

接力识别 Al^{3+} 及 F^- 的偶氮类 荧光探针合成与应用

刘其业, 喻艳超*, 荆军凯, 由君, 武文莉

(哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院 绿色化工技术黑龙江省高校重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 以 6-氨基间甲酚和 1-萘酚为原料, 合成了 2-(2-羟基-4-甲基苯偶氮)-1-萘酚 (探针 NA-M), 通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、FTIR、HRMS 表征了其结构。测试了探针 NA-M 对 Al^{3+} 的选择性识别性能及其与 Al^{3+} 形成的络合物 (NA-M+ Al^{3+}) 对 F^- 的选择性识别性能, 推测了探针 NA-M 与 Al^{3+} 和 F^- 间的作用机制。考察了探针 NA-M 在实际样品中的应用。结果表明, 在 pH=7.4、 $V(\text{甲醇}) : V(N\text{-}2\text{-羟乙基哌嗪-}N'\text{-}2\text{-乙磺酸})=9 : 1$ 的溶剂中, 探针 NA-M 与 Al^{3+} 在 590 nm 处发生显著的荧光增强作用, 并对 Al^{3+} 的识别表现出高选择性、抗金属离子干扰性和良好的灵敏度 (检测限为 8.4×10^{-7} mol/L), Al^{3+} 与探针 NA-M 形成了配位比为 1 : 2 的 NA-M+ Al^{3+} ; NA-M+ Al^{3+} 在 F^- 加入后发生显著的荧光猝灭现象, F^- 可以捕获 NA-M+ Al^{3+} 中的 Al^{3+} , 从而引起荧光变化。NA-M+ Al^{3+} 对 F^- 的识别也显示出高选择性和良好的抗其他阴离子干扰能力和灵敏度 (检测限为 9.5×10^{-7} mol/L); 在体系 pH 为 5~10 时, 探针 NA-M 识别 Al^{3+} 及 F^- 表现出良好的效果, 交替加入 Al^{3+} 和 F^- 可引起其荧光强度的可逆变化, 探针 NA-M 可以通过荧光信号的“关-开-关”转变, 用于接力识别 Al^{3+} 和 F^- 。在实际样品的检测中, Al^{3+} 的回收率在 98.8%~107.0% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.6%~4.3%; F^- 的回收率为 97.8%~101.4%, RSD 为 1.4%~2.3%。

关键词: 偶氮; 荧光探针; Al^{3+} ; F^- ; 接力识别; 功能材料

中图分类号: TQ422; O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 10-2164-07

Synthesis and application of azo-based fluorescent probe for sequential recognition of Al^{3+} and F^-

LIU Qiye, YU Yanchao*, JING Junkai, YOU Jun, WU Wenju

(Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology of College of Heilongjiang Province, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, Heilongjiang, China)

Abstract: 2-(2-Hydroxy-4-methylbenzene-azo)-1-naphthol, fluorescent probe (NA-M), was synthesized from 6-amino-*m*-cresol and 1-naphthol, and characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR, HRMS. The selective recognition of Al^{3+} by the probe NA-M and of F^- by the complex formed with Al^{3+} (NA-M+ Al^{3+}) were analyzed, with the interaction mechanism between the probe NA-M and Al^{3+} and F^- speculated. The application of probe NA-M in practical samples was further evaluated. The results showed that in $V(\text{methanol}) : V(N\text{-}2\text{-hydroxyethylpiperazine-}N'\text{-}2\text{-ethanesulfonic acid})=9 : 1$ solvent with pH=7.4, the fluorescence of the probe NA-M and Al^{3+} was significantly enhanced at 590 nm. The probe exhibited Al^{3+} detection limit of 8.4×10^{-7} mol/L with high selectivity, resistance to metal ion interference and good sensitivity. Furthermore, Al^{3+} and probe NA-M formed NA-M+ Al^{3+} with a coordination ratio of 1 : 2, which displayed a significant fluorescence quenching phenomenon after addition of F^- , which was attributed to the capture of Al^{3+} in NA-M+ Al^{3+} by F^- resulting in fluorescence changes. NA-M+ Al^{3+}

收稿日期: 2023-10-17; 定用日期: 2023-12-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230871

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (LH2021H001)

作者简介: 刘其业 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: liuqiye0236@163.com. 联系人: 喻艳超 (1987—), 女, 副教授, E-mail: yychao136@163.com.

demonstrated outstanding selectivity and anti-interference capability towards F^- by quenching the fluorescence, with a detection limit for F^- of 9.5×10^{-7} mol/L. When the pH of the system was 5~10, the probe NA-M exhibited a good effect in recognizing Al^{3+} and F^- . The addition of Al^{3+} and F^- alternately could cause a reversible change in the fluorescence intensity. The probe NA-M could be used for sequential recognition of Al^{3+} and F^- through the "off-on-off" transformation of the fluorescent signal. In actual samples, the recoveries of Al^{3+} ranged from 98.8% to 107.0% with relative standard deviations (RSD) of 2.6%~4.3%, while those of F^- ranged from 97.8% to 101.4% with RSD of 1.4%~2.3%.

Key words: azoids; fluorescent probes; Al^{3+} ; F^- ; sequential recognition; functional materials

铝是地壳中最丰富的金属元素^[1], 铝基化合物被广泛应用于结构材料、汽车和水处理等领域^[2-4]。然而, 铝的过度使用可能对人类、植物和动物造成潜在的危害^[5-7]。研究发现, 对于人类而言, 铝的过度积累可能导致阿尔茨海默病和帕金森病, 还会对细胞和骨骼等造成严重损害^[8-9]。人体对铝的平均摄入量约为每天 3~10 mg, 每周膳食中摄入量为 7 mg/kg^[10], 饮用水中铝浓度的规定上限为 7.41 $\mu\text{mol/L}$ ^[11]。因此, 迫切需要开发一种快速、敏感、选择性的方法, 用于精确和定量检测痕量铝。

氟是全球分布最广泛的元素之一, 氟离子 (F^-) 是人体牙齿和骨骼的必需成分, 也是液晶材料的组成之一^[12]。当低浓度 F^- 存在时, 可以预防蛀牙并有助于骨质疏松症的治疗^[13], 然而, 人体内过高浓度的 F^- 会导致氟中毒, 引发肾脏、胃肠和免疫毒性^[14-15], 还会干扰 DNA 和蛋白质的合成^[16-18], 导致免疫系统受损甚至死亡^[19]。因此, 对 F^- 的敏感和选择性识别方法的开发一直备受关注。

偶氮化合物, 特别是芳基偶氮衍生物, 具有优异的光学性能, 在聚酯纺织品、分散偶氮染料等领域得到广泛应用^[20-21]。偶氮基团中的 N 原子具有孤对电子, 可以为金属离子提供络合位点, 因此, 偶氮化合物也在荧光探针领域应用广泛^[22-24]。

本文拟以 6-氨基间甲酚和 1-萘酚为原料, 设计并合成偶氮类化合物 2-(2-羟基-4-甲基苯偶氮)-1-萘酚 (NA-M), 将其溶解在体积比为 9:1 的甲醇 (MeOH) 和 *N*-2-羟乙基哌嗪-*N'*-2-乙磺酸 (HEPES) 溶剂中 (pH=7.4) 配成荧光探针溶液, 考察了探针 NA-M 对 Al^{3+} 和 F^- 的荧光表现和顺序识别能力, 以期探针 NA-M 能对 Al^{3+} 和 F^- 的识别呈现“关-开-关”的特性, 并可应用于实际样品的检测。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

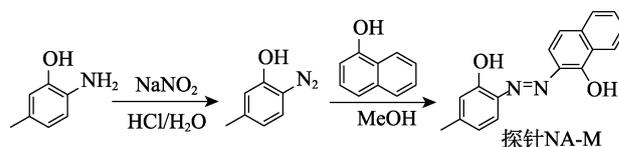
6-氨基间甲酚、尿素、1-萘酚, AR, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; HEPES, AR, 安徽泽升科技有限公司; 甲醇、乙酸乙酯 (EA)、石油醚 (PE), AR,

国药集团化学试剂有限公司; 盐酸 (质量分数 38%), 天津市光耀化工有限公司; 硅胶, 青岛海洋化学有限公司; 实验用水为二次蒸馏水; 粉丝, 市售; 九水合硝酸铝、乙酸钡、硝酸银、硝酸钠、六水合硝酸镍、四水合硝酸钙、九水合硝酸铁、六水合硝酸钴、九水合硝酸铬、乙酸镉、乙酸铯、氯化汞、三水合硝酸铜、乙酸锰、硝酸钾、氯化锂、六水合硝酸镁、六水合硝酸锌、氟化钾、溴化钾、碘化钠、氯化钠、醋酸钠、碳酸钠、亚硝酸钠、磷酸一氢钠、草酸钠、叠氮钠、硫酸氢钠、硫酸钠、碳酸氢钠、亚硫酸氢钠和硝酸钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

SolariX 70FT 型质谱仪 (HRMS)、Avance 300 MHz 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; Nicolet 370 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; F-4500 型荧光分光光度计, 日本 Hitachi 公司; T600 型紫外-可见分光光度计, 北京普析技术公司; Tektronics X-6 型微熔点仪, 北京泰克仪器有限公司。

1.2 探针的合成

通过偶氮化反应合成荧光探针 NA-M, 合成路线如下所示。



首先, 将质量分数 20% 的硝酸钠 (220 mg, 3.19 mmol) 水溶液滴加到含有 6-氨基间甲酚 (300 mg, 2.44 mmol) 的浓度为 4 mol/L 的盐酸 (2 mL) 溶液中, 滴加时间 60 min, 然后在 0 °C 下搅拌 30 min 后, 加入尿素至淀粉碘化钾试纸不再变色, 此时过量的硝酸钠中和完全, 得到重氮盐溶液; 将制备好的重氮盐溶液缓慢滴加入 1-萘酚 (280 mg, 1.94 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液中, 滴加时间 30 min, 继续在 0 °C 下搅拌 1 h。反应结束后, 用浓度为 0.01 mol/L 的盐酸将体系调整至 pH=2, 过滤、沉淀, 将沉淀通过硅胶柱层析 [V(PE): V(EA)=2:1], 得到 170 mg 红色固体 2-(2-羟基-4-甲基苯偶氮)-1-萘

酚,记为探针 NA-M,收率 31%;m.p. 185.8~191.8 °C;
 ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3), δ : 14.35 (s, 1H), 12.26(s, 1H), 8.45(d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.66~7.61(m, 2H), 7.59~7.54(m, 2H), 7.41(d, $J=8.8$ Hz, 1H), 6.91~6.85(m, 2H), 2.41(s, 3H).
 ^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3), δ : 152.9, 152.8, 143.7, 135.4, 132.5, 129.7, 129.5, 129.4, 127.6, 126.3, 126.1, 126.0, 124.4, 121.5, 120.0, 118.8, 21.8.
 FTIR(KBr), ν/cm^{-1} : 3440、2923、2857、1602、1492、1466、1425、1375、1298、1255、1129、879、808.
 ESI-HRMS, m/z : $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 279.1134, 测试值 279.1124.

1.3 荧光光谱测试

所有金属离子 (Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cs^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+}) 和阴离子 (F^- 、 Br^- 、 I^- 、 Cl^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 HPO_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 N_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 HSO_3^- 和 NO_3^-) 的盐溶液浓度为 0.1 mol/L。将探针 NA-M 溶解在 $V(\text{MeOH}) : V(\text{HEPES})=9 : 1$ ($\text{pH}=7.4$) 溶剂中配成浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 的探针溶液。荧光分光光度计的激发波长为 550 nm, 狭缝宽度为 5 nm。紫外-可见吸收光谱检测波长范围为 200~800 nm。光谱测试过程中每次取 3 mL 探针溶液, 加入测试物混匀、静置后进行测定。除另有说明外, 所有测试温度均为室温。

1.4 探针 NA-M 对 Al^{3+} 的检测

1.4.1 对 Al^{3+} 的选择性识别

在 3 mL 探针 NA-M (20 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中, 分别加入 30 μL 各种金属离子 (Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cs^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+}) 水溶液并记录荧光强度变化, 并在 365 nm 紫外灯照射下观察探针 NA-M 对各种金属离子的识别效果。

1.4.2 抗干扰识别竞争实验

在 3 mL 探针 NA-M (20 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中加入 30 μL 干扰离子 (Ba^{2+} 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cs^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+}) 水溶液检测并记录荧光强度; 然后在不同体系中分别加入 30 μL Al^{3+} 后记录并对比荧光强度变化。

1.4.3 荧光滴定实验

在浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 的探针 NA-M 溶液 [溶剂为 $\text{pH}=7.4$ 的 $V(\text{MeOH}) : V(\text{HEPES})=9 : 1$] 中等体积梯度加入 Al^{3+} 水溶液, 待溶液混合均匀后, 用荧光分光光度计测定溶液的荧光光谱, 并绘制 Al^{3+} 浓度与 590 nm 处荧光强度间的线性关系。

1.4.4 Job's 曲线实验

保持体系中探针 NA-M 与 Al^{3+} 总浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$, 调整 Al^{3+} 摩尔分数并测定体系在 590 nm 处荧光强度的变化, 绘制 Job's 曲线。

1.5 络合物 NA-M- Al^{3+} 对 F^- 的检测

1.5.1 对 F^- 的选择性识别

F^- 可作为 Al^{3+} 的掩蔽剂, 因其与 Al^{3+} 有很强的亲和力, 可形成 AlF_3 。因此, F^- 可从 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ 中络合 Al^{3+} , 使荧光信号“关闭”以实现对其的检测。在 3 mL 的 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ (20 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中分别加入 20 μL 不同阴离子 (F^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 HPO_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 N_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 HSO_3^- 和 NO_3^-) 记录体系荧光强度变化, 考察络合物 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ 对 F^- 的选择性。

1.5.2 抗干扰识别竞争实验

在 3 mL 的 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ (20 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中加入 20 μL 常见阴离子 (Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 HPO_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 N_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 HSO_3^- 和 NO_3^-) 作为干扰物, 检测荧光强度变化情况; 然后在不同体系中再分别加入 20 μL F^- 后, 再次检测荧光强度变化情况。

1.5.3 荧光滴定实验

在 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ (20 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中等体积梯度加入 F^- 水溶液, 记录并绘制 F^- 浓度与荧光强度间的线性关系。

1.6 探针 NA-M 对 Al^{3+} 和 F^- 顺序识别机制

在 3 mL 的 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ (20 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中交替加入 10 μL Al^{3+} 和 30 μL F^- 水溶液, 记录荧光强度变化, 考察探针 NA-M 的可回收性。

1.7 实际样品检测

1.7.1 体系 pH 对探针 NA-M 识别性能的影响实验

在不同 pH (2~13) 的探针 NA-M (20 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中, 分别测定 NA-M、NA-M 体系中加入 10 μL Al^{3+} 水溶液和 NA-M+ Al^{3+} 体系加入 30 μL F^- 水溶液后的荧光响应情况, 从而确定不同 pH 对于 NA-M 检测识别 Al^{3+} 和 F^- 的影响。

1.7.2 探针 NA-M 的实际应用实验

为了评估探针 NA-M 和络合物 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ 在实际样品检测中的实用性, 选择了粉丝和松花江水样进行测试。

为了检测探针 NA-M 和络合物 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ 的实际应用能力, 采用加标回收法, 监测不同真实样品的荧光强度。将粉丝样品加入混合酸 (体积比 10 : 1 的硝酸与硫酸) 中, 加热和酸化。然后将不同浓度的 Al^{3+} 标准品加入体系中, 在 $\text{pH}=7.4$ 下制备测试水溶液。

将测试水溶液样品在 12000 r/min 的条件下离心

以除去固体颗粒, 加入 F^- 标准品, 在 $\text{pH}=7.4$ 下制备测试溶液。

2 结果与讨论

2.1 探针 NA-M 对 Al^{3+} 的检测结果分析

2.1.1 选择性识别 Al^{3+}

图 1 为探针 NA-M 与不同金属离子的选择性荧光响应测试结果。

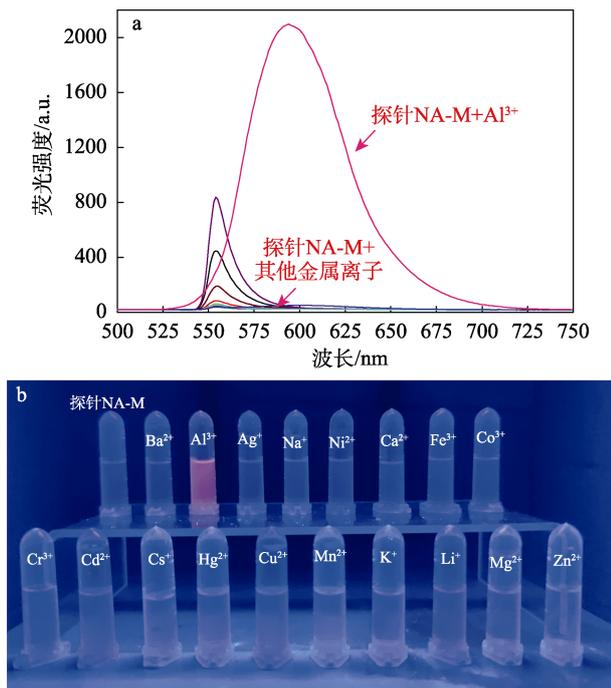


图 1 探针 NA-M 在不同金属离子存在下的荧光光谱 (a); 365 nm 紫外灯照射下探针 NA-M 对不同金属离子的识别效果 (b)

Fig. 1 Fluorescence spectra of probe NA-M in the presence of different metal ions (a); Naked eye recognition effect of NA-M to different metal ions under 365 nm lamp (b)

从图 1 可以看出, 当探针 NA-M 与 Al^{3+} 相互作用时, 590 nm 处的荧光强度从 15 a.u. 增加到 2050 a.u., 并出现了明显的红移 (图 1a)。这是由于探针 NA-M 与 Al^{3+} 之间的分子共轭增强, 降低了电子跃迁的能量, 导致了红移现象。另外, 其他金属离子没有引起明显的荧光变化。同时还测定了探针 NA-M 对 Al^{3+} 的响应时间, 结果发现, 探针 NA-M 对 Al^{3+} 的荧光响应在 5 min 后基本保持不变。将不同金属离子加入到探针 NA-M 溶液中, 在 365 nm 紫外灯照射下观察到只有加入 Al^{3+} 的体系出现明显的粉红色荧光 (图 1b)。因此, 探针 NA-M 可作为一种具有高选择性的化学传感器用于检测 Al^{3+} 。

2.1.2 共存金属离子对识别 Al^{3+} 的影响

图 2 为探针 NA-M 对 Al^{3+} 的抗金属离子干扰和

选择性识别的竞争实验结果。可以看出, 与探针 NA-M 本身比较, 探针 NA-M 与干扰金属离子作用的荧光信号基本没有发生变化。当向干扰金属离子体系中加入 Al^{3+} 时, 荧光强度明显增强。因此, 探针 NA-M 在检测 Al^{3+} 时具有良好的抗干扰能力和选择性。

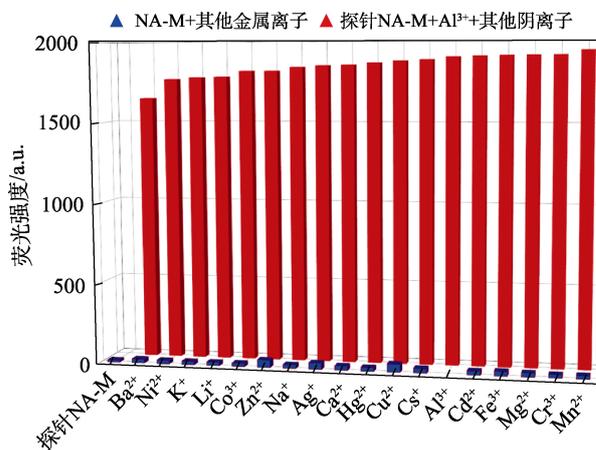


图 2 探针 NA-M 在干扰金属离子存在下对 Al^{3+} 的选择性荧光响应

Fig. 2 Fluorescence response of probe NA-M to Al^{3+} in the presence of coexisted interfering metal ions

2.1.3 检测灵敏度结果分析

图 3 为探针 NA-M 与 Al^{3+} 的荧光滴定实验结果。

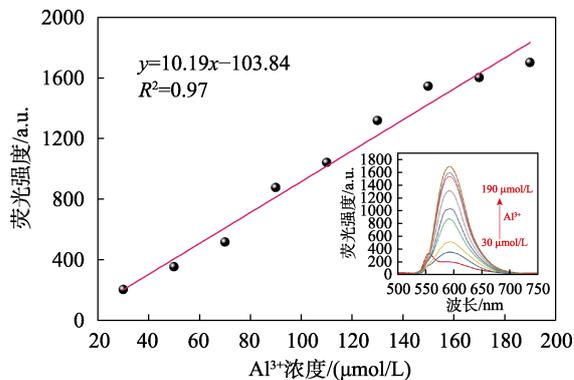


图 3 荧光强度与 Al^{3+} 浓度的线性关系 (插图为含不同浓度 Al^{3+} 探针 NA-M 溶液的荧光光谱)

Fig. 3 Linear relationship of fluorescence intensity and concentration of Al^{3+} (Inset is fluorescence spectra of NA-M solutions with different concentration of Al^{3+})

从图 3 可以看出, 随着 Al^{3+} 浓度的增加, 590 nm 处发生显著的荧光增强作用 (图 3 内插图), 且荧光强度与 Al^{3+} 浓度在 30~190 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系, 拟合方程为 $y=10.19x-103.84$, 线性相关系数 (R^2) 为 0.97。通过公式: 检测限= $3\delta/k$ (δ 为空白样品的标准差; k 为通过线性回归方程计算

得到的斜率),计算出探针 NA-M 对 Al^{3+} 的检测限为 8.4×10^{-7} mol/L。此外,测定了含不同浓度 Al^{3+} 探针 NA-M 溶液的紫外-可见吸收光谱,结果发现,随着 Al^{3+} 浓度 (30~190 μ mol/L) 的增加,探针 NA-M 在 392、523、552 nm 处的吸收峰消失,而在 508 nm 出现新的吸收峰,表明探针与 Al^{3+} 发生了络合作用。

2.1.4 探针 NA-M 与 Al^{3+} 络合作用结果分析

保持探针 NA-M 和 Al^{3+} 的总物质的量不变,测定了 $n(Al^{3+}) : n(\text{探针 NA-M} + Al^{3+})$ 从 0.1 : 1 到 0.9 : 1 变化下溶液在 590 nm 处的荧光强度,绘制 Job's 曲线,结果见图 4。

从图 4 可以看出,荧光强度最大点出现在 $n(Al^{3+}) : n(\text{探针 NA-M} + Al^{3+}) = 0.32 : 1$ (即 1 : 3) 处,即 $n(Al^{3+}) : n(\text{探针 NA-M}) = 1 : 2$,证明 Al^{3+} 与探针 NA-M 之间存在 1 : 2 的络合作用。

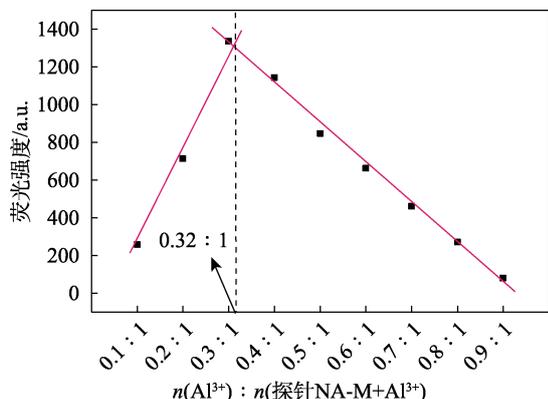


图 4 探针 NA-M 与 Al^{3+} 的 Job's 曲线
Fig. 4 Job's plot of probe NA-M and Al^{3+}

2.2 络合物 NA-M- Al^{3+} 对 F^- 的检测

2.2.1 选择性识别 F^-

图 5 为 NA-M+ Al^{3+} 在不同阴离子存在下的荧光光谱和识别效果。

从图 5 可以看出,在向 NA-M+ Al^{3+} 络合物中加入 F^- 后,荧光强度从 1889 a.u. 下降到 25 a.u.。(图 5a)。此外,在加入其他阴离子 (Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 HPO_4^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 N_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 HSO_3^- 和 NO_3^-) 后,NA-M+ Al^{3+} 络合物的荧光强度基本不发生变化。在 365 nm 紫外灯照射下加入不同阴离子的识别效果 (图 5b) 更为直观,加入 F^- 后,可以清晰地观察到荧光猝灭现象;而加入其他阴离子后体系荧光基本不发生变化。同时,通过实验测定了 NA-M+ Al^{3+} 体系对 F^- 的响应时间,结果发现,当 NA-M+ Al^{3+} 体系中添加 F^- 作用 5 min 后,荧光强度降至最低并不发生变化,表明二者作用非常彻底。

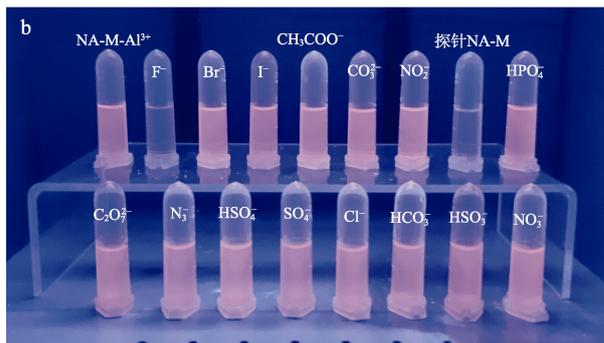
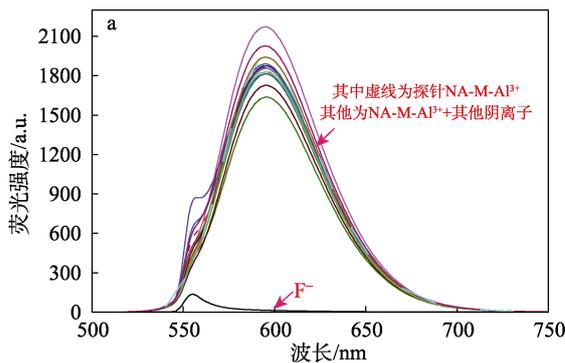


图 5 NA-M+ Al^{3+} 在不同阴离子存在下的荧光光谱 (a); 在 365 nm 紫外灯下 NA-M+ Al^{3+} 对阴离子的识别效果 (b)

Fig. 5 Fluorescence spectra of NA-M+ Al^{3+} in the presence of different anions (a); Naked eye recognition effect of NA-M+ Al^{3+} to F^- under 365nm lamp (b)

2.2.2 共存阴离子对 F^- 识别的影响

图 6 为 NA-M+ Al^{3+} 对 F^- 识别抗其他阴离子干扰测试结果。可以看出,在 NA-M+ Al^{3+} 溶液中加入常见阴离子 (Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 HPO_4^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 N_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 HSO_3^- 和 NO_3^-) 作为干扰物,荧光强度没有明显变化;而加入 F^- 后,所有体系的荧光均被猝灭,表明 NA-M+ Al^{3+} 在检测 F^- 的过程中具有良好的抗干扰能力。

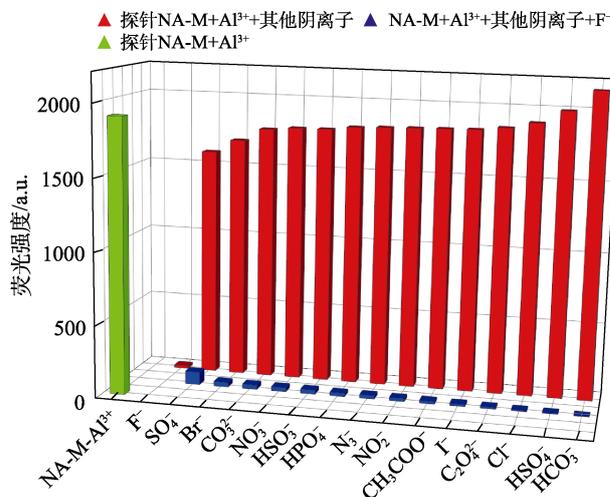


图 6 在其他阴离子干扰下 NA-M+ Al^{3+} 对 F^- 的识别能力
Fig. 6 Recognition ability of NA-M+ Al^{3+} to F^- in the presence of other anion interference

2.2.3 检测灵敏度结果分析

图 7 为络合物 NA-M+Al³⁺对不同浓度 F⁻ (80~220 μmol/L) 的荧光滴定实验结果。

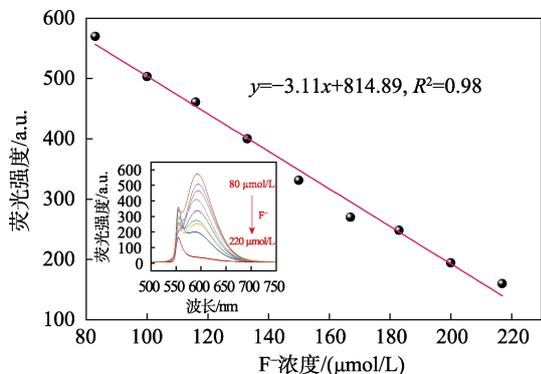


图 7 荧光强度与 F⁻浓度的线性关系(插图为含不同浓度 F⁻的 NA-M+Al³⁺溶液荧光光谱)

Fig. 7 Linear relationship of fluorescence intensity and concentration of F⁻ (Inset is fluorescence spectra of NA-M+Al³⁺ solutions with different concentration of F⁻)

从图 7 可以看出, 随着 F⁻ 的加入, 荧光强度逐渐降低, F⁻ 浓度在 80~220 μmol/L 之间, 荧光强度与 F⁻ 之间存在良好的线性关系。线性拟合方程为 $y = -3.11x + 814.89$, $R^2 = 0.98$ 。络合物 NA-M+Al³⁺ 对 F⁻ 的检测限为 9.5×10^{-7} mol/L, 表明络合物 NA-M+Al³⁺ 对 F⁻ 的识别具有高灵敏度。此外, 测定了含不同浓度 F⁻ 的 NA-M+Al³⁺ 体系的紫外-可见吸收光谱, 结果发现, 随着 F⁻ 浓度的增加, 在 508 nm 处的吸收峰强度逐渐减弱, 而在 392、523、552 nm 处的吸收峰强度逐渐增强, 且与探针 NA-M 吸收峰相同。说明 NA-M+Al³⁺ 检测 F⁻ 的机制是 F⁻ 可以捕获 NA-M+Al³⁺ 中 Al³⁺ 形成 AlF₃ 并释放游离探针 NA-M。

2.3 探针 NA-M 检测 Al³⁺ 和 F⁻ 的作用机制

图 8 为探针 NA-M 的可回收性测试结果。

从图 8 可以看出, 交替加入 Al³⁺ 和 F⁻ 可引起探针 NA-M 在 590 nm 处荧光强度的可逆变化。

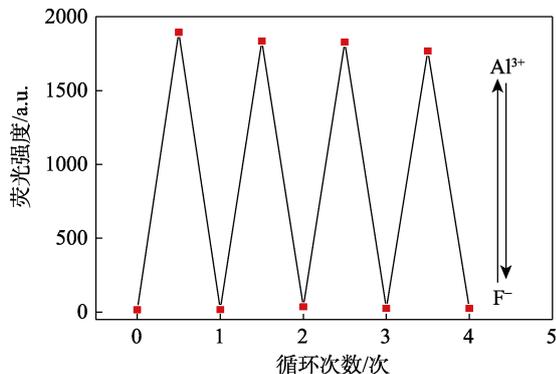


图 8 交替加入 Al³⁺ 和 F⁻ 对探针 NA-M 荧光强度的影响
Fig. 8 Effect of alternating addition of Al³⁺ and F⁻ on fluorescence intensity of probe NA-M

同时, 不仅探针 NA-M 和复合物 NA-M+Al³⁺ 可以可逆生成, 而且开关循环可以重复多次。因此, 探针 NA-M 可以通过荧光信号的“关-开-关”转变, 用于接力识别 Al³⁺ 和 F⁻。证明检测机制是 F⁻ 可以捕获复合物 NA-M+Al³⁺ 中的 Al³⁺, 从而引起荧光变化。

结合荧光光谱及紫外-可见吸收光谱数据, 推测 NA-M 与 Al³⁺ 和 F⁻ 之间可能的作用机制如图 9 所示。

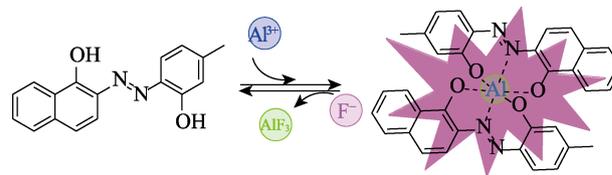


图 9 探针 NA-M 接力检测 Al³⁺ 和 F⁻ 的可能机制
Fig. 9 Possible mechanism of probe NA-M for sequential detection of Al³⁺ and F⁻

探针 NA-M 结构中 O、N 等杂原子与 Al³⁺ 配位形成 NA-M+Al³⁺ 络合物引起荧光强度增强效应实现对 Al³⁺ 的检测; 在 NA-M+Al³⁺ 中加入 F⁻ 后, 由于 F⁻ 对 Al³⁺ 有强配位能力, 可以从络合物 NA-M+Al³⁺ 中捕获 Al³⁺ 形成 AlF₃ 并释放出游离 NA-M, 引起荧光猝灭效应, 实现对 F⁻ 的选择性检测。

2.4 探针 NA-M 的实际应用

2.4.1 体系 pH 对探针 NA-M 性能的影响

为了研究体系 pH 对探针性能的影响, 在不同 pH 的缓冲溶液中配制探针 NA-M 溶液 (浓度为 20 μmol/L) 进行了荧光响应检测。结果发现, 在体系 pH 为 5~10 时, 探针 NA-M 对识别 Al³⁺ 及 F⁻ 表现出良好的效果, 表明该探针具有较宽的 pH 适用范围。

2.4.2 探针 NA-M 在实际样品中的应用

表 1 为探针 NA-M 对松花江水和粉丝检测的结果。可以看出, Al³⁺ 的回收率在 98.8%~107.0%, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.6%~4.3%; F⁻ 的回收率为 97.8%~101.4%, RSD 为 1.4%~2.3%。结果表明, 探针 NA-M 和络合物 NA-M+Al³⁺ 在实际样品检测中具有良好的性能。

表 1 探针 NA-M 在实际样品中对 Al³⁺ 和 F⁻ 的检测
Table 1 Determination of Al³⁺ and F⁻ in actual samples

检测离子	样品	加标值/ (μg/mL)	实测值/ (μg/mL)	回收率/%	RSD/% (n=3)
Al ³⁺	粉丝	60.0	59.3	98.8	3.9
		90.0	89.8	99.7	4.3
		120.0	128.4	107.0	4.0
		150.0	150.2	100.1	2.6
F ⁻	松花江水	110.0	111.5	101.4	2.0
		130.0	127.2	97.8	1.6
		150.0	148.0	98.7	2.3
		170.0	171.6	100.9	1.4

3 结论

以 6-氨基间甲酚和 1-萘酚为原料, 设计、合成和表征了一种用于顺序检测 Al^{3+} 和 F^- 的荧光探针 NA-M, 其荧光响应呈现“关-开-关”的特点。

(1) 在 $\text{pH}=7.4$ 的 $V(\text{MeOH}) : V(\text{HEPES})=9 : 1$ 体系中, 探针 NA-M 与 Al^{3+} 形成 $n(\text{探针 NA-M}) : n(\text{Al}^{3+})=2 : 1$ 的络合物 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$, 荧光颜色由无色变为粉红色, 探针 NA-M 对 Al^{3+} 的检测限为 $8.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

(2) 络合物 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ 对 F^- 表现出良好的选择性和敏感性, 对 F^- 的检测限为 $9.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 其他阴离子对络合物 $\text{NA-M}+\text{Al}^{3+}$ 的荧光猝灭效果不明显。

探针 NA-M 能够实现对 Al^{3+} 和 F^- 的可逆识别, 并且表现出良好的稳定性。在实际食品和水体中也具有良好的性能, 具有一定的应用潜力。

参考文献:

- [1] LIU Y S, LI Y H, ZUO F K, *et al.* Novel bimetallic activated center alloying mechanism positive electrodes for aluminum storage[J]. *Small*, 2022, 18(34): 2203236.
- [2] HA J H, LEE S, CHOI J R, *et al.* Development of a carbon-coated reticulated porous alumina material with tailored structural properties for potential radar-absorption applications[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(18): 16924-16930.
- [3] GARAI F, BERES G, WELTSCH Z. Development of tubes filled with aluminium foams for lightweight vehicle manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 790: 139743.
- [4] LEI Z J (雷增江), YANG B (杨斌), YANG J H (杨金辉), *et al.* Adsorption performance and mechanism of Cr(VI) by aluminum sludge composite gel spheres[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1450-1458.
- [5] MEDEIROS C A, CLARK R B, ELLIS J R. Effects of excess aluminum on mineral uptake in mycorrhizal sorghum[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1994, 17(8): 1399-1416.
- [6] CLOSSET M, CAILLIAU K, SLABY S, *et al.* Effects of aluminium contamination on the nervous system of freshwater aquatic vertebrates: A review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23: 31.
- [7] GOLUB M S, HAN B, KEEN C L, *et al.* Developmental patterns of aluminum in mouse brain and effects of dietary aluminum excess on manganese deficiency[J]. *Toxicology*, 1993, 81(1): 33-47.
- [8] VITTORI D, GARBOSSA G, LAFOURCADE C, *et al.* Human erythroid cells are affected by aluminium. Alteration of membrane band 3 protein[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 2002, 1558(2): 142-150.
- [9] KLEIN G L. Aluminum toxicity to bone: A multisystem effect?[J]. *Osteoporosis and Sarcopenia*, 2019, 5(1): 2-5.
- [10] STAHL T, FALK S, TASCHAN H, *et al.* Evaluation of human exposure to aluminum from food and food contact materials[J]. *European Food Research and Technology*, 2018, 244(12): 2077-2084.
- [11] IN B, HWANG G W, LEE K H. Highly sensitive and selective detection of Al(III) ions in aqueous buffered solution with fluorescent peptide-based sensor[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2016, 26(18): 4477-4482.
- [12] WANG G X (王桂霞), LUO Z P (罗兆鹏), YIN Y T (殷宇通), *et al.* Research progress of fluorine-containing discotic liquid crystals[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(9): 1747-1756, 1916.
- [13] ZHOU K, REN M G, WANG L, *et al.* A targetable fluorescent probe for real-time monitoring of fluoride ions in mitochondria[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 204: 777-782.
- [14] HARINARAYAN C V, KOCHUPILLAI N, MADHU S V, *et al.* Fluorotoxic metabolic bone disease: An osteo-renal syndrome caused by excess fluoride ingestion in the tropics[J]. *Bone*, 2006, 39(4): 907-914.
- [15] DASARATHY S, DAS T K, GUPTA I P, *et al.* Gastrointestinal manifestations in patients with skeletal fluorosis[J]. *Journal of Gastroenterology*, 1996, 31(3): 333-337.
- [16] BABU S, MANOHARAN S, OTTAPILAKKIL H, *et al.* Role of oxidative stress-mediated cell death and signaling pathways in experimental fluorosis[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2022, 365: 110106.
- [17] HE B Q, DONG S Y, CHEN Q, *et al.* DNA methylation profiles of ovarian granulosa cells from fluorosis female patients suffering reproductive dysfunctions[J]. *Biological Trace Element Research*, 2022, 200(8): 3529-3536.
- [18] DAIWILE A P, TARALE P, SIVANESAN S, *et al.* Role of fluoride induced epigenetic alterations in the development of skeletal fluorosis[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 169: 410-417.
- [19] HUO M J, HAN H J, SUN Z L, *et al.* Role of IL-17 pathways in immune privilege: A RNA deep sequencing analysis of the mice testis exposure to fluoride[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 32173.
- [20] FU Z S (傅正生), GUO H C (郭宏仓), LIAO L X (廖乐星), *et al.* Synthesis and photochromic properties of two azo compounds and linear absorption relationship[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2009, 26(2): 119-121, 135.
- [21] CASTRO M A, PEREIRA F J, ALLER A J, *et al.* Raman spectrometry as a screening tool for solvent-extracted azo dyes from polyester-based textile fibres[J]. *Polymer Testing*, 2020, 91: 106765.
- [22] ZHAO X L, YAN C, QIU W S, *et al.* A pH-activated fluorescent probe via transformation of azo and hydrazone forms for lysosomal pH imaging[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(76): 10635-10638.
- [23] CHEVALIER A, RENARD P Y, ROMIEU A. Azo-based fluorogenic probes for biosensing and bioimaging: Recent advances and upcoming challenges[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2017, 12(16): 2008-2028.
- [24] MANDAL J, PAL K, GHOSH C S, *et al.* Two rhodamine-azo based fluorescent probes for recognition of trivalent metal ions: Crystal structure elucidation and biological applications[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(40): 15555-15570.