

基于丙二腈衍生物的 SO₂ 新型 荧光探针的制备及应用

李亚男¹ 初义超² 闫业浩¹ 刘寒¹ 刘克颜¹ 刘慧¹

(¹ 济宁医学院公共卫生学院, 济宁 272013; ² 长春中医药大学临床医学院, 长春 130117)

摘要 目的 设计并合成一种基于丙二腈衍生物的新型 SO₂ 荧光探针 YMC-1, 用于检测环境水样中的 HSO₃⁻/SO₃²⁻, 为环境污染监测提供高效检测方法。**方法** 通过丙二腈与 4-二乙氨基苯甲醛反应合成探针 YMC-1, 利用滴定实验、选择性实验、抗干扰性实验验证其对 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 的特异性响应, 并采用实际水样(济南黄河水和大明湖湖水)及试纸条进行验证。**结果** 在 PBS 缓冲液 (pH=7.4) 中, YMC-1 在 650 nm 处具有最强荧光发射, 加入 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 后荧光显著猝灭, 在 6~18 μM 范围内呈良好线性关系 (R²=0.99), 检测限 (LOD) 为 183 nM; 紫外吸收在 610 nm 处随 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 浓度增加而降低, 8~20 μM 范围内线性良好 (R²=0.99)。探针对于多种常见离子和生物硫醇具有良好抗干扰能力, 反应在 28 min 内达到平衡。黄河水和大明湖湖水加标回收率为 95.46%~114.52%; 所制备试纸条于可见光与紫外光下均呈现明显颜色变化, 可实现直观检测。**结论** YMC-1 探针具有高灵敏性、高选择性和快速响应特性, 适用于实际水样中 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 的检测。

关键词 丙二腈衍生物; 荧光探针; 亚硫酸盐; 环境检测

中图分类号: O657.3; X832 文献标识码: A 文章编号: 1000-9760(2026)02-031-06

Preparation and application of a novel fluorescent probe for SO₂ based on malononitrile derivatives

LI Yanan¹, CHU Yichao², YAN Yehao¹, LIU Han¹, LIU Keyan¹, LIU Hui¹

(¹ School of Public Health, Jining Medical University, Jining 272013, China;

² School of Clinical Medicine, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

Abstract: **Objective** To design and synthesize a novel fluorescent probe YMC-1 based on malononitrile derivatives for the detection of HSO₃⁻/SO₃²⁻ in environmental water samples, providing an efficient method for environmental pollution monitoring. **Methods** The probe YMC-1 was synthesized by reacting malononitrile with 4-(diethylamino) benzaldehyde. Its specific response to HSO₃⁻/SO₃²⁻ was verified by titration experiments, selectivity experiments, and anti-interference experiments. The probe was further validated using real water samples (water from the Yellow River and Daming Lake) and test strips. **Results** In PBS buffer (pH=7.4), YMC-1 exhibited the strongest fluorescence emission at 650 nm, which significantly quenched upon addition of HSO₃⁻/SO₃²⁻. A good linear relationship was observed in the concentration range of 6~18 μM (R²=0.99) with a detection limit of 183 nM. The ultraviolet absorbance at 610 nm decreased with increasing HSO₃⁻/SO₃²⁻ concentration, showing a good linear relationship in the range of 8~20 μM (R²=0.99). The probe demonstrated good anti-interference ability against various common ions and biological thiols, and the reaction reached equilibrium within 28 minutes. The spiked recovery rates for real water samples ranged from 95.46% to 114.52%. The prepared test strips showed obvious color changes under both visible light and ultraviolet light, enabling visual detection. **Conclusion** The YMC-1 probe exhibits high sensitivity, high selectivity, and rapid response, which is suitable for the detection of HSO₃⁻/SO₃²⁻ in real water samples.

Keywords: Malononitrile derivatives; Fluorescent probe; Sulfite; Environmental monitoring

二氧化硫 (SO_2) 作为生物体内重要的还原性分子,生成主要依赖于半胱氨酸与谷胱甘肽经由酶催化的代谢途径相互作用^[1-2]。内源性 SO_2 一般以 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 形式存在,作为一种关键的细胞信号分子,调节血管的收缩与舒张、参与抗氧化机制和调控免疫系统反应等多种生理功能^[3-5]。然而,过量摄入 SO_2 衍生物导致体内氧化还原平衡的紊乱、细胞周期调控的失常等,并与多种呼吸系统及心脑血管疾病的发生密切相关^[6]。因此,开发有效的检测技术,用于监测 SO_2 衍生物在疾病中的早期诊断、环境污染监测等方面意义重大。

目前,用于 SO_2 衍生物的检测方法主要包括色谱、质谱以及荧光探针等方法。尽管色谱法和质谱法有超高的分辨率和灵敏度,但其操作复杂、技术要求高,不适用于现场快速检测。相比而言,荧光探针具有操作简便、响应快速、可选择性大等优势,近年来被广泛应用于生物体系及环境样品中 SO_2 衍生物 ($\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$) 的检测^[7-8]。荧光探针主要通过精确监测荧光信号的变化对目标物质进行定量、定性分析。其中,基于内部电荷转移 (intramolecular charge transfer, ICT) 机制的荧光探针,在与分析物作用时会有明显的光谱位移,有利于比率型检测的实现,可以有效避免环境干扰^[9]。

近年来,研究人员致力合成能够在复杂生物系统和环境样本中检测 SO_2 衍生物 ($\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$) 的特异性荧光探针^[10]。在荧光探针领域,丙二腈因其强电子吸引力、高产率和光稳定性得到了广泛的应用^[11-12]。其分子中的氰基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) 可充当有效的识别位点,与亲核性 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 发生加成反应,破坏共轭体系的推拉电子效应,进而引起荧光信号的显著变化,实现对 SO_2 衍生物 ($\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$) 的高选择性检测^[13]。尽管已有多种以丙二腈为基础的 SO_2 衍生物 ($\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$) 的荧光探针被报道,但在抗干扰能力、响应速度以及用于实际环境水体检测方面仍有欠缺^[14-16]。

基于此,本研究旨在将丙二腈与 4-二乙氨基苯甲醛结合,构建一种新型荧光探针 (命名为 YMC-1)。目标是使 YMC-1 探针具备高灵敏度、高选择性和强抗干扰能力,通过在实际水样中的验证及试纸条的检测,最终实现对环境水样中 SO_2 衍生物的可视化检测。

1 实验

1.1 试剂和仪器

主要试剂:上海麦克林生化科技股份有限公司生产的丙二腈 (Malononitrile, 99%, CAS 号: 109-77-3) 和无水乙醇 (98%); 北京百灵威科技有限公司生产的 4-二乙氨基苯甲醛 [4-(Diethylamino) benzaldehyde, CAS 号: 120-21-8]; 国药集团化学试剂有限公司生产的哌啶 (99%)、二甲基亚砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO)、乙腈 (Acetonitrile, MeCN)、无水亚硫酸钠 (97%); 天津富宇精细化工有限公司生产的三氯甲烷 (Chloroform, CHCl_3) 和甲醇 (Methanol, MeOH)。以上试剂均为分析纯。

天津港东 F-320 型荧光分光光度计; 浦西通用 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计; 热重-差示扫描量热联用仪 (TG-DSC): METTLER TGA/DSC 3+型 (瑞士梅特勒-托利多公司); 高分辨质谱仪: Waters G2-XS Q-Tof 型 (美国沃特世公司); 核磁共振波谱仪 (^1H NMR): Bruker AVANCE III 400 MHz 型 (瑞士布鲁克公司)。

1.2 探针的合成

YMC-1 探针合成路线: 精确称取丙二腈 (199 mg, 1 mmol) 与 4-二乙氨基苯甲醛 (266 mg, 1.5 mmol), 置于 100 mL 烧杯中。向其中加入 20 mL 无水乙醇作为溶剂。随后加入三乙胺催化剂 (0.1 mmol, 14 μL), 磁力搅拌并加热至回流温度 (约 78°C), 反应 4 h。溶液颜色在此过程中由浅蓝变为蓝紫。通过柱色谱 [洗脱剂: 氯仿 (DCM) 和甲醇 (MeOH), 30 : 1, v/v] 进行分离和纯化后, 得到蓝紫色的固体化合物 (YMC-1), 产率 39.4% (148.1 mg)。通过热重分析 (TGA) 与差示扫描量热 (DSC) 联用方法测定, 合成探针熔点 259°C 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.62 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H), 7.54 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.71 (t, $J = 8.4$ Hz, 3 H), 3.50 (dd, $J = 14.0$ and 6.8 Hz, 4 H), 1.75 (s, 6 H), 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H); TOF-MS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 359.1866, found 359.1876。见图 1。

1.3 光谱测试

1.3.1 YMC-1 探针应用液的配制 经计算, 称取 4.6 mg 的 YMC-1 探针, 用 DMSO 将其溶解, 在 10 mL 容量瓶中进行定容, 即得探针储备液 1 mM。将 50 μL

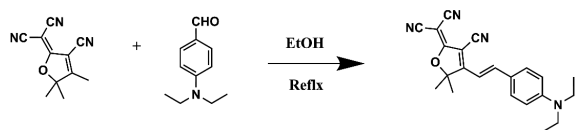


图 1 探针的合成

的探针储备液移至 10 mL 容量瓶中,添加 5 mL 无水乙醇,然后使用 0.01 M PBS 缓冲溶液^[17](PBS: 无水乙醇=5:5, v/v, pH=7.4)定容,得到探针应用液 5 μM。

1.3.2 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 储备液的配制 称取 0.1295 g 的无水亚硫酸钠(97%),加入去离子水定容至 100 mL,配置成浓度为 0.01 M 的储备液,现用现配。

1.3.3 选择性离子溶液的配制 分别使用 KCl、KI、Na₂S₂O₃·5H₂O、NaF、NaHCO₃、KBr、Na₂SO₄、Cys、GSH 和 TBHP 等化合物配制 Cl⁻、I⁻、S₂O₃²⁻、F⁻、HCO₃⁻、Br⁻、SO₄²⁻、Cys、GSH、TBHP 等选择性离子,均用超纯水溶解并定容,浓度均为 0.01 M。

1.3.4 选择性和干扰性测试液的配制 配制 CH₃COO⁻、Br⁻、I⁻、Cl⁻、Cys、F⁻、GSH、HCO₃⁻、NO₃⁻、S₂O₃²⁻、SO₄²⁻、Al³⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺ 的选择性和抗干扰测试液,用超纯水溶解并定容,浓度为 0.01 M。再依次向其中加入 50 μM 的 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 储备液,摇匀静置,待其反应完成后测定其荧光光谱。测试参数设置如下:激发波长(λ_{ex})500 nm、发射波长(λ_{em})650 nm,激发与发射狭缝宽度(Slit Width)均为 10 nm,光电倍增管电压(PMT Voltage)400 V,扫描速度 300 nm·min⁻¹。

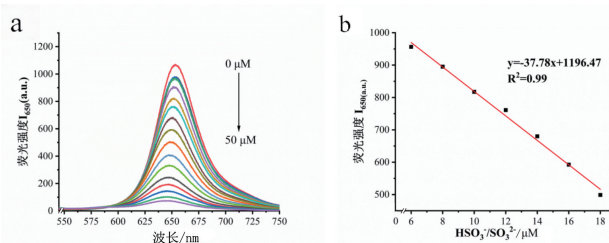
1.3.5 滴定光谱测定实验溶液的配制 每隔 2 min 向探针应用液中添加 2 μL HSO₃⁻/SO₃²⁻ 储备溶液,并依次测定其荧光光谱,当溶液中 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 总量达到 20 μM 后,每次向溶液中添加 5 μL HSO₃⁻/SO₃²⁻ 储备溶液,并依次测定其荧光光谱。当溶液中 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 总量达到 50 μM 时,间隔 2 min 后再次测定其荧光光谱。紫外光谱测定实验的溶液配制及测定程序同上,中速扫描。

1.3.6 响应时间测定实验溶液的配制 向探针应用液中加入 50 μL 的 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 储备液,每隔 2 min 测定其荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 YMC-1 探针对 SO₂ 的滴定测试

为了评估 YMC-1 探针对 SO₂ 响应的灵敏性,记录了在 PBS 缓冲液中加入不同浓度的 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 溶液后荧光光谱的变化(波长范围 550~750 nm)。结果如图 2a 所示,该探针在 650 nm 处荧光信号达到顶峰,向体系中加入 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 后,该处的荧光强度发生显著衰减。其作用机理如下:探针分子中丙二腈单元的氰基(-C≡N)作为识别位点,与具有亲核性的 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 发生特异性亲核加成反应^[13]。该加合物的形成破坏了丙二腈强大的电子吸引能力,进而中断探针分子原有的 ICT 过程,导致荧光猝灭^[9]。随着 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 浓度增加,荧光信号呈快速下降趋势,符合典型的浓度依赖特征。结果如图 2b 所示,当 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 浓度在 6~18 μM 时,YMC-1 探针对 SO₂ 衍生物的响应具有显著的线性关系,线性方程式为 $y = -37.78x + 1196.47$ ($R^2 = 0.99$)。依据检出限(LOD)标准计算公式 $LOD = 3 \times 6 / |k|$,其中 6 为空白信号的标准偏差,k 为标准曲线的斜率,计算得检测限为 183 nM。



注:a,YMC-1 探针加入不同浓度 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 后的荧光光谱变化;b,YMC-1 在 650 nm 处的荧光强度与 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 浓度的线性关系。

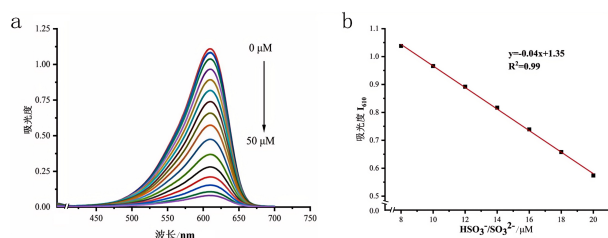
图 2 YMC-1 探针的荧光滴定响应与线性拟合

接下来,利用紫外光谱进行了 YMC-1 探针对 SO₂ 响应的滴定测试。结果如图 3a 所示,探针在波长 610 nm 处有着最大吸光度。随着 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 的加入,体系的吸光度逐渐减小,表明在该波长下体系的吸光能力随着 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 浓度的升高而减弱。这一现象的直接机理^[9]是:HSO₃⁻/SO₃²⁻ 对探针分子中丙二腈单元氰基的亲核加成反应,有效地破坏了探针原有的 π-共轭结构和分子内电荷转移(ICT)特性,从而导致其在该波长下的吸光能力下降。

基于上述吸收信号的变化,定量分析结果显示:在 HSO₃⁻/SO₃²⁻ 浓度范围为 8~20 μM 内,YMC-1 探

针的紫外信号与 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 之间具有良好的线性关系,线性方程为 $y = -0.04x + 1.35$ ($R^2 = 0.99$, 见图 3b)。该结果与荧光滴定的实验结论高度一致,相互印证。

紫外吸收滴定实验从吸收光谱的角度直观证实了 YMC-1 探针与 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 之间发生了特异性化学反应;并确立了其用于定量检测的线性范围与高灵敏度。结合荧光光谱数据,充分证明了 YMC-1 是一种性能可靠的双模式(荧光/紫外) SO_2 衍生物传感探针。



注:a, YMC-1 探针加入不同浓度 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 的紫外-可见吸收光谱变化;b, YMC-1 探针在 610 nm 处的吸光度与 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 浓度的线性关系。

图 3 YMC-1 探针的紫外-可见吸收滴定响应与线性拟合

本研究表明,在 6~18 μM 的浓度范围内,探针 YMC-1 对 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 的荧光响应呈现出良好的线性关系($R^2 = 0.99$)。尽管与部分已报道的探针相比,该线性动态范围(12 μM)较为狭窄,但我们分析认为,这一现象主要是由于探针对目标物具备较高的识别机制所致。当分析物浓度超过 18 μM 时,探针的识别位点接近饱和,荧光信号的增长趋向平台化,这是高亲和力作用的典型特征^[18]。未来可通过优化探针应用液的 pH 值等方式,进一步减小基质效应对高浓度加标回收率的影响。

2.2 YMC-1 探针的选择性和抗干扰性实验

为了验证 YMC-1 探针对于 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 的特异性识别,我们对可能造成干扰的一些物质进行了选择性实验。实验涵盖了空白、常见的无机阴离子 (Br^- 、 Cl^- 、 F^- 、 I^- 、 HCO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-})、生物硫醇 (GSH) 和活性氧物种 (TBHP),从而模拟真实的生物或环境样品基质。结果如图 4a 所示, YMC-1 探针相较于空白组, 650 nm 处(橙色柱)的荧光强度几乎没有变化,仅当加入目标物 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 时, 荧光强度均明显降低(约 18 倍)。探针在 650 nm 处的荧光强度发生急剧猝灭现象。在加入相同剂量

不同的干扰物质后, 荧光强度变化与空白组一致, 说明这些干扰物质不与探针发生反应。当干扰物与 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 同时存在时, YMC-1 探针对 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 的检测不受影响, 说明在其他干扰物存在的情况下, 探针与检测物依然能很好地结合反应。因此, 可以表明 YMC-1 探针对 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 具有优异的选择性和抗干扰性。

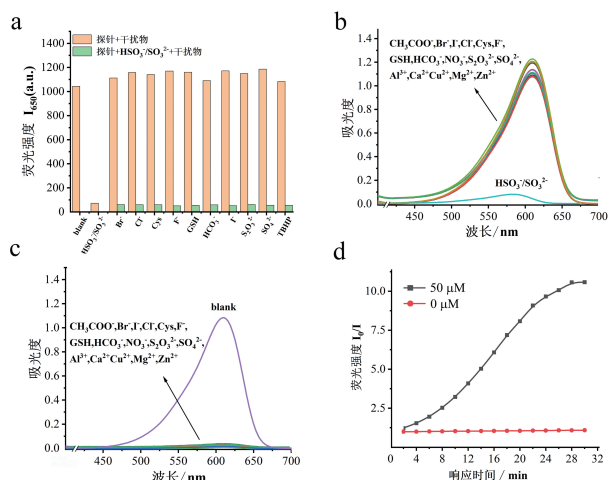
接下来, 利用紫外光谱进行了选择性和抗干扰实验。结果如图 4b 所示, YMC-1 探针与一些常见的金属离子 (Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Zn^{2+})、阴离子 (CH_3COO^- 、 Br^- 、 I^- 、 Cl^- 、 F^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-}) 和氨基酸 (Cys、GSH) 共存时, 紫外信号没有发生明显的改变, 只有在探针与 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 共存的时候, 紫外信号发生了明显的降低, 说明该探针对 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 有特异性响应。当上述干扰物质与 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ (空白组) 共存时, YMC-1 探针的吸收光谱没有明显的改变(图 4c)。再次显示, 唯有 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 能有效破坏探针的共轭体系, 引发光谱信号变化。因此, 该探针在复杂的体系中也具有显著的抗干扰能力。

2.3 响应时间测试

接下来对 YMC-1 探针识别 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 的响应时间进行了研究, 通过监测加入分析物后体系荧光强度的实时变化, 我们绘制了其响应的时间轨迹, 结果如图 4d 所示。 I_0 为 650 nm 处 YMC-1 探针未加入 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 时的荧光强度, I 为 650 nm 处加入 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 后 YMC-1 探针时的荧光强度。探针中未加入 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 时, I_0/I 接近于 1, 该实验结果证明探针在溶液中化学稳定性高。将 50 μL 的 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 溶液加入探针溶液后, 反应体系的荧光强度逐渐减少, I_0/I 比值逐渐增加。该现象直接对应于 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 对探针分子中丙二腈识别位点的亲核加成反应进程, 该加合物的生成破坏了分子内电荷转移 (ICT) 过程, 从而导致荧光猝灭^[9]。在 28 min 时, 反应基本稳定, I_0/I 比值不再增加, 说明 28 min 时反应基本达到平衡。该结果表明, YMC-1 探针与目标物的反应能够在合理的时间内完成, 展现出良好的响应动力学特性。相较于已报道^[19] 需耗时超过 35 min (2 100 s) 甚至 60 min (3 600 s) 的 SO_2 探针, YMC-1 探针在 28 min 的响应时间使其能够满足许多实际应用的时效性要求。

2.4 实际水样的应用

上述的光谱测试验证了 YMC-1 探针抗干扰、



注: a, YMC-1 探针在不同干扰物(空白、 Br^- 、 Cl^- 、 Cys 、 F^- 、 GSH 、 HCO_3^- 、 I^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 TBHP)单独存在及与 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 共存时, 650 nm 处荧光强度 (I_{650}) 的变化; b, YMC-1 探针在 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 溶液与干扰物 (CH_3COO^- 、 Br^- 、 I^- 、 Cl^- 、 Cys 、 F^- 、 GSH 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+})单独存在时, 400~750 nm 波长范围内的紫外-可见吸收光谱; c, YMC-1 探针与不同干扰物 (CH_3COO^- 、 Br^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Cys 、 GSH 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Zn^{2+})共存时, 400~750 nm 波长范围内的紫外可见吸收光谱; 4, 在 650 nm 处 YMC-1 探针在未加入 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 时的荧光强度 (I_0) 与加入 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ (I) 的荧光强度之比。

图 4 YMC-1 探针的选择性、抗干扰性与响应时间分析

专一性、响应时间等方面性能比较优秀,因此,我们使用实际水样(济南黄河水和大明湖湖水)来验证该体系在环境水样中对亚硫酸盐的测试效果,在这些水样中添加不同浓度的 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 溶液进行实验,结果如表 1 所示。在空白的实际水样中并未检测出 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 的存在,表明所选水样的初始浓度低于方法的检测限,适合进行加标回收研究。我们加入了不同浓度的 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 溶液(0、8、12、15 mM)并计算其加标回收率。在两个水样中大部分检测值接近或略高于添加的浓度。回收率在 95.46%~114.52% 范围内,表明 YMC-1 探针对这些物质具有较好的检测灵敏度。黄河水样在 15 mM 的回收率、大明湖水样在 8 mM 和 12 mM 的回收率略高于理想的 90%~110% 区间,这异常值的出现,可能由于高浓度分析物存在时,复杂水体基质引发的轻微基质效应有关。尽管如此,该值仍处于常规可接受的定量范围边界(80%~120%)内^[20],且其余浓度下加标回收率表现了优异的准

确性。

表 1 实际水样中 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 加标回收率的检测结果 ($n=3$)

样品	加标浓度/ mM	测得浓度 (mM, $\bar{x} \pm s$)	回收率/%
黄河	0	未检出	/
	8	7.70±0.66	96.26
	12	12.19±0.85	101.58
大明湖	15	17.17±1.62	114.52
	0	未检出	/
	8	6.85±0.29	114.24
	12	13.73±0.24	114.46
	15	14.31±0.29	95.46

2.5 YMC-1 探针试纸条的应用

在光学测试中,我们发现探针溶液的荧光随着 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 含量的升高由紫色变成了无色。因此,我们试着将该探针制作成亚硫酸盐试纸,用于监测水中的亚硫酸盐含量。如图 5 所示,所制备的试纸条在可见光下呈特征性的蓝紫色,这源于探针分子本身的 ICT 特性所产生的强烈可见光吸收^[21]。随着 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 浓度的增加(0.2~1.0 mM),试纸条颜色发生肉眼可辨的、浓度依赖性的变化:试纸条颜色从深蓝逐渐变浅,最终接近灰白色。这种颜色的变化表明亚硫酸盐浓度可以影响探针试纸的吸光特性或分子间作用,呈现可见光反射特性的变化。该现象与溶液测试中观察到的吸光度降低现象完全一致,其根本机理是: $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 对探针分子中丙二腈识别位点的特异性亲核加成反应,导致其 ICT 吸收带减弱,从而引起颜色褪去^[22]。

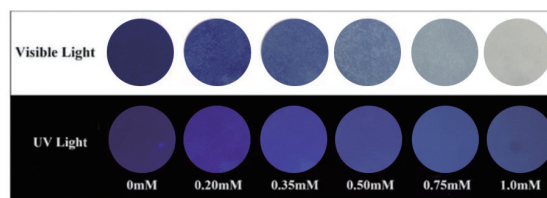


图 5 浸泡过 YMC-1 探针(0.2 mM)的 pH 试纸对不同浓度 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 溶液(0、0.20、0.35、0.50、0.75 和 1.0 mM)的颜色变化(可见光和 365 nm 紫外光下)

在 365 nm 紫外光下,探针试纸条呈紫色,随着 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 的加入(0.2~1.0 mM),试纸条颜色由深紫逐渐变浅紫。荧光颜色的变化表明该探针对亚硫酸盐的灵敏响应,与其浓度增加导致的荧光强度减弱相关。因此,可见光和紫外光下的颜色变化趋

势一致,随着亚硫酸盐浓度增加,发生了吸光特性的改变以及荧光淬灭效应,导致荧光逐渐减弱,试纸条颜色从深紫色到浅紫色。上述结果表明所制备的亚硫酸盐试纸对亚硫酸盐浓度灵敏响应,进一步验证了 YMC-1 探针可作为试纸条为检测环境中 SO_2 衍生物提供直观的结果。

3 结论与展望

本文基于 ICT 机理,设计并合成了一种低成本、稳定性高的用于检测 SO_2 衍生物($\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$)的新型荧光探针 YMC-1。该探针在 PBS 缓冲体系($\text{pH} = 7.4$)中表现出强烈的红色荧光,在加入 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 后发生显著的荧光猝灭现象,实现了 YMC-1 探针对 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 的高灵敏(检测限为 183 nM)和优异的选择性,并在实际水样中得到了良好的检测结果。最后,制备了可用于检测 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ 的试纸条,表明 YMC-1 探针有望成为水质检测中的有效工具,帮助更好地解决 SO_2 衍生物($\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$)污染问题。

利益冲突:所有作者均申明不存在利益冲突。

参考文献:

- [1] Zhang X, Zhang L, Liu S, et al. Insight into sulfur dioxide and its derivatives metabolism in living system with visualized evidences via ultra-sensitive fluorescent probe[J]. J Hazard Mater, 2022, 423(8):127179. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.127179.
- [2] Han JL, Yang S, Wang BH, et al. Tackling the selectivity dilemma of benzopyrylium-coumarin dyes in fluorescence sensing of HClO and SO_2 [J]. Anal Chem, 2021, 93(12):5194-5200.
- [3] Han S, Zhang H, Wang J, et al. Rational development of dual-ratiometric fluorescent probes for distinguishing between H_2S and SO_2 in living organisms[J]. Anal Chem, 2021, 93(45):15209-15215. DOI:10.1021/acs.analchem.1c03963.
- [4] Lv M, Zhang Y, Fan J, et al. A near-infrared fluorescent probe for ratiometric sensing of SO_2 in cells and zebrafish[J]. Analyst, 2021, 145(24):7985-7992. DOI:10.1039/d0an01468k.
- [5] Huang Y, Zhang H, Lv B, et al. Sulfur dioxide: endogenous generation, biological effects, detection, and therapeutic potential[J]. Antioxid Redox Signal, 2022, 36(4-6):256-274. DOI:10.1089/ars.2021.0213.
- [6] Jung HS, Chen X, Kim JS, et al. Recent progress in luminescent and colorimetric chemosensors for detection of thiols[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(14):6019-6031. DOI:10.1039/c3cs60024f.
- [7] Peng HJ, Chen W, Burroughs S, et al. Recent advances in fluorescent probes for the detection of hydrogen sulfide[J]. Curr Org Chem, 2013, 17(6):641-653.
- [8] Jia L, Niu LY, Wang LY, et al. A FRET-based supramolecular nanoprobe with switch on red fluorescence to detect SO_2 derivatives in living cells[J]. J Mater Chem B, 2020, 8(7):1538-1544. DOI:10.1039/c9tb02797a.
- [9] Liu XL, Yan M, Chen ZG, et al. A dual-site multifunctional fluorescent probe for selective detection of endogenous H_2O_2 and SO_2 derivatives based on ICT process and its bioimaging application[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2023, 286:121955. DOI:10.1016/j.saa.2022.121955.
- [10] Shang Z, Wu M, Meng Q, et al. A near-infrared fluorescent probe for rapid and on-site detection of sulfur dioxide derivative in biological, food and environmental systems[J]. J Hazard Mater, 2024, 465:133165. DOI:10.1016/j.jhazmat.2023.133165.
- [11] Yan YH, Gong W, Li R, et al. An endoplasmic reticulum-targeted fluorescent probe for ratiometric tracking of endogenous SO_2 derivatives[J]. New J Chem, 2024, 48(7):2920-2926.
- [12] 王栋嵘, 王锡杰, 廉鹏, 等. 基于丙二腈的含能化合物的合成研究进展[J]. 爆破器材, 2023, 52(4):1-13, 19. DOI:10.3969/j.issn.1001-8352.2023.04.001.
- [13] Wang KP, Li XL, Lu HY, et al. Tetrahydro 5 helicene-based fluorescent probe for rapid and sensitive detection of bisulfite in living cells[J]. Sens Actuators B-Chem, 2018, 273:1487-1494.
- [14] Sun Y, Wang Y, Lu Y, et al. Mitochondria-targeted and FRET-based fluorescent probe for the imaging of endogenous SO_2 in living cells[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2022, 265:120397. DOI:10.1016/j.saa.2021.120397.
- [15] Wang K, Bi C, Zelenkov L, et al. Fluorescent sensing for the detection and quantification of sulfur-containing gases[J]. ACS Sens, 2024, 9(11):5708-5727. DOI:10.1021/acssensors.4c02033.
- [16] Wang Q, Wang W, Li S, et al. A mitochondria-targeted colorimetric and two-photon fluorescent probe for biological SO_2 derivatives in living cells[J]. Dyes Pigments, 2016, 134:297-305.
- [17] Gao YX, Li Y, Zhao X, et al. First preparation of a triterpenoid-based supramolecular hydrogel in physiological phosphate buffered saline[J]. RSC Adv, 2015, 5(123):102097-102100.
- [18] Lavis LD, Raines RT. Bright ideas for chemical biology[J]. ACS Chem Biol, 2008, 3(3):142-155. DOI:10.1021/cb700248m.
- [19] Peng H, Kong S, Deng X, et al. Development of a ratiometric fluorescent probe with zero cross-talk for the detection of SO_2 derivatives in foods and live cells[J]. J Agric Food Chem, 2023, 71(39):14322-14329. DOI:10.1021/acs.jafc.3c04056.
- [20] Little TA. Method validation essentials, limit of blank, limit of detection, and limit of quantitation[J]. Biopharm Int, 2015, 28(4):48-51.
- [21] Lv HM, Wang Z, Jing L, et al. A novel rhodol-based colorimetric and ratiometric fluorescent probe for selective detection of sulfite in living cells[J]. J Iranian Chem Soc, 2019, 16(1):83-91.
- [22] Wang L, Li W, Zhi W, et al. A rapid-responsive fluorescent probe based on coumarin for selective sensing of sulfite in aqueous solution and its bioimaging by turn-on fluorescence signal[J]. Dyes Pigments, 2017, 147:357-363.

(收稿日期 2025-09-16)

(本文编辑:石俊强)