

对称性双席夫碱 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 的荧光探针的合成及其性能研究

陈 淼, 刘袁君, 尹 洁, 代天润, 赵 宇*

(中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 苯二甲醛和 4-甲基-2-胍基苯并噻唑利用脱水缩合反应合成一种能够检测 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 的双席夫碱类荧光探针 4-2-SD。研究表明, 探针 4-2-SD 对 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 具有特异性识别作用, 在探针溶液 ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 体积比 9:1, $\text{pH}=7.4$) 中, 加入 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 可以使其荧光猝灭, 在可见光 485 nm 处可以通过荧光减弱来检测 Ag^+ 的含量, 并且在日光下可以通过不同的颜色变化来肉眼识别 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$, 经荧光滴定实验计算得出 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 的检测限分别为 2.7×10^{-7} 、 1.3×10^{-7} mol/L。探针 4-2-SD 可以在实际水样中瞬时识别 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 并定量检测 Ag^+ 的含量。

关键词: 双席夫碱; 荧光猝灭; 金属离子

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)07-0278-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.044

Synthesis of symmetrical bis-Schiff base fluorescent probe for $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ and study on its performance

CHEN Miao, LIU Yuan-jun, YIN Jie, DAI Tian-run, ZHAO Yu*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: A bis-Schiff base fluorescent probe, 4-2-SD, is synthesized through the dehydration condensation reaction between benzaldehyde and 4-methyl-2-hydrazinobenzothiazole, and used to detect $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$. Research results show that 4-2-SD probe has a specific recognition ability for $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$, and its fluorescence can be quenched by adding $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ in the probe solution that $v(\text{CH}_3\text{OH}) : v(\text{H}_2\text{O}) = 9 : 1$, and $\text{pH} = 7.4$. The content of Ag^+ can be detected through fluorescence weakening at 485 nm visible light, and $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ can be visually identified through different color changes under sunlight. It is determined through fluorescence titration experiment that the detection limits of Ag^+ and Hg^{2+} are 2.7×10^{-7} M and 1.3×10^{-7} M, respectively. Probe 4-2-SD can instantly identify $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ and quantitatively detect the content of Ag^+ in actual water samples.

Key words: bis-Schiff base; fluorescence quenching; metal ion

银和汞对人体的内脏器官和神经系统都有很大的伤害^[1-2]。人类长期处于 Ag^+ 过量的环境中会使人体的肝肾损伤以及导致神经退行性疾病等^[3]。过量的有机汞可损害人体的神经系统; 而无机汞则主要对人体的肾脏、免疫系统和呼吸系统有毒性, 还具有致癌性。因此, 研发一种能快速定性定量检测 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 的分析方法是非常重要的。而近来被广泛关注的荧光探针分析法将离子识别转换为荧光信号的改变, 具有低成本、高选择性、高灵敏度的优点。因此, 研究一种高灵敏度、高选择性的荧光探针来检测 Ag^+ 和 Hg^{2+} 是迫切需要的。

科学工作者们已经研发了多种专一检测银离子或汞离子的荧光探针^[3-5], Liu 等^[6]设计和合成了一种使用精氨酸-萘酰亚胺 (AN) 检测 Ag^+ 的比率荧光探针, 基于分子内电荷转移的原理, 检出限可达 $0.1883 \mu\text{mol/L}$, 可应用于水样中 Ag^+ 的检测。

Huang 等^[7]开发了一种基于荧光素-咪唑的新型绿色荧光传感器 FLN。FLN 基于“PET-off”(光诱导电子转移关闭) 在 525 nm 处对 Hg^{2+} 显示出明显的荧光增强, 可以应用于活细胞中的 Hg^{2+} 检测。同时, 也有研究者设计合成了能够同时检测不同离子的探针。Chen 等^[4]开发并合成了一种来源于含芘的 Schiff 碱的荧光增强探针, 该探针对 Ag^+ 、 Cu^{2+} 超敏, 检出限分别为 4.8、4.2 nmol/L。Gharami 等^[8]设计了一种新的荧光探针 (SAPH), 它显示出对 Zn^{2+} 和 Hg^{2+} 在 2 个不同的最大波长下的特异性感应。探针添加 Zn^{2+} 后在发射光谱中显示, 在 678 nm 处荧光发射增强, 添加 Hg^{2+} 显示在 647 nm 处有荧光发射增强。本文中, 以 4-甲基-2-胍基苯并噻唑和对苯二甲醛为原料, 合成一种长链双席夫碱型荧光探针 4-2-SD, 用于选择性检测银离子和汞离子。大多数席夫碱因 $\text{C}=\text{N}$ 异构化导致无荧光性质或有

收稿日期: 2024-11-08; 修回日期: 2025-05-14

作者简介: 陈淼 (2000-), 女, 硕士生; 赵宇 (1978-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为水污染物检测和处理, 通讯联系人, zhaoyusky781215@163.com。

弱荧光,但此双席夫碱长链结构使共轭体系增大且结构刚性增强,使探针 4-2-SD 本身存在强荧光。该探针以胍基苯并噻唑为络合配体,长链双席夫碱框架为银离子和汞离子提供有效的结合位点。通过红外光谱、电喷雾质谱等表征手段对探针 4-2-SD 进行化学结构表征。通过荧光光谱、紫外-可见吸收光谱研究了探针 4-2-SD 检测银离子和汞离子可能的反应机理,另外该探针进一步用于真实水样的检测。这项研究将为以后利用荧光传感器同时检测银离子和汞离子提供一种新的创新性思路。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂:4-甲基-2-胍基苯并噻唑,对苯二甲醛,甲醇,乙醇,硝酸银,氯化汞,其他金属盐,冰乙酸均为分析纯。

仪器:UV-2550 紫外光谱仪, HITACHI FL-4600 荧光分光光度计, Bruker Tensor 红外光谱仪, Bruker AVANCE III 600 MHz 核磁共振波谱仪, Water's G2-Xs Qtof 质谱仪, ST3 100 pH 计, 85-1 磁力搅拌器。

1.2 化合物 4-2-SD 的合成

4-2-SD 的合成步骤如图 1 所示,将 4-甲基-2-胍基苯并噻唑(358.5 mg, 2 mmol)溶于 20 mL 乙醇,置于 100 mL 圆底三口烧瓶中。将对苯二甲醛(134.1 mg, 1 mmol)溶于 10 mL 乙醇中,然后将溶液置于恒压滴液漏斗内。加热并不断搅拌胍基苯并噻唑溶液,温度升至 78℃ 时,将对苯二甲醛溶液缓慢滴入胍基苯并噻唑溶液中,滴加完毕后回流反应 2 h,得到黄色沉淀,过滤,用乙醇超声洗涤 3 次后在 55℃ 下烘干。表征数据如下。产率: 389.7 mg, 85.4%。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 12.59 (s, N—H, 2H), 8.11 (s, C—H, 2H), 7.75 (s, Ar—H, 4H), 7.63

(m, Ar—H, 2H), 7.15 (d, Ar—H, 2H), 7.04 (t, Ar—H, 2H), 2.49 (s, —CH₃, 6H); HRMS (ESI): m/z calcd for C₂₄H₂₁N₆S₂ 457.1269 ([M+H]⁺)。

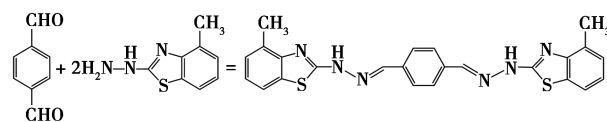


图 1 4-2-SD 的合成

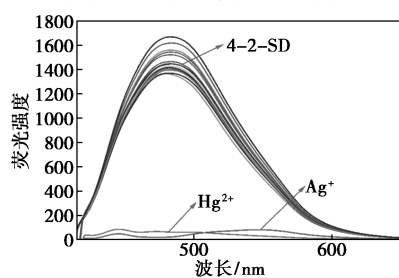
1.3 光学性能研究实验

将化合物 4-2-SD 溶于甲醇溶剂配为 1 mmol/L 的储备液。将 AgNO_3 、 KCl 、 CaCl_2 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 HgCl_2 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等金属盐用去离子水配为 10^{-2} mol/L 的储备液。分别取 400 μL 探针溶液、3 200 μL 甲醇溶液和 380 μL 去离子水加入 5 mL 离心管中,配成探针检测溶液,取 20 μL 金属离子溶液加入,最终检测溶液体系为 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=9:1$,探针检测浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$,金属离子检测浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 。溶液 pH 由 NaOH 和 HCl 水溶液调节。除时间响应实验以外,所有检测溶液均在充分混合后静置 20 min 检测。荧光光谱实验中,激发波长设为 390 nm,狭缝宽度设置为 E_x/E_m 为 5/10 nm。

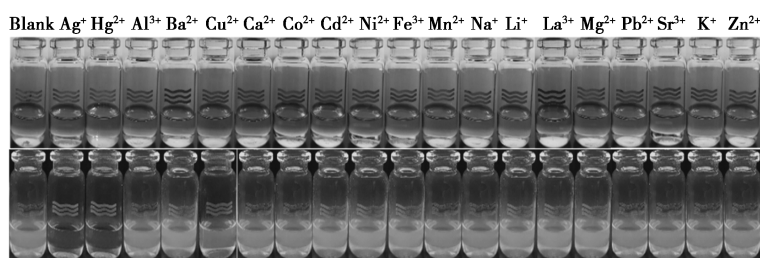
2 结果与讨论

2.1 探针 4-2-SD 的金属离子选择性

在探针 4-2-SD 的甲醇与水的混合溶液中($v:v=9:1$, pH=7.4),分别加入不同金属离子溶液,检测荧光强度的变化。如图 2(a) 所示,探针 4-2-SD 本身在 485 nm 左右具有较强的荧光强度,这主要是由于两分子的苯并噻唑环与对苯二甲醛形成较强的共



(a) 加入 Ag^+ 、 Hg^{2+} 等不同金属离子溶液时探针 4-2-SD 溶液的荧光光谱;



(b) 日光及紫外灯(365 nm)下,加入不同金属离子溶液后探针 4-2-SD 溶液的颜色变化

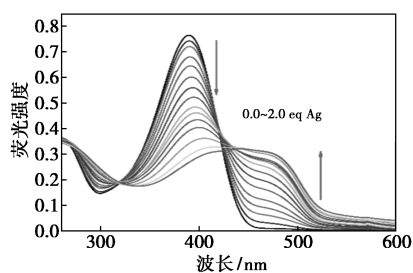
$\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 体积比=9:1, pH=7.4

图 2 探针 4-2-SD 的金属离子选择性探究实验

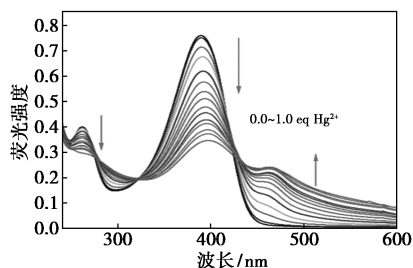
体系且长碳链结构增强了探针的刚性强度,使其本身克服了席夫碱类化合物中的 C=N 异构化机制,发出黄绿色荧光。当 Ag^+ 和 Hg^{2+} 溶液加入探针检测溶液后,由图 2(a) 可以看出,检测溶液的荧光强度明显下降,基本不具有荧光性能。但其他金属离子的加入对检测溶液无明显影响,甚至与银离子具有相似性质的 Cu^{2+} 都无明显变化,表明该探针可以有效地区分检测 Ag^+ 和 Cu^{2+} 这 2 种互相干扰的金属离子,对 Ag^+ 和 Hg^{2+} 有特定选择性。从图 2(b) 可以看出,在紫外灯照射下,除加入 Ag^+ 、 Hg^{2+} 外的溶液都有荧光,这 2 种金属离子溶液无荧光,与荧光图谱结果一致。而且在日光下,这 2 种金属离子的探针溶液分别呈现淡黄色与褐黄色,其他金属离子溶液均为无色,这也表明探针 4-2-SD 也可以用紫外灯下荧光颜色的有无和日光下溶液的颜色来肉眼区分 Ag^+ 和 Hg^{2+} 。

2.2 探针 4-2-SD 对 Ag^+ / Hg^{2+} 的紫外滴定实验

在探针 4-2-SD 的检测溶液中加入不同浓度的 Ag^+ 或 Hg^{2+} 的紫外滴定光谱如图 3 所示。由图可知,4-2-SD 在 262、390 nm 附近有 2 个较宽的吸收带。通过在探针 4-2-SD 检测溶液中逐渐加入 Ag^+ 溶液,发现在 390 nm 左右的吸收峰逐渐减弱并红移直至消失,并且在 455 nm 左右出现新的吸收峰。另外,当 Ag^+ 浓度滴加至 20 $\mu\text{mol/L}$ 时,体系达到平衡



(a) 随 Ag^+ (0~20 $\mu\text{mol/L}$) 浓度的增加, 探针 4-2-SD 溶液的紫外光谱变化



(b) 随 Hg^{2+} (0~10 $\mu\text{mol/L}$) 浓度的增加, 探针 4-2-SD 溶液的紫外光谱变化

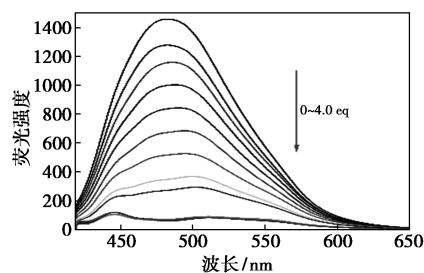
$\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 体积比=9:1, $\text{pH}=7.4$

图 3 探针 4-2-SD 对 Ag^+ / Hg^{2+} 的紫外滴定实验

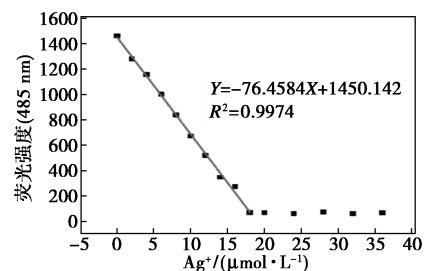
并出现了 2 个等吸收点[图 3(a)]。图 3(b) 为加入 Hg^{2+} 的紫外滴定图,其中也可以观察到位于 262、390 nm 的吸收峰值随 Hg^{2+} 浓度的不断增加而逐渐下降,且当溶液体系达到平衡时,出现 3 个等吸收点。所有实验结果均表明探针 4-2-SD 与 Ag^+ / Hg^{2+} 可能发生络合反应,生成新的配合物,且初步推测探针与 Ag^+ 的结合比例为 1:2,与 Hg^{2+} 的结合比为 1:1。

2.3 探针 4-2-SD 对 Ag^+ / Hg^{2+} 的荧光滴定实验

为探究探针 4-2-SD 是否可以对 Ag^+ / Hg^{2+} 进行定量检测及检测限确定,进行荧光滴定实验,检测限利用公式 $\text{LOD}=3\delta/S$ 计算, δ 为空白标准偏差, S 为拟合曲线的斜率。随 Ag^+ 的不断加入,荧光光谱图如图 4(a) 所示,在 485 nm 左右的荧光强度逐渐降低至几乎为零。将 485 nm 处的荧光强度与 Ag^+ 的浓度进行线性拟合。如图 4(b) 所示,线性曲线拟合度较好 ($R^2=0.9974$),说明荧光强度与对应的 Ag^+ 的浓度具有良好的线性关系,计算得出 Ag^+ 的检测限为 2.7×10^{-7} mol/L。且当 Ag^+ 的浓度约为探针浓度的 2 倍时,荧光强度降至几乎为 0。当逐渐加入 Hg^{2+} 时,体系的荧光强度迅速下降,且当体系浓度比约为 1:1 时,体系荧光强度降至最低。如图 5 所示,将荧光强度与金属离子浓度进行线性拟合,计算出 Hg^{2+} 的检测限为 1.3×10^{-7} mol/L。



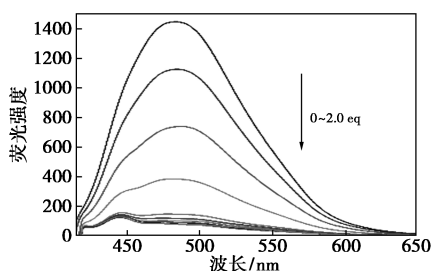
(a) 随 Ag^+ 浓度 (0~40 $\mu\text{mol/L}$) 的增加, 探针 4-2-SD 溶液的荧光光谱变化



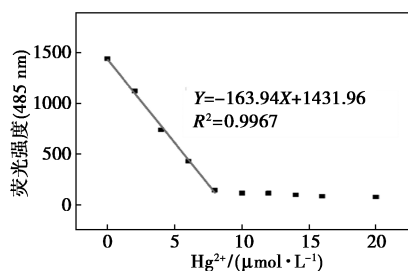
(b) 485 nm 处的荧光强度与 Ag^+ 浓度之间的线性拟合曲线图

$\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 体积比=9:1, $\text{pH}=7.4$

图 4 探针 4-2-SD 对 Ag^+ 的荧光滴定实验



(a) 随 Hg^{2+} 浓度 ($0\sim 20\ \mu\text{mol/L}$) 的增加, 探针 4-2-SD 溶液的荧光光谱变化



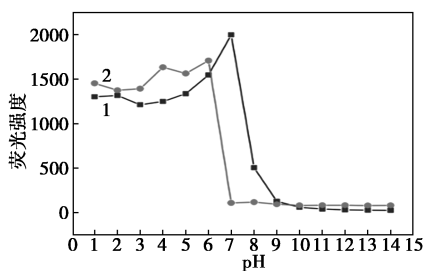
(b) 485 nm 处的荧光强度与 Hg^{2+} 浓度之间的线性拟合曲线图

$\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O} = v:v = 9:1, \text{pH} = 7.4$

图 5 探针 4-2-SD 对 Hg^{2+} 的荧光滴定实验

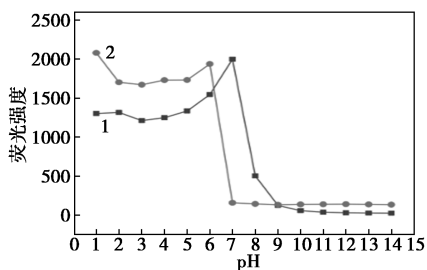
2.4 探针 4-2-SD 对 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 检测的 pH 响应范围及响应时间

为进一步研究 pH 对探针 4-2-SD 检测能力的影响, 配置了不同 pH 的探针检测体系, 加入 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 后检测其在 485 nm 左右的荧光强度。如图 6 所示, 探针在 $\text{pH} \leq 7$ 时, 在 485 nm 左右的荧光强度



1—4-2-SD; 2—4-2-SD+ Ag^+

(a) 加入 Ag^+ 前后



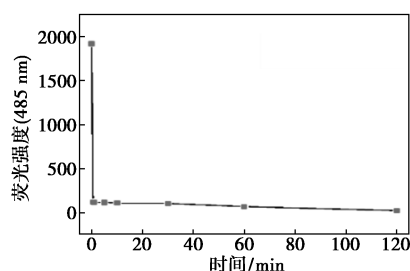
1—4-2-SD; 2—4-2-SD+ Hg^{2+}

(b) 加入 Hg^{2+} 前后

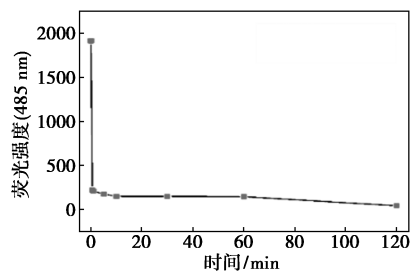
图 6 探针 4-2-SD 在不同 pH 条件下在 485 nm 处的荧光强度

较强, 但在碱性条件下探针无荧光。当加入 Ag^+ 或 Hg^{2+} 后, 中性条件下的溶液检测体系荧光强度迅速下降, 在酸性和碱性条件下的荧光强度都与单纯探针溶液规律相似。结果表明, 探针 4-2-SD 可以在中性条件下检测 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 。

如图 7 所示, 探针 4-2-SD 在加入 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 后立即进行荧光强度检测, 在 30 s 内探针溶液体系的荧光强度瞬时下降, 在后续的 120 min 内溶液体系的荧光强度轻微下降并保持稳定。结果表明, 探针 4-2-SD 可以对 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 进行瞬时检测, 无需耗费时间, 并在长时段内保持稳定。



(a) 加入 Ag^+ 前后



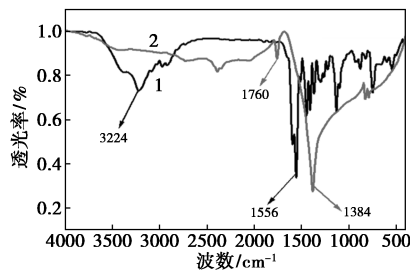
(b) 加入 Hg^{2+} 前后

图 7 探针在 120 min 内在 485 nm 处荧光强度的变化

2.5 探针 4-2-SD 对 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 的响应机理研究

为研究探针 4-2-SD 对 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 的传感机制, 对比分析了纯探针与加入金属离子 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 后的高分辨电喷雾质谱图及红外光谱图。

如图 8 所示, 当加入 Ag^+ 后, 由于是硝酸盐, 存在 NO_3^- , 所以在谱图中 1384 cm^{-1} 处出现 N—O 的红

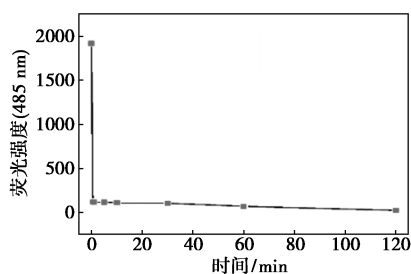


1—4-2-SD; 2—4-2-SD+ Ag^+

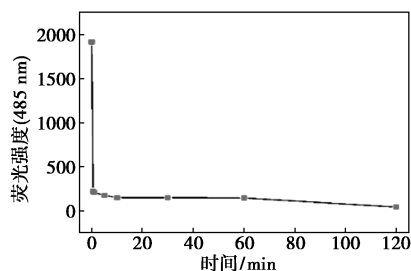
图 8 4-2-SD 加入 Ag^+ 前后的红外谱图

外特征峰且信号较明显。当探针与 Ag^+ 络合后, 探针本身在 $3\ 224\ \text{cm}^{-1}$ 处 —NH— 的特征峰消失, 说明在此过程中产生去质子效应。此外, 探针 4-2-SD 在 $1\ 556\ \text{cm}^{-1}$ 处 —C=N— 特征峰在加入 Ag^+ 后偏移至 $1\ 760\ \text{cm}^{-1}$ 处, 该结果说明 Ag^+ 与探针中 —C=N— 的 N 原子发生配位反应。

利用等摩尔连续法得到探针 4-2-SD 检测 Ag^+ 的工作曲线。在 $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (体积比 9:1, $\text{pH}=7.4$) 溶液中, 保持 4-2-SD 与 Ag^+ 的总浓度为 $10^{-5}\ \text{mol/L}$, 改变 4-2-SD 与 Ag^+ 的摩尔比例 (0.1~0.9), 测定探针检测溶液在 485 nm 处的荧光强度, 绘制相应工作曲线。如图 9(a) 所示, 当 Ag^+ 的摩尔浓度比例约为 0.64 时, $I_{F_{0-F}}$ 达到最大值, 该结果表明探针 4-2-SD 与 Ag^+ 的结合比例为 1:2, 与上述紫外滴定实验和荧光滴定实验数据初步分析探针的结合比例一致。如图 9(b) 所示, 根据 Benesi-Hildebrand 方程, 计算得出探针 4-2-SD 与 Ag^+ 的络合常数为 $6.65 \times 10^{10}\ \text{M}^{-2}$ 。



(a) 4-2-SD 与 Ag^+ 溶液的工作曲线图



(b) 4-2-SD 溶液中加入 Ag^+ 的 Benesi-Hildebrand 曲线

图 9 探针 4-2-SD 检测 Ag^+ 的工作曲线

基于以上实验结果, 推测出 4-2-SD 与 Ag^+ 可能的配位模式, 如图 10 所示。当探针 4-2-SD 与 Ag^+ 配位后, 探针中的 —NH— 发生去质子化, Ag^+ 与其内的 N 原子及席夫碱中 —C=N— 中 N 原子和噻唑环中的 S 原子进行配位, 使体系的共轭结构发生变化, 引起整合荧光猝灭 (CHEQ)。

因在探针溶液中加入 Hg^{2+} 后高分辨核磁溶液及质谱析出黄色固体且固体核磁分辨率低, 无法得到确切的配位模式, 所以探针 4-2-SD 与 Hg^{2+} 的传

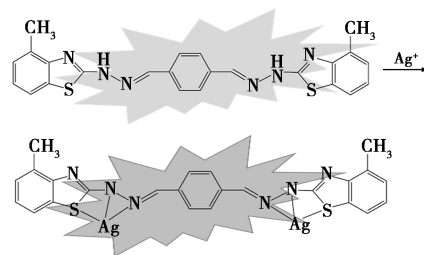


图 10 4-2-SD 与 Ag^+ 的传感机制

感机理暂未探究明确。根据荧光滴定实验结果, 推测配合比例为 1:1, 且 Hg^{2+} 的金属配位性质与 Ag^+ 相似, 暂提出以下推测, 如图 11 所示。两分子探针与 2 个 Hg^{2+} 配位后分子质量较大, 从而析出固体, 引起整合荧光猝灭。

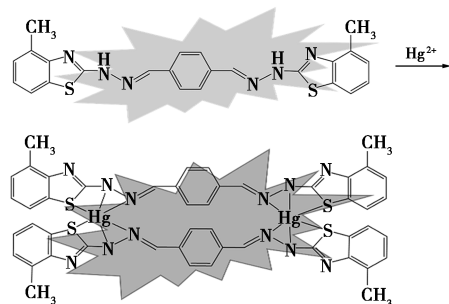


图 11 4-2-SD 与 Hg^{2+} 的传感机制

2.6 探针 4-2-SD 在实际水样中对 Ag^+ 的检测

为验证探针 4-2-SD 在实际水样中是否能够检测 Ag^+ , 将 4-2-SD 用于管道水、蒸馏水以及湖水中的 Ag^+ 的检测。搜集了管道水及湖水, 在这些水溶液中加入不同浓度的 Ag^+ 标准溶液 (2、6、10、14 $\mu\text{mol/L}$), 之后用 4-2-SD 探针溶液检测。具体检测结果如表 1 所示。该结果表明探针 4-2-SD 在实际水样中能够较准确地检测 Ag^+ 。

表 1 探针 4-2-SD 检测溶液中检测实际水样中的 Ag^+ 含量

研究水样	加入 Ag^+ 标准量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ag^+ 量 ($n=3$)/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	加入 Ag^+ 的 回收率 ($n=3$)/%	RSD/ %	相对 误差/ %
蒸馏水	2	1.99	99.49	-0.25	-0.51
	6	5.82	97.03	-1.51	-2.97
	10	10.09	100.92	0.46	0.92
	14	14.14	100.96	0.48	0.96
纯水	2	2.04	102.11	1.04	2.11
	6	5.94	99.00	-0.50	-1.00
	10	10.15	101.47	0.73	1.47
	14	14.08	100.58	0.29	0.58

续表

研究水样	加入 Ag^+ 标准量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ag^+ 量 ($n=3$)/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	加入 Ag^+ 的 回收率 ($n=3$)/%	RSD/ %	相对 误差/ %
自来水	2	1.96	98.19	-0.92	-1.81
	6	6.15	102.48	1.23	2.48
	10	10.21	102.10	1.04	2.10
	14	14.26	101.88	0.93	1.88

3 结论

使用对苯二甲醛和 4-甲基-2-胍基苯并噻唑利用脱水缩合反应合成一种双席夫碱类荧光探针 4-2-SD。研究表明,探针 4-2-SD 对 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 具有专一识别作用。在探针溶液 ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 体积比 9:1, $\text{pH}=7.4$) 中,加入 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 可以使其荧光猝灭,在 485 nm 处可以通过荧光减弱来检测 Ag^+ 的含量,并且在日光下可以通过不同的颜色变化来肉眼识别 $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$ 。通过荧光光谱、紫外-可见吸收光谱研究了探针 4-2-SD 检测银离子和汞离子可能的反应机理,当探针 4-2-SD 与 Ag^+ 配位后,探针中的 $-\text{NH}-$ 发生去质子化, Ag^+ 与其内的 N 原子及席夫碱中 $-\text{C}=\text{N}-$ 中 N 原子和噻唑环中的 S 原子进行配位,使体系的共轭结构发生变化,引起螯合

荧光猝灭 (CHEQ)。这项研究将为以后利用荧光传感器同时检测银离子和汞离子提供一种新的创新性思路。

参考文献

- [1] 房增强.铅锌矿区土壤重金属污染特征及稳定化研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2016.
- [2] 林怡辰.重金属在近岸海域海产品中的富集及其影响机制研究[D].烟台:中国科学院大学,2021.
- [3] Gaiser B K, Hirn S, Kermanizadeh A, et al. Effects of silver nanoparticles on the liver and hepatocytes in vitro [J]. Toxicological Sciences, 2013, 131(2): 537-547.
- [4] Chen Z, Zhou H, Gu W, et al. A medium-controlled fluorescent enhancement probe for Ag^+ and Cu^{2+} derived from pyrene-containing schiff base [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 379: 5-10.
- [5] Chen C, Liu H, Zhang B, et al. A simple benzimidazole quinoline-conjugate fluorescent chemosensor for highly selective detection of Ag^+ [J]. Tetrahedron, 2016, 72(27/28): 3980-3985.
- [6] Liu J, Wang S, Wang X. A novel ratiometric fluorescent probe for Ag^+ based on arginine-naphthalene imide [J]. Mater Eng and Perform, 2020, 29: 5126-5130.
- [7] Huang L, Sun Y C, Zhao G Z, et al. A novel fluorescein-based fluorescent probe for detection Hg^{2+} and bioimaging applications [J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1255: 132427.
- [8] Gharami S, Aich K, Patra L, et al. Detection and discrimination of Zn^{2+} and Hg^{2+} using a single molecular fluorescent probe [J]. Mondal New Journal of Chemistry, 2018, 42(11): 8646-8652. ■

中化蓝天三氟甲烷转化技术达国际领先

近日,由昊华科技旗下中化蓝天牵头的“公约受控温室气体三氟甲烷资源化转化关键技术及示范应用”项目顺利通过中国石油和化学工业联合会科技成果鉴定,成果水平被认定达到“国际领先”。

鉴定委员会成员一致认为,该项目聚焦我国履行国际公约、实现强温室气体三氟甲烷(HFC-23)可持续减排需求,在HFC-23资源化转化的基础理论研究、催化剂开发、工艺耦合集成及工程化应用方面取得系统性突破,成功开发具有自主知识产权的HFC-23资源化转化关键技术。该技术创新性强,推广应用前景广阔,总体技术水平达国际领

先。鉴定委员会一致同意项目通过科技成果鉴定,并建议加快推广应用。

中化蓝天自2015年启动HFC-23转化技术研究,经过前期积累与持续攻关,成功开发出与HCFC-22装置耦合的HFC-23转化技术,并于2023年12月建成装置,实现平稳运行。该技术不仅实现HFC-23从付费处置到资源化利用的重大升级,还具有投资成本低、工艺安全可靠等多重优势,能够为氟化工企业HFC-23的可持续减排提供技术解决方案。按年转化1.5万吨产能计算,采用该技术可实现年减排量2.2亿吨二氧化碳当量。(中化蓝天)