

基于苯并噻唑的汞离子荧光探针的合成与应用研究

李彩芳¹, 陈宇¹, 王应蝶², 石治川^{2*}

(1. 平顶山工业职业技术学院, 河南 平顶山 467001; 2. 西南民族大学化学与环境学院, 四川 成都 610225)

摘要:以末端缩硫醛作为识别位点、苯并噻唑衍生物作为荧光团,设计并合成了一种具有特定反应的新型 Hg²⁺ 荧光探针 (BDP)。它与 Hg²⁺ 结合时会促进硫解反应,生成具有强荧光的 3-苯并噻唑-6-二乙氨基-2-羟基苯甲醛,从而达到荧光增强的效果。通过紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱研究了探针 BDP 对 Hg²⁺ 的识别效果,表明探针 BDP 可高选择性、高灵敏度地检测 Hg²⁺,具有检出限低 (14.9 nmol/L)、响应迅速等优良性能,已被成功应用于实际水样中 Hg²⁺ 的检测。

关键词: 荧光探针; 汞离子; 硫解; 苯并噻唑; 反应型

中图分类号: O656.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)12-0237-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.043

Synthesis and application of novel benzothiazole-based fluorescent probe with high selectivity for Hg²⁺ detection

LI Cai-fang¹, CHEN Yu¹, WANG Ying-die², SHI Zhi-chuan^{2*}

(1. Pingdingshan Polytechnic College, Pingdingshan 467001, China;

2. College of Chemistry & Environment, Southwest Minzu University, Chengdu 610225, China)

Abstract: A novel reactive fluorescent probe (BDP) is designed and synthesized through using terminal thiol as recognition site and benzothiazole derivatives as fluorescent groups. As combined with Hg²⁺, BDP probe can undergo a thiolysis reaction to produce 3-benzothiazol-6-diethylamino-2-hydroxybenzaldehyde with strong fluorescence. The detection effect of BDP probe for Hg²⁺ is studied by means of UV-Vis absorption spectra and fluorescence emission spectra. The finding demonstrates that BDP probe shows rapid response, high selectivity and sensitivity to detect Hg²⁺ in solution under mild conditions. The detection limit is as high as 14.9 nmol · L⁻¹. Additionally, the BDP probe has been successfully applied to the detection of Hg²⁺ in actual water samples.

Key words: fluorescent probe; mercury ion; thiolysis; benzothiazole; reactive

水是人类生产生活中最基本和必不可少的成分。现实社会中环境污染尤其是水污染问题日益突出,而重金属是最严重的水污染源之一^[1-2]。汞及其水溶性 2 价离子 (Hg²⁺) 广泛分布在大气、水、土壤和人为材料中,是最危险、致命、毒性突出的重金属之一^[3], 由于其在生物体中的高反应性和相对溶解性等特点,无机盐可被微生物和细菌吸收并转化,通过食物链积累后以不同形式逐渐在动物体内蓄积^[4]。即便环境中汞的浓度极低,长期暴露仍可能对中枢神经和内分泌系统造成永久性的损害^[5-6]。另外,这类物质可经伤口或皮肤渗入血液中,人体中的汞含量一旦超出正常值范围就会发生代谢紊乱和机体病变等症状^[7-8]。因此,开发一种具有高灵敏度、高选择性、能够有效检测环境水样和生命体系中 Hg²⁺ 的方法,具有重要的意义^[9-11]。

目前可用于检测 Hg²⁺ 包括传统的原子吸收光谱、分光光度法、电感耦合等离子体质谱、高效液相

色谱法和毛细管电泳等技术^[12-15], 这些方法已被广泛应用于环境样品中汞离子含量的分析检测。不过,这些传统检测方法往往存在单一样品检测花费昂贵而且耗时、抗干扰性差、检测仪器成本高、样品前预处理步骤复杂、响应时间长等缺点,限制其应用^[16]。近年来兴起的荧光探针检测技术,以其卓越的特异性、高灵敏度的监测能力、快速的响应速度和简单方便的操作等优点^[17-18], 已成为化学传感、环境科学、生物成像和医学诊断等领域中不可或缺的分析工具,在原位和在线检测方面引起了越来越多科研人员的关注^[19-22]。

本文中合成出的荧光探针 BDP 由于结构中瞬时烯醇-酮异构化过程,该探针具有 ESIPT 效应 (excited-state intramolecular proton transfer), 通过分子内氢键限制分子内旋转,从而获得“锁定”结构。探针 BDP 结构中二硫缩醛当与 Hg²⁺ 结合时会促进脱硫反应,其结构中的二硫缩醛被破坏,生成具有强

收稿日期: 2023-07-21; 修回日期: 2023-10-16

基金项目: 河南省教育厅项目 (2021SJGLX772); 河南省化工学会项目 (202241HG0033)

作者简介: 李彩芳 (1984-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为化工污水处理, 31614054@qq.com; 石治川 (1985-), 男, 硕士, 高级实验师, 研究方向为有机小分子合成, 通讯联系人, szc169@163.com。

荧光的 3-苯并噻唑-6-二乙氨基-2-羟基苯甲醛(中间体 2),从而达到荧光增强的效果。

1 仪器与试剂

1.1 主要的实验仪器

Dual-FL 型快速荧光光谱仪(日本 HORIBA 公司);UV-6100 型双光束紫外-可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);IR-200 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片,美国赛默飞公司);400 MHz 核磁共振波谱仪(Me_4Si 作内标,美国安捷伦公司);WP-UPT-10 型超纯水机(四川沃特水处理设备有限公司);FHSJ-4F 型 pH 计(美国梅特勒-托利多公司);WRS-1B 型数字熔点仪(上海精密仪器仪表有限公司)。

1.2 主要的实验试剂

4-二乙氨基-2-羟基苯甲醛、邻氨基硫酚、硝酸、1,2-乙二硫醇、三氟化硼乙醚、盐酸、三氯甲烷、氢氧化钠、对甲苯磺酸、乙醇、乙酸乙酯、石油醚、二氯甲烷,所有药品和试剂均为市售分析纯。

2 实验方法

本文中以便宜、易得的 4-二乙氨基-2-羟基苯甲醛为起始原料,通过 3 步反应,高收率地合成出了一种新型的反应型 Hg^{2+} 荧光探针 BDP,具体合成路线如图 1 所示。

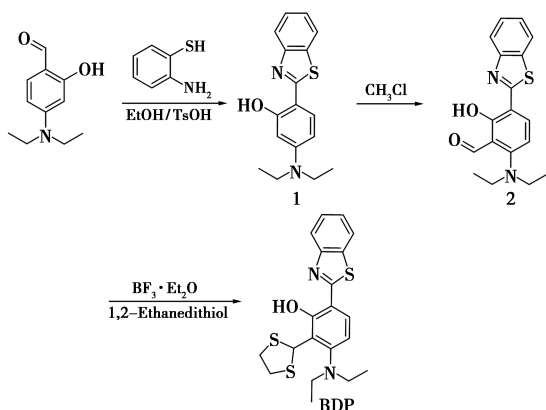


图 1 探针 BDP 的合成路线

2.1 中间体 3-苯并噻唑-6-二乙氨基-2-羟基苯甲醛(2)的合成

将邻氨基硫酚(6.88 g,40 mmol)溶解于对甲苯磺酸(2.4 mL,22 mmol)并缓慢滴加到 4-二乙氨基-2-羟基苯甲醛(3.86 g,20 mmol)的乙醇溶液中(20 mL),加热搅拌回流 8 h 后,TLC 监测并冷却至室温有黄色固体析出,减压过滤得到中间体 1。中

间物 1 未经纯化直接进行下一步,溶于氢氧化钠和乙醇的混合溶液(体积比 5:3)后缓慢加入过量的三氯甲烷搅拌,用薄层色谱法(TLC)监测反应完毕后用稀盐酸调节 pH 至弱酸性,柱层析纯化,得到黄色固体 3-苯并噻唑-6-二乙氨基-2-羟基苯甲醛(4.93 g);产率为 75.6%。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ : 13.16(s,1H),10.05(s,1H),8.16(s,1H),7.92(d, $J=8.1$ Hz,1H),7.87(d, $J=7.9$ Hz,1H),7.47(t, $J=7.7$ Hz,1H),7.37(t, $J=7.6$ Hz,1H),6.65(s,1H),3.32(q, $J=7.0$ Hz,4H),1.17(t, $J=7.1$ Hz,6H)。 ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3), δ : 189.00,168.74,163.01,157.73,151.46,132.29,131.98,126.67,125.37,121.65,111.03,107.26,48.01,12.30。

2.2 探针 BDP 的合成

3-苯并噻唑-6-二乙氨基-2-羟基苯甲醛(2)(330 mg,1 mmol)室温下溶于二氯甲烷溶液(4 mL)中并搅拌 15 min,然后用恒压滴液漏斗缓慢加入 1,2-乙二硫醇(184 μL ,2.2 mmol)的二氯甲烷溶液(4 mL),再加入催化量的 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$,于室温(25 $^\circ\text{C}$)下氮气保护快速搅拌 24 h。反应完全后,加入氢氧化钠(10%)溶液将其碱化,用二氯甲烷(50 mL)萃取和浓缩,残余物通过柱层析纯化(石油醚:乙酸乙酯=5:1,v/v),得到产物为淡黄色固体,即探针 BDP(344.9 mg);产率为 85.8%;M. p.226~228 $^\circ\text{C}$ 。IR(neat):3465.91,2978.51,2934.62,2873.61,2835.20,2376.64,2340.19,1621.98,1568.29,1523.57,1441.03,1384.70,1315.35,1235.78,1180.75,1093.71,1062.33,1042.46,988.35,899.07,857.57,813.66,727.19,701.37,670.69,622.59,584.23,522.38,469.53 cm^{-1} 。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ : 8.31(d, $J=8.3$ Hz,1H),7.85(d, $J=8.1$ Hz,1H),7.62(t, $J=7.8$ Hz,1H),7.49(dd, $J=11.8,8.4$ Hz,2H),6.77(d, $J=8.6$ Hz,1H),6.55(s,1H),3.99(dd, $J=11.0,6.4$ Hz,2H),3.47(dd, $J=10.9,6.3$ Hz,2H),3.14(q, $J=6.9$ Hz,4H),1.06(t, $J=7.0$ Hz,6H)。 ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3), δ : 168.67,158.24,156.47,143.52,128.80,128.52,127.05,126.77,126.08,121.88,120.04,114.99,109.87。HRMS: m/z (%) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_3$: 425.0792 [$\text{M}+\text{Na}^+$], Found:425.6722。

2.3 样品制备和光学测试

2.3.1 探针 BDP 储备液和不同金属阳离子储备液的配制方法

称取荧光探针 BDP(25 mg,62 mmol),加入无

水乙醇定容至 50 mL 容量瓶刻度线,摇匀,即得到浓度为 1×10^{-3} mol/L 的荧光探针 BDP 储备液。将不同的重金属离子 (Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+}) 的乙酸或硝酸盐按照计算好重量称重,并用超纯水溶解定容至 50 mL 容量瓶刻度线,配制成 1×10^{-3} mol/L 的金属阳离子储备溶液。

2.3.2 不同 pH 溶液的配制

称取 0.004 g 的 NaOH,配制成 1×10^{-3} mol/L 的 NaOH 溶液,量取适量的浓盐酸稀释为 1×10^{-3} mol/L 的稀盐酸溶液,在乙醇溶剂中通过滴加上述配制的 NaOH 溶液和稀盐酸来配制 pH 为 3~11 的溶液。

2.3.3 荧光光谱测定

最佳激发波长为 335 nm,发射波长为 507 nm,扫描范围为 300~750 nm。根据公式“ $DL = 3\sigma/k$ ”计算检测限。其中,“ σ ”代表 10 次空白溶液的标准偏差,“ k ”为荧光强度与 Hg^{2+} 浓度线性回归曲线的斜率。

3 结果与分析

3.1 探针 BDP 识别 Hg^{2+} 的紫外-可见光吸收光谱

测定了探针 BDP ($10 \mu\text{mol/L}$) 与 Hg^{2+} ($15 \mu\text{mol/L}$) 在 EtOH/ H_2O (1:1, v/v) 溶液中室温下反应 1 min 后的紫外吸收响应光谱性质。如图 2 所示,随着 Hg^{2+} 的加入,探针 BDP+ Hg^{2+} 溶液的最大紫外吸收峰从 359 nm 蓝移到 335 nm,并在 419 nm 处产生了新的吸收峰。意味着 Hg^{2+} 可以促进脱硫的分裂形成新的分子导致结构中的 $n-\pi^*$ 电子跃迁,改变了荧光探针分子的能级差,导致原有的最大紫外吸收峰位置发生了偏移。

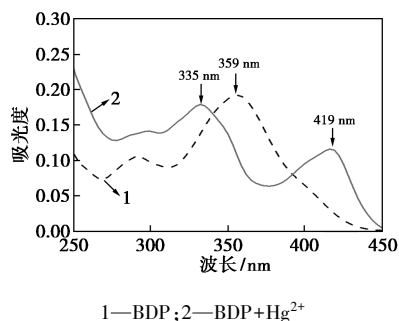


图 2 探针 BDP 和 BDP+ Hg^{2+} 的紫外光谱

3.2 探针 BDP 的选择性及抗干扰能力

测试了探针 BDP ($10 \mu\text{mol/L}$) 对不同单价、2 价、3 价金属离子 (Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} ,

$15 \mu\text{mol/L}$) 的选择性。如图 3 所示,当激发波长为 335 nm 时,探针 BDP 在 507 nm 处的荧光发射非常微弱,荧光强度只有 362 a. u.。只有加入 Hg^{2+} 才会在 507 nm 处引起显著的荧光发射,增强达到了 12 052 a. u.,增强至原有的 30 余倍。与此形成鲜明对比,相同浓度的其他金属离子的加入导致的荧光波动几乎可以忽略不计。紫外灯下,肉眼可见探针溶液从无色变为蓝色荧光。这表明,探针 BDP 对检测 Hg^{2+} 的选择性远优于其他金属离子。此外,在抗干扰试验中,当在含有前述另一种干扰金属离子的探针溶液中加入相同浓度的 Hg^{2+} ($15 \mu\text{mol/L}$) 时,所有这些样品在 507 nm 处的荧光都有显著增强(图 4)。这说明探针 BDP 对 Hg^{2+} 的检测具有高选择性和良好的抗干扰能力,可作为一种有用的 Hg^{2+} 荧光化学传感器应用于复杂的检测环境中。

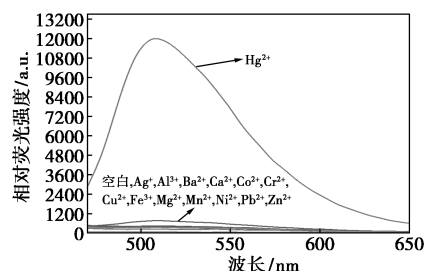


图 3 探针 BDP 与不同金属离子的荧光发射光谱

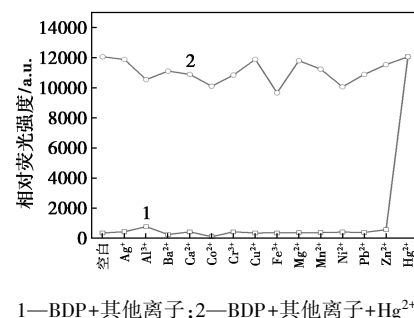


图 4 各种金属离子存在时 BDP+ Hg^{2+} 溶液的荧光发射强度

3.3 探针 BDP 的荧光滴定及检测限

为探究荧光探针 BDP 对 Hg^{2+} 的反应能力,按照 0~15.0 $\mu\text{mol/L}$ 的不同浓度梯度配制 Hg^{2+} 溶液,将 Hg^{2+} 按低到高浓度的顺序分别与荧光探针 BDP 反应。如图 5 所示,在没有 Hg^{2+} 的情况下,探针 BDP 单独在 507 nm 处显示出微弱的荧光发射 362 a. u.。随着 Hg^{2+} 浓度的递增,探针 BDP+ Hg^{2+} 的荧光发射强度逐渐增强,最终在 Hg^{2+} 浓度为 11 $\mu\text{mol/L}$ 时,荧光强度达最大 12 058 a. u.,是原荧光强度的 33 倍。 Hg^{2+} 浓度 12~15 $\mu\text{mol/L}$ 时,荧光发射强度趋于稳

定。通过线性范围研究发现,当加入 0~1 当量 Hg^{2+} 时(图 6),探针 BDP+ Hg^{2+} 的荧光强度与 Hg^{2+} 浓度之间具有良好的线性关系 ($R^2 = 0.99782$)。根据 3 σ 方法:LOD(检出限) = $3\sigma/k$,得到 BDP 对 Hg^{2+} 的 LOD 达到 14.9 nmol/L,表明探针 BDP 在 Hg^{2+} 检测方面具有高灵敏度和定量分析能力。

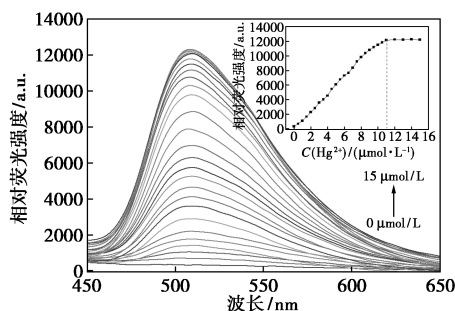


图 5 不同浓度 Hg^{2+} 加入后探针 BDP 荧光光谱

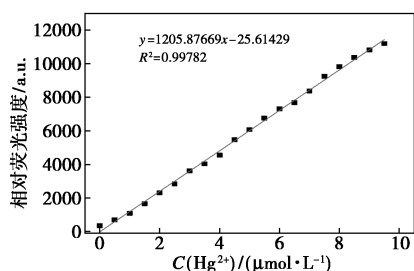


图 6 507 nm 处荧光强度与 Hg^{2+} 浓度的线性关系

3.4 pH 对探针 BDP 识别的影响

实际检测环境的 pH 会对荧光探针的荧光行为产生较大影响。因此,测试了探针 BDP 的荧光发射强度在 pH 3.0~11.0 的大范围内随 pH 变化的情况。如图 7 所示,在没有 Hg^{2+} 的情况下,探针 BDP (10 $\mu\text{mol/L}$) 在 pH 为 3~11 的范围内,在 507 nm 处几乎没有荧光发射,荧光强度为 362~397 a. u.。相反,随着 Hg^{2+} 溶液的加入,在 507 nm 处的荧光强度出现不同程度的增强。最大值出现在 pH 5~9 的范围内,其中在 pH = 7 时,荧光强度达最大值 12 052 a. u.,是探针 BDP 本身荧光的 40 倍。在酸性较强的条件下 (pH < 4),BDP+ Hg^{2+} 的荧光发射强度急剧下降,可能是由于苯并噻唑的 N 原子发生了质子化,从而破坏了 ESIPT 过程。另一方面,pH > 10 时,由于 Hg^{2+} 与 OH^- 形成沉淀,荧光发射也显著降低,但荧光增强的幅度仍然很大,最低也是探针 BDP 本身荧光强度的 5 倍。实验结果表明,探针 BDP 本身的化学性质稳定,具有极低的背景荧光,可以在较宽的 pH 范围内(4.0~10.0)有效地检测 Hg^{2+} 。

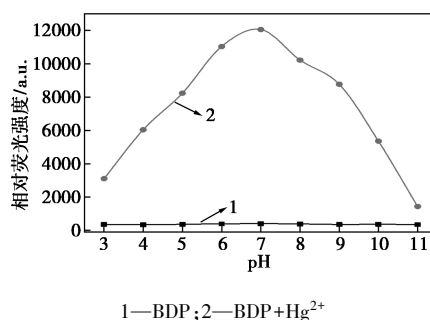


图 7 不同 pH 下无 Hg^{2+} 和有 Hg^{2+} 时的荧光强度变化

3.5 探针 BDP 与 Hg^{2+} 反应机理研究

为探究传感机制,对荧光探针 BDP 和 BDP+ Hg^{2+} 分离产物的 NMR 进行了分析。如图 8 所示,加入 Hg^{2+} 后,探针 BDP 会选择性地与 Hg^{2+} 发生反应,导致荧光团释放,从而产生强烈的“ESIPT”荧光。探针 BDP 在 3.47×10^{-6} 和 3.99×10^{-6} 处的 2 个“S— CH_2 ”峰消失,在 6.55×10^{-6} 处的“S—CH—S”峰消失,同时在 10.05×10^{-6} 处出现了新的羟基峰,在 10.58×10^{-6} 处出现了新的醛基峰。这一结果证明了探针与 Hg^{2+} 发生脱硫反应后,二硫缩醛键被破坏,生成具有强荧光的 3-苯并噻唑-6-二乙氨基-2-羟基苯甲醛(中间体 2)(图 9)。

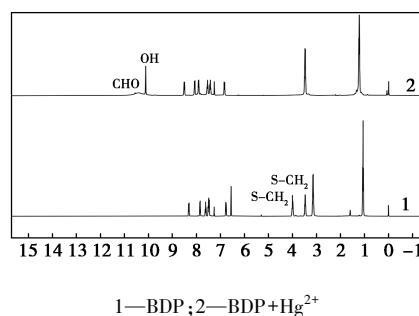


图 8 探针 BDP 和 BDP+ Hg^{2+} 分离产物的核磁氢谱对比

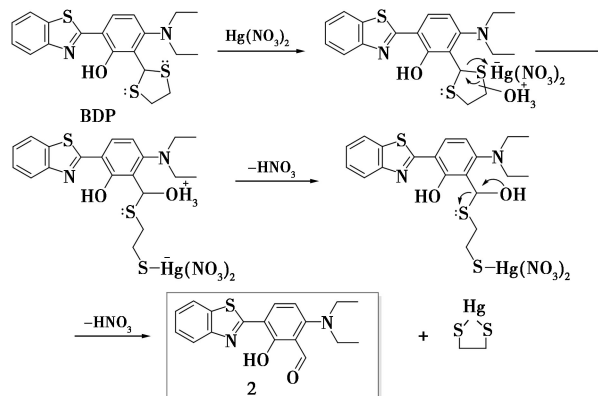


图 9 探针 BDP 检测 Hg^{2+} 的反应机理图

3.6 探针 BDP 对实际水样检测

探究探针 BDP 应用于天然水样(实验室的自来水、都江堰的河水和成都市区的地下水)中 Hg^{2+} 的定量检测的实际检测效果。各水样用 EtOH/水样(1:1, v/v)在容量为 5.00 mL 的容量瓶中进行稀释并分别都加不同浓度 3.0、6.0、9.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} , 记录 507 nm 处的荧光强度。如表 1 所示,自来水回收率在 96.7%~103.3%,河水回收率在 98.9%~105%,地下水回收率在 93.3%~102.2% 范围内;自来水、河水和地下水的相对标准偏差(RSD)分别为 $\leq 3.53\%$ 、 $\leq 2.98\%$ 和 $\leq 3.64\%$ 。因此,探针 BDP 可以定量检测真实水样中 Hg^{2+} 的浓度,在环境分析中具有实用价值。

表 1 探针 BDP 对实际水样中 Hg^{2+} 的检测回收实验

样品	pH ^①	Hg^{2+} 加标值/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Hg^{2+} 测定值 ^② / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	RSD ^③ / %
自来水	6.88	3.0	3.1	103.3	3.53
		6.0	5.8	96.7	
		9.0	9.2	102.2	
河水	7.31	3.0	3.1	103.3	2.98
		6.0	6.3	105.0	
		9.0	8.9	98.9	
地下水	7.39	3.0	2.8	93.3	3.64
		6.0	5.9	98.3	
		9.0	9.2	102.2	

注:①加入 Hg^{2+} 前用 pH 计测定;②结果基于 3 次测量的均值;③RSD 为相对标准偏差。

4 结论

以 4-二乙氨基-2-羟基苯甲醛为起始原料,高收率地合成出了一种新型的反应型荧光探针 BDP。该探针与 Hg^{2+} 结合时会发生脱硫反应,释放出具有强荧光的 3-苯并噻唑-6-二乙氨基-2-羟基苯甲醛,从而达到荧光增强的效果。实验结果表明,探针 BDP 可高选择性、高灵敏度地检测 Hg^{2+} , 具有检出限低(14.9 nmol/L)、响应迅速等优良性能,已成功应用于实际水样中 Hg^{2+} 的检测,表明探针 BDP 在 Hg^{2+} 检测领域具有广阔的应用前景,为食品以及环境系统中 Hg^{2+} 的检测提供了一种简便、快速的检测策略。

参考文献

[1] Herawati N, Suzuki S, Hayashi K, et al. Cadmium, copper, and zinc levels in rice and soil of Japan, Indonesia and China by soil type [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 64(1): 33-39.
[2] Sarkar S, Shunmugam R. Unusual red shift of the sensor while de-

tecting the presence of Cd^{2+} in aqueous environment [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(15): 7379-7383.
[3] Burgess J. Man and the elements of Group 3 and 13 [J]. Chemical Society Reviews, 1996, 25(2): 85-92.
[4] Henriques M C, Loureiro S, Fardilha M, et al. Exposure to mercury and human reproductive health: A systematic review [J]. Reproductive Toxicology, 2019, 85(1): 93-103.
[5] Sharma B M, Sanka O, Kalina J, et al. An overview of worldwide and regional time trends in total mercury levels in human blood and breast milk from 1966 to 2015 and their associations with health effects [J]. Environment International, 2019, 125(1): 300-319.
[6] Silbergeld E K, Silva I A, Nyland J F. Mercury and autoimmunity: Implications for occupational and environmental health [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, 207(2): 282-292.
[7] Sutariya P G, Soni H, Gandhi S A, et al. Luminescent behavior of pyrene-allyl calix[4] arene for the highly pH-selective recognition and determination of Zn^{2+} , Hg^{2+} and I^- via the CHEF-PET mechanism: Computational experiment and paper-based device [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(25): 9855-9864.
[8] 胡月红. 国内外汞污染分布状况研究综述 [J]. 环境保护科学, 2008, 34(1): 38-41.
[9] Fernández-Alonso S, Corrales T, Pablos J L, et al. A Switchable fluorescence solid sensor for Hg^{2+} detection in aqueous media based on a photocrosslinked membrane functionalized with (benzimidazolyl) methyl-piperazine derivative of 1,8-naphthalimide [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 270(1): 256-262.
[10] Li Q, Hu Y, Hou H N, et al. A new coumarin-carbonothioate-based turn-on fluorescent chemodosimeter for selective detection of Hg^{2+} [J]. Inorganica Chimica Acta, 2018, 471(1): 705-708.
[11] 张璐, 信熙卿, 魏白. 反应型香豆素探针的合成及其对废水中汞离子的检测 [J]. 现代化工, 2021, 41(1): 239-242.
[12] Gupta V K, Jain S, Khurana U. A PVC-based pentathia-15-crown-5 membrane potentiometric sensor for mercury(II) [J]. Electroanalysis, 1997, 9(6): 478-480.
[13] Butler Q T, Cairns W R L, Cook J M, et al. Atomic spectrometry update. Environmental analysis [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(2): 187-221.
[14] Bings N H, Bogaerts A, Broekaert J A C. Atomic spectroscopy: A review [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(12): 4653-4681.
[15] Xuan F, Luo X T, Hsing I M. Conformation-dependent exonuclease III activity mediated by metal ions reshuffling on thymine-rich DNA duplexes for an ultrasensitive electrochemical method for Hg^{2+} detection [J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(9): 4586-4593.
[16] Chen C G, Vijay N, Thirumalaivasan N, et al. Coumarin-based Hg^{2+} fluorescent probe: Fluorescence turn-on detection for Hg^{2+} bioimaging in living cells and zebrafish [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 219(1): 135-140.
[17] Chen X Q, Wang F, Hyun J Y, et al. Recent progress in the development of fluorescent, luminescent and colorimetric probes for detection of reactive oxygen and nitrogen species [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(10): 2976-3016.
[18] Chen H, Tang Y H, Lin W Y. Recent progress in the fluorescent probes for the specific imaging of small molecular weight thiols in living cells [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016, 76(1): 166-181.
[19] Qian X H, Xu Z C. Fluorescence imaging of metal ions implicated in diseases [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(14): 4487-4493.
[20] Ding Y B, Tang Y Y, Zhu W H, et al. Fluorescent and colorimetric ion probes based on conjugated oligopyrroles [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(5): 1101-1112.
[21] 石治川, 田庆勤, 赵志刚. 反应型汞离子荧光探针的合成及性能 [J]. 印染助剂, 2020, 37(10): 14-17.
[22] 史鸿燕, 石治川, 赵志刚. 甾体荧光探针的合成及对废水重金属离子的检测 [J]. 化学研究与应用, 2020, 32(7): 1182-1187. ■