

# 一种绿色合成的碘离子荧光探针的光谱研究\*

周 芮<sup>1</sup>, 谢富兰<sup>1</sup>, 梁 坤<sup>2</sup>, 刘怡杉<sup>1</sup>, 何永辉<sup>1</sup>, 张丽珠<sup>1\*\*</sup>

(1. 云南民族大学 民族药资源化学-教育部国家重点实验室, 云南 昆明 650504; 2. 西南林业大学 化工学院, 云南 昆明 650224)

**[摘 要]** 以2-萘硼酸为原料, 电化学合成得到一种碘离子荧光探针(NPS), NMR和LC-MS确证了其化学结构. 光谱测试结果表明, NPS能高选择性地识别I<sup>-</sup>, 有较强的专一性, 且识别过程不受其他阴离子的影响, 有较强的抗干扰能力. 同时, 探针NPS对I<sup>-</sup>具有较高的检测灵敏度, 最低检出限为170.39 nmol/L. 此外, 该探针能够在酸性到弱碱性的范围内稳定地检测I<sup>-</sup>, 应用范围广, 可用于实际水样中I<sup>-</sup>检测. 综上所述, 该探针的合成对未来I<sup>-</sup>的识别和应用具有较强的参考价值.

**[关键词]** 碘离子; 荧光探针; 电化学合成; 实际水样

**[中图分类号]** O657.3; X832 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1674-5639(2024)03-0094-05

**DOI:** 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2024.03.013

碘作为生物界中一种重要的微量元素, 在生态环境和生命过程中均起着重要作用<sup>[1]</sup>. 自然界中的碘主要以碘化物的形式存在, 而碘不足或过量都可能影响生态系统的平衡(如环境污染、生物多样性丧失)以及生命体(如人体)的正常生长发育<sup>[2]</sup>. 此外, 碘在生产和生活的很多领域还发挥着诸多用途, 如染料的制造、照相以及医药等. 然而碘化物的富集也会对环境产生负面的影响<sup>[3]</sup>. 因此, 开发高灵敏度、高选择性、经济和可重复使用的碘离子探针在环境科学和生命科学中有十分重要的意义<sup>[4]</sup>.

目前, 已有报道诸多基于不同原理的碘离子检测方法, 包括电位法、循环伏安法、毛细管电泳法、气相色谱质谱法、离子色谱法等<sup>[5]</sup>. 这些传统检测方法存在费用高、操作难、耗时长、样品制备技术复杂等缺点<sup>[6]</sup>. 此外, 测试样品中共存的其他阴离子也会干扰其实际应用. 近年来, 被开发用于阴离子传感的光化学传感器在分子识别领域具有很高的潜力. 因为它们具有高灵敏度、高选择性和荧光光谱的固有特性, 可允许使用超低量的荧光探针检测极低浓度的目标分析物<sup>[7]</sup>. 利用对碘离子具有高亲和力与特异性的荧光探针, 可以克服碘化物检测相关的局限性. 目前用于碘离子荧光检测的化合物很多<sup>[7]</sup>, 但大多数采用传统的合成方法, 存在合成步骤复杂, 合成线路较长, 探针成本高, 后续产物环境不友好等问题, 在实际监测应用中存在不便.

碘离子具有很强的供电子能力, 通常碘离子探针采用含有仲胺的咪唑或者苯并咪唑类化合物作为识别的荧光母体, 通过氢键结合I<sup>-</sup>发生猝灭, 实现对碘离子的识别<sup>[8]</sup>. 然而, 这类荧光母体本身荧光强度不高, 本文拟选择具有良好光物理性质的萘衍生物为荧光母体, 利用萘分子结构中的多个共轭双键, 使得其在紫外激发下具有强烈的吸收和较强烈的荧光强度. 通过合成具有特异性结合I<sup>-</sup>的荧光探针, 以期实现高灵敏度、选择性识别检测. 同时拟采用对环境友好的电化学合成方法<sup>[9]</sup>, 获得无氧化剂, 无金属催化剂和低温反应的优点, 以期实现合成线路短, 探针成本低, 后续产物处理对环境污染较小的绿色合成目标.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

核磁共振仪(400 M, 德国 Bruker)、液相色谱-质谱联用仪(LC-MS, 安捷伦)、紫外分光光度计

\* [收稿日期] 2023-11-13

[作者简介] 周芮, 女, 云南临沧人, 云南民族大学在读硕士研究生, 研究方向为有机合成.

\*\* [通信作者] 张丽珠, 女, 四川成都人, 云南民族大学副教授, 博士, 研究方向荧光探针, E-mail: zhanglizhu333@163.com.

[基金项目] 云南民族大学民族药资源化学重点实验室开放基金项目(2020MZY02).

(Cary 5 000, 安捷伦)、荧光分光光度计 (Cary Eclipse, 安捷伦).

实验所用试剂均为分析纯试剂.

### 1.2 探针 NPS 的合成

探针 NPS (2-(naphthalen-2-yl)-2,3-dihydrobenzo[d][1,3,2]diazaborinin-4(1H)-one, (2-(萘基)-2,3-二氢苯并[d][1,3,2]二氮杂硼)-4-酮) 的合成路线<sup>[9]</sup>如图 1 所示, 将 2-氨基苯甲酰胺 (0.2 mmol)、2-萘硼酸 (0.4 mmol)、NH<sub>4</sub>I (0.1 mmol) 和 LiClO<sub>4</sub> (0.1 mol/L) 溶解在 10 mL 乙腈的电解池中, 以铂片为电极, 以 3.5 V 的恒定电压下, 室温反应 6 h. 旋干有机溶剂, 硅胶柱层析分离提纯 (展开剂为 PE (石油醚):EA (乙酸乙酯) = 15:1, V/V), 最终得到黄色固体产物 NPS, 产率为 50%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 9.659 (s, 1H), 9.438 (s, 1H), 8.092 ~ 8.068 (m, 1H), 8.030 ~ 7.957 (m, 3H), 7.731 ~ 7.712 (m, 1H), 7.601 ~ 7.529 (m, 4H), 7.359 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.168 ~ 7.128 (m, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 166.08, 145.50, 135.11, 133.37, 132.79, 131.73, 129.13, 128.42, 128.41, 128.03, 126.08, 125.74, 125.28, 121.03, 119.03, 118.22. ESI-MS: 273.0 [M + H]<sup>+</sup> calc: [272.11]<sup>+</sup>.

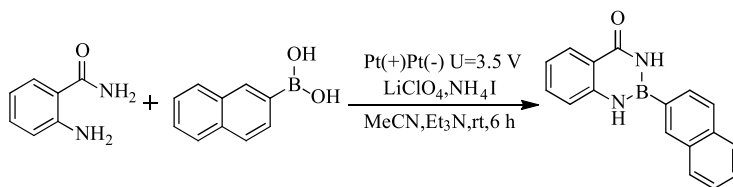


图 1 探针 NPS 合成路线

### 1.3 探针和分析物溶液的制备

探针 NPS 溶液的配制: 准确称取一定量的探针 NPS 溶于无水乙醇中配成浓度为 1 mmol/L 的母液备用.

分析物溶液的制备: 称取一定量的含有 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, S<sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的无机盐溶于去离子水中, 制成 0.01 mol/L 的溶液, 测试时根据需要稀释现配现用.

### 1.4 荧光光谱测试

除 pH 检测在 EtOH-H<sub>2</sub>O (2:8, V/V) 中进行, 其余所有检测均在 EtOH-Tris-HCl 缓冲液 (2:8, V/V, pH 7.0) 中进行, 25 °C 条件下进行测定, 采用荧光光谱仪 ( $\lambda_{\text{ex}} = 227 \text{ nm}$ ) 进行检测, 扫描波长范围 230 ~ 800 nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 探针的光谱性能

探针 NPS (10  $\mu\text{mol/L}$ ) 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱的结果如图 2 所示, 探针 NPS 的最大吸收峰位于 227 nm 处, 对应的荧光最大发射峰出现在 345 nm 处, stokes 位移为 118 nm, 可见探针 NPS 具有良好的光谱性质, 可进行下一步研究.

### 2.2 识别体系优化

通过进行不同溶剂、不同水相比和 pH 的筛选实验, 发现在 227 nm 激发波长条件下, 探针 NPS 的最佳识别体系为 EtOH-Tris-HCl 缓冲液 (2:8, V/V, pH 7.0), 25 °C. 因此, 检测均以此条件进行测试.

### 2.3 探针 NPS 对阴离子的选择性和抗干扰性测试

探针 NPS 对阴离子的选择性测试如图 3 (a) 所示. 从图 3 (a) 中可以看出, 探针 NPS 在 345 nm 处有较强的荧光强度. 当加入其他阴离子后, 与其他阴离子相比, 只有加入 I<sup>-</sup> 后荧光强度发生了猝灭, 表明该探针对于 I<sup>-</sup> 具有专一选择性. 其他阴离子与碘离子的干扰性测试结果可见, 探针 NPS 在 345 nm 处存在

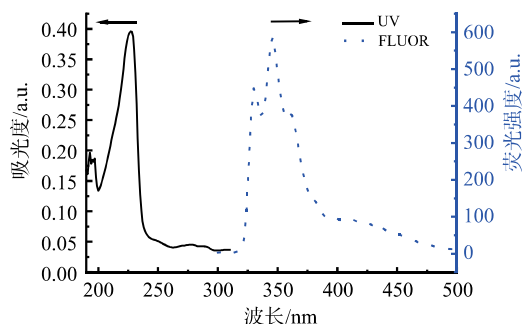


图 2 NPS 紫外光谱和荧光发射光谱

其他干扰离子时识别 I<sup>-</sup> 的荧光强度基本不变 (图 3 (b)), 显示探针 NPS 在识别 I<sup>-</sup> 的环境中有较强的抗干扰能力. 综上所述, 探针 NPS 能在复杂体系中专一选择性识别 I<sup>-</sup>.

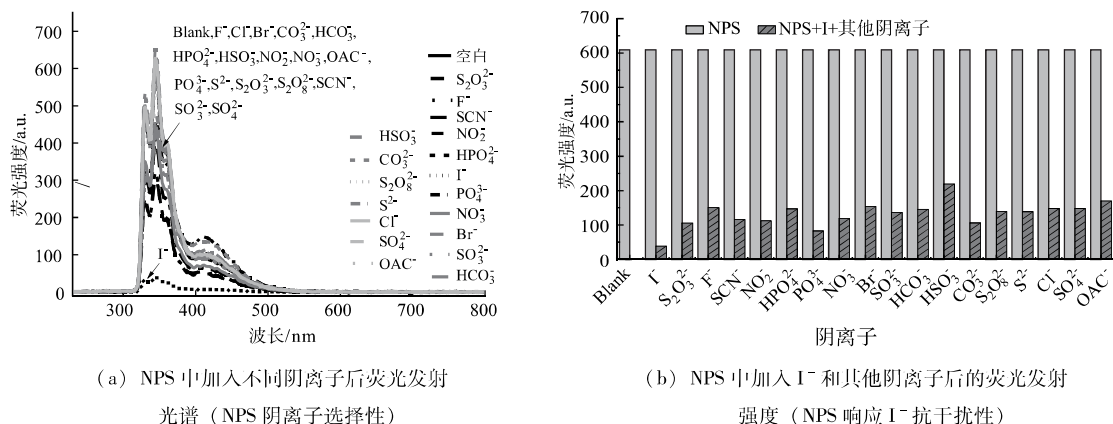


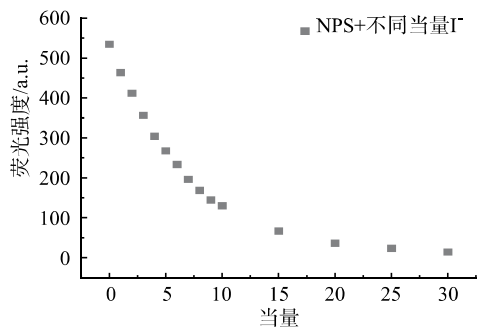
图 3 NPS 的阴离子选择性和抗干扰性的光谱参数对比

### 2.4 探针的荧光滴定和灵敏度测试

为考察 NPS 识别 I<sup>-</sup> 的灵敏度性能. 配制了浓度为 10 μmol/L 的探针 NPS 测试溶液, 通过不断增加 I<sup>-</sup> 的浓度 (0 ~ 300 μmol/L), 测定探针 NPS 的荧光变化. 如图 4 所示, 随着 I<sup>-</sup> 浓度的增加, 溶液荧光发射强度逐渐下降, 如图 5 所示, 溶液体系最大发射波长 (345 nm) 处的强度与 I<sup>-</sup> 的浓度具有较好的线性关系 ( $R^2 = 0.99$ ), 根据下式可计算 I<sup>-</sup> 浓度最低检测限:

$$LOD = 3\sigma/k, \tag{1}$$

其中, LOD 表示探针的检测限、 $\sigma$  为空白溶液的标准值、 $k$  为传感器荧光滴定线性方程的斜率. 计算得出探针对 I<sup>-</sup> 的最低检出限为 170.39 nmol/L, 表明 NPS 识别 I<sup>-</sup> 具有较高的灵敏度.



注: 当量 = 碘离子浓度/NPS 浓度  
图 4 NPS 中加入不同当量 I<sup>-</sup> 的荧光强度 (345 nm) 变化

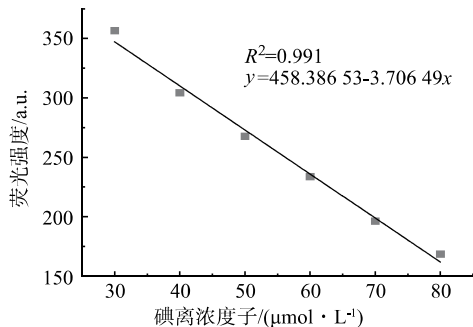


图 5 I<sup>-</sup> 浓度与 NPS 荧光强度 (345 nm) 的线性关系

### 2.5 探针的时间响应测试

对溶液中探针 NPS 的荧光变化和识别 I<sup>-</sup> 的响应时间的检测结果见图 6. 如图所示, 随着时间的推移, 探针 NPS 的荧光强度在 2 h 后达到峰值并保持基本不变, 因此, I<sup>-</sup> 测试均以探针荧光稳定后 (2 h) 进行测试. 随着 I<sup>-</sup> 的加入, 探针 NPS 的荧光几乎立刻就发生了猝灭, 在 1 min 内就有响应, 且 10 h 内一直保持不变, 表明 NPS 识别 I<sup>-</sup> 有较快的响应能力.

### 2.6 pH 对探针 NPS 识别 I<sup>-</sup> 的影响

对不同 pH 条件下 (2 ~ 12) 探针 NPS 及其识别 I<sup>-</sup> 的荧光强度的检测结果见图 7. 如图所示, NPS 在 pH 2 ~ 8 范围内有较强荧光, 且随碱性增强, 荧光逐渐减弱; 而探针 NPS 与 I<sup>-</sup> 的混合溶液在 pH 2 ~ 12 范围内均发生荧光猝灭. 表明探针 NPS 可在中性、酸性和弱碱性条件下实现对 I<sup>-</sup> 的有效识别. 这对生态环境中可能引起 pH 值变化的应用具有重要意义.

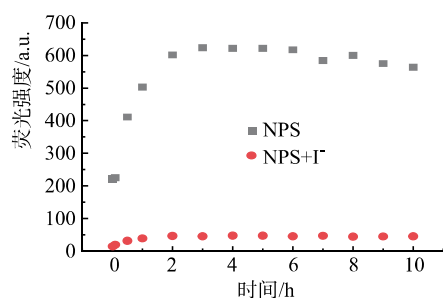


图6 NPS 与 NPS + I<sup>-</sup> 的荧光强度 (345 nm) 随时间的变化

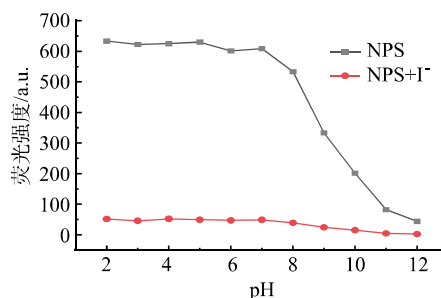


图7 NPS 在不同溶剂 pH 下的荧光发射强度

## 2.7 识别机理研究

根据文献 [8] 报道, 推测 I<sup>-</sup> 与探针 NPS 中的仲氨形成氢键后, 由于 I<sup>-</sup> 较强的供电子能力, 产生光诱导的电子转移造成了荧光猝灭, 而其他阴离子并不具备如此强的供电子能力, 导致探针的荧光猝灭并不明显. 为了确定探针 NPS 与 I<sup>-</sup> 作用的化学计量比, 采用 Job's plot 法进行分析测定. 如图 8 所示, 拟合线的交叉点在络合比 0.5 处, 表明 NPS 与 I<sup>-</sup> 的化学计量比为 1:1. 这可能是因为探针 NPS 有仲氨, 而氨基上的氢与一个碘离子相互作用. 由于探针 NPS 含有两个仲胺, 靠近苯环的仲胺与苯环共轭, 而另一个仲胺与碳基相邻, 考虑到羰基的吸电子能力, 与羰基相邻的仲胺处于缺电子区, 因此推测 I<sup>-</sup> 更容易与缺电子的仲胺结合.

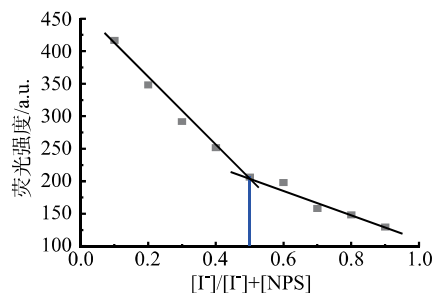


图8 探针 NPS 与 I<sup>-</sup> 作用的 Job's plot 曲线

对 NPS (10 μmol/L)/I<sup>-</sup> (20 equiv) 的测试液进行质谱分析, 发现  $m/z = 420.9988$  出现一响应峰, 对应  $[\text{NPS} \cdot \text{I} + \text{Na}]^+$  (理论值 420.9980), 说明 NPS 与 I<sup>-</sup> 生成 1:1 的络合物, 推测可能机理如图 9 所示.

## 2.8 探针 NPS 检测实际水中的 I<sup>-</sup>

I<sup>-</sup> 广泛存在于自然水体中, GB 5749—2022<sup>[10]</sup> 中指出水碘的限值为 0.1 mg/L. 但随着工业的发展和人类活动的加剧, 水体污染日益严重. 食源性高碘和水源性高碘使碘污染问题显得愈发突出<sup>[11]</sup>. 因此, 自然水体中 I<sup>-</sup> 的检测是一个重要领域. 为了考察探针 NPS 能否用于自然水体中 I<sup>-</sup> 的检测, 选择河水 (昆明市捞鱼河) 和自来水作为实际水样进行荧光测试.

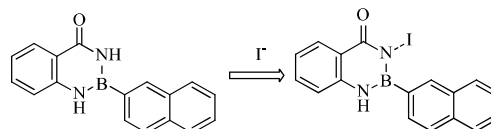


图9 探针 NPS 检测 I<sup>-</sup> 示意图

如表 1 所示, 取河水与自来水样, 将不同浓度的 I<sup>-</sup> (50 ~ 150 μmol/L) 加入 NPS (10 μmol/L) 的 EtOH/H<sub>2</sub>O (2:8, V/V) 溶液中, 平行做 3 次, 实际检测范围为 100% ~ 103%, 河水和自来水的平均相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.65% 和 1.16%, 表明 NPS 探针在检查实际水样中 I<sup>-</sup> 时具有良好的准确性. 在不同的真实样本中, NPS 探针检测 I<sup>-</sup> 的能力不同, 但是对于同一样本, NPS 探针可以检测较宽范围内的 I<sup>-</sup> 浓度, 并且检测具有可重复性, 误差较小. 结果表明, 该探针可用于检测复杂环境系统中的 I<sup>-</sup>.

表1 实际水样中 I<sup>-</sup> 的检测数据

样品	I <sup>-</sup> 加入量/ (μmol · L <sup>-1</sup> )	I <sup>-</sup> 检出量/ (μmol · L <sup>-1</sup> )	RSD/% (n = 3)	加标回收 率/%
河水	50	50.824 597 74	1.09	101.65
	100	100.904 648 3	0.53	100.90
	150	150.843 061 7	0.67	100.56
	200	201.039 108 4	0.31	100.52
自来水	50	51.934 645 93	0.62	103.87
	100	100.889 951 5	1.23	100.89
	150	151.969 675 1	1.09	101.31
	200	201.829 938	1.68	100.91

### 3 结论

本文采用了电化学方法合成了一种能检测  $I^-$  的新型荧光探针 NPS。化合物经核磁和质谱确定了结构。与其他同类型的碘离子探针相比<sup>[7]</sup>，该探针不但具备合成方法路线短、绿色环保、成本低、方法简单、产率高等优点，还具备水溶性强，选择性强和灵敏度高的特点。通过探针 NPS 对不同阴离子测试的结果显示，探针 NPS 能快速对  $I^-$  进行识别，与其他阴离子共存时也不受干扰，能实现对  $I^-$  的快速检测。通过探针灵敏度的测试结果表明，探针 NPS 识别  $I^-$  的最低检出限为 170.39 nmol/L，灵敏度较高，另外实现了实际水样中  $I^-$  的检测，说明该探针能在复杂环境中实现对  $I^-$  的快速检测。

### [参考文献]

- [1] DUKE R M, VEALE E B, PFEFFER F M, et al. Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1, 8-naphthalimide-based chemosensors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39 (10): 3936-3953.
- [2] GAVRILENKO N A, FEDAN D A, SARANCHINA N V, et al. Solid phase colorimetric determination of iodine in food grade salt using polymethacrylate matrix [J]. *Food Chemistry*, 2019, 280: 15-19.
- [3] CHEN J, LIN Q, LI Q, et al. A highly selective colorimetric chemosensor for detection of iodide ions in aqueous solution [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (89): 86627-86631.
- [4] GALE P A, GUNNLAUGSSON T. Preface: supramolecular chemistry of anionic species themed issue [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39 (10): 3595-3596.
- [5] HAO F, HADDAD P R, RUTHER T. IC determination of halide impurities in ionic liquids [J]. *Chromatographia*, 2008, 67 (5): 495-498.
- [6] SHELOR C P, DASGUPTA P K. Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 702 (1): 16-36.
- [7] MANSHA M, KHAN S A, AZIZ M A, et al. Optical chemical sensing of iodide ions: a comprehensive review for the synthetic strategies of iodide sensing probes, challenges, and future aspects [J]. *The Chemical Record*, 2022, 22 (7): 202200059.
- [8] 马文辉, 夏威, 徐群, 等. 含水溶液中香豆素类探针对碘离子的荧光增强识别 [J]. *化学学报*, 2012, 70 (7): 917-920.
- [9] ZENG D, ZHANG L, WANG W, et al. Electrochemical synthesis of azaborinones under metal-catalyst-free mild conditions [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2022, 2022 (28): 202200679.
- [10] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [11] 崔生. 碘过量来源及非甲状腺损伤作用研究进展 [J]. *中国地方病防治杂志*, 2021, 36 (1): 23-25.

### Spectroscopic Studies of a Green Synthetic Fluorescent Probe of Iodide Ion

ZHOU Rui<sup>1</sup>, XIE Fulan<sup>1</sup>, LIANG Kun<sup>2</sup>, LIU Yishan<sup>1</sup>, HE Yonghui<sup>1</sup>, ZHANG Lizhu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicinal Resources, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Yunnan Minzu University, Kunming, Yunnan, China 650504; 2. School of Chemical Engineering, Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan, China 650224)

**Abstract:** A iodine ion fluorescent probe (NPS) was synthesized by electrochemical synthesis based 2-naphthylboronic acid as raw material. The chemical structure of the probe was confirmed by NMR and LC-MS. The spectral test showed that NPS can recognize  $I^-$  with high selectivity. Moreover, the recognition was not affected by other anions and had strong anti-interference ability. Meanwhile, the probe NPS had also high detection sensitivity to  $I^-$ . The detection limit was 170.39 nmol/L. In addition, the probe can stably detect  $I^-$  in the range from acidic to alkaline, and has a wide range of applications, which can be used for  $I^-$  detection in actual water samples. In summary, the synthesis of the probe has a strong reference value for the identification and application of  $I^-$  in the future.

**Key words:** iodide ions; fluorescence probe; electrochemical synthesis; real water sample

(责任编辑: 陈伟超)