度的变化趋势在图 11(b) 中更直观地体现, 从图中可见当 Sb(III) 浓度为 0.10 mg/mL 时, 荧光增强倍数为 1.21 倍, 而后趋于稳定。如图 11(b) 的插图所示, TPE-IPH 在水含量为 90% 的混合体系中发射黄色荧光, 而其发光强度在加入 0.10 mg/mL Sb(III) 后有了明显增强。以上实验结果证明 TPE-IPH 对 Sb(III) 具有荧光增强型响应, 体现出良好的荧光检测性能。



(b) TPE-IPH 与不同浓度 Sb(III) 混合体系的荧光增强倍数(插图为在日光(左)和紫外灯(右)下的数码照片)

图 11 TPE-IPH 对不同浓度 Sb(III) 的荧光检测效果

根据已报道的文献中 IPH 基团中氮、氧原子对 Sb(III) 的配位作用作用^[19]以及 TPE-IPH 的 AIE 性能,结合 TPE-IPH 对 Sb(III) 的荧光检测数据,作者推测 TPE-IPH 对 Sb(III) 的荧光响应与 IPH 基团对 Sb(III) 的相互作用引起的荧光探针分子聚集状态的变化有关。为了证实这一推测,作者测试了 TPE-IPH 与 Sb(III) 相互作用前后混合体系的粒径变化。如图 12 所示,TPE-IPH 在水含量为 90% 的混合体系中所形成的聚集颗粒大小为 504 nm,相同条件下,0.10 mg/mL Sb(III) 存在时,混合体系中聚集体的粒径大小增加到了 560 nm,同时其荧光强度增强了 1.21 倍。这一数据说明,Sb(III) 加入后,检测体系的荧光增强是 Sb(III) 与探针分子间的配位作用作用致使 TPE-IPH 聚集程度增加所引起的。

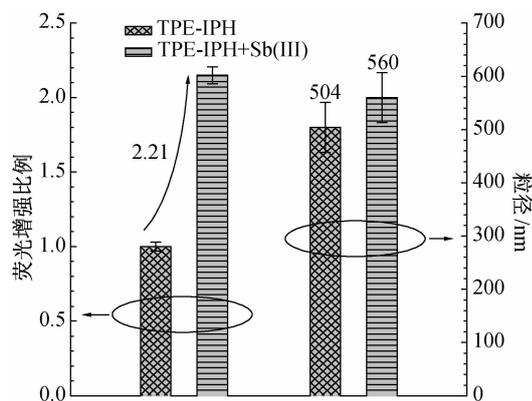


图 12 TPE-IPH 与 Sb(III) 作用前后的荧光变化及粒径变化图

为了进一步探究 TPE-IPH 在复杂情况下对 Sb(III) 的荧光检测效果,浓度为 0.10 mg/mL 的不同种类干扰离子被加入检测体系当中。如图 13 中柱状图所示,TPE-IPH 对不同种阳离子的荧光响应程度各不相同。其中,含 Sb(III) 混合体系的荧光强度明显增强(1.21 倍),含 Cd(II)、Hg(II) 混合体系的荧光强度略有增强(小于 0.5 倍),含 Mg(II) 混合体系的荧光强度有微弱降低,其他混合体系的荧光强度变化不大,说明 TPE-IPH 分子对 Sb(III) 的荧光检测具有较好的专一性。而在 TPE-IPH 与 Sb(III) 的混合体系中加入不同种阳离子后,除了 Hg(II) 的存在使混合体系的荧光强度略有增强外,其他混合体系的荧光强度基本没有变化,说明 TPE-IPH 对 Sb(III) 的荧光检测具有出色的选择性。图 14 为 TPE-IPH 与浓度为 0.10 mg/mL 的不同种类阳离子的混合体系在日光和紫外灯下的数码照片,从图中可明显观察到含有 Sb(III) 的混合体系的

光强度明显强于其他混合体系。以上结果均表明 TPE-IPH 对 Sb(III) 的检测具有良好的特异性。

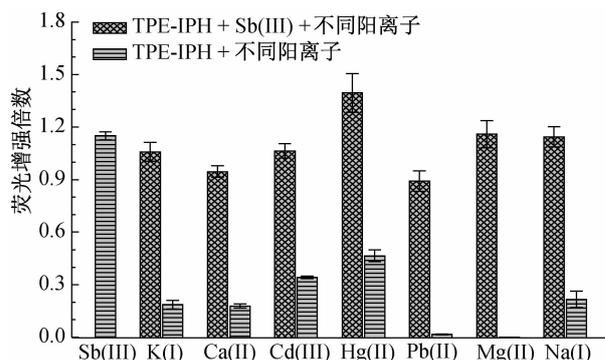


图 13 TPE-IPH 在不同混合体系中的荧光增强柱形图



图 14 紫外灯和日光灯下,TPE-IPH 与不同重金属离子混合体系的数码照片

3 结 论

本文通过席夫碱反应合成了一种简单高效的荧光探针 TPE-IPH,并探究了其 Sb(III) 荧光检测效果。研究表明:TPE-IPH 具有较高的热分解温度,且其最大发光波长在不同有机溶剂中和机械力作用下均保持不变。在 THF/H₂O 混合体系中,TPE-IPH 表现出典型的 AIE 性能。当混合体系水含量为 90% 时,TPE-IPH 对 Sb(III) 具有荧光增强型响应,当 Sb(III) 浓度为 0.10 mg/mL 时,混合体系在 535 nm 处的荧光增强倍数达到 1.21 倍。进一步研究发现,TPE-IPH 对 Sb(III) 的荧光检测具有良好的专一性和选择性。TPE-IPH 对 Sb(III) 的荧光检测机理推测为:TPE-IPH 分子与 Sb(III) 具有特异性配位作用,致使 TPE-IPH 聚集程度增加,基于 TPE-IPH 的 AIE 性能,检测体系荧光强度增强,从而实现了对 Sb(III) 的荧光检测。

参考文献:

- [1] Ciacci L, Reck B K, Nassar N T, et al. Lost by design [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (16); 9443-9451.
- [2] 张亨. 无机铈系阻燃剂[J]. 上海塑料, 2012(1): 6-10.
- [3] El Shanawany S, Foda N, Hashad D I, et al. The potential DNA toxic changes among workers exposed to

- antimony trioxide [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(13): 12455-12461.
- [4] Ungureanu G, Santos S, Boaventura R, et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 326-342.
- [5] Lopezmolinero A, Echegoyen Y, Sipiera D, et al. Antimony (V) volatilization with bromide and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Talanta*, 2005, 66(4): 863-868.
- [6] Cava-Montesinos P, Cervera M L, Pastor A, et al. Determination of arsenic and antimony in milk by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Talanta*, 2003, 60(4): 787-799.
- [7] Chen M L, Zou A M, Yu Y L, et al. Hyphenation of flow injection/sequential injection with chemical hydride/vapor generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Talanta*, 2007, 73(4): 599-605.
- [8] Tighe M, Edwards M M, Cluley G, et al. Colorimetrically determining total antimony in contaminated waters and screening for antimony speciation [J]. *Journal of Hydrology*, 2018, 563: 84-91.
- [9] 林洪, 崔云春, 白红梅, 等. 催化极谱法测定锑(III) [J]. *理化检验(化学分册)*, 2013, 49(7): 777-780.
- [10] Chabinyk M L, Chiu D T, McDonald J C, et al. An integrated fluorescence detection system in poly (dimethylsiloxane) for microfluidic applications [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(18): 4491-4498.
- [11] Patton W F. A thousand points of light: The application of fluorescence detection technologies to two-dimensional gel electrophoresis and proteomics [J]. *Electrophoresis*, 2000, 21(6): 1123-1144.
- [12] Ge S G, Zhang C C, Zhu Y N, et al. BSA activated CdTe quantum dot nanosensor for antimony ion detection [J]. *The Analyst*, 2010, 135(1): 111-115.
- [13] Mahmoud W E. Synthesis and characterization of 2A-3SHPA decorated ZnS@CdS core-shell heterostructure nanowires as a fluorescence probe for antimony ions detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 238: 1001-1117.
- [14] Luo J D, Xie Z L, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chemical Communications*, 2001 (18): 1740-1741.
- [15] Han B Y, Hou X F, Xiang R C, et al. Detection of lead ion based on aggregation-induced emission of copper nanoclusters [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(1): 23-27.
- [16] Hong Y N, Chen S J, Leung C W T, et al. Fluorogenic Zn(II) and chromogenic Fe(II) sensors based on terpyridine-substituted tetraphenylethenes with aggregation-induced emission characteristics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3411-3418.
- [17] Zhao N, Lam J W Y, Sung H H Y, et al. Effect of the counterion on light emission: A displacement strategy to change the emission behaviour from aggregation-caused quenching to aggregation-induced emission and to construct sensitive fluorescent sensors for Hg^{2+} Detection [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(1): 133-138.
- [18] Song Z G, Mao D, Sung S H P, et al. Activatable fluorescent nanoprobe with Aggregation-Induced Emission characteristics for selective in vivo imaging of elevated peroxynitrite generation [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(33): 7249-7256.
- [19] Wang L L, Li Y Y, You X J, et al. An erasable photopatterning material based on a specially designed 4-(1, 2, 2-triphenylvinyl) aniline salicylaldehyde hydrazone aggregation-induced emission (AIE) molecule [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 65-72.
- [20] Shen K S, Mao S S, Shi X K, et al. Characterization of a highly Al^{3+} -selective fluorescence probe based on naphthalimide-Schiff base and its application to practical water samples [J]. *Luminescence*, 2018, 33(1): 54-63.
- [21] Wang H P, Kang T T, Wang X J, et al. A facile strategy for achieving high selective Zn(II) fluorescence probe by regulating the solvent polarity [J]. *Talanta*, 2018, 184: 7-14.
- [22] Rahman M M, Sheikh T A, El-Shishtawy R M, et al. Fabrication of Sb^{3+} sensor based on 1, 1'-(naphthalene-2, 3-diylbis (azanilylidene)) bis (methanylylidene) bis (naphthalen-2-yl)/nafion/glassy carbon electrode assembly by electrochemical approach [J]. *RSC advances*, 2018, 8(35): 19754-19764.

(责任编辑:唐志荣)