高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

锌离子介导的草甘膦荧光探针的合成及应用

熊　新, 刘馥楠, 骈童岩, 范文哲, 张子怡, 李明鉴, 刘嘉煜, 曹霄琴, 舒朋华
(许昌学院食品与药学院, 许昌 461000)

摘要　设计合成了一种新型苯并噻唑类荧光探针DHB, 并利用核磁共振波谱(NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、质谱(MS)和高分辨质谱(HRMS)对DHB进行了结构表征. 研究结果表明, 探针DHB与Zn^{2+}形成了1∶1配合物, 表现出较强的荧光发射, 可实现对Zn^{2+}的专一识别, 且不受其它共存金属离子和阴离子的干扰, 检出限为4.01×10^{-8} mol/L. 当继续向配合物DHB-Zn^{2+}中加入草甘膦后, 体系表现出显著的荧光猝灭效应, 响应时间为18 s, 且不受其它有机磷农药和常见阴离子的干扰, 检出限低至3.81×10^{-8} mol/L. FTIR和HRMS测试结果揭示了探针DHB连续识别Zn^{2+}和草甘膦的反应机理, 即探针DHB结构中的C═O发生了烯醇式互变, 形成的烯醇式羟基、探针结构中的O—H及C═N的氮杂原子共同参与和Zn^{2+}的配位, 而草甘膦分子中氨基、羧基和磷酸基的协同配位使其能与Zn^{2+}发生更强的络合作用, 导致Zn^{2+}从配合物DHB-Zn^{2+}中被置换出来. 此外, 探针DHB及配合物DHB-Zn^{2+}可分别应用于环境中Zn^{2+}和草甘膦的分析检测, 具有一定的实用价值.

关键词　苯并噻唑; 荧光探针; 草甘膦; 二价锌离子
中图分类号　O657.3　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20250380

Synthesis and Application of Fluorescent Probe for Detection of Glyphosate Based on Zinc Ion

XIONG Xin*, LIU Funan, PIAN Tongyan, FAN Wenzhe, ZHANG Ziyi, LI Mingjian, LIU Jiayu, CAO Xiaoqin, SHU Penghua*
(*College of Food and Pharmacy*, *Xuchang University*, *Xuchang* 461000, *China*)

Abstract　A novel benzothiazole-based fluorescent probe (DHB) was designed and synthesized, and its structure was characterized using means of nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), mass spectrometry (MS) and high-resolution mass spectrometry (HRMS). The research results indicate that probe DHB forms a 1∶1 complex with Zn^{2+}, exhibiting strong fluorescence emission and achieving specific recognition of Zn^{2+} without interference from other coexisting metal ions and anions. The detection limit was 4.01×10^{-8} mol/L. When glyphosate was further added to the complex DHB-Zn^{2+}, the system exhibited a significant fluorescence quenching effect with a response time of 18 s, and was not affected by other organophosphorus pesticides and common anions. The detection limit was as low as 3.81×10^{-8} mol/L. Meanwhile, the reaction mechanism of

收稿日期: 2025-12-15. 网络首发日期: 2026-04-01.
联系人简介: 熊　新, 男, 博士, 讲师, 主要从事荧光探针合成及应用方面的研究. E-mail: xiongxion2022@yeah.net
舒朋华, 男, 博士, 副教授, 主要从事药物化学及药物合成方面的研究. E-mail: shupenghua@yeah.net
基金项目: 河南省自然科学基金青年项目(批准号: 252300420811)、河南省高等学校重点科研项目(批准号: 25B550017)和河南省大学生创新创业训练计划项目(批准号: S202510480027)资助.
Supported by the Henan Natural Science Foundation of Youth Science Fund Project, China(No. 252300420811), the Key Scientific Research Program in Universities of Henan Province, China(No. 25B550017) and the College Students' Innovative Entrepreneurial Training Plan Program of Henan Province, China(No.S202510480027).

probe DHB continuously recognizing Zn^{2+} and glyphosate was revealed by FTIR and HRMS. That is, the C═O in the structure of probe DHB underwent enol tautomerism, and the enol hydroxyl formed thereby, along with the O—H and the nitrogen heteroatom of C═N in the probe structure, jointly participated in the coordination with Zn^{2+}. The synergistic coordination of amino, carboxyl and phosphate groups in the glyphosate molecule enabled it to form a stronger complex with Zn^{2+}, resulting in the displacement of Zn^{2+} from the complex DHB-Zn^{2+}. Furthermore, probe DHB and the complex DHB-Zn^{2+} can be applied to the analysis and detection of Zn^{2+} and glyphosate in the environment, which has a certain practical value.

Keywords Benzothiazole; Fluorescent probe; Glyphosate; Zn^{2+}

锌是人体的必需微量元素，在基因转录与表达、神经信号传导、细胞增殖及凋亡等一系列生理过程中起着关键作用[1]. 人体内Zn^{2+}含量失衡会引发肌萎缩侧索硬化症、缺血性卒中、阿尔兹海默症和糖尿病等疾病[2,3]. 此外，Zn^{2+}浓度超标会造成严重的生态危害. 因此，Zn^{2+}的监测与分析在环境科学领域具有重要意义.

草甘膦(Gly)是一种有机磷除草剂，因具有优良的除草能力使其在全球范围内得到了广泛应用[4]. 然而，因该化合物具有较高的水溶性、较长的半衰期以及在土壤中的强吸附性，过量使用会导致其在环境中残留积累，进而对人体健康构成潜在威胁. 已有研究证实，长期接触草甘膦可能引起肝、肾等器官功能损伤，导致贫血和内分泌系统紊乱，甚至与某些肿瘤的发生也存在一定关联[5~7]. 为此，相关国际机构与地区已制定严格的草甘膦残留限量标准，例如世界卫生组织规定饮用水中草甘膦含量不得超过0.9 mg/L；欧盟规定食品中草甘膦的最大残留限量为0.01 mg/kg. 因此，开发操作简便、响应快速的草甘膦检测技术十分重要.

目前，草甘膦的检测主要依赖于离子色谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱-质谱联用法及毛细管电泳法等[8~11]，这些方法需依赖大型设备，存在操作繁琐、耗时长且运行成本高等缺陷. 近年来，荧光检测技术因操作简便、响应快速、灵敏度高以及能实时监测等优点，在金属离子识别、农药残留分析等多个领域被广泛应用. 目前，纳米团簇[12,13]、碳量子点[14,15]、金属有机框架[16]及有机小分子荧光探针的金属配合物[17~19]等荧光传感器已被广泛应用于草甘膦的检测. 然而，现有的一些探针存在材料制备过程繁琐、合成步骤复杂、响应时间较长及灵敏度低等问题，从而限制了其在草甘膦实际检测中的应用. 因此，设计合成简便、灵敏度高且响应迅速的新型草甘膦荧光探针具有重要意义.

苯并噻唑荧光团具有生物相容性好、光学性能稳定和结构易被修饰等优点，已被广泛应用于环境监测、食品安全及农药残留等领域[20~22]. 本文以苯并噻唑为荧光团，设计合成了一种新型苯并噻唑类荧光探针DHB. 探针DHB能够专一识别Zn^{2+}，并产生显著的荧光增强效应；在该体系中接着加入草甘膦后，由于草甘膦分子中的氨基、羧基和磷酸基的协同配位使其能与Zn^{2+}发生更强的络合作用，导致配合物DHB-Zn^{2+}中的Zn^{2+}被草甘膦置换出来，引发显著的荧光猝灭效应. 相较于现有的草甘膦荧光传感体系，配合物DHB-Zn^{2+}在合成便捷性、检测灵敏度及响应速度等方面均表现出明显优势. 此外，探针DHB及其配合物DHB-Zn^{2+}可分别实现对实际水样中Zn^{2+}与草甘膦的检测，具有较好的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

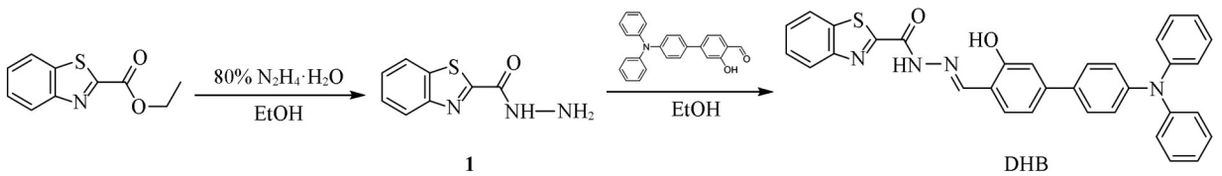
苯并噻唑-2-甲酸乙酯、80%水合肼、4′-(二苯氨基)-3-羟基-[1,1′-联苯]-4-甲醛、4-羟乙基哌嗪乙磺酸(HEPES)、无水乙醇(EtOH)、二甲基亚砜(DMSO)、金属离子的醋酸盐或氯化盐和阴离子的钾盐或钠盐，分析纯，购自安耐吉化学公司；有机磷农药标准液购自河南标准物质研发中心，实验用水为蒸馏水.

Thermo Orbitrap Exploris 120型高分辨质谱仪(HRMS)和Thermo Scientific GENESYS 50型紫外光谱仪，美国Thermo Fisher公司；Bruker AV-400 MHz型核磁共振波谱仪(NMR)和Bruker INVENIO R型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，德国Bruker公司；Agilent 1290II-6460型质谱仪(MS)，美国Agilent公司；

F-7000型荧光光谱仪，日本Hitachi公司.

1.2 实验过程

探针DHB的合成路线如Scheme 1所示.



Scheme 1 Synthetic route of probe DHB

1.2.1 中间体1,3-苯并噻唑-2-碳酰肼(**1**)的合成 将苯并噻唑-2-甲酸乙酯(1062 mg, 5.13 mmol)和80%水合肼(1.1 mL, 22.51 mmol)加入100 mL茄形瓶中，用18 mL无水乙醇溶解和加热回流2 h. 将反应体系冷却至室温，进行抽滤，滤饼用15 mL热乙醇洗涤，室温下干燥，得到浅绿色固体化合物**1**(911 mg, 4.72 mmol)，产率为92%[23]. m. p. 175.2~177.9 ℃; ^{1}H NMR(400 MHz, DMSO-d_6), δ: 10.18(s, 1H), 8.23(dd, J=7.9, 1.4 Hz, 1H), 8.12(dd, J=7.8, 1.3 Hz, 1H), 7.67~7.54(m, 2H), 4.77(s, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, DMSO-d_6), δ: 164.15, 158.60, 153.28, 136.14, 127.48, 127.13, 124.33, 123.35(图S1和S2，见本文支持信息).

1.2.2 探针DHB的合成 将化合物**1**(280 mg, 1.45 mmol)和4′-(二苯氨基)-3-羟基-[1,1′-联苯]-4-甲醛(529 mg, 1.45 mmol)依次加入50 mL茄形瓶中，用10 mL无水乙醇溶解并加热回流5 h. 将反应体系冷却至室温，进行抽滤，滤饼用15 mL热乙醇洗涤，室温下干燥，得到绿色固体探针DHB(681 mg, 1.26 mmol)，产率为87%. m. p. 256.7~257.7 ℃; ^{1}H NMR(400 MHz, DMSO-d_6), δ: 13.03(s, 1H), 11.23(s, 1H), 8.90(s, 1H), 8.29(d, J=7.7 Hz, 1H), 8.22(d, J=8.0 Hz, 1H), 7.72~7.56(m, 5H), 7.34(t, J=7.8 Hz, 4H), 7.27~7.19(m, 2H), 7.12~7.05(m, 6H), 7.03(d, J=8.5 Hz, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, DMSO-d_6), δ: 163.73, 158.53, 156.47, 153.19, 150.95, 147.86, 147.34, 143.40, 136.56, 132.97, 130.65, 130.11, 128.14, 127.80, 127.65, 124.92, 124.59, 123.97, 123.58, 123.17, 117.90, 117.79, 113.99; FTIR(KBr), $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3344, 3322, 1679, 1626, 1606, 1591, 1493, 1423, 1360, 1317, 1276, 1248, 1210, 1178, 1075, 969, 951, 873, 839, 749, 725, 693, 617, 524, 495; ESI-MS($C_{33}H_{25}N_4O_2S$理论值), m/z: 541.1(541.2)([DHB+H]$^+$); ESI-HRMS(理论值), m/z: 541.1669(541.1698)([DHB+H]$^+$)(图S3~图S7，见本文支持信息).

1.3 测试溶液的配制

将DHB配制成浓度为1.0×10^{-3} mol/L的DMSO溶液，并稀释成浓度为10 μmol//L的储备液；荧光光谱和紫外光谱测试用溶剂体系为DMSO/H_2O混合溶液(体积比9∶1, HEPES 10 mmol/L, pH=7.4). 取100 mL浓度为10 μmol/L的探针DHB溶液，加入等物质的量的Zn^{2+}水溶液，配制成浓度为10 μmol/L的配合物DHB-Zn^{2+}储备液. 将金属离子和阴离子盐(Zn^{2+}, K^+, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Hg^{2+}, Cr^{3+}, Na^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ba^{2+}, Ag^+, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cs^+, Li^+, CH_3COO^-, SCN^-, I^-, $H_2PO_4^-$, $P_2O_7^{4-}$, CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^-, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, HSO_3^-, HCO_3^-和PO_4^{3-})用蒸馏水配制成为10 mmol/L的储备液. 氧化乐果(Omethoate)、对硫磷(Parathion)、敌敌畏(Dichlorvos)、灭线磷(Ethoprophos)、亚胺硫磷(Phosmet)、乐果(Dimethoate)、马拉硫磷(Malathion)、甲基对硫磷(Methyl parathion)、草甘膦(Gly)、敌百虫(Trichlorfon)、草铵膦(Glufosinate)和杀螟硫磷(Fenitrothion)等标准液用蒸馏水稀释至浓度为10 mmol/L的储备液. 进行荧光光谱测试时，激发波长设置为405 nm，激发狭缝和发射狭缝设置为2.5 nm/2.5 nm.

1.4 水样处理

分别以自来水、河水(取自许昌饮马河，测试前用0.45 μm的滤膜过滤器过滤)作为待测水样，分别配制成不同浓度的Zn^{2+}溶液(1.0, 3.0, 5.0和7.0 μmol/L)和草甘膦溶液(2.0, 4.0, 6.0和8.0 μmol/L)，备用.

2 结果与讨论

2.1 探针DHB对Zn^{2+}的识别能力

在DHB溶液中分别加入各种金属离子和阴离子，测定其荧光光谱(DHB的浓度为10 μmol/L，各种金属离子和阴离子的浓度均为50 μmol/L)．图1(A)结果表明，探针DHB在520 nm处有较弱的荧光发射，加入Zn^{2+}后出现显著的荧光增强效应，荧光强度增强约33倍，且溶液颜色发生明显变化，由绿色变为黄色；而加入其它金属离子和阴离子后，体系的荧光强度均未有明显改变，表明探针DHB对Zn^{2+}具有较强的选择的识别能力．进一步研究了DHB-Zn^{2+}体系的荧光强度与时间的关系．如图1(B)所示，向探针DHB溶液中加入Zn^{2+}后，瞬间出现了较强的荧光发射，22 s后体系的荧光强度基本稳定，表明探针DHB识别Zn^{2+}的响应速度较快．上述结果表明，探针DHB对Zn^{2+}具有较强的选择性识别能力和较短的响应时间．

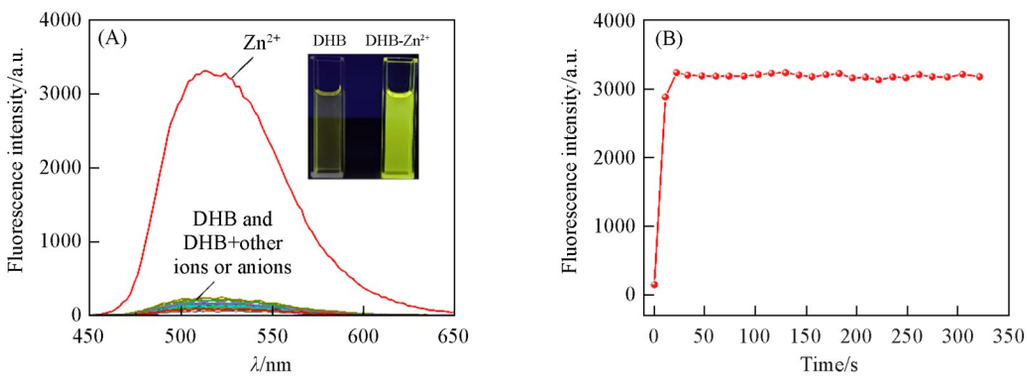


Fig. 1 Fluorescence spectra of probe DHB solution after the addition of various metal ions and anions(A) and the effect of time on the fluorescence intensity of DHB-Zn^{2+} system(B)

(A) Inset: photos of the solution of probe DHB and DHB-Zn^{2+} under a 365 nm UV lamp.

2.2 探针DHB识别Zn^{2+}的抗干扰能力

为了考察探针DHB检测Zn^{2+}的抗干扰能力，向浓度为10 μmol/L的DHB溶液中加入浓度为10 μmol/L的Zn^{2+}，随后分别加入浓度为50 μmol/L的其它各种金属离子和阴离子，测定其荧光光谱．由图2(A)可见，Fe^{3+}的存在使体系的荧光强度减弱约24%，但与探针DHB的荧光强度相比，仍有25倍的荧光增强效应，表明探针DHB仍能较好地识别Zn^{2+}；而其它金属离子存在时，并未引起荧光强度发生明显变

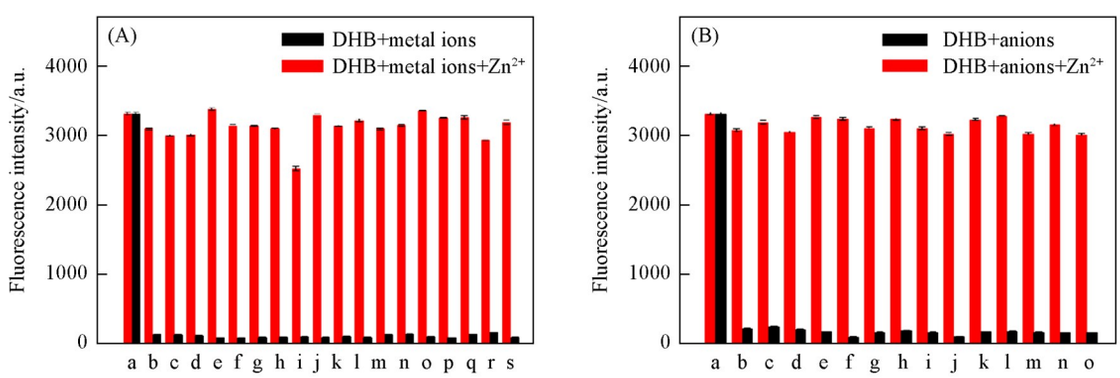


Fig. 2 Fluorescence intensities of complex DHB-Zn^{2+} solution after adding various metal ions(A) and anions(B)

(A) a. Zn^{2+}; b. Cu^{2+}; c. Pb^{2+}; d. Hg^{2+}; e. K^{+}; f. Ni^{2+}; g. Al^{3+}; h. Cr^{3+}; i. Fe^{2+}; j. Co^{2+}; k. Mn^{2+}; l. Na^{+}; m. Ca^{2+}; n. Ba^{2+}; o. Ag^{+}; p. Mg^{2+}; q. Cs^{+}; r. Li^{+}; s. Cd^{2+}; (B) a. Zn^{2+}; b. CH_3COO^{-}; c. SCN^{-}; d. I^{-}; e. $H_2PO_4^{-}$; f. $P_2O_7^{4-}$; g. CO_3^{2-}; h. NO_3^{-}; i. Cl^{-}; j. $S_2O_3^{2-}$; k. SO_4^{2-}; l. HSO_3^{-}; m. HPO_4^{2-}; n. HCO_3^{-}; o. PO_4^{3-}.

化. 由图2(B)可见，各种阴离子存在时，体系均表现出较强的荧光发射，且与DHB-Zn^{2+}的荧光强度基本一致，说明各种阴离子的存在对探针DHB识别Zn^{2+}的过程几乎不产生干扰. 上述结果表明，探针DHB对Zn^{2+}的识别具有较强的抗干扰能力.

2.3 探针DHB识别Zn^{2+}的检出限

通过荧光滴定实验研究了探针DHB识别Zn^{2+}的检出限(探针浓度为10 μmol/L，Zn^{2+}浓度为0~18 μmol/L). 如图3(A)所示，当Zn^{2+}加入到探针DHB溶液后，体系的荧光强度显著增强，当Zn^{2+}的浓度增至10 μmol//L时，荧光强度趋于稳定. 由图3(B)可见，当Zn^{2+}的浓度在1.0~7.0 μmol//L范围内，体系的荧光强度与Zn^{2+}浓度呈现良好的线性关系(y=284.0930x+847.2210，R^2=0.9968)，根据检出限计算公式LOD=3δ/k(δ表示探针DHB荧光强度的标准偏差，共测定5组数据，标准偏差为3.8，k表示斜率)，经计算得出探针对Zn^{2+}的检出限为4.01×10^{-8} mol/L，表明探针DHB对Zn^{2+}的检测具有较高的灵敏度.

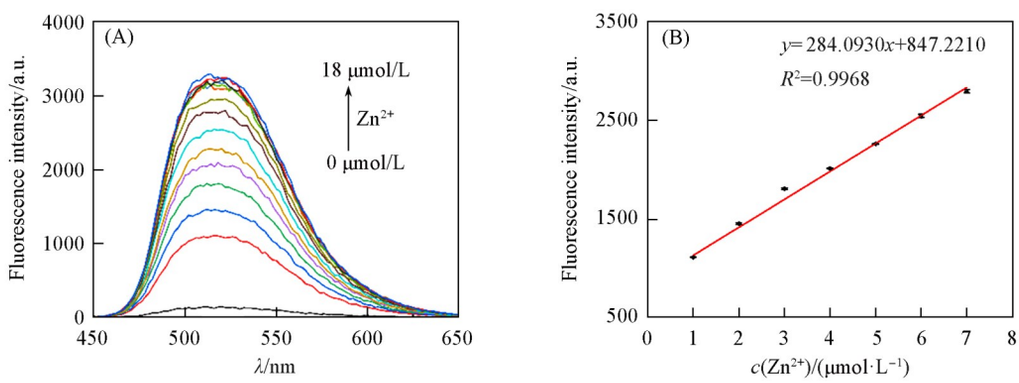


Fig. 3 Fluorescence spectra of probe DHB solution after dropping different concentrations of Zn^{2+}(0—18 μmol/L)(A) and the relationship between fluorescence intensity of probe DHB and Zn^{2+} concentration(1.0—7.0 μmol/L)(B)

2.4 配合物DHB-Zn^{2+}对草甘膦的选择识别

在浓度为10 μmol/L配合物DHB-Zn^{2+}溶液中，分别加入浓度为50 μmol/L的各种有机磷农药(OPs)和阴离子，测定其荧光光谱. 由图4(A)可见，当加入草甘膦后，出现了显著的荧光猝灭效应，荧光强度与探针DHB的荧光强度基本一致，且溶液颜色发生了肉眼可见的变化，由黄色变为绿色；加入草铵膦后，体系的荧光强度降低约33%；而加入其它有机磷农药和阴离子后，荧光强度未有明显变化，表明配合物DHB-Zn^{2+}对草甘膦具有较强的选择性识别能力. 此外，进一步研究了体系DHB-Zn^{2+}+草甘膦的荧光强度与时间的关系. 由图4(B)可见，配合物DHB-Zn^{2+}溶液中加入草甘膦后，荧光强度瞬间减弱，18 s后体系的荧光强度基本稳定，表明配合物DHB-Zn^{2+}识别草甘膦的响应速度较快. 上述结果表明，

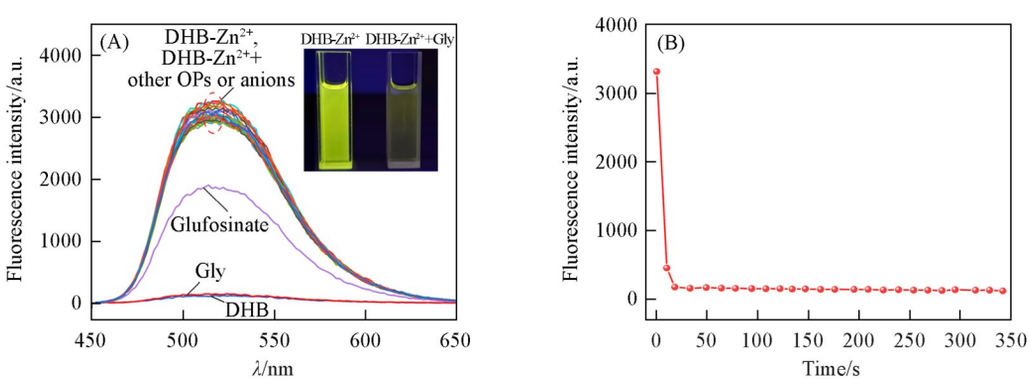


Fig. 4 Fluorescence spectra of complex DHB-Zn^{2+} solution after adding various organophosphorus pesticides and anions(A) and effect of time on the fluorescence intensity of DHB-Zn^{2+}+glyphosate system(B)

(A) Inset: photos of the solution color of complex DHB-Zn^{2+} and DHB-Zn^{2+}+glyphosate under a 365 nm UV lamp.

配合物DHB-Zn^{2+}对草甘膦具有较强的识别能力和较短的响应时间.

2.5 配合物DHB-Zn^{2+}识别草甘膦的抗干扰能力

进一步研究了不同有机磷农药和阴离子对配合物DHB-Zn^{2+}识别草甘膦的影响情况(配合物DHB-Zn^{2+}和草甘膦浓度均为10 μmol//L,其它有机磷农药和阴离子浓度均为50 μmol//L). 如图5所示,当DHB-Zn^{2+}+草甘膦体系中存在不同有机磷农药和阴离子时,荧光强度均被猝灭,说明各种有机磷农药和阴离子的存在并不影响配合物DHB-Zn^{2+}对草甘膦的检测. 这表明配合物DHB-Zn^{2+}识别草甘膦时抗干扰能力较强.

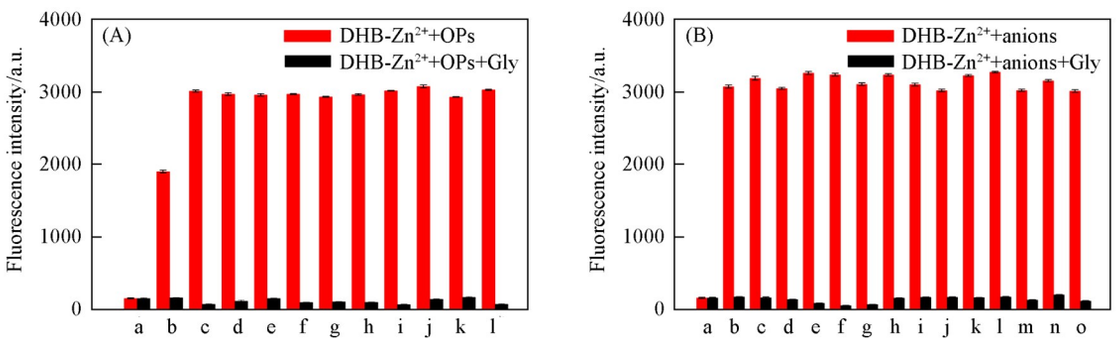


Fig. 5 Fluorescence intensities of the DHB-Zn^{2+}+glyphosate solution after adding various organophosphorus pesticides(A) and anions(B)

(A) a. Gly; b. glufosinate; c. trichlorfon; d. parathion; e. methyl parathion; f. dimethoate; g. malathion; h. fenitrothion; i. dichlorvos; j. omethoate; k. ethoparophos; l. phosmet; (B) a. Gly; b. CH_3COO^-; c. SCN^-; d. I^-; e. $H_2PO_4^-$; f. $P_2O_7^{4-}$; g. CO_3^{2-}; h. NO_3^-; i. Cl^-; j. $S_2O_3^{2-}$; k. SO_4^{2-}; l. HSO_3^-; m. HPO_4^{2-}; n. HCO_3^-; o. PO_4^{3-}.

2.6 配合物DHB-Zn^{2+}识别草甘膦的检出限

通过测定在配合物DHB-Zn^{2+}体系中加入不同浓度草甘膦后的荧光光谱(配合物DHB-Zn^{2+}浓度为10 μmol//L,草甘膦浓度为0~16 μmol//L),考察了其对草甘膦的检出限. 由图6(A)可见,在配合物DHB-Zn^{2+}溶液中加入草甘膦后,体系的荧光强度显著猝灭,当草甘膦的浓度增大至10 μmol//L时,荧光强度趋于稳定. 由图6(B)可见,当草甘膦的浓度在1.0~8.0 μmol//L范围内,体系的荧光强度与草甘膦浓度呈现良好的线性关系(y=−314.7771x+2925.0945, R^2=0.9971),根据公式LOD=3δ/k(δ表示配合物DHB-Zn^{2+}荧光强度的标准偏差,共测定5组数据,标准偏差为4.0, k表示直线斜率)计算得出配合物DHB-Zn^{2+}对草甘膦的检出限为3.81×10^{-8} mol/L,该检出限远低于我国饮用水中草甘膦的最低限量标准(4.14×10^{-6} mol/L),与近三年文献报道的其它草甘膦荧光传感器相比(表1),配合物DHB-Zn^{2+}在检测灵敏度与响应时间方面均表现出明显优势,在环境领域有一定的实用价值.

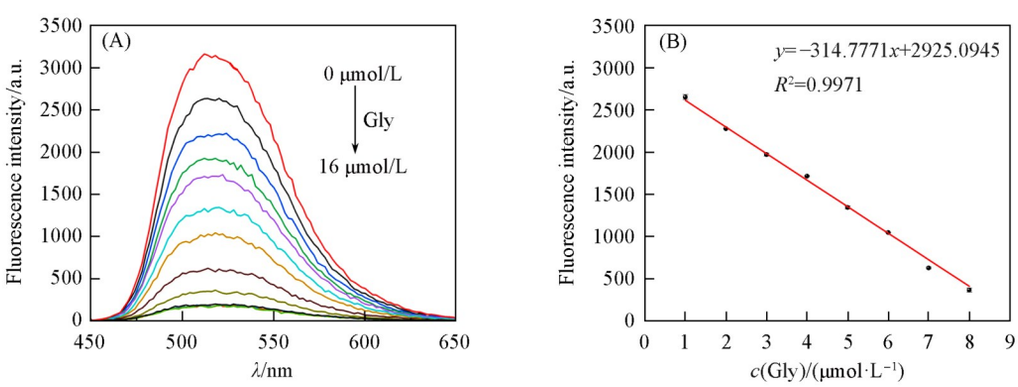


Fig. 6 Fluorescence spectra of complex DHB-Zn^{2+} solution after adding different concentrations of glyphosate(0—16 μmol/L)(A) and relationship between glyphosate concentration (1.0—8.0 μmol/L) and fluorescence intensity of complex DHB-Zn^{2+} at 520 nm(B)

Table 1　Comparison of complex DHB-Zn^{2+} with other fluorescent probes for detecting glyphosate

Sensor	Response time/s	Detecting range/(μmol·L^{-1})	LOD/(μmol·L^{-1})	Reference
DCB-Cu^{2+}	30	0—11	0.2800	[24]
BMDH-Cu^{2+}	1500	0—10	0.0106	[25]
CCU-Cu^{2+}	50	0—100	0.0502	[26]
FASRH-Cu^{2+}	300	0—8	1.870	[27]
DT-Cu^{2+}	20	0—20	0.071	[28]
DHB-Zn^{2+}	18	1—8	0.0381	This work

2.7　Zn^{2+}介导探针DHB识别草甘膦的响应机制

为了确定Zn^{2+}介导探针DHB识别草甘膦的响应机制，分别测定了探针DHB与Zn^{2+}［图7(A)］、配合物DHB-Zn^{2+}与草甘膦［图7(B)］的Job's plot曲线．实验过程中保持探针DHB与Zn^{2+}、配合物DHB-Zn^{2+}与草甘膦的浓度之和均为10 μmol/L，分别改变Zn^{2+}和草甘膦的摩尔分数进行荧光光谱测试．当Zn^{2+}的浓度是探针DHB与Zn^{2+}浓度之和的0.5倍时，线性关系出现拐点；当草甘膦的浓度是配合物DHB-Zn^{2+}与草甘膦浓度之和的0.51倍时，线性关系出现拐点，表明探针DHB与Zn^{2+}、配合物DHB-Zn^{2+}与草甘膦均以摩尔比1∶1发生络合．由配合物DHB-Zn^{2+}的HRMS［图7(C)］可知，探针DHB与Zn^{2+}作用后的质子峰为*m/z* 603.0841(理论值为*m/z* 603.0822)，进一步说明探针DHB与Zn^{2+}是以1∶1的方式进行络合．由探针DHB和配合物DHB-Zn^{2+}的FTIR［图7(D)］可知，探针DHB结构中O—H的振动吸收峰位于3344 cm^{-1}处，N—H的振动吸收峰位于3322 cm^{-1}处，C═O的振动吸收峰位于1679 cm^{-1}处，C═N的振动吸收峰位于1626 cm^{-1}处；当探针DHB溶液中加入Zn^{2+}生成DHB-Zn^{2+}后，探针DHB中的O—H，N—H和C═O振动吸收峰均消失，且C═N振动吸收峰移至1609 cm^{-1}处．结合配合物DHB-Zn^{2+}的HRMS分析，其分子离子峰缺失2个氢原子，推测可能是探针DHB结构中的C═O发生了烯醇式互变，形成的烯醇式羟基与探针结构中的O—H、C═N的氮杂原子共同参与和Zn^{2+}的配位．进一步通过循环实验研究了Zn^{2+}介导探针DHB检测草甘膦的稳定情况，将草甘膦和Zn^{2+}交替加入配合物DHB-Zn^{2+}中

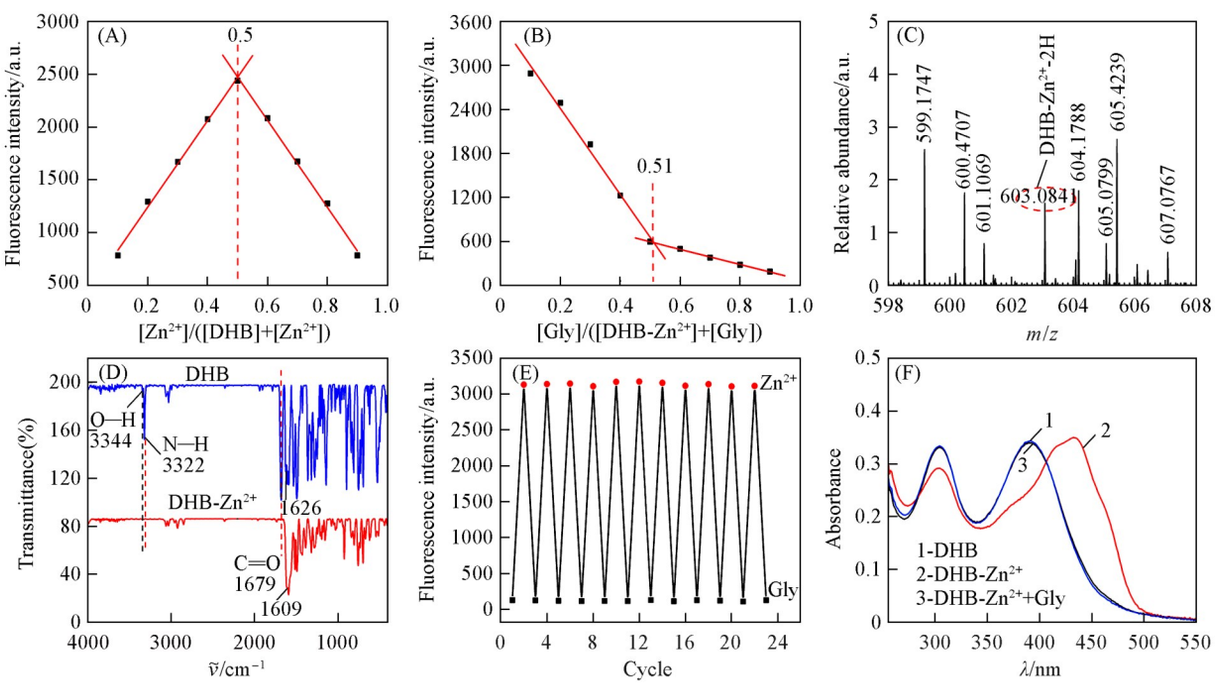


Fig. 7　Job's plot for probe DHB and Zn^{2+}(A), and for DHB-Zn^{2+} and glyphosate(B), HRMS spectra of complex DHB-Zn^{2+}(C), FTIR spectra of probe DHB and DHB-Zn^{2+}(D), cyclic experiment of alternately adding glyphosate and Zn^{2+} to the complex DHB-Zn^{2+} solution(E) and UV-Vis absorption spectra of probe DHB, DHB-Zn^{2+} and DHB-Zn^{2+}+glyphosate(F)

(DHB-Zn^{2+}、草甘膦和Zn^{2+}的浓度均为10 μmol//L)，进行荧光光谱测试．图7(E)结果表明，加入草甘膦后，出现显著的荧光猝灭现象，荧光强度基本与探针DHB的荧光强度相等；继续加入Zn^{2+}后，出现了显著的荧光增强现象，荧光强度基本与配合物DHB-Zn^{2+}的荧光强度相等，且循环实验能稳定10次以上．由探针DHB、配合物DHB-Zn^{2+}及DHB-Zn^{2+}+草甘膦的紫外-可见吸收光谱[图7(F)]可知，探针DHB在304和391 nm处出现了吸收峰，摩尔消光系数分别为3.34×10^4和3.43×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1}；当加入Zn^{2+}生成DHB-Zn^{2+}后，体系在433 nm处形成了新的吸收峰，摩尔消光系数为3.49×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1}，而探针DHB本身在304 nm处的摩尔消光系数减弱，且在391 nm处的吸收峰消失；继续加入草甘膦后，配合物DHB-Zn^{2+}在433 nm处的吸收峰消失，同时在391 nm处形成新的紫外吸收峰，摩尔消光系数为3.39×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1}，在304 nm处的摩尔消光系数为3.31×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1}，这与探针DHB的吸收峰基本一致．以上结果表明，草甘膦可将配合物DHB-Zn^{2+}中的Zn^{2+}置换出来，释放出探针DHB，进而改变体系的荧光强度．

根据上述研究结果推测出Zn^{2+}介导探针DHB识别草甘膦的响应机制(图8)：探针DHB中的苯并噻唑荧光团与4′-(二苯氨基)-3-羟基-[1,1′-联苯]-4-甲醛通过酰腙键连接，酰腙氮原子的孤对电子产生较强的光诱导电子转移(PET)过程，使探针表现出较弱的荧光发射；当加入Zn^{2+}后，探针DHB结构中的C═O发生了烯醇式互变，形成的烯醇式羟基与探针结构中的O—H、C═N的氮杂原子共同参与和Zn^{2+}的配位，并以1∶1的比例生成配合物DHB-Zn^{2+}，抑制了PET过程的进行，进而产生显著的荧光增强现象；继续加入草甘膦后，草甘膦分子中的氨基、羧基和磷酸基的协同配位使其能与Zn^{2+}发生更强的络合作用，导致配合物DHB-Zn^{2+}中的Zn^{2+}被竞争性置换出来[29]，释放出探针DHB，出现了荧光猝灭现象，由此实现了Zn^{2+}介导探针DHB对草甘膦的检测．

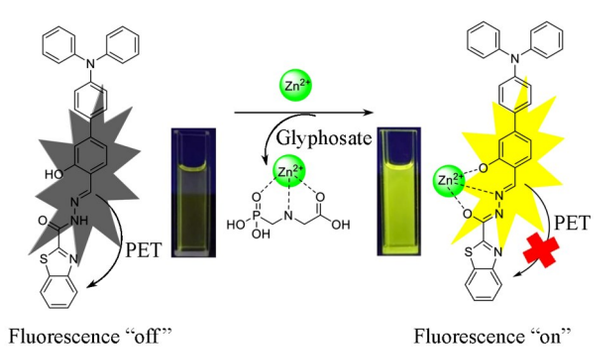


Fig. 8 Response mechanism of Zn^{2+} mediated probe DHB for recognizing glyphosate

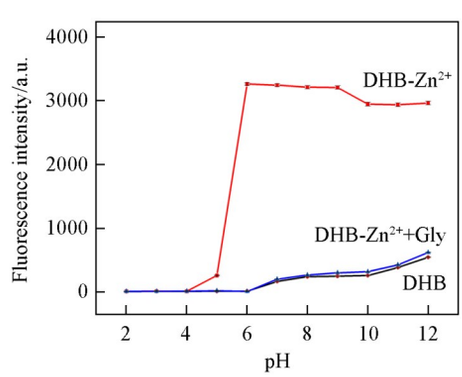


Fig. 9 Effect of pH on the fluorescence intensities of probes DHB, DHB-Zn^{2+} and DHB-Zn^{2+}+glyphosate

2.8 探针DHB的应用

考察了探针DHB连续检测Zn^{2+}和草甘膦过程中受pH的影响情况．分别测试了不同pH下探针DHB，DHB-Zn^{2+}和DHB-Zn^{2+}+草甘膦的荧光强度，结果如图9所示．当体系呈酸性时，Zn^{2+}的加入并未引起探针DHB的荧光强度发生显著变化，这可能归因于探针结构中的C═N在酸性环境中易被水解[30]，导致与Zn^{2+}的配位点被破坏，出现荧光猝灭现象；当pH=6~9时，在探针DHB溶液中加入Zn^{2+}后，荧光强度明显增强；继续加入草甘膦后，体系的荧光强度明显猝灭，且与探针DHB的荧光强度基本一致；pH=10~12时，配合物DHB-Zn^{2+}的荧光强度略微减弱，探针DHB和DHB-Zn^{2+}+草甘膦的荧光强度略微增强，这可能是因为在碱性条件下有少量的$Zn(OH)_2$生成，导致溶液中的Zn^{2+}浓度降低，因此配合物DHB-Zn^{2+}的荧光强度稍有减弱，但探针DHB仍可较好地连续识别Zn^{2+}和草甘膦．研究结果表明，Zn^{2+}介导探针DHB检测草甘膦时，具有稳定性好和pH范围宽等优势，在生物领域有潜在的应用价值．

此外，以河水和自来水为检测对象，进一步研究了探针DHB及配合物DHB-Zn^{2+}分别对Zn^{2+}和草甘膦的检测性能结果列于表2和和表3．实验测得Zn^{2+}的加标回收率为95.0%~101.7%，相对标准偏差(RSD)为1.1%~3.5%；草甘膦的加标回收率为99.5%~101.5%，RSD为1.1%~3.3%．以上数据表明，

Table 2 Detection of Zn^{2+} in actual water samples by probe DHB

Sample	Added/(μmol·L^{-1})	Detected/(μmol·L^{-1})	Recovery(%)	RSD(%, *n*=3)
River water	1.00	0.95	95.0	1.9
	3.00	3.05	101.7	2.3
	5.00	4.96	99.2	3.5
	7.00	7.02	100.3	1.1
Tap water	1.00	0.99	99.0	2.0
	3.00	3.01	100.3	2.8
	5.00	4.98	99.6	1.8
	7.00	7.01	100.1	3.0

Table 3 Detection of glyphosate in actual water samples by complex DHB-Zn^{2+}

Sample	Added/(μmol·L^{-1})	Detected/(μmol·L^{-1})	Recovery(%)	RSD(%, *n*=3)
River water	2.00	2.03	101.5	2.5
	4.00	4.02	100.5	2.1
	6.00	6.01	100.2	3.1
	8.00	7.99	99.9	2.9
Tap water	2.00	2.02	101.0	1.1
	4.00	4.05	101.3	1.6
	6.00	5.98	99.7	3.3
	8.00	7.96	99.5	1.7

探针DHB及配合物DHB-Zn^{2+}可分别应用于环境中Zn^{2+}和草甘膦的分析检测，具有一定的实用价值.

3 结　　论

利用中间体1,3-苯并噻唑-2-碳酰肼与4′-(二苯氨基)-3-羟基-[1,1′-联苯]-4-甲醛反应，合成了一种新型苯并噻唑类荧光探针DHB. 探针DHB能够实现对Zn^{2+}的快速识别，且不受共存离子的干扰，并以1∶1的作用方式形成配合物DHB-Zn^{2+}，检出限为4.01×10^{-8} mol/L. 配合物DHB-Zn^{2+}可专一识别草甘膦，响应时间为18 s，且不受其它有机磷农药和阴离子的干扰，检出限低至3.81×10^{-8} mol/L. 此外，在实际应用中，Zn^{2+}介导探针DHB检测草甘膦具有较高的稳定性和较宽的pH范围，探针DHB及配合物DHB-Zn^{2+}可分别应用于环境中Zn^{2+}和草甘膦的分析检测，具有潜在的应用价值.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250380.

参　考　文　献

[1] Lu G. R., Jia Z. Z., Yu M. D., Zhang M. Z., Xu C. L., *Molecules*, **2023**, *28*(23), 7818
[2] Gao Y., Chang D. Z., Luo Y. Y., Yu H. J., Li J. H., Liu K. M., *Minerals*, **2024**, *14*(7), 649
[3] Chen D. A., Li J., Li Z. H., Deng T., Li J. S., *Talanta*, **2025**, *295*, 128332
[4] Cao Y., Wang L. N., Shen C., Wang C. Y., Hu X. Y., Wang G. X., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2019**, *283*, 487—494
[5] Peng X. T., Xu Y. Q., Zhou W. Y., Tao Y. T., Fu H. Y., Che S. Y., She Y. B., *Microchem. J.*, **2025**, 216, 114692
[6] Tao X. Z., Alam S., Zeng Z. H., Mao Y. X., Yao W. J., Zheng S. J., Jiang C. H., Chen S. Y., Lu H. F., *Talanta*, **2025**, *292*, 127996
[7] Liu Y. T., Zhang Q. Q., Yao S. Y., Zhao K. Y., Cui H. W., Zhao H. Y., Li J. Y., Zou Y. L., Zhao L. X., *J. Hazard. Mater.*, **2025**, *486*, 137017
[8] Wang Y., Yu S. H., Li R., Wan J., Wang Y. H., Huo Z. L., Wu C. Y., Mi L., Liu S. Q., *J. Chromatogr. A*, **2023**, *1709*, 464407
[9] Junque E., Fernandez P., Filippi I., Grimalt J. O., *J. Chromatogr. Open.*, **2023**, *4*, 100087
[10] Zhang W., Yan J., Zhao B., Zhang X. Z., Zhang J., Chen T., *Chinese J. Anal. Lab.*, **2025**, *44*(4), 573—578(张文, 闫君, 赵波, 张新中, 张婕, 陈婷. 分析试验室, **2025**, *44*(4), 573—578)
[11] Graf H. G., Biebl S. M., Müller L., Breitenstein C., Huhn C., *J. Sep. Sci.*, **2022**, *45*(5), 1128—1139
[12] Wang L. W., Wu G., Wang T. F., Tian D. T., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2024**, *12*(5), 113578
[13] Lei D. D., Li L. L., Song P. Y., Xu Q. B., Huang L. H., Ma X., Zhou L. D., Kong W. J., *Food Chem. X*, **2024**, *24*, 101983
[14] Li H. X., Zhang Y. Y., Huang J., Zhang Z. X., Li X. J., Su J., Cai W., *Ind. Crop. Prod.*, **2025**, *235*, 121761

[15] Qin Z. Y., Xu J. J., Cao Y. X., Liao C. H., Lan T., Shi S. Y., *Food Chem.*, **2025**, *473*, 143070
[16] Zhang K. F., Ding X. Y., Zhang X., Luan J. H., Guo Q. Y., Zheng J. Y., Wang N., *Anal. Methods*, **2025**, *17*(21), 4424—4431
[17] Pu C. M., Li S. Y., Cao X. L., Zhou M., Deng W. L., Wang P., *Spectrochim. Acta A*, **2024**, *317*, 124424
[18] Lin X. P., Chen T. Y., Hu J. Y., Mao X. Q., Liu M. Q., Zeng R. Y., Zhong Q. M., Chen W., *Anal. Methods*, **2024**, *16*(21), 3364—3371
[19] Wang P., Zheng M. Y., Zhou M., Wang Y. W., Shang S. Y., He Q., An Y., *J. Mol. Struct.*, **2025**, *1328*, 141405
[20] Wang J. J., Qi S. L., Du J. S., Yang Q. B., Song Y., Li Y. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(7), 1397—1404(王金金, 戚少龙, 杜建时, 杨清彪, 宋岩, 李耀先. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(7), 1397—1404)
[21] Jung S. M., Choi B., Park S., Kim K. T., Kim C., *J. Mol. Liq.*, **2024**, *410*, 125633
[22] Li Y. X., Zhang Z. Y., Li S. Y., Gong X. Y., Yang W. C., *ACS Agric. Sci. Technol.*, **2024**, *4*(3), 337—344
[23] Mokhtar A. M., El-Messery S. M., Ghaly M. A., Hassan G. S., *Bioorg. Chem.*, **2020**, *104*, 104259
[24] Wu M. Y., Yu Y.C., Liu Q. Y., You J., Wu W. J., *Sensor. Mater.*, **2023**, *35*(7), 2281—2292
[25] Pu C. M., Li S. Y., Cao X. L., Zhou M., Deng W. L., Wang P., *Spectrochim. Acta A*, **2024**, *317*, 124424
[26] Lin X. P., Chen T. Y., Hu J. Y., Mao X. Q., Liu M. Q., Zeng R. Y., Zhong Q. M., Chen W., *Anal. Methods*, **2024**, *16*(21), 3364—3371
[27] Zheng M. Y., Zhou M., Deng W. L., Wang P., An Y., *Spectrochim. Acta A*, **2024**, *316*, 124327
[28] Rong X. D., Liu C. Y., Hou F. L., Zhao X., Wang Z. P., Zhu B. C., *Food Chem.*, **2025**, *474*, 143045
[29] Liu Q. Y., Yu Y. C., Wu M. Y., Yan X. X., Wu W. J., You. J., *Spectrochim. Acta A*, **2023**, *303*, 123221
[30] Chen J. Y., Deng S. W., Li Z. Y., Yuan L., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2025**, *53*(11), 1879—1888(陈觉远, 邓邵文, 李中燕, 袁霖. 分析化学, **2025**, *53*(11), 1879—1888)

(Ed.: F, K)