#### 功能材料

# 香豆素型离子液体探针制备及其 荧光检测 Fe<sup>3+</sup>性能

# 邵鑫翔,周炜骅,邹佳欣,车思莹\*

(浙江工业大学 化学工程学院,浙江 杭州 310014)

**摘要:** 3-氯-7-羟基-4-甲基香豆素(HDQ)和三己基十四烷基羟基化磷([P<sub>66614</sub>][OH])通过酸碱去质子化反应制备了香豆素型离子液体探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]。采用<sup>1</sup>HNMR、FTIR、MS、荧光分光光度计对探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]进行了表征。通过检测灵敏度、选择性和抗干扰实验,考察了探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]对Fe<sup>3+</sup>的检测限(LOD)、特异性和抗金属阳离子干扰的检测能力,对其检测机理进行了分析,将探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]用于豆干、香蕉干、果冻中Fe<sup>3+</sup>的检测。结果表明,探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]中 HDQ 作为荧光信号基团和特异性识别基团,与Fe<sup>3+</sup>以物质的量比1:4进行络合形成了非荧光复合物;Fe<sup>3+</sup>在 60~600 µmol/L 的范围内,与探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]溶液的荧光强度具有较好的线性关系,LOD=0.6 µmol/L;探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]合成简单、检测 Fe<sup>3+</sup>响应时间 10 s,探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]在 pH=2~12 内对 Fe<sup>3+</sup>均有荧光猝灭响应,当 pH 远离 7 时,猝灭现象更明显;探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>间检测表现出特异性和对 Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>等 10种金属阳离子的抗干扰能力,在实际样品的检测中,Fe<sup>3+</sup>回收率在95.4%~106.6%,相对标准偏差 0.53%~2.45%。

关键词:香豆素;荧光探针;Fe<sup>3+</sup>;快速检测;功能材料 中图分类号:O657.3 文献标识码:A 文章编号:1003-5214 (2025) 05-1045-06

# Preparation of a coumarin-based ionic liquid probe and its fluorescence detection of Fe<sup>3+</sup>

SHAO Xinxiang, ZHOU Weihua, ZOU Jiaxin, CHE Siying\*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Coumarin-type ionic liquid probe [HDQ][P66614] was prepared from acid-base deprotonation of 3-chloro-7-hydroxy-4-methylcoumarin (HDQ) and trihexyltetradecyl hydroxylated phosphorus ([P<sub>66614</sub>][OH]), and characterized by <sup>1</sup>HNMR, FTIR, MS and fluorescence spectrophotometer. The detection limit (LOD), specificity and resistance to metal cation interference of probe [HDQ][P<sub>66614</sub>] on Fe<sup>3+</sup> were investigated through the detection sensitivity, selectivity and anti-interference experiments, with the detection mechanism analyzed. The probe [HDQ][P<sub>66614</sub>] was then used for detection of Fe<sup>3+</sup> in dried bean, dried banana and jelly. The results showed that HDQ in [HDQ][P<sub>66614</sub>], as a fluorescent signal group and a specific recognition group, complexed with  $Fe^{3+}$  at a ratio of 1 : 4 to form a non-fluorescent complex. In the range of 60~600 µmol/L, Fe3+ had a good linear relationship with the fluorescence intensity of probe [HDQ][ $P_{66614}$ ] solution, LOD=0.6 µmol/L. The probe [HDQ][ $P_{66614}$ ] was simple to synthesize, with a Fe<sup>3+</sup> response time of 10 s, and had a fluorescence quenching response to  $Fe^{3+}$  at pH=2~12. The quenching phenomenon was more obvious when the pH was farther away from 7. The probe [HDQ][P<sub>66614</sub>] showed specificity for the detection of Fe<sup>3+</sup> and anti-interference ability for ten metal cations such as Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup>. The recovery rate of Fe<sup>3+</sup> was 95.4%~106.6% and the relative standard deviation was 0.53%~2.45% in the testing of actual samples.

**Key words:** coumarin; fluorescent probes; Fe<sup>3+</sup>; rapid detection; functional materials

作者简介: 邵鑫翔(2003—), 男, E-mail: 1075361074@qq.com。联系人: 车思莹(1992—), 讲师, E-mail: chesiying@zjut.edu.cn。

收稿日期: 2024-04-23; 定用日期: 2024-05-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240337

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(22208303);浙江省公益基金项目(LTGN24B020001)

Fe<sup>3+</sup>是环境中常见的重金属离子<sup>[1]</sup>,其适量摄入 对于人体预防缺铁性贫血至关重要。然而,其过量 摄入可能对人体造成危害,长期食用含铁超标的食 品可能会导致铁中毒或加重患某些疾病的风险<sup>[2]</sup>。 因此,对 Fe<sup>3+</sup>进行快速检测十分必要。

离子液体探针导电性优良且可调节,能提高电 化学传感器的灵敏度和响应速率。离子液体结构具 有可设计性,因此可针对特定目标物质定制离子液 体,从而提升检测效率和灵敏性。此外,还可通过 引入金属离子亲和基团来实现离子液体直接作为光 学探针对金属离子进行检测。相较于普通荧光探针, 离子液体的静电增强效应可使探针更易捕获到金属 离子产生荧光猝灭现象<sup>[3]</sup>。因此,具有高灵敏度、 快速响应和操作简便等优点的离子液体荧光探针技 术成为一种理想的 Fe<sup>3+</sup>检测手段<sup>[4]</sup>。香豆素是一类 苯并吡喃酮化合物,荧光量子产率高、Stokes 位移 较大,常作为优秀的荧光基团广泛应用于荧光探针 的设计与合成<sup>[5]</sup>。香豆素类化合物上具有富电子的O 和 N 原子,与金属离子具有良好的配位能力,是设 计金属类荧光探针的优选骨架结构<sup>[6]</sup>。

本文拟通过 3-氯-7-羟基-4-甲基香豆素(HDQ) 与正十六烷基三己基羟基化磷([P<sub>66614</sub>][OH])之间 的酸碱去质子化反应来制备离子液体荧光探针 [HDQ][P<sub>66614</sub>]。以荧光性能优异且与 Fe<sup>3+</sup>亲和的 HDQ 为荧光信号基团和特异性识别基团,并将其引 入为功能化离子液体的阴离子以增强对 Fe<sup>3+</sup>的静电 引力<sup>[7]</sup>。HDQ<sup>-</sup>带有的负电荷可与 Fe<sup>3+</sup>产生静电吸 引。测定 Fe<sup>3+</sup>与[HDQ][P<sub>66614</sub>]的 Job's 曲线,从而进 一步阐明探针响应机制。以期为高灵敏度和高特异 性检测 Fe<sup>3+</sup>的离子液体荧光探针制备提供参考。

#### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

HDQ、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、二甲基亚砜

(DMSO)、三己基十四烷基氯化磷[P<sub>66614</sub>][Cl]、浓 盐酸(质量分数 37%)、NaOH、717 强碱性 I 型阴 离子交换树脂、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O、 NaNO<sub>3</sub>、Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O、 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O、BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O、 KNO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O,上 海阿拉丁生化科技股份有限公司;五香干,温州市 老李食品有限公司;果冻,广东喜之郎果冻有限公 司;香蕉片,杭州华味亨生物科技有限公司。所有 试剂均为分析纯。

U-3900 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、 F-7000 型荧光分光光度计、Exactive 组合型四极杆 Orbitrap 质谱仪(MS),日本 Hitachi 公司;AV400 型核磁共振波谱仪(NMR)、VECTOR 22 型傅里 叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司;ZF-7 型紫外分析仪,上海嘉鹏科技有限公司。

## 1.2 [HDQ][P<sub>66614</sub>]的制备

参照文献[8-9]制备[HDQ][P66614]。首先,使用 NaOH 水溶液(2 mol/L)对 717 强碱性 I 型阴离子 交换树脂进行过柱,无水乙醇作为流动相洗脱,用 硝酸银检测是否完成脱氯处理;将 26 g [P<sub>66614</sub>][Cl] 通过经脱氯处理的阴离子交换树脂获得[P66614][OH] 的乙醇溶液(质量浓度 151.4 g/L); 然后, 在 50 mL 圆底烧瓶中加入物质的量比为1:1的HDQ(0.33g, 1.56 mmol)和[P<sub>66614</sub>][OH](4.8 mL,质量浓度151.4 g/L) 并用 45 mL 无水乙醇溶解, 在 60 ℃下恒温搅 拌12h;最后,经旋转蒸发仪旋蒸除去乙醇和水, 得到黄色黏稠状离子液体 1.00 g (产率 90%),即 为[HDQ][P<sub>66614</sub>]。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 7.13 (d, J=9.1 Hz, 1H), 6.07 (dd, J=9.1 2.2 Hz, 1H), 5.76 (d, J=2.2 Hz, 1H)<sub>o</sub> HR-MS (ESI), HDQ<sup>-</sup>, m/Z: [M-H]<sup>-</sup>理论值 209.0011, 实测值 209.0008; [P<sub>66614</sub>]<sup>+</sup>, *m*/Z: [M]<sup>+</sup>理论值 483.5053, 实测值 483.5051。 制备路线如下所示。



#### 1.3 性能测试

灵敏度检测实验: 配制 0.1 mmol/L [HDQ][P<sub>66614</sub>] 母液,测试探针灵敏度时移取 [HDQ][P<sub>66614</sub>]母液 100  $\mu$ L 和 Fe<sup>3+</sup>溶液定容至 1 mL, 配制不同浓度 Fe<sup>3+</sup> 的探针溶液(10~1000  $\mu$ mol/L)保持溶液水醇比 [ $V(\chi): V($ 无水乙醇)=1:9]。用荧光分光光度计 测试不同浓度[HDQ][P<sub>66614</sub>]溶液荧光光谱得到荧光 强度随 Fe<sup>3+</sup>浓度的变化情况<sup>[10]</sup>。

pH 响应实验:移取[HDQ][P<sub>66614</sub>]母液 100 μL 和 Fe<sup>3+</sup>溶液配制 1 mL 样品〔*c*(Fe<sup>3+</sup>)=500 μmol/L〕, 用 NaOH 溶液和浓盐酸调节溶液 pH,用荧光分光光 度计测试在不同 pH 溶液中的荧光光谱。

响应时间实验:移取[HDQ][P<sub>66614</sub>]母液 100 μL 和 Fe<sup>3+</sup>溶液配制 1 mL 样品〔c(Fe<sup>3+</sup>)=500 μmol/L〕,每隔 20 s用荧光分光光度计测试溶液不同时间点荧光强度。

选择性实验:不改变[HDQ][P<sub>66614</sub>]溶液的浓度 (0.1 µmol/L),且保证加入的响应金属离子(Al<sup>3+</sup>、 Ca<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、 Zn<sup>2+</sup>)浓度和Fe<sup>3+</sup>相同(500 µmol/L),用荧光分光 光度计检测得到响应的荧光光谱。

抗金属阳离子干扰实验:考察了不同金属离子 ( $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Na^+$ 、  $Ni^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ )存在时,探针对  $Fe^{3+}$ 的识别能力。对探 针溶液分组测定,一部分只加入浓度 500 µmol/L 的 干扰离子(探针+干扰离子),另一部分加入浓度均 为 500 µmol/L 的干扰离子和  $Fe^{3+}$ (探针+干扰离子 + $Fe^{3+}$ ),用荧光分光光度计测定其荧光强度。

所有的荧光测试均在室温下进行,激发波长 336 nm,荧光最大发射波长为468 nm,荧光发射波 长范围 350~590 nm,狭缝宽度 5 nm,实验均平行操 作 3 次。

#### 1.4 实际样品检测实验

分别选取香蕉干、豆干、果冻作为测试样本。 将 1.5 g 样品碾碎,加入 15 mL 去离子水进行溶解 后过滤得到实际水样,取实际样品水溶液 20  $\mu$ L 与 [HDQ][P<sub>66614</sub>]配制 1 mL 探针浓度为 0.1  $\mu$ mol/L 的样 品。分别加入 0、0.1、0.5 mmol/L 的 Fe<sup>3+</sup>进行加标 回收实验,用荧光分光光度计测试在加入不同浓度 Fe<sup>3+</sup>后溶液在 472 nm 处荧光强度变化。根据式(1) 计算相应 Fe<sup>3+</sup>回收率(%)<sup>[11-12]</sup>:

Fe<sup>3+</sup>回收率/%=*c*<sub>检测</sub>/*c*<sub>添加</sub>×100 (1) 式中:*c*<sub>检测</sub>和 *c*<sub>添加</sub>分别为检测和实际添加的 Fe<sup>3+</sup>浓 度, mmol/L。

#### 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

对 HDQ 和[HDQ][P<sub>66614</sub>]进行了<sup>1</sup>HNMR 和 FTIR

测试,结果见图1。



图 1 HDQ 和[HDQ][P<sub>66614</sub>]的 <sup>1</sup>HNMR(a)和 FTIR(b) 谱图

Fig. 1  ${}^{1}$ HNMR (a) and FTIR (b) spectra of HDQ and [HDQ][P<sub>66614</sub>]

从图 1a 可以看出, HDQ 的<sup>1</sup>HNMR 谱图中,  $\delta$  10.68 处为羟基氢的信号峰,  $\delta$  6.72~7.64 出现 3 个 苯环氢的信号峰, $\delta$ 3.42 处出现甲基氢的信号峰。相 较之下, [HDQ][P<sub>66614</sub>]的<sup>1</sup>HNMR 谱图在 δ 0.86~2.33 出现了大量的新信号峰,其归属于阳离子[P66614]<sup>+</sup>中  $-CH_3$ 和 $-CH_2$ 基团上氢的信号峰,  $\delta$  5.77~7.15 归属 于阴离子中苯环上的3个氢的信号峰,相比于HDQ, 化学位移均向低场移动,这是因为,[P66614]<sup>+</sup>作为吸 电子基团,与位于苯环另一侧的酯基和氯基的吸电子 效应相抵消,导致苯环上氢的电子云密度增加,屏蔽 效应增强<sup>[13]</sup>。此外,位于 $\delta$ 10.68 处归属于 HDQ 羟 基氢的信号峰消失,表明 HDQ 与[P66614][OH]之间已 成功发生了酸碱去质子化反应。此外, m/Z 483.5051 的质谱峰归属于[HDQ][P66614]的阴离子的分子离子 峰, m/Z 209.0008 的质谱峰归属于[HDQ][P66614]的阳 离子的分子离子峰。

从图 1b 可以看出,对于[HDQ][P<sub>66614</sub>],2952、 2852 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于季磷盐中的 C—H 的对称与不对称伸缩振动;1593 cm<sup>-1</sup> 处为苯环的 C—C 键的特征峰;1691 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O 键的伸缩振动吸 收峰;1368~1380 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O 键的伸缩振动吸 收峰。以上吸收峰的存在表明[HDQ][P<sub>66614</sub>]中的 HDQ 离子化成功。而 HDQ 在 3390 cm<sup>-1</sup> 处的伸缩振 • 1048 •

动吸收峰消失,证实其羟基已经被去质子化。

[HDQ][P<sub>66614</sub>]与 HDQ 的 3D 荧光光谱如图 2 所示。



图 2 [HDQ][P<sub>66614</sub>] (a) 与 HDQ (b) 的 3D 荧光光谱 Fig. 2 3D fluorescence spectra of [HDQ][P<sub>66614</sub>] (a) and HDQ (b)

从图 2 可以看出, [HDQ][P<sub>66614</sub>]在 336 nm 激发 波长下有不错的峰型, 所以本文所有测试均在 336 nm 激发波长下测试。

浓度均为 0.1 μmol/L [HDQ][P<sub>66614</sub>]与 HDQ 在 336 nm 激发波长下荧光光谱如图 3 所示。



图 3 [HDQ][P<sub>66614</sub>](a)与 HDQ(b)在 336 nm 激发波 长下的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of [HDQ][P<sub>66614</sub>] (a) and HDQ (b) at an excitation wavelength of 336 nm

从图 3 可以看出, HDQ 在制成离子液体后, 在 453 和 419 nm 处的发射峰有明显的红移现象, 且两

峰的荧光强度都有增强,而419 nm 处的峰荧光强度增加更为明显。荧光光谱的变化也表明二者并不是同一种物质,而是成功合成了离子液体荧光探针[HDQ][P66614]

综合上述分析,证实离子液体探针[HDQ][P<sub>66614</sub>] 已成功合成。

# 2.2 [HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>的检测性能

考察了[HDQ][P<sub>66614</sub>]对溶液中的 Fe<sup>3+</sup>的响应时 间和受 pH 的影响,结果见图 4。



图 4 响应时间(a)和 pH(b)对探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]荧光 强度的影响

Fig. 4 Effects of response time (a) and pH (b) on fluorescence intensity of probe [HDQ][P<sub>66614</sub>]

从图 4a 可以看出,在[HDQ][P<sub>66614</sub>](0.1 μmol/L) 溶液中加入 Fe<sup>3+</sup>(500 μmol/L)后,其荧光强度 在 10 s 内迅速降低,并在 200 s 趋于稳定,说明 [HDQ][P<sub>66614</sub>]对溶液中的 Fe<sup>3+</sup>能实现快速检测,响 应时间为 10 s。

从图 4b 可以看出,溶液 pH=2~12 的范围内, [HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>都有荧光猝灭响应,荧光强度 从 930 降至 450。当 pH<7 后,随着 pH 的减小猝灭 现象更明显;当 pH>7 时,随着 pH 的增大猝灭现象 也更明显。这可能是因为,碱性环境可以抑制金属 离子的水解,而酸性条件可以帮助配体维持去质子 化状态,都有助于 Fe<sup>3+</sup>与[HDQ][P<sub>66614</sub>]进行络合。

#### 2.3 探针检测 Fe<sup>3+</sup>的选择性与抗干扰性

测试了[HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>的选择性识别和抗 金属阳离子干扰性能,结果见图 5。



图 5 [HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>的选择性识别(a)和抗金属阳 离子干扰(b)

Fig. 5 Selective recognition of  $Fe^{3+}$  (a) and resistance to metal cation interference (b) of [HDQ][P<sub>66614</sub>]

从图 5a 可以看出,对 1 mL [HDQ][P<sub>66614</sub>] (0.1 μmol/L)与 Fe<sup>3+</sup>(500 μmol/L)的检测液进行 荧光强度的检测,结果显示,只有加入 Fe<sup>3+</sup>的溶液 有明显的荧光猝灭现象,荧光强度由 2635 降低至 1153。加入其他金属离子(Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、 K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>)后的荧光强度 与未加金属离子的溶液荧光强度相当。[HDQ][P<sub>66614</sub>] 几乎不受到除 Fe<sup>3+</sup>以外的金属阳离子影响,表明 [HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>有着较高的选择性。

从图 5b 可以看出,在 Fe<sup>3+</sup>与干扰金属阳离子 (Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、 Ni<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>)共存的条件下,都有明显的荧光猝灭现 象,表明[HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>的识别检测不会受到 其他存在的金属阳离子的干扰,其对 Fe<sup>3+</sup>的识别有 着优良的抗干扰能力<sup>[14]</sup>。

#### 2.4 探针检测 Fe<sup>3+</sup>的灵敏度

图 6 为探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>检测灵敏性测试结果。

从图 6a 可以看出,随着 Fe<sup>3+</sup>浓度的不断增加,加入 Fe<sup>3+</sup>后的探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]溶液的荧光强度逐 渐减弱。图 6b 结果显示,在浓度 60~600  $\mu$ mol/L 内, Fe<sup>3+</sup>浓度与荧光强度具有较好的线性关系,经拟合 曲线可得荧光强度(*y*)-Fe<sup>3+</sup>浓度(*x*)线性方程 *y*=-2.2858*x*+2208.61, *R*<sup>2</sup>=0.9988。



图 6 不同 Fe<sup>3+</sup>浓度下探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]溶液的荧光光谱 (a); 472 nm 处荧光强度与 Fe<sup>3+</sup>浓度关系曲线(b)

Fig. 6 Fluorescence spectra of probe  $[HDQ][P_{66614}]$  with various concentrations of Fe<sup>3+</sup> (a); Linear relationship between concentrations of Fe<sup>3+</sup> and fluorescence intensity of probe  $[HDQ][P_{66614}]$  at 472 nm (b)

根据检测限(LOD)公式:LOD=3σ/k(式中: k 为线性方程的斜率,-2.2858;σ 为实验的标准偏 差,0.4526),经过计算得到探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>的LOD为0.6 μmol/L。

#### 2.5 探针检测 Fe<sup>3+</sup>的机理

图 7 为探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]与 Fe<sup>3+</sup>的 Job's 曲线。 实验通过测试同一[HDQ][P<sub>66614</sub>]浓度下,加与不加 Fe<sup>3+</sup>时荧光猝灭的猝灭值,然后改变[HDQ][P<sub>66614</sub>] 与 Fe<sup>3+</sup>的比值得到一系列数据。控制[HDQ][P<sub>66614</sub>] 和 Fe<sup>3+</sup>的总浓度为 200 μmol/L。



图 7 探针[HDQ][ $P_{66614}$ ]与 Fe<sup>3+</sup>的 Job's 曲线 Fig. 7 Job's plot of probe [HDQ][ $P_{66614}$ ] with Fe<sup>3+</sup>

从图 7 可以看出, Fe<sup>3+</sup>与[HDQ][P<sub>66614</sub>]+Fe<sup>3+</sup>物

质的量比为 0.2:1 时,荧光猝灭效果最好。表明探 针[HDQ][P<sub>66614</sub>]与 Fe<sup>3+</sup>以物质的量比 4:1 的比例进 行络合形成非荧光复合物,导致探针的光猝灭。

图 8 为经高斯软件进行密度泛函理论(DFT) 计算后 HDQ、HDQ-Fe<sup>3+</sup>之间的最高占据分子轨道 (HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)的分 布结果。



图 8 HDQ、HDQ-Fe<sup>3+</sup>之间的 HOMO 和 LUMO 分布 Fig. 8 HOMO and LUMO distribution of HDQ and HDQ-Fe<sup>3+</sup> complex

从图 8 可以看出, HDQ 的 HOMO 轨道电子密 度主要集中在芳香环与羟基氧原子上,表明氧有可 能是与金属离子配位的点位;而在 HDQ-Fe<sup>3+</sup>的 LUMO 轨道的电子密度集中在 Fe<sup>3+</sup>附近,表明 HDQ-Fe<sup>3+</sup> 配合物有较强的金属-配体电荷转移过程。

#### 2.6 探针对实际样品的检测

表 1 为探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]对实际水样中 Fe<sup>3+</sup>的 检测结果。

表 1 探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]对实际水样中 Fe<sup>3+</sup>的检测 Table 1 Determination of Fe<sup>3+</sup> in actual water samples

水样	$c_{mm}/(\mu mol/L)$	$c_{\&}/(\mu mol/L)$	回收率/%	RSD(n=3)/%
豆干	0	2.1		0.76
	100	108.7	106.6	0.79
	500	526.5	104.9	2.45
香蕉干	0	31.3		0.58
	100	136.1	104.8	0.92
	500	540.3	101.8	0.37
果冻	0	9.9		1.36
	100	105.3	95.4	0.55
	500	527.9	103.6	0.53

注: RSD 为相对标准偏差。

从表 1 可以看出,豆干、香蕉干、果冻的 *c* <sup>▲</sup>测 分别为 2.1、31.3、9.9 μmol/L。其 Fe<sup>3+</sup>回收率在 95.4%~106.6%,相对标准偏差(RSD)在 0.53%~ 2.45%,表明探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]对 Fe<sup>3+</sup>的检测具有准 确性和良好的重复性。

#### 3 结论

制备并验证了一种基于香豆素类的离子液体荧

光探针[HDQ][P<sub>66614</sub>],此探针对检测 Fe<sup>3+</sup>具有较高的灵敏度、特异性的荧光猝灭效应。

 (1)在60~600 μmol/L的Fe<sup>3+</sup>浓度范围内,其 与探针[HDQ][P<sub>66614</sub>]溶液的荧光强度有着较好的线 性关系,LOD=0.6 μmol/L。

(2)[HDQ][P<sub>66614</sub>]与 Fe<sup>3+</sup>以物质的量比 4:1 进 行络合形成非荧光复合物,致使探针荧光猝灭。

(3)[HDQ][P<sub>66614</sub>]合成简单、响应时间短 (10s)、选择性与抗金属阳离子干扰性好,在实 际样品的检测中,Fe<sup>3+</sup>回收率在 95.4%~106.6%, RSD=0.53%~2.45%。

本文基于离子液体材料的荧光探针对检测实际 食品中 Fe<sup>3+</sup>具有实际应用价值,展现出一定的应用 前景,并可以为基于香豆素类的离子液体荧光探针 制备和应用提供参考。

#### 参考文献:

- BAI W F, JIN L, ZENG X D, et al. A fluorescence-T1MR dual-mode analysis method for Fe<sup>3+</sup> detection in serum[J]. Physica Scripta, 2023, 98(7): 075011.
- [2] CHEN G F, JIA H M, ZHANG L Y, et al. A highly selective fluorescent sensor for Fe<sup>3+</sup> ion based on coumarin derivatives[J]. Research on Chemical Intermediates 2013, 39(9): 4081-4090.
- [3] CHEN Z H (陈兆辉), LI Y Y (李媛媛), HAN J (韩娟), et al. Synthesis and biological application of a water-soluble fluorescent probe based on coumarin derivatives for detection of ferric ion[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2018, 46(1): 20-26.
- [4] GAO S Y, WANG X, XU N, et al. From coconut petiole residues to fluorescent carbon dots via a green hydrothermal method for Fe<sup>3+</sup> detection[J]. Cellulose, 2021, 28(3): 1647-1661.
- [5] GE F, YE H, ZHANG H, *et al.* A novel ratiometric probe based on Rhodamine B and coumarin for selective recognition of Fe(**II**) in aqueous solution[J]. Dyes and Pigments, 2013, 99(3): 661-665.
- [6] KUMARI B, ROY S. Facile synthesis of ionic liquid derived fluorescent carbon dots for sensitive and selective detection of Fe(III) ion in aqueous media[J]. Russian Journal of General Chemistry, 2023, 93(10): 2708-2716.
- [7] HU H R, SHI S L, HE Q S, *et al.* Examination of 1,10-phenanthroline photometric and atomic absorption spectrometric methods for the determination of the iron content of pulp[J]. Transaction of China Pulp and Paper, 2002, 17(2): 101-104
- [8] KANG K M, LIU B Y, YUE G, et al. Preparation of carbon quantum dots from ionic liquid modified biomass for the detection of Fe<sup>3+</sup> and Pd<sup>2+</sup> in environmental water[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2023, 255: 114795.
- [9] LI H D, YANG Y F, WU X J, *et al.* A novel reactive chemosensor for sulfide detection with high selectivity and sensitivity based on 4-Cl coumarin derivatives[J]. Dyes and Pigments, 2021, 191: 109373.
- [10] LI Y J, PAN W H, ZHENG C H, et al. A diarylethene derived Fe<sup>3+</sup> fluorescent chemosensor and its application in wastewater analysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020, 389: 112282.
- [11] SONG Z K, DONG B, LEI G J, et al. Novel selective fluorescent probes for sensing Zn<sup>2+</sup> ions based on a coumarin Schiff-base[J]. Tetrahedron Letters, 2013, 54(36): 4945-4949.
- [12] WANG L, LI W X, ZHI W J, et al. A water-soluble Fe<sup>3+</sup> selective fluorescent turn-on chemosensor: Preparation, theoretical study and its optical vitro imaging[J] Journal of Luminescence, 2018, 196: 379-386.
- [13] YAN L Q, XIE Y, LI J P, et al. A colorimetric and fluorescent probe based on Rhodamine B for detection of Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions[J]. Journal of Fluorescence, 2019, 29(5): 1221-1226.
- [14] WANG W, ZHANG J, TIAN P, et al. Ionic liquid-functionalized CQDs as effective "signal-off" fluorescence nanoprobes for selective and sensitive detection of iron (III) and chromium (VI)[J]. ChemSelect, 2021, 6(39): 10489-10500.