

检测大气中羟基自由基荧光探针的制备与应用研究

闫欣^{1,2}, 王国英^{1,2,3*}, 李嘉贤^{1,2}, 李昕^{1,2}, 李娜^{1,2}

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050; 2. 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃兰州 730050; 3. 河西学院, 甘肃张掖 734000)

摘要:为测量大气中羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的浓度,开发了一种能够捕获大气中 $\cdot\text{OH}$ 并检测其浓度的荧光探针,通过 1-苯基-3-羧酸基-5-吡唑酮(PCP)与 2-噻吩甲醇的酯化反应,合成了 PCP-T 荧光探针,并对探针进行了表征。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)验证了其结构,高效液相色谱(HPLC)分析显示纯度达 97.36%,然后利用静电纺丝技术合成了大气 $\cdot\text{OH}$ 捕获膜。大气 $\cdot\text{OH}$ 捕获膜纤维分布均匀、孔隙率高,能有效捕获大气中的 $\cdot\text{OH}$,通过荧光光谱检测其浓度变化,并建立了定量分析大气 $\cdot\text{OH}$ 的方法。

关键词:大气羟基自由基;荧光探针;静电纺丝;大气 $\cdot\text{OH}$ 捕获膜

中图分类号:X51

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)03-0252-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.03.041

Preparation and application of fluorescent probe for the detection of hydroxyl radical in the atmosphere

YAN Xin^{1,2}, WANG Guo-ying^{1,2,3*}, LI Jia-xian^{1,2}, LI Xin^{1,2}, LI Na^{1,2}

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering of Gansu Province, Lanzhou 730050, China; 3. Hexi University, Zhangye 734000, China)

Abstract: In order to measure the concentration of atmospheric hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), a fluorescent probe capable of capturing atmospheric $\cdot\text{OH}$ and detecting its concentration was developed. The PCP-T fluorescent probe was synthesized and characterized by the esterification reaction of 1-phenyl-3-carboxylic acidyl-5-pyrazolone (PCP) with 2-thiophene methanol. The structure was verified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and high-performance liquid chromatography (HPLC) analysis showed a purity of 97.36%, and then the atmospheric $\cdot\text{OH}$ capture membrane was synthesized using electrostatic spinning technique. With uniform fiber distribution and high porosity, the atmospheric $\cdot\text{OH}$ capture membrane can effectively capture atmospheric $\cdot\text{OH}$, and its concentration change was detected by fluorescence spectroscopy, and a method for quantitative analysis of atmospheric $\cdot\text{OH}$ was established.

Key words: atmospheric hydroxyl radical; fluorescent probe; electrostatic spinning; atmospheric $\cdot\text{OH}$ capture membrane

随着全球工业化进程的加速,大气环境问题日益严峻,对人类健康、生态系统和全球气候产生了深远影响^[1]。近年来,大气中温室气体浓度的上升、大气污染物的大量排放以及极端气候事件的频繁发生,使得大气化学过程变得更加复杂^[2]。大气羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是对流层中最重要的氧化剂之一,其生成机制、浓度分布以及对大气化学过程的影响成为研究的关键^[3]。

大气 $\cdot\text{OH}$ 的浓度和活性直接影响大气氧化能力, $\cdot\text{OH}$ 通过与人为排放的有机物(如 VOCs、CO、NO₂等)发生反应,引发一系列自由基链反应^[4]。

这一过程对温室气体的寿命产生显著影响^[5]。此外, $\cdot\text{OH}$ 能够氧化 VOCs 生成中间产物,并与氮氧化物(NO_x)进一步反应,形成二次气溶胶^[6-7]。这一过程促进了大气中 H₂SO₄ 的生成,还推动 SO₂ 向 H₂SO₄ 的均相气相转化,成为 PM2.5 的重要前体物质^[8]。

近年来,众多研究团队开发了多种检测 $\cdot\text{OH}$ 的方法^[9],包括激光诱导荧光法(LIF)^[10]、气体膨胀荧光法(FAGE)^[11]、差分光学吸收光谱法(DOAS)^[12]、化学电离质谱法(CIMS)^[13]以及溶液吸收法^[14],这些方法在实际应用中仍存在诸多局限性。例如,LIF 技术在背景光干扰下信号分离困难,而 FAGE 技术

收稿日期:2025-04-15;修回日期:2026-01-08

基金项目:甘肃省重点研发计划项目(21YF5FA083);国家重点研发计划项目(2022YFC3700205)

作者简介:闫欣(1997-),男,硕士,研究方向为大气自由基化学,2697277445@qq.com;王国英(1983-),男,博士,教授,研究方向为自由分子动力学与大气氧化性,通讯联系人,wanguoying@lut.edu.cn。

需要昂贵的泵组进行采样,且仪器复杂不便携。

荧光探针技术在化学、生物学、医学以及环境科学等多个领域得到了广泛应用^[15-16]。通过与目标分析物相互作用,产生显著的荧光信号变化,从而对目标分子进行高灵敏度、高选择性检测^[17]。通过设计合成特定的荧光探针,可以实现对大气中·OH的检测^[18]。

本研究开发一种新型的、便捷高效的羟基自由基检测技术。通过制备一种噻吩基荧光探针 PCP-T(1-苯基吡唑酮-3-甲酸-噻吩甲酯)及其静电纺丝捕获膜技术^[19],实现对大气中·OH的高效、灵敏检测,能够为大气·OH的检测提供一种高效、可靠的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LS55 荧光分光光度计,美国 PerkinElmer 公司生产;TH-150A 型智能中流量空气悬浮颗粒物采样器,武汉天虹仪器有限公司生产;84-1A6S 磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司生产;Nexus 670 傅里叶变换红外光谱,美国 Thermo Nicolet 公司生产;SS-2533 静电纺丝设备,北京永康乐业科技发展有限公司生产;Ultimate 3000 高效液相色谱,美国 Thermo Scientific 公司生产;SEM5000x 扫描电子显微镜,合肥国义量子技术有限公司生产;BS-201S 电子天平,北京赛多利斯仪器有限公司生产。

1-苯基-3-羧基-5-吡唑酮(PCP)、2-噻吩甲醇、氯化亚砷、吡啶、聚乙烯吡咯烷酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、无水甲醇、乙酸乙酯。

1.2 实验方法

1.2.1 荧光探针 PCP-T 的制备

(1)PCP 的酰氯化反应

取 10 mmol 1-苯基-3-羧基-5-吡唑酮(PCP, 2.042 g)和过量的氯化亚砷(20 mL)在 50 mL 圆底瓶中,混合搅拌,加入 0.05 mL DMF 催化反应,并在 75℃ 下油浴中搅拌回流反应 5.5 h,反应得到深黄色澄清液体,然后通过减压蒸馏去除过量的氯化亚砷,实验最终得到结晶状深黄色固体(PCP 酰氯化产物,产率为 91.7%),并用 15 mL 二氯甲烷溶解后备用,反应流程如图 1 所示。

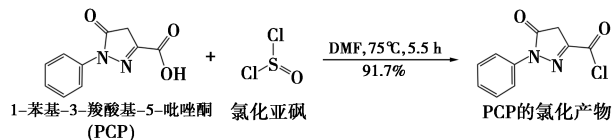


图 1 PCP 酰氯化反应的流程

(2)PCP-T 探针的酯化合成

取 15 mL 二氯甲烷于 250 mL 锥形瓶中,在磁力搅拌器不断搅拌下,将 10 mmol 2-噻吩甲醇溶解于二氯甲烷中,同时加入 0.05 mL 吡啶催化反应,并使用 0.05 mL 三乙胺作为酸结合剂。第二步,将第一步得到的 PCP 酰氯化产物逐滴加入锥形瓶中,在氮气保护及室温下,搅拌 16 h。最后,将反应溶液过滤并减压旋干,除去溶剂,再加入乙酸乙酯萃取,减压旋干除去乙酸乙酯,得到 PCP-T 荧光探针粗品,为棕黄色固体,反应流程如图 2 所示。

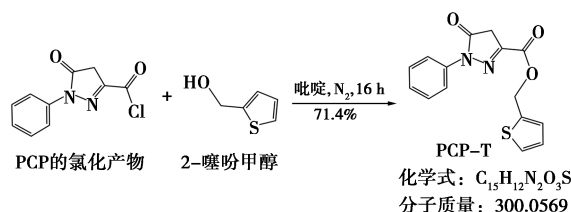


图 2 PCP-T 探针的酯化合成流程

1.2.2 静电纺丝法制备大气·OH 捕集膜

PCP-T 大气·OH 捕集膜的制备方法如下。

(1)静电纺丝溶液的制备:取 0.01 mol/L PCP-T 探针甲醇溶液 10 mL,加入 0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮,室温下混合搅拌 2 h,所得溶液注入 2 支 5 mL 的注射器中。

(2)制备大气·OH 捕集膜:在接收轴上放置好直径 90 mm 大气玻璃纤维膜作为支撑物,实验在以下纺丝条件下进行,负电压 -2.0 kV、正电压 15.0 kV、轴间距 20 cm、推动速度 0.08 mL/min、18G 型号针头、接收速度 50 r/min。制备得到的大气·OH 捕集膜隔绝空气密封待用。

2 结果与讨论

2.1 PCP-T 荧光探针的表征

图 3 显示了 PCP-T 探针的傅里叶变换红外光谱,噻吩环的共轭结构在 3 100、3 000 cm^{-1} 处有 2 个连续的吸收峰。在 1 750 cm^{-1} 附近有 1 个强烈的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的吸收峰,在 1 250 cm^{-1} 处有 1 个 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰,表明含有酯键中的 $\text{C}-\text{O}$ 键,因此可以确定分子结构中存在酯键,酯键是区分 2 种合成原料与目标产物结构的关键官能团;此外,在 1 360 cm^{-1} 处观察到了 $\text{C}-\text{N}$ 的特征吸收峰,680 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{S}$ 键的吸收峰,证明探针结构中含有噻吩环结构,因此可以判断探针中含有噻吩环、酯键和 $\text{C}-\text{N}$ 的官能团等结构,证明合成的 PCP-T 探针的分子结构正确。

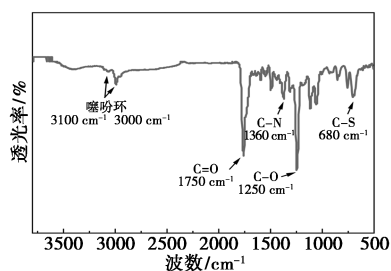


图 3 PCP-T 探针的傅里叶变换红外光谱

图 4 所示为 PCP-T 探针的液相色谱图,在对 PCP-T 探针进行高效液相色谱(HPLC)检测时,发现色谱图中存在 2 个色谱峰,具体成分详见表 1。经鉴定,色谱峰 1 保留时间为 13.20 min,是 PCP-T 探针的液相色谱峰,色谱峰 2 为合成探针过程中残留的少量原料,这不会对大气·OH 的测量产生干扰。

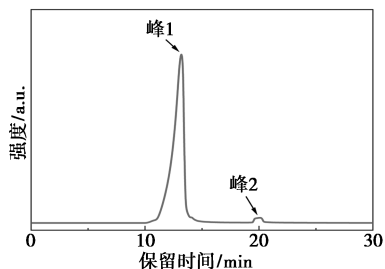


图 4 PCP-T 探针的液相色谱图

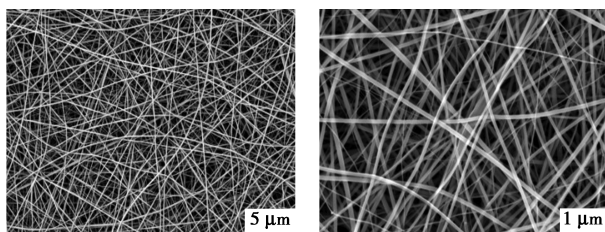
表 1 纯化的 PCP-T 探针化学成分

峰编号	保留时间/min	峰面积	峰高	峰面积百分比/%
1	13.20	153809780	2355065	97.36
2	20.08	4174862	72685	2.64

为了进一步评估探针分子的纯度和适用性,采用归一化方法对色谱峰面积进行定量分析。结果显示,PCP-T 探针分子的峰面积占比高达 97.36%。

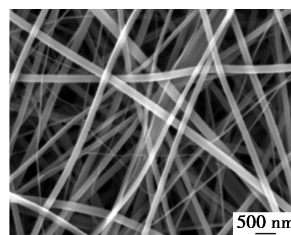
2.2 PCP-T 探针静电纺丝膜表征

如图 5 所示,在静电纺丝加载 PCP-T 探针后,静电纺丝膜的纤维分布均匀,纺丝纤维细且离散度小,提高了对较低浓度的自由基的捕集效率和吸附能力^[20]。光滑的纤维表面和无结点的结构提高了捕集的效率。较大的孔隙率提高了采样气体的通过性,提高对大气自由基的吸附和检测能力^[21]。



(a)

(b)



(c)

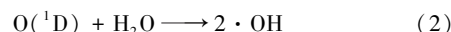
图 5 不同放大倍数下载 PCP-T 探针的静电纺丝膜 SEM 图像

2.3 PCP-T 探针膜捕获大气·OH 的应用

2.3.1 实验室模拟产生标准大气·OH 的方法

颗粒物氧化流动反应器 (potential aerosol mass oxidation flow reactor, PAM) 是一种能够标准化产生自由基的装置^[22]。该装置能够通过控制温度、相对湿度、氧化剂浓度等参数,用于模拟大气中挥发性有机化合物 (VOCs) 氧化过程和实际大气环境下的高氧化条件。

在实验室使用颗粒物氧化流动反应器 PAM 生成·OH, PAM 利用 185、254 nm 低压汞灯的照射来高效生成·OH,并广泛应用于大气化学和其他领域^[23]。可以通过调节 185、254 nm 低压汞灯的电压从而调控产生·OH 的浓度。生成·OH 的反应如下:



2.3.2 大气·OH 捕集膜的采样方法

图 6 所示是捕集大气中·OH 的静电纺丝膜及其在大气采样器上的采样过程。该装置有几个关键构成,静电纺丝膜、采样器主体以及连接管道^[24]。采样器包括抽气泵、流量计、采样入口和出口等部件,抽气泵产生负压,将大气气流吸入,大气气流通过采样入口进入采样器,被大气·OH 捕获膜采集^[25]。

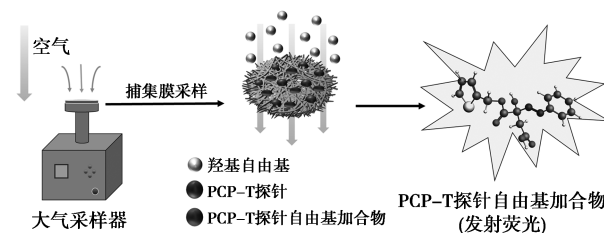


图 6 PCP-T 探针膜捕获大气中·OH 示意图

2.4 PCP-T 探针膜捕集大气·OH 定量方法

荧光光谱法定量·OH 的原理是利用·OH 与 PCP-T 探针反应生成一种独特的加成产物,即 PCP-T-OH。PCP-T-OH 具有独特的荧光特性,在 300 nm 的激发波长处有一个清晰的荧光峰。因此,可以利

用激发波长为 300 nm 处的荧光峰来定量加成产物 PCP-T-OH, 并推断出 $\cdot\text{OH}$ 的浓度。

利用荧光光谱法快速、方便地确定大气中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度, 采用 PerkinElmer-LS55 荧光分光光度计进行荧光光谱的测量, 狭缝宽度: E_x Slit = 15.0 nm; E_m Slit = 20.0 nm, 在 PCP-T-OH 的激发波长 $\lambda = 300$ nm 处进行测试。

实验控制在 $\cdot\text{OH}$ 浓度为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-6}$ 的范围内, 验证了不同浓度的 $\cdot\text{OH}$ 与加合产物荧光强度的关系, PCP-T 探针捕集 $\cdot\text{OH}$ 后, 在 300 nm 处观察荧光峰强度的变化, 发现随着 $\cdot\text{OH}$ 浓度的增加, 300 nm 处加合产物 PCP-T-OH 的荧光强度不断地增加, 如图 7(a), 接着进行了线性拟合后发现, $\cdot\text{OH}$ 浓度与加合产物 PCP-T-OH 的荧光强度有着良好的线性关系, 如图 7(b) 所示。然后利用荧光光谱的峰值强度进行换算, 得到大气 $\cdot\text{OH}$ 浓度的计算公式:

$$C_{\cdot\text{OH}}(\text{cm}^{-3}) = FL \times C_{\text{PCP-T}} \{ [P \times t \times F \times \alpha \times (1 - \beta) \times N_A] / (P_x \times t_x \times F_x \times K \times D_f) \} \quad (3)$$

式中, P_x 为工况下的大气压; P 为标准大气压, 101 kPa; t_x 为捕集时间, min; t 为标准捕集时间, 60 min; F_x 为采样气体流速, L/min; F 为标准采样气体流速, 100 L/min; K 为自由基修正系数; FL 为探针加合产物的荧光强度; α 为探针的有效捕获率, 75%; β 为加合产物 PCP-T-OH 的损失率, 27%; $C_{\text{PCP-T}}$ 为 PCP-T 荧光探针浓度, 10 mmol/L 为标准; $C_{\cdot\text{OH}}$ 为探

针捕获的 $\cdot\text{OH}$ 浓度, molecule/cm³; N_A 为阿伏加德罗常数 (6.02×10^{23}); D_f 为探针稀释倍率, 以 10 mmol/L 为标准。

3 结论

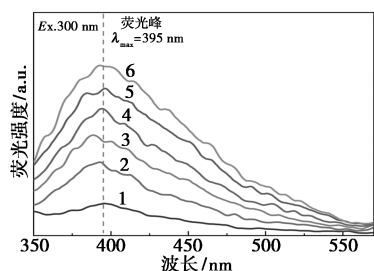
(1) 通过 1-苯基-3-羧酸基-5-吡唑酮 (PCP) 与 2-噻吩甲醇的酯化反应, 合成了 PCP-T 探针, 并对其结构进行了表征。FT-IR 显示了噻吩环、酯基、C—N 键和 C—S 键的存在, 验证了 PCP-T 探针的结构。HPLC 分析表明, PCP-T 探针的纯度高达 97.36%。

(2) 采用静电纺丝法将 PCP-T 探针制备成大气 $\cdot\text{OH}$ 捕集膜。SEM 观察结果显示, 膜纤维分布均匀, 孔隙率高, 且纤维直径细且均匀, 这些特性有利于提高自由基的捕获效率。

(3) 通过实验室 PAM 装置高效生成高浓度 $\cdot\text{OH}$, 模拟出标准的大气 $\cdot\text{OH}$ 环境, PCP-T 探针膜能够高效地捕获大气 $\cdot\text{OH}$, 然后生成加合产物 PCP-T-OH, 利用荧光光谱建立了定量分析大气 $\cdot\text{OH}$ 的方法。

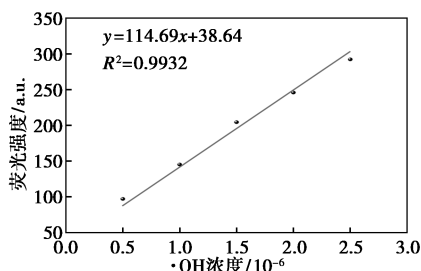
参考文献

- [1] Schneidmesser E von, Monks P S, Allan J D, *et al.* Chemistry and the linkages between air quality and climate change [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 3856–3897.
- [2] Wang P, Yang Y, Xue D, *et al.* Aerosols overtake greenhouse gases causing a warmer climate and more weather extremes toward carbon neutrality [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1767.
- [3] Lelieveld J, Butler T M, Croeley J N, *et al.* Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest [J]. *Nature*, 2008, 452(7188): 737–740.
- [4] Ren X. OH and HO₂ Chemistry in the urban atmosphere of New York City [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(26): 3639–3651.
- [5] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12/13/14): 2063–2101.
- [6] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(14): 5155–5236.
- [7] 楼星荣, 陆克定, 陈军, 等. 上海市 OH 自由基总去除速率的测量及其在 VOCs 污染控制中的应用 [R]. 上海市环境科学研究院, 2017.
- [8] Srivastava D, Vu T V, Tong S, *et al.* Formation of secondary organic aerosols from anthropogenic precursors in laboratory studies [J]. *npj Climate and Atmospheric Science*, 2022, 5(1): 75.
- [9] Bottorff B, Reidy E, Mielke L, *et al.* Development of a laser-



1—空白; 2— 0.5×10^{-6} ; 3— 1.0×10^{-6} ; 4— 1.5×10^{-6} ; 5— 2.0×10^{-6} ; 6— 2.5×10^{-6}

(a) 不同 $\cdot\text{OH}$ 浓度下 PCP-T-OH 的荧光强度



(b) OH 浓度和 PCP-T-OH 荧光强度的线性拟合曲线

图 7 不同 $\cdot\text{OH}$ 浓度与 PCP-T-OH 荧光强度之间的关系

- photofragmentation laser-induced fluorescence instrument for the detection of nitrous acid and hydroxyl radicals in the atmosphere [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14(9): 6039–6056.
- [10] 聂劲松, 张为俊, 杨颀, 等. 激光诱导荧光法测量 OH 自由基中激光产生的 OH 自由基转动能级布居及其对测量的影响 [J]. *原子与分子物理学报*, 2001, (2): 123–126.
- [11] Blocquet M, Schoemaeker C, Amedro D, *et al.* Quantification of OH and HO₂ radicals during the low-temperature oxidation of hydrocarbons by fluorescence assay by gas expansion technique [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(50): 20014–20017.
- [12] Zhu G L, Hu R Z, Xie P H, *et al.* Calibration system for OH radicals based on differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(8): 080703.
- [13] Muller J B A, Elste T, Plass-Dulmer C, *et al.* A novel semi-direct method to measure OH reactivity by chemical ionization mass spectrometry (CIMS) [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(7): 4413–4433.
- [14] Czapki G, Bielski B H J. Absorption spectra of the OH and O-radicals in aqueous solutions [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1993, 41(3): 503–505.
- [15] Bai X, Lu M, Yang D. HKOH-1: A highly sensitive and selective fluorescent probe for detecting endogenous hydroxyl radical in living cells [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2016, 100: S36.
- [16] Niu H, Chen K, Xu J, *et al.* Mitochondria-targeted fluorescent probes for oxidative stress imaging [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 299: 126938.
- [17] Xia Y, Zhang R, Wang Z, *et al.* Recent advances in high-performance fluorescent and bioluminescent RNA imaging probes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(10): 2824–2843.
- [18] Zhang S S, Kim H, Zhou Y, *et al.* Recent developments of small-molecule fluorescent probes for the detection of hydroxyl radical in biological systems [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2025, 185: 118165.
- [19] Yan J, Wen Y, Gao Y, *et al.* Effect of atmospheric pressure plasma jet treatment on the performance of needleless electrostatic spinning with low concentration of PCL solution [J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2024, 116(2): 328–337.
- [20] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, *et al.* A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(15): 2223–2253.
- [21] Wang X, Sun F, Yin G, *et al.* Tactile-sensing based on flexible PVDF nanofibers via electrospinning: A review [J]. *Sensors*, 2018, 18(2): 330.
- [22] Mitroo D, Sun Y, Combet D P, *et al.* Assessing the degree of plug flow in oxidation flow reactors (OFRs): A study on a potential aerosol mass (PAM) reactor [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(3): 1741–1756.
- [23] Liu Q, Huang D D, Lambe A T, *et al.* A Comprehensive characterization of empirical parameterizations for OH exposure in the aerodynamic potential aerosol mass oxidation flow reactor (PAM-OFR) [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2025, 18: 2509–2521.
- [24] 朱晓艳. 数显式大气采样器检定方法的研究与探讨 [J]. *中国标准化*, 2024, (6): 159–162.
- [25] 罗维祺, 侯晓华. 电子流量计大气采样器校准方法研究 [J]. *中国计量*, 2023, (10): 85–90. ■

(上接第 251 页)

- [5] Shuttleworth C W, Weiss J H. Zinc: new clues to diverse roles in brain ischemia [J]. *Trends Pharmacol Sci*, 2011, 32: 480.
- [6] Chasapis C T, Ntoupa P S A, Spiliopoulou C A, *et al.* Recent aspects of the effects of zinc on human health [J]. *Arch Toxicol*, 2020, 94: 1443.
- [7] Wang L, Zhu X, Li J, *et al.* A novel one-stepped synthesized Schiff-base fluorescence probe for specific recognition of zinc ions with highly sensitive and its application in living cells [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, 322(5): 124847.
- [8] Chen C, Dou Y, Liu W, *et al.* Two-photon fluorescence probe for palladium with perchlorate induced quenching mechanism and its application in smartphone-based rapid detection [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 463: 132859.
- [9] Han Q, Liu X, Wang X, *et al.* Rational design of a lysosomal-targeted ratiometric two-photon fluorescent probe for imaging hydrogen polysulfides in live cells [J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 173: 107877.
- [10] Irshad H, Khan K, Qvortrup K. Advances in fluorescent sensors for trace detection of metal contaminants and agrochemical residues in soil: A comprehensive review [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2025, 191: 118365.
- [11] Huang Y, Cao X, Deng Y, *et al.* An overview on recent advances of reversible fluorescent probes and their biological applications [J]. *Talanta*, 2024, 268: 125275.
- [12] Shi Z, Han Q, Yang L, *et al.* A highly selective two-photon fluorescent probe for detection of cadmium (II) based on intramolecular electron transfer and its imaging in living cells [J]. *Chemistry A European Journal*, 2015, 21(1): 290.
- [13] Ma Y, Wang F, Kambam S, *et al.* A quinoline-based fluorescent chemosensor for distinguishing Cadmium from zinc ions using cysteine as an auxiliary reagent [J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 188: 1116.
- [14] 张艳阁, 张红月, 赵付荣, 等. 基于香豆素苯并咪唑类的双光子荧光探针及其对 Cu²⁺ 的选择性识别 [J]. *化学进展*, 2025, 44(9): 1365.
- [15] Xu Z, Baek K H, Kim H N, *et al.* Zn²⁺-triggered amide tautomerization produces a highly Zn²⁺-selective, cell-permeable, and ratiometric fluorescent sensor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 601–610. ■