

引用格式:杨翠文,蔡萌,彭桑珊,等. 芳基硼酸类荧光探针及汞离子高灵敏选择性检测[J]. 有色设备,2024,38(6):29-35.

YANG Cuiwen, CAI Meng, PENG Sangshan, et al. Aryl boronic acid-based fluorescent probes for mercury ions detection with high sensitivity and selectivity[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(6): 29-35.

芳基硼酸类荧光探针及汞离子高灵敏选择性检测

杨翠文¹, 蔡萌¹, 彭桑珊¹, 汪秋安¹, 张俊丰², 刘承斌^{1,2*}, 何清^{1*}

(1. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湘潭大学 环境与资源学院, 湖南 湘潭 411105)

[摘要] 针对现有芳基硼酸荧光探针响应时间较慢、灵敏度偏低、激发波长偏短等问题,本研究通过从头设计合成的方法,基于“三合一”策略对芳基硼酸荧光探针中芳基部分的 π 共轭体系进行了扩展。结果表明,新发展的荧光探针在 10 mM HEPES 缓冲液中最大激发波长可达 365 nm,最大发射波长为 420 nm;其对二价汞离子的检测限低至 0.6 ppb,响应时间小于 1 min,对甲基汞的检测限为 2.8 ppb,响应时间为小于 8 min。更重要的是,在实际水样如自来水、河水和地下水检测中,荧光探针对于二价汞和甲基汞离子的检测限依然可低到 5 ppb。该研究为发展超高灵敏、超高选择性的新一低汞/甲基汞离子荧光探针提供了新思路。

[关键词] 荧光探针; 芳基硼酸; 汞离子; 甲基汞; 地下水

[中图分类号] X824

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2024)06-0029-07

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.06.004

0 引言

汞及其化合物,特别是甲基汞(MeHg^+),因其强毒性、致癌性及长期生物累积性,已成为全球关注的环境污染物^[1]。汞污染不仅对水体、土壤和大气构成严重威胁,还通过食物链富集,对人类健康造成显著风险^[2-3]。因此,监测水体、土壤及生物体内的汞离子和甲基汞离子含量,是环境污染控制与公共健康保护的关键环节。目前,开发高灵敏、高选择性且便于现场原位检测的汞/甲基汞离子探测技术,已成为化学、环境与食品科学等领域的重要研究方向。

传统的汞离子检测方法,如原子吸收光谱^[4]、电化学分析^[5]及质谱分析^[6],虽具有高准确性与可靠性,但普遍存在操作复杂、成本高、难以实现快速现场检测等局限性。相比之下,荧光探针因具备高

灵敏度、快速响应、低成本及可视化检测等优势,成为汞离子检测的理想工具^[7-8]。根据其工作原理,荧光探针可分为配位型与反应型两类。反应型荧光探针因其卓越的金属离子特异性,近年来备受关注。例如,1992年 Chae 等^[9]首次报道了基于脱硫反应的 Hg^{2+} 荧光探针;2022年, Gao 等^[10]开发了一种以蒽衍生物为荧光团、氨基硫脲为识别位点的探针,表现出对 Hg^{2+} 高选择性和灵敏度的荧光增强反应;2023年, Ding 等^[11]通过 EDC 催化的羧基胺偶联反应,将罗丹明衍生物(RhB)与半导体聚合物点(Pdots)结合,开发了一种基于 FRET 的荧光比例传感器,可用于 Hg^{2+} 传感和生物成像。

然而,现有荧光探针大多由荧光基团、连接臂和识别位点三部分组成,并通过杂原子进行连接。杂原子易成为金属离子的配位位点,导致探针在复杂水体系(如地下水)中对 $\text{Hg}^{2+}/\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 的选择性显著下降^[8]。这一局限性严重制约了荧光探针在实际环境中的应用。为此,本课题组提出了“三合一”荧光探针设计策略^[12],用于指导超高选择性荧光探针的开发。基于芳基硼酸与汞离子的特异性亲电取代反应以及咪唑骨架特殊的光学性质,课题组已研制出一系列高效、高选择性的汞离子荧光探针,并实现了其在地下水中 Hg^{2+} 的精准检测^[12,13]。然而,前

[收稿日期] 2024-10-12

[第一作者] 杨翠文(2000—),女,湖南邵阳人,硕士,主要研究方向为超分子化学;蔡萌(2000—),女,湖南株洲人,硕士,主要研究方向为分析化学。以上两名作者为同等贡献作者。

[通信作者] 刘承斌(1975—),男,湖南衡阳人,教授,主要研究方向为环境污染控制。

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2020YFC1807301)。

期探针仍存在响应时间较长、灵敏度不够高、激发波长偏短等问题。本研究通过扩展芳基硼酸中芳基部分的 π 共轭体系,一方面提升 π 电子密度以增强荧光探针的灵敏性,另一方面通过共轭体系扩展实现激发波长红移,从而提高探针的抗干扰能力。最终开发出一类新型超高灵敏、超高选择性的芳基硼酸衍生荧光探针,为 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 的精准检测提供新的研究思路,推动环境监测与污染治理技术的进一步发展。

1 试验部分

1.1 试验试剂

试验所使用的试剂名称、规格和生产厂家见表 1。

表 1 试验试剂

Table 1 Experiment reagent

试剂名称	纯度/型号	生产厂家
甲醇钠	99%	阿拉丁
碘化亚铜	99%	安耐吉
联硼酸频那醇酯	97%	毕得
双三苯基磷二氯化钨	99%	毕得
甲苯	AR	沪试
碘乙烷	98%	阿拉丁
高碘酸钠	99%	阿尼基
7-H-二苯并咪唑	98%	毕得
二甲基亚砜(DMSO)	AR	希恩思
乙酸钾	99%	探索
丙酮	AR	沪试

1.2 试验仪器

试验所使用的仪器名称、型号和生产厂家见表 2。

1.3 合成路线与表征

荧光探针 I 和 II 合成方法参照文献合成方法制备^[12],5-硼酸-7-乙基-二苯并咪唑(III)的合成路线如图 1(b)所示。

1.3.1 探针 III 的设计

在前期研究中,已设计并合成了多种含咪唑骨架的硼酸荧光探针(比如探针 I 和 II),这些探针在对汞离子(Hg^{2+})和甲基汞(CH_3Hg^+)的检测中均表现出优异的灵敏度和选择性(图 1(a))。然而,探针 I 和探针 II 在实际应用中仍存在一定局限性。

表 2 试验仪器

Table 2 Experiment instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
核磁共振波谱仪	AVANCE NEO 400 MHz NMR	布鲁克科技有限公司
旋转蒸发仪	RE-85Z	郑州长城科工贸有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海精宏实验设备有限公司
冷却水循环泵	CCA-20	巩义予华仪器有限公司
电子分析天平	AUY220	日本岛津公司
紫外可见分光光度计	UV-1900	日本岛津公司
荧光分光光度计	F-7000	日本日立公司

探针 I 与未修饰给电子基团的咪唑硼酸相比,其响应时间并没有明显的变化,且探针的荧光发射峰小于 400 nm,不利于可视化应用的研究;而探针 II 虽然其荧光发射峰达到了 400 nm,但其最大激发波长仍处在 270 nm 附近。较短的激发波长不仅能量需求较高,且容易受到背景干扰,导致在水样的原位检测中适用性较差。

针对上述问题,本研究在探针 II 的基础上继续扩展咪唑骨架的 π 共轭体系,对探针骨架结构进行优化,拟设计并合成新型荧光探针 III。与探针 I 和 II 相比,探针 III 的荧光发射峰为 420 nm,而最大激发波长显著红移至 365 nm,减少了对高能紫外光的依赖,从而更适用于水样环境的原位检测。此外,探针 III 的荧光发射峰也可发生明显红移,较长的发射波长有助于实现荧光信号的高效收集,可进一步提高检测的灵敏度和稳定性,同时在视觉检测应用中具有更高的可操作性和直观性。

1.3.2 5-硼酸-7-乙基-二苯并咪唑(III)的合成

中间产物 5-Br-7-H-二苯并咪唑(III-2),5-溴-7-乙基-二苯并咪唑(III-3),5-硼酸频哪醇酯-7-乙基-二苯并咪唑(III-4)的合成所得的数据与文献报告一致^[14]。将 5-硼酸频哪醇酯-7-乙基-二苯并咪唑(0.21 g,0.49 mmol)溶解于 12 mL 丙酮/水(体积比 = 3:1)的混合溶液中,依次加入高碘酸钠(0.32 g,1.47 mmol)和乙酸铵(0.11 g,1.47 mmol)。反应混合物在室温下搅拌反应 35 h。反应结束后,过滤除去固体残渣,滤液用水稀释后,乙酸乙酯萃取有机相。萃取后的有机相经无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂。所得固体用二氯甲烷洗涤,干燥后得到

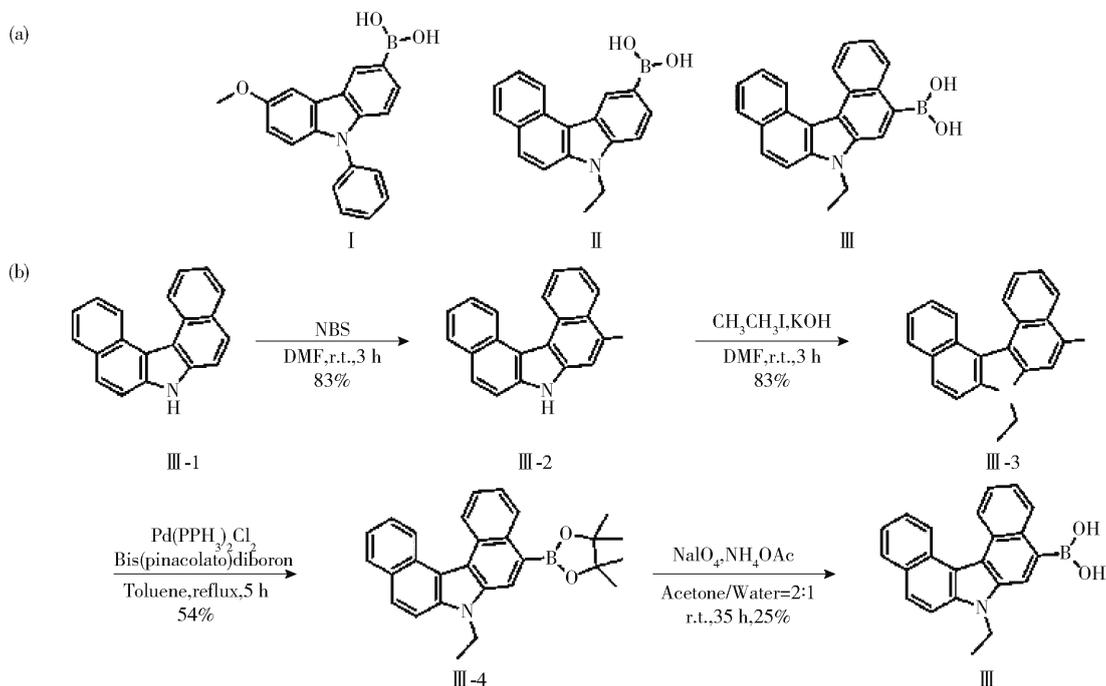


图1 (a) 探针 I、II、III 的结构式; (b) 探针 III 的合成路线

Fig. 1 (a) Chemical structures of mercury fluorescent probes I、II、III; (b) Synthesis of probes III

淡黄色固体 42 mg, 产率为 25%。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 9.04 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.59 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.52 (s, 2H), 8.18 (s, 1H), 8.12 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.05 ~ 7.98 (m, 2H), 7.67 (dt, $J = 15.7, 7.7$ Hz, 2H), 7.51 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.75 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.44 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ : 137.1, 136.1, 132.3, 130.4, 129.8, 129.7, 129.0, 127.1, 126.0, 125.2, 124.7, 124.5, 123.6, 123.3, 117.7, 117.4, 116.3, 112.1, 37.7, 15.5。HR-MS (ESI) m/z : 338.1357 [$\text{M} - \text{H}$] $^-$; 计算值 $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NB}$ 为 338.1364。

1.4 光谱性能测定

1) 将探针 III 配制成 0.1 mM 的储备溶液 (溶剂为 DMSO), 并储存于 4 °C 冰箱中以备后续使用。在测试过程中, 使用 HEPES 缓冲溶液 ($\text{pH} = 7.4$, 10 mM) 将储备液稀释至所需浓度。

2) 为确定检测限, 进行了荧光滴定试验。在探针溶液 (10 mM HEPES, $\text{pH} = 7.4$) 中逐步加入 Hg^{2+} 或 CH_3Hg^+ , 同时记录荧光发射光谱。当荧光信号不再随 Hg^{2+} 或 CH_3Hg^+ 浓度增加而变化时, 即达到

滴定终点。通过测量探针在水溶液中的荧光发射强度 10 次, 计算标准偏差 (σ)。结合滴定试验所建立的浓度与荧光强度标准曲线, 计算出斜率 (k), 最终依据公式 (1), 得出检测限 (LOD)。

$$\text{LOD} = 3\sigma/k \quad (1)$$

3) 测定。为了测试探针在实际水样中的汞检测能力, 制备了不同浓度的 Hg^{2+} 或 CH_3Hg^+ 的超纯水样 (1 mL), 并与 1 μM 探针溶液 (1 mL, 10 mM HEPES, $\text{pH} = 7.4$) 混合, 记录荧光发射强度, 通过线性拟合建立校准曲线。地下水、自来水和河水样品经过滤去除不溶性杂质后, 加入适量的 Hg^{2+} 或 CH_3Hg^+ , 配制成不同浓度的水样。将各实际水样 (1 mL) 与 1 μM 探针溶液 (1 mL, 10 mM HEPES, $\text{pH} = 7.4$) 混合, 记录荧光发射强度, 并通过与线性校准曲线比较计算回收率。每组试验进行 3 次平行测试以确保结果的准确性。

2 结果与讨论

2.1 荧光探针 III 对 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 的荧光响应性能研究

首先, 在荧光探针 III 的缓冲溶液 (1% DMSO, 10 mM HEPES, $\text{pH} = 7.4$) 中测试其对 Hg^{2+} 的荧光

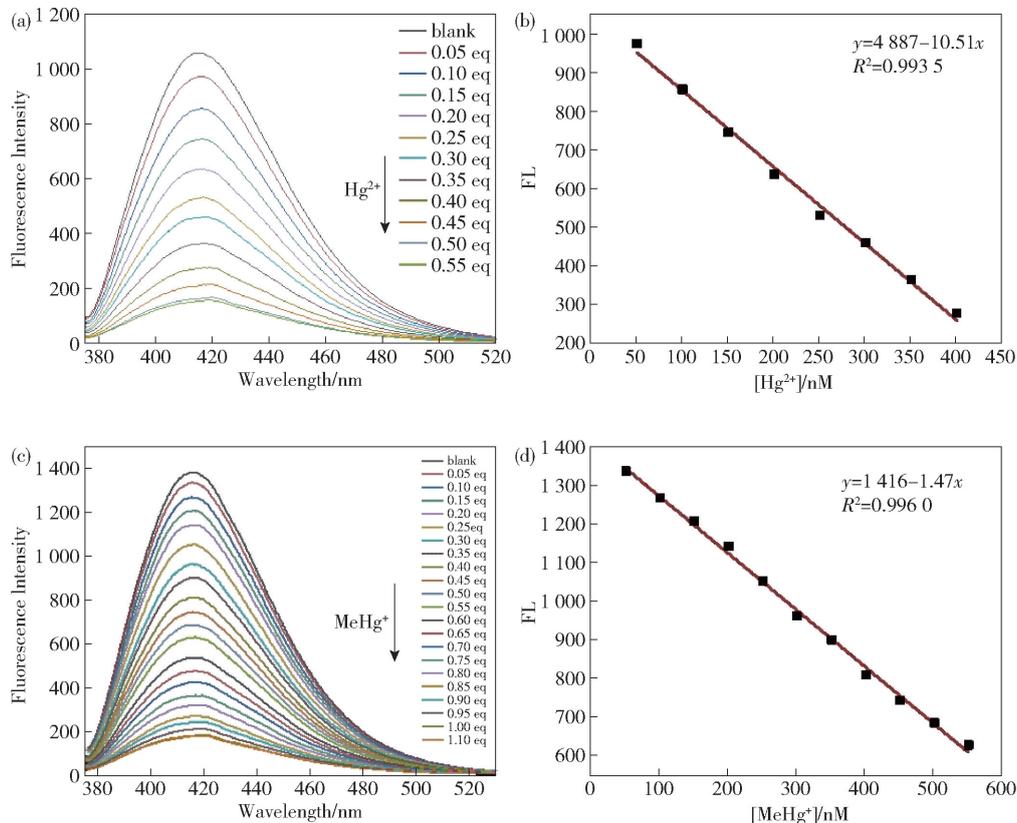


图 2 在 (a) Hg^{2+} ($0 \sim 0.55 \mu\text{M}$) 和 (c) CH_3Hg^+ ($0 \sim 1.1 \mu\text{M}$) 存在下 III ($1 \mu\text{M}$) 在 420 nm 处的荧光强度与 (b) Hg^{2+} ($0 \sim 0.4 \mu\text{M}$) 和 (d) CH_3Hg^+ ($0 \sim 0.55 \mu\text{M}$) 的函数关系 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)

Fig. 2 Fluorescence emission spectra of III ($1 \mu\text{M}$) in the presence of (a) Hg^{2+} ($0 \sim 0.55 \mu\text{M}$) and (c) CH_3Hg^+ ($0 \sim 1.1 \mu\text{M}$) at 398 nm as a function of (b) Hg^{2+} ($0 \sim 0.4 \mu\text{M}$) and (d) CH_3Hg^+ ($0 \sim 0.55 \mu\text{M}$) ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)

响应。随着 Hg^{2+} 浓度的逐渐增加, 探针在 420 nm 处的荧光发射峰强度逐渐减弱, 当加入 0.5 当量的 Hg^{2+} 时, 探针 III 的荧光几乎完全猝灭 (图 2 (a))。荧光滴定试验结果显示, 在 $0 \sim 0.4 \mu\text{M}$ 的 Hg^{2+} 浓度范围内, 探针 III 的荧光强度与 Hg^{2+} 浓度呈显著的反比关系, 基于此计算出 Hg^{2+} 的检测限为 0.6 ppb , 表明探针 III 比 II 和 I 对 Hg^{2+} 具有更高的灵敏度。

在此基础上, 进一步测试了探针 III 对 CH_3Hg^+ 的响应。荧光滴定试验结果表明, 随着 CH_3Hg^+ 的逐量加入, 探针 III 的荧光发射强度明显降低, 且约 1 当量的 CH_3Hg^+ 即可使荧光响应达到饱和状态 (图 2 (c))。在 $0 \sim 0.55 \mu\text{M}$ 的 CH_3Hg^+ 浓度范围内, 荧光强度与 CH_3Hg^+ 浓度呈良好的反比关系, 计算得到 CH_3Hg^+ 的检测限约为 2.8 ppb 。这些结果表明, 探针 III 在水溶液中对 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 均具有很高的检测灵敏度。

接下来研究了探针 III 对 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 的响应时间。如图 3 (a) 所示, 当滴加 Hg^{2+} 时, 探针 III 的荧光强度瞬间降低, 并在 1 min 内趋于稳定, 表明探针 III 对 Hg^{2+} 的响应时间短于目前多数已报道的反应型 Hg^{2+} 荧光探针。此外, 探针 III 对 CH_3Hg^+ 的响应时间也在 8 min 内完成 (图 3 (b))。这些结果充分证明了探针 III 具有快速响应的特点, 使其在实际水样中对 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 进行原位检测的潜力得到了进一步验证。

2.2 干扰离子以及溶液 pH 对探针 III 的影响

2.2.1 干扰离子对探针 III 的影响

接下来, 进一步研究了探针 III 对其他常见金属离子的潜在荧光响应, 包括 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 。如图 4a 和 4b 所示, 除 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 外, 其余金属离子对探针 III 的荧光强度影响几乎可以忽略不计。此

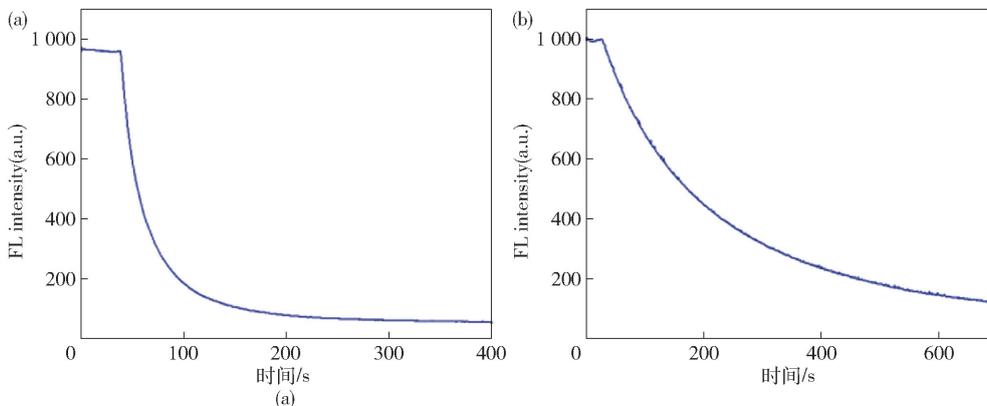


图3 在含有1% DMSO的缓冲水溶液(10 mM, HEPES, pH = 7.4)中III (1 μM)对(a) Hg²⁺和(b) CH₃Hg⁺在420 nm处的时间与荧光发射强度依赖曲线

Fig.3 Time-dependent emission intensity of III with (a) Hg²⁺ and (b) CH₃Hg⁺ in aqueous buffered solution (10 mM, HEPES, pH 7.4) containing 1% DMSO

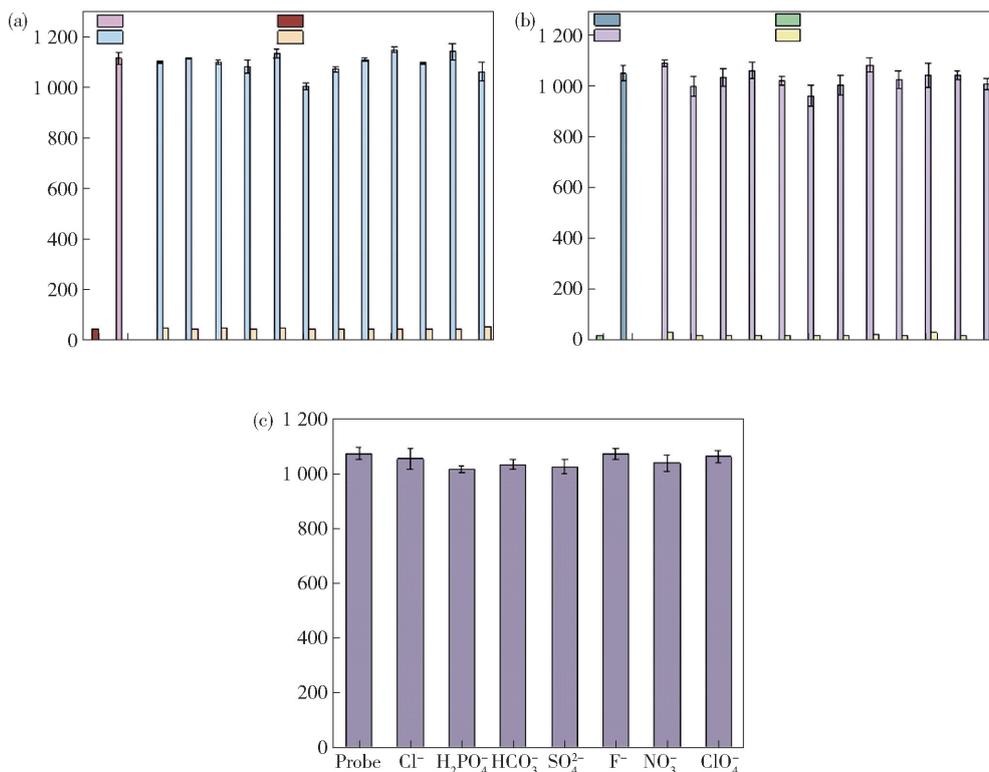


图4 (a) Hg²⁺和其他干扰阳离子存在下III (1 μM)的荧光发射强度; (b) CH₃Hg⁺和其他干扰阳离子存在下III (1 μM)的荧光发射强度; (c) 各种阴离子存在对III荧光发射强度的影响

Fig.4 (a) Emission intensity of III (1 μM) in the presence of Hg²⁺ (1.0 equiv.) and additional metal ions (100 equiv.); (b) Emission intensity of III (1 μM) in the presence of CH₃Hg⁺ (1.0 equiv.) and additional metal ions (100 equiv.); (c) Emission intensity of III (1 μM) in the presence of anions

外,在存在其他金属离子的条件下,探针III对Hg²⁺和CH₃Hg⁺的响应依然保持稳定,表明探针III对Hg²⁺和CH₃Hg⁺具有优异的抗干扰能力。

此外,还考察了地下水中常见阴离子(Cl⁻、ClO₄⁻、F⁻、H₂PO₄⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)对探针III荧光性能的影响(图4(c))。结果显示,即使添加100

当量的阴离子,探针的荧光强度也未出现显著变化,进一步验证了探针的高选择性和稳定性。

2.2.2 溶液 pH 对探针 III 的影响

在实际水样中除了各种干扰离子的影响,水样中复杂的 pH 环境同样也是需要考虑的重要因素。为评估 pH 对探针 III 检测 Hg^{2+} 的影响,测试了不同 pH 条件下探针 III 在存在或不存在 Hg^{2+} 时的荧光发射光谱(图 5)。试验结果表明,探针 III 在 pH 6 ~ 10 范围内对 Hg^{2+} 具有良好的响应性能,而这一 pH 范围覆盖了绝大部分实际水样的检测需求。这些结果进一步证明,探针 III 在原位检测地下水中 Hg^{2+} 方面具有显著的应用潜力。

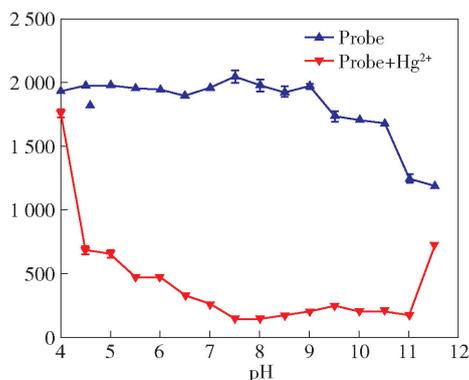


图 5 III 与 Hg^{2+} 在不同 pH 下的荧光发射强度

Fig.5 Fluorescence emission spectrum of III (1 μ M) in aqueous buffered solution at various pH

2.3 对实际水样中 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 的检测

为验证探针 III 在实际水样中原位检测的应用潜力,分别对自来水、河水(湘江)和地下水样品进行了 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 的加标回收率测试(表 3 和表 4)。结果显示,水样中 Hg^{2+} 的回收率在 93.8% ~ 119.0%, CH_3Hg^+ 的回收率在 87.8% ~ 115.6%。这表明探针 III 在实际水样中对 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 的检测具有良好的准确性和可行性,具备实际应用的潜力。

3 结论

1) 本文设计并合成了一种扩展咪唑硼酸型汞离子荧光探针。

2) 该探针在 10 mM HEPES 缓冲液(pH = 7.4)中表现出优异的光学性能,对 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 的检测限分别低至 0.6 ppb 和 2.8 ppb,响应时间分别小于 1 min 和 8 min。同时,探针对常见金属离子和

表 3 探针 III 检测实际水样中 Hg^{2+} 的回收率

Table 3 Detection of Hg^{2+} in real water samples using probe III

样品来源	添加浓度/ ppb	实测浓度/ ppb	回收率/ %	标准偏差/ %
地下水	5	5.70	114.	4.3
	15	16.13	107.6	3.9
	25	25.26	101.1	2.4
自来水	5	5.80	116.0	9
	15	15.32	102.1	2.1
	25	24.43	97.7	1.4
河水	5	5.95	119.0	5.9
	15	16.02	106.8	3
	25	23.46	93.8	2.1

表 4 探针 III 检测实际水样中 CH_3Hg^+ 的回收率

Table 4 Detection of CH_3Hg^+ in real water samples using probe III

样品来源	添加浓度/ ppb	实测浓度/ ppb	回收率/ %	标准偏差/ %
地下水	5	5.65	113.2	5.3
	15	14.36	107.6	0.6
	25	23.25	101.1	1.8
自来水	5	4.39	87.8	4.7
	15	15.53	102.1	2.4
	25	25.81	97.7	1.9
河水	5	5.78	115.6	3.4
	15	14.23	106.8	3.2
	25	23.78	93.8	1.1

阴离子具有良好的抗干扰能力,并能够在 pH 6.0 ~ 10.0 范围内稳定工作。

3) 加标回收实验结果显示,探针在实际水样中对 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 回收率达 87.8% ~ 119.0%,验证了其在复杂水环境中进行原位检测的应用潜力。

[参考文献]

[1] Morel F M M, Kraepiel A M L, Amyot M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury [J]. Annual Review of Ecology and Systematics, 1998, 29(1):543 - 566.
 [2] Kodamatani H, Daiba Y, Morisaki S, et al. Detailed investigation of methylmercury accumulation in rice grain

- from Hg^{2+} -spiked non-contaminated paddy field soils [J]. *Chemosphere*, 2020, 247:125827.
- [3] Malcolm E G, Schaefer J F K, Ekstrom E B, et al. Mercury methylation in oxygen deficient zones of the oceans: No evidence for the predominance of anaerobes [J]. *Marine Chemistry*, 2010, 122(1-4):11-19.
- [4] 龙斯华, 罗文斌. GFAAS 测定汞铅砷样品处理和基体改进的研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 1990(4):52-56.
- [5] 赵行文, 文立群, 卜秋荣. 阳极溶出伏安法同时测定水中微量砷、汞的研究[J]. 广东化工, 2017, 44(5):51-52.
- [6] 王英锋, 施燕支, 张华, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物塑料中的铅、镉、汞、铬、砷[J]. 光谱学与光谱分析, 2008(1):191-194.
- [7] 杨冰, 李瑛, 徐创霞, 等. 有机荧光材料研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003(1):11-16.
- [8] Nan X, Huyan Y, Li H, et al. Reaction-based fluorescent probes for Hg^{2+} , Cu^{2+} and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 426:213580.
- [9] Chae M Y, Czarnik A W. Fluorimetric chemodosimetry. Mercury(II) and silver(I) indication in water via enhanced fluorescence signaling [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(24):9704-9705.
- [10] Gao Z, Qiu S, Yan M, et al. A novel xanthene-based fluorescence turn-on probe for highly selective detection of Hg^{2+} in water samples and living cells [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1254:132312.
- [11] Ding Z, Dou X, Wu G, et al. Nanoscale semiconducting polymer dots with rhodamine spirolactam as fluorescent sensor for mercury ions in living systems [J]. *Talanta*, 2023, 259:124494.
- [12] Cai M, Zhang Q, Lai Z, et al. Crafting Ultra-Sensitive and selective fluorescent probes for CH_3Hg^+ detection in groundwater: A 3-in-1 strategy [J]. *Dyes and Pigments*, 2024, 229, 112271.
- [13] Li L, Ouyang H, Long Z Q, et al. A triphenylamine-based fluorescent probe with phenylboronic acid for highly selective detection of Hg^{2+} and CH_3Hg^+ in groundwater. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2023, 21, 5560.
- [14] Jung S Y, Lee S H, Lee M J, et al. Plurality of host materials and organic electroluminescent device comprising the same: US Patent 2021/0126203A1 [P]. 2021. <https://www.uspto.gov>.

Aryl boronic acid-based fluorescent probes for mercury ions detection with high sensitivity and selectivity

YANG Cuiwen¹, CAI Meng¹, PENG Sangshan¹, WANG Qiuang¹, ZHANG Junfeng¹,
LIU Chengbin^{1,2*}, HE Qing^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Environmental and Resource Science, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: To address the limitations of existing arylboronic acid-based fluorescent probes, such as relatively slow response time, low sensitivity, and short excitation wavelengths, this study presents a *de novo* design and synthetic approach. Utilizing a “three-in-one” strategy, we expanded the π -conjugated system of the aryl group in the fluorescent probes. The newly developed probe exhibits a maximum excitation wavelength of 365 nm and a maximum emission wavelength of 420 nm in 10 mM HEPES buffer. It achieves an impressive detection limit of 0.6 ppb for divalent mercury (Hg^{2+}) with a response time of less than 1 minute, and a detection limit of 2.8 ppb for methylmercury (CH_3Hg^+) with a response time of under 8 minutes. Importantly, the probe maintains excellent performance in real water samples, including tap water, river water, and groundwater, achieving detection limits as low as 5 ppb for Hg^{2+} and CH_3Hg^+ . This work provides a promising strategy for developing highly sensitive and selective fluorescent probes for the detection of mercury and methylmercury ions.

Keywords: fluorescent probe; aryl boronic acid; mercury ion; methylmercury; groundwater

