

# 以鞣花酸为荧光探针的水体中二/三价铁离子的检测

冯焕然<sup>1</sup>, 赖家平<sup>1\*</sup>, 孙慧<sup>2\*</sup>, 吴伟珍<sup>1</sup>, 黄梦霞<sup>1</sup>

(1. 华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006; 2. 广州大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 建立了鞣花酸(EA)测定痕量 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 的荧光分析法, 并讨论了常见金属离子、甲醇体积分数以及pH值对 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 定量检测的影响。实验发现, $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 在浓度0.08~1.1  $\mu\text{mol/L}$ 范围内与EA的荧光猝灭程度呈良好的线性关系, 检出限分别为72、63 nmol/L。同时发现酒石酸二铵对 $Fe^{3+}$ 的掩蔽效果良好。通过Job's plot得到EA与 $Fe^{2+}$ 及 $Fe^{3+}$ 的配位比分别为1:3和1:2。采用所建立的方法对自来水与珠江水中的 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 进行测定, 其加标回收率为81.0%~116%。

**关键词:** 鞣花酸; 荧光探针; 铁离子; 检测

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)05-0581-05

## Detection of Ferrous/Ferric Ions in Aqueous Phase Using Ellagic Acid as Fluorescent Probe

FENG Huan-ran<sup>1</sup>, LAI Jia-ping<sup>1\*</sup>, SUN Hui<sup>2\*</sup>, WU Wei-zhen<sup>1</sup>, HUANG Meng-xia<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry & Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. College of Environmental Science & Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** A fluorescent analytical method for the detection of trace  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  in water was established using ellagic acid(EA) as fluorescent probe. The effects of common metal ions, methanol concentration and pH value of media on the quantitative detection of  $Fe^{2+}$  or  $Fe^{3+}$  were investigated in detail. Results illustrated that a good linear relationship between the fluorescence quenching and the concentrations of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  was obtained within the range of 0.08 - 1.1  $\mu\text{mol/L}$  with the detection limits of 72 nmol/L and 63 nmol/L, respectively. Meanwhile,  $Fe^{2+}$  could be detected accurately without significant interference using 10 mmol/L ammonium tartrate to mask  $Fe^{3+}$ . In addition, the Job's plot analysis showed that the coordination ratios for EA to  $Fe^{2+}$  or  $Fe^{3+}$  were 1 : 3 and 1 : 2, respectively. The established method was used in the detection of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  in tap water and Zhujiang River water with average recoveries of 81.0% - 116%.

**Key words:** ellagic acid; fluorescent probe; ferrous/ferric ions; detection

铁不仅在工业上具有重要用途, 还是人体内丰度最高的微量元素, 在许多生理过程中起着重要作用。铁是血红蛋白的重要组成部分, 还可帮助细胞色素进行氧化还原转移电子。此外, 铁也是固氮酶的重要组成部分。但体内铁的含量过高将会导致严重的健康问题, 如引发癌症和某些器官如心脏、胰腺和肝脏的老化、神经性疾病如帕金森综合症和老年痴呆症<sup>[1]</sup>。生物体内的铁主要是二价的, 极少量为三价, 大量的三价铁通常对生物体有害, 而自然水体中的铁基本为三价铁。因此, 寻求一种能对铁进行快速检测并作出价态分析的方法仍然值得重视。

目前检测铁(或亚铁)离子的方法包括火焰原子吸收法(FAAS)<sup>[2]</sup>、石墨炉火焰原子吸收法(GFAAS)<sup>[3]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[4]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[5]</sup>、电化学方法、比色法等<sup>[6]</sup>。这些检测方法虽然灵敏度高、检出限低、线性范围宽, 但FAAS、GFAAS、ICP-AES只能测总铁含量, 不能进行价态分析; ICP-MS可进行价态分析, 但仪器昂贵; 而电化学和比色方法只能对铁离子的其中一种价态进行分析。

收稿日期: 2019-02-23; 修回日期: 2019-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21677053, 21876033)

\* 通讯作者: 赖家平, 博士, 教授, 研究方向: 荧光探针与光化学传感器, E-mail: laijp@scau.edu.cn

孙慧, 博士, 教授, 研究方向: 环境分析及光化学传感器, E-mail: cherrysunhui@aliyun.com

目前已有大量文献采用荧光探针进行  $\text{Fe}^{3+}$  检测, 包括基于罗丹明 B 系列的荧光探针<sup>[7-11]</sup>、其他一些含氧氮的杂环化合物<sup>[12-17]</sup> 以及量子点和比率荧光等分析方法<sup>[18-25]</sup> 等。但由于荧光探针合成过程复杂<sup>[7-17]</sup>, 且多数探针仅可测定三价铁离子, 无法实现价态分析, 一探两测的探针少见报道<sup>[26]</sup>, 导致铁或亚铁离子荧光探针较难用于实际检测。本研究发现鞣花酸(EA)可在甲醇-水体系中准确地对  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  进行检测, 据此构建了测定  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的荧光探针, 并用于自来水与珠江水中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的检测, 取得了满意的回收率。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

分析天平(FA2004B, 上海天美天平仪器有限公司), 荧光分光光度计(FL-2700, 日本 Hitachi 公司), pH 计(PHS-3C, 上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂), 漩涡混合器(XW-80A, 上海精科实业有限公司), 50  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、1 mL、5 mL 移液枪(北京大龙兴创实验仪器有限公司), 津腾微孔滤膜(水系, 直径 50 mm, 孔径 0.2  $\mu\text{m}$ )。

鞣花酸(上海麦克林试剂有限公司), 氨基叔丁三醇(99.9%, 上海生工生物工程技术有限公司), 甲醇(成都市科龙化工试剂厂), 酒石酸二铵(广州化学试剂有限公司), 盐酸(成都市科龙化工试剂厂); 各种金属离子水溶液(包括  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Li}^{+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )均由其相应的硝酸盐或盐酸盐制得(上海阿拉丁试剂)。各 pH 值的 Tris-HCl 缓冲溶液均由氨基叔丁三醇与盐酸制得, 浓度为 0.01 mol/L。除特殊说明外, 所用试剂均为分析纯; 实验用水为去离子水。

### 1.2 荧光光谱的测定

将 0.024 2 g(0.08 mmol)EA 溶解在 100 mL 去离子水中作为储备溶液(适当加入 NaOH 至其完全溶解), 金属离子盐溶解于去离子水中配制成 0.8 mmol/L 的储备溶液。EA 溶液中加入金属离子后充分振荡混匀, 置于 1 cm 石英比色皿中, 以 357 nm 为激发波长, 记录 377~650 nm 波长范围内的荧光发射强度变化(激发狭缝为 10 nm, 发射狭缝为 5 nm, 电压为 700 V)。

在甲醇-水溶液体系的条件探索中, 激发和发射狭缝均为 10 nm, 由于使用 700 V 电压时, 信号有冲顶现象, 故电压设为 400 V; 而在定量检测时, 为了测定低浓度的样品, 电压仍采用 700 V, 同时为防止高浓度的标准溶液有信号冲顶现象, 将激发和发射狭缝均设为 5 nm, 并于 pH 7.0 条件下进行检测。

### 1.3 自来水和珠江水中 $\text{Fe}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{3+}$ 回收率的测定

自来水用微孔滤膜过滤; 珠江水先用滤纸过滤, 再用微孔滤膜过滤, 配成 pH 6.5 的 Tris-HCl 缓冲溶液。

在一系列 10 mL 离心管中分别添加 9.85 mL 该自来水/珠江水缓冲液, 0.1 mL 0.8 mmol/L 的 EA 和 0、20、50、100  $\mu\text{L}$  的 0.1 mmol/L  $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{Fe}^{3+}$  标准液, 使水样中的  $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{Fe}^{3+}$  浓度分别为 0、0.2、0.5、1.0  $\mu\text{mol/L}$ , EA 浓度为 8  $\mu\text{mol/L}$ 。以 357 nm 为激发波长, 激发狭缝和发射狭缝设为 5 nm, 于 700 V 光电倍增管电压下检测荧光发射强度, 平行测定 3 次。 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  共存条件下定量测定  $\text{Fe}^{2+}$  时, 在上述溶液的基础上再加入 10 mmol/L 酒石酸二铵和 1.1  $\mu\text{mol/L}$   $\text{Fe}^{3+}$ , 其他条件不变。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EA 对金属离子的选择性研究

在 pH 7.0, 0.01 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲溶液中, 加入探针 EA 和常见的金属离子( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Li}^{+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ ), 使其最终浓度均为 8  $\mu\text{mol/L}$ , 并以未添加金属离子的相同浓度的 EA 为空白待测溶液, 测定荧光发射强度的变化, 结果如图 1A 所示。 $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  对 EA 溶液均有明显的荧光猝灭作用, 说明 EA 溶液对  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$  均有良好的选择性。推测是由于 EA 上的羧基氧和酚羟基与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  发生了络合效应, 导致其荧光猝灭。与此同时,  $\text{Cr}^{3+}$  对 EA 也有一定的猝灭作用, 这是因为  $\text{Cr}^{3+}$  的结构及化学性质与  $\text{Fe}^{3+}$  相似, 故可在一定程度上猝灭 EA 的荧光。

荧光探针与金属离子间的相互作用受溶剂极性的影响很大<sup>[27]</sup>，初步实验发现，当在水溶液中加入一定的甲醇时，基本可消除 Cr<sup>3+</sup> 的干扰(图 1B)。这是因为甲醇的极性比水小，适量的甲醇可以降低溶剂的极性进而消除 Cr<sup>3+</sup> 的干扰。由图 1A 中的荧光猝灭程度可以看出，金属离子与鞣花酸形成配合物的稳定性为 Fe<sup>2+</sup> ≈ Fe<sup>3+</sup> ≫ Cr<sup>3+</sup>，而甲醇的加入改变了溶剂的极性，可在一定程度上削弱鞣花酸与金属离子之间的相互作用，从而消除 Cr<sup>3+</sup> 的干扰。

配制了只含 EA、含有 EA 和 Fe<sup>2+</sup>、含有 EA 和 Fe<sup>3+</sup> 的各溶质浓度均为 8 μmol/L 的甲醇-水溶液，考察了不同的甲醇体积分数(甲醇分别占溶剂总体积的 50%、60%、70%、80%、90%、95%)下各体系的荧光强度(图 1C)。由图 1C 可以看出，甲醇的体积分数为 80% 时，只含有 EA 的溶液与同时含有 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 的溶液的荧光强度的差值达到最大，因此，在后续的实验过程中，以 80% 甲醇-水溶液作为最佳测定条件。

### 2.2 其他金属离子抗干扰性探究

在 pH 7.0, 0.01 mol/L Tris-HCl 缓冲溶液中，甲醇体积分数为 80% 的最佳条件下，考察了其他金属离子对 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 测定的干扰情况。当 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 为 8 μmol/L 时，1.5 倍的 Al<sup>3+</sup>、Be<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup> 均不干扰测定；而且上述离子共存于同一溶液时也

### 2.3 pH 值对 EA 检测 Fe<sup>2+</sup> 及 Fe<sup>3+</sup> 的影响

对测定无干扰。由于 pH 值对 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 及 EA 的存在形式有明显影响，进而影响 EA 的荧光发射强度以及 EA 与 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 之间的络合作用，故就 pH 值对荧光强度的影响做了进一步的考察。在 0.01 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲溶液中，当 EA 和 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 的浓度均为 8 μmol/L 时，测定了不同 pH 值(1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0)下溶液的荧光强度。结果表明，pH 2.5~5.0 时，体系荧光随 pH 值的增加开始猝灭；当 pH 5.0~7.0 时，荧光明显猝灭且稳定(图 2)。结合相应 pH 值下空白溶液的荧光强度综合分析，选择 pH 6.5 作为后续检测体系的 pH 值。

### 2.4 Fe<sup>2+</sup> 及 Fe<sup>3+</sup> 的定量检测

2.4.1 Fe<sup>2+</sup> 及 Fe<sup>3+</sup> 的单独定量检测 考察了向 8 μmol/L EA 溶液中加入不同浓度(0.08、0.09、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1 μmol/L) Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 时荧光强度的变化。结果表明，探针 EA 的荧光随着 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 浓度的升高而猝灭，且在 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 浓度为 0.08~1.1 μmol/L 时，其荧光发射强度(I<sub>F</sub>)与 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 浓度(c, μmol/L)呈线性关系，其线性回归方程分别为 I<sub>F<sub>Fe<sup>2+</sup></sub></sub> =

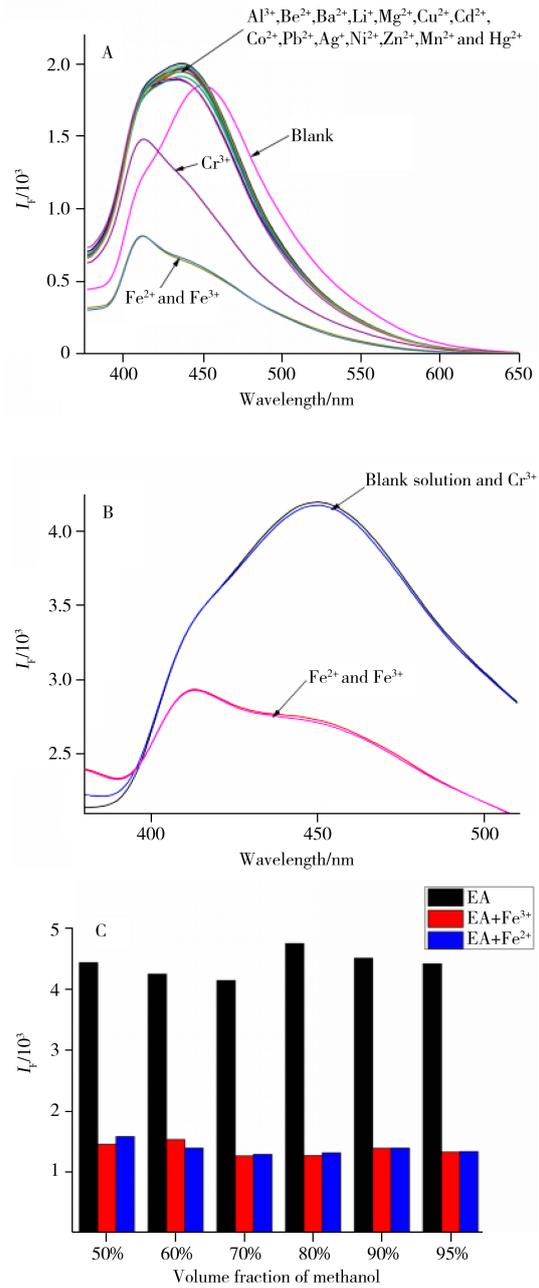


图 1 EA 对 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 的选择性研究  
Fig. 1 Investigation of the selectivity of EA towards Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>

A. fluorescence response of EA(8 μmol/L) to different metal ions (8 μmol/L) in pH 7.0 aqueous solution; B. elimination of the interference from Cr<sup>3+</sup>; C. effects of methanol volume fraction on fluorescence intensity

当 pH 5.0~7.0 时，荧光明显猝灭且稳定(图 2)。

$-1\ 099.47c + 4\ 241.78$  ( $r^2 = 0.998\ 5$ ) 和  $I_{\text{Fe}^{3+}} = -1\ 080c + 4\ 108.52$  ( $r^2 = 0.998\ 7$ )。根据公式  $3\sigma/k$  得  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的检出限分别为  $72\ \text{nmol/L}$  和  $63\ \text{nmol/L}$ 。

**2.4.2 掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$  时对  $\text{Fe}^{2+}$  的定量检测** 考察了  $8\ \mu\text{mol/L}$  EA、 $10\ \text{mmol/L}$  酒石酸二铵、 $1.1\ \mu\text{mol/L}$   $\text{Fe}^{3+}$  共存时, 对不同浓度  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.08$ 、 $0.09$ 、 $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.3$ 、 $0.4$ 、 $0.5$ 、 $0.6$ 、 $0.7$ 、 $0.8$ 、 $0.9$ 、 $1.0$ 、 $1.1\ \mu\text{mol/L}$ ) 的测定情况。结果表明, 探针 EA 的荧光随着  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的增加而发生猝灭, 且其荧光强度 ( $I_{\text{F}}$ ) 与  $\text{Fe}^{2+}$  浓度 ( $c$ ,  $\mu\text{mol/L}$ ) 在  $0.08 \sim 1.1\ \mu\text{mol/L}$  范围内呈线性关系, 其线性方程为  $I_{\text{Fe}^{2+}} = -1\ 078.43c + 4\ 297.06$  ( $r^2 = 0.996\ 2$ )。根据公式  $3\sigma/k$  得  $\text{Fe}^{2+}$  的检出限为  $76\ \text{nmol/L}$ 。同时也证明了酒石酸二铵对  $\text{Fe}^{3+}$  的掩蔽效果良好。

## 2.5 EA 与 $\text{Fe}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{3+}$ 的配比研究

采用 Job's plot 方法考察了 EA 与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的配比。在 EA 与  $\text{Fe}^{2+}$ 、EA 与  $\text{Fe}^{3+}$  的总浓度为  $10\ \mu\text{mol/L}$  的条件下, 配制 EA 与  $\text{Fe}^{2+}$ 、EA 与  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度比分别为  $1:9$ 、 $2:8$ 、 $3:7$ 、 $4:6$ 、 $5:5$ 、 $6:4$ 、 $7:3$ 、 $8:2$ 、 $9:1$  的溶液。以荧光增强值 ( $I_{\text{F}} - I_{\text{F}_0}$ ) 为纵坐标,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  占总浓度的比重为横坐标作图, 结果如图 3A ( $\text{Fe}^{2+}$ )、3B ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 所示。由图可知,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的  $I_{\text{F}} - I_{\text{F}_0}$  分别在比值  $0.75$  和  $0.66$  左右时达到最大值, 而当  $I_{\text{F}} - I_{\text{F}_0}$  达最大值时, 配位最大, 根据 Job's plot 方法的结果可知, EA 与  $\text{Fe}^{2+}$  的配位比为  $1:3$ , 与  $\text{Fe}^{3+}$  的配位比为  $1:2$ 。

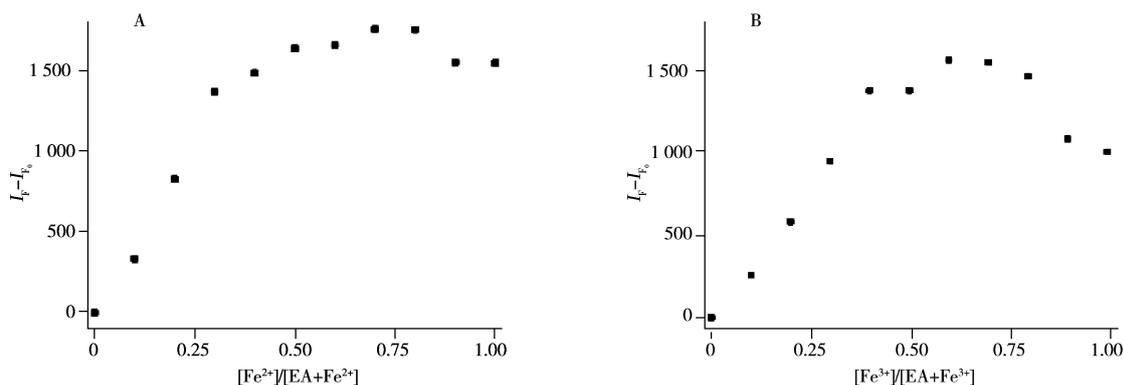


图 3 Job's plot 分析

Fig. 3 Job's plot analysis

A: the total concentration of EA and  $\text{Fe}^{2+}$  was  $10\ \mu\text{mol/L}$ , B: the total concentration of EA and  $\text{Fe}^{3+}$  was  $10\ \mu\text{mol/L}$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 357\ \text{nm}$

## 2.6 实际样品测定

采用本文所建立的方法对自来水和珠江水进行检测, 均未检出  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ 。对  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  进行浓度分别为  $0.2$ 、 $0.5$ 、 $1.0\ \mu\text{mol/L}$  的加标回收实验, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 其回收率为  $81.0\% \sim 116\%$ ; 掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$  测  $\text{Fe}^{2+}$  时, 回收率为  $87.0\% \sim 116\%$ 。说明荧光探针鞣花酸可用于自来水和珠江水中一定浓度范围的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的测定。

## 3 结论

构建了一种廉价易得、高选择性的鞣花酸 (EA) 荧光探针用于  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的测定, 研究发现 EA 可与两者形成配合物, 其配位比分别为  $1:3$ 、 $1:2$ 。EA 对  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  检测的线性范围均为  $0.08 \sim 1.1\ \mu\text{mol/L}$ , 检出限分别为  $72$ 、 $63\ \text{nmol/L}$ 。将该方法用于自来水和珠江水中  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的检测, 回收率

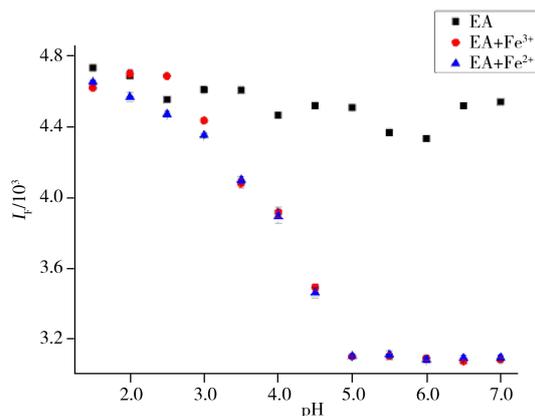


图 2 不同 pH 值对荧光强度的影响

Fig. 2 Effect of pH value on the fluorescence intensity

为 81.0%~116%, 结果满意。

表1 自来水和珠江水中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的加标回收率  
Table 1 Spiked recovery of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in tap water and Zhujiang River water

Ions	Tap water				Zhujiang River water			
	Added/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Found/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Recovery/ %	RSD/%	Added/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Found/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Recovery/ %	RSD/%
$\text{Fe}^{2+}$	0.2	0.183, 0.179, 0.172	89.0	3.1	0.2	0.197, 0.194, 0.182	95.5	4.2
	0.5	0.446, 0.453, 0.430	88.6	2.7	0.5	0.442, 0.424, 0.442	87.4	2.4
	1.0	0.881, 0.931, 0.888	90.0	3.0	1.0	1.01, 1.06, 1.08	105	3.4
$\text{Fe}^{3+}$	0.2	0.219, 0.221, 0.223	110	0.90	0.2	0.167, 0.159, 0.160	81.0	2.7
	0.5	0.477, 0.495, 0.495	97.8	2.1	0.5	0.555, 0.573, 0.570	113	1.7
	1.0	0.985, 0.990, 0.956	97.7	1.9	1.0	1.13, 1.14, 1.06	111	3.9
Masking	0.2	0.218, 0.213, 0.214	108	1.2	0.2	0.190, 0.197, 0.210	99.5	5.1
	0.5	0.518, 0.535, 0.534	106	1.8	0.5	0.530, 0.502, 0.534	104	3.3
	1.0	0.878, 0.891, 0.841	87.0	3.0	1.0	1.17, 1.10, 1.21	116	4.8

#### 参考文献:

- [1] Geider R J. *Nature*, **1999**, 400: 815–816.
- [2] Caldas L F S, Brum D M, de Paula C E R, Cassella R J. *Talanta*, **2013**, 110: 21–27.
- [3] Valdivia A C, Alonso E V, Guerrero M M L, Gonzalez–Rodriguez J, Pavon J M C, de Torres A G. *Talanta*, **2018**, 179: 1–8.
- [4] Bok–Badura J, Jakobik–Kolon A, Turek M, Boncel S, Karon K. *RSC Adv.*, **2015**, 5: 101634–101640.
- [5] Nomngongo P N, Ngila J C. *Spectrochim. Acta B*, **2014**, 98: 54–59.
- [6] Sherredani R K, Hatefi–Mehrdadi A, Asadi–Farsani A. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 601: 164–171.
- [7] Bao X F, Cao X W, Nie X M, Xu Y, Guo W H, Zhou B J, Zhang L Y, Liao H, Pang T. *Sens. Actuators B*, **2015**, 208: 54–66.
- [8] Chai M M, Zhang D, Wang M, Hong H J, Ye Y, Zhao Y F. *Sens. Actuators B*, **2012**, 174: 231–236.
- [9] Du Y Y, Chen M, Zhang Y X, Luo F, He C Y, Li M J, Chen X. *Talanta*, **2013**, 106: 261–265.
- [10] Wang J H, Zhang D, Liu Y Q, Ding P G, Wang C C, Ye Y, Zhao Y F. *Sens. Actuators B*, **2014**, 191: 344–350.
- [11] She M Y, Yang Z, Yin B, Zhang J, Gu J, Yin W T, Li J L, Zhao G F, Shi Z. *Dyes Pigm.*, **2012**, 92: 1337–1343.
- [12] Kaya E N, Yuksel F, Ozpinar G A, Bulut M, Durmus M. *Sens. Actuators B*, **2014**, 194: 377–388.
- [13] Chen Y J, Yang S C, Tsai C C, Chang K C, Chuang W H, Chu W L, Kovalev V, Chung W S. *Chem. Asian J.*, **2015**, 10: 1025–1034.
- [14] Li P, Zhao Y, Yao L, Nie H R, Zhang M. *Sens. Actuators B*, **2014**, 191: 332–336.
- [15] Nandre J, Patil S, Patil V, Yu F B, Chen L X, Sahoo S, Prior T, Redshaw C, Mahulikar P, Patil U. *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, 61: 612–617.
- [16] Chung P K, Liu S R, Wang H F, Wu S P. *J. Fluoresc.*, **2013**, 23: 1139–1145.
- [17] Fegade U, Tayade S, Chaitanya G K, Attarde S, Kuwar A. *J. Fluoresc.*, **2014**, 24: 675–681.
- [18] Lai T T, Zheng E H, Chen L X, Wang X Y, Kong L C, You C P, Ruan Y M, Weng X X. *Nanoscale*, **2013**, 5: 8015–8021.
- [19] Li S H, Li Y C, Cao J, Zhu J, Fan L Z, Li X H. *Anal. Chem.*, **2014**, 86: 10201–10207.
- [20] Goel A, Umar S, Nag P, Sharma A, Kumar L, Shamsuzzama, Hossain Z, Gayen J R, Nazir A. *Chem. Commun.*, **2015**, 51: 5001–5004.
- [21] Cherreddy N R, Nagaraju P, Raju M V N, Krishnaswamy V R, Korrapati P S, Bangal P R, Rao V J. *Biosens. Bioelectron.*, **2015**, 68: 749–756.
- [22] Ju J, Chen W. *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, 58: 219–225.
- [23] Wang M, Wang J G, Xue W J, Wu A X. *Dyes Pigm.*, **2013**, 97: 475–480.
- [24] Casanueva M M J, Fowley C, Hyland B W, Galindo–Riano D, Sahoo S K, Callan J F. *J. Fluoresc.*, **2012**, 22: 795–798.
- [25] Chen Z, Lu D T, Zhang G M, Yang J, Dong C, Shuang S M. *Sens. Actuators B*, **2014**, 202: 631–637.
- [26] Kozak J, Jodlowska N, Kozak M, Koscielniak P. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 702: 213–217.
- [27] Mi P P. *Study of Fluorescent Characteristic of Phenolic Acid*. Tai'an: Shandong Agricultural University(米培培. 酚酸化合物的荧光特性研究. 泰安: 山东农业大学), **2009**.

(责任编辑: 盛文彦)