

基于SDBS敏化的LFLX-Eu³⁺荧光探针对环境水样中总磷的检测研究

徐梦琦, 陈禹冰, 凌雨玮, 鞠世瑛, 武会芳*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月26日; 录用日期: 2022年8月6日; 发布日期: 2022年8月17日

摘要

本工作构筑了一种基于十二烷基苯磺酸钠(SDBS)调控的左氧氟沙星(LFLX)-Eu³⁺配合物荧光探针, 用于磷酸盐(Pi)的灵敏选择性检测。低浓度的SDBS通过诱导LFLX向Eu³⁺的能量转移, 显著增强Eu³⁺特征荧光, 同时淬灭LFLX荧光。由于Eu³⁺与Pi中氧原子的强配位作用, Pi的加入可阻碍LFLX向Eu³⁺的能量转移, 导致Eu³⁺荧光淬灭, 同时恢复LFLX荧光。该荧光探针可实现对0.1~25 μM Pi的分析检测, 检出限为0.027 μM, 且对Pi具有良好的特异性荧光响应。此外, Pi引起的探针荧光颜色变化可用于Pi的肉眼可视化分析。该荧光探针不仅为环境水样中总磷的分析测定提供了新方法, 而且为构建基于能量转移机制的荧光探针提供了新思路。

关键词

荧光探针, 磷酸盐, 能量转移, 总磷

Study on SDBS-Sensitized LFLX-Eu³⁺ Fluorescent Probe for the Total Phosphorus Detection in Environmental Water Samples

Mengqi Xu, Yubing Chen, Yuwei Ling, Shiyong Ju, Huifang Wu*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 26th, 2022; accepted: Aug. 6th, 2022; published: Aug. 17th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 徐梦琦, 陈禹冰, 凌雨玮, 鞠世瑛, 武会芳. 基于 SDBS 敏化的 LFLX-Eu³⁺ 荧光探针对环境水样中总磷的检测研究[J]. 分析化学进展, 2022, 12(3): 215-225. DOI: 10.12677/aac.2022.123027

Abstract

In this work, a fluorescent probe of levofloxacin (LFLX)-Eu³⁺ complex regulated by sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) was developed for the sensitive and selective detection of phosphate (Pi). SDBS with low concentration significantly enhanced the characteristic fluorescence of Eu³⁺ and quenched the fluorescence of LFLX by promoting the energy transfer of LFLX to Eu³⁺. Since Eu³⁺ has stronger coordination with the oxygen-donor atoms of Pi, the addition of Pi can hinder the energy transfer of LFLX to Eu³⁺, resulting in the quenching of Eu³⁺ fluorescence and the recovery of LFLX fluorescence simultaneously. Based on the dual fluorescence signals, the fluorescent probe can achieve the detection of Pi in the range of 0.1~25 μM, and a detection limit of 0.027 μM was obtained. This probe exhibited a good specific fluorescence response to Pi. In addition, the fluorescence color change of the probe caused by Pi can be used for naked-eye visual analysis of Pi. This fluorescent probe not only provides a new method for the determination of total phosphorus in environmental water samples, but also provides a new strategy for the fabrication of fluorescent probes based on energy transfer mechanism.

Keywords

Fluorescent Probe, Phosphate, Energy Transfer, Total Phosphorus

Copyright © 2022 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

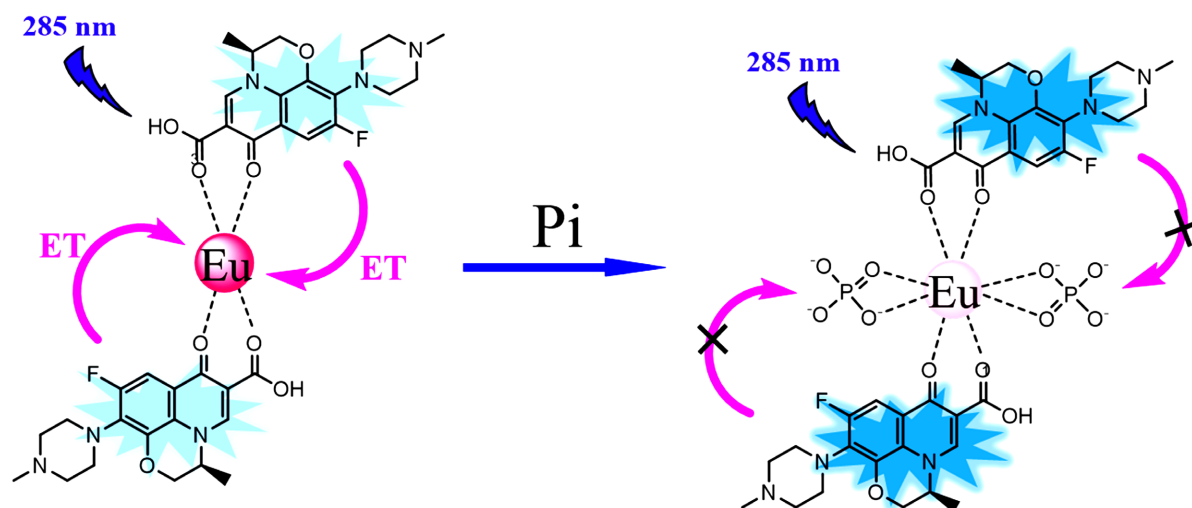
1. 引言

对水生生态系统而言,磷酸盐(Pi)含量是一个重要的生态健康指标,在生物系统中发挥着至关重要的作用。然而,工业、农业和生活废水中的磷酸盐过量排放到水生生态系统中,会引起水体富营养化,减少水体中溶解氧,进而导致水质恶化[1] [2]。因此,很多国家和地区将磷规定为水体有机污染的一种指示物,例如,中国地表水环境质量标准分为五类,其中I类水水质要求总磷(TP)控制在0.02 ppm以下。因此,开发简单、快速、可靠、经济有效的方法,实现对水体中磷酸盐的灵敏和选择性检测具有重要意义。

目前已经建立了诸多用于磷酸盐检测的方法,如比色法、电化学法、荧光传感法、生物传感法和离子色谱法等[3] [4] [5] [6]。基于磷钼蓝络合物的比色技术是我国规定的检测水环境中可溶性磷酸盐的标准方法,但是该方法易受到硅酸盐的干扰,此外,该方法的检出限仅为0.01 ppm,尚不能满足对清洁地表水和地下水的检测要求。近年来,荧光传感方法因其响应快速、灵敏度高、操作简便和可视化等优点而备受关注[7] [8]。特别是基于镧系元素的发光材料,由于其较大的斯托克斯位移、长荧光寿命、清晰尖锐的发射曲线等光学特性,被研究者们广泛研究[9] [10] [11]。目前已开发了多种基于镧系元素荧光的磷酸盐传感方法。在这类荧光检测方法中,镧系离子与磷酸盐的氧原子结合可以抑制配体向镧系离子的能量转移,进而导致镧系离子的荧光猝灭,实现磷酸盐的测定[12] [13] [14] [15] [16]。然而,这些可有效敏化稀土元素发光的有机桥接配体是有限的,这将限制镧系荧光传感的进一步发展。此外,这些传感方法仍具有操作过程繁琐、成本高和耗时长等问题,因此,急需开发其他简便、快速的镧系荧光传感策略用于磷酸盐检测。

在这项工作中,基于十二烷基苯磺酸钠(SDBS)促进的能量转移过程开发了左氧氟沙星(LFLX)-Eu³⁺

配合物荧光探针用于磷酸盐的灵敏选择性检测。如方案 1 所示, 低浓度的表面活性剂 SDBS 可作为能量转移的敏化剂显著增强 LFLX 向 Eu^{3+} 的能量转移, 使 Eu^{3+} 发出强特征荧光, 由此构建了 SDBS 敏化能量转移的 LFLX- Eu^{3+} 配合物荧光传感。由于 Eu^{3+} 离子与磷酸盐中氧原子的强配位结合作用可削弱 LFLX 向 Eu^{3+} 的能量转移, 因此磷酸盐的加入可淬灭 Eu^{3+} 的特征荧光, 并使 LFLX 的荧光恢复。基于该探针的双发射荧光响应, 可以实现对 Pi 的荧光检测, 并可成功用于废水和地表水中总磷的测定。



Scheme 1. Schematic illustration of the strategy for the detection of phosphate based on energy transfer mechanism (ET) from LFLX to Eu^{3+} induced by SDBS

方案 1. 基于 SDBS 引起 LFLX- Eu^{3+} 的能量转移(ET)机制用于磷酸根检测

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

实验中使用的试剂至少是分析纯度。左氧氟沙星(LFLX)、六水合硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和磷酸钠(Na_3PO_4)购自上海阿拉丁化学有限公司。抗坏血酸、钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、酒石酸钾($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠和三羟甲基氨基甲烷(Tris)购自国药集团化学试剂有限公司。其他的无机金属盐类药品均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。实验中使用去离子水($18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)由 UPK/UPT 净水系统制备。

样品的荧光光谱由 F-7000 荧光光谱仪(日立, 日本)进行测定, 激发光源为氙灯, 激发和发射狭缝均为 5 nm, 光电倍增管电压为 400 V。所有 pH 测量均在 FE28 标准 pH 计(Mettler Toledo, Switzerland)上进行。

2.2. 荧光探针的构建及对磷酸盐的定量与选择性检测

在 5.0 mL 的比色管中, 依次加入一定量的如下溶液: 200 μL 的 Tris-HCl 缓冲溶液($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 8.0)、160 μL 的 LFLX 溶液($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、160 μL 的 Eu^{3+} 溶液($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 12000 μL 的 SDBS 溶液($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 构筑 LFLX- Eu^{3+} 配合物荧光探针。

向探针中分别加入 0 μM 、0.1 μM 、0.2 μM 、0.5 μM 、1.0 μM 、2.0 μM 、5.0 μM 、10 μM 、15 μM 、20 μM 、25 μM 的 Pi, 最后用去离子水定容至 4.0 mL。样品混合均匀后在室温下静置反应 20 min, 最后使用荧光光谱仪在激发波长为 285 nm, 激发狭缝和发射狭缝为 5 nm 条件下, 依次测定各样品在 350~680 nm

内的荧光光谱。以 450 nm 处的荧光强度值作为 Pi 浓度的函数，用于 Pi 的定量分析。在选择性试验中，用其他可能的干扰物质代替 Pi，采用相同的测定方法进行分析检测，探究该荧光探针针对 Pi 的选择性。

2.3. 实际样品预处理及总磷测定

水样采集：水样分别采自南通市河湖地表水和生活废水。

水样预处理：取采集水样 25 mL 于 50 mL 锥形瓶中，加入 3 mL 浓硝酸和数粒沸石，摇匀之后在电热板上加热浓缩至 10 mL；如水样仍然浑浊，再加入 2 mL 浓硝酸继续加热，直至水样变得澄清透明，继续加热水样至近干；冷却后加入 10 mL 高纯水溶解残余物，并用 NaOH 溶液($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)调水样 pH 至中性，然后将其转移至 25 mL 比色管中，用高纯水定容至 25 mL。

水样测定：向荧光探针中加入一定量的预处理水样品，采用与上述定量分析相同的测定过程，分析样品中总磷含量。此外，采用国标中的钼酸铵分光光度法对水样中总磷含量进行测定。

3. 实验结果与讨论

3.1. 荧光探针的构建及对磷酸盐的传感机制

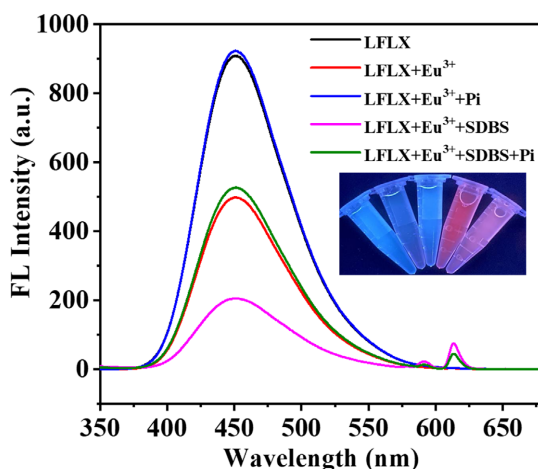


Figure 1. Fluorescence spectra of LFLX, LFLX + Eu^{3+} , LFLX + Eu^{3+} + Pi, LFLX + Eu^{3+} + SDBS, LFLX + Eu^{3+} + SDBS + Pi. The inset is the corresponding fluorescence color images under 365 nm UV lamp. LFLX: 20 μM , Eu^{3+} : 20 μM , SDBS: 500 μM , Pi: 10 μM , Tris-HCl buffer: 50 mM (pH = 8.0), $\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$

图 1. LFLX、LFLX + Eu^{3+} 、LFLX + Eu^{3+} + Pi、LFLX + Eu^{3+} + SDBS、LFLX + Eu^{3+} + SDBS + Pi 的荧光光谱图。插入图片是各体系在 365 nm 紫外灯下的荧光颜色图。LFLX: 20 μM , Eu^{3+} : 20 μM , SDBS: 500 μM , Pi: 25 μM , Tris-HCl buffer: 50 mM (pH = 8.0), $\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$

该传感体系的荧光表征和发光机理如图 1 所示。由荧光光谱图(图 1)可以看出，在 SDBS 加入之前，LFLX 在 450 nm 处具有显著明亮的蓝色荧光，当 Eu^{3+} 加入到 LFLX 溶液中时，LFLX 的荧光强度被淬灭，这是由于 LFLX- Eu^{3+} 配合物的形成，LFLX 向 Eu^{3+} 进行了能量转移。然而， Eu^{3+} 在 615 nm 处没有发出特征荧光，说明 LFLX 向 Eu^{3+} 的能量转移较弱，不能有效敏化 Eu^{3+} 发光。当向 LFLX- Eu^{3+} 体系中加入 Pi 后，由于 Eu^{3+} 与磷酸根中的氧原子具有强亲和作用，从而削弱了 LFLX 到 Eu^{3+} 的能量转移过程，导致 LFLX 的部分荧光恢复[17] [18]。

一般来说，当表面活性剂的浓度达到临界胶束浓度(CMC)时，可以极大地改变体系的微环境，减少分子碰撞过程中的非辐射能量损失，所以表面活性剂通常作为敏化剂应用于荧光体系中，此外，胶束的疏水环境也有利于提高体系的荧光量子产率[19]。当表面活性剂 SDBS 加入到 LFLX- Eu^{3+} 体系时，LFLX

的荧光被显著淬灭, Eu^{3+} 在 615 nm 处的特征荧光明显增强, 且 LFLX- Eu^{3+} 体系荧光颜色由蓝色变为红色(图 1 中插入图片)这表明 SDBS 可以促进 LFLX 向 Eu^{3+} 的能量转移, 这是关于表面活性剂作用的一个有趣新发现。当向 SDBS 调控的 LFLX- Eu^{3+} 体系中加入一定量的磷酸根后, LFLX 的荧光又基本恢复, Eu^{3+} 的特征荧光显著降低, 这可能是由于 SDBS 可促进 Eu^{3+} 与磷酸根中氧原子的结合, 阻断了 LFLX 向 Eu^{3+} 的能量转移。因此基于 Pi 引起的 LFLX 和 Eu^{3+} 双荧光信号变化, 可以实现对 Pi 的荧光检测。此外, 可在紫外灯照射下肉眼观察 LFLX- Eu^{3+} 配合物体系加入磷酸根前后的荧光颜色变化, 表明该荧光探针可用于 Pi 的快速可视化检测。

3.2. 荧光探针构建及传感条件优化

为构建对 Pi 具有灵敏性响应的 LFLX- Eu^{3+} 荧光探针, 对探针体系中 LFLX 和 Eu^{3+} 的组成比(LFLX/ Eu^{3+})、SDBS 浓度、pH 以及该探针对于 Pi 的响应时间等实验条件进行了优化。

3.2.1. LFLX 浓度的优化

在 LFLX- Eu^{3+} 荧光探针中, LFLX 和 Eu^{3+} 的组成比(LFLX/ Eu^{3+})可直接影响该探针的发光特性。如图 2 所示, 在 Eu^{3+} 浓度为 20 μM 时, 探究了不同 LFLX/ Eu^{3+} 值对该探针在加入 Pi 前后荧光光谱的影响。在加入 Pi 之前, 探针体系中 LFLX 特征荧光较弱, 随着 LFLX 相对浓度增加, 其荧光逐渐增强, 且 Eu^{3+} 具有显著的特征荧光(图 2(A))。加入 Pi 之后, 由于 Pi 与 Eu^{3+} 的配位结合, LFLX 荧光恢复(图 2(B)); 当 LFLX/ Eu^{3+} 值为 1:1, 即 LFLX 浓度为 20.0 μM 时, LFLX 的荧光强度恢复最为显著(图 2(C)), 且 Eu^{3+} 荧光被显著淬灭, 说明此时荧光探针对于 Pi 具有灵敏性荧光响应。因此, 选择 LFLX/ Eu^{3+} 组成比 1:1 进行荧光探针的构筑。

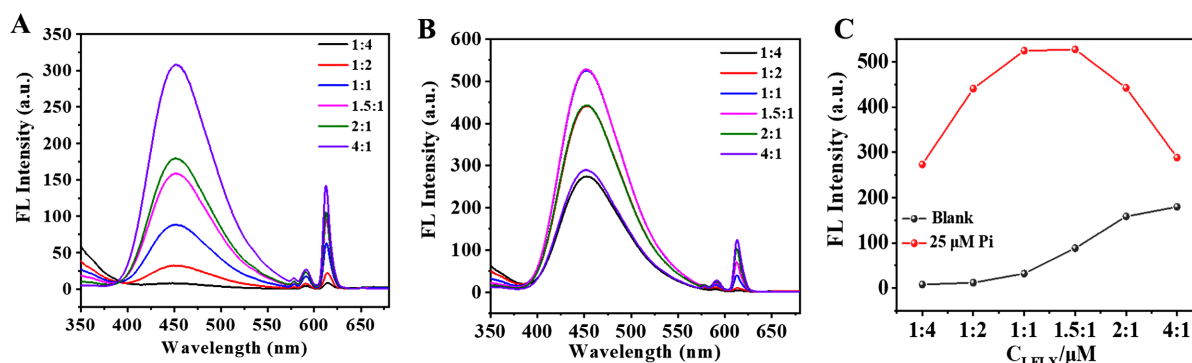


Figure 2. Effect of LFLX/ Eu^{3+} on fluorescence spectra of the fluorescent probe before (A) and after (B) addition of 25 μM Pi, respectively. (C) Effect of LFLX/ Eu^{3+} on fluorescence intensity of LFLX before and after addition of Pi
图 2. LFLX/ Eu^{3+} 对荧光探针在加入 25 μM Pi 前(A)、后(B)的荧光光谱影响;(C) LFLX/ Eu^{3+} 对探针在加入 Pi 前后的 LFLX 荧光强度影响

3.2.2. SDBS 浓度的优化

表面活性剂可作为敏化剂来增强某些体系的荧光强度。但是, 本工作发现表面活性剂 SDBS 并非增强了探针的发光强度, 而是作为能量转移的敏化剂促使 LFLX 向 Eu^{3+} 的能量转移, 从而增强 Eu^{3+} 荧光, 并使 LFLX 荧光淬灭, 由此构建具有 Eu^{3+} 特征荧光的 LFLX- Eu^{3+} 配合物荧光探针。SDBS 浓度对 LFLX- Eu^{3+} 探针体系荧光光谱的影响结果如图 3 所示。结果表明, 当 SDBS 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, LFLX 向 Eu^{3+} 向的能量转移效率最高, Eu^{3+} 特征荧光增强最为显著(图 3(A))。这是由于 SDBS 可以通过形成胶束改变溶液体系的微环境, 从而促进 LFLX 向 Eu^{3+} 向的能量转移, 敏化 Eu^{3+} 发光。当向探针体系中加入 Pi 后,

Eu³⁺荧光淬灭, LFLX 荧光恢复(图 3(B)), 且当 SDBS 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, LFLX 的荧光恢复效率 $(F-F_0)/F_0$ 达到最大值(图 3(C)), 说明此时荧光探针对 Pi 具有灵敏性荧光响应。因此选取浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SDBS 用于 LFLX-Eu³⁺配合物荧光探针的构筑。

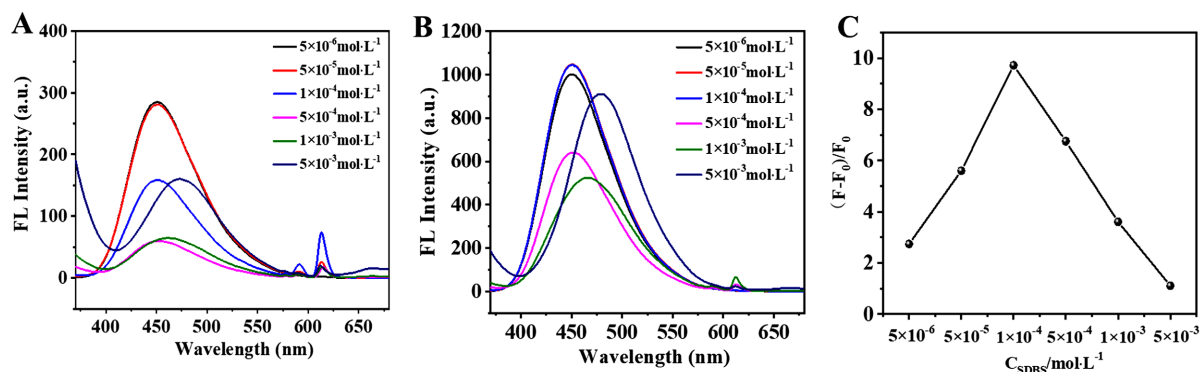


Figure 3. Effect of SDBS concentration on fluorescence spectra of the fluorescent probe before (A) and after (B) addition of 25 μM Pi, respectively. (C) Effect of SDBS concentration on the fluorescence recovery efficiency of LFLX after the addition of Pi. F_0 and F represent the LFLX fluorescence intensity of the probe before and after the addition of Pi, respectively
图 3. SDBS 浓度对荧光探针在加入 25 μM Pi 前(A)、后(B)的荧光光谱影响。(C) SDBS 浓度对探针 LFLX 荧光恢复效率的影响。 F_0 和 F 分别是探针加入 Pi 前后的 LFLX 荧光强度值

3.2.3. pH 优化

pH 值对荧光传感体系具有显著的影响, 特别是对于含有酸性或者碱性基团的因荧光化合物。从图 4(A)可以看出, pH 的变化对 LFLX-Eu³⁺体系中 LFLX 的荧光强度并未产生明显影响, 但是在不同 pH 值条件下, LFLX-Eu³⁺体系对 Pi 的荧光响应结果却出现显著性差异, 该结果表明, 用于 Pi 检测的 CIP-Eu³⁺体系具有显著地酸碱依赖性。造成上述现象的原因可能是在酸性条件下, HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 与 Eu^{3+} 离子有微弱的相互作用, 而在碱性条件下, Eu^{3+} 可以与 -OH 配位形成不溶性的水合氧化物 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 。由图 4(B)可以看出, 当 pH = 8 时, 磷酸根可以使 LFLX 的荧光恢复效率 $(F-F_0)/F_0$ 达到最大值, 因此选择 pH = 8 作为传感条件。

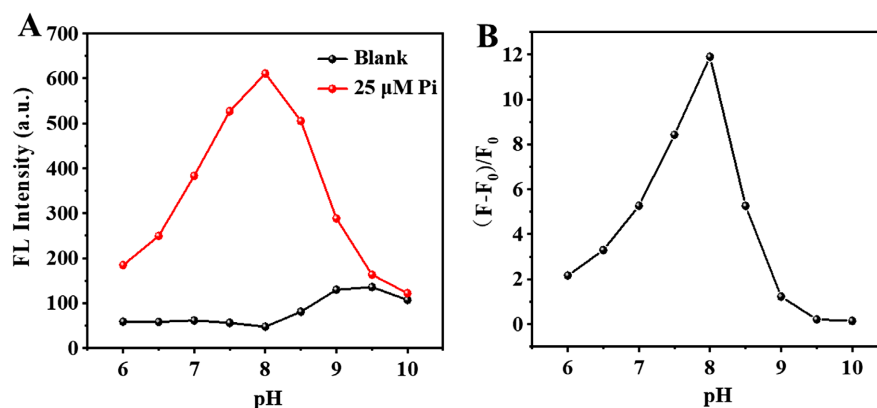


Figure 4. (A) Effect of pH on LFLX fluorescence intensity of the fluorescent probe before and after addition of 25 μM Pi. (B) Effect of pH on the fluorescence recovery efficiency of LFLX after the addition of Pi. F_0 and F represent the LFLX fluorescence intensity of the probe before and after the addition of Pi, respectively

图 4. (A) pH 对荧光探针在加入 25 μM Pi 前、后的 LFLX 荧光强度影响。(B) pH 对探针 LFLX 荧光恢复效率的影响。 F_0 和 F 分别是探针加入 Pi 前后的 LFLX 荧光强度值

3.2.4. 响应时间优化

响应时间是影响荧光传感方法的一个重要因素。如图 5 所示, 当向 LFLX-Eu³⁺ 体系中加入 Pi 并充分混合后, LFLX 的荧光强度逐渐增强, 且其荧光强度在 15 min 后达到最大, 并可在 60 min 内保持稳定, 因此选择平衡时间 20 min 用于 Pi 的分析检测。

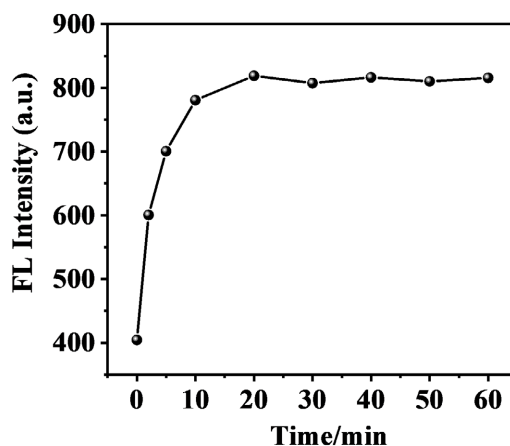


Figure 5. Effect of equilibration time on the LFLX fluorescence intensity of the LFLX-Eu³⁺ system after addition of Pi

图 5. 响应时间对探针体系加入 Pi 后的 LFLX 荧光恢复影响

3.3. 荧光探针对磷酸盐的定量分析

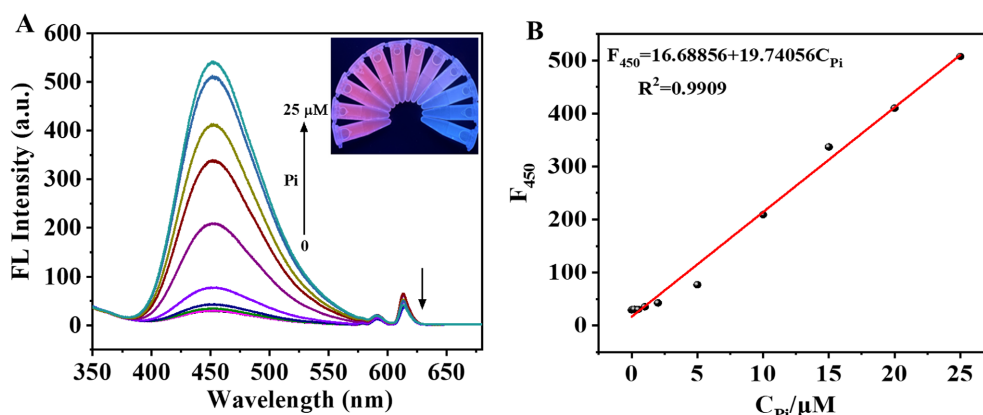


Figure 6. (A) The fluorescence spectra of LFLX-Eu³⁺ system in the presence of Pi with different concentrations. Inset is the corresponding fluorescence images under 302 nm UV lamp. (B) Linear relationship between fluorescence intensity of LFLX (F_{450}) and Pi concentration

图 6. (A) LFLX-Eu³⁺ 荧光探针对不同浓度 Pi 的荧光响应光谱。插入图片为 302 nm 紫外灯下的荧光图。(B) LFLX 荧光强度(F_{450})与 Pi 浓度之间的线性关系图

在优化条件下, 探究了 LFLX-Eu³⁺ 荧光传感体系对不同浓度 Pi 的荧光响应。如图 6(A)所示, 随着探针体系中磷酸盐浓度的增加, Eu³⁺ 的特征荧光被淬灭, 而 LFLX 的荧光逐渐增强(图 6(A))。如图 6(B)所示, 在 0.1~25 μM 的浓度范围内, 磷酸根浓度和左氧氟沙星的荧光强度呈良好的线性关系, 线性方程式为 $F_{450} = 19.74056 + 16.68856C_{\text{Pi}}$ ($R^2 = 0.9909$), 方法检出限($S/N = 3, n = 11$)为 0.027 μM (以 P 计为 0.84 $\mu\text{g/L}$), 远低于我国环境质量标准中地表水 I 类水质标准(总磷 $\leq 0.02 \text{ mg/L}$)。且该方法检测灵敏度远高于目前已报

道的其他磷酸盐分析方法(表 1), 此外, 随着磷酸盐加入浓度的增加, 探针体系的荧光颜色逐渐由红色变为蓝色(图 6(A)中插入图片), 因此根据探针荧光颜色变化可实现对磷酸盐的可视化半定量检测, 方法检测简便、快速。

Table 1. Comparison of the analytical performance of LFLX-Eu³⁺ system and other analytical methods for the determination of Pi

表 1. LFLX-Eu³⁺配合物荧光探针与其他 Pi 分析方法的比较

Analytical methods	Linear range (μM)	LOD (μM)	RSD ^a (%)	Ref.
AuNPs/ Eu ³⁺ (Colorimetric probe)	0.5~30	0.076	7.5	[20]
CBNP-SPE (electrochemical sensor)	10~80	6	10.8	[5]
PyO-ZnO NR FET biosensor	1~7000	0.5	6.5	[21]
Ion chromatography	20~2000	10	5.9	[22]
CDs/Fe ³⁺ (FL probe)	10~250	0.8	4.3	[23]
CDs/Eu ³⁺ (FL probe)	0.4~15	0.051	3.9	[24]
GQDs/Eu ³⁺ (FL probe)	0.5~190	0.1	5.6	[18]
sGQDs/Al ³⁺ (FL probe)	0.25~7.5	0.1	6.0	[25]
AgNCs/Zn ²⁺ /metal-organic shell (FL probe)	1~100	0.06	5.1	[26]
RBMB@CNP/Zn ²⁺ (FL probe)	0.5~5	0.08	4.2	[27]
ZnO QDs MOF-5 complex (FL probe)	0.5~12	0.053	4.9	[28]
UiO-66-NH ₂ MOFs (FL probe)	5~150	1.25	5.1	[29]
LFLX-Eu ³⁺ /SDBS	0.1~25	0.027	5.8	This work

^a 每种方法的最大相对标准偏差值。

3.4. 荧光探针对磷酸盐的选择性分析

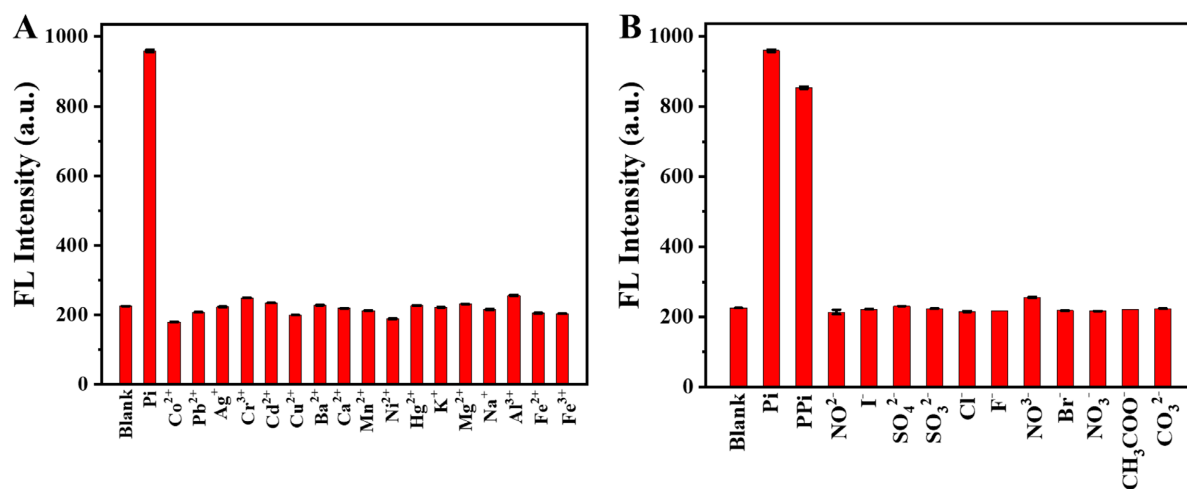


Figure 7. Selective response of LFLX-Eu³⁺ fluorescent probe to different cations (A) and anions (B)

图 7. LFLX-Eu³⁺荧光探针对不同阳(A)、阴离子(B)的选择性响应结果

实现对实际样品中目标物的高选择性检测是荧光传感方法应用的前提。考虑到该荧光探针主要应用于环境样品检测, 因此考察了 LFLX-Eu³⁺探针体系对环境样品中其他可能共存的阴、阳离子的荧光响应,

以评价其对磷酸盐检测的选择性。如图 7 所示, 除焦磷酸根(PPI)对 LFLX-Eu³⁺荧光探针体系有干扰外, 荧光探针对其他常见的金属离子如 Ni²⁺、Mn²⁺、Cu⁺、Hg²⁺、K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、Pb²⁺、Ag⁺、Cd²⁺、Co²⁺、Al³⁺、Ba²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺, 以及常见的阴离子如 SO₄²⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻、CH₃COO⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、SO₃²⁻ 均没有明显的荧光响应。这是由于 Eu³⁺离子与磷酸根或焦磷酸根中氧原子之间具有较强的特异性亲和作用。对环境样品中总磷的检测, 需要将样品中各种化学形式的磷转化为正磷酸盐, 在样品消解过程中, 焦磷酸盐可转化为正磷酸盐, 因此可以忽略焦磷酸盐的干扰。对于其他有机化合物, 由于其存在浓度很低(ng/L 水平), 并且在样品消解过程中几乎所有的有机化合物会被去除, 因此不干扰磷酸盐的测定。上述结果表明 LFLX-Eu³⁺探针体系对磷酸盐具有较高的选择性, 可应用于实际水样中总磷的测定。

3.5. 水样中总磷的测定

Table 2. Total phosphase detection in real water samples using the proposed method and the phosphomolybdenum blue spectrophotometric method

表 2. 本方法与磷钼蓝分光光度法对水样中总磷的分析测定

水样	本方法		分光光度法	
	测得值 (mg/L ± SD)	相对标准偏差 (n = 5, %)	测得值 (mg/L ± SD)	相对标准偏差 (n = 5, %)
湖水 1	0.15 ± 0.007	4.7	0.17 ± 0.01	5.9
湖水 2	0.29 ± 0.008	2.8	0.30 ± 0.02	6.7
河水 1	0.20 ± 0.010	5.0	0.22 ± 0.13	5.9
河水 2	0.19 ± 0.011	5.8	0.18 ± 0.01	5.6
废水 1	2.70 ± 0.12	4.4	3.09 ± 0.11	3.6

在自然环境中, 不同磷的化合形态之间可以相互转化, 而总磷通常作为水体富营养化的污染指标, 因此对于环境样品来说, 总磷的检测似乎更有意义。为了了解总磷在环境介质中的局部污染情况, 采集了污水、河水、湖水, 将这些样品中的含磷物质通过浓硝酸消解法转化成正磷酸根, 然后将本方法应用于消解水解的测定, 并将测定得到的磷酸根浓度转换为总磷浓度, 测定结果如表 2 所示。结果表明, 本方法的检测标准偏差(RSD)介于 2.1%~5.8%, 且测得的总磷浓度与国标中规定的磷钼蓝分光光度法检测结果具有较好的一致性, 表明该荧光传感方法的检测准确性。此外, 通过标准加入法考察了该方法对样品中总磷的回收率情况, 测定结果如表 3 所示。荧光探针对样品中总磷的回收率为 90.0%~102.0%, RSD 小于 5.3%, 说明本方法可实现对样品中总磷的可靠检测。因此, 本工作开发的荧光探针在评估环境样品中总磷含量方面具有一定的应用前景。

Table 3. Total phosphase detection in spiked water samples

表 3. 加标水样中总磷含量的同时检测

加标水样	加标浓度 (mg/L)	测得浓度 (mg/L ± SD)	回收率 (%)	RSD (n = 5, %)
湖水 1	0	0.15 ± 0.007	/	4.7
	0.2	0.34 ± 0.018	95.0	5.3
	0.5	0.66 ± 0.020	102.0	3.0
河水 1	0	0.20 ± 0.01	/	5.0
	0.2	0.38 ± 0.011	90.0	2.9
	0.5	0.69 ± 0.029	98.0	4.2

4. 结论

本论文工作基于表面活性剂对天线效应的敏化作用, 构建了一种用于环境样品中磷酸盐灵敏选择性检测的 LFLX-Eu³⁺配合物荧光传感体系。该荧光探针可实现 0.1~25 μM 磷酸盐的定量检测, 检测限为 0.027 μM, 且环境样品中常见的阴、阳离子对磷酸盐的检测未产生明显干扰。总磷含量是样品经消解后将各种形态的磷转变成正磷酸盐后测定的结果, 本方法已成功应用于废水和地表水中总磷的测定, 在评估环境样品中总磷含量方面具有一定应用前景。本工作不仅为环境样品中总磷的测定提供了快速、简便方法, 而且为基于能量转移的荧光探针构建提供了新的思路。

基金项目

本项目由国家自然科学基金(批准号: 22106076)和南通大学博士科研启动基金支持。

参考文献

- [1] Razzaque, M.S. (2011) Phosphate Toxicity: New Insights into an Old Problem. *Clinical Science*, **120**, 91-97. <https://doi.org/10.1042/CS20100377>
- [2] 吴甜甜. 无机磷酸盐传感器构建及对饮用水源检测[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2021.
- [3] Law, A.A.T. and Adeloju, S.B. (2013) Progress and Recent Advances in Phosphate Sensors: A Review. *Talanta*, **114**, 191-203. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.031>
- [4] Antony, P.J., Karthikeyan, S. and Iyer, C. (2002) Ion Chromatographic Separation and Determination of Phosphate and Arsenate in Water and Hair. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, **767**, 363-368. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(01\)00424-8](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(01)00424-8)
- [5] Talarico, D., Cinti, S., Arduini, F., *et al.* (2015) Phosphate Detection through a Cost-Effective Carbon Black Nanoparticle-Modified Screen-Printed Electrode Embedded in a Continuous Flow System. *Environmental Science & Technology*, **49**, 7934-7939. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00218>
- [6] 吴甜甜, 黄赣辉. 电化学方法在无机磷酸盐检测中的应用[J]. *环境化学*, 2021, 40(9): 2854-2863.
- [7] Ganjali, M.R., Hosseini, M., Memari, Z., *et al.* (2011) Selective Recognition of Monohydrogen Phosphate by Fluorescence Enhancement of a New Cerium Complex. *Analytica Chimica Acta*, **708**, 107-110. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.032>
- [8] Wu, H.F. and Tong, C.L. (2019) Nitrogen- and Sulfur-Codoped Carbon Dots for Highly Selective and Sensitive Fluorescent Detection of Hg²⁺ Ions and Sulfide in Environmental Water Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **67**, 2794-2800. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b07176>
- [9] 宋向阳. 钕基荧光探针的合成及其对水体中磷酸盐的检测[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [10] Han, L., Liu, S.G., Yang, Y.Z., *et al.* (2020) A Lanthanide Coordination Polymer as a Ratiometric Fluorescent Probe for Rapid and Visual Sensing of Phosphate Based on the Target-Triggered Competitive Effect. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 13063-13071. <https://doi.org/10.1039/D0TC02436H>
- [11] Li, G.Y. and Tong, C.L. (2020) Dual-Functional Lanthanide Metal Organic Frameworks for Visual and Ultrasensitive Ratiometric Fluorescent Detection of Phosphate Based on Aggregation-Induced Energy Transfer. *Analytica Chimica Acta*, **1133**, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.066>
- [12] Fan, C., Lv, X., Tian, M., *et al.* (2020) A Terbium(III)-Functionalized Zinc(II)-Organic Framework for Fluorometric Determination of Phosphate. *Microchimica Acta*, **187**, 84. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-4066-5>
- [13] Cheng, Y., Zhang, H., Yang, B., *et al.* (2018) Highly Efficient Fluorescence Sensing of Phosphate by Dual-Emissive Lanthanide MOFs. *Dalton Transactions*, **47**, 12273-12283. <https://doi.org/10.1039/C8DT01515E>
- [14] Rao, P.C. and Mandal, S. (2018) Europium-Based Metal-Organic Framework as a Dual Luminescence Sensor for the Selective Detection of the Phosphate Anion and Fe³⁺ Ion in Aqueous Media. *Inorganic Chemistry*, **57**, 11855-11858. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02017>
- [15] Xu, H., Cao, C., and Zhao, B. (2015) A Water-Stable Lanthanide-Organic Framework as a Recyclable Luminescent Probe for Detecting Pollutant Phosphorus anions. *Chemical Communications*, **51**, 10280-10283. <https://doi.org/10.1039/C5CC02596F>
- [16] Banerjee, S., Bhuyan, M. and Koenig, B. (2013) Tb(III) Functionalized Vesicles for Phosphate Sensing: Membrane Fluidity Controls the Sensitivity. *Chemical Communications*, **49**, 5681-5683. <https://doi.org/10.1039/c3cc42132e>

- [17] Zhao, H.X., Liu, L.Q., Liu Z.D., *et al.* (2011) Highly Selective Detection of Phosphate in Very Complicated Matrixes with an Off-On Fluorescent Probe of Europium-Adjusted Carbon Dots. *Chemical Communications*, **47**, 2604-2606. <https://doi.org/10.1039/c0cc04399k>
- [18] Bai, J., Zhang, L., Liang, R., *et al.* (2013) Graphene Quantum Dots Combined with Europium Ions as Photoluminescent Probes for Phosphate Sensing. *Chemistry: A European Journal*, **19**, 3822-3826. <https://doi.org/10.1002/chem.201204295>
- [19] Tong, C.L. and Xiang, G.H. (2007) Sensitive Determination of Enoxacin by Its Enhancement Effect on the Fluorescence of Terbium(III)-Sodium Dodecylbenzene Sulfonate and Its Luminescence Mechanism. *Journal of Luminescence*, **126**, 575-580. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.10.009>
- [20] Liu, W., Du, Z., Qian, Y., *et al.* (2013) A Specific Colorimetric Probe for Phosphate Detection Based on Anti-Aggregation of Gold Nanoparticles. *Sensors and Actuators B—Chemical*, **176**, 927-931. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.074>
- [21] Ahmad, R., Ahn, M. and Hahn, Y. (2017) ZnO Nanorods Array Based Field-Effect Transistor Biosensor for Phosphate Detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, **498**, 292-297. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.069>
- [22] Samy, R., Faustino, P.J., Adams, W., *et al.* (2010) Development and Validation of an Ion Chromatography Method for the Determination of Phosphate-Binding of Lanthanum Carbonate. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **51**, 1108-1112. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2009.11.017>
- [23] Xu, J., Zhou, Y., Cheng, G., *et al.* (2015) Carbon Dots as a Luminescence Sensor for Ultrasensitive Detection of Phosphate and Their Bioimaging Properties. *Luminescence*, **30**, 411-415. <https://doi.org/10.1002/bio.2752>
- [24] Zhao, H.X., Liu, L.Q., Liu, Z.D., *et al.* (2011) Highly Selective Detection of Phosphate in Very Complicated Matrixes with an Off-On Fluorescent Probe of Europium-Adjusted Carbon Dots. *Chemical Communications*, **47**, 2604-2606. <https://doi.org/10.1039/c0cc04399k>
- [25] Chen, B.B., Li, R.S., Liu, M.L., *et al.* (2018) Highly Selective Detection of Phosphate Ion Based on a Single-Layered Graphene Quantum Dots-Al³⁺ Strategy. *Talanta*, **178**, 172-177. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.007>
- [26] Dai, C., Yang, C. and Yan, X. (2015) Ratiometric Fluorescent Detection of Phosphate in Aqueous Solution Based on near Infrared Fluorescent Silver Nanoclusters/Metal-Organic Shell Composite. *Analytical Chemistry*, **87**, 11455-11459. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03086>
- [27] Lin, N., Li, J., Lu, Z., *et al.* (2015) A Turn-On Coordination Nanoparticle-Based Fluorescent Probe for Phosphate in Human Serum. *Nanoscale*, **7**, 4971-4977. <https://doi.org/10.1039/C5NR00515A>
- [28] Zhao, D., Wan, X., Song, H., *et al.* (2014) Metal-Organic Frameworks (MOFs) Combined with ZnO Quantum Dots as a Fluorescent Sensing Platform for Phosphate. *Sensors and Actuators B—Chemical*, **197**, 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.070>
- [29] Yang, J., Dai, Y., Zhu, X., *et al.* (2015) Metal-Organic Frameworks with Inherent Recognition Sites for Selective Phosphate Sensing through Their Coordination-Induced Fluorescence Enhancement Effect. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 7445-7452. <https://doi.org/10.1039/C5TA00077G>