

用于饲料中 Cu^{2+} 检测的新型荧光探针的合成与性能研究

曾碧涛¹, 马文成¹, 田庆勤², 赵志刚², 石治川^{2*}

(1. 宜宾职业技术学院, 四川 宜宾 644003; 2. 西南民族大学化学与环境学院, 四川 成都 610225)

摘要: 针对饲料中铜离子快速检测的需求, 合成了一种新型席夫碱荧光探针 P。该探针在乙醇/水溶液中发射强荧光, 加入 Cu^{2+} 后荧光迅速淬灭, 紫外灯下颜色变化明显, 可实现裸眼识别。探针 P 选择性高, 抗干扰能力强, 检出限低至 58.3 nmol/L, 与 Cu^{2+} 形成 1:1 配合物。试纸实验和饲料加标回收结果表明, 该探针操作简便、响应快速, 在饲料及环境样品中 Cu^{2+} 检测方面具有良好的实用价值。

关键词: 铜离子; 席夫碱; 荧光探针; 饲料

中图分类号: O62

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0244-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.040

Synthesis and performance study of a novel fluorescent probe for Cu^{2+} detection in feed

ZENG Bi-tao¹, MA Wen-cheng¹, TIAN Qing-qin², ZHAO Zhi-gang², SHI Zhi-chuan^{2*}

(1. Yibin Vocational & Technical College, Yibin 644003, China;

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

Abstract: To meet the demand for rapid detection of copper ions in feed, a novel Schiff-base fluorescent probe P was synthesized in this study. The probe exhibits strong fluorescence emission in ethanol/water solution. Upon addition of Cu^{2+} , the fluorescence is rapidly quenched, with an obvious color change under a UV lamp, enabling naked-eye recognition. The probe shows high selectivity and strong anti-interference ability, with a detection limit as low as 58.3 nmol/L, and forms a 1:1 complex with Cu^{2+} . Results from test strip experiments and feed spike recovery tests indicate that the probe is easy to operate, responds quickly, and has good practical value for the detection of Cu^{2+} in feed and environmental samples.

Key words: copper ion; Schiff base; fluorescent probe; feed

铜是动物生长发育过程中不可或缺的必需微量元素之一, 在畜禽养殖中发挥着重要的生理功能^[1]。在畜禽日粮中合理添加含铜饲料添加剂(如硫酸铜、柠檬酸铜等), 可有效调控机体代谢, 促进生长性能提升, 并维持养殖动物的健康状态^[2-3]。然而, 铜元素的过量添加会导致畜禽多系统生理功能紊乱: 一方面可引起肝脏、肾脏等实质器官的病理性损伤, 并通过干扰生殖内分泌轴功能降低繁殖性能^[4]; 另一方面, 过量的铜无法被动物机体有效利用, 既造成饲料资源浪费、增加养殖成本, 又随畜禽粪便大量排放, 在土壤和水体中累积, 引发重金属污染风险, 进而威胁生态系统稳定性和养殖业的可持续发展^[5-6]。因此, 开发高效、简便的分析方法用于

饲料样品中铜含量的检测具有重要意义。

迄今为止, 多种分析技术已被应用于环境和生物样品中铜的定量检测, 主要包括原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、伏安法及比色法等^[7-9]。然而, 上述方法普遍依赖大型仪器设备, 操作复杂、试剂消耗量大、检测周期长, 且样品前处理烦琐, 难以满足现场快速检测及活细胞或组织内铜离子动态监测的需求^[10]。相比之下, 荧光探针技术凭借操作简便、成本低廉、响应迅速、选择性好以及可实现裸眼可视化检测等优势, 近年来在铜离子传感领域受到广泛关注^[11-12]。

目前, 研究者已成功开发出多种用于铜离子检测的荧光探针, 并实现了在不同体系中的应用。根

收稿日期: 2026-04-17; 修回日期: 2026-05-27

基金项目: 宜宾市科技计划项目(2024CG005); 宜宾职业技术学院院级重点科研项目(22ZRZD-07)

作者简介: 曾碧涛(1982-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为有机合成, zbt917@163.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@swun.edu.cn。

据识别机制的不同,已报道的铜离子化学传感器主要可分为若干类型:一类是基于氮(N)、氧(O)等强配位原子构筑的络合型传感器,其中席夫碱单元因亚胺基团($-\text{C}=\text{N}-$)能与铜离子形成稳定的配合物而被广泛采用^[13-14];另一类是基于铜离子诱导特定化学键水解的“关-开”型荧光探针,典型代表为罗丹明内酰胺衍生物,内酰胺环在铜离子存在下水解开环,从而恢复强荧光发射^[15]。这些研究为开发新型铜离子荧光探针提供了重要的设计思路和理论依据。以4-溴三苯胺为起始原料,经3步反应,合成了一种新型席夫碱荧光探针P。该探针对 Cu^{2+} 具有快速、高选择性和高灵敏度的识别性能,荧光淬灭响应明显且可肉眼观察。探针与 Cu^{2+} 形成 1:1 型配合物,配位位点为酚羟基氧原子和亚胺氮原子。试纸实验实现了 Cu^{2+} 的可视化检测,饲料加标回收结果良好,表明该探针在饲料及环境样品中 Cu^{2+} 检测方面具有实际的应用价值。

1 实验部分

1.1 实验仪器

400 MHz 核磁共振仪(Me_4Si 作内标),美国安捷伦公司生产;Thermo Scientific LTQ Orbitrap 高分辨质谱仪,美国赛默飞公司生产;UV-6100 型双光束紫外-可见分光光度计,上海美普达公司生产;Dual-FL 型荧光光谱仪,日本 HORIBA 公司生产;IR200 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片),美国赛默飞公司生产;WRS-1B 型数字熔点仪,温度计未经校正,上海精密仪器仪表有限公司生产;WP-UPT-10 型超纯水机,四川沃特水处理设备有限公司生产;PE28 型 pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产。

1.2 实验试剂

4-溴三苯胺、4-甲酰基苯硼酸、四(三苯基膦)钯、无水碳酸钾、水合肼、2-羟基-1-萘甲醛、浓盐酸、四氢呋喃、无水乙醇、石油醚、乙酸乙酯、醋酸银、醋酸钙、醋酸镉、醋酸钠、醋酸钴、醋酸铜、醋酸铬、醋酸铁、醋酸镁、醋酸锰、醋酸镍、醋酸铅、醋酸锌、醋酸铝、醋酸钡、硝酸汞标准溶液(0.1 mol/L),所有试剂均为市售分析纯级。实验用水为去离子水。

2 试验方法

2.1 探针 P 的合成

探针 P 的合成路线如图 1 所示。

4'-(二苯氨基)-[1,1'-联苯]-4-甲醛(中间

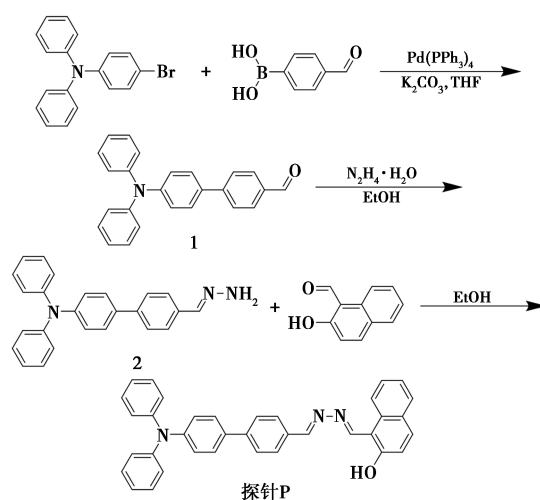


图 1 探针 P 的合成路线

体 1) 和 (E)-4'-[(亚胍基)甲基]-N,N-二苯基-[1,1'-联苯]-4-胺(中间体 2) 根据已报道文献^[16] 制备所得。

向圆底烧瓶中依次加入 (E)-4'-[(亚胍基)甲基]-N,N-二苯基-[1,1'-联苯]-4-胺 (363 mg, 1 mmol)、2-羟基-1-萘甲醛 (172 mg, 1 mmol) 和无水乙醇 (20 mL)。待完全溶解后,向混合液中加入 1 滴浓盐酸,然后在氩气氛围下加热回流 3 h。反应完成后,将反应液冷却、过滤,得到黄色固体粗产物。粗产物用乙醇洗涤 3 次后,用乙酸乙酯进行重结晶,干燥后,得到黄色粉末状固体探针 P (380 mg, 产率 74%)。m. p. 287.2 ~ 287.5 °C。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 454, 1 603, 1 494, 1 403, 1 081, 819。¹H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 13.14 (s, 1H)、9.79 (s, 1H)、8.93 (s, 1H)、8.56 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H)、8.06 ~ 7.96 (m, 3H)、7.91 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H)、7.83 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H)、7.71 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H)、7.60 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H)、7.43 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H)、7.35 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 4H)、7.27 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 1H)、7.14 ~ 7.02 (m, 8H)。¹³C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 162.03、161.75、160.70、147.87、147.30、142.89、135.13、132.98、132.68、132.49、130.11、129.61、129.38、128.52、128.24、128.21、126.90、124.90、124.24、123.98、123.22、121.88、119.25、108.79。HRMS (ESI), $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}^+$, 理论值 (实测值), 518.222 7 (518.223 3) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。

2.2 溶液的配制及探针的光学响应测定

探针 P 用少量 DMSO 溶解,经乙醇/DMSO (体积比 1:1) 混合溶液稀释后,定容得浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的储备液。不同金属离子溶液分别采用相应

的醋酸盐 (Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Na^+ 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ba^{2+}) 或标准溶液 (Hg^{2+}), 配制成浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的去离子水溶液。

取 $20 \mu\text{L}$ 上述探针 P 储备液 (1 mmol/L) 置于 10 mL 比色管中, 以乙醇/水 (体积比 1:1) 混合溶液稀释至 10 mL , 随后加入适量的不同金属离子溶液, 待充分摇匀后, 取适量混合液于比色皿中, 分别测定相应的紫外-可见吸收光谱与荧光发射光谱。荧光发射光谱测定条件: 激发波长 437 nm , 狭缝宽 2 nm , 扫描范围 $250 \sim 800 \text{ nm}$ 。

2.3 结合常数的计算

探针 P 与 Cu^{2+} 之间结合常数 (K_a) 根据 Benesi-Hildebrand 方程: $1/(F - F_{\min}) = 1/[K[\text{Cu}^{2+}](F_{\max} - F_{\min})] + 1/(F_{\max} - F_{\min})$ 计算, 其中 F 为 P- Cu^{2+} 配合物的荧光强度, $F_{\min}$ 为 P- Cu^{2+} 配合物的最小荧光强度, $F_{\max}$ 为探针 P 的荧光强度。

3 结果与讨论

3.1 探针 P 对 Cu^{2+} 识别的光学响应

为探究探针 P 对 Cu^{2+} 识别的光学响应, 在探针 P ($20 \mu\text{mol/L}$) 的乙醇/水 (体积比 1:1) 溶液中加入 Cu^{2+} 溶液 ($40 \mu\text{mol/L}$), 反应 2 min 后分别测定其紫外-可见吸收光谱 (图 2) 和荧光发射光谱 (图 3)。紫外-可见吸收光谱结果表明, 探针 P 在 419 nm 处

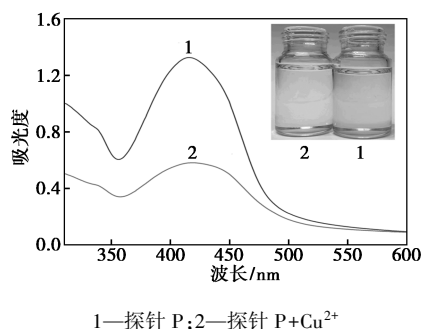


图 2 探针 P 对 Cu^{2+} 识别的紫外-可见吸收光谱

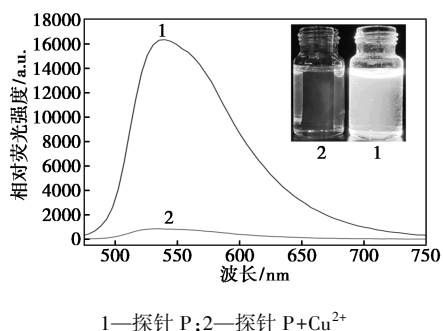


图 3 探针 P 对 Cu^{2+} 识别的荧光发射光谱

呈现最大吸收峰; 加入 Cu^{2+} 后, 该吸收峰强度显著降低, 提示探针 P 与 Cu^{2+} 之间发生了相互作用, 影响了分子的电子跃迁过程。荧光发射光谱结果显示, 探针 P 在 535 nm 处具有强荧光 ($\lambda_{\text{ex}} = 437 \text{ nm}$); 加入 Cu^{2+} 后, 荧光几乎完全淬灭, 同时在紫外灯照射下溶液的亮黄色荧光消失。上述光谱变化表明, 探针 P 对 Cu^{2+} 具有明显的光学响应, 可通过肉眼实现初步识别。

3.2 探针 P 对 Cu^{2+} 识别的响应时间

为考察探针 P 对 Cu^{2+} 的响应速度, 测定了荧光强度随时间的变化规律。在无 Cu^{2+} 存在时, 探针 P ($20 \mu\text{mol/L}$) 在 535 nm 处发射强荧光。向体系中加入 Cu^{2+} ($40 \mu\text{mol/L}$) 后, 荧光强度在 30 s 内急剧淬灭, 并在约 2 min 后趋于稳定 (图 4)。该结果表明, 探针 P 与 Cu^{2+} 之间的配位反应动力学较快, 能够在短时间内完成识别过程, 满足快速检测的需求。

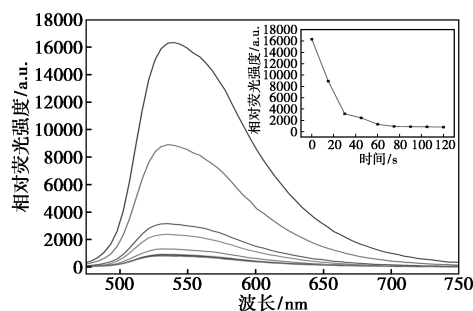


图 4 探针 P 对 Cu^{2+} 识别的响应时间

3.3 探针 P 对 Cu^{2+} 识别的选择性与抗干扰能力

为评估探针 P 对 Cu^{2+} 的特异性识别性能, 考察了其对于多种常见金属离子 (Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Na^+ 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+}) 的荧光响应。在探针 P ($20 \mu\text{mol/L}$) 的乙醇/水 (体积比 1:1) 溶液中分别加入 Cu^{2+} ($40 \mu\text{mol/L}$) 或等浓度的其他金属离子, 室温反应 2 min 后记录荧光发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 437 \text{ nm}$)。如图 5 所示, 仅 Cu^{2+} 的加入使探针 P 的荧光强度发生显著

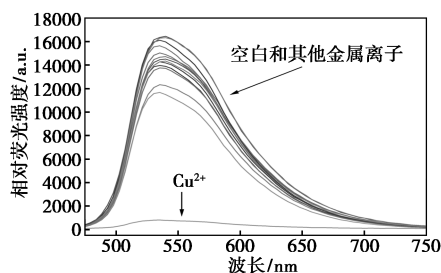
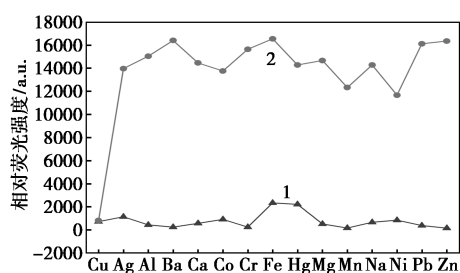


图 5 探针 P 对不同金属离子的荧光发射光谱

淬灭; Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 仅引起荧光强度微弱降低,其余金属离子对荧光强度无明显影响。以上结果充分证明,探针 P 对 Cu^{2+} 具有优异的选择性识别能力。

为进一步验证探针 P 在复杂体系中的适用性,开展了竞争实验(图 6)。将 Cu^{2+} (40 $\mu\text{mol/L}$) 与其他金属离子 (40 $\mu\text{mol/L}$) 共同加入探针 P 溶液 (20 $\mu\text{mol/L}$) 中,测得的荧光淬灭程度与 Cu^{2+} 单独存在时相近,表明共存金属离子几乎不干扰探针 P 对 Cu^{2+} 的响应。该结果证实,探针 P 在复杂离子环境中仍能维持对 Cu^{2+} 的特异性荧光响应,具备良好的抗干扰能力。



1—探针 P+其他金属离子+ Cu^{2+} ; 2—探针 P+其他金属离子

图 6 共存离子的影响 ($\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$)

3.4 探针 P 对 Cu^{2+} 识别的灵敏度与检出限

为评价探针 P 对 Cu^{2+} 的检测灵敏度,进行了浓度滴定实验。向探针 P (20 $\mu\text{mol/L}$) 的乙醇/水 (体积比 1:1) 溶液中逐步加入不同浓度的 Cu^{2+} (0、2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22、24 $\mu\text{mol/L}$), 反应 2 min 后测定荧光发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 437 \text{ nm}$)。如图 7 所示,随着 Cu^{2+} 浓度逐渐增加,探针 P 在 535 nm 处的荧光强度呈持续下降趋势;当 Cu^{2+} 浓度达到 20 $\mu\text{mol/L}$ 时,荧光强度趋于平稳,这可能是由于探针 P 分子中的酚羟基氧原子和亚氨基氮原子与 Cu^{2+} 发生特异性配位,形成了非荧光性配合物,导致荧光淬灭。图 7 内插图显示,在 Cu^{2+} 浓度为 0 ~

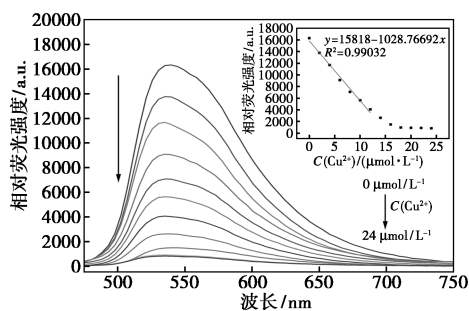
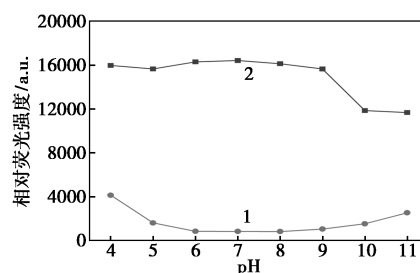


图 7 探针 P 在不同 Cu^{2+} 浓度下的荧光发射光谱 (插图:探针 P 在 535 nm 处荧光强度随 Cu^{2+} 浓度的变化曲线及线性拟合)

12 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,535 nm 处荧光强度与 Cu^{2+} 浓度呈良好线性关系,线性回归方程为 $y = 15\ 818 - 1\ 028.766\ 92x$ ($R^2 = 0.990\ 32$)。根据 3σ 方法 ($\text{LOD} = 3\sigma/K$, 其中 σ 为空白溶液的标准偏差, K 为标准曲线斜率), 计算得到探针 P 对 Cu^{2+} 的检出限为 58.3 nmol/L。该结果表明,探针 P 能够实现对痕量 Cu^{2+} 的高灵敏检测。

3.5 pH 对探针 P 识别 Cu^{2+} 的影响

为考察不同 pH 环境对探针 P 识别 Cu^{2+} 能力的影响,在 pH 4 ~ 11 范围内进行了 pH 滴定实验 (图 8)。结果表明,探针 P 本身在较宽 pH 范围内均保持强荧光;当 $\text{pH} > 9$ 时,因酚羟基去质子化导致荧光强度略有下降。在 pH 5 ~ 9 范围内,加入 Cu^{2+} (40 $\mu\text{mol/L}$) 后,探针 P (20 $\mu\text{mol/L}$) 在 535 nm 处的荧光强度显著降低,表明该 pH 区间有利于 P- Cu^{2+} 配合物的形成。当 $\text{pH} < 5$ 时,荧光淬灭程度减弱,发射强度较 pH 7 时有所回升,原因在于酸性条件下探针分子中席夫碱结构发生质子化,降低了与 Cu^{2+} 的配位能力。综上,探针 P 在弱酸至弱碱性条件下对 Cu^{2+} 的检测效果最佳,适用于生理及相关环境样品分析。



1—探针 P+ Cu^{2+} ; 2—探针 P

图 8 pH 对探针 P 识别 Cu^{2+} 的影响 ($\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$)

3.6 络合比与结合常数

采用 Job's 曲线法确定探针 P 与 Cu^{2+} 的结合化学计量比。保持探针 P 与 Cu^{2+} 的总浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$, 改变两者摩尔分数, 测定 535 nm 处荧光强度随 Cu^{2+} 摩尔分数的变化 (图 9)。结果表明, 当

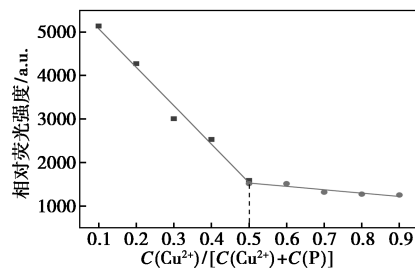


图 9 Job's 曲线 ($\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$)

Cu^{2+} 摩尔分数为 0.5 时, 荧光强度达到拐点, 表明探针 P 与 Cu^{2+} 形成 1:1 型配合物。

基于荧光滴定数据, 通过双倒数法 (Benesi-Hildebrand 方程) 绘制 $1/(F-F_{\min})$ 对 $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 的关系图 (图 10), 所得曲线呈良好线性关系 ($R^2=0.98464$)。计算得到结合常数 $K_a=6.39\times 10^4(\text{mol/L})^{-1}$, 说明探针 P 与 Cu^{2+} 之间具有较强的结合亲和力, 这为探针在低浓度下识别 Cu^{2+} 提供了热力学基础。

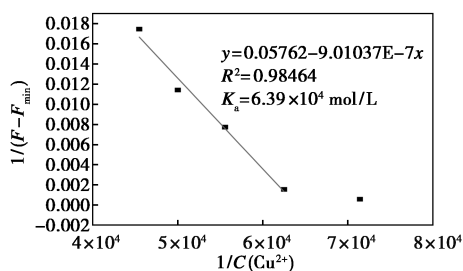


图 10 探针与不同浓度 Cu^{2+} 的 Benesi-Hildebrand 曲线

3.7 探针 P 识别 Cu^{2+} 的机理

基于上述实验结果, 推测探针 P 通过与 Cu^{2+} 配位形成稳定的配合物 P-Cu^{2+} , 从而引起荧光淬灭。为进一步阐明配位位点, 测定了探针 P 与 Cu^{2+} 反应前后的 ^1H NMR 谱图 (图 11)。由于 Cu^{2+} 具有顺磁性, 可显著影响邻近配位位点质子的 NMR 信号。结果显示, 游离探针 P 中酚羟基 ($-\text{OH}$) 质子信号出现在 $\delta=13.14\times 10^{-6}$, 2 个亚胺基 ($-\text{N}=\text{CH}-$) 质子信号分别出现在 $\delta=9.79\times 10^{-6}$ 和 8.93×10^{-6} 。加入 Cu^{2+} 后, $\delta=13.14\times 10^{-6}$ 处的 $-\text{OH}$ 质子信号几乎完全消失, 而 2 个亚胺质子信号显著降低且峰形变宽。该现象表明, 酚羟基氧原子和 2 个亚胺氮原子共同参与了与 Cu^{2+} 的配位, 形成了 1:1 模式的配合物 (图 12)。

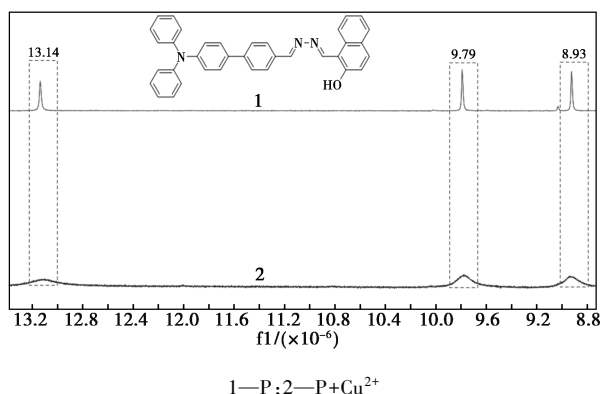


图 11 探针 P 与 P-Cu^{2+} 的核磁氢谱 (部分) 对比

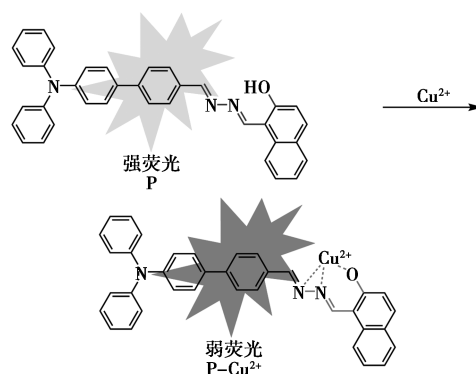


图 12 探针 P 识别 Cu^{2+} 的机理

3.8 试纸实验

为验证探针 P 在实际快速检测中的可行性, 制备了基于滤纸的简易检测试纸。将定性滤纸浸泡于含探针 P 的乙醇溶液中, 室温通风干燥后裁剪成特定字母形状 (“XY”), 随后浸入醋酸铜溶液中, 再次室温通风干燥并压平, 观察荧光变化 (图 13)。结果显示, 原始探针 P 试纸在紫外灯下呈现强黄色荧光; 与 Cu^{2+} 接触后, 荧光显著减弱。该试纸实验直观地表明, 探针 P 可用于 Cu^{2+} 的裸眼可视化检测, 操作简便、成本低廉, 具备良好的商业化开发前景。

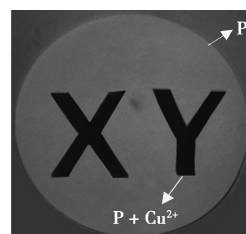


图 13 试纸实验

3.9 饲料中 Cu^{2+} 的检测

为评估探针 P 在实际样品中的应用潜力, 选取 3 种市售未添加饲料微矿复合包的饲料样品 (样品 A、B、C) 进行 Cu^{2+} 加标回收实验。分别称取样品 (5 g), 充分研磨粉碎后加入超纯水 (500 mL), 浸泡 24 h。取上清液经过滤、有机溶剂萃取去除潜在铜离子和杂质后, 配制乙醇/上清液 (体积比 1:1) 混合溶液。向其中加入探针 P (20 $\mu\text{mol/L}$) 及不同浓度的 Cu^{2+} 标准溶液 (4、8、12 $\mu\text{mol/L}$), 测定荧光强度, 计算 Cu^{2+} 检出量、加标回收率及相对标准偏差 (RSD), 结果见表 1。实验结果表明, 探针 P 的加标回收率在 94.0% ~ 106.5% 之间, RSD 值较低, 说明该方法具有良好的准确性和精密度, 能够满足饲料样品中 Cu^{2+} 的定量分析要求。因此, 探针 P 在食品

安全与饲料质量监控领域具有实际应用价值。

表 1 探针 P 对饲料样品中 Cu^{2+} 的测定

样品	Cu^{2+} 加入量/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cu^{2+} 检出量/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %	相对标准 偏差/%
样品 A	4	3.82	95.5	± 5.23
	8	8.25	103.1	
	12	12.68	105.7	
样品 B	4	3.76	94.0	± 5.25
	8	7.91	98.9	
	12	12.53	104.4	
样品 C	4	4.26	106.5	± 3.82
	8	8.33	104.1	
	12	11.85	98.8	

4 结论

以 4-溴三苯胺为原料合成了一种新型席夫碱类 Cu^{2+} 荧光探针 P, 其在乙醇/水 (体积比 1:1) 溶液中于 535 nm 处发射强荧光, 加入 Cu^{2+} 后荧光迅速 (30 s 内急剧淬灭, 约 2 min 稳定) 且几乎完全淬灭, 紫外灯下亮黄色荧光消失, 可实现肉眼识别。选择性实验表明, 常见金属离子中仅 Cu^{2+} 能显著淬灭探针荧光, 共存离子无明显干扰, 抗干扰能力强。荧光滴定结果显示, 在 0~12 $\mu\text{mol/L}$ Cu^{2+} 浓度范围内线性良好 ($R^2 = 0.99032$), 检出限为 58.3 nmol/L, 灵敏度高; pH 5~9 范围内响应最佳。Job's 曲线和 Benesi-Hildebrand 方程分析表明, 探针与 Cu^{2+} 形成 1:1 型配合物, 结合常数 $K_a = 6.39 \times 10^4 (\text{mol/L})^{-1}$ 。 ^1H NMR 证实配位位点为酚羟基氧原子和 2 个亚胺氮原子。基于滤纸的试纸实验实现了 Cu^{2+} 的可视化检测, 饲料加标回收率在 94.0%~106.5% 之间, 准确性和精密度良好。综上, 该探针合成简便、响应快、选择性好、灵敏度高, 在饲料及环境样品中 Cu^{2+} 检测方面具有实际应用价值。

参考文献

- [1] Cetin I, Berti C, Calabrese S. Role of micronutrients in the periconceptional period[J]. Human Reproduction Update, 2010, 16(1): 80-95.
- [2] 赛庆燕. 论高铜饲料对畜禽生长的利和弊[J]. 畜牧生产, 2010,

31(12):21-24.

- [3] Hill G M, Shannon M C. Copper and zinc nutritional issues for agricultural animal production[J]. Animals, 2019, 9(2): 31-37.
- [4] 刘凤美, 厉素霞. 饲料中铜锌添加标准的变化及超标原因分析[J]. 浙江畜牧兽医, 2019, 44(1): 17-18.
- [5] 陈华君, 俞果珍. 高铜高锌饲料对生猪粪便及土壤的影响[J]. 浙江畜牧兽医, 2019, 44(6): 18-22.
- [6] 徐国茂, 杨琳芬, 李勇, 等. 江西省规模化猪场中重金属含量及相关性研究[J]. 畜牧与兽医, 2020, 52(9): 44-49.
- [7] Özzeybek G, Erarpat S, Chormey D S, et al. Sensitive determination of copper in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2017, 132(1): 406-410.
- [8] Liu L H, Yun Z J, He B, et al. Efficient interface for online coupling of capillary electrophoresis with inductively coupled plasma-mass spectrometry and its application in simultaneous speciation analysis of arsenic and selenium[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(16): 8167-8175.
- [9] Wang Y S, Zhu Z F, Fan C B, et al. A naphthalene-dansylhydrazine based ratiometric fluorescence probe for selectively detecting Cu^{2+} [J]. Tetrahedron Letters, 2020, 61(4): 151427-151430.
- [10] Tian M J, Wang C Y, Ma Q J, et al. A highly selective fluorescent probe for Hg^{2+} based on a 1,8-naphthalimide derivative[J]. ACS Omega, 2020, 5(29): 18176-18184.
- [11] Saha T, Sengupta A, Hazra P, et al. In vitro sensing of Cu^{+} through a green fluorescence rise of pyranine[J]. Photochemical & Photobiological Science, 2014, 13(10): 1427-1433.
- [12] Aysha T S, El-Sedik M S, Mohamed M B I, et al. Dual functional colorimetric and turn-off fluorescence probe based on pyrrolinone ester hydrazone dye derivative for Cu^{2+} monitoring and pH change[J]. Dyes and Pigments, 2019, 170(1): 107549-107559.
- [13] Zhao Y H, Luo Y Y, Wang H, et al. A novel ratiometric and reversible fluorescence probe with a large Stokes shift for Cu^{2+} based on a new clamp-on unit[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1065(1): 134-141.
- [14] Oliveira L S D, Balbino M A, Menezes M M T D, et al. Voltammetric analysis of cocaine using platinum and glassy carbon electrodes chemically modified with Uranyl Schiff base films[J]. Microchemical Journal, 2013, 110(1): 374-378.
- [15] Huo F J, Su J, Sun Y Q, et al. A rhodamine-based dual chemosensor for the visual detection of copper and the ratiometric fluorescent detection of vanadium[J]. Dyes and Pigments, 2010, 86(1): 50-55.
- [16] Shang J Y, Li Y B, Chen K N, et al. Synthesis and properties of an AIE fluorescent probe for Cu^{2+} detection based on ESIPT system[J]. Chemical Papers, 2021, 75(5): 1851-1859. ■