

# 新型 H<sub>2</sub>S 荧光探针的合成及在废水中的应用

信熙卿\*, 张璐

(平顶山工业职业技术学院, 河南 平顶山 467001)

**摘要:**以 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑为原料,设计合成以 7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噻二唑(NBD)为荧光响应识别基团、4-(7-溴-2,1,3-苯并噻二唑)-苯酚为荧光发射基团的新型 H<sub>2</sub>S 反应型荧光探针(LO-NBD),经核磁共振氢谱(NMR)、红外(IR)、质谱(ESI-MS)和元素分析确证探针结构。紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱测试结果表明,在较宽的 pH 范围内(6.0~9.0),探针 LO-NBD 对 H<sub>2</sub>S 表现出高度专一选择性和高灵敏度,具有荧光增强显著、检测限低和实时检测等优点,检测限可低至 0.17×10<sup>-6</sup> mol/L。对现有工业废水进行加标回收试验,加标回收率在 97.70%~101.75%。

**关键词:**硫化氢;荧光探针;4-氯-7-硝基苯并-2-氧杂-1,3-二唑;废水;合成

**中图分类号:** O656.31

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)06-0237-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.049

## Synthesis of novel fluorescent probe for H<sub>2</sub>S detection in wastewater

XIN Xi-qing\*, ZHANG Lu

(Pingdingshan Polytechnic College, Pingdingshan 467001, China)

**Abstract:** A novel fluorescence probe (LO-NBD) for H<sub>2</sub>S detection, with 7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole moiety (NBD) as response recognition group and 4-(7-bromo-2,1,3-benzothiadiazole)-phenol as fluorescent emitter, is synthesized from 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole in two steps. The structure of LO-NBD is characterized by NMR, IR, ESI-MS and elemental analysis. It is shown that in a relative broad pH range (from 6.0 to 9.0), LO-NBD probe exhibits high specificity, selectivity and sensitivity to H<sub>2</sub>S, with a detection limit as low as 0.17 μM, showing the advantages of significant fluorescence enhancement, low detection limit and real-time detection. The recoveries range from 97.70% to 101.75% in detecting the existing industrial wastewater.

**Key words:** H<sub>2</sub>S; fluorescent probe; 4-chloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (NBD-Cl); wastewater; synthesis

硫化氢(H<sub>2</sub>S)是一种在低浓度下具有硫磺臭鸡蛋气味的剧毒气体,但同时也是生命系统中重要的内源性信号气体传递体<sup>[1-2]</sup>。许多人类疾病,如阿尔兹海默症、唐氏综合征、肝硬化等,都与硫化氢异常水平密切相关<sup>[3-4]</sup>。炼油、造纸等工业废水中含有大量的金属硫化物和含硫有机物,这些含硫物质经细菌在厌氧条件下还原或分解,主要以 H<sub>2</sub>S、HS<sup>-</sup>和 S<sup>2-</sup>的形式存在于水体当中<sup>[5]</sup>。硫化氢易从水中逸散,污染大气环境,危害人类身体健康。此外,水体中硫化物浓度过高会导致水体呈弱酸性,在弱酸性条件下不仅会抑制水中微生物的生长,而且长时间浇灌农田会使水体含氧量降低导致农作物的根系因酸性条件下缺氧腐烂,最终农作物坏死<sup>[6]</sup>。因此,硫化氢含量是检测水体污染的重要指标之一。

目前广泛报道的硫化氢检测手段主要集中在光谱测定法、滴定法、电化学法和色谱分析法等。这些方法普遍存在检测设备大型化且价值昂贵不易携带搬运、样品前期制备方法复杂或者耗时较长等缺陷,应用范围受到了很大的限制。与光谱测定法、滴定法、电化学法和色谱分析法等常见硫化氢检测方法相比,荧光探针检测具有检测限低、无需过多仪器设

备、检测灵敏度高、操作方便、适合户外快速检测、样品前处理简单、对检测样品无损等优点,已成为目前研究的热点<sup>[7-8]</sup>。到目前为止,已开发出一些检测限较低、抗干扰性较强的 H<sub>2</sub>S 荧光探针。这些荧光探针对 H<sub>2</sub>S 的识别机制主要有:叠氮基<sup>[9]</sup>、硝基<sup>[10]</sup>、亚硝基<sup>[11]</sup>、羟胺<sup>[12]</sup>等基团的还原反应,铜沉淀<sup>[13]</sup>以及亲核加成、取代反应<sup>[14-15]</sup>等。7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噻二唑(NBD)基团本身是非荧光的,但是它的羟基或者氨基直接反应发生分子内荧光共振能量转移效应(FRET),改变原有荧光基团的电子效应达到淬灭效果。但是当7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噻二唑(NBD)基团与 H<sub>2</sub>S 中的(HS<sup>-</sup>)发生芳香亲核取代反应后,荧光探针脱掉 NBD 基团,使得荧光团的共轭体系恢复到之前状态,达到探针荧光增强的效果<sup>[16]</sup>。

基于以上几点,以 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑为起始原料,依次与 4-羟基苯硼酸和 4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噻二唑发生取代反应,合成出了以 4-(7-溴-2,1,3-苯并噻二唑)-苯酚为荧光发生团,7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噻二唑(NBD)为 H<sub>2</sub>S 识别反应团的荧光探 LO-NBD(图 1)。该荧光

收稿日期:2021-12-25;修回日期:2022-04-12

作者简介:信熙卿(1982-),女,硕士,讲师,研究方向为有机合成,通讯联系人,yimo820728@163.com。

探针 LO-NBD 对  $H_2S$  具有较强的荧光选择性,多重离子条件下具有较强抗干扰能力,在溶液中具有较短的相应时间、最低检测限低、宽泛的 pH 检测范围和可实时检测。

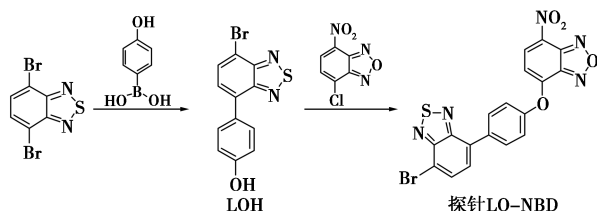


图 1 目标探针 LO-NBD 的合成路线

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

DD2 400-MR 核磁共振仪(美国安捷伦公司); FINNIGAN-LCQ DECA 型质谱仪(美国赛默飞世尔公司); IR Spirit 傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司); WRS-1B 型数字熔点仪(上海精密仪器仪表公司); UV-1900i 双光束紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); RF-6000 荧光分光光度计(日本岛津公司); Fast-X2 超纯水机(南京易普易达科技发展有限公司); 达普 PHS-3C pH 计(山东达普机械制造有限公司)。所用试剂均为市售分析纯级。

4,7-二溴-2,1,3-苯并噁二唑(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 4-羟基苯硼酸(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司); 4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噁二唑(分析纯,天津希恩思生化科技有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 化合物的合成

在氮气保护下向圆底烧瓶中分别加入 500 mg 4,7-二溴-2,1,3-苯并噁二唑(1.7 mmol)、60 mg 四(三苯基膦)钯(3%)和 80 mL 甲苯,混合均匀后加热至 60℃,然后加入 470 mg 4-羟基苯硼酸(3.4 mmol)和饱和碳酸钠和乙醇混合溶液(体积比 1:1)。将反应液继续升温至 90℃,搅拌 12 h,然后倒入冰水中,用乙酸乙酯萃取得到淡黄色中间体 460 mg 4-(7-溴-2,1,3-苯并噁二唑)-苯酚 LOH。中间体 LOH 粗产物,不纯化直接用于下一步反应。

将中间体 307 mg LOH(1 mmol)和 100 mg 三乙胺(1 mmol)溶于 5 mL 二氯甲烷溶液,然后控制溶液温度逐滴加入 200 mg 4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噁二唑(1 mmol)的 5 mL 二氯甲烷溶液,滴加完毕后将反应温度升至室温,继续搅拌 2 h。TLC 监

测,待中间体 LOH 反应完毕,柱层析纯化(洗脱剂:石油醚/乙酸乙酯=3:1),得到淡黄色探针 385 mg 4-[4-(7-溴-2,1,3-苯并噁二唑)苯氧基]-7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噁二唑 LO-NBD。收率为 81.9%, m. p. 235.7 ~ 236.1℃。IR (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3 437.96, 3 046.02, 2 937.63, 1 640.47, 1 552.65, 1 522.02, 1 457.82, 1 351.99, 1 326.58, 1 282.92, 1 187.93, 1 098.17, 998.32, 890.45, 830.81, 738.10, 530.55。 $^1H$ NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.68(d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 8.18(m, 3H), 7.87(d,  $J=7.6$  Hz, 1H), 7.62(d,  $J=8.6$  Hz, 2H), 6.87(d,  $J=8.4$  Hz, 1H)。 $^{13}C$ NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz),  $\delta$  153.57, 153.41, 152.80, 145.89, 144.87, 135.97, 135.19, 133.03, 132.05, 131.94, 130.93, 129.34, 121.50, 113.21, 110.52。ESI-MS,  $m/z$ : 471.59 [M+1] $^+$ 。元素分析,  $C_{18}H_8BrN_5O_4S$ , 实测值(计算值), %: C 46.12(45.97), H 1.70(1.71), N 14.92(14.89), S 6.84(6.82)。

#### 1.2.2 溶液的配制方法

采用不同的无机盐,配制成浓度为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的不同阴离子水溶液。利用谷胱甘肽(Glutathione, GSH)、L-半胱氨酸(L-Cysteine, Cys)、同型半胱氨酸(Homocysteine, Hcy)配制成浓度为 1 mmol/L 的生物硫醇水溶液。探针 LO-NBD 用 DMSO/PBS(体积比 1:2)溶液配制得到浓度为 1 mmol/L 的探针 LO-NBD 储备液。测定条件:激发光 404 nm,狭缝宽 2 nm,荧光波长扫描范围 250~830 nm。由于  $H_2S$  在水溶液呈现一种二元弱酸,一级电离生成  $HS^-$ ,二级电离生成  $S^{2-}$ ,但是第二级电离程度相当低可以忽略不计。因此本实验采用 NaHS 作为  $H_2S$  源。

## 2 结果与讨论

### 2.1 荧光探针的紫外-可见吸收光谱

由紫外-可见光谱(图 2)可知,在含探针 LO-NBD(20  $\mu$ mol/L)的 DMSO/PBS(体积比 1:2)空白溶液中,探针 LO-NBD 在波长为 309、321、381 nm 处均有较强的吸收峰,其中,在 381 nm 处的吸收峰最为明显,这主要是由于结构中电子  $\pi-\pi^*$  跃迁。当向探针 LO-NBD 空白溶液中加入 10 倍当量  $H_2S$ (200  $\mu$ mol/L)后,在波长为 309、321 nm 处的吸收峰略有增强,而在 381 nm 处的吸收峰则有所降低。此外,在 462、578 nm 分别出现了 2 个明显的新吸收峰。实验结果表明,当  $H_2S$  加入后, $H_2S$  与探针分子 LO-NBD 间发生了化学反应,改变了荧光探针分子

的能级差,致使原有的吸收峰强度发生了明显变化,同时因有新的化学结构生成而产生了新的吸收峰。

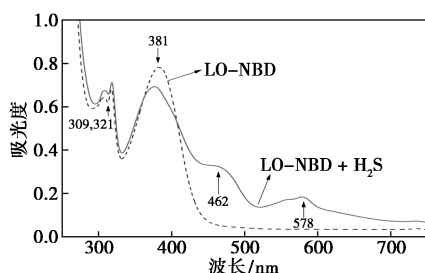


图2 探针 LO-NBD 的紫外-可见光光谱

## 2.2 荧光探针识别 H<sub>2</sub>S 的选择性

在探针 LO-NBD (20 μmol/L) 的 DMSO/PBS (体积比 1:2) 溶液中,分别加入不同种类的阴离子或生物硫醇溶液(200 μmol/L)定容至 10 mL,测定荧光发射强度。由荧光光谱图 3 可知,探针 LO-NBD 本身具有很微弱的荧光,在紫外灯照射下,探针 LO-NBD 无明显荧光现象呈无色。当加入 H<sub>2</sub>S (200 μmol/L) 溶液后,探针 LO-NBD 与 H<sub>2</sub>S 反应,脱掉 NBD 基团,使得原有荧光基团恢复荧光,在紫外灯照射下,探针 LO-NBD-H<sub>2</sub>S 发出显著的黄色荧光,在波长 586 nm 处出现了很强的荧光发射峰。而当加入其他不同阴离子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、AcO<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 N<sub>3</sub><sup>-</sup>) 溶液后,除了 CN<sup>-</sup>、N<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 可以使荧光强度略微增强外,其他阴离子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、AcO<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 和 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 的加入荧光强度与探针 LO-NBD 几乎相同,在紫外灯照射下,无明显的荧光变化现象,溶液呈无色。特别地,当加入生物硫醇 (GSH、Cys 和 Hcy) 溶液后,荧光强度仍与探针 LO-NBD 几乎相同无明显变化,在紫外灯照射下,仍无明显的荧光溶液呈无色。以上结果表明,探针 LO-NBD 对 H<sub>2</sub>S 具有高度专一选择性,能够在紫外灯照射下产生明显的荧光变化达到肉眼识别的效果。

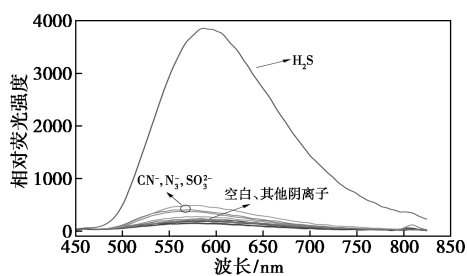


图3 探针 LO-NBD 加入不同阴离子或生物硫醇的荧光光谱 ( $\lambda_{ex} = 404 \text{ nm}$ )

## 2.3 不同 pH 环境对荧光探针识别 H<sub>2</sub>S 的影响

通过滴加不同 pH 的 PBS 缓冲溶液,调节

DMSO/PBS (体积比 1:2) 溶液的酸碱性 (pH = 3.0 ~ 11.0)。检测探针 LO-NBD (20 μmol/L) 及探针 LO-NBD-H<sub>2</sub>S 体系在不同 pH 环境下的荧光强度。由图 4 可知,在 pH 为 3.0 ~ 11.0 范围内,探针 LO-NBD 溶液的荧光强度没有明显变化,表明探针 LO-NBD 结构稳定,在酸碱条件下不会发生分解,能够在较宽泛的酸碱条件下保存。当加入 H<sub>2</sub>S 后,不同 pH 条件下的 LO-NBD-H<sub>2</sub>S 溶液荧光强度均表现一定程度增强。其中,当 pH 为 7.0 时,LO-NBD-H<sub>2</sub>S 体系荧光强度达到最大值,且 pH 在 6 ~ 9 范围时相对荧光强度数值均在 3 000 a. u. 以上。而当 pH < 6.0 或 pH > 9.0 时,由于酸碱条件下 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 容易导致溶液中 HS<sup>-</sup> 浓度变化进而导致荧光强度明显降低。这些结果表明,探针 LO-NBD 在相对较宽的 pH 范围 (6.0 ~ 9.0) 内对 H<sub>2</sub>S 高度识别,具有在生物环境中识别硫化氢的潜力。

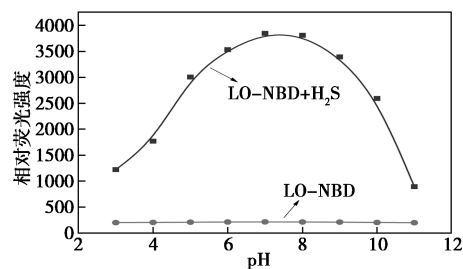


图4 不同 pH 对探针 LO-NBD 的影响 ( $\lambda_{em} = 586 \text{ nm}$ )

## 2.4 检测限及反应时间的测定

从图 5 可以看出,探针 LO-NBD 溶液加入 H<sub>2</sub>S 溶液后,随着硫解反应产生的荧光基团浓度增加其荧光强度逐渐增加,在 3 min 时硫解反应基本完成,荧光强度基本达到稳定,并且 3 min 后荧光强度随时间的增加几乎不变保持稳定。实验结果表明,荧光探针 LO-NBD 与 H<sub>2</sub>S 反应快,能在较短的时间内进行检测,而且在较长的时间范围内具有良好的荧光稳定性。由荧光滴定曲线 (图 6),随着 H<sub>2</sub>S 浓度的增加 (20、40、60、80、100、120、140、160、180、200、220 μmol/L),探针 LO-NBD 在波长为 586 nm 处的荧光强度显著增强,当 H<sub>2</sub>S 浓度增加到 220 μmol/L 时的荧光强度比 H<sub>2</sub>S 浓度增加到 200 μmol/L 时的荧光强度略微下降,这表明当在 H<sub>2</sub>S 浓度增加到 10 倍当量 (200 μmol/L) 后荧光强度达到顶峰并趋于平稳。由图 7 可知,当添加 H<sub>2</sub>S 的浓度在 0 ~ 100 μmol/L 时,探针 LO-NBD 的荧光强度与 H<sub>2</sub>S 的浓度之间具有较好的线性关系 ( $R^2 = 0.989 91$ ),呈正

相关性。根据  $3\sigma$  方法 ( $LOD = 3\sigma/K$ ,  $\sigma$  代表 5 次连续空白溶液的标准偏差,  $K$  代表图中荧光强度与  $H_2S$  的浓度线性关系的斜率), 可计算得到探针 LO-NBD 对  $H_2S$  的检出限 (LOD) 为  $0.17 \mu\text{mol/L}$ 。

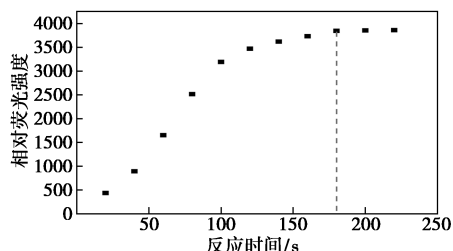


图 5 探针 LO-NBD 中加入  $H_2S$  后, 荧光强度随反应时间的变化

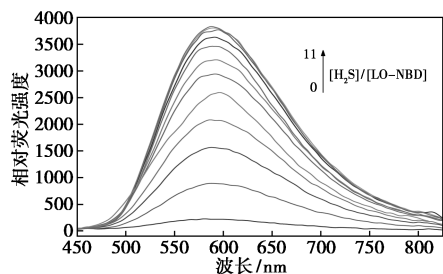


图 6 不同  $H_2S$  浓度时 LO-NBD 的荧光光谱及线性拟合 ( $\lambda_{em} = 586 \text{ nm}$ )

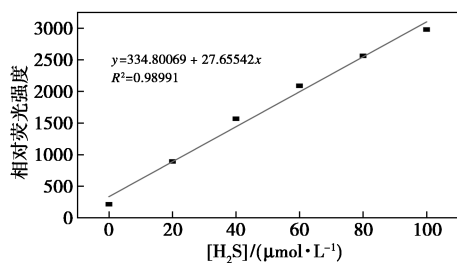


图 7 不同  $H_2S$  浓度时探针 LO-NBD 的线性拟合

### 2.5 荧光探针识别 $H_2S$ 的抗干扰性

探针 LO-NBD 对  $H_2S$  的识别反应的抗干扰性是评估其性能的重要指标, 因此进行了抗干扰实验 (表 1)。向含探针 LO-NBD ( $20 \mu\text{mol/L}$ ) 的 DMSO/PBS (体积比 1:2) 溶液中添加  $H_2S$  ( $20 \mu\text{mol/L}$ ) 溶液, 然后再分别加入其他阴离子 ( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $AcO^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $SCN^-$ 、 $CN^-$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $HSO_3^-$  和  $N_3^-$ ,  $200 \mu\text{mol/L}$ ) 或生物硫醇 (GSH、Cys 和 Hey,  $200 \mu\text{mol/L}$ ), 于室温下充分搅拌。从表 1 可知, 探针 LO-NBD-本身对其他阴离子或生物硫醇表现出微弱的荧光响应, 裸眼观察为无荧光发生。而当加入  $H_2S$  后, LO-NBD- $H_2S$ -其他阴离子体系荧光强度均明显增强, 且与不含其他阴离子的探针 LO-NBD- $H_2S$  体系的荧光强度相差不大。实验结果表

明, 探针 LO-NBD 能在其他阴离子或生物硫醇共存存在下对  $H_2S$  具有优异的抗干扰能力, 是一种潜在具有复杂体系环境下应用价值的  $H_2S$  荧光探针。

表 1 共存离子对探针 LO-NBD 的影响

	探针 LO-NBD+不同离子的相对荧光强度	探针 LO-NBD+不同离子+ $H_2S$ 的相对荧光强度
$F^-$	214	3847
$Cl^-$	204	3836
$Br^-$	135	3856
$I^-$	203	3859
$SCN^-$	192	3768
$CN^-$	477	3727
$H_2PO_4^-$	178	3795
$SO_3^{2-}$	354	3801
$HSO_3^-$	213	3828
$OAc^-$	184	3788
GSH	214	3809
Cys	213	3811
Hey	136	3822
$N_3^-$	379	3978
$H_2S$	3866	3927

### 2.6 探针 LO-NBD 对 $H_2S$ 识别机理的探究

为了探究荧光探针 LO-NBD 对  $H_2S$  的识别作用机制, 对探针 LO-NBD 在加入  $H_2S$  之前和之后分别进行了质谱对比分析 (图 8)。在未加入  $H_2S$  之前, 探针 LO-NBD 的质谱图中只有 1 个明显的质谱峰 ( $471.59, [LO-NBD+H]^+$ ), 当加入  $H_2S$  后, 探针

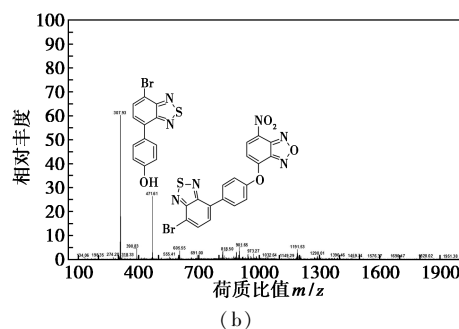
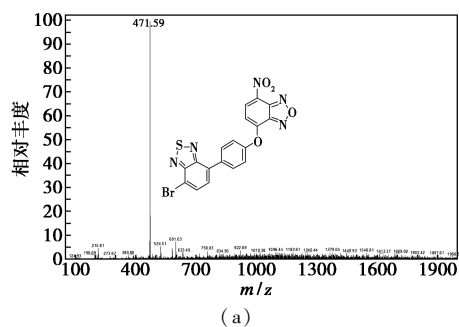


图 8 探针 LO-NBD 和 LO-NBD- $H_2S$  的质谱谱图

LO-NBD 的质谱信号减弱,表明探针 LO-NBD 正在分解,同时有 1 个新的分子离子峰出现 (307.93, [LOH+H]<sup>+</sup>)。这些结果说明,在 H<sub>2</sub>S 存在下,探针 LO-NBD 中的 NBD 基团可以与 H<sub>2</sub>S 发生芳香亲核取代从而使 C-O 键发生断裂,释放出 NBD-SH 和具有强荧光的 LOH,使得探针 LO-NBD-H<sub>2</sub>S 体系的荧光增强(图 9)。

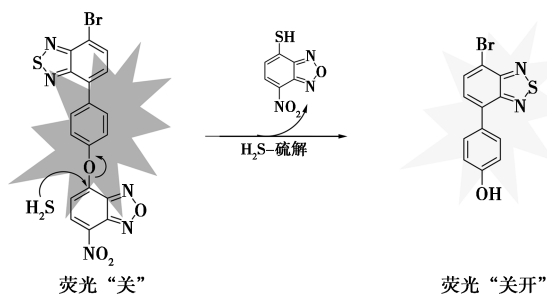


图 9 探针 LO-NBD 对 H<sub>2</sub>S 的识别机理

## 2.7 探针 LO-NBD 的应用性探究

在相同体系下对 3 种不同来源的工业废水样品中 H<sub>2</sub>S 含量 (60、80、100 μmol/L) 进行荧光强度测定,带入工作曲线回归方程,评价其加标回收率。所有废水样品参照已报道文献中的处理方法进行预处理<sup>[17-18]</sup>。实验结果如表 2 所示,探针 LO-NBD 对 H<sub>2</sub>S 的检测具有很高的准确性,加标回收率在 97.70%~101.75%,RSD 均小于 4%,说明对工业废水中 H<sub>2</sub>S 的化学检测体系具有良好的加标回收率和较高的精密度,可实现工业废水中痕量的 H<sub>2</sub>S 检测,在食品和环境检测领域具有潜在的应用价值。

表 2 探针 LO-NBD 对不同工业废水样品中 H<sub>2</sub>S 的测定

水样	H <sub>2</sub> S 加入量/ (μmol·L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> S 检出量/ (μmol·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	相对标准 偏差/%
工业废水 1	60	58.62	97.70	2.11
	80	81.25	101.56	
	100	101.12	101.12	
工业废水 2	60	61.05	101.75	0.92
	80	79.91	99.89	
	100	100.86	100.86	
工业废水 3	60	58.75	97.92	1.39
	80	80.54	100.67	
	100	99.08	99.08	

## 3 结论

以 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑为原料,与 4-羟基苯硼酸和 7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噻二唑发生取代反应,设计合成了一种含 7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噻二唑(NBD)为识别基团的反应型 H<sub>2</sub>S 荧光

探针(LO-NBD)。该探针以 4-(7-溴-2,1,3-苯并噻二唑)-苯酚为荧光发生团,7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噻二唑(NBD)为 H<sub>2</sub>S 特异性识别基团,可对 H<sub>2</sub>S 具有高度专一性识别,具有选择性和灵敏度高、检测限低、实时检测等优点。最低检出限为 0.17 μmol/L;对现有工业废水进行加标回收试验,加标回收率在 97.70%~101.75%。本研究将为实际样品中 H<sub>2</sub>S 的检测提供基础资料。

## 参考文献

- [1] Wang R. Hydrogen sulfide: The third gasotransmitter in biology and medicine[J]. *Antioxidants & Redox Signaling*, 2010, 12(9): 1061-1064.
- [2] Li L, Rose P, Moore P K. Hydrogen sulfide and cell signaling [J]. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 2011, 51(1): 169-187.
- [3] Szabo C. Hydrogen sulphide and its therapeutic potential [J]. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2007, 6(1): 917-935.
- [4] Lavu M, Bhushan S, Lefer D J. Hydrogen sulfide-mediated cardioprotection: Mechanisms and therapeutic potential [J]. *Clinical Science*, 2011, 120(6): 219-229.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [6] 杨子毅. 连续流动分析法和亚甲基蓝分光光度法测定水体中硫化物的比较研究 [J]. *仪器仪表与分析监测*, 2017, 2(1): 44-46.
- [7] Zhou X, Lee S, Xu Z C, et al. Recent progress on the development of chemosensors for gases [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(15): 7944-8000.
- [8] 丁娜, 田庆勤, 赵志刚, 等. 基于 FRET 机制的硫化氢荧光探针的合成及其性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(3): 240-243.
- [9] Mao G J, Wei T T, Wang X X, et al. High-sensitivity naphthalene-based two-photon fluorescent probe suitable for direct bioimaging of H<sub>2</sub>S in living cells [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(16): 7875-7881.
- [10] Montoya L A, Pluth M D. Selective turn-on fluorescent probes for imaging hydrogen sulfide in living cells [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(1): 4767-4769.
- [11] Chen H, Gong X, Liu X, et al. A nitroso-based fluorogenic probe for rapid detection of hydrogen sulfide in living cells [J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2019, 281(1): 542-548.
- [12] Xuan W, Pan R, Cao Y, et al. A fluorescent probe capable of detecting H<sub>2</sub>S at submicromolar concentrations in cells [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(1): 10669-10671.
- [13] Hu Y, Kang J, Zhou P, et al. A selective colorimetric and red-emitting fluorometric probe for sequential detection of Cu<sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>S [J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2018, 255(1): 3155-3162.
- [14] Qian J, Gong D, Teng Z, et al. 2-Vinylfuran substituted BODIPY H<sub>2</sub>S fluorescent turn on probe based on hydrolysis of furfural and nucleophilic addition of double bond [J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2019, 297(1): 126712-126716.
- [15] Chen Y, Zhu C, Yang Z, et al. A Ratiometric fluorescent probe for rapid detection of hydrogen sulfide in mitochondria [J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2013, 125(6): 1733-1735.
- [16] 柯星, 余振锋, 董洛羽, 等. 一种“关-开”H<sub>2</sub>S 荧光探针的合成及其性能研究 [J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(5): 806-812.
- [17] Qu S Z, Zheng C H, Liao G M, et al. A fluorescent chemosensor for Sn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> based on a carbazole-containing diarylethene [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(16): 9833-9839.
- [18] Wu X, Chen J, Zhao J X. A reversible fluorescent logic gate for sensing mercury and iodide ions based on a molecular beacon [J]. *Analyst*, 2013, 138(18): 5281-5287. ■