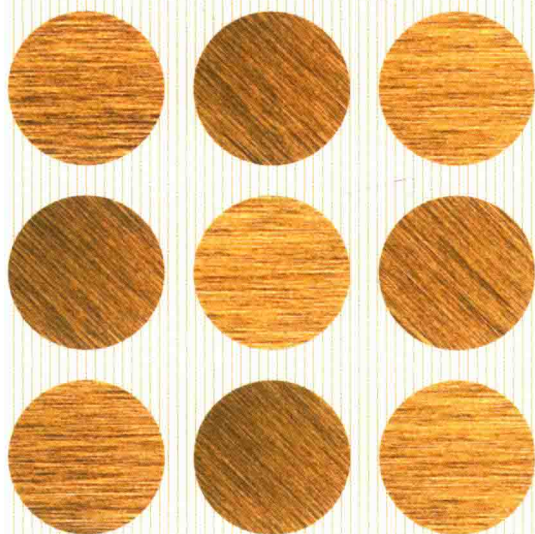
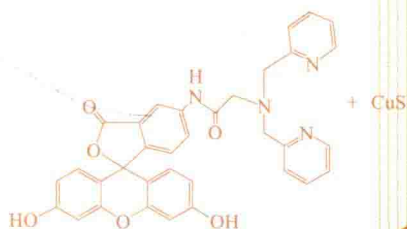


study on the color reaction of
copper ions and
trivalent chromium ions

金属铜离子和三价铬离子的 显色检测研究

■ 张建刚 著



化学工业出版社

study on the color reaction of
copper ions and
trivalent chromium ions

金属铜离子和三价铬离子的 显色检测研究

■ 张建刚 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了几种金属离子探针,金属离子通过与探针发生显色反应来实现对金属离子的检测。全书共分8章内容,第1章对重金属离子进行了简单介绍;第2章介绍了荧光离子探针;第3章和第4章介绍了常见的几种铜离子和铬离子荧光探针;第5章以荧光素和糠醛为原料合成了新型的铜离子荧光探针,并对其光谱特性进行了相关研究;第6章以荧光素和3-溴-5-甲基水杨醛为原料合成了铜离子荧光探针,并对其光谱特性进行了相关研究;第7章介绍了一种基于罗丹明B的铜离子荧光探针;第8章以咪唑为原料合成了新型的铬离子荧光探针,并对其光谱性能进行了相关研究。

本书适用于化学专业以及与化学关系密切的资源与环境保护类、医学类、生命科学类和食品类专业学生和科技人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

金属铜离子和三价铬离子的显色检测研究/张建刚
著. —北京:化学工业出版社,2016.12
ISBN 978-7-122-28628-4

I. ①金… II. ①张… III. ①铜离子-显色反应-
研究②铬离子-显色反应-研究 IV. ①O646.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第283619号

责任编辑:彭明兰
责任校对:宋夏

文字编辑:向东
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:北京九州迅驰传媒文化有限公司
880mm×1230mm 1/32 印张6¼ 字数130千字
2016年12月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前言



FOREWORD

当今社会的环境污染问题已经对人类的生存与发展造成了严重的危害，重金属离子是主要的环境污染物，也是人们提到环境问题时重点关注的对象。尽管一些重金属离子对人体来说属于必需元素，但由于这些离子的非降解性，体内累积过多后一样会严重地影响我们的健康。因此，建立对于重金属离子的快速检测方法具有非常重要的意义。

关于重金属离子的分析与检测可采用多种方法，主要有原子发射光谱法（AES）、原子吸收光谱法（AAS）、原子荧光光谱法（AFS）、络合滴定法、分光光度法、化学发光法、电化学分析法、色谱法和质谱法以及在线联用技术等。上述检测方法各有优缺点，有的需要繁杂的样品前处理程序，有的仪器复杂、价格昂贵，使得它们的常规应用受到一定的限制。为了更好地满足实际需要，近年来发展起来的荧光及比色金属离子探针技术越来越多地受到

人们关注，该方法具有操作简单、灵敏度高、选择性好而且不破坏被检测样品、价格低廉等优点，甚至一些比色离子探针可以在不借助于任何检测仪器的情况下，直接根据颜色的变化来达到检测的目的。因此，在化学、医学和环境检测等方面得到越来越广泛的应用。

全书共分为 8 章，分别对重金属离子及其常见的荧光探针进行了描述，另外利用罗丹明 B、荧光素和吡啶为发色团，分别设计合成了多个识别重金属离子 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 的离子探针，并对其光谱特性和识别性能进行了相应的研究。

由于金属离子的研究涉及多学科的专业知识，加之作者水平有限，不妥之处在所难免，敬请广大读者见谅。

最后，感谢董川老师多年来的谆谆教导以及中国博士后基金对于该项目的支持。

作者

2016 年 8 月

目录



CONTENTS

第1章 重金属离子	000
1.1 重金属离子概述	003
1.2 重金属离子的污染来源及其对人体的危害	004
1.3 重金属离子的检测方法简介	007
参考文献	014

第2章 荧光离子探针	000
2.1 引言	023
2.2 荧光探针的一般模型及其设计原理	024
2.3 荧光离子探针的响应机制	029
2.3.1 光诱导电子转移 (PET) 机制	029
2.3.2 分子内电荷转移 (ICT) 机制	031
2.3.3 荧光共振能量转移 (FRET) 机制	034

2.3.4 激基缔/复合物 (Excimer/Exciplex) 机制	035
2.3.5 刚性化效应	037
参考文献	038

第3章 常见的铜离子荧光探针

3.1 基于胺和酰胺类的 Cu^{2+} 荧光探针	043
3.2 基于 BODIPY 类染料的 Cu^{2+} 荧光探针	050
3.3 卟啉类 Cu^{2+} 荧光探针	053
3.4 杯芳烃类 Cu^{2+} 荧光探针	054
3.5 其他类 Cu^{2+} 探针	057
参考文献	060

第4章 常见的铬离子荧光探针

4.1 铬离子概述	069
4.2 常见的铬离子荧光探针	069
参考文献	076

第5章 基于荧光素基和糠醛的 Cu^{2+} 探针及其识别性能研究

5.1 引言	081
--------------	-----

5.2	实验部分	082
5.2.1	试剂与仪器	082
5.2.2	化合物的合成方法及其表征	083
5.2.3	光谱测量方法	085
5.2.4	工作曲线测定	088
5.3	结果与讨论	088
5.3.1	FFH 的设计策略	088
5.3.2	Cu^{2+} 浓度对探针 FFH 的可见吸收光谱的影响	089
5.3.3	pH 值对探针的影响	093
5.3.4	反应时间的影响	094
5.3.5	工作曲线分析	095
5.3.6	Cu^{2+} 对 FFH 的荧光光谱的影响	096
5.3.7	探针的选择性研究	098
5.3.8	FFH 和 Cu^{2+} 的键合机理	100
5.4	结论	102
	参考文献	102

第 6 章 基于荧光素基和 3-溴-5-甲基水杨醛 的 Cu^{2+} 探针及其识别性能研究

6.1	引言	107
6.2	实验部分	107
6.2.1	试剂与仪器	107

6.2.2	化合物的合成方法及其表征	108
6.2.3	光谱测量方法	110
6.2.4	工作曲线测定	114
6.3	结果与讨论	115
6.3.1	BMSFH 的设计策略	115
6.3.2	Cu^{2+} 浓度对探针 BMSFH 的可见吸收光谱的影响	116
6.3.3	pH 值对探针的影响	119
6.3.4	反应时间的影响	121
6.3.5	工作曲线分析	122
6.3.6	探针的选择性研究	123
6.3.7	BMSFH 和 Cu^{2+} 的键合机理	125
6.4	小结	127
	参考文献	127

第 7 章 基于罗丹明 B 的 Cu^{2+} 探针及其识别性能研究

7.1	引言	131
7.2	实验部分	132
7.2.1	试剂与仪器	132
7.2.2	目标化合物的合成及其表征	133
7.2.3	光谱测量方法	136

7.2.4	工作曲线测定	136
7.3	结果与讨论	137
7.3.1	探针 BMSRH 的设计策略	137
7.3.2	Cu^{2+} 对探针 BMSRH 吸收光谱的影响	138
7.3.3	探针 BMSRH 对 Cu^{2+} 的响应时间研究	140
7.3.4	工作曲线分析	142
7.3.5	探针 BMSRH 的选择性能研究	144
7.3.6	探针 BMSRH 和 Cu^{2+} 的键合机理	146
7.3.7	方法的准确性检验	149
7.4	小结	149
	参考文献	150

第 8 章 基于吡啶衍生物的 Cr^{3+} 荧光探针及其识别性能研究

8.1	引言	155
8.2	实验部分	157
8.2.1	试剂与仪器	157
8.2.2	合成路线	158
8.2.3	探针的合成方法与结构表征	158
8.2.4	光谱测量方法	161
8.3	结果与讨论	162
8.3.1	探针 BECED 的设计思路	162

8.3.2	Cr ³⁺ 对 BECED 的荧光光谱影响	163
8.3.3	检测条件的优化	163
8.3.4	BECED 对金属离子的选择性研究	165
8.3.5	探针 BECED 和 Cr ³⁺ 的键合机理研究	167
8.3.6	检测方法的准确性检验	171
8.4	小结	172
	参考文献	172

附录 人体内的必需金属元素



第1章

重金属离子

环境污染是指自然地或者人为地向环境中排放某种物质并且排放量超过环境自净能力的行为，该行为对环境的生态平衡和人类的生存与发展产生了严重的危害。环境污染具体包括：大气污染、水体污染、土壤污染、噪声污染和放射性污染。在这些污染当中，重金属离子是主要的污染物，也是人们提到环境问题时重点关注的对象。

1.1 重金属离子概述

重金属通常是指密度大于 $5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的金属，一般都是属于过渡金属元素^[1]。它们本身在地壳中分布较为广泛，在自然状态下向生物圈的扩散速度非常缓慢，而且浓度极其微小，一般不会对环境及人类健康产生较大的影响。随着人类工业化的迅速发展，人们大量地开采重金属应用于冶金、化工、农业、医药和机械加工等领域，在开采和使用过程中由于人为的不正当排放造成大量的重金属离子进入了人类赖以生存的生活环境当中，再加之重金属离子进入环境后不易除去，在环境中长期逐渐积累，造成了严重的环境污染^[2]，

直接或间接地对人类产生了严重的危害^[3-7]。重金属离子中有些是人体的必需微量元素，微量的这些离子对人体不会造成伤害^[8]，但是如果这些离子在体内长期积累导致浓度过高，就会和其他非必需元素一样在体内发生严重的负面反应，改变体内一些酶的结构，使其丧失酶活力^[9-12]，对人体产生极大的毒害作用。

1.2 重金属离子的污染来源及其对人体的危害

重金属离子主要应用于冶金、化工、农业、医药和机械加工等领域，对环境的污染主要来自于在开采和使用过程中人为的滥排滥放，下面对几种主要的重金属离子进行简要介绍。

(1) 铅

铅是一种应用广泛同时又具有较大毒性的金属。环境中铅污染主要来源于各种涂料、含铅蓄电池、冶炼、电镀、化妆品、染发剂等的生产和使用过程中“三废”的不正当排放。一旦铅被释放到环境中便会持

续存在，直接或者间接地进入人体后会对血液循环系统、神经系统、泌尿系统等带来严重的损伤，导致人体发生贫血、神经机能失调和肾损伤，尤其对儿童、老人、免疫低下人群影响尤为严重。世界卫生组织规定饮用水中铅含量不应超过 $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 汞

汞是一种对人体高毒性的金属，可在人体内逐渐蓄积而对人类产生极大的危害。环境中汞的污染主要来源于电解、有色金属提炼以及化妆品、齿科材料和燃煤等使用汞的生产部门“三废”的不正当排放。汞可以经过呼吸、皮肤接触等途径进入人体，易与各种蛋白质的巯基相结合，破坏细胞代谢，对消化系统、免疫系统、肺和肾等器官造成严重的损伤，甚至引发肾衰竭，肝功能失调等严重疾病，世界卫生组织规定饮用水中汞含量不应超过 $0.001\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 铬

铬是一种人体必需的微量元素，在自然界中有三价铬和六价铬两种氧化状态，其中六价铬离子的毒性相对较大。环境中铬的污染主要来源于电镀、皮革制

剂、陶瓷原料以及合成催化剂等的生产和使用领域“三废”的处置不当。三价铬离子在由胰岛素参与的碳水化合物或脂肪的代谢过程中起着不可替代的作用，同时也有助于维持正常的胆固醇。但是如果人体内累积较高浓度的三价铬后也同样会对身体产生严重的损伤，引起皮肤、呼吸道和眼睛等疾病。世界卫生组织规定饮用水中铬含量不应超 $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) 铜

铜也是人体必需的微量元素，在人体所有必需微量元素的含量中仅次于铁和锌。 Cu^{2+} 广泛分布于生物组织中，很多是金属蛋白，它们以酶的形式在体内起着重要的生理生化功能。铜元素可以抑制癌细胞的生长，诱导癌细胞“自杀”。但是过量浓度的铜也会对人体和生物产生危害作用，轻者产生头疼、恶心、腹泻等食物中毒症状，重者引起脂质的过氧化，引起动脉硬化和细小动脉纤维化以及肝中毒和肾衰竭等严重疾病。铜的污染主要来源于冶炼、金属加工、有机合成、含铜农药及其他工业“三废”的处置不当。世界卫生组织规定饮用水中铜含量不应超过 $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。