



# 基于芴的荧光探针在锑离子检测中的应用

盛 凯<sup>a</sup>, 王懿佳<sup>b,c,d</sup>, 吴明华<sup>b,c,d</sup>, 王莉莉<sup>b,c,d</sup>, 余德游<sup>b,c,d</sup>

(浙江理工大学, a. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b. 生态染整技术教育部工程研究中心; c. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; d. 绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 为简便、高效检测水环境中的 Sb(III), 以芴为荧光生色团, 设计合成小分子荧光探针 Py-P, 并证实 Py-P 的化学结构; 测试 Py-P 的热稳定性、溶剂稳定性和机械力稳定性, 并分析 Py-P 在二甲基亚砜(DMSO)-H<sub>2</sub>O 混合体系中的发光行为及其对 Sb(III) 的荧光检测效果。结果表明: Py-P 具有较好的热稳定性, 且在不同有机溶剂中、不同机械力作用下, 均可保持稳定的发光性能; 在 DMSO-H<sub>2</sub>O 混合体系中, Py-P 呈现出二聚体发光性能; 当体系水含量为 70%、Py-P 浓度为 50  $\mu\text{mol/L}$  时, 在 Sb(III) 与 Py-P 功能基团络合作用的促进下, Py-P 对 Sb(III) 具有最佳的荧光增强检测效果, 荧光增强倍数最高可达 12.55, 检测限低至 1.29  $\mu\text{mol/L}$ , 且检测过程不受其他常见金属离子的干扰, 具有较好的专一性和选择性。该研究可为 Sb(III) 检测荧光探针的开发提供一定的技术参考。

**关键词:** 芴; 二聚体荧光; Sb(III) 检测; 荧光增强; 络合作用

**中图分类号:** X791

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2024)04-0482-10

**引文格式:** 盛凯, 王懿佳, 吴明华, 等. 基于芴的荧光探针在锑离子检测中的应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(4): 482-491.

**Reference Format:** SHENG Kai, WANG Yijia, WU Minghua, et al. The application of a pyrene-based fluorescent probe in antimony detection[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(4): 482-491.

## The application of a pyrene-based fluorescent probe in antimony detection

SHENG Kai<sup>a</sup>, WANG Yijia<sup>b,c,d</sup>, WU Minghua<sup>b,c,d</sup>, WANG Lili<sup>b,c,d</sup>, YU Deyou<sup>b,c,d</sup>

(a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education; c. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; d. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-Carbon Dyeing & Finishing, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Py-P, a simple fluorescent probe, was designed and synthesized by using pyrene as fluorogen to achieve the simple and efficient detection of Sb(III). The chemical structure of Py-P was confirmed, its thermal stability, solvent stability, and mechanical stability were tested, its fluorescent property in the mixtures of DMSO and H<sub>2</sub>O were characterized, and its fluorescent response to Sb(III) was investigated. The results showed that, Py-P presented good thermal stability, and its luminescence performance could be maintained in different organic solvents as well as under mechanical forces. In the mixtures of DMSO and H<sub>2</sub>O, Py-P could emit excimer fluorescence. When the water fraction of the mixture was 70%, and the concentration of Py-P was 50  $\mu\text{mol/L}$ , Py-P displayed the optimal enhanced fluorescent response to Sb(III) owing to the coordination between Sb(III) and the functional group of

收稿日期: 2023-12-24 网络出版日期: 2024-04-12

基金项目: 浙江理工大学基本科研业务费“青年创新专项”(23202113-Y)

作者简介: 盛 凯(1998—), 男, 内蒙古巴彦淖尔人, 硕士研究生, 主要从事印染废水处理方面的研究。

通信作者: 王懿佳, E-mail: wangyijia@zstu.edu.cn

Py-P, with the highest emission enhancement reaching 12.55, and the lowest detection limit being  $1.29 \mu\text{mol/L}$ . What's more, the detection process was not influenced by other kind of cations, indicating its good selectivity and specificity. This study can provide some technical reference for the development of fluorescence probes for  $\text{Sb(III)}$  detection.

**Key words:** pyrene; dimer fluorescence;  $\text{Sb(III)}$  detection; fluorescent enhancement; coordination

## 0 引 言

锑及其化合物作为催化剂和整理助剂在聚酯制备和聚酯整理等领域得到了广泛应用<sup>[1-4]</sup>。然而,三价锑离子  $\text{Sb(III)}$  是一种有毒的金属离子,在染整过程中随印染废水排放到自然水体中,对水污染的控制和治理带来了挑战<sup>[5-6]</sup>。据中国工业废水的排放要求, $\text{Sb(III)}$  的排放浓度上限为  $0.005 \text{ mg/L}$ ,水体中过高浓度的  $\text{Sb(III)}$  会严重危害周边生物的生命健康<sup>[7-8]</sup>。因此,实现  $\text{Sb(III)}$  浓度的有效检测,对控制印染废水  $\text{Sb(III)}$  污染、保障生态环境具有重大意义。

目前,已报道的氢化物/蒸气发生原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法、极谱法等方法均具有较好的  $\text{Sb(III)}$  检测效果,可实现对低浓度  $\text{Sb(III)}$  的灵敏检测<sup>[9-12]</sup>。然而,这些测试方法均需使用大型仪器,在  $\text{Sb(III)}$  的实际检测中存在一定的局限性,如测试价格昂贵、测试步骤繁琐、无法实现对  $\text{Sb(III)}$  的实时检测等。近年来,荧光法作为一种新兴的检测方法,具有灵敏度高、选择性好、可实现可视化检测等优点<sup>[13-14]</sup>,已被逐渐应用于  $\text{Sb(III)}$  的检测中。

$\text{Sb(III)}$  的荧光检测通过荧光检测材料实现,根据材料的组成和结构可分为荧光复合材料和分子荧光探针 2 类。已报道的  $\text{Sb(III)}$  检测荧光复合材料有 4 种,分别为荧光量子点<sup>[15]</sup>、荧光纳米粒子<sup>[16]</sup>、荧光纳米线<sup>[17]</sup> 和绿色荧光蛋白<sup>[18]</sup>,它们均对  $\text{Sb(III)}$  具有出色的荧光检测效果,但这些材料的结构都比较复杂,制备过程较为繁琐、制备周期较长,在一定程度上限制了应用范围。相比之下,小分子荧光探针结构简单、更易合成,且同样具有优异的发

光性能,有望在  $\text{Sb(III)}$  的荧光检测中实现广泛应用。目前已报道的小分子  $\text{Sb(III)}$  检测荧光探针尚不超过 10 种,且它们的  $\text{Sb(III)}$  荧光检测效果还有待提升。Wei 等<sup>[19]</sup> 和 Qureshi 等<sup>[20]</sup> 分别报道了以荧光酮和蔡为荧光生色团的荧光探针,实现了对  $\text{Sb(III)}$  的荧光检测,但它们都是荧光猝灭型探针,检测体系的荧光强度随  $\text{Sb(III)}$  浓度的增加而下降,检测

灵敏度和可视化效果不佳。Topa-Skwarczyńska 等<sup>[21]</sup> 报道了一种以二苯基吡啶为荧光生色团的  $\text{Sb(III)}$  荧光探针,可实现对  $\text{Sb(III)}$  的荧光增强型响应,但它对其他金属离子同样存在荧光响应,无法实现  $\text{Sb(III)}$  检测的专一性。本课题组在前期工作中,报道了一种以四苯基乙烯为荧光生色团的  $\text{Sb(III)}$  荧光探针,同样对  $\text{Sb(III)}$  具有荧光增强型响应效果,且表现出较好的检测灵敏度和专一性<sup>[22]</sup>;然而,该荧光探针对  $\text{Sb(III)}$  的荧光响应通过四苯基乙烯的聚集诱导发光性能以及荧光探针 N、O 原子与  $\text{Sb(III)}$  的络合作用实现,在检测过程中,荧光探针的聚集程度不可控,检测体系的荧光增强倍数与  $\text{Sb(III)}$  浓度的线性相关性不佳,难以实现对  $\text{Sb(III)}$  的定量检测。因此,为实现对  $\text{Sb(III)}$  的荧光增强型定量检测效果,需筛选理想的荧光生色团,设计合成新的  $\text{Sb(III)}$  检测荧光探针。

芘是一种具有特殊二聚体发光性能的荧光生色团,在外界条件驱动下,芘及其衍生物可通过堆叠的方式形成二聚体,产生二聚体发光,具有发光性能稳定、聚集过程可控等优点<sup>[23]</sup>。芘衍生物的单分子发光行为与二聚体发光行为存在明显区别,通常情况下,芘衍生物的单分子发光波长相对较短,且其发射峰存在明显的精细结构;而其二聚体发光波长相对较长,且其发射峰通常为一个没有精细结构的宽峰<sup>[24]</sup>。这一差异可借助荧光光谱仪,甚至利用肉眼

在紫外灯照射下即可直接观察,已被广泛应用于重金属离子的定量荧光检测<sup>[25-26]</sup>。由此可见,以芘为荧光生色团,修饰具有  $\text{Sb(III)}$  络合性能的功能基团,制备  $\text{Sb(III)}$  检测荧光探针,有望进一步提升  $\text{Sb(III)}$  的荧光检测效果,实现对  $\text{Sb(III)}$  的荧光增强型定量检测。

本文以芘为荧光生色团,采用 2-氨基-4-甲基苯酚为功能基团,合成荧光探针 Py-P。表征 Py-P 的化学结构,测试 Py-P 的热稳定性、溶剂稳定性和机械力稳定性,研究 Py-P 在  $\text{DMSO-H}_2\text{O}$  混合体系中的二聚体发光性能,并探究它对  $\text{Sb(III)}$  的荧光检测效果。该研究可为开发印染废水中  $\text{Sb(III)}$  的简单、高效检测技术提供一定的参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

材料:色谱纯 DMSO 购自北京百灵威科技有限公司,1-萘甲醛、2-氨基-4-甲基苯酚、酒石酸锑钾、乙醇、甲醇、二氯甲烷、四氢呋喃和乙酸乙酯等购自上海泰坦科技股份有限公司。

仪器:核磁共振波谱仪(AVANCE 400M,布鲁克科技有限公司)、傅里叶红外光谱仪(Nicolet Is20,赛默飞世尔科技中国有限公司)、高分辨质谱

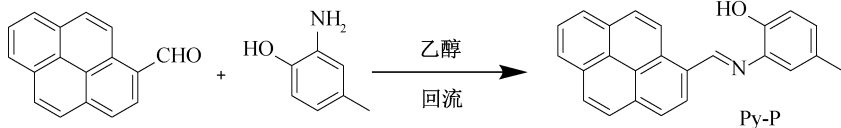


图 1 Py-P 的合成路线示意图

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 化学结构表征

以氘代氯仿为溶剂配制 1-萘甲醛和 Py-P 溶液,以氘代 DMSO 为溶剂配制 2-氨基-4-甲基苯酚溶液,采用核磁共振波谱仪测试样品的核磁氢谱和核磁碳谱;

以二氯甲烷为溶剂配制 1-萘甲醛、2-氨基-4-甲基苯酚和 Py-P 溶液,分别滴于溴化钾盐片中央,烘干溶剂后,采用傅里叶红外光谱仪测试样品的红外光谱;

以色谱纯二氯甲烷为溶液配制 Py-P 溶液,以 ESI 为离子源,采用高分辨质谱仪测试样品的高分辨质谱(正离子谱)。

#### 1.3.2 Py-P 发光性能测试

Py-P 液体样品发光性能测试:称 3.30 mg Py-P 分子,溶于 20 mL 色谱纯 DMSO,得到 500 mmol/L Py-P 母液。将所得母液与  $H_2O$  和金属离子溶液根据样品测试要求按不同比例混合,配制测试样,以 400 nm 为激发光源,采用荧光分光光度计测试样品的荧光光谱。

Py-P 粉末样品发光性能测试:称 50 mg Py-P 粉末,在研钵中研磨,得到 Py-P 的研磨样品;取 30 mg 研磨样品,用二氯甲烷熏蒸,得到 Py-P 的溶剂熏蒸样品。以 400 nm 为激发光源,采用荧光分光光度计测试 Py-P 的研磨样品、Py-P 的溶剂熏蒸样品和未经处理的 Py-P 粉末样品的荧光光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 荧光探针的结构表征

图 2 为反应原料 1-萘甲醛、2-氨基-4-甲基苯酚

仪(Q Exactive,赛默飞世尔科技中国有限公司)、差示扫描量热仪(DSC,Q200,美国 TA 公司)、热重分析仪(TGA,Q500,美国 TA 公司)和荧光分光光度计(RF-5301PC,日本岛津公司)。

### 1.2 荧光探针的合成

Py-P 的合成路线如图 1 所示,具体方法如下:将 1.00 g 1-萘甲醛和 0.59 g 2-氨基-4-甲基苯酚溶解在 50 mL 乙醇中,加热至 90  $^{\circ}C$ ,搅拌 3 h,趁热抽滤,用乙醇洗涤滤渣,45  $^{\circ}C$ 下真空干燥,得到 0.88 g 产物。该产物为橙黄色固体,产率 60.28%。

和产物 Py-P 的核磁氢谱图。由图 2(a)可知,原料 1-萘甲醛的核磁氢谱中,醛基上氢原子  $H_a$  的信号峰位于 10.81 ppm,其余信号峰均对应于萘基元上的氢原子。由图 2(b)可知,原料 2-氨基-4-甲基苯酚的核磁氢谱中,羟基上氢原子  $H_a$  的信号峰位于 8.68 ppm,氨基上氢原子  $H_b$  的信号峰位于 4.39 ppm,甲基上氢原子  $H_c$  的信号峰位于 2.08 ppm,其余信号峰均对应于苯环上的氢原子。由图 2(c)可知,产物 Py-P 的核磁氢谱中,原料 1-萘甲醛醛基上的氢原子和原料 2-氨基-4-甲基苯酚氨基上的氢原子所对应的信号峰消失,说明产物中没有未反应的原料存在;在化学位移为 9.64 ppm 处出现了对应于  $-CH=N-$  键中氢原子  $H_a$  的信号峰,说明两种原料通过醛基与氨基发生了席夫碱反应。图 2(c)中,化学位移为 8.80~8.77、8.73~8.70、8.22~8.10 ppm 和 8.06~8.00 ppm 的 4 组信号峰分别对应于 Py-P 萘基元上的氢原子  $H_b$ 、 $H_c$ 、 $H_d$  和  $H_e$ ;化学位移为 7.28~7.26、7.07~7.05、7.00~6.96 ppm 的 3 组信号峰分别对应于 Py-P 功能基团苯环结构上的氢原子  $H_f$ 、 $H_g$ 、 $H_h$ ,化学位移为 2.39 ppm 的信号峰对应于 Py-P 甲基上的氢原子  $H_i$ ,化学位移为 1.58 ppm 的信号峰对应于 Py-P 羟基的氢原子  $H_j$ 。经积分处理,对应于  $H_a \sim H_j$  的信号峰的积分面积的比例为 1.00:0.99:0.99:5.00:2.10:0.96:0.96:2.96:0.90,符合 Py-P 分子结构中相应氢原子个数的比例。除了星号标识的溶剂信号峰之外,产物的核磁谱图中所有信号峰均可与 Py-P 分子结构中的氢原子对应,且没有其他信号峰的出现,证明了 Py-P 的纯度以及结构准确性。

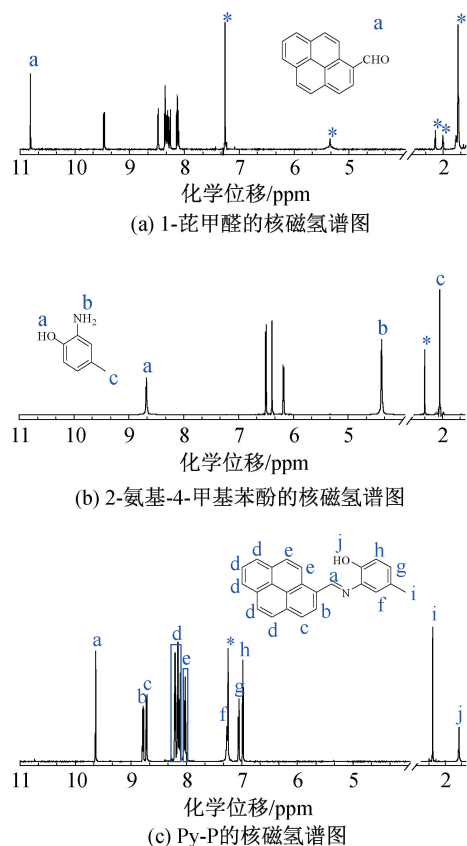


图 2 1-芘甲醛、2-氨基-4-甲基苯酚和 Py-P 的核磁氢谱图

图 3 为产物 Py-P 在氘代氯仿中的核磁碳谱图。从图 3 中可以看出,分子结构中 $\text{—CH=N—}$ 键碳原子  $\text{C}_a$  的信号峰出现在 154.80 ppm,甲基碳原子  $\text{C}_b$  的信号峰位于 20.95 ppm,证实 1-芘甲醛与 2-氨基-4-甲基苯酚间发生了席夫碱反应,上述信号峰与 Py-P 的化学结构相符,验证了 Py-P 结构的准确性。

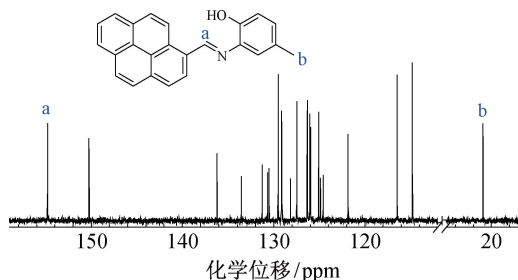


图 3 Py-P 在氘代氯仿中的核磁碳谱图

图 4 为反应原料 1-芘甲醛、2-氨基-4-甲基苯酚和产物 Py-P 的红外光谱图。原料 1-芘甲醛的红外光谱图中,位于  $1680\text{ cm}^{-1}$  处的信号峰为醛基上碳氧双键的伸缩振动峰。原料 2-氨基-4-甲基苯酚的红外光谱图中,位于  $3371\text{ cm}^{-1}$  处和  $3304\text{ cm}^{-1}$  处的信号峰分别为酚羟基和氨基的伸缩振动峰,位于  $2943\text{ cm}^{-1}$  处的信号峰甲基的伸缩振动峰。产物 Py-P 的红外光谱图中,归属于原料的醛基碳氧双键

和氨基的伸缩振动峰消失,且在  $1578\text{ cm}^{-1}$  处新出现了归属于 $\text{—C=N—}$ 键的伸缩振动峰,证明了产物中席夫碱结构的生成。此外,产物 Py-P 的红外光谱中图,可明显观察到归属于酚羟基的伸缩振动峰(位于  $3410\text{ cm}^{-1}$ )和甲基的伸缩振动峰(位于  $2921\text{ cm}^{-1}$ ),进一步证明 Py-P 合成成功。

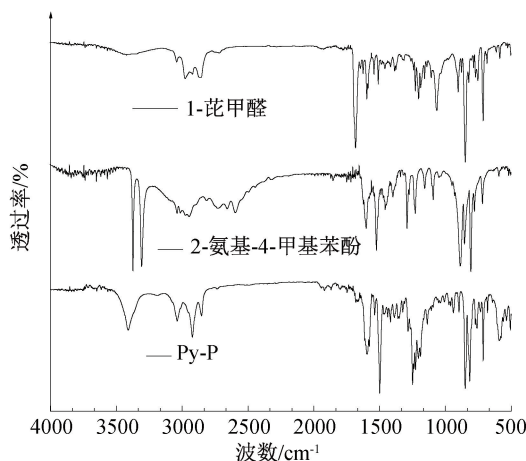


图 4 1-芘甲醛、2-氨基-4-甲基苯酚和 Py-P 的红外光谱图

为了进一步证明荧光探针 Py-P 化学结构的准确性及其纯度,测试了它的高分辨质谱。Py-P 的理论分子质量为 335.13,则在高分辨质谱图(正离子谱)中,其信号峰应位于 336.13 处。Py-P 的高分辨质谱(正离子谱)如图 5 所示,其中位于 336.13760 的强信号峰即为荧光探针 Py-P 的信号峰。与 Py-P 的理论分子质量相比,该信号峰对应的分子质量精确到了 0.01,进一步从分子质量的角度证明了所制得荧光探针 Py-P 的结构准确性。此外,在该高分辨质谱图中并未观察到反应原料醛基芘的信号峰(理论上位于 231.07)和 2-氨基-4-甲基苯酚的信号峰(理论上位于 124.07),也未观察到其他信号峰,证明了所制得荧光探针 Py-P 的高纯度。

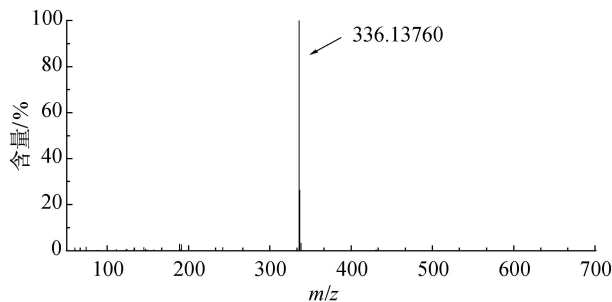


图 5 Py-P 的高分辨质谱图(正离子谱)

## 2.2 荧光探针的稳定性

荧光探针在不同物理化学环境下的稳定性会影响其应用范围,因此在进行  $\text{Sb(III)}$  荧光检测之前,首先分析了 Py-P 的热稳定性、溶剂稳定性和机械



力稳定性。Py-P 的热稳定性通过 TGA 和 DSC 测得,结果如图 6 所示。图 6 显示:Py-P 的热熔融温度为 202 ℃,加热温度不高于 260 ℃时,Py-P 没有明显失重;加热温度为 260~390 ℃时,Py-P 出现第一阶段的分解,其重量保持率降至 20%左右;加热

温度达到 500 ℃以上时,Py-P 出现第二阶段的分解,并在 640 ℃时被彻底热解,Py-P 的重量保持率为 95%时,测试体系的加热温度为 265 ℃。以上结果表明,Py-P 具有较好的热稳定性,可在温度不高于 200 ℃的体系中保持稳定。

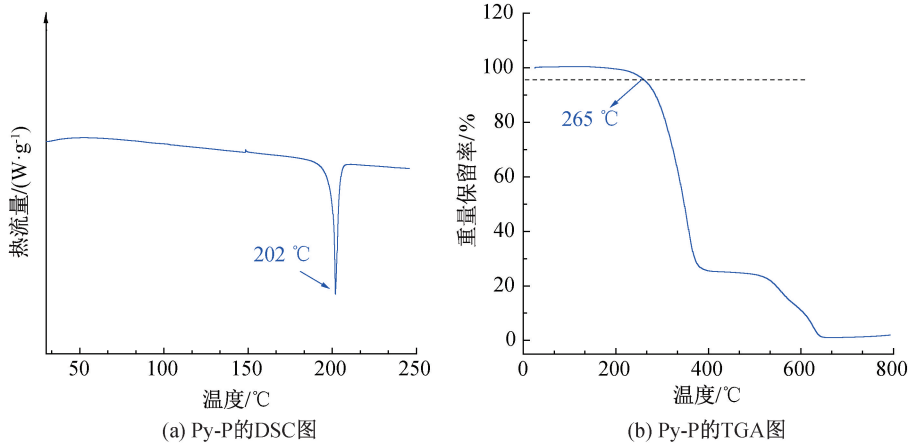


图 6 Py-P 的热稳定性

为避免荧光探针应用过程中受其他溶剂及外加机械力的影响,测试了 Py-P 的溶剂稳定性和机械力稳定性。在低级性溶剂甲苯、中等极性溶剂二氯甲烷和强极性溶剂甲醇、四氢呋喃中,Py-P 呈现出稳定的荧光发射,其荧光光谱形状相似、最大荧光发射波长的变化范围不超过 20 nm(433~453 nm),表

现出较好的溶剂稳定性(见图 7(a))。图 7(b)表明:在机械力研磨的情况下,Py-P 粉末的发射波长从未处理的 536 nm 轻微蓝移至 529 nm,在二氯甲烷熏蒸下,发射波长恢复至 531 nm,Py-P 粉末的荧光光谱曲线始终保持形状一致,最大荧光发射波长的变化不超过 10 nm,表现出极好的机械力稳定性。

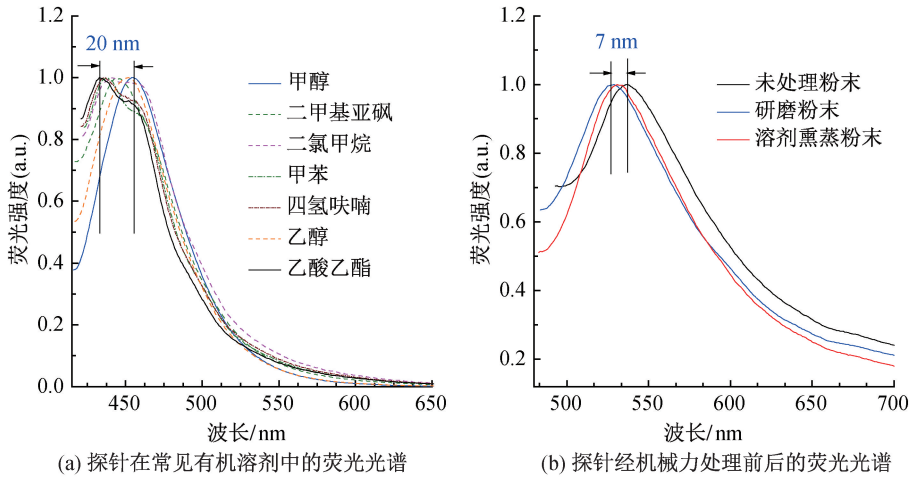


图 7 Py-P 的溶剂稳定性和机械稳定性

2.3 荧光探针的发光性能

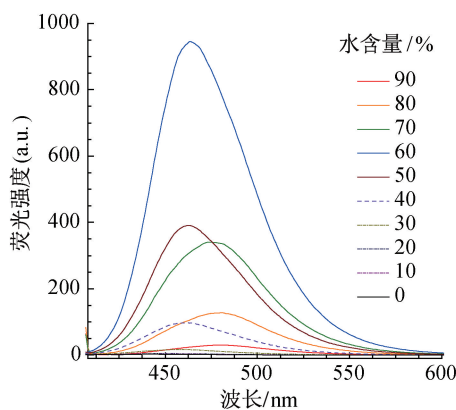
选择 DMSO 为 Py-P 的良溶剂,水为 Py-P 的不良溶剂,在两者的混合体系中观察 Py-P 的发光行为。Py-P 在不同水含量混合体系中的荧光光谱如图 8(a)所示。图 8(a)表明:混合体系中水含量较低时,样品无明显的荧光发射峰,既观察不到 Py-P 二聚体的荧光发射峰,也观察不到 Py-P 的单分子荧光发射峰。这是因为此时 Py-P 在体系中溶解性较

好,处于单分子状态,Py-P 二聚体尚未形成,且由于样品的激发波长为 400 nm,Py-P 单分子发光波长并未在光谱的信号接收范围内。当混合体系的水含量从 20%逐渐增加至 60%时,荧光光谱中位于约 465 nm 的信号峰强度逐渐增强,这一荧光信号峰为没有精细结构的宽峰,根据文献报道,可归属于茈萜生物的二聚体发光<sup>[24]</sup>,说明随着水含量的增加,Py-P 在体系中的溶解度逐渐下降,分子间相互靠

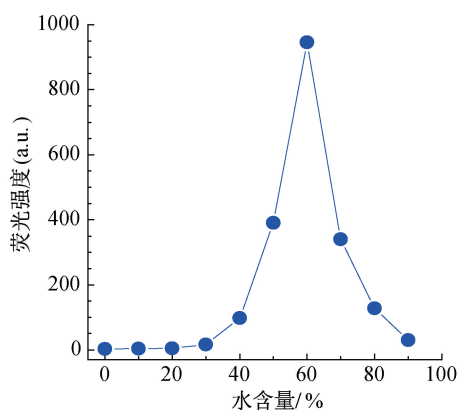
近,Py-P 二聚体逐渐形成。当水含量继续上升时,样品的发光强度发生显著下降,这是由于水为 Py-P 的不良溶剂,在高水含量下,Py-P 在体系中的溶解性急剧下降,分子从形成二聚体向发生  $\pi$ - $\pi$  堆积转变,消耗了其激发态能量。Py-P 在不同水含量混合体系中的荧光强度如图 8(b)所示,从图 8(b)中可直接观察到 Py-P 荧光强度随检测体系水含量的提升先增强后下降的变化趋势。

Py-P 的浓度是影响其二聚体形成的另一个重要因素。水含量为 60% 的体系中,Py-P 在 465 nm 处的二聚体荧光强度随浓度的变化趋势如图 8(c)

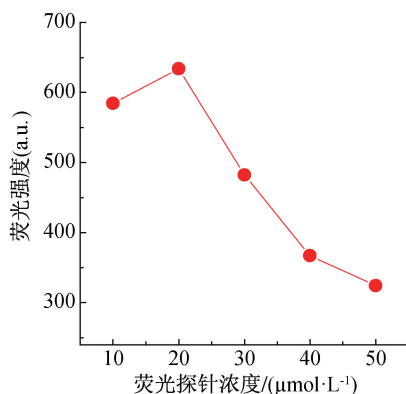
所示。图 8(c)表明:当 Py-P 浓度为较低的  $10\text{ }\mu\text{mol/L}$  时,样品已具有较强的二聚体荧光发射,这是由于体系中的水含量较高,此时 Py-P 分子已处于聚集状态。随着 Py-P 分子浓度的增加,样品的二聚体发光强度表现出显著差异。Py-P 浓度不高于  $20\text{ }\mu\text{mol/L}$  时,样品荧光强度随浓度增加而增强,说明在此浓度区间内,Py-P 分子的聚集程度随浓度增加而逐渐提升,Py-P 二聚体逐渐形成。而 Py-P 浓度高于  $20\text{ }\mu\text{mol/L}$  时,样品的荧光强度陡然下降,说明在此浓度区间内,过多的 Py-P 分子会产生  $\pi$ - $\pi$  堆积,导致荧光猝灭。



(a) 探针在不同水含量混合体系中的荧光光谱



(b) 探针在不同水含量混合体系中的荧光强度



(c) 不同浓度探针在混合体系中的荧光强度

图 8 Py-P 在 DMSO-H<sub>2</sub>O 混合体系中的发光性能

## 2.4 荧光探针的 Sb(Ⅲ) 检测性能

Py-P 对 Sb(Ⅲ) 的荧光检测同样在 DMSO-H<sub>2</sub>O 混合体系中进行。根据 Py-P 在 DMSO-H<sub>2</sub>O 混合体系中的发光行为,首先筛选了检测体系的理想水含量及 Py-P 浓度。图 9 为不同体系水含量和荧光探针浓度下,荧光探针对于 0.10 mmol/L Sb(Ⅲ) 的荧光增强倍数。图 9(a)表明:在水含量为 50%~90% 的体系中,浓度为  $50\text{ }\mu\text{mol/L}$  的 Py-P 对 0.10 mmol/L Sb(Ⅲ) 的荧光增强倍数分别为 4.30、3.29、12.55、7.24 和 4.91,总体呈现先增加后减少的趋势,且在水含量为 70% 时达到最高,因此优选 70% 为检测体系的最佳水

含量。图 9(b)表明:在水含量为 70% 的体系中,浓度为  $25\text{ }\mu\text{mol/L}$ ~ $100\text{ }\mu\text{mol/L}$  的 Py-P 对 0.10 mmol/L Sb(Ⅲ) 的荧光增强倍数分别为 4.69、12.55、8.54 和 4.63,同样表现出先增后减的趋势,并在 Py-P 浓度为  $50\text{ }\mu\text{mol/L}$  时达到最佳,因此优选  $50\text{ }\mu\text{mol/L}$  为检测体系的最佳 Py-P 浓度。以上结果可解释为:水含量过低或探针浓度过低时,Py-P 在混合体系中溶解性较好,Sb(Ⅲ) 的加入对 Py-P 二聚体形成的促进有限;水含量过高或探针浓度过高时,Py-P 在混合体系中聚集加剧,阻碍其与 Sb(Ⅲ) 的络合,影响检测效果。

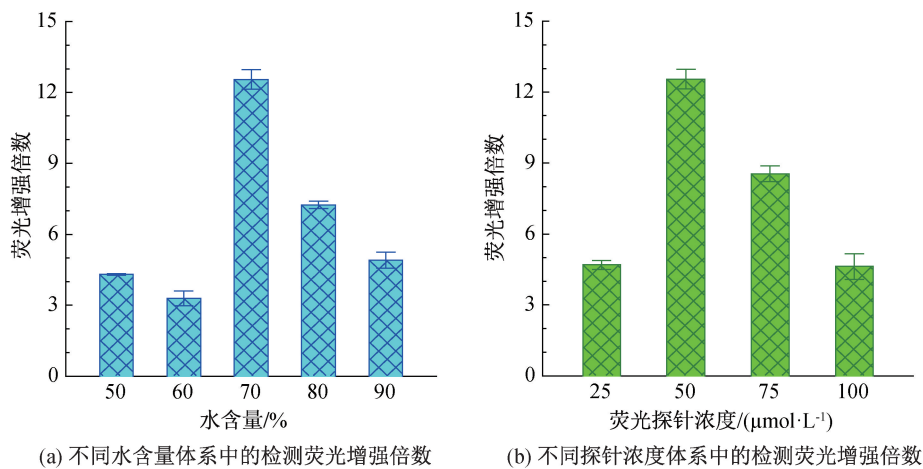


图 9 Sb(Ⅲ)检测体系的选择

确定最佳检测体系后,在水含量为 70%、Py-P 浓度为 50  $\mu\text{mol/L}$  的体系中分别加入不同浓度的 Sb(Ⅲ),以研究荧光探针 Py-P 对 Sb(Ⅲ)的荧光检测效果,结果如图 10 所示。图 10(a)表明:Py-P 对较低浓度的 Sb(Ⅲ)即可表现出较好的荧光响应,样品位于 465 nm 的二聚体荧光发射峰明显增强。取荧光探针 Py-P 与不同浓度 Sb(Ⅲ)的混合溶液在 465 nm 处的荧光强度,将其与荧光探针 Py-P 在 465 nm 处的荧光强度比较,得到不同 Sb(Ⅲ)浓度下 Py-P 的荧光增强倍数,结果如图 10(b)所示。图 10(b)表明:当 Sb(Ⅲ)浓度从 0 mmol/L 增加至 0.10 mmol/L 时,Py-P 的荧光增强倍数逐渐增加至 12.55。当 Sb(Ⅲ)浓度继续提升至 0.50 mmol/L 时,Py-P 的荧光增强倍数达到饱和,基本保持不变。当 Sb(Ⅲ)浓度为 0~0.10 mmol/L 时,以 Sb(Ⅲ)浓度为横坐标,以荧光探针 Py-P 的荧光增强倍数为纵坐标进行直线拟合,结果如图 10(c)所示。图 10(c)表明:Py-P 的荧光增强倍数与 Sb(Ⅲ)浓度呈良好的线性关系,两者关系符合方程  $Y=123.39 X+0.0112$ , $R^2$  高达 0.99958,说明在此 Sb(Ⅲ)浓度区间内,荧光探针 Py-P 可实现对 Sb(Ⅲ)的定量检测。经计算,这一检测体系中,Py-P 对 Sb(Ⅲ)的检测浓度下限为 1.29  $\mu\text{mol/L}$ ,表现出极高的灵敏度。

荧光探针 Py-P 与不同浓度 Sb(Ⅲ)的混合溶液在日光下和紫外灯下的数码照片如图 10(b)的插图所示,当 Sb(Ⅲ)浓度为 0 mmol/L 时,荧光探针 Py-P 在水含量为 70% 的混合体系中为浅黄色溶液,发射出微弱的蓝色荧光。当 Sb(Ⅲ)浓度逐渐增加到 0.10 mmol/L,混合体系的颜色没有出现明显变化,仍为浅黄色溶液,但其蓝色荧光显著增强,这一变化趋势与荧光光谱仪记录的数据一致,为 Py-P 对不同浓度 Sb(Ⅲ)的荧光检测效果提

供了直观体现。

Py-P 对 Sb(Ⅲ)优异的荧光响应源于 Sb(Ⅲ)的加入对 Py-P 二聚体形成速度的影响。Sb(Ⅲ)的加入对 Py-P 荧光光谱随时间变化趋势的影响如图 11 所示,从图中可以看出:在水含量为 70% 的 DMSO- $\text{H}_2\text{O}$  体系中,只有荧光探针 Py-P 存在时,体系位于 465 nm 左右的 Py-P 二聚体荧光发射峰随着时间的延长逐渐增强,并最终达到饱和。这说明在分子溶解性的影响以及分子间相互作用力的驱动下,Py-P 二聚体逐渐形成,并发射二聚体荧光。但由于此时,Py-P 分子间的相互作用力主要为分子间氢键及范德华力,因此 Py-P 二聚体的形成速度  $v_0$  较慢,检测体系的荧光增强速度也较为缓慢。向该混合体系中加入浓度为 0.10 mmol/L 的 Sb(Ⅲ)后,体系的二聚体荧光发射峰瞬间增强至接近饱和的状态,说明在此状态下,Py-P 二聚体的形成速度  $v_1$  加快,检测体系的荧光增强速度显著提升。这是由于体系中有 Sb(Ⅲ)存在时,荧光探针 Py-P 中功能基团上的 N、O 原子可与 Sb(Ⅲ)络合<sup>[15,22,27]</sup>,为 Py-P 二聚体的形成提供新的驱动力,增强混合体系中 Py-P 的分子间作用力,加速 Py-P 二聚体的形成,实现检测体系荧光强度的增强(见图 12)。正是这种 Sb(Ⅲ)的加入对 Py-P 二聚体形成速度的影响,促成了荧光探针 Py-P 对 Sb(Ⅲ)的荧光增强型检测效果。

为了分析 Py-P 对 Sb(Ⅲ)荧光检测的专一性,检测了 Py-P 对其他常见金属离子的荧光响应效果,结果如图 13(a)所示。由图 13(a)可知,Py-P 在含有 Zn(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)、K(Ⅰ)、Na(Ⅰ)、Mg(Ⅱ)、Ca(Ⅱ)的溶液中的荧光光谱与其自身荧光光谱保持一致,Sb(Ⅲ)的加入可使 Py-P 的二聚体发光增强,表明 Py-P 对其他金属离子均不存在荧光响应,即其 Sb(Ⅲ)检测具有专一性。

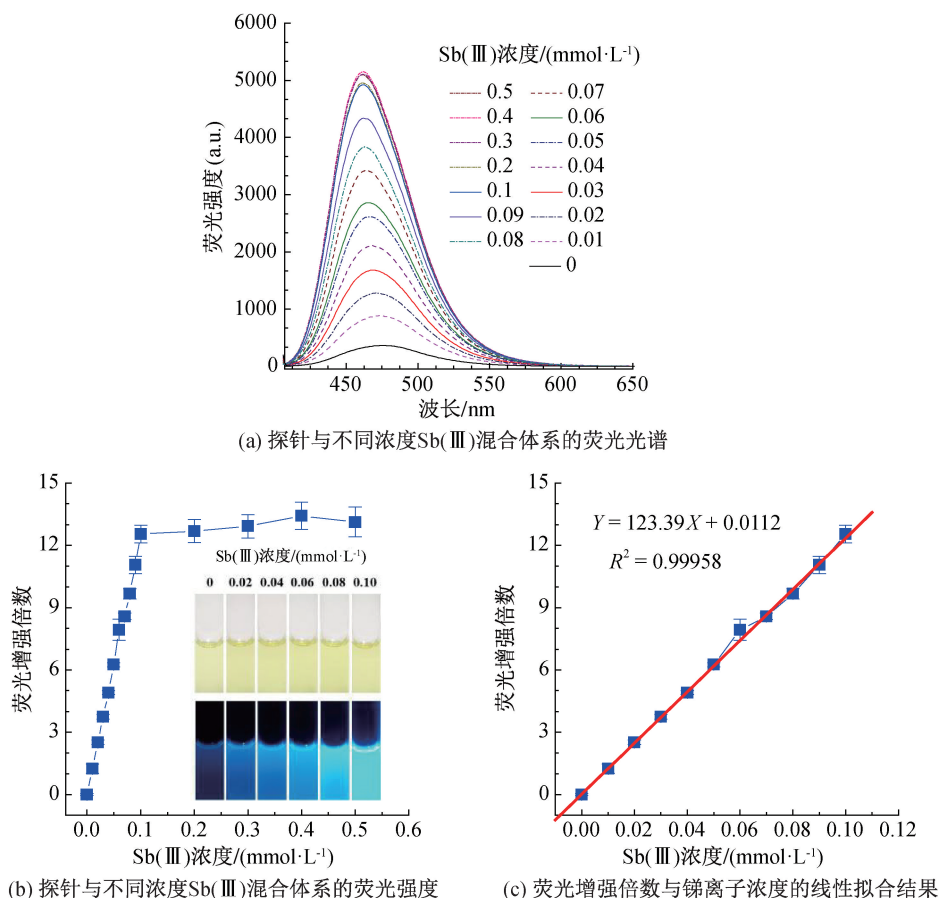


图 10 Py-P 对不同浓度 Sb(Ⅲ) 的荧光检测效果

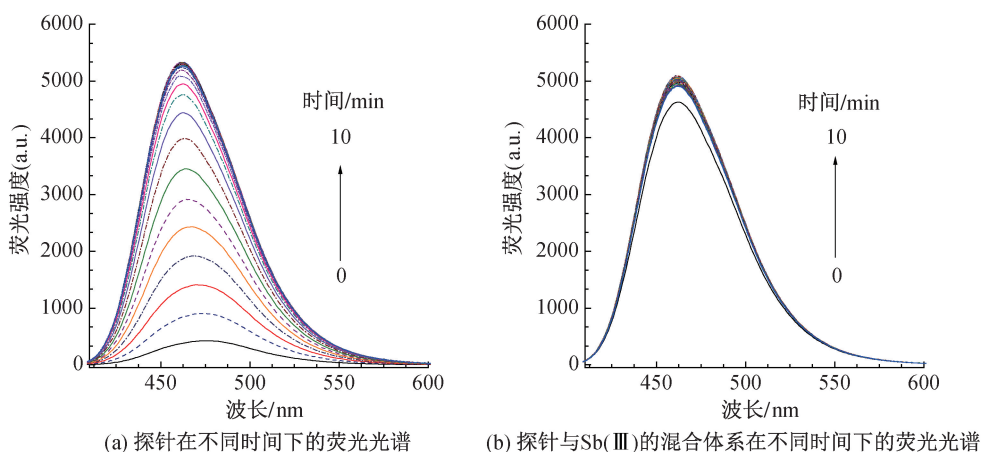


图 11 Sb(Ⅲ) 的加入对 Py-P 荧光光谱随时间变化趋势的影响

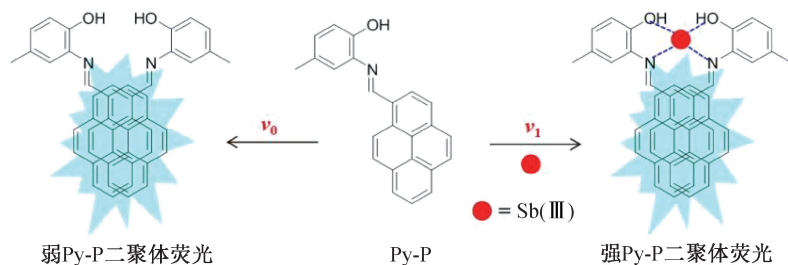


图 12 Py-P 对 Sb(Ⅲ) 的检测机理示意图



在 Py-P 对 Sb(Ⅲ)的检测体系中,其他金属离子的存在可能影响 Py-P 对 Sb(Ⅲ)的荧光检测效果。为了探究这一现象,在 Py-P 与 Sb(Ⅲ)的混合体系中分别加入其他常见金属离子,并测试混合体系的荧光增强倍数,结果如图 13(b)所示。图 13(b)表明,所有样品的荧光增强倍数均与 Py-P 和 Sb(Ⅲ)的混合体系保持一致,说明 Py-P 对 Sb(Ⅲ)的检测基本不受以上金属离子的影响,具有较好的选择性。由于印染废水中通常有这些金属离子存在,以上测试结果也预示着 Py-P 在印染废水 Sb(Ⅲ)检测中的可行性。

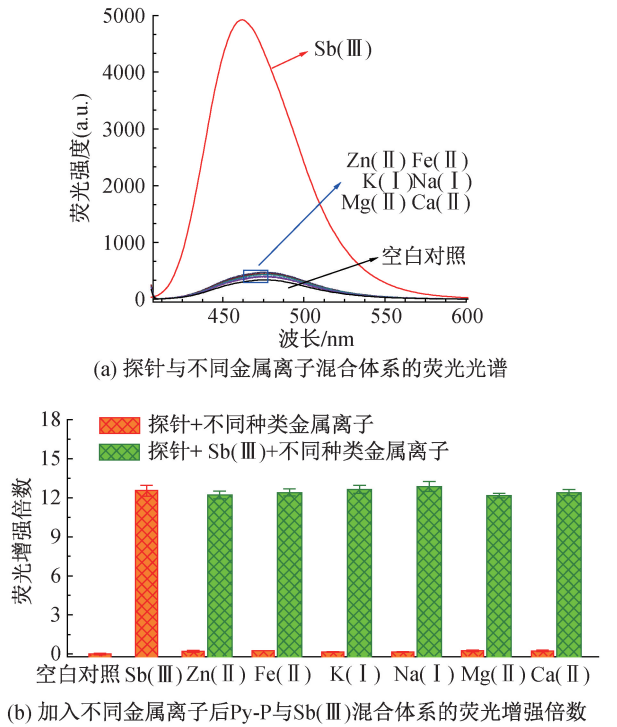


图 13 Py-P 对 Sb(Ⅲ)检测的专一性和选择性

3 结 论

本文以茈为荧光生色团,通过 1-茈甲醛与 2-氨基-4-甲基苯酚的一步反应,简单、高效地合成了小分子荧光探针 Py-P,验证了它的化学结构,并将其应用于 Sb(Ⅲ)的荧光检测,主要结论如下:

a)制得的荧光探针 Py-P 热稳定性好,在常见有机溶剂中、在机械力作用下,Py-P 均可保持稳定的发光性能。

b)在 DMSO-H<sub>2</sub>O 体系中,水含量不高于 60% 时,随着水含量的增加,Py-P 二聚体逐渐形成,并发射二聚体荧光;水含量高于 60% 时,荧光猝灭。

c)DMSO-H<sub>2</sub>O 混合体系的水含量为 70%、Py-P 浓度为 50 μmol/L 时,荧光探针 Py-P 对 Sb(Ⅲ)

具有最佳的荧光增强检测效果,其荧光增强倍数最高可达 12.55;Sb(Ⅲ)浓度为 0~0.10 mmol/L 时,Py-P 的荧光增强倍数与 Sb(Ⅲ)浓度呈线性关系,检测限低至 1.29 μmol/L。

d)Py-P 对 Sb(Ⅲ)的检测具有较好的专一性和选择性,有望实现在印染废水 Sb(Ⅲ)荧光检测中的应用。

参考文献:

[1] Herath I, Vithanage M, Bundschuh J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport[J]. Environmental Pollution, 2017, 223: 545-559.

[2] Jiang J B, Materna K L, Hedström S, et al. Molecular antimony complexes for electrocatalysis: Activity of a main group element in proton reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56 (31): 9111-9115.

[3] Boreiko C J, Rossman T G. Antimony and its compounds: Health impacts related to pulmonary toxicity, cancer, and genotoxicity[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2020, 403:115156.

[4] Long X J, Wang X, Guo X J, et al. A review of removal technology for antimony in aqueous solution[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 90:189-204.

[5] Poon R, Chu I, Lecavalier P, et al. Effects of antimony on rats following 90-day exposure via drinking water[J]. Food and Chemical Toxicology, 1998, 36(1):21-35.

[6] Rivas R E, López-García I, Hernández-Córdoba M. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2009, 64(4):329-333.

[7] Tang H Y, Meng G Y, Xiang J Q, et al. Toxic effects of antimony in plants: Reasons and remediation possibilities: A review and future prospects [J]. Frontiers in Plant Science, 2022, 13: 1011945.

[8] Li M H, Liu Y B, Shen C S, et al. One-step Sb(Ⅲ) decontamination using a bifunctional photoelectrochemical filter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 121840.

[9] Malik L A, Bashir A, Qureashi A, et al. Detection and removal of heavy metal ions: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2019, 17(4): 1495-1521.

[10] Liu D Y, Zhu F, Ji W L, et al. Determination of trace

- inorganic antimony in PET-bottled soy sauce by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 151: 104257.
- [11] Paktsevanidou I P, Manousi N, Zachariadis G A. Development and validation of an inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) method for trace element determination in vinegar[J]. *Analytical Letters*, 2020, 54(13):2227-2238.
- [12] Masac J, Machynak L, Lovic J, et al. On-line electrochemical preconcentration and electrochemical hydride generation for determination of antimony by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2021, 223:121767.
- [13] Wang T S, Zhang N, Bai W, et al. Fluorescent chemosensors based on conjugated polymers with N-heterocyclic moieties: two decades of progress[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(18):3095-3114.
- [14] Park S H, Kwon N, Lee J H, et al. Synthetic ratiometric fluorescent probes for detection of ions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(1):143-179.
- [15] 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.
- [16] Berlina A N, Komova N S, Zherdev A V, et al. Colorimetric technique for antimony detection based on the use of gold nanoparticles conjugated with poly-A oligonucleotide[J]. *Applied Science*, 2019, 9:4782.
- [17] 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, 238:1001-1007.
- [18] Liao V H C, Ou K L. Development and testing of a green fluorescent protein-based bacterial biosensor for measuring bioavailable arsenic in contaminated groundwater samples[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(7):1624-1631.
- [19] Wei Q, Yang J H, Zhang Y, et al. Determination of antimony (Ⅲ) in environmental water samples in microemulsion system by the fluorescence quenching method[J]. *Talanta*, 2002, 58(3):419-426.
- [20] Qureshi N, Ehtisham-ul-Haque S, Abbas M, et al. Synthesis of fluorescent di-dansyl substituted ethoxy compound: A selective sensor for antimony and thallium metals detection[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(1):1576-1580.
- [21] Topa-Skwarczyńska M, Szymaszek P, Fiedor P, et al. Pyridine derivatives as candidates for selective and sensitive fluorescent biosensors for lung cancer cell imaging and iron ions detection[J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 200:110171.
- [22] 黄圆松, 王懿佳, 王莉莉, 等. 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[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(4):449-456.
- [23] Hu Y, Guo S M, Peng J Q, et al. Ratiometric pyrene-based fluorescent sensor for on-site monitoring of formaldehyde in foods and living cells[J]. *Sensors and Actuators; B. Chemical*, 2023, 392:134064.
- [24] Zhu G H, Yu T J, Chen J P, et al. Dipyrene-terminated oligosilanes enable ratiometric fluorescence response in polymers toward mechano- and thermo-stimuli[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2023, 15(8):11033-11041.
- [25] Kowser Z, Rayhan U, Akther T, et al. A brief review on novel pyrene based fluorometric and colorimetric chemosensors for the detection of  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(5):2173-2200.
- [26] Ayyavoo K, Velusamy P. Pyrene based materials as fluorescent probes in chemical and biological fields[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(25): 10997-11017.
- [27] Mohammed M R, Tahir A S, Reda M E, et al. Fabrication of  $\text{Sb}^{3+}$  sensor based on 1,1'-(2-(naphthalene-2,3-diylbis(azanylylidene)) bis(methanylylidene)) bis(naphthalen-2-ol)/nafion glassy carbon electrode assembly by electrochemical approach[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(35):19754-19764.

(责任编辑:张会巍)