

可视化分子探针的设计、合成及其对食品中氰化物的检测

周彬彬¹, 张继红¹, 王芳斌¹, 汪霞丽¹, 戴璇¹, 杨滔¹, 郝远强^{2,*}

(1.湖南省食品质量监督检验研究院, 湖南 长沙 410117; 2.商丘师范学院化学化工学院, 河南 商丘 476000)

摘要:以萘酰亚胺偶氮苯为检测信号基团, 以水杨醛为氰根离子的识别基团, 通过将萘酰亚胺重氮盐和水杨醛单元偶联, 得到基于萘酰亚胺的偶氮苯染料分子探针。研究发现, 探针溶液与氰化物反应后, 紫外光谱吸收峰从波长404 nm转移至505 nm, 颜色从黄色变为红色。在水溶液体系中, 探针分子能实现对氰化物的比值式检测, 线性范围为0.5~40.0 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为0.13 $\mu\text{mol/L}$, 远低于世界卫生组织规定饮用水中的氰化物最大含量(1.9 $\mu\text{mol/L}$)。且该探针分子具有很强的特异性, 对 CN^- 的检测不受 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 AcO^- 、 S^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 N_3^- 、 NO_3^- 等共存阴离子的影响。在对实际食物样品中氰化物进行检测时, 该方法的准确度与国标方法一致。另外, 利用探针分子制备了氰化物的检测试纸, 可直接目测出含氰化物浓度大于5.0 $\mu\text{mol/L}$ 的样品溶液。

关键词: 氰化物; 食品; 试纸; 比色探针; 检测

Design, Synthesis and Application of Colorimetric Probe for Cyanide Detection in Food

ZHOU Binbin¹, ZHANG Jihong¹, WANG Fangbin¹, WANG Xiali¹, DAI Xuan¹, YANG Tao¹, HAO Yuanqiang^{2,*}

(1. Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha 410117, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China)

Abstract: In this study, a colorimetric probe was devised and synthesized by coupling a salicylaldehyde moiety, which acts as a recognition unit, to the naphthalimido diazonium salt (a signal unit) through an azo bond for the detection of cyanide. After reacting with cyanide, the absorption bands of the probe shifted from 404 to 505 nm and the color changed rapidly from yellow to red. The probe allowed ratiometric detection of cyanide in aqueous solution with a linear range of 0.5–40.0 $\mu\text{mol/L}$ and a limit of detection (LOD) of 0.13 $\mu\text{mol/L}$, which is much lower than the maximum contaminant level (1.9 $\mu\text{mol/L}$) for cyanide in drinking water set by the World Health Organization. The probe also displayed excellent selectivity for CN^- rather than other anions including F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , AcO^- , S^{2-} , H_2PO_4^- , N_3^- and NO_3^- . The method developed in this study gave the same results as those from the national standard method in real sample detection. In addition, the probe was successfully used to prepare test strips, which can be used to monitor cyanide conveniently, and the discernible concentration of cyanide can be as low as 5.0 $\mu\text{mol/L}$.

Key words: cyanide; food; test strip; colorimetric probe; detection

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201712047

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 12-0304-06

引文格式:

周彬彬, 张继红, 王芳斌, 等. 可视化分子探针的设计、合成及其对食品中氰化物的检测[J]. 食品科学, 2017, 38(12): 304-309. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201712047. <http://www.spkx.net.cn>

ZHOU Binbin, ZHANG Jihong, WANG Fangbin, et al. Design, synthesis and application of colorimetric probe for cyanide detection in food[J]. Food Science, 2017, 38(12): 304-309. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201712047. <http://www.spkx.net.cn>

民以食为天, 食品安全是关注度极高的公共卫生问题, 近年出现的镉大米、染色馒头、三聚氰胺、瘦肉
收稿日期: 2016-08-04

精等食品安全事件触目惊心, 影响了人民群众的生活和
身体健康。氰化物是一种能严重危害食品安全的剧毒物

基金项目: 湖南省食品药品监督管理局食品药品安全科技项目(湘食药科R201516); 国家自然科学基金联合基金项目(U1404215)

作者简介: 周彬彬(1984—), 男, 工程师, 博士, 研究方向为食品质量管理与食品安全检测。E-mail: 229480750@qq.com

*通信作者: 郝远强(1985—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为环境与食品分析检测。E-mail: hao0736@163.com

质,能通过与细胞线粒体内的高铁细胞色素氧化酶相结合,生成氧化高铁细胞色素氧化酶,从而使其失去传递氧的作用,造成人体组织缺氧窒息,进而引起组织衰竭甚至机体死亡^[1]。有研究表明:口服氰化钾、氰化钠的致死量仅为1~2 mg/kg,口服氢氰酸的致死量为0.7~3.5 mg/kg^[2]。因此,食品中氰化物的检测是食品质量安全控制的一项重要重要的检测指标,也是一项常规理化检测指标。

然而,现行国家标准规定的食品中氰化物检测方法前处理过程较复杂,实际检测过程中对样品的处理过程易对检测结果产生较大影响,且检测过程中使用的部分样品有较大毒性^[3-6]。近几年,随着科学技术的发展,一些新的检测技术在食品安全检测方面展现了广泛的应用前景,研究者们大量研究了光谱法、色谱法、电化学法、荧光探针法、离子色谱-脉冲安培检测法、硝酸银滴定法及快速检测试纸条法等氰化物检测方面的应用^[7-12]。这些新型技术因各自的优势为氰化物检测技术的进步做出了贡献,但也分别因灵敏度不够高、仪器价格贵、易受干扰、操作复杂等各种原因而未广泛推广。而现有的氰化物检测试纸条虽具备现场快速定性的优点,但其灵敏度目前还不能达到世界卫生组织规定的饮用水中氰化物含量的检测浓度,且其易受食品中复杂成分的干扰,难准确应用于食品中氰化物的检测^[8,13]。

比色法因其不需要借助复杂的仪器、可通过简单的紫外分析仪或直接肉眼对颜色的显著变化进行分析做出快速的判断而成为了被广泛研究和应用的检测分析方法,在食品中污染物的检测方面也广受青睐^[14-16]。偶氮苯类分子因苯环上拥有多个功能化修饰的位点、在可见光谱区内有较强吸收的优势,常被应用于比色法探针的设计,最近,研究者们还报道了偶氮苯类分子被用于氰化物检测探针分子设计的研究^[17-18]。近年来的研究表明,萘酰亚胺偶氮苯作为偶氮苯类分子中的一员,其吸收光谱受苯环对位取代基的性质影响很大^[19-20],而理想的比色法探针需要对目标分子有特异性响应并伴随显著的光谱变化,这说明在萘酰亚胺偶氮苯分子对位上连接特殊识别基团后,非常适合于比色法分子探针的设计。另外,目前氰化物检测的分析手段中,亲核加成的机理因利用了氰根离子特殊的亲核性而广受研究者关注^[21-23]。在基于亲核加成机理而设计的对其他各种阴离子进行分析检测的探针分子中,水杨醛被当作是常见的有效识别基团^[24]。近年的研究中,水杨醛单元还被应用于氰化物快速响应探针分子的构建^[25-26]。因此,本研究通过偶氮键将水杨醛(识别基团)与萘酰亚胺骨架(信号基团)连接起来得到氰化物分子探针,利用水杨醛与CN⁻的亲核加成作用对样品中的氰化物进行识别,然后通过结合CN⁻后萘酰亚胺重氮苯骨架上较强的分子内电荷的转移效应而产生的吸收光谱红移以及颜色的显著变化对食品中氰化物实现高效检测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

二甲基亚砜(色谱纯)、4-溴-1,8-萘酐(分析纯) 美国Sigma-Aldrich公司;正丁胺、钨碳、亚硝酸钠、叠氮化钠、水杨醛、乙酸钠、硫酸(均为分析纯) 安耐吉化学公司;乙酸、甲醇、二氯甲烷、氯仿等有机溶剂(均为色谱纯) 天津大茂化学试剂厂;4-氨基丁酸(分析纯) 吉尔生化上海有限公司;作为干扰性实验的四丁基铵盐类阴离子(均为分析纯) 萨恩化学技术(上海)有限公司;实验中所有溶液配制用水均为超纯水(电导率18 MΩ/cm) 美国密理博公司。

1.2 仪器与设备

UV-2450紫外-可见分光光度计 日本岛津公司;AMX-500核磁共振谱仪 瑞士布鲁克公司;MAT95XP高分辨质谱仪 美国菲尼根公司;Simplicity Plus 185纯水仪 美国密理博公司;移液枪 德国艾本德公司;DZG26050真空干燥箱 上海森信实验仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 探针分子合成

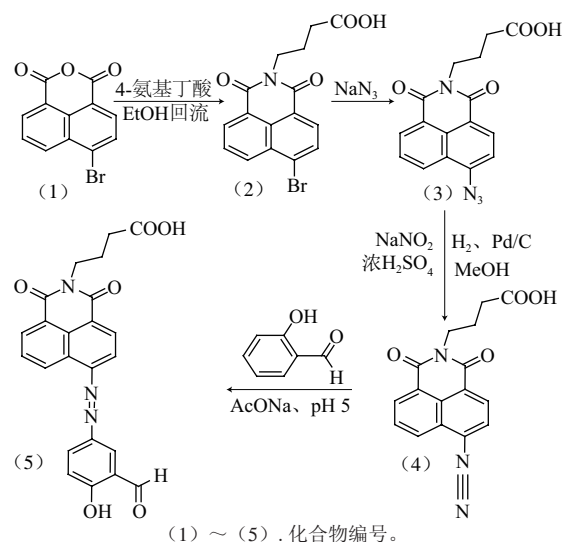


图1 探针分子的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of colorimetric probe

根据文献方法及实验室之前的研究工作^[27-29](探针分子合成路线如图1所示),将4 g化合物(1) 4-溴-1,8-萘酐(14.5 mmol)与4-氨基丁酸(1.6 g, 17 mmol)溶于100 mL乙醇中,加热回流过夜。减压蒸馏得初产物,以V(二氯甲烷):V(石油醚)=2:1过硅胶柱,得化合物(2)。取2 g(5.5 mmol)化合物(2)于30 mL N,N-二甲基甲酰胺中,然后向反应体系中加入1 mL含0.78 g(12 mmol)的叠氮化钠溶液,于100 °C反应10 h后,

将反应液倒入100 mL冰水里, 过滤去沉淀, 用二氯甲烷提纯得化合物(3)。将1 g化合物(3)溶于80 mL二氯甲烷, 加入0.15 g钨/碳催化剂并通入氢气, 常温反应6 h, 过滤取滤液, 旋转蒸发后得橘黄色固体。将1.5 mL浓硫酸与100 mg亚硝酸钠加入反应瓶, 冰浴搅拌15 min, 再加热至60 °C, 搅拌至固体全部溶解后, 将反应体系置于冰浴, 在30 min内将0.3 g上述化合物缓慢加入以上反应液, 之后加入1 mL乙酸, 冰浴条件下反应4 h即得化合物(4); 将0.14 g (1.1 mmol) 水杨醛溶于100 mL甲醇, 再将水杨醛溶液缓慢滴加至上述反应液, 以饱和醋酸钠溶液调节溶液pH 5左右, 常温反应3 h。沉淀物经热水洗后, 晾干, 以二氯甲烷作为洗脱剂过硅胶柱, 得目标产物210 mg, 产率为48.7%。核磁共振氢谱(400 Hz, CDCl_3) δ 11.42 (s, 1H), δ 10.26 (s, 1H), δ 9.45 (dd, $J=8.5, 1.0$ Hz, 1H), δ 9.11 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), δ 8.87 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), δ 8.42 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), δ 8.37 (dd, $J=7.8, 2.4$ Hz, 1H), δ 8.05 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), δ 7.95 (dd, $J=8.4, 7.4$ Hz, 1H), δ 7.07 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), δ 4.08 (t, $J=7.9$ Hz, 2H), δ 2.24 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), δ 1.83~1.72 (m, 2H)。高分辨率质谱测试结果显示 m/z 430.102 7为分子离子峰 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 与理论计算值 m/z 430.103 9能很好地吻合。

1.3.2 核磁共振检测

样品准备: 将5 mg纯化目标产物置于核磁管中加入 CDCl_3 (0.55 mL, 含0.1%四甲基硅烷) 超声5 min溶解。核磁测试条件: 扫场范围定为 ^1H : δ -2~13, 扫描次数: 16次, 探头温度为室温。

1.3.3 紫外检测

紫外检测在常温条件下进行, 扫描范围为300~700 nm, 检测体系中, 探针分子的浓度为30 $\mu\text{mol/L}$, 体系总体积为2 mL。检测过程中的 CN^- 和其他干扰实验的阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 AcO^- 、 S^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 N_3^- 、 NO_3^-)均为四丁基铵盐的形式。

1.3.4 食品中氰化物的检测

直接用移液枪移取50 μL 酒、500 μL 水等食物样品加入至探针溶液中, 调整溶液体积至2 mL、探针分子溶液浓度为30 $\mu\text{mol/L}$, 检测紫外光谱的变化情况。之后向探针溶液中加入不同浓度的 CN^- 、标准溶液, 检测其光谱变化情况, 制作标准曲线, 计算样品中氰化含量。同时, 参考GB/T 5009.36—2003《粮食卫生标准的分析方法》中检测试剂的配制方法和GB/T 8538—2008《饮用天然矿泉水检验方法》以及GB/T 5009.48—2003《蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法》中氰化物的检测方法, 对样品进行检测, 并将国标方法测得的结果与本研究采用的探针方法所测得的检测结果进行比较。

1.3.5 氰化物检测试纸的制备

将探针分子溶解于三氯甲烷中, 浓度为0.05 mol/L, 再将滤纸直接置于溶液中浸泡1 h, 然后取出晾干即可得到检测用试纸。

2 结果与分析

2.1 探针分子的合成与表征

设计的探针分子以萘酰胺为信号基团, 水杨醛为氰化物的识别基团, 两者通过偶氮键相连, 合成得到对氰化物具有高选择性和高灵敏度的比色检测探针分子(合成路线如图1所示, 探针分子的合成过程详见1.3.1节的合成方法)。萘酰亚胺偶氮苯对位上4-氨基丁酸的引入, 旨在提高探针分子的水溶性, 使其能于水溶液体系中完成对氰化物的检测, 同时羧基的引入能提高探针分子在试纸上的附着率, 为氰化物检测试纸的制备提供便利。合成的探针分子通过高分辨率质谱进行了表征, 结果显示 m/z 430.102 7为分子离子峰 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 与理论计算值 m/z 430.103 9完全吻合。进一步的核磁表征也对合成产物进行了证实(图2), 所有的氢的化学位移都找到了对应的归属。质谱和核磁的表征结果说明, 通过以上所述合成路线及合成方法顺利得到了目标探针分子。

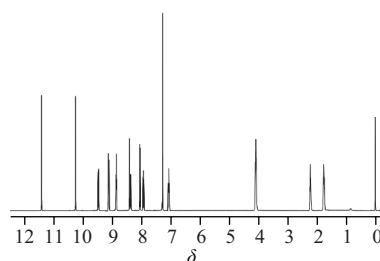
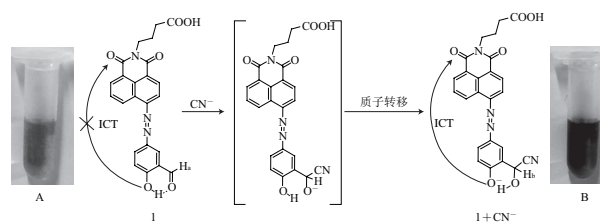


图2 探针分子核磁表征结果

Fig. 2 Proton NMR spectrum of the probe

2.2 探针分子对氰化物的检测机理



A. 探针分子(黄色); B. 探针分子与氰化物作用(红色)。

图3 探针分子检测氰化物的原理示意图

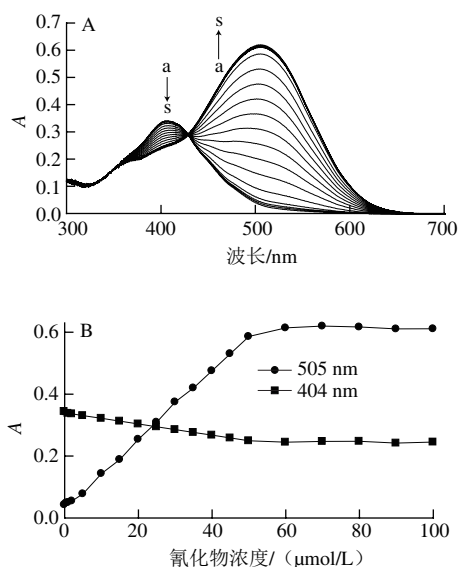
Fig. 3 Detection mechanism of the probe toward cyanide

如图3所示, 探针分子中的水杨醛部分的羰基与羟基会形成分子内氢键, 从而使得该羰基的反应活性增加, 易被 CN^- 亲核进攻而得到加成的中间体, CN^- 加成的中

间体上酚羟基的氢再迅速出现分子内的质子转移,进而得到了偶氮键对位为氧负离子的探针分子和 CN^- 的加合物^[30]。在加合产物中,水杨醛部分新生成的酚氧负离子是强的给电子基团,而在另一侧的萘酰亚胺部分上的酰亚胺则为强的拉电子基团,从而在探针分子和 CN^- 的加合物内即产生了较强的分子内电荷转移效应,直接导致探针分子溶液的紫外吸收光谱显著红移,红移的范围超过100 nm,同时,在整个 CN^- 亲核加成该探针分子的反应过程中,伴随着反应液从黄色变为红色的明显颜色变化。

2.3 探针分子定量检测氰化物

探针分子检测体系设定为30 $\mu\text{mol/L}$ 的探针分子于水溶液体系中,在该体系下,探针分子能对氰化物迅速产生响应。如图4所示,随着加入氰化物浓度的增加,探针分子在404 nm波长处的特征吸收峰逐渐下降,相应地在505 nm波长处出现了一个新的吸收峰,且峰值随氰化物浓度的增加而增大,当氰化物浓度达到60 $\mu\text{mol/L}$ (即2倍于探针分子浓度时),新产生的505 nm波长处的吸收峰达到最大值,继续加入更大浓度的氰化物溶液,探针溶液的紫外光谱也不再发生变化。



a~s. 氰化物浓度分别为0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0、45.0、50.0、60.0、70.0、80.0、90.0、100.0 $\mu\text{mol/L}$ 。

图4 探针分子在不同浓度氰化物作用下的紫外吸收光谱(A)和不同浓度氰化物溶液下探针分子在处紫外光谱强度(B)的变化

Fig. 4 UV-vis spectra of the probe (30 $\mu\text{mol/L}$) with cyanide and changes in absorption intensity of the probe in the presence of different concentrations of CN^-

本研究利用探针分子在不同浓度氰化物加入后,在505 nm和404 nm波长处紫外吸收光谱的显著规律性变化来对氰化物进行检测,以505 nm和404 nm波长处的吸收光谱比值,即 $A_{505\text{ nm}}/A_{404\text{ nm}}$ 与氰化物浓度的关系来对氰化物实现定量分析。随着氰化物浓度的增加, $A_{505\text{ nm}}/A_{404\text{ nm}}$

比值的增大呈现良好的线性上升的趋势,其线性方程为 $A = 0.040\ 48 \times C(\text{CN}^-) + 0.065\ 75$, $R^2=0.997$,线性检测范围为0.5~40.0 $\mu\text{mol/L}$,检出限为0.13 $\mu\text{mol/L}$ 。该数值低于世界卫生组织规定的饮水中 CN^- 含量的上限值(1.9 $\mu\text{mol/L}$),以及GB 2757—2012《蒸馏酒及其配制酒》和GB/T 5009.36—2003《粮食卫生标准的分析方法》中规定的氰化物在蒸馏酒与配制酒中的限量值为8.0 mg/L(以HCN计,折算酒精度为100%),粮食中氰化物限量值为0.015 mg/kg(约合0.58 $\mu\text{mol/L}$)的限量值,说明该法的灵敏度足以满足食品中氰化物的检测。另外,如探针分子对氰化物的检测机理探讨部分所述,随着氰化物加入后,探针分子吸收光谱的显著变化引起了探针溶液颜色的明显变化,溶液由单独探针时的黄色变为加入氰化物后的红色(图5)。因此,该检测体系可对氰化物实现裸眼检测。

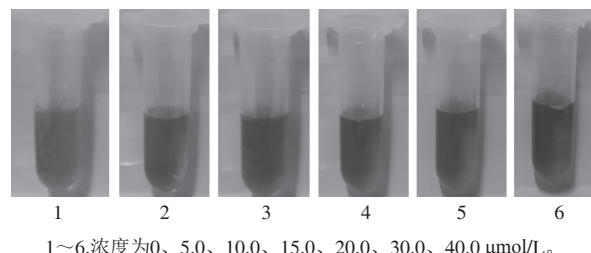


图5 探针分子在不同浓度氰化物存在下溶液颜色变化

Fig. 5 Photographic images of the probe with different concentrations of cyanide

2.4 探针分子对 CN^- 的选择性

在水溶剂体系中,将探针分子的浓度设定为30 $\mu\text{mol/L}$,加入 CN^- 及其他干扰性阴离子浓度都为60 $\mu\text{mol/L}$ 。该体系下探针分子能对 CN^- 产生迅速的响应, CN^- 与探针分子的反应在几秒钟内即可完成。探针分子与 CN^- 作用后,在505 nm波长处会出现新的吸收峰,而原来在404 nm波长处的吸收峰会明显下降,从而探针分子的紫外吸收比值 $A_{505\text{ nm}}/A_{404\text{ nm}}$ 显著增大,而与其他相关阴离子作用后,则不能引起探针分子的紫外吸收比值 $A_{505\text{ nm}}/A_{404\text{ nm}}$ 的显著变化(图6A)。同时,探针分子与 CN^- 的反应伴随着溶液颜色从黄色变为红色的显著变化。然而,相同条件下,加入等浓度的其他阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 AcO^- 、 S^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 N_3^- 、 NO_3^-),都没有引起检测溶液光谱性质的明显变化,检测溶液的颜色也都保持为黄色(图6B)。另外,进一步的竞争实验也证实,即使在上述阴离子的存在下,探针分子对 CN^- 的检测能力也不会受到明显影响,原因可能是上述阴离子不具备 CN^- 对探针分子水杨醛部分强的亲核加成能力,实验结果表明该探针分子对 CN^- 的检测具有很好的选择性。

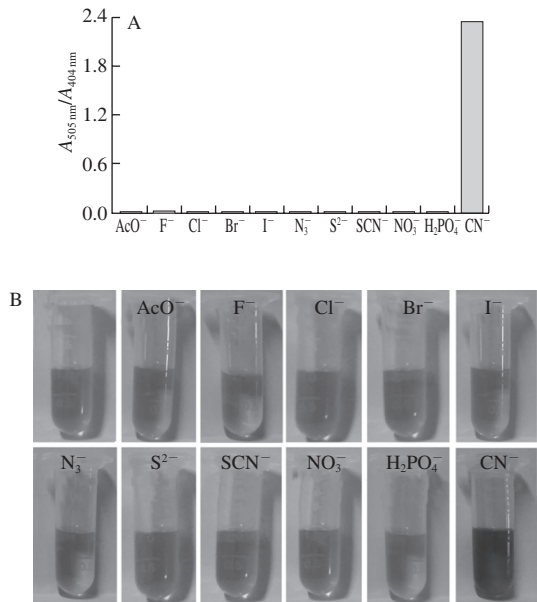


图6 探针分子对不同阴离子的响应(A)及加入不同阴离子探针分子相应的颜色变化(B)

Fig. 6 UV-vis spectral responses of the probe upon the addition of various anions in aqueous solution and photographic images of the probe upon the addition of various anions

2.5 实际样品的检测结果

以上研究证实了本研究中设计的探针分子对氰化物的检测具有较高的灵敏度和选择性,但实际的食物样品检测过程中,因样品成分复杂,具有一定的特殊性。因此,为了进一步考察该实验方法的实用性,本研究选取了白酒、配制酒、水等较易出现氰化物含量超标的食物样品作为代表,将该法与国标方法的检测结果进行对比研究,以确定该方法的准确性。如表1所示,该方法的检测结果与国标方法的检测结果基本一致,结果的偏离值都在5%的范围之内,且该方法在对白酒、配制酒、水等实际样品的检测过程中,表现出了较高的稳定性,3次独立检测结果的相对标准偏差均不大于6.8%。上述结果表明该方法对实际食物样品中氰化物的检测具有较高的可行性。

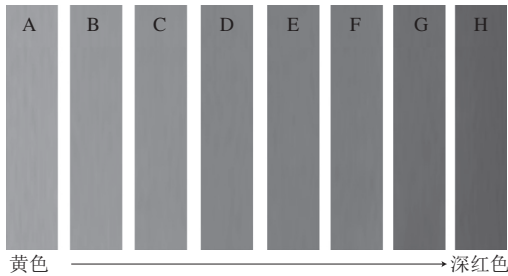
表1 探针分子对实际样品的检测
Table 1 Detection of cyanide in real samples

样品	限量值/(mg/L)	国标法检测值/(mg/L)	对应国标方法	探针法检测值/(mg/L)	相对标准偏差/% (n=3)
配制酒	8	7.69	GB/T 5009.48—2003	7.34	6.8
白酒1	8	12.15	GB/T 5009.48—2003	12.43	5.1
白酒2	8	13.87	GB/T 5009.48—2003	13.31	3.4
自来水	0.05	0.102	GB/T 8538—2008	0.097	4.6

2.6 氰化物检测试纸实验结果

试纸检测法因具备便捷、快速等特点,在检验检测领域具有很强的实用性。食品安全检验检测领域时效性要求高,快速检测方法的开发尤为重要,因此,各类食

品污染物中检测试纸的开发是广大食品安全检验研究领域研究者们关注的焦点。本研究中设计的探针分子在与氰化物作用之后,颜色发生了极为明显的变化,为氰化物检测试纸的制备提供了基础。为了进一步拓展该探针分子的潜在应用价值,研究过程中利用滤纸制备了基于探针分子的氰化物检测试纸。制作过程为:将探针分子溶解于三氯甲烷中,溶液浓度控制为0.05 mol/L,将准备好的滤纸条直接置于探针溶液中浸泡1 h,然后取出滤纸条晾干即可得到检测试纸。对氰化物进行检测时,将制得的试纸浸入含不同浓度氰化物溶液中,稍后观察试纸的颜色变化即可。如图7所示,不同浓度的氰化物导致了试纸不同的颜色变化,随着氰化物溶液浓度的逐渐增大,检测试纸的颜色逐渐加深,从最初试纸的本色(黄色)变为了氰化物浓度为100 $\mu\text{mol/L}$ 后的深红色,氰化物浓度继续增大,试纸的颜色也不再发生变化。且研究发现,采用该探针分子制备的氰化物检测试纸通过肉眼可直接观察到的最低氰化物检测浓度可达到5.0 $\mu\text{mol/L}$ 。



A~H.分别为0、5、10、20、40、60、80、100 $\mu\text{mol/L}$ 。

图7 检测试纸在不同浓度氰化物作用下的颜色变化
Fig. 7 Photographic images of test strips for various concentrations of cyanide

3 结论

本研究以水杨醛为识别基团,通过偶氮键与信号基团萘酰亚胺偶氮苯偶联,合成了一种基于萘酰亚胺偶氮苯染料的新型氰化物比值式比色法探针。利用水杨醛与 CN^- 的亲核加成作用对样品中的氰化物进行识别,然后通过结合 CN^- 后萘酰亚胺重氮苯骨架上较强的分子内电荷转移效应而产生吸收光谱红移以及颜色的显著变化对食品中氰化物实现高效检测。研究发现,在水溶液体系中,探针溶液与氰化物反应后,紫外光谱吸收峰及溶液颜色发生了显著变化;探针分子对氰化物的检测具有很强的特异性和较高的灵敏度。同时,制备得到了基于探针分子的氰化物检测试纸,可目测出浓度大于5 $\mu\text{mol/L}$ 的氰化物溶液。在对实际食物样品中氰化物进行定量检测时,该比值式检测方法的准确度与国标方法一致。且该法与目前常用的食品中氰化物检测方法相比,

具有简单、快捷、低毒等优势,因此,该探针分子在食品中氰化物的快速检测方面具有较大的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] XU Z, CHEN X, KIM H N, et al. Sensors for the optical detection of cyanide ion[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(1): 127-137. DOI:10.1039/b907368j.
- [2] 黄光照, 汪德文, 马丽霞. 法医毒理学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2004: 17; 48.
- [3] 詹为民, 沈兆欣, 鲍静. 氰化物检测中显色液溶剂的替代分析[J]. 环境工程, 2015(增刊1): 1-3.
- [4] 于高磊. 氰化物检测中的样品前处理方法分析[J]. 科学资讯, 2015, 19(17): 69-70. DOI:10.3969/j.issn.1672-3791.2015.19.067.
- [5] 黄小焕, 陶晓薇, 余全忠, 等. 酱香型白酒中氰化物含量测定方法的改进[J]. 酿酒科技, 2015(8): 65-70. DOI:10.13746/j.njki.2015248.
- [6] 骆胜超. 对氰化物检测中样品前处理方法的探讨[J]. 公共卫生与预防医学, 2006, 17(3): 138-139. DOI:10.3969/j.issn.1006-2483.2006.03.033.
- [7] 邱玉敏, 朱军, 常靖, 等. 氰化物检测方法研究进展[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(12): 1491-1494.
- [8] 杨俊, 陈亿展, 孟令兵, 等. 氰化物纸片快速测定食品中的氰化物[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(10): 2325-2327.
- [9] 叶梅, 吴文林, 郭靛, 等. 离子色谱-脉冲安培检测法快速测定配制酒中的氰化物[J]. 食品科学, 2016, 37(8): 192-195. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201608034.
- [10] 吁继承. 用银明胶络合剂测定酒中氰化物[J]. 食品科学, 1989, 10(3): 42-44.
- [11] 周彬彬, 汪霞丽, 王芳斌, 等. 基于多肽识别基团的荧光探针及其对食品中氰化物的检测[J]. 食品与机械, 2016, 32(10): 44-47. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2016.10.010.
- [12] 王书源, 李忠海, 付湘晋, 等. 高荧光CdTe量子点荧光探针测定 Cu^{2+} [J]. 食品与机械, 2015, 31(2): 125-129. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2015.02.027.
- [13] GIURIATI C, CAVALLI S, GONI A, et al. Ion chromatographic determination of sulfide and cyanide in real matrices by using pulsed amperometric detection on a silver electrode[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1023(1): 105-112. DOI:10.1016/j.chroma.2003.10.001.
- [14] 白文荟, 刘金钊, 陈爱亮. 纳米金比色法在食品安全检测中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(7): 1943-1948. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201407049.
- [15] ZHOU Y, XU Z, YOON J. Fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of nucleotides, FAD and NADH: highlighted research during 2004-2010[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 40(5): 2222-2235. DOI:10.1039/c0cs00169d.
- [16] 刘迪, 尚华. 于铜纳米团簇的纳米探针比色法检测牛奶中胆固醇含量[J]. 食品科学, 2014, 35(12): 143-147. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201412028.
- [17] CHENG X, ZHOU Y, QIN J, et al. Reaction-based colorimetric cyanide chemosensors: rapid naked-eye detection and high selectivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(4): 2133-2138. DOI:10.1021/am3001083.
- [18] TSUI Y K, DEVARAJ S, YEN Y P. Azo dyes featuring with nitrobenzoxadiazole (NBD) unit: a new selective chromogenic and fluorogenic sensor for cyanide ion[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 161(1): 510-519. DOI:10.1016/j.snb.2011.10.069.
- [19] MOHAMMADKHODAEI Z, MOKHTARI J, NOURI M. Novel anti-bacterial acid dyes derived from naphthalimide: synthesis, characterisation and evaluation of their technical properties on nylon 6[J]. Coloration Technology, 2010, 126(2): 81-85. DOI:10.1111/j.1478-4408.2010.00230.x.
- [20] GHARANJIG K, ARAMI M, BAHRAMI H, et al. Synthesis, spectral properties and application of novel monoazo disperse dyes derived from *N*-ester-1,8-naphthalimide to polyester[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(3): 684-689. DOI:10.1016/j.dyepig.2007.01.024.
- [21] KUMARI N, JHA S, BHATTACHARYA S. A chemodosimetric probe based on a conjugated oxidized bis-indolyl system for selective naked-eye sensing of cyanide ions in water[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2013, 7(12): 2805-2812. DOI:10.1002/asia.201200565.
- [22] ZHOU X, LÜ X, HAO J, et al. Coumarin-indanedione conjugate as a doubly activated Michael addition type probe for the colorimetric and ratiometric fluorescent detection of cyanide[J]. Dyes and Pigments, 2012, 95(2): 168-173. DOI:10.1016/j.dyepig.2012.03.025.
- [23] ROBBINS T F, QIAN H, SU X, et al. cyanide detection using a triazolopyridinium salt[J]. Organic Letters, 2013, 15(10): 2386-2389. DOI:10.1021/ol4008298.
- [24] JO J, OLASZ A, CHEN C H, et al. Interdigitated hydrogen bonds: electrophile activation for covalent capture and fluorescence turn-on detection of cyanide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(9): 3620-3632. DOI:10.1021/ja312313f.
- [25] LEE K S, KIM H J, KIM G H, et al. Fluorescent chemodosimeter for selective detection of cyanide in water[J]. Organic Letters, 2008, 10(1): 49-51. DOI:10.1021/ol7025763.
- [26] ISAAD J, EL ACHARI A. Colorimetric sensing of cyanide anions in aqueous media based on functional surface modification of natural cellulose materials[J]. Tetrahedron, 2011, 67(26): 4939-4947. DOI:10.1016/j.tet.2011.04.061.
- [27] KHOSRAVI A, MORADIAN S, GHARANJIG K, et al. Synthesis and spectroscopic studies of some naphthalimide based disperse azo dyestuffs for the dyeing of polyester fibres[J]. Dyes and Pigments, 2006, 69(1/2): 79-92. DOI:10.1016/j.dyepig.2005.02.007.
- [28] LI C, ZHANG X, QIAO L, et al. Naphthalimide-porphyrin hybrid based ratiometric bioimaging probe for Hg^{2+} : well-resolved emission spectra and unique specificity[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(24): 9993-10001. DOI:10.1021/ac9018445.
- [29] LIU F, DU W, LIANG Q, et al. Synthesis of 4-aziridino[C_{60}] fullerene-1,8-naphthalimide (C_{60} -NI dyads) and their photophysical properties[J]. Tetrahedron, 2010, 66(29): 5467-5471. DOI:10.1016/j.tet.2010.05.019.
- [30] HAO Y, CHEN W, WANG L, et al. SA naphthalimide-based azo colorimetric and ratiometric probe: synthesis and its application in rapid detection of cyanide anions[J]. Analytical Methods, 2014, 6(19): 2473-2483. DOI:10.1039/C3AY41931B.