

新型 H₂S 的荧光探针制备及其在水样中的应用

李登超^{1*}, 韩秋敏², 邱忠洋¹, 夏军¹, 毛瑞峰¹

(1. 淮阴师范学院生命科学学院, 江苏淮安 223300;

2. 江苏食品药品职业技术学院药学院, 江苏淮安 223303)

摘要:以 2-(3,5,5-三甲基环己-2-烯-1-基)丙二腈(TCM)和 4-羟苯基甲醛为原料合成 TCM-OH 作为荧光团,以 7-硝基-1,2,3-苯并二唑胺(NBD)作为识别单元,设计并合成了一种新型的近红外荧光探针(TCM-NBD),用于检测水样中的 H₂S。考察了不同 pH 对探针响应 H₂S 的影响,探针对 H₂S 浓度和时间响应、探针的选择性和灵敏度,并推测可能的响应机理。结果显示,探针 TCM-NBD 对 H₂S 可以实现快速响应(<10 min);在 0~25 μmol/L 范围内,吸光度和荧光强度与 H₂S 浓度之间均呈良好的线性关系,相关性分别为 0.994 7 和 0.992 6,检测限分别为 0.28、0.84 μmol/L。该探针抗干扰性强,灵敏度高,可以成功应用于环境水样中的 H₂S 测定。

关键词:2-(3,5,5-三甲基环己-2-烯-1-基)丙二腈;7-硝基-1,2,3-苯并二唑胺;荧光探针;硫化氢;水样

中图分类号:0656.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0238-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.044

Preparation of novel fluorescent probe for H₂S detection in water samples

LI Deng-chao^{1*}, HAN Qiu-min², QIU Zhong-yang¹, XIA Jun¹, MAO Rui-feng¹

(1. School of Life Science, Huaiyin Normal University, Huai'an 223300, China;

2. School of Pharmacy, Jiangsu Food and Pharmaceutical Science College, Huai'an 223303, China)

Abstract:TCM-NBD, a novel near-infrared fluorescence probe for detection of H₂S in water samples, is designed and synthesized through using 4-hydroxy-phenyl-2-(3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-yl) propionic nitrile, that is made from 2-(3,5,5-trimethylcyclohex-2-ene-1-yl) propionic nitrile (TCM) and 4-hydroxybenzaldehyde, as fluorescent group and using 7-nitro-1,2,3-benzodiazolamine (NBD) as recognition unit. Effects of different pH values on the response of TCM-NBD probe towards H₂S are investigated, and the response of TCM-NBD probe to H₂S concentration and time, the selectivity and sensitivity of TCM-NBD probe are also explored. The possible response mechanism is speculated. Results show that this TCM-NBD probe can achieve rapid response to H₂S (<10 minutes); Within 0-25 μmol·L⁻¹ H₂S concentration range, there are good linear relationships between absorbance or fluorescence intensity and H₂S concentration, with correlations of 0.994 7 and 0.992 6, and detection limits of 0.28 μmol·L⁻¹ and 0.84 μmol·L⁻¹, respectively. TCM-NBD probe shows strong anti-interference and high sensitivity, and can be successfully applied to the detection of H₂S in environmental water samples.

Key words: 2-(3,5,5-trimethylcyclohex-2-ene-1-yl) propionic nitrile; 7-nitro-1,2,3-benzodiazolamide; fluorescence probe; hydrogen sulfide; water sample

硫化氢(H₂S)是一种无色有毒的气体,有臭鸡蛋的气味,已被确定为继一氧化氮(NO)、一氧化碳(CO)之后的第三种内源性气体信号分子^[1]。研究表明,适当浓度的 H₂S 具有重要的生理作用,如调节胃肠系统、调节神经传递、放松平滑肌等^[2];而异常浓度的 H₂S 会刺激眼睛、呼吸系统和中枢神经系统,并与多种疾病如癌症、阿尔茨海默病、帕金森病和唐氏综合征有关^[3]。因此,建立可靠有效的方法来分析环境和生物样品中的 H₂S 对人类的健康至关重要。

目前,常用的 H₂S 检测方法包括比色法、滴定法、电化学法、色谱分析法和荧光法等^[4-6]。其中,

小分子荧光探针因具有高灵敏性、高选择性、实时成像、无创检测和高时空分辨率等优势而被认为是一种有潜力的应用技术^[7],根据 H₂S 的反应性和还原性,许多特定的反应机制被用于荧光探针的设计开发,例如叠氮化物或硝基被还原为氨基, H₂S 的亲核加成,离去基团(二硝基苯基醚、二硝基苯磺酸酯和亲电氰酸酯)的硫解,硫化铜沉淀反应等^[8-10]。在这些方法中,Pluth 报道了一种很有应用前景的策略,使用 7-硝基-1,2,3-苯并二唑胺(NBD)作为识别单元来掩盖荧光团^[11]。基于 NBD 的探针由于荧光共振能量转移(FRET)等猝灭效应而没有显示出荧光,在与 H₂S 反应后,荧光团的荧光被释放,NBD

收稿日期:2023-11-17;修回日期:2024-05-28

作者简介:李登超(1976-),男,博士,副教授,研究方向为生物化工,通讯联系人,20041011@jsfpc.edu.cn。

部分被转移到 Pluth 红中以产生独特的颜色^[12]。文献研究表明,以 NBD 为识别基团合成荧光探针用于 H₂S 或巯基化合物如半胱氨酸、高半胱氨酸、谷胱甘肽等分析检测显示了优越性能^[13-15]。此外,在众多近红外荧光团中,近年来兴起的一种基于二氰基异氟尔酮(TCM)结构的荧光团因具有高光稳定性、大的斯托克斯位移和制备容易、产率高等优点,而逐渐引起众多研究人员的兴趣^[16-18]。综上所述,本文中基于 TCM 合成了一种近红外荧光染料 TCM-OH,结合可以识别 H₂S 的 NBD,设计并合成了一种用于检测 H₂S 的近红外荧光探针 TCM-NBD。实验结果表明,该探针对 H₂S 可以实现快速响应(10 min 内)、灵敏度高、检测限低。TCM-NBD 探针显示出优于其他潜在竞争对手的出色选择性。经优化实验条件后,在几个环境水样中验证了所制备的 H₂S 探针的可行性和实用性。

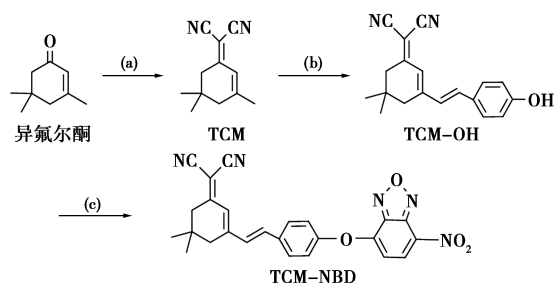
1 仪器及试剂

Avance 400 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR,瑞士 Bruker 公司);LS55 荧光分光光度计(美国 Perkin-Elmer 公司);LCQ Advantage 光谱仪(德国斯派克公司);LC-16 高效液相色谱仪(日本岛津公司);EU2800 紫外-可见分光光度计(上海昂拉仪器有限公司);超纯水机(南京易普易达有限公司);PHS-3D 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂);旋转蒸发仪(河南巩义有限公司);WFH-203B 型三用紫外分析仪(上海精科实业有限公司);JHX-5PLUS 数字显微熔点测定仪(上海佳航仪器仪表有限公司)。

异氟尔酮购于上海阿拉丁试剂公司;对羟基苯甲醛、丙二腈、乙酸钠、哌啶、二氯甲烷、无水硫酸钠、乙酸乙酯、石油醚、三乙胺、甲醇、乙醇、氯化钠、硝酸钾、次氯酸钠、磷酸氢二钠、亚硫酸钠、硫酸钠、氯化钙、氯化镁、氯化亚铁、硫酸铜、硫酸锰等均购于国药集团化学试剂有限公司;硫化钠、丙氨酸(Ala)、天冬氨酸(Asp)、甘氨酸(Gly)、谷氨酸(Glu)、赖氨酸(Lys)、甲硫氨酸(Met)、苯丙氨酸(Phe)、脯氨酸(Pro)、色氨酸(Try)、酪氨酸(Tyr)均购于上海麦克林试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。ZORBAX SB-C18 柱(5 μm,4.6 mm×250 mm)购自上海安捷伦有限公司;硅胶(200~300 目)和硅胶 F254 板均购自山东青岛海阳化工有限公司。

2 实验方法

探针 TCM-NBD 的合成路线如图 1 所示。



反应条件:(a)丙二腈,乙醇,哌啶,回流;(b)对羟基苯甲醛,乙腈,哌啶,回流;(c)NBD,三乙胺,二氯甲烷。

图 1 TCM-NBD 荧光探针的合成路线

2.1 化合物 TCM 的合成

参考文献[10]方法,将异佛尔酮(13.8 g, 0.1 mol)、丙二腈(6.6 g, 0.1 mmol)、三水合乙酸钠(4.0 g, 0.05 mol)和乙醇(90 mL)放入烧瓶中。将混合物加热,同时在 50℃ 下搅拌过夜。冷却至室温后,通过过滤除去三水合乙酸钠,并除去一半乙醇。将混合物冰浴 30 min,使其沉淀。通过重结晶纯化固体,得到产物 2-(3,5,5-三甲基环己-2-烯-1-基)丙二腈(TCM)(16.6 g, 产率 90%)。熔点 74~76℃。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 6.62(d, J = 2.1 Hz, 1H), 2.51(s, 2H), 2.17(s, 2H), 2.03(s, 3H), 1.01(s, 6H)。¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃), δ: 170.32, 159.72, 120.59, 113.16, 112.38, 78.27, 45.69, 42.64, 32.34, 27.79, 25.25。

2.2 化合物 TCM-OH 的合成

将化合物 TCM(1.0 g, 5.4 mmol)、4-羟基苯甲醛(0.656 g, 5.4 mmol)和哌啶(0.26 mL, 2.6 mmol)的混合物在 40 mL CH₃CN 中回流 5 h。随后,在减压下除去溶剂。将所得残留物溶解在 40 mL 二氯甲烷中并用水(3×40 mL)洗涤,有机相用无水 H₂SO₄ 干燥,蒸发并除去溶剂,残留物用石油醚/乙酸乙酯(体积比 10:1)通过硅胶柱纯化,得到橙色固体化合物 TCM-OH(1.28 g, 产率 82%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆), δ: 9.99(s, 1H), 7.56(d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.21(d, J = 3.8 Hz, 2H), 6.83~6.76(m, 3H), 2.60(s, 2H)。¹³C NMR(101 MHz, DMSO-d₆), δ: 177.67, 176.32, 162.88, 148.81, 132.78, 126.19, 116.98, 113.35, 112.54, 112.18, 111.69, 99.42, 96.96, 53.79, 25.79。

2.3 TCM-NBD 探针的合成

将化合物 TCM-OH(0.29 g, 1 mmol)和三乙胺(0.16 mL, 1.2 mmol)的混合物溶于 20 mL 无水二氯甲烷中,在 0℃ 的冰浴中搅拌 30 min。然后逐滴

加入 4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并氧杂噻二唑 (0.24 g, 1.2 mmol) 在 2 mL 二氯甲烷中的溶液。将所得混合物搅拌 1 h, 然后在室温下反应 4 h。在减压下除去溶剂以得到残留物, 通过用二氯甲烷/甲醇 (体积比 10:1) 的硅胶柱纯化以获得橙色固体的荧光探针 TCM-NBD (0.25 g, 产率 55%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 8.67 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.96~7.88 (m, 2H), 7.58~7.43 (m, 3H), 7.38 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 6.94 (s, 1H)。¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 170.75、155.98、154.22、153.13、145.90、144.89、136.48、135.87、135.15、131.08、130.79。

2.4 紫外-可见光谱和荧光光谱测量

在 DMSO 中制备探针 TCM-NBD 的储备溶液 (1.0 mmol/L)。下列分析物溶液 (10 mmol/L) 包括氨基酸 (Ala、Asp、Gly、Glu、Lys、Met、Phe、Pro、Tyr、Try)、阴离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 和金属离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+}) 均用超纯水制备。测试系统为 10 $\mu\text{mol/L}$ TCM-NBD + 100 $\mu\text{mol/L}$ 各种分析物, 所有光学实验均在 DMSO-PBS 缓冲溶液 (体积比 1:1, 10 mmol/L) 中进行。将 TCM-NBD 的测试溶液充分振荡并在 25°C 下孵育 10 min, 记录光谱。所有荧光光谱都是在 530 nm 的激发波长和 550~800 nm 的发射波长下记录的, 其中激发单元狭缝宽度为 8 nm, 发射单元狭缝宽度为 10 nm。

3 结果与讨论

3.1 TCM-NBD 探针对 H₂S 的光谱分析

为了研究 TCM-NBD 与 H₂S 之间的反应, 在 PBS:DMSO 体积比 1:1 缓冲溶液 (10 mmol/L, pH 7.4) 中测定了吸收光谱和荧光光谱。如图 2(a) 所示, 探针 TCM-NBD (10 $\mu\text{mol/L}$) 溶液在 420 nm 处表现出最大吸收。随着 H₂S 的加入, 550 nm 处的新吸收带以 420 nm 处的吸收带的减少为代价而增加 470 nm 处的等吸收点可归因于新物质的产生。同时, 吸收行为中 130 nm 的大色差将所得溶液的颜色从浅橙色变为 Pluth 红 [图 2(a) 插图中 2]。这一现象使在肉眼模型中检测 H₂S 变得可行。在 530 nm 的激发下, 发现了发射最大值为 663 nm 的单个荧光带。探针溶液的荧光强度相当弱, 而将 H₂S 添加到探针溶液之后荧光强度增加了约 3.0 倍 [图 2(b)]。

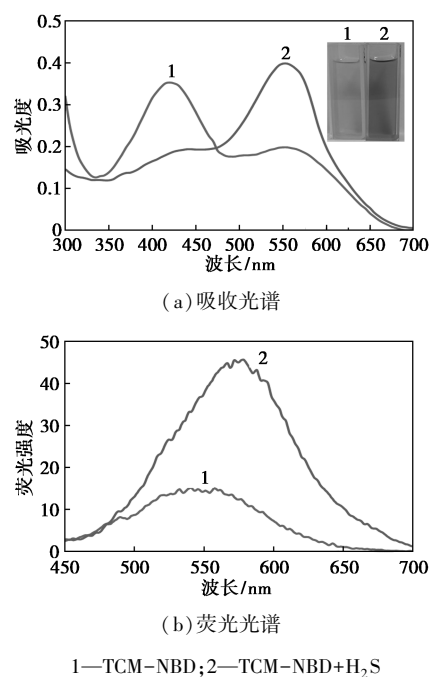
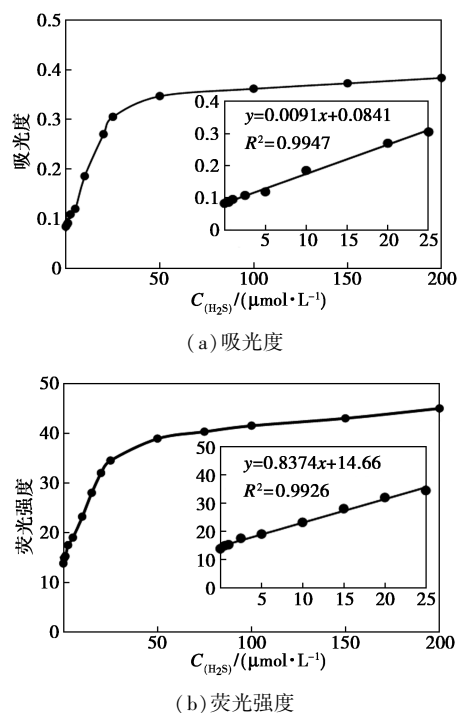
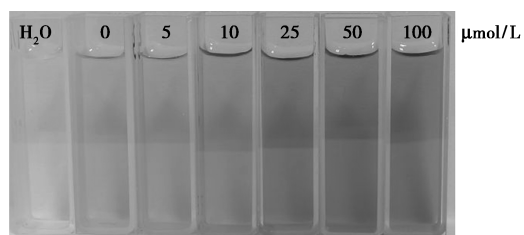


图 2 探针 TCM-NBD 对 H₂S 的吸收光谱和荧光光谱

为了确定探针 TCM-NBD 对 H₂S 的线性响应范围, 以 H₂S 的浓度为横坐标, 分别以 550 nm 处的吸光度值和 663 nm 处的荧光强度为纵坐标, 获得了相应的曲线图 3(a)、(b)。在 550 nm 处的吸收与 H₂S 浓度的线性方程为 $y = 0.0091x + 0.0841$, 检测限 (LOD) 为 0.84 $\mu\text{mol/L}$, $R^2 = 0.9947$ 。此外, 663 nm 处的荧光强度与 H₂S 浓度的线性方程为 $y = 0.8374x + 14.66$, 检测限 (LOD) 为 0.28 $\mu\text{mol/L}$, $R^2 = 0.9926$ 。





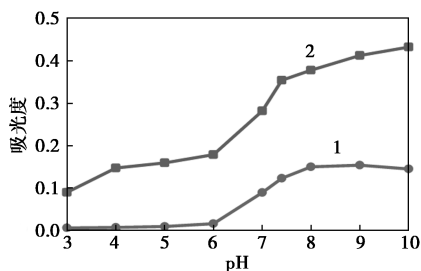
(c) 颜色变化

图3 探针 TCM-NBD 对不同浓度 H₂S 的吸光度和荧光强度的影响及颜色变化

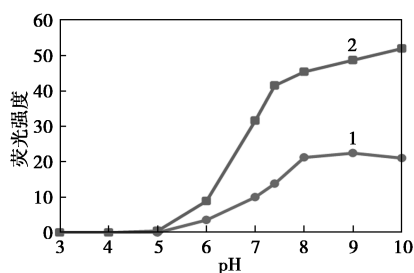
这些结果表明,在 0~25 μmol/L 范围内,吸收或荧光强度与 H₂S 浓度之间具有良好的线性关系。图 3 (c) 是 TCM-NBD 对不同浓度 H₂S 浓度响应的颜色变化情况,结果显示明显的肉眼可见的从浅黄到粉红的颜色变化。

3.2 pH 对探针 TCM-NBD 响应 H₂S 的影响

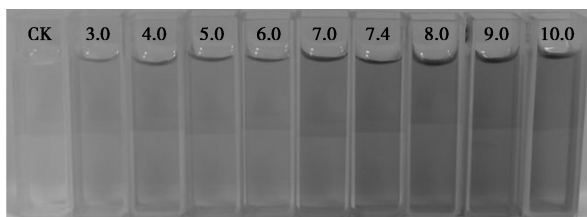
图 4 显示了探针 TCM-NBD 在不同 pH (3.0~10.0) 下对 H₂S 的影响。从图中可以看出,在 pH 为 3.0~6.0 的溶液中几乎没有吸光度和荧光强度吸光

1—TCM-NBD; 2—TCM-NBD+H₂S

(a) 吸光度

1—TCM-NBD; 2—TCM-NBD+H₂S

(b) 荧光强度



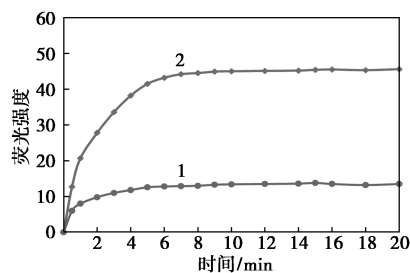
(c) 颜色变化

图4 不同 pH 对探针吸收光谱和荧光光谱的影响及颜色变化

度,而在 7.0~10.0 的 pH 范围内略有增强。这可能是由于酯基在碱性条件下水解缓慢,当向溶液中加入 H₂S 时,在 pH 为 3.0~6.0 的溶液中吸光度或荧光强度较小,在 pH 为 7.0~10.0 的溶液中将逐渐增加。有趣的是,不同 pH 溶液的颜色从浅橙色(3.0)变为紫红色(10.0),这可能是由于副产物 TCM-OH 质子化或去质子化形成了不同的色位,最终导致溶液的颜色不同。

3.3 探针对 H₂S 的时间依赖性响应

探针 TCM-NBD 对 H₂S 的时间依赖性的荧光响应如图 5 所示。当加入 H₂S 后,荧光强度迅速增加,并在 10 min 内达到平衡。结果表明,TCM-NBD 对 H₂S 具有快速响应,可能适用于样品中的 H₂S 传感。

1—TCM-NBD; 2—TCM-NBD+H₂S图5 TCM-NBD 对 H₂S 的时间响应

3.4 TCM-NBD 的选择性和灵敏度

为了研究探针 TCM-NBD 对 H₂S 的选择性,在相同条件下检测了探针溶液对各种分析物的荧光响应。如图 6 所示,在加入各种分析物时,包括氨基酸(如 Ala、Asp、Gly、Glu、Lys、Met、Phe、Pro、Try、Tyr)、阴离子和金属离子(如 Cl⁻、NO₃⁻、ClO₃⁻、HPO₄²⁻、S²⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺),探针溶液没有显示出明显的荧光增强,这与由 S²⁻引起的荧光开启变化显著不同,表明 TCM-NBD 对 H₂S 具有高度选择性。此外,竞争试验的结果表明,这些潜在干

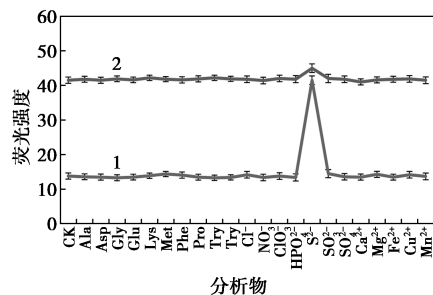
1—TCM-NBD; 2—TCM-NBD+H₂S

图6 TCM-NBD 对不同分析物的荧光强度

扰物质的存在不会干扰探针 TCM-NBD 检测 H₂S。表明 TCM-NBD 具有高选择性和良好的抗干扰能力,因此对于复杂系统的检测是有保证的。

3.5 探针对 H₂S 的响应机理

探针 TCM-NBD 是通过将 NBD 基团偶联到羧基取代的荧光染料(TCM-OH)的 OH 部分来合成的。图 7 是 TCM-NBD、TCM-NBD+H₂S、TCM-OH 和 NBD-SH 的 ¹H-NMR 图谱对照图。图 7(a)是探针(TCM-NBD)的 ¹H-NMR,图 7(b)是反应一段时间后 TCM-NBD 和 H₂S 的反应产物的 ¹H-NMR,比较图 7(a)和图 7(b)可以看出,图 7(b)在 δ 9.99×10⁻⁶处有一个单峰,这表明反应中产生了羟基。此外,图 7(b)在 δ 8.59×10⁻⁶和 7.92×10⁻⁶处有 2 个峰,分别对应于 NBD-SH 的 2 个 Hs。图 7(c)是荧光团(TCM-OH)的 ¹H-NMR,图 7(d)是 NBD-SH 的 ¹H-NMR。

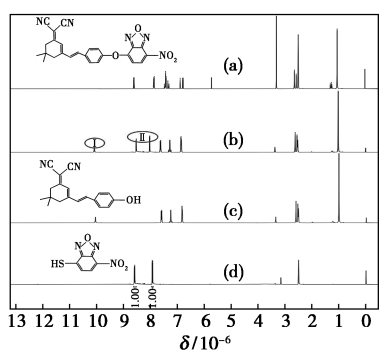


图 7 TCM-NBD、TCM-NBD+H₂S、TCM-OH、NBD-SH 的 ¹H-NMR 图

TCM-NBD 探针没有荧光,因为 NBD 醚可以阻断 PET 过程。由于 7 位硝基的强选择性和牵引能力,4 位的官能团很容易被 H₂S 的亲核试剂取代。可以清楚地推测提出,探针 TCM-NBD 在反应过程中变为荧光团 TCM-OH 和 NBD-SH(图 8)。

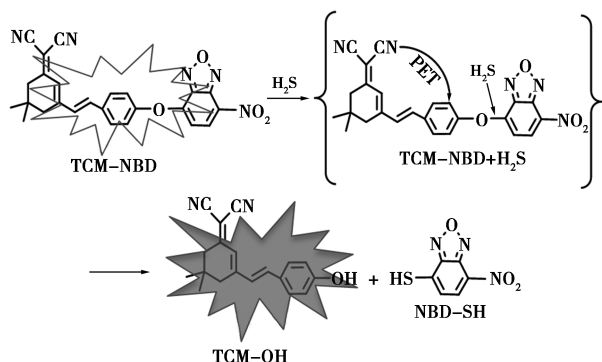


图 8 TCM-NBD 对 H₂S 的响应机理

3.6 实际水样测试

使用该探针对 3 种不同类型的水样(淮安市里

运河的河水、淮阴师范学院镜月湖的湖水和实验室的自来水)作为实际水样进行了分析。结果表明,回收率在 98.5%~107.0%,证明该探针对实际水样中 H₂S 的检测效果良好(表 1)。

表 1 探针对实际水样中 H₂S 的测定

| 水样 | H ₂ S 加入量/ (μmol·L ⁻¹) | H ₂ S 检出量/ (μmol·L ⁻¹) | 回收率/ % |
|--------|--|--|-----------|
| 里运河水 | 0 | — | — |
| | 5.0 | 5.10±0.06 | 102.0 |
| | 10.0 | 10.29±0.15 | 102.9 |
| | 15.0 | 14.92±0.32 | 99.5 |
| 镜月湖水 | 0 | — | — |
| | 5.0 | 5.19±0.04 | 103.8 |
| | 10.0 | 10.27±0.16 | 102.7 |
| | 15.0 | 16.05±0.34 | 107.0 |
| 实验室自来水 | 0 | — | — |
| | 5.0 | 5.03±0.05 | 100.0 |
| | 10.0 | 9.85±0.12 | 98.5 |
| | 15.0 | 15.16±0.23 | 101.1 |

4 结论

基于荧光团 TCM-OH 和 H₂S 的识别基团 NBD,通过简单的醚键结合,设计并合成了一种新的近红外荧光探针 TCM-NBD 用于 H₂S 分析检测。TCM-NBD 在与 H₂S 反应时,在 0~25 μmol/L 范围内吸收值或荧光强度与 H₂S 浓度之间显示出良好的线性,LOD 分别为 0.84、0.28 μmol/L。此外,得益于快速响应(10 min)、大的斯托克斯位移(130 nm)、优异的选择性和灵敏度以及肉眼颜色从浅橙色变为 Pluth 红色,TCM-NBD 也成功地应用于实际水样中 H₂S 的检测,为实际样品中 H₂S 的检测提供了重要的技术支持。

参考文献

- [1] Zhang K Q, Meng J Q, Bao W E, et al. Mitochondrion-targeting near-infrared fluorescent probe for detecting intracellular nanomolar level hydrogen sulfide with high recognition rate[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2021, 413: 1215-1224.
- [2] Wu L, Zhang L, Sun M, et al. Metal-free cataluminescence gas sensor for hydrogen sulfide based on its catalytic oxidation on silicon carbide nanocages [J]. Analytical Chemistry, 2017, 89: 13666-13672.

- [3] Quan Y Y, Fan L L, Shen H Y, *et al.* A multifunctional BODIPY based fluorescent probe for hydrogen sulfide detection and photodynamic anticancer therapy in HCT116 colon cancer cell [J]. *Dyes Pigments*, 2022, 197: 109897.
- [4] Wang J, Wang H, Yang S, *et al.* A novel fluorescent probe for detecting hydrogen sulfide in wine [J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11(5): 1398–1404.
- [5] Hall J R, Schoenfish M H. Direct Electrochemical sensing of hydrogen sulfide without sulfur poisoning [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90: 5194–5200.
- [6] Djokic M R, Ristic N D, Olahova N, *et al.* Quantitative online analysis of sulfur compounds in complex hydrocarbon matrices [J]. *Journal Chromatography A*, 2017, 1509: 102–113.
- [7] Jiao X, Xiao Y, Li Y, *et al.* Small-molecule fluorescent probes for imaging and detection of reactive oxygen, nitrogen, and sulfur species in biological systems [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90: 7510–7516.
- [8] Yang Y, Feng Y, Jiang Y, *et al.* A coumarin-based colorimetric fluorescent probe for rapid response and highly sensitive detection of hydrogen sulfide in living cells [J]. *Talanta*, 2019, 197: 122–129.
- [9] Lu G F, Gao Y J, Wang X C. A near-infrared fluorescent probe based on corrole derivative with large Stokes shift for detection of hydrogen sulfide in water and living cells [J]. *Dyes Pigments*, 2022, 204: 110445.
- [10] Lan L A, Wu S Y, Meng X G, *et al.* A simple liquid chromatography tandem mass spectrometric method for fast detection of hydrogen sulfide based on thiolysis of 7-nitro-2, 1, 3-benzoxadiazole ether [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1625: 461243.
- [11] Jiang C Y, Huang H J, Kang X Y, *et al.* NBD-based synthetic probes for sensing small molecules and proteins: Design, sensing mechanisms and biological applications [J]. *Chemical Society Review*, 2021, 50: 7436–7495.
- [12] Pei S Z, Li J L, Zhang C H, *et al.* Development of a piperazinyl-NBD-based fluorescent probe and its dual-channel detection for hydrogen sulfide [J]. *Analyst*, 2021, 146: 2138–2143.
- [13] 高京硕. 新型 NBD 基硫化氢荧光探针的设计合成及应用研究 [D]. 保定: 河北大学, 2021.
- [14] 信熙卿, 张璐. 新型 H₂S 荧光探针的合成及在废水中的应用 [J]. *现代化工*, 2022, 42(6): 237–241.
- [15] 姜亚庆. 发展新型 NBD 基荧光探针用于生物硫醇化合物的区分检测 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [16] Yang M W, Fan J L, Sun W, *et al.* A nitroxyl-responsive near-infrared fluorescent chemosensor for visualizing H₂S/NO crosstalk in biological systems [J]. *Chemical Communication*, 2019, 55: 8583–8586.
- [17] Xu S, Zhou J L, Dong X C, *et al.* Fluorescent probe for sensitive discrimination of Hcy and Cys/GSH in living cells via dual-emission [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1074: 123–130.
- [18] Yin X Y, Feng W Y, Gong S Y, *et al.* Near-infrared fluorescent probe with rapid response and large Stokes shift for imaging peroxynitrite in living cells, zebrafish and mice [J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 172: 107820. ■

科莱恩 MegaZonE™ 技术助力中海油甲醇装置增效

科莱恩近日宣布,其 MegaZonE™ 技术在中国海洋石油集团有限公司旗下中海石油化学股份有限公司(以下简称中海化学)甲醇生产装置中绩效表现出色。

这套创新系统使用不同活性水平的甲醇催化剂进行分层管理,以实现热管理和催化剂整体性能的最优化。自 2021 年 4 月起, MegaZonE™ 便部署于中海化学位于海南省的甲醇生产装置,至今已稳定运行 36 个月以上。作为与建滔集团的合资企业,中海化学甲醇生产装置以天然气为原料,年产甲醇 60 万 t,采用了液化空气公司的鲁奇工艺和科莱恩 MegaMax® 催化剂。

采用 MegaZonE™ 技术后,中海化学甲醇生产装置的碳转化效率显著提升,与上一炉催化剂相比较,单耗下降 67 Nm³。同时,该技术还显著降低了甲醇合成反应器压力降,有效消除了反应器高压力降瓶颈的风险。此外,副产物量减少 20%,因此,甲醇品质得到显著提升。这些因素的叠加,为中海化学带来巨大的经济效益。

MegaZonE™ 技术由科莱恩和液化空气公司联合开发,通过独特的分层设计理念,成功将科莱恩高性能 MegaMax® 催化剂的效能推向新高度。该技术将中等活性的催化剂装填于反应器的高温区域,有效避免了热点形成,并将热应力降至最低,从而延长催化剂的使用寿命(最长可达两年之久)。而活性更高的催化剂被分布在反应路径的更下游,以提升反应速率,进而增加累积甲醇产量(最高增幅可达 15%),并显著减少副产物生成(最多减少 30%)。

作为一种直接替代式解决方案, MegaZonE™ 技术可适用于几乎任何类型的甲醇生产装置。现有生产装置可通过量身定制的再装填方案优化工艺,新装置设计则可更加灵活紧凑。

此外, MegaZonE™ 技术适用于多种原料,包括闲置天然气、未使用的合成气或富含二氧化碳的气体。这一优点为生产商在减少装置碳排放、实现可持续发展目标方面提供了强有力的支持。

(何玮)