

四磺基镍酞菁-Pb(II)光学探针对水相三聚磷酸根的高特异性响应研究

杨惠卿^{1,2}, 陈林³, 黄萍⁴, 郭嘉琪⁴, 李东辉^{4*}

¹浙江中医药大学附属杭州市中医院, 浙江 杭州

²浙江中医药大学附属第二医院, 浙江 杭州

³济宁医学院基础医学院, 山东 济宁

⁴厦门大学医学院抗癌研究中心, 福建 厦门

收稿日期: 2023年7月3日; 录用日期: 2023年7月24日; 发布日期: 2023年8月3日

摘要

通过四磺基镍酞菁(镍4,4',4''-四磺基酞菁, NiS₄Pc)与一系列阳离子的水相反应发现, NiS₄Pc可与Pb²⁺形成不溶性化合物, 而多种阴离子可将其溶解。进一步发现, 酸性物质(酸抑制剂)的存在可以抑制阴离子对该化合物的溶解作用。对酸抑制剂的筛选获得了重要的发现: 在低浓度柠檬酸存在下, 绝大多数阴离子对沉淀的溶解作用被完全或显著抑制, 只有P₃O₁₀⁵⁻仍然可以溶解沉淀化合物NiS₄Pc-Pb(II), 使NiS₄Pc被释放至溶液中, 溶液相显示出NiS₄Pc Pb(II)的特征颜色和吸收光谱, 从而为P₃O₁₀⁵⁻提供了高特异性的光学探针。溶液的颜色和吸收强度可长期保持稳定, 表明这一光学探针具有显著的稳定性。基于这一发现, 本研究建立了一种新的光度分析法, 用于高特异性定量检测水相中的P₃O₁₀⁵⁻。对实验参数进行了优化, 在最佳条件下, 吸光度差(ΔA_{621})与P₃O₁₀⁵⁻浓度在3.0~75.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内表现出良好的线性相关。回归方程为 $\Delta A_{621} = 0.014C - 0.057$, $r = 0.9984$ 。检测限为2.0 $\mu\text{g/mL}$ 。与传统的P₃O₁₀⁵⁻检测方法相比, 该方法具有特异性高、稳定性好、操作简便、快速等特点, 具有很强的应用前景。此法还可用于目视化检测, 这对于现场或现场分析特别有益。本研究提出了阴离子检测新原理, 开拓了金属酞菁化合物在分析科学中的新应用。

关键词

多聚磷酸根, 酞菁, 光学探针, 分光光度法

*通讯作者。

Study on High Specific Response of Tetrasulfonyl Nickel Phthalocyanine-Pb(II) Optical Probe to Triphosphate in Aqueous Phase

Huiqing Yang^{1,2}, Lin Chen³, Ping Huang⁴, Jiaqi Guo⁴, Donghui Li^{4*}

¹Hangzhou TCM Hospital Affiliated to Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou Zhejiang

²The Second Affiliated Hospital of Zhejiang University of Traditional Chinese Medicine, Hangzhou Zhejiang

³College of Basic Medicine, Jining Medical College, Jining Shandong

⁴Cancer Research Center, School of Medicine, Xiamen University, Xiamen Fujian

Received: Jul. 3rd, 2023; accepted: Jul. 24th, 2023; published: Aug. 3rd, 2023

Abstract

A series of reactions between cationic ions and nickel tetrasulfonated phthalocyanine (nickel 4,4',4',4'-tetrasulfophthalocyanine, NiS₄Pc) were performed and demonstrated that water-soluble NiS₄Pc can complex with Pb²⁺ to form an insoluble compound, many acid anions can dissolve this compound. However, the presence of acidic materials (acid inhibitors) can inhibit the dissolution of this compound by acid anions. Screening of acid inhibitors led to an important finding. In the presence of a low concentration of citric acid, the precipitate dissolution by most anions was completely or significantly inhibited; only P₃O₁₀⁵⁻ could still dissolve the precipitate compound, NiS₄Pc-Pb(II), to release NiS₄Pc. The solution phase shows the characteristic color and absorption spectroscopy of NiS₄Pc-Pb(II), thus providing a specific optical probe for P₃O₁₀⁵⁻. In addition, the color and absorption intensity of the solution remained stable for a long time (more than three months), indicating significant stability of the optical probe. Based on this finding, a new spectrophotometric technique has been established for detecting and quantifying aqueous P₃O₁₀⁵⁻ with high specificity. Furthermore, a new model for the visual (naked eye) detection of P₃O₁₀⁵⁻ has been developed. The experimental parameters have been optimized. Under the optimal conditions, the absorbance difference (ΔA_{621}) shows an excellent linear correlation with the P₃O₁₀⁵⁻ concentration (C, $\mu\text{g/mL}$) ranging from 3.0~75.0 $\mu\text{g/mL}$. The linear regression equation is $\Delta A_{621} = 0.014C - 0.057$, with $r = 0.9984$. The limit of detection was 2.0 $\mu\text{g/mL}$. Compared to traditional P₃O₁₀⁵⁻ detection methods, this method exhibits high specificity, excellent stability, easy and fast operation and thus strong application potential. This method can provide visual detection, which will be particularly beneficial for *in situ* or field analyses. In this study, the preparation of metal phthalocyanine insoluble compound optical probe for highly selective determination of P₃O₁₀⁵⁻ is universal in principle. It is expected that more optical probes could be constructed based on this principle and applied to the detection of other sorts of anions.

Keywords

Polyphosphate, Phthalocyanine, Optical Probe, Spectrophotometric Technique

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多聚磷酸盐是常用的添加剂, 广泛应用于预处理食品[1] [2] [3]、日用洗涤产品[4] [5] [6]。多聚磷酸盐是铁、锰等金属离子的螯合剂, 常用作饮用水的软化剂以抑制水垢的形成[7] [8]。人体磷酸盐的摄入量随着生活水平的提高迅速增加[9] [10] [11] [12], 而过量磷酸盐的摄入对人体健康是不利的[13] [14] [15]。文献报道显示人体内高磷酸盐环境与心血管疾病及肾脏疾病有密切关系[16] [17] [18]; 大量含磷物质进入水环境中, 引起水体富营养化, 导致环境生态失衡[19] [20]。

以往的多聚磷酸盐的检测技术通常只测定总磷量而难以实现各种磷酸盐型体的特异性检测, 欧洲食品安全局因此鼓励开发更具体的(多)磷酸盐分析方法[21]。建立简单、快速、直观的多聚磷酸根离子检测新方法具有重要的现实意义。

四磺基镍酞菁(NiS_4Pc)是一种理化与光学性质均十分稳定的水溶性金属酞菁化合物。本研究通过筛选实验发现, 水溶液中 NiS_4Pc 可与 Pb^{2+} 离子形成难溶性复合物, 进一步发现, 多种酸根离子可溶解这一沉淀。有趣的是, 在低浓度柠檬酸的存在下, 绝大多数阴离子对沉淀的溶解作用几乎被完全抑制, 只有 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子仍能溶解 $\text{NiS}_4\text{Pc}-\text{Pb}(\text{II})$ 沉淀而释放出 NiS_4Pc , 溶液相显示 NiS_4Pc 的特征颜色和吸收。基于这一新发现, 本研究建立了高选择性测定 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子的光度分析新方法。相比于常规方法, 本法特异性强, 稳定性极佳, 操作简便快速。此外, 本法可实现目视化观测, 这对于现场或野外分析尤有价值。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

Lambda 25 型紫外分光光度计(PerkinElmer, 美国); 电热恒温水浴锅(上海精密实验设备有限公司); CHN81801 型 pH 计(奥立龙, 美国); 1 cm 石英比色皿; 电子分析天平(Sartorius, 德国); L-420 离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); XW-80A 微型旋涡混合仪(上海沪西分析仪器厂)。

NiS_4Pc 购自百灵威公司, 配制成 1.0×10^{-2} mol/L 的储备液, 贮于 4°C 备用; 包括硝酸铅(上海金山化工厂)、多聚磷酸钠(汕头市西陇化工厂); 所用试剂均为分析纯, 实验用水为高纯水。荧光计精度为 1 nm, pH 计精度为 0.01 个 pH 单位。

2.2. 实验方法

4 mL 离心管中依次加入 $7.5 \mu\text{L}$ NiS_4Pc (1×10^{-2} mol/L), $45 \mu\text{L}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1×10^{-2} mol/L), 加水至 3.0 mL, 混匀, 4000 rpm 离心 5 min 后弃上清, 保留沉淀。依次加入水及 $9.0 \mu\text{L}$ 0.2 mol/L 柠檬酸, 混匀后加入多聚磷酸盐溶液或待测样品, 使溶液终体积为 3.0 mL, 溶液于漩涡混合器上混合 20 s, 4000 rpm 离心 5 min。取上清液于 621 nm 处测定其吸光度。无 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子溶液的为空白管, 记为 A_0 ; 含 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子溶液各管为样品管, 记为 A_{621} , 吸光度差 $\Delta A_{621} = A_{621} - A_0$ 。

3. 结果与讨论

3.1. NiS_4Pc 的分子结构与吸收光谱

NiS_4Pc (图 1) 是一种在长波区域有强吸收的金属酞菁化合物, 其外周的 4 个苯环上具有四个强极性的

磺酸基，故可溶于水，十分适合应用于水相体系。

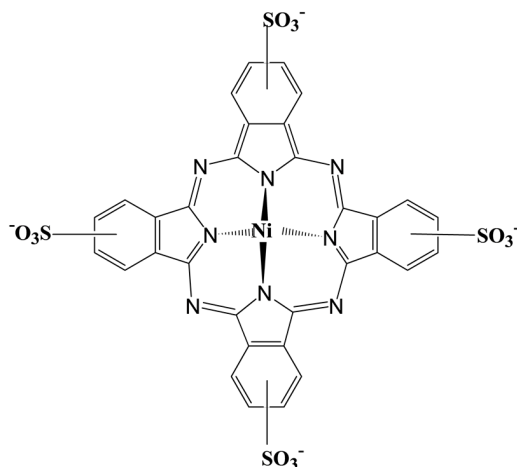


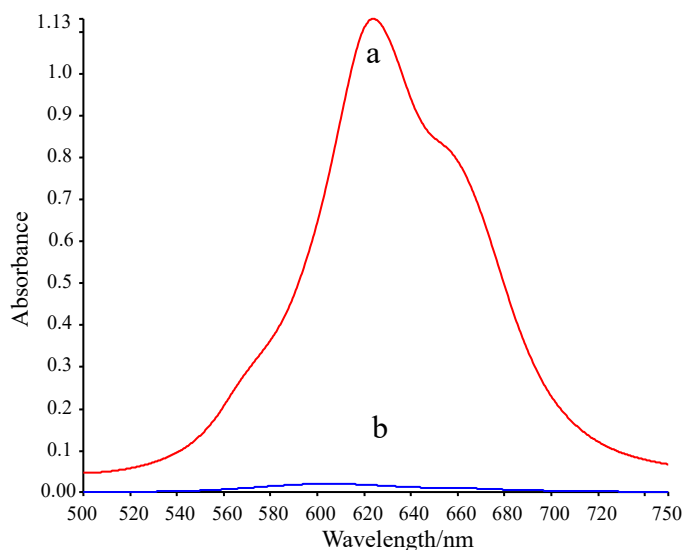
Figure 1. Molecular structure of NiS₄Pc

图 1. NiS₄Pc 的分子结构

NiS₄Pc 的水溶液在 600~700 nm 处有一强的特征吸收峰，最大吸收波长位于 621 nm 处(图 2(a))，也是本研究定量分析的测定波长。

3.2. Pb²⁺对 NiS₄Pc 的沉淀作用

考察了 NiS₄Pc 与常见金属离子 Zn²⁺、Mn²⁺、Al³⁺、Ba²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、Co²⁺、La³⁺、Ce³⁺ 的反应，发现其中数种对 NiS₄Pc 具有不同程度的沉淀作用，尤以 Pb²⁺对 NiS₄Pc 的沉淀效果最好。加入 Pb²⁺将 NiS₄Pc 完全沉淀后，扫描上清溶液在相同波长范围内的吸收光谱。可以看出，Pb²⁺加入后，NiS₄Pc 几乎完全被沉淀，故上清溶液的吸光度趋于 0 (图 2(b))。



[NiS₄Pc] = 2.5 × 10⁻⁵ mol/L, [Pb(NO₃)₂] = 1.5 × 10⁻⁴ mol/L.

Figure 2. Absorption spectra of supernatant of NiS₄Pc before (a) and after (b) the addition of Pb²⁺

图 2. NiS₄Pc 与 Pb²⁺结合前后的吸收光谱

3.3. NiS₄Pc 对 P₃O₁₀⁵⁻ 离子的高选择性线性响应

研究发现,在水相介质中, NiS₄Pc-Pb(II)复合物对多种常见的阴离子具有不同程度的响应,即不同酸根离子能不同程度地溶解 NiS₄Pc-Pb(II)沉淀,使溶液相显现 NiS₄Pc 的特征蓝色。其中,钼酸根、焦磷酸根、三聚磷酸根、偏重亚硫酸根、钨酸根、硅酸根、硼酸根、草酸根、碳酸根和柠檬酸根等酸根离子具有高响应(表 1)。

Table 1. The dissolution effect of NiS₄Pc-Pb(II) by radical ions

表 1. 酸根离子对 NiS₄Pc-Pb(II)沉淀的溶解作用

酸根离子 Acid radical ion	吸光度 Absorbance	酸根离子 Acid radical ion	吸光度 Absorbance
HPO ₄ ²⁻	0.215	C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	0.626
PO ₄ ³⁻	0.126	C ₃ H ₅ O ₃ ⁻	0.367
P ₄ O ₁₃ ⁶⁻	1.775	C ₃ H ₃ O ₃ ⁻	0.207
P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	1.810	C ₈ HN ₂ O ₃ ⁻	0.195
HCO ₃ ⁻	1.041	B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	0.343
S ₂ O ₃ ²⁻	0.610	C ₉ H ₉ HgO ₂ S ⁻	0.405
S ₂ O ₆ ²⁻	1.179	CN ⁻ (甲醇)	0.273
HSO ₃ ⁻	0.022	CO ₃ ²⁻	1.650
ClO ₄ ⁻	0.016	S ²⁻	0.304
IO ₃ ⁻	0.029	SO ₄ ²⁻	0.070
IO ₄ ⁻	0.773	F ⁻	0.034
M _o O ₄ ²⁻	1.814	Cl ⁻	0.023
WO ₄ ²⁻	1.758	Br ⁻	0.009
SiO ₃ ²⁻	1.770	I ⁻	0.017
B ₄ O ₇ ²⁻	1.671	NO ₃ ⁻	0.020
C ₂ O ₄ ²⁻	1.630	CH ₃ COO ⁻	0.026
N ₃ ⁻	0.069	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	1.630

[NiS₄Pc] = 5.0 × 10⁻⁵ mol/L and [Pb(NO₃)₂] = 8.0 × 10⁻⁴ mol/L; the concentrations of all of the acid radical ions were 2 × 10⁻⁴ mol/L.

在反应体系中加入低浓度的酸性物质后,发现大多数的阴离子(包括上述高响应阴离子)对 NiS₄Pc-Pb(II)的溶解作用被明显抑制(表 2)。

Table 2. Inhibition effect of acidic substance on the dissolution of NiS₄Pc-Pb(II) complex by radical ions

表 2. 酸性物质对酸根离子溶解 NiS₄Pc-Pb(II)沉淀的抑制作用

酸根离子 Acid radical ions	酸性抑制剂 Acid inhibitor					
	苯甲酸 Benzoic Acid	盐酸 Hydrochloric acid	甲酸 Performic acid	丁二酸 Succinic Acid	柠檬酸 Citric Acid	磷酸 Phosphoric acid
HPO ₄ ²⁻	0.080	0.054	0.078	0.02	0.02	0.041

Continued

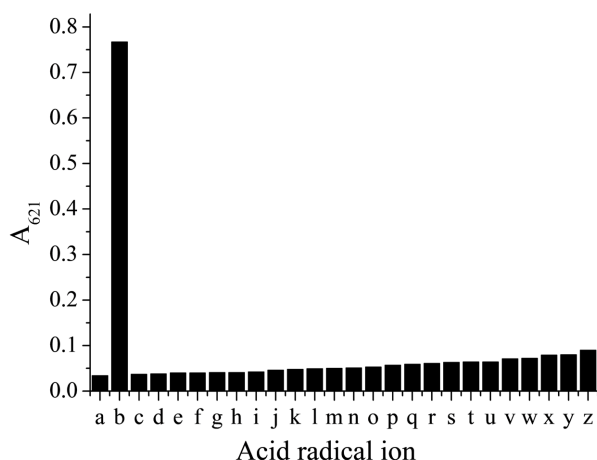
$P_4O_{13}^{6-}$	0.224	0.16	0.529	0.209	0.524	0.36
$P_3O_{10}^{5-}$	1.555	1.387	1.529	1.515	1.519	1.489
$S_2O_6^{2-}$	0.044	0.077	0.073	0.006	0.09	0.087
$M_oO_4^{2-}$	1.626	1.543	1.627	1.632	0.092	1.629
WO_4^{2-}	0.694	0.241	0.424	0.439	0.053	0.273
SiO_3^{2-}	0.091	0.12	0.187	0.059	0.654	1.579
$B_4O_7^{2-}$	0.03	0.019	0.084	0.016	0.023	0.015
$C_2O_4^{2-}$	0.206	0.09	0.263	0.199	0.087	0.129
$C_6H_5O_7^{3-}$	0.121	0.057	0.052	0.119	0.07	0.035
CO_3^{2-}	0.033	0.034	0.036	-0.002	-0.002	0.06

(b)

酸根离子 Acid radical ion	酸性抑制剂 Acid inhibitor					
	硫酸 Sulfuric acid	高氯酸 perchloric acid	苯磺酸 Benzenesul- fonic acid	高碘酸 Periodic acid	硼酸 Orthoboric acid	草酸 Oxalic acid
HPO_4^{2-}	0.087	0.256	0.025	0.82	1.432	0.225
$P_4O_{13}^{6-}$	0.145	0.545	0.179	0.803	1.558	0.421
$P_3O_{10}^{5-}$	1.107	1.126	0.191	1.016	1.583	1.051
$S_2O_6^{2-}$	0.048	0.027	0.018	-0.007	0.032	0.163
$M_oO_4^{2-}$	1.457	1.555	1.637	0.025	1.459	0.307
WO_4^{2-}	0.09	0.258	0.107	1.002	0.381	0.043
SiO_3^{2-}	0.042	0.184	0.046	0.114	0.739	0.583
$B_4O_7^{2-}$	0.021	0.07	0.02	0.224	0.545	0.086
$C_2O_4^{2-}$	0.105	0.119	0.109	0.13	0.249	0.262
$C_6H_5O_7^{3-}$	0.039	0.383	0.046	0.033	1.353	0.296
CO_3^{2-}	0.021	0.050	0.003	0.266	0.552	0.095

The concentrations of components in the table S2 were: $[NiS_4Pc] = 5.0 \times 10^{-5}$ mol/L and $[Pb(NO_3)_2] = 8.0 \times 10^{-4}$ mol/L; the concentration of all of the acid radical ions in table S2 was 2×10^{-4} mol/L.

对酸性物质的抑制作用的进一步研究发现, 在含有低浓度柠檬酸的介质中, $P_3O_{10}^{5-}$ 几乎不受这种抑制作用的影响。也即, 在柠檬酸介质中, $NiS_4Pc-Pb(II)$ 对 $P_3O_{10}^{5-}$ 表现出特异性响应(图 3)。光度测定的结果显示这种响应呈现线性正相关和较高的灵敏度。



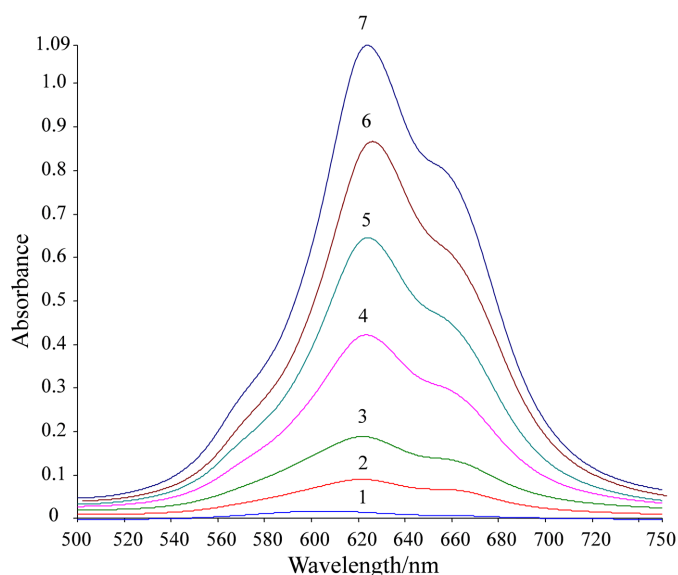
From left to right: a. blank; b. polyphosphate ion; c. acetate ion; d. perchlorate ion; e. chloride ion; f. iodide ion; g. bromide ion; h. nitrate ion; i. fluoride ion; j. dihydrogen phosphate ion; k. nitrite ion; l. periodate ion; m. molybdate ion; n. iodate ion; o. metaphosphoric ion; p. bisulphite ion; q. sulfite ion; r. bicarbonate ion; s. hydrogen phosphate ion; t. carbonate ion; u. bisulfite ion; v. thiosulphate ion; w. tungstate ion; x. sulfide ion; y. silicate ion; z. pyrophosphate ion.

Figure 3. Effect of different kinds of acid radical ions on dissolving NiS₄Pc-Pb(II) complex in the presence of low concentration of citric acid

图 3. 低浓度柠檬酸存在下酸根离子对 NiS₄Pc-Pb(II)沉淀复合物的溶解作用

3.4. 反应机理探讨

于 NiS₄Pc-Pb(II)复合物中再加入 P₃O₁₀⁵⁻ 离子, 发现 NiS₄Pc-Pb(II)复合物被迅速溶解。这是由于 Pb²⁺离子与溶液中 NiS₄Pc 发生结合作用形成沉淀, 加入 P₃O₁₀⁵⁻ 离子后, 其与 NiS₄Pc 竞争结合 Pb²⁺离子, 导致沉淀溶解, NiS₄Pc 被释放出来, 溶液的光吸收行为得以恢复(图 4)。



[NiS₄Pc] = 2.5 × 10⁻⁵ mol/L, [Pb(NO₃)₂] = 1.5 × 10⁻⁴ mol/L, [C₆H₈O₇] = 6.0 × 10⁻⁴ mol/L; The concentration of P₃O₁₀⁵⁻ for curves 1~7 are 0, 3, 15, 30, 45, 60 and 75 μg/mL, respectively.

Figure 4. Absorption spectra of the reaction system in the presence of different concentrations of P₃O₁₀⁵⁻

图 4. 不同浓度 P₃O₁₀⁵⁻ 存在下体系吸收恢复光谱

柠檬酸能抑制绝大部分酸根离子对 NiS₄Pc-Pb(II)沉淀复合物的溶解作用,换言之,在柠檬酸存在下,大多数阴离子难以夺取 NiS₄Pc-Pb(II)沉淀复合物中的铅离子而重新释放 NiS₄Pc。有报道指出,三聚磷酸根离子可与 Pb²⁺生成可溶性的螯合物,其对 Pb²⁺的螯合作用远强于其他螯合剂或沉淀剂如 EDTA, HCO₃⁻和 PO₄³⁻等[22]。我们认为,由于 P₃O₁₀⁵⁻对 Pb²⁺这种强螯合作用,使其在柠檬酸介质中仍能夺取 Pb²⁺而使 NiS₄Pc 游离出来,重新被释放进入溶液体系,体系上清液的吸光度和特征酞菁蓝色得以恢复。基于此现象,建立了 NiS₄Pc-Pb(II)对 P₃O₁₀⁵⁻离子的高特异性分析方法。

4. 实验条件的优化

4.1. Pb(NO₃)₂/NiS₄Pc 用量比例的优化

考察了 Pb(NO₃)₂、NiS₄Pc 用量比例对沉淀形成的影响。结果表明, [Pb(NO₃)₂]/[NiS₄Pc]大于 2 时, NiS₄Pc 已基本被沉淀。这提示, NiS₄Pc 与 Pb²⁺可能形成了 1:2 的复合物。[Pb(NO₃)₂]/[NiS₄Pc]大于 4 时, NiS₄Pc 已被沉淀完全。考虑到溶液中过量的 Pb(NO₃)₂可在离心后弃去,故采用[Pb(NO₃)₂]/[NiS₄Pc] > 4 进行反应,以保证 NiS₄Pc 被完全沉淀。

4.2. 柠檬酸用量的选择

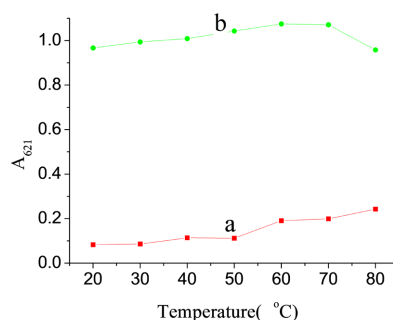
考察了柠檬酸与 NiS₄Pc 用量比对测定的影响。结果显示,柠檬酸/NiS₄Pc 比例的变化对三聚磷酸根的响应影响不大,当柠檬酸与 NiS₄Pc 浓度比达到 24 之后,其对三聚磷酸根以外的酸根离子的抑制效果最佳,故最终选用柠檬酸与 NiS₄Pc 用量比 24 作为体系中酸性抑制剂的用量。

4.3. 反应时间的选择

实验发现,若 NiS₄Pc-Pb(II)沉淀复合物在水相中放置时间较长,空白管的上清吸光度 A₀出现缓慢小幅增加,而扣除空白的样品吸光度差 ΔA₆₂₁则缓慢下降。为保证测定的精确,在反应结束后反应后立即离心,随后移取上清液进行测定。上清液放置 3 个月后,其颜色和吸光度并无改变,这表明四磺基镍酞菁在水相中的稳定性极佳。

4.4. 反应温度的选择

考察了反应温度对反应体系的影响(图 5)。在 20℃~80℃范围内,空白管的上清吸光度 A₀随着温度的升高而增加,这是由于温度升高促进了 NiS₄Pc-Pb(II)沉淀复合物的离解所致。而扣除空白的样品吸光度 ΔA₆₂₁在 30℃~40℃范围内变化甚微,故选择在 30℃~40℃下进行反应和测定。



a: A₀; b: ΔA₆₂₁. The concentrations of the components present in the reaction system: [NiS₄Pc] = 5.0 × 10⁻⁵ mol/L, [Pb(NO₃)₂] = 3.0 × 10⁻⁴ mol/L, [C₆H₈O₇] = 1.2 × 10⁻³ mol/L, [P₃O₁₀⁵⁻] = 1.5 × 10⁻⁴ mol/L.

Figure 5. Temperature influence on the absorbance of the supernatant after a reaction

图 5. 温度对反应体系吸光度的影响

4.5. 四磺基镍酞菁用量的影响

考察了四磺基镍酞菁用量对方法工作曲线和灵敏度的影响,以 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子的浓度(C , $\mu\text{g}/\text{mL}$)对吸光度差值(ΔA_{621})绘制标准工作曲线,可以得到不同 NiS_4Pc 浓度下线性回归方程(表 3)。结果表明, NiS_4Pc 浓度为 2.5×10^{-5} mol/L 时,工作曲线线性区间最大,灵敏度亦较好,故选择 NiS_4Pc 的用量为 2.5×10^{-5} mol/L。

Table 3. Optimization for the usage of NiS_4Pc

表 3. 四磺基镍酞菁用量的优化

NiS_4Pc 用量(mol/L) Usage of NiS_4Pc	标准工作曲线 Calibration curve	线性区间 Linear Interval ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	相关系数 r
1.0×10^{-5}	$\Delta A_{621} = 0.0087C - 0.0168$	3.0~45.0	0.990
2.5×10^{-5}	$\Delta A_{621} = 0.014C - 0.0566$	3.0~75.0	0.998
5.0×10^{-5}	$\Delta A_{621} = 0.0187C - 0.152$	5.0~90.0	0.995

4.6. 测定参数

在优化的条件下,测定标准工作曲线。以 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子的浓度(C , $\mu\text{g}/\text{mL}$)对吸光度差值(ΔA_{621})作图,得到线性回归方程为: $\Delta A_{621} = 0.014C - 0.0566$ 。相关系数 $r = 0.9984$, 线性区间为 3.0~75.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 检测限为 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

5. 目视化观测

于 4 mL 离心管中依次加入 7.5 μL NiS_4Pc (1×10^{-2} mol/L)溶液, 45 μL $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1×10^{-2} mol/L)溶液, 加水至 3.0 mL, 混匀, 4000 rpm 离心 5 min 后弃上清; 取沉淀, 依次加入 H_2O , 9 μL 0.2 mol/L 柠檬酸, 混匀后依次加入 45 μL 各酸根离子(1×10^{-2} mol/L)溶液, 使溶液终体积为 3.0 mL, 旋涡振荡器上震荡 20 s 使溶液充分混匀, 4000 rpm 离心 5 min, 取上清液置于一系列 10 ml 玻璃试管中; 空白管为无酸根离子管。加入不同酸根离子的试管中, 其颜色差异明显(图 3 之插图), 只有含 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子的试管的颜色表现为水溶性金属酞菁化合物的特征蓝色, 其他常见酸根离子与空白管相比无显著差别, 表明本法可用于 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子的目视化检测, 具有快速、简便、直观的特点。

6. 结论

本研究发现的 NiS_4Pc - $\text{Pb}(\text{II})$ 光学探针可实现水溶液中 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子的光度分析, 具有高选择性和较好的灵敏度。利用金属酞菁化合物的特征蓝色还可进行目视化观测, 对于现场或野外分析具有很强的实用价值。水相中阴离子的高选择性检测、观测一直是分析科学领域的难点和令人瞩目的研究方向, 本研究通过制备金属酞菁难溶性化合物光学探针高选择性测定 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, 在原理上具有普适性, 可望借此原理构建更多的光学探针, 应用于更多种类阴离子的高选择性检测, 对阴离子分析这一研究方向的发展具有重要价值。

致 谢

本文得到厦门大学医学院抗研究中心科研条件的大力支持, 在此深表谢意。

基金项目

浙江省医药卫生科技计划项目(2018PY036)。

参考文献

- [1] Sara, P., Francesco, A., Cristina, B., Giacomo, M., Radmila, P. and Luca, M.C. (2020) Detection of Polyphosphates in Seafood and Its Relevance toward Food Safety. *Food Chemistry*, **332**, Article ID: 127397. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127397>
- [2] Eiji, T., Hironori, Y., Hisami, Y.O. and Yutaka, T. (2014) Increasing Dietary Phosphorus Intake from Food Additives: Potential for Negative Impact on Bone Health. *Advances in Nutrition*, **5**, 92-97. <https://doi.org/10.3945/an.113.004002>
- [3] Cupisti, A., Benini, O., Ferretti, V., Gianfaldoni, D., Kalantar-Zadeh, K. and Kamyar (2012) Novel Differential Measurement of Natural and Added Phosphorus in Cooked Ham with or without Preservatives. *Journal of Renal Nutrition*, **22**, 533-540. <https://doi.org/10.1053/j.jrn.2011.12.010>
- [4] Moon, J.H., Noh, M.H., Jang, E.Y., Yang, S.B., Kang, S.W., Kwack, K.H., Ryu, J.I. and Lee, J.Y. (2019) Effects of Sodium Tripolyphosphate on Oral Commensal and Pathogenic Bacteria. *Polish Journal of Microbiology*, **68**, 263-268. <https://doi.org/10.33073/pjm-2019-029>
- [5] Lee, J.H., Moon, J.H., Ryu, J.I., Kang, S.W., Kwack, K.H. and Lee, J.Y. (2019) Antibacterial Effects of Sodium Tripolyphosphate against Porphyromonas Species Associated with Periodontitis of Companion Animals. *Journal of Veterinary Science*, **20**, e33. <https://doi.org/10.4142/jvs.2019.20.e33>
- [6] Lorencova, E., Vltavska, P., Budinsky, P. and Koutny, M. (2012) Antibacterial Effect of Phosphates and Polyphosphates with Different Chain Length. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **47**, 2241-2245. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.707544>
- [7] Jereb, G., Poljsak, B. and Erzen, I. (2017) Contribution of Drinking Water Softeners to Daily Phosphate Intake in Slovenia. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **14**, 1186. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101186>
- [8] Jereb, G., Erzen, I., Oder, M. and Poljsak, B. (2022) Phosphate Drinking Water Softeners Promote Legionella Growth. *Journal of Water and Health*, **20**, 1084-1090. <https://doi.org/10.2166/wh.2022.055>
- [9] Verger, E.O., Armstrong, P., Nielsen, T., Chakaroun, R., Gobel, R.J., Schutz, T., Delaere, F., Gausseres, N., Clement, K. and Holmes, B.A. (2017) Dietary Assessment in the MetaCardis Study: Development and Relative Validity of an Online Food Frequency Questionnaire. *Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics*, **117**, 878-888. <https://doi.org/10.1016/j.jand.2016.10.030>
- [10] Calvo, M.S. and Uribarri, J. (2013) Public Health Impact of Dietary Phosphorus Excess on Bone and Cardiovascular Health in the General Population. *American Journal of Clinical Nutrition*, **98**, 6-15. <https://doi.org/10.3945/ajcn.112.053934>
- [11] McClure, S.T., Chang, A.R., Rebholz, C.M. and Appel, L.J. (2017) Dietary Sources of Phosphorus among Adults in the United States: Results from NHANES 2001-2014. *Nutrients*, **9**, 804-809. <https://doi.org/10.3390/nu9080804>
- [12] Calvo, M.S., Moshfegh, A.J. and Tucker, K.L. (2014) Assessing the Health Impact of Phosphorus in the Food Supply: Issues and Considerations. *Advances in Nutrition*, **5**, 104-113. <https://doi.org/10.3945/an.113.004861>
- [13] Hong, S.H., Park, S.J., Lee, S., Kim, S. and Cho, M.H. (2015) Biological Effects of Inorganic Phosphate: Potential Signal of Toxicity. *The Journal of Toxicological Sciences*, **40**, 55-59. <https://doi.org/10.2131/jts.40.55>
- [14] EFSA Panel on Biological Hazards (BIOHAZ) (2013) Scientific Opinion on the Public Health Hazards to Be Covered by Inspection of Meat from Sheep and Goats. *European Food Safety Authority Journal*, **11**, 3262-3263. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3263>
- [15] Ritz, E., Hahn, K., Ketteler, M., Kuhlmann, M.K. and Mann, J. (2012) Phosphate Additives in Food—A Health Risk. *Deutsches Arzteblatt International*, **109**, 49-55. <https://doi.org/10.3238/arztebl.2012.0049>
- [16] Tang, Q., Wang, C.F., Xie, C.X., Jin, J.L. and Huang, Y.Q. (2012) Dietary Available Phosphorus Affected Growth Performance, Body Composition, and Hepatic Antioxidant Property of Juvenile Yellow Catfish *Pelteobagrus fulvdraco*. *The Scientific World Journal*, **2012**, Article ID: 987570. <https://doi.org/10.1100/2012/987570>
- [17] Mendoza, J.M., Isakova, T., Cai, X., Bayes, L.Y., Faul, C., Scialla, J.J., Lash, J.P., He, J., Navaneethan, S., Negrea, L., Rosas, S.E., Kretzler, M., Nessel, L., Xie, D.W., Anderson, A.H., Raj, D.S. and Wolf, M. (2017) Inflammation and Elevated Levels of Fibroblast Growth Factor 23 Are Independent Risk Factors for Death in Chronic Kidney Disease. *Kidney International*, **91**, 711-719. <https://doi.org/10.1016/j.kint.2016.10.021>
- [18] Winger, R.J., Uribarri, J. and Lloyd, L. (2012) Phosphorus-Containing Food Additives: An Insidious Danger for People with Chronic Kidney Disease. *Trends Food Science & Technology*, **24**, 92-102. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.11.001>
- [19] Liu, B.H., Liu, L. and Li, W. (2020) Effective Removal of Phosphorus from Eutrophic Water by Using Cement. *Environmental Research*, **183**, Article ID: 109218. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109218>
- [20] Zhou, J., Han, X.X., Brookes, J.D. and Qin, B.Q. (2022) High Probability of Nitrogen and Phosphorus Co-Limitation

Occurring in Eutrophic Lakes. *Environmental Pollution*, **292**, Article ID: 118276.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118276>

- [21] EFSA Panel on Food Additives and Flavourings (FAF) (2019) Re-Evaluation of Phosphoric Acid-Phosphates—Di-, Tri- and Polyphosphates (E 338-341, E 343, E 450-452) as Food Additives and the Safety of Proposed Extension of Use. *EFSA Journal*, **17**, e05674.
- [22] Rashchi, F. and Finch, J. (2006) Deactivation of Pb-Contaminated Sphalerite by Polyphosphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **276**, 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.027>