

含羧基邻芳伯胺偶氮染料的合成及其消色行为研究

饶继标¹,陈维国¹,高 普²,王 星³,崔志华^{1,4}

(1. 浙江理工大学绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心,杭州 310018; 2. 嘉兴南湖学院新材料工程学院,浙江嘉兴 314001; 3. 绍兴劲草化工有限公司,浙江绍兴 312000; 4. 浙江省现代纺织技术创新中心,浙江绍兴 312030)

摘 要: 为了开发水溶性高、甲醛消除能力强的新型甲醛指示消除剂,利用羧基的引入提高水溶性,设计合成了一种含羧基吡唑啉酮结构的邻芳伯胺偶氮染料 C1,并通过质谱、红外光谱及核磁氢谱等表征手段确定了合成染料的分子结构。探讨了不同 pH 值及温度等环境条件对 C1 与甲醛发生消色反应的影响规律,研究了 C1 与甲醛消色反应的选择性,并通过甲醛浓度与 C1 消色后染液吸光度的关系曲线建立了一套定量检测甲醛的方法。结果表明: pH 值为 2 时,C1 与甲醛消色反应最快;在 $30\sim60$ °C 范围内提高温度可增加消色反应速度;C1 对甲醛具有良好的消色选择性,消色后染液吸光度与甲醛浓度呈良好的线性关系,可定量检测甲醛,检测限为 $0.33~\mu g/mL$ 。合成的染料 C1 能与甲醛发生灵敏的消色反应,同时又具有良好的水溶性,可用作检测甲醛的指示剂与甲醛的消除剂。

关键词: 邻芳伯胺;偶氮染料;染料消色;甲醛检测;甲醛消除

中图分类号: TQ618.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024) 04-0474-08

引文格式:饶继标,陈维国,高普,等. 含羧基邻芳伯胺偶氮染料的合成及其消色行为研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(4):474-481.

Reference Format: RAO Jibiao, CHEN Weiguo, GAO Pu, et al. Study on the synthesis and fading behavior of azo dyes containing carboxyl ortho aromatic primary amine[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(4):474-481.

Study on the synthesis and fading behavior of azo dyes containing carboxyl ortho aromatic primary amine

RAO Jibiao¹, CHEN Weiguo¹, GAO Pu², WANG Xing³, CUI Zhihua^{1,4}

(1. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-carbon Dyeing & Finishing, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Advanced Materials Engineering, Jiaxing Nanhu University, Jiaxing 314001, China; 3. Shaoxing Jincao Chemical Limited Company, Shaoxing 312000, China; 4. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312030, China)

Abstract: To develop a new formaldehyde indicator elimination agent with high water solubility and strong formaldehyde elimination ability, the introduction of carboxyl groups was used to improve water solubility. An ortho aromatic primary amine azo dye C1 with carboxyl pyrazolone structure was designed and synthesized, and the molecular structure of the synthesized dye was determined by characterization methods such as mass spectrometry, infrared spectroscopy, and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The article explored the influence of different pH values and temperature environmental conditions on the color fading reaction between C1 and formaldehyde, studied the selectivity of the color fading reaction between C1 and formaldehyde, and established a quantitative detection method for formaldehyde through

收稿日期: 2023-12-06 网络出版日期: 2024-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21808210);浙江省"尖兵""领雁"研发攻关计划项目(2023C01096);"纺织之光"应用基础研究项目 (J202108)

作者简介: 饶继标(1997—),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要从事染料合成与应用方面的研究。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhhcui@zstu. edu. cn

the relationship curve between formaldehyde concentration and the absorbance of the dye solution after C1 color fading. The results show that at pH 2, C1 had the fastest fading reaction; within the range of $30 \sim 60 \,^{\circ}\mathrm{C}$, increasing the temperature can increase the rate of color fading reaction; C1 has good decolorization selectivity for formaldehyde. After decolorization, the absorbance of the dye solution shows a good linear relationship with formaldehyde concentration, and can quantitatively detect formaldehyde with a detection limit of 0.33 $\mu \mathrm{g/mL}$. The synthesized dye C1 can undergo a sensitive fading reaction with formaldehyde. It also has good water solubility and can be used as an indicator for detecting formaldehyde and an elimination agent for formaldehyde.

Key words: ortho aromatic primary amine; azo dyes; dye decolorization; formaldehyde detection; formaldehyde elimination

0 引 言

甲醛是一种无色、有刺激性气味的有机污染物,作为一种高活性羰基化合物,容易与生物体内氨基、羟基、巯基等活性基团发生反应,导致蛋白质或核酸等生物大分子变性或变异,因此甲醛对人体的危害极大[1],世界卫生组织国际癌症机构已将甲醛归类为一级致癌物^[2]。针对甲醛污染严重的问题,《居室空气中甲醛的卫生标准》(GB/T 16127—1995)规定室内环境的甲醛最高容许浓度为 0.08 mg/m³。

目前,甲醛检测有如下几类方法:a)分光光度 法。利用甲醛与检测试剂发生反应,在一定波长下 吸光度发生变化从而实现对甲醛的检测分析。根据 检测试剂的不同分为酚试剂法、乙酰丙酮法、 AHMT 法、变色酸法等; b) 色谱法。分为气相色谱 法和液相色谱法,主要利用甲醛与2,4-二硝基苯肼 反应生成稳定的衍生物。气相色谱将生成的衍生物 经二硫化碳洗脱与色谱柱分离,利用氢火焰离子检 测器检测。液相色谱则将生成的衍生物经乙腈洗 脱,利用紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液 相色谱仪分析[3];c)传感器法。普遍使用的是电化 学传感器法,主要原理为甲醛被吸附在传感电极上 时发生氧化还原反应,从而产生电子,产生的电子的 外加电场的作用下形成电流,电流强度与甲醛浓度 呈线性关系,从而用于甲醛的检测[4];d)荧光探针 法。当探针分子与甲醛发生反应时,通过光致诱导 电子转移、分子内电荷转移、聚集诱导发光、激发态 分子内质子转移、荧光共振能量转移等发光机理引 起探针分子荧光强度发生变化,荧光强度变化的程 度与甲醛浓度相关,利用这种特性可用于检测甲 醛[5]。然而,这些检测方法都存在不足之处,其中: 色谱法需要专业人员操作,测试费用昂贵;传感器法 需要对样品进行预处理,并且测试结果容易受到电 解质和气体的影响[6]; 荧光探针法中的许多试剂存

在合成复杂、响应时间长等问题^[7]。分光光度法具有检测成本低、操作简单等优点,是目前应用最广泛的方法。但是,分光光度法的检测试剂也存在诸多问题,比如:酚试剂法选择性较差,乙醛和丙酮会对实验造成干扰;乙酰丙酮法灵敏度低,响应时间长^[8];AHMT法需要严格的操作条件;变色酸法操作繁琐且需要在浓硫酸介质中进行,只适用于低浓度甲醛检测^[9]。

本课题组前期研究发现,具有邻芳伯胺基偶氮类染料能够与甲醛发生分子内 Mannich 反应,表现出甲醛消除与染料消色或变色行为[10-11]。但目前已开发的含吡唑啉酮的邻芳伯胺基偶氮类染料结构因同时具有等数量的氨基与磺酸基,染料分子主要以内盐形式存在,在消色条件下水溶性较低,影响了甲醛消除效率。本文在课题组研究的基础上,在染料分子结构上引入羧基增加其水溶性,设计合成出含羧基吡唑啉酮结构的邻芳伯胺偶氮染料 C1,开发出水溶性高、甲醛消除能力强的新型甲醛指示消除剂。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

试剂:邻硝基苯胺、3-羧基-1-(4-磺酸苯基)-5-吡唑啉酮钠盐、乙酸乙酯(99%)、苯甲醛(98.5%)、乙醛(99%)、丙酮醛(32%)、正丁醛(98%)和戊二醛(25%)购于上海麦克林生化科技有限公司,亚硝酸钠、九水硫化钠、浓盐酸(36%~38%)、氢氧化钠和甲醛溶液(37%~40%)、N,N-二甲基甲酰胺(99%)购于杭州高晶精细化工有限公司,丁酮(99%)、丙酮(99%)购于湖州双林化学科技有限公司,以上试剂均为化学纯。染料 D1 为本课题组自制。

实验仪器: UV-2600 型紫外分光光度仪(日本岛津公司), NlcoletiS50 型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞公司), AVANCE AV400 MHz 核磁共

振波谱仪(瑞士布鲁克公司)和 Xevo G2-XS QTof 高分辨质谱仪(美国 Waters 公司)。

(a) D1

图 1 染料 D1 与 C1 的分子结构式

C1 的合成路线如图 2 所示。C1 合成所涉及的重氮、偶合及还原具体步骤如下:

重氮化反应:将 1.38 g(0.01 mol)的邻硝基苯胺放进三口烧瓶中,加入 20 mL 水和 10 mL 浓盐酸,搅拌溶解后置于冰水浴中,待温度降到 0~5 °C后加入 0.72 g(0.01 mol)的亚硝酸钠,反应 30 min 后加入少量的尿素除去过量的亚硝酸钠,用吸管吸取重氮盐溶液滴在淀粉碘化钾试纸上,淀粉碘化钾试纸在 $1\sim2$ s 内不为蓝色即表明重氮盐溶液中亚硝酸钠除尽,随后将重氮液放置于冰水浴中保存。

偶合反应: 称取 2.84 g(0.01 mol)的 1-(4-磺酸苯基)-3-羧基-5-吡唑啉酮于三口烧瓶中,加入氢氧化钠溶液并于冰水浴中搅拌溶解,待充分搅拌溶解后,滴加保存在冰水浴中的重氮盐溶液,保持 pH 值

1.2 染料 C1 的结构与合成路线

D1 与 C1 的分子结构式如图 1 所示。

(b) C1

为 $9\sim10$,温度为 $0\sim5$ \mathbb{C} ,滴加结束后反应 2 h,薄层色谱法检测反应终点;反应结束后,滴加盐酸溶液析出沉淀,过滤、烘干,得到中间产物 M1。

还原反应:将 4.33 g(0.01 mol)的中间产物 M1 放进三口烧瓶中,加入碳酸氢钠溶液溶解;将 2.4 g(0.01 mol)的 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 溶液缓慢加入三口烧瓶中,放置于 $60 \text{ $^\circ$}$ C水浴锅中。艾利希试剂检测胺基的生成,薄层色谱法检测反应终点,反应结束后加入盐酸进行酸析,过滤、烘干得到目标产物 C1。

染料的提纯:将得到的 3.0199 g 目标产物 C1 溶于 100 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中,充分离心振荡后过滤,再向滤液中加入 1000 mL 乙酸乙酯溶液,在冰水浴中静置 30 min 后过滤,再经烘干可得到纯度较高的染料,提纯后的染料质量为 2.5006 g。染料产率:62.05%。

HO₃S

MI

$$O_2N$$
 O_2N
 O_2N
 O_2N
 O_2N
 O_2N
 O_2N
 O_2N
 O_2N
 O_2N
 O_3N
 O_2N
 O_3N
 O_2N
 O_3N
 O_2N
 O_3N
 O_2N
 O_3N
 O_2N
 O_3N
 O_3N
 O_2N
 O_3N
 O_3N

图 2 C1 的合成路线

1.3 染料 C1 结构表征

1.3.1 红外光谱测试

将干燥后的染料 C1 通过傅里叶红外光谱仪进行 ATR 测试,分辨率 4 cm⁻¹,扫描 32 次。

1.3.2 质谱测试

将染料 C1 溶解于去离子水中,负离子模式质

荷比 m/z 在 200~2000 内进行测试。

1.3.3 核磁共振氢谱测试

将染料 C1 溶于氘代 DMSO 中,利用 AVANCE AV400 MHz 核磁共振波谱仪测试染料的 H NMR 谱图。

1.4 染料 C1 与甲醛消色反应

1.4.1 染料 C1 与甲醛的消色反应液紫外-可见吸收光谱测试

取 0.08 mmol/L 的染液 C1 6 mL 于试管中,用 盐酸与氢氧化钠溶液调节 pH 值为 2、3、4、5、6、7 和 8,加入 2 mL 浓度为 3.00 mmol/L 的甲醛溶液,分别放到 30、45 \mathbb{C} 和 60 \mathbb{C} 水浴锅中加热,分别在 0、3、8、15、25、35、45 min 与 60 min 测试 C1 与甲醛的消色反应液紫外-可见吸收光谱。

1.4.2 染料 C1 与 D1 饱和溶液浓度测试

将 0.20 mmol/L 的染液 C1 与 D1 稀释到不同浓度,用紫外-可见分光光度计测定染液的 λ_{max} ,绘制染液-浓度吸光度曲线。将 1 g 的染料 D1 与 C1 分别溶于 20 mL 水中,pH 值调节至 4 (染料 D1 与甲醛在 pH 值为 4 时反应最快 [10]),充分离心振荡,待溶液达到饱和后过滤,测试染液 D1、C1 的吸光度值,并根据染液-浓度吸光度曲线计算染料 D1 与 C1 在水溶液中的浓度。 1.4.3 染料 C1 消色反应的选择性

将7份6 mL浓度为0.08 mmol/L的C1染液调节到pH值为2时放入试管中,向这些试管中分别加入2 mL浓度为30.00 mmol/L的丙酮、丁酮、苯甲醛、丙酮醛、正丁醛、乙醛、甲醛溶液,将7支试管在30℃水浴锅中静置40 min后,测试加入反应液与空白实验(以水代替反应液作为空白实验)染料C1的吸光度值,并计算吸光度变化差值。

1.4.4 甲醛指示消除剂标准工作曲线的绘制

量取 0.20 mmol/L 的染液 C1 6 mL 于试管中,pH 值调节至 2。配制一系列不同浓度的甲醛溶液,分别加入到染液 C1 中,放置于 $20 \text{ \mathbb{C}}$ 水浴锅中,反应 6 h 后,测试 C1 与甲醛反应残液的吸光度,绘制甲醛浓度与染液 C1 吸光度的关系曲线。

2 结果与讨论

2.1 染料 C1 的表征

染料 C1 的质谱表征如图 3 所示,在质谱 ESI 负模式下,C1 在 402.0616 处有较强的 $[M-H]^{-1}$ 准离子分子峰,与 C1 理论分子量 403.0587 相吻合。

染料 C1 的红外光谱图如图 4 所示。图 4 显示:3411 cm⁻¹ 为—NH₂ 伸缩振动吸收峰,1664 cm⁻¹ 为 C—O 伸缩振动吸收峰,因羧酸与吡唑啉酮环上羰基吸收峰相近,出现重叠现象;1556 cm⁻¹ 和 1496 cm⁻¹ 为苯环 C—C伸缩振动吸收峰,1139 cm⁻¹ 和 1037 cm⁻¹ 为磺酸基 S—O 不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰。

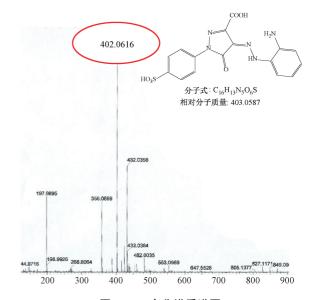


图 3 C1 高分辨质谱图

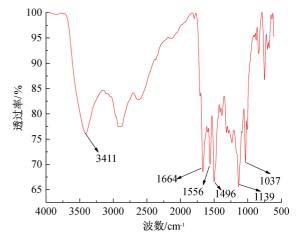


图 4 C1 的红外光谱图

C1 核磁氢谱如图 5 所示,C1 的核磁共振氢谱分析见表 1。化学位移 7.91 ppm 处的峰为 1 号与 2 号的两个质子的核磁共振吸收峰;化学位移 7.67 ppm 处的峰为 3 号与 4 号的两个质子的核磁共振吸收峰;化学位移 7.49 ppm 处的峰为 5 号质子的核磁共振吸收峰;化学位移 7.05 ppm 处的峰为 7 号质子的核磁共振吸收峰;化学位移 6.96 ppm 处的峰为 8 号质子的核磁共振吸收峰;化学位移 6.84 ppm 处的峰为 6 号质子的核磁共振吸收峰; 化学位移 6.84 ppm 处的峰为 6 号质子的核磁共振吸收峰; 振吸收峰。

由质谱、红外光谱及核磁氢谱分析结果确定了 C1 的分子结构。

2.2 染料 C1 与甲醛消色反应

2.2.1 染料 C1 与甲醛的消色反应及机理

为分析染料加入甲醛前后紫外-可见吸收光谱的变化,分别在 0、3、8、15、25、35、45 min 和 60 min 测试染料 C1 与甲醛反应的紫外-可见吸收光谱图,

结果如图 6 所示。未加入甲醛之前,染料 C1 在 469 nm 处有较强吸收峰,溶液呈现橙色;加入甲醛 之后,469 nm 的吸收峰逐渐降低,可明显看到染液

不断消色;同时在 360 nm 处出现新的吸收峰,且其随时间的延长该峰强度不断增加(见图 6),说明甲醛与 C1 发生反应生成新物质。

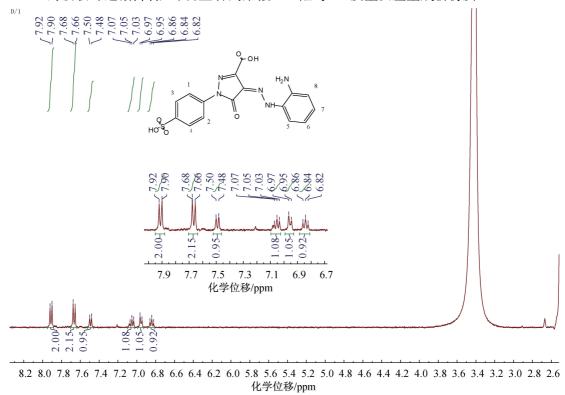


图 5 C1 的核磁氢谱图

表 1 染料 C1 核磁共振氢谱分析

质子序号	化学位移/ppm	波谱归属
1,2	7.91(d),2H	Ar-H
3,4	7.67(d),2H	Ar-H
5	7.49(d),1H	Ar-H
7	7.05(t), 1H	Ar-H
8	6.96(d),1H	Ar-H
6	6.84(t),1H	Ar-H

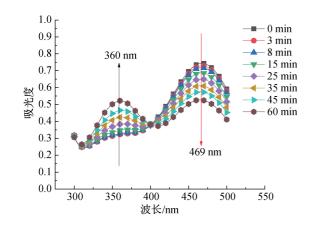


图 6 染料 C1 与甲醛反应不同时间下的紫外吸收光谱图

为分析 C1 与甲醛反应的褪色机理,取染料 C1 与甲醛的反应残液进行质谱分析。从 ESI 正模式

图中可以看出,C1与甲醛反应残液中在 119.0599 处出现强峰,与苯并咪唑的分子量 118.0531 相吻 合(见图 7);推测可能的原因为甲醛在酸性条件下 质子化首先进攻染料上电负性较低的伯胺 N 原 子,脱水形成希夫碱结构,再进一步进攻偶氮键之 间电负性较低的 N 原子,导致偶氮键断裂而分解 为不同结构的化合物,整个共轭体系缩短而消 色[11](见图 8)。

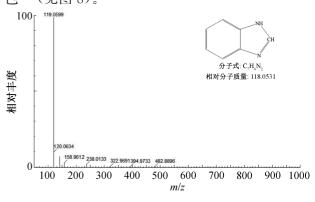


图 7 C1 与甲醛反应残液的质谱分析

2.2.2 染料 D1 与 C1 饱和溶液浓度测定

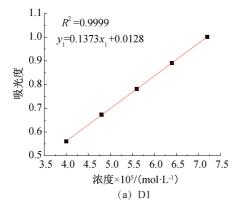
配制不同浓度的染料 D1 和 C1 水溶液,分别测定最大吸收波长下的吸光度,绘制染料浓度-吸光度

标准工作曲线,结果如图 9 所示。由图 9 可知染料 D1 与 C1 浓度-吸光度曲线线性关系良好, R^2 分别

为 0. 9999、0. 9999,线性方程分别为 y_1 = 0. 1373 x_1 + 0. 0128, y_2 = 0. 1421 x_2 - 0. 01366。

O
$$H^+$$
 HO_3S HO_3

图 8 C1 与甲醛反应机理



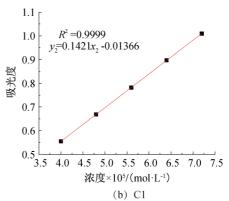


图 9 染料 D1 与 C1 的浓度与吸光度的关系曲线

染料 D1 与 C1 在 pH 值为 4 时的饱和溶液质量浓度分别为 1.2808、11.9737 g/L,如表 2 所示。由此可知染料 C1 在 pH 4 时饱和溶液浓度远大于染料 D1,这也表明等质量水中能够容纳更多的 C1 染料分子,有利于消除更多甲醛,提升效率。

表 2 染料在 pH 值为 4 时的饱和溶液质量浓度

染料	染液浓度×10 ² / (mol•L ⁻¹)	饱和溶液质量浓度/ (g•L ⁻¹)
D1	0.3433	1. 2808
C1	2. 9707	11. 9737

2.2.3 染料 C1 与甲醛反应性能

染料与甲醛发生的化学反应受到多种外界环境的影响,染料 C1 在不同 pH 值条件下与甲醛反应的吸光度随时间变化的关系曲线如图 10 所示。从图 10 可以看出:C1 在 pH 值为 4~8 时吸光度下降比较缓慢,在 pH 值降到 3 时,染料 C1 的消色速度会明显加快,pH 值降到 2 时染料消色速度最快,即染

料 C1 与甲醛反应速度最快。其原因是甲醛须在酸性条件进行质子化,利于进攻电负性较低的 N 原子,在 pH 值过高时难以质子化,因此反应条件应在酸性条件下进行[10],此外分子中的羧基与磺酸基保证了 C1 在 pH 值为 2 的较高溶解性,有利于反应的顺利进行。

染液 C1 分别在 30、45 ℃和 60 ℃下放置 1 h 后的紫外吸收光谱图如图 11 所示。从图中可以看出,染液在 30~60 ℃下吸光度并无明显变化,表明染料在该温度区间比较稳定,可在 30~60 ℃进行甲醛检测和消除。不同温度下染液与甲醛反应后吸光度随时间变化的关系图如图 12 所示,温度越高,C1 溶液的吸光度下降越快,即 C1 与甲醛的反应速度越快,也表明温度越高,C1 与甲醛消除作用越明显。

2.2.4 染料 C1 对甲醛的选择性

醛类及酮类物质含有的羰基能与染料发生的胺基反应^[12],最有可能对检测甲醛造成干扰,因此选

择等浓度的各种酮类及其他醛类的溶液作为反应液,分别加入 C1 染液中,探究染料对甲醛的选择性。图 13 中横坐标为各种反应液,纵坐标为染液 C1 吸光度变化差值,由图可以看出:只有在加入甲醛后,染液 C1 吸光度变化差值最大,其他酮类及醛类对染液 C1 的吸光度变化影响很小,表明染料 C1 对甲醛的选择性最高。

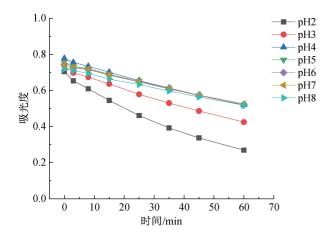


图 10 不同 pH 值下 C1 与甲醛反应液吸光度的变化曲线

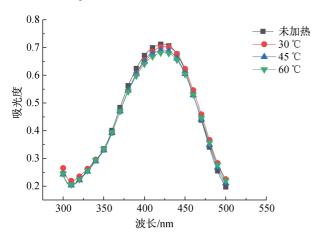


图 11 C1 在不同温度放置 1 h 的紫外-可见吸收光谱图

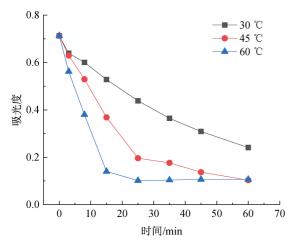


图 12 不同温度下 C1 与甲醛反应液吸光度的变化曲线

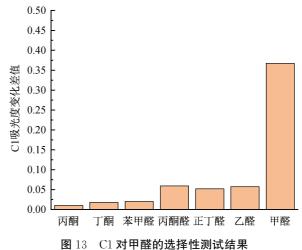


图 13 CI 对中胜的选择性测试结:

2.2.5 染料 C1 与甲醛反应的灵敏度

由于不同浓度甲醛溶液可引起染液 C1 在一定波长下吸光度发生明显变化,因此建立起甲醛质量浓度与染液 C1 吸光度变化的关系,可用于定量检测甲醛浓度。将甲醛质量浓度稀释到合适的范围内,待其与 C1 染液反应 6 h后,测量残液的吸光度,绘制甲醛质量浓度与染液吸光度的关系曲线,如图 14 所示。采用直线进行拟合,其线性关系为 0.9987,表明染料的吸光度与甲醛的质量浓度具有良好的线性关系。根据检测限(LOD)=3σ/k(σ:空白实验的标准差;k:拟合直线的斜率)公式计算检测限^[13],结果表明染料 C1 对甲醛的检测限为 0.33 μg/mL。

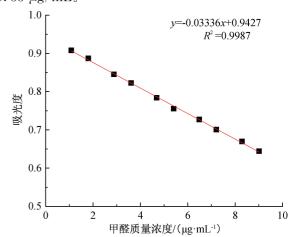


图 14 C1 吸光度与甲醛质量浓度关系曲线

3 结 论

本文在染料 C1 的分子结构上引入羧基,通过质谱、红外光谱及核磁氢谱确定了染料 C1 的分子结构;研究了两支染料 D1 与 C1 在 pH 值为 4 时的饱和溶液浓度;分析了染料 C1 与甲醛的消色反应性能,C1 对甲醛的选择性,绘制了 C1 检测甲醛的工

作曲线,得到以下主要结论:

a)pH 值为 4 时,D1 与 C1 的饱和溶液质量浓度分别为 1.2808、11.9737 g/L。与 D1 相比,C1 在水中具有更大的溶解度,相同体积下的饱和染液 C1 有利于消除更多甲醛。

b)C1 与甲醛反应后,波长 469 nm 处的吸收峰会不断下降,紫外区 360 nm 处的吸收峰不断上升,在可见光下 C1 与甲醛反应具有明显的消色现象,时间越长消色现象越明显;C1 对甲醛具有良好的选择性;C1 的吸光度与甲醛质量浓度呈现良好的线性关系,检测限为 0.33 μg/mL。

c)pH 值为 2 时,C1 与甲醛的反应速度最快,采 用染料在 30~60 ℃温度条件下对甲醛进行检测,温 度越高消色速率越快。

染料 C1 不仅能与甲醛发生灵敏的消色反应, 而且具有良好的水溶性,在检测甲醛的同时又具有 对甲醛良好的消除能力,为开发出水溶性高、甲醛消 除能力强的新型甲醛指示消除剂提供了思路。

参考文献:

- [1] 赵予,张涛.用于生物体内甲醛可视化检测的小分子荧光探针的研究进展[J].激光生物学报,2022,31(3):193-201.
- [2] Wechakorn K, Supalang S, Suanpai S, et al. A Schiff base-based ratiometric chemosensor conjugated NBD derivative with the large Stokes shift for formaldehyde detection[J]. Tetrahedron, 2020, 76(34): 131411.
- [3] 汪任山,罗丽娜,王伟,等. 室内空气中甲醛检测及去除方法分析[J]. 标准科学,2023(9):96-100.
- [4] 苗瑞荣. 室内环境污染分析和甲醛检测技术[J]. 黑龙江

环境通报,2023,36(3):148-150.

- [5] 王学川,王岩松,韩庆鑫,等. 有机小分子荧光探针对甲醛的识别及其应用[J]. 化学进展, 2021, 33(9): 1496-1510.
- [6] 袁岗强. 新型甲醛荧光探针的设计、合成与应用 --在食品和活体中的双发射检测以及成像研究[D]. 长沙:中南林业科技大学,2021:2-3.
- [7] Xu Z Q, Yang X M, Liu Z R, et al. A 1, 8-naphthimide-based fluorescent probe for detection of formaldehyde in gaseous and application in living cells [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, 426: 113731.
- [8] Min Y R, Fu D L, Liu H L, et al. Highly selective detection of formaldehyde and its analogs in clams based on unique and specific conjugation reactions via ultraviolet-visible absorptions [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023,51(8): 100287.
- [9] 尹延柏, 韩嘉, 张雅莉, 等. 甲醛检测方法研究进展 [J]. 山东化工, 2016, 45(24): 55-57, 62.
- [10] Gao P, Jiang H, Chen W G, et al. An intramolecular Mannich type reaction of ortho-amino aromatic azo dye and its detection effect for formaldehyde[J]. Dyes and Pigments, 2020, 179: 108376.
- [11] 王宜徽,崔志华,江华,等. 邻芳伯胺偶氮甲醛指示剂的合成及性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版),2022,47(4):550-555.
- [12] 吴金丹,曹莹姿,陈凯欣,等. 基于曼尼希反应的聚集诱导发光效应用于灵敏检测甲醛[J]. 分析化学,2023,51 (2):194-203.
- [13] Min Z T, Zhang M, Sun H J, et al. A near-infrared fluorescence-on fluorescent probe for formaldehyde imaging in Arabidopsis thaliana [J]. Dyes and Pigments, 2023,218: 111446.

(责任编辑:张会巍)