

一种新型罗丹明 B 化学传感器的合成及其对 Cu^{2+} 识别性能研究

王晓春¹⁾, 陈新启²⁾

1) 国家地质实验测试中心, 国土资源部生态地球化学重点实验室, 北京, 100037;

2) 中国人民解放军防化研究院第六研究所, 北京, 102205

水体中重金属污染已成为全球性的环境问题。在应对重金属污染等危害公共环境安全的事件时, 摆在我们面前的首要任务是需要对所涉及的毒物种类进行快速鉴定。原位快速勘查技术不仅可以实现水体中痕量污染物的现场快速检测, 节省实验室测试成本, 且不需要使用大量的化学试剂, 减少了对环境的二次污染, 是一种绿色环保的技术手段。因此, 发展适于水体中重金属原位勘察的新技术, 对实现快速查明原因、因病施救, 避免突发事件的扩大具有重要意义。在重金属的原位勘察技术中, 基于颜色变化的显色(吸光)检测技术, 既可以通过仪器、也可以通过人眼的目测来进行, 具有直观、简便、快速等优点, 特别适于现场勘察使用。该技术利用传感器分子的特异性官能团与特定重金属离子之间的螯合及协同作用而导致光学性能的改变, 从而实现对待测离子的选择性识别。

性能优良的化学传感器分子是构建水体中重金属原位勘察技术的关键。近年来, 利用可切断活性键进行分子设计以提高传感器分子选择性的思路引起了人们极大的关注。该思想基于金属离子水解断裂传感器分子的特定化学键, 同时伴随着体系光学性质的改变, 从而实现对待测离子的高选择性检测。该技术构思新颖, 具有较高的选择性和灵敏性。利用上述可切断活性键原理, 设计合成了一种以罗丹明 B 为母体, N-2,4-二硝基苯为选择性基团的新型化学传感器分子—N-(2,4-二硝基苯基)-罗丹明 B 酰肼(DNPRH, 合成路线见图 1)。该传感器本身无颜色和荧光, 但可以选择性的与 Cu^{2+} 离子发生显色和荧光打开反应, 由无色的物质生成光学性能优良的体系, 大大提高了对 Cu^{2+} 离子检测的选择

性和灵敏度, 环境中常见离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 等)对 Cu^{2+} 的测定几乎没有干扰(紫外吸收性能及荧光性能分别见图 2 和图 3)。研究表明: Cu^{2+} 吸光检测灵敏度为 $7.3 \times 10^{-9} \text{ M}$, 线性范围为 $1 \sim 10 \mu\text{M}$ 。 Cu^{2+} 荧光检测灵敏度为 $1.1 \times 10^{-9} \text{ M}$, 线性范围为 $5 \sim 12 \mu\text{M}$ 。

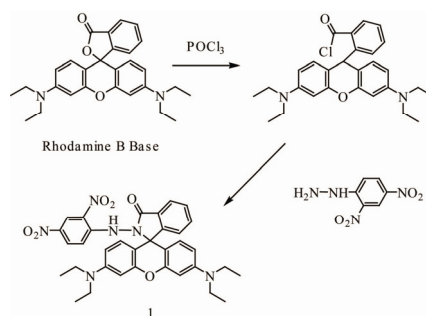


图 1 DNPRH 的合成路线

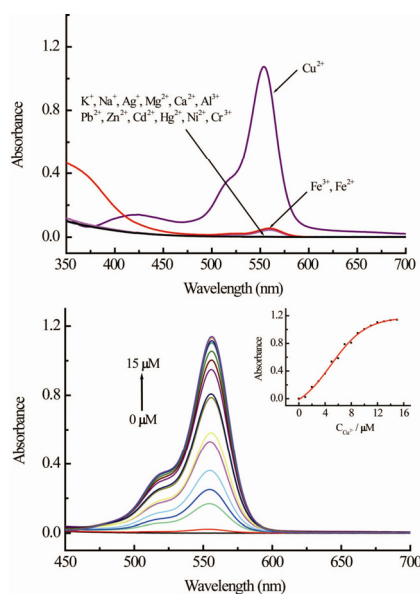


图 2 传感器 DNPRH 对 Cu^{2+} 的紫外-可见吸收选择性及响应曲线

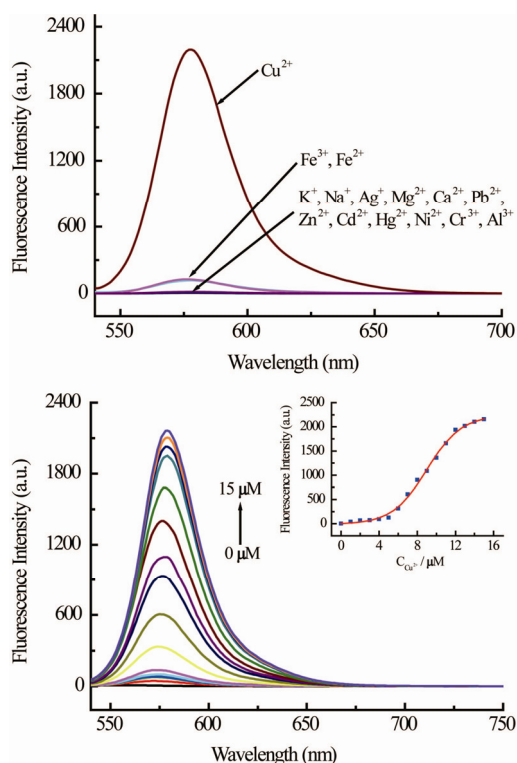
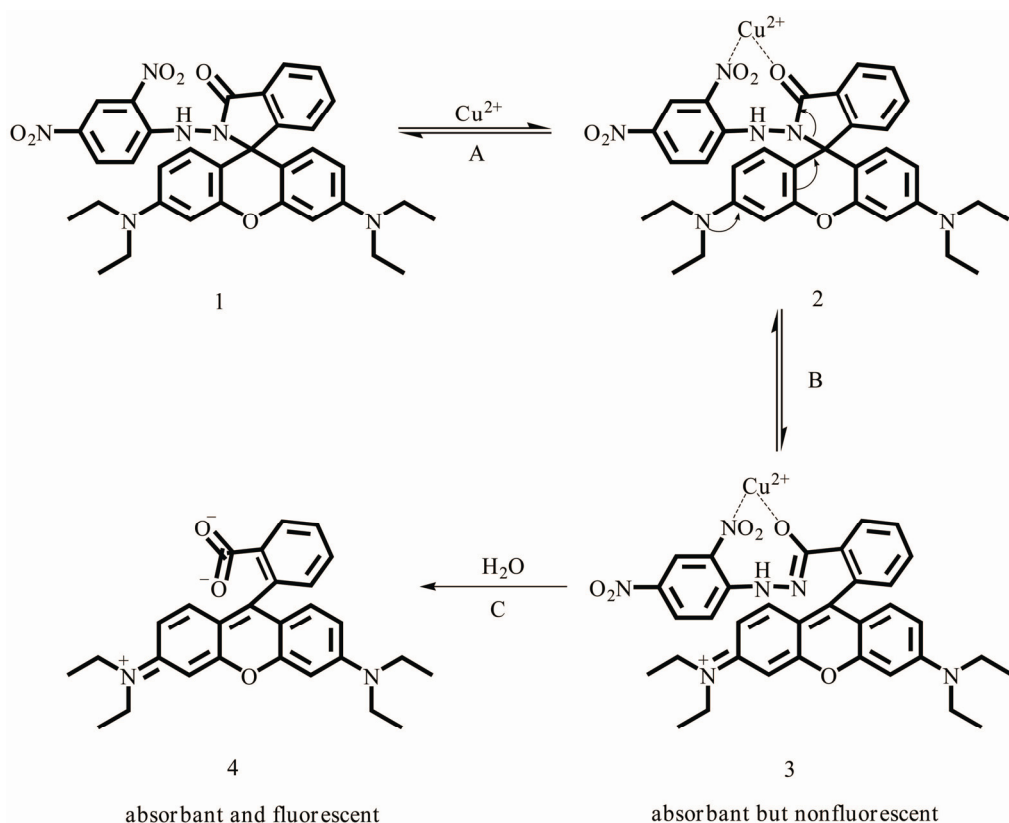
图 3 传感器 DNPRH 对 Cu^{2+} 的荧光检测选择性及响应曲线

图 4 给出了传感器分子 DNPRH 选择性检测 Cu^{2+} 的反应机理。根据实验可知, 在图 4 所示响应机理的各步骤中, 步骤 A 和 B 是快速步, DNPRH 迅速转变为中间体 3, 分子内五元环结构被打开, 从而产生强烈的吸光效应。由于二硝基苯是一个荧光淬灭基团, 分子内荧光被淬灭, 从而导致中间体 3 没有荧光。C 步骤是一个相对较慢的过程, 在这个过程中, 二硝基苯荧光淬灭基团通过水解反应而离去, 从而体系的荧光恢复。

结论: 利用可切断活性键原理, 发展了一种可视化选择性检测 Cu^{2+} 的化学传感器 DNPRH, 在详细研究了 DNPRH 对 Cu^{2+} 的紫外吸收和分子荧光检测的选择性和灵敏度的基础上, 给出了 DNPRH 对 Cu^{2+} 选择性检测的响应机理。

图 4 传感器 DNPRH 选择性检测 Cu^{2+} 的反应机理