

一种用于检测气态甲醛的新型荧光探针

莫清林 彭 帅 何文斌 章伟伟 高振忠 侯贤锋*

(华南农业大学材料与能源学院 广州 510642)

摘 要 甲醛是一种常见的挥发性有机物(VOC),当其浓度达到一定水平时,会对人体健康产生危害,如刺激眼和鼻黏膜、引起咽喉疼痛、咳嗽和气喘等。长期接触甲醛会对人体造成严重损害。为此,本文设计合成了一种荧光探针 4-肼基-1,8-萘基-1,2-苯并咪唑(TF),其肼基团与甲醛的羰基部分缩合形成腙的反应可以引起体系荧光强度的变化进而实现甲醛的检测。此外,为了直接检测气态的甲醛,利用 TF 制备了荧光试纸,探究其在甲醛定性检测中的应用,同时还探究了一种简易监测装置用于室内甲醛的定量测量。

关键词 甲醛 荧光探针 试纸

A Novel Fluorescent Probe for the Detection of Gaseous Formaldehyde

Mo Qinglin, Peng Shuai, He Wenbin, Zhang Weiwei,

Gao Zhenzhong, Hou Xianfeng*

(College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou, 510642)

Abstract Formaldehyde is a common volatile organic compound (VOC) that can be harmful to human health when its concentration reaches certain levels. It can cause irritation to the eyes and nasal mucosa, as well as throat pain, coughing, and asthma. Long-term exposure to formaldehyde can cause serious damage to the human body. In response to this issue, we have designed and synthesized a fluorescent probe called TF (4-hydrazinyl-1,8-naphthalimide-1,2-benzimidazole). The reaction between its hydrazine group and the carbonyl part of formaldehyde to form hydrazone can cause changes in the fluorescence intensity of the system, thereby achieving the detection of formaldehyde. Furthermore, to directly detect gaseous formaldehyde, we have developed fluorescent test paper using TF and investigated its application in qualitative detection of formaldehyde. We have also explored a simple monitoring device for quantitative measurement of indoor formaldehyde levels.

Keywords Formaldehyde, Fluorescent probe, Test strips

甲醛是一种剧毒、可燃、无色的气体,在室温下密度比空气略高,具有非常强烈的刺激性气味^[1~7]。在工业生产中甲醛广泛应用于人造板、胶粘剂、涂料等领域。长期接触一定浓度甲醛会引起呼吸道、皮肤和眼睛的刺激,并通过皮肤、肺部 and 胃肠道进入人体,导致蛋白质和 DNA 的损害^[8~13]。由于其致癌性和可能造成白血病的风险^[14~16],甲醛已经被国际癌症研究机构(IARC)和美国环境保护局(EPA)确认为致癌物。因此,研究外源性甲醛的检测尤为重要。

目前,已经开发出了多种用于检测甲醛的方法,包括高效液相色谱法(HPLC)、紫外可见分光

光度法(UV-Vis)、气相色谱-质谱法(GC-MS)和电化学检测技术等。然而,这些方法都存在一些问题,如样品处理繁琐、检测周期长、仪器成本高且操作复杂,需要很高的测试人员技能以及成本高等缺点^[17~20]。因此,需要开发出一种简单、快速、灵敏、可靠、成本低的检测方法。近年来,基于萘酰亚胺的荧光探针法因其灵敏度高、检测限低和操作简单等优点,已经引起越来越多的关注。许多荧光探针已被报道用于检测外源性和内源性甲醛^[22]。但仍存在灵敏度差、检测限不理想和响应时间长等缺点。例如,Zhai 等^[22]设计了一种基于 Aza-Cope 重排反应的新型比率荧光探针,能够

* 联系人,侯贤锋 男,博士,副教授,E-mail: xfhou@ scau.edu.cn

国家自然科学基金项目(22104039)和广州市科技计划项目(2023A04J0667)资助

2023-08-06 收稿,2023-10-25 接受

在水溶液中检测甲醛,还可以通过负载在织物和棉花上来检测空气中的甲醛;但探针与甲醛的反应需要较长时间才能达到平衡状态,因此难以对甲醛进行快速灵敏检测。萘酰亚胺类荧光染料的光学性质与荧光团上的连接基团的“推-拉”电子能力有关,通过引入具有不同电子“推-拉”能力的取代基,使得基于萘酰亚胺类荧光探针具有出色的光学性质^[23]。

本文成功制备了一种基于萘酰亚胺的荧光探针 4-胍基-1,8-萘基-1,2-苯并咪唑(TF),当其与甲醛快速缩合反应形成腠后,抑制了荧光团和胍部分之间的光诱导电子转移(PET)过程,TF 发出绿色荧光(图 1A)。通过¹H NMR 和 HPLC 证明了 TF 检测甲醛的机理。在此基础上,制备了一种简单的检测试纸进行气态甲醛检测,显示出较高的灵敏性和选择性,为挥发性有机物的检测提供了一种新的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-溴-1,8-萘酐、邻苯二胺、80%水合肼、异丙醇、乙二醇单甲醚、苯胺、戊二醛、环氧氯丙烷、邻苯二甲酸二甲酯、氯化胺、硫酸胺、硫酸锰、硝酸铝、过硫酸钾、氯化钙、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、硫酸铜、醋酸、丙酮、丙烯、甲苯、氯仿、乙二胺、异氰酸酯、甲醛、乙醛、正丁醛、苯甲醛、PBS 磷酸盐缓冲液(0.01mol/L, pH7.4),购自阿拉丁试剂公司;二氯甲烷、乙酸乙酯、乙醇、甲醇等溶剂均为市售分析纯级;实验用水均为双重蒸馏水。空气甲醛自测盒采用重庆美贵环保科技有限公司产品。

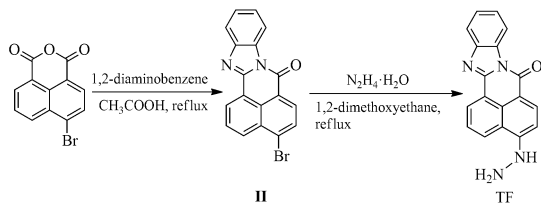
双路大气采集器(盐城天悦仪器仪表有限公司);日立 F-7000 荧光光谱仪;Evolution 220 型紫外可见光谱仪;AV600 型核磁共振波谱仪(Bruker 公司);ESI-MASS 实验采用 Agilent 公司质谱仪进行表征;Waters-600 型高效液相色谱仪。

1.2 探针 TF 的合成

TF 通过两步简单反应合成得到,如图式 1 所示。

1.2.1 中间产物 4-溴-1,8-萘基-1,2-苯并咪唑(II)的合成

将 4-溴-1,8-萘酐(1.00g, 3.60mmol/L)和邻苯二胺(0.48g, 4.5mmol/L)加入到含有 20mL 醋酸溶液的两口烧瓶中,氮气保护下加热 100℃ 回流持续反应 4h 后停止。混合物倒入冰水中,沉淀



图式 1 TF 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of TF

析出,抽滤得黄色固体粉末粗产品,干燥后经过硅胶层析柱纯化(淋洗剂:二氯甲烷);将所得到的产物放入真空干燥箱中 40℃ 干燥 24h,得到黄色固体粉末(1.10g,产率 89%)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ: 8.75 (ddd, *J* = 23.6、7.3、1.2Hz, 1H), 8.59~8.50 (m, 1H), 8.50~8.39 (m, 2H), 8.00 (dd, *J* = 17.5、7.8Hz, 1H), 7.81 (tt, *J* = 8.4、7.3Hz, 2H), 7.48~7.42 (m, 2H)。MS (ESI) *m/z*: 理论值 349.98778, 实测值 350.99381 [M+H]⁺。

1.2.2 4-胍基-1,8-萘基-1,2-苯并咪唑(探针 TF)的合成

将 1.26g (3.60mmol) 上述合成的中间产物 II 和 80% 水合肼 (218μL, 3.60mmol) 加入到含有 20mL 乙二醇单甲醚的两口烧瓶中,在氮气保护下加热 125℃ 回流持续反应 6h 后停止。混合物倒入冰水中,沉淀析出,抽滤得红褐色固体粉末粗产品,并将所得固体干燥后经过硅胶层析柱纯化(洗脱液二氯甲烷/甲醇体积比为 25:1);将所得到的产物放入真空干燥箱中 40℃ 干燥 24h,得到棕褐色固体粉末(0.32g,产率 30%),即为荧光探针 TF。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.74~8.66 (m, 1H), 8.54 (dt, *J* = 8.4、1.2Hz, 1H), 8.48~8.43 (m, 2H), 7.86~7.79 (m, 1H), 7.73~7.65 (m, 1H), 7.43 (pd, *J* = 7.2、1.5Hz, 2H), 7.29 (dt, *J* = 8.7、1.3Hz, 1H)。¹³C NMR (151MHz, DMSO-*d*₆) δ: 160.12, 154.48, 149.63, 143.73, 135.34, 131.85, 128.56, 127.13, 126.27, 125.16, 124.76, 124.39, 119.67, 119.61, 119.12, 115.65, 107.01, 104.81。质谱中 MS (ESI): *m/z* = 301.10828 [M+H]⁺, 与理论值(301.10447)相符。通过分析可以确定所合成的产物为 TF, TF 的分子式为 C₁₈H₁₂N₄O。

1.3 紫外光谱和荧光光谱测试

在紫外光谱和荧光光谱测试中,使用 PBS 磷酸盐缓冲液(0.01mol/L, pH7.4)配制成 TF 的 5μmol/L 溶液。对于甲醛浓度响应的测试,加入

了相应浓度的甲醛,并在其反应 30min 后进行测量。在时间响应测试中,维持 200 $\mu\text{mol/L}$ 的甲醛浓度,并记录了随着时间变化的响应实验。为了评价 TF 的选择性,分别在 TF 溶液中加入适量的异丙醇、乙二醇单甲醚、苯胺、戊二醛、环氧氯丙烷、邻苯二甲酸二甲酯、氯化胺、硫酸胺、硫酸锰、硝酸铝、过硫酸钾、氯化钙、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、硫酸铜、乙醛、正丁醛、苯甲醛等不同分析物,并记录相应的荧光光谱。

1.4 检测试纸制备与应用

首先,将 10mg TF 溶解于 10mL 乙醇中,然后将空白试纸浸泡于其中,并保持 30min 进行染色。接着,让试纸在自然条件下干燥后,得到检测所需的试纸。为测试试纸的选择性能,分别向 1L 锥形瓶中添加 350 μL 丙酮、甲苯、氯仿、二乙胺、乙酸乙酯、异氰酸酯、甲醛和丙烯等化合物。待它们充分挥发后,将试纸放入密封的锥形瓶中并保持 30min,在 365nm 紫外光照射下记录其荧光颜色。为测试试纸的时间响应,分别向 1L 锥形瓶中添加 350 μL 甲醛,在 365nm 紫外光照射不同时间后记录其荧光颜色。为测试试纸在不同浓度的甲醛气氛下的荧光变化,分别向 1L 锥形瓶中添加 0、24、72、121、148、197、245、293 和 350 μL 甲醛,在 365nm 紫外光照射下分别记录其荧光颜色。

2 结果与讨论

2.1 溶液中 TF 的传感性能

如图 1(B) 所示,TF 溶液的吸收峰位于 443nm 处,以 463nm 激发波长时,在 523nm 处产生了一个的荧光发射峰。如图 1(C) 所示,TF 溶液本身荧光强度很弱,与甲醛反应后,在 523nm 处产生强烈的荧光发射峰。当甲醛的浓度不断增加时,观察到 523nm 处的荧光强度逐渐增强。如图 1(D) 所示,在浓度范围 0~200 $\mu\text{mol/L}$ 内,荧光强度与甲醛浓度呈现良好的线性关系。据计算,TF 的检出限为 0.08 $\mu\text{mol/L}$ 。如图 1(E) 所示,在 5 $\mu\text{mol/L}$ 的 TF 溶液中加入 200 $\mu\text{mol/L}$ 甲醛后,位于 443nm 处的吸光度值由 0.126 增加至 0.144,吸收强度增大。此外,如图 2(A) 所示,在 TF(5 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中加入 200 $\mu\text{mol/L}$ 甲醛后,溶液荧光强度随着时间不断增强,在 15min 后达到稳定,表明 TF 与甲醛之间的响应平衡时间为 15min。

2.2 溶液中 TF 的选择性

为了评估 TF 的选择性,向 TF(5 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中分别加入 200 $\mu\text{mol/L}$ 的甲醛、异丙醇、水合肼、苯胺、环氧氯丙烷、邻苯二甲酸二甲酯、氯化胺、硫酸胺、硫酸锰、硝酸铝、过硫酸钾、氯化钙、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾和硫酸铜、戊二醛、乙醛、正丁醛、苯甲醛等不同分析物,并记录了其荧光光谱。如图 2(B) 所示,相比于别的分析物,TF 对甲醛的荧光响应最明显,其中醛类化合物会有荧光信号增强但并不显著,而非醛类分析物的荧光信号没有增强,由此表明 TF 对甲醛具有高选择性响应。

2.3 TF 与甲醛的反应机理

为了探究 TF 与甲醛的反应机理,将 TF 与甲醛反应后的产物进行纯化分离,对反应后产物进行¹H NMR 和 ESI-MASS 表征确定其为 4-亚甲基肼基-1,8-萘基-1,2-苯并咪唑。其 ESI-MASS 和¹H NMR 分别为:¹H NMR (600MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.43(s, 1H), 8.78(d, 1H), 8.70(d, 1H), 8.56(d, 1H), 8.47(m, 1H), 7.85(m, 2H), 7.64(d, 1H), 7.47(m, 1H), 7.45(d, 1H), 7.44(d, 1H), 6.72(d, 1H)。MS (ESI): m/z = 313.10833 [M + H]⁺, 与理论值(313.10447)相符。通过 HPLC 探究 TF 与甲醛的反应过程。设置 HPLC 的紫外检测波长为 365nm,流动相甲醇/水(体积比为 7:3)。如图 3 所示,TF 在流动相中的保留时间为 18.3min,反应后的产物(4-亚甲基肼基-1,8-萘基-1,2-苯并咪唑)的保留时间为 20.6min。在 5 $\mu\text{mol/L}$ TF 溶液中加入 200 $\mu\text{mol/L}$ 甲醛后,18.3min 处的特征峰(TF)强度减小,同时 20.6min 处的特征峰(反应后产物)增强。表明 TF 与甲醛发生反应生成产物 4-亚甲基肼基-1,8-萘基-1,2-苯并咪唑。

2.4 检测气态甲醛

为了直接检测气态甲醛,将试纸浸泡在 5 $\mu\text{mol/L}$ TF 的甲醇溶液中,并制备了检测试纸。如图 4(A) 所示,探究了检测试纸对空气中甲醛的选择性,将检测试纸暴露于 1L 锥形瓶含 350 μL 不同挥发性有机物(丙酮、甲苯、氯仿、乙醚、乙酸乙酯、丙烯、甲醛)的气氛中 30min。在 365nm 手提式紫外灯下,检测试纸对上述挥发性有机物均未显示出任何响应。只有将试纸置于含有甲醛的气氛中,检测试纸才会发出显著的绿色荧光。这表明检测试纸对空气中甲醛的响应具有选择性。

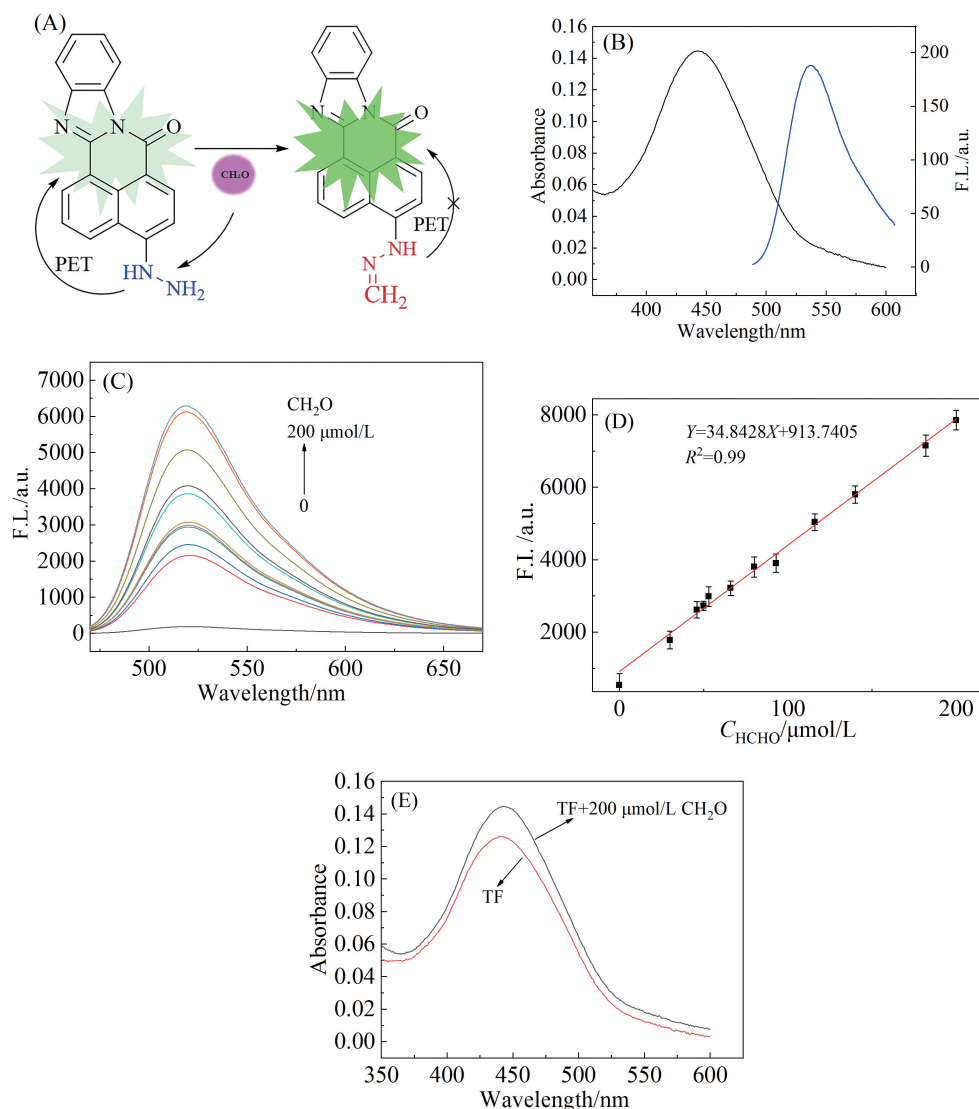


图 1 (A) TF 与甲醛的反应机制; (B) TF (5 μmol/L) 在 PBS 磷酸盐缓冲液中的紫外吸收光谱 (黑) 和荧光光谱 (蓝); (C) 在 463 nm 激发下, TF (5 μmol/L) 在 PBS 磷酸盐缓冲液中加入不同浓度的甲醛 (0~200 μmol/L) 的荧光光谱; (D) 523 nm 处的荧光强度与甲醛浓度 (0~200 μmol/L) 的线性关系图; (E) TF 与 TF+200 μmol/L 甲醛的紫外吸收光谱

Fig. 1 (A) Reaction mechanism of TF with formaldehyde; (B) UV absorption spectrum (black) and fluorescence spectrum (blue) of the TF (5 μmol/L) in PBS phosphate buffered saline (0.01 mol/L, pH 7.4); (C) Fluorescence spectra of TF (5 μmol/L) in PBS phosphate buffered saline with different concentrations of formaldehyde (0~200 μmol/L) at 463 nm excitation; (D) Fitting of fluorescence intensity at 523 nm to formaldehyde concentration (0~200 μmol/L); (E) UV absorption spectra of TF and TF+200 μmol/L formaldehyde

如图 4(B) 所示, 检测试纸在 365 nm 手提式紫外灯下呈淡黄色状态。将试纸置于 1 L 锥形瓶含 350 μL 甲醛的气氛中, 检测试纸的荧光颜色随着时间发生变化。当暴露时间 23 min 左右, 检测试纸发出绿色荧光且不再变化, 表明检测试纸与甲醛之间的响应平衡时间为 23 min。如图 4(C) 所示, 将检测试纸暴露于 1 L 锥形瓶含有不同浓度的甲醛氛围中, 随着甲醛浓度增加, 检测试纸的绿色荧光也逐渐增强。

为了定量检测室内空气中的甲醛, 设计了一

种气液混合装置, 装置由两部分组成, 一部分是两个串联的多孔板吸收管中含 5 mL 的 PBS 磷酸盐缓冲液 (0.01 mol/L, pH 7.4) 的 TF 溶液 (5 μmol/L), 另一部分是带有气流阀的空气采样器, 其余部分均通过橡胶管连接。工作时, 气体以恒定的速率流经气液混合装置, 甲醛可与 TF 充分混合。同时, 准备了两组试验在实验室内进行对比, 一组是通过气液混合装置测量室内甲醛浓度, 设置空气采样器的空气流量 0.3 L/min, 时间为 4 h, 分别采集 3 个样本。测试吸收管内 TF 溶液的荧光强

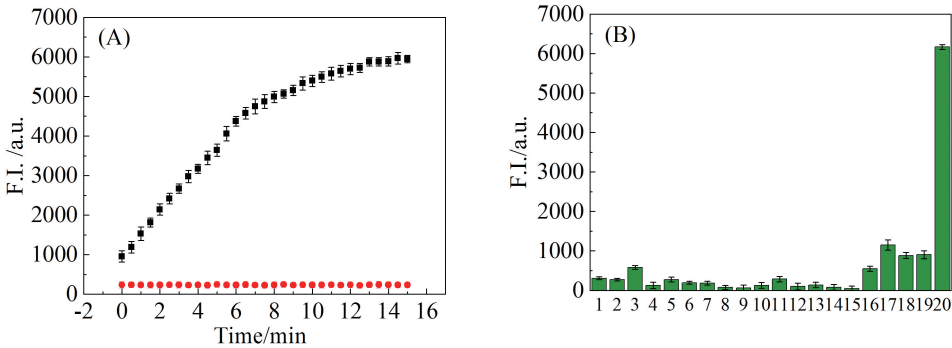


图 2 (A) 在 463nm 的激发下,523nm 处的荧光强度变化,在没有甲醛 [●] 或存在甲醛 (200μmol/L) [■] 的情况下,TF (5μmol/L) 在 523nm 处的发射荧光强度变化与时间的关系; (B) 在 463nm 激发下,在 PBS 磷酸盐缓冲液中加入不同分析物,测量 523nm 处的荧光强度: (1) 空白; (20) 异丙醇; (3) 水合肼; (4) 苯胺; (5) 环氧氯丙烷; (6) 邻苯二甲酸二甲酯; (7) 氯化胺; (8) 硫酸胺; (9) 硫酸锰; (10) 硝酸铝; (11) 过硫酸钾; (12) 氯化钙; (13) 磷酸氢二钠; (14) 磷酸二氢钠; (15) 硫酸铜; (16) 戊二醛; (17) 乙醛; (18) 正丁醛; (19) 苯甲醛; (20) 甲醛

Fig. 2 (A) Change in fluorescence intensity at 523 nm under excitation at 463 nm in the absence of formaldehyde [●] or in the presence of formaldehyde (200 μmol/L) [■] and change in emission fluorescence intensity of TF (5 μmol/L) at 523 nm versus time; (B) Fluorescence intensity at 463 nm under excitation in PBS phosphate buffered saline (0.01 mol/L, pH 7.4) The fluorescence intensity at 523 nm was measured by adding different analytes, (1) Blank; (2) isopropanol; (3) hydrazine hydrate; (4) aniline; (5) epichlorohydrin; (6) dimethyl phthalate; (7) amine chloride; (8) amine sulfate; (9) manganese sulfate; (10) aluminum nitrate; (11) potassium persulfate; (12) calcium chloride; (13) disodium hydrogen phosphate; (14) potassium dihydrogen phosphate; (15) copper sulfate; (16) glutaraldehyde; (17) Acetaldehyde; (18) Butyraldehyde; (19) Benzaldehyde; (20) Formaldehyde

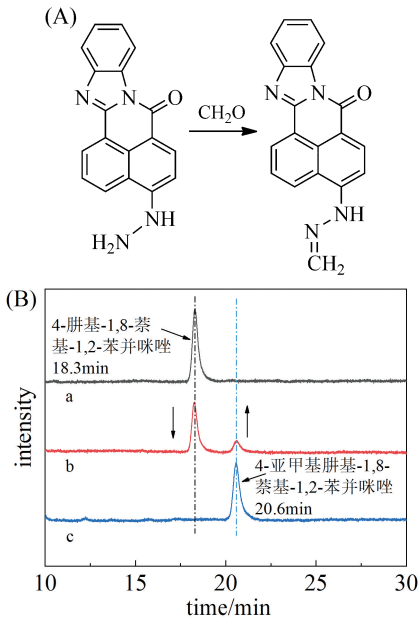


图 3 (A) 反应机理示意图; (B) TF (5μmol/L) 与甲醛反应 HPLC 图谱,线 a (黑色) 为纯 TF 的特征峰,线 b (红色) 为 TF (5μmol/L) 与甲醛 (200μmol/L) 反应后的特征峰,线 c (蓝色) 为反应后产物 (5μmol/L) 的特征峰

Fig. 3 (A) Schematic diagram of the reaction mechanism; (B) HPLC spectrum of the reaction of the probe (5 μmol/L) with formaldehyde, line a (black) is the characteristic peak of the pure probe, line b (red) is the characteristic peak of the probe (5 μmol/L) after reaction with formaldehyde (200 μmol/L) and line c (blue) is the characteristic peak of the pure product (5 μmol/L) after reaction

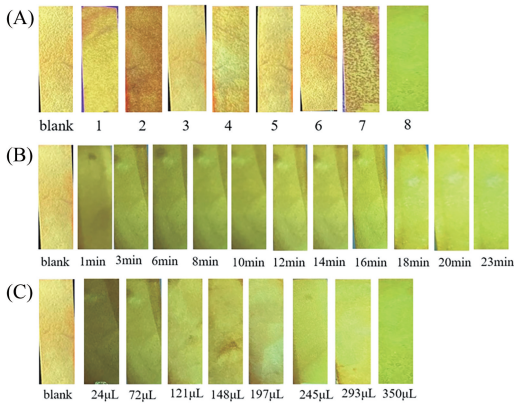


图 4 (A) 检测试纸暴露在不同有机物气氛中的荧光颜色: 空白;1、丙酮;2、甲苯;3、氯仿;4、乙二胺;5、异氰酸酯;6、丙烯;7、异氰酸乙酯;8、甲醛; (B) 检测试纸暴露在含甲醛的气氛中随着时间的荧光颜色变化; (C) 检测试纸暴露在不同浓度甲醛的气氛中荧光颜色变化

Fig. 4 (A) Fluorescent colour of test strips exposed to different organic atmospheres: blank; (1) acetone; (2) toluene; (3) chloroform; (4) ethylenediamine; (5) isocyanate; (6) propylene; (7) ethyl isocyanate; (8) formaldehyde; (B) The test paper was exposed to an atmosphere containing formaldehyde, and the fluorescence color changed over time; (C) The test paper was exposed to atmospheres with different concentrations of formaldehyde, and the fluorescence color changed

度,根据标准工作曲线换算计算出吸光管内的甲醛浓度。测得室内甲醛的实际浓度大约为

0.05mg/m³,另一组实验是将市售甲醛检测试剂盒放在同一室内环境下进行测试,空气甲醛自测盒的结果为 0.06mg/m³,这两组结果显示差别不大。因此得出结论,TF 可对气态甲醛进行定量检测,在检测室内甲醛方面具有应用潜力。

3 结论

本文成功合成了一种新型的甲醛荧光 TF,从而实现了 对 甲 醛 的 “Turn-on” 型 荧 光 检 测 。 TF 具 有 良 好 的 灵 敏 性 和 选 择 性 ,其 检 测 机 理 为 TF 的 胍 基 与 甲 醛 的 羰 基 反 应 生 成 了 腙 ,从 而 引 起 荧 光 的 显 著 变 化 。 当 甲 醛 加 入 TF 溶 液 时 ,溶 液 荧 光 强 度 显 著 增 强 约 24 倍 ,检 测 最 低 浓 度 可 达 到 0.08μmol/L。 此 外 ,基 于 TF,成 功 制 备 了 一 种 检 测 试 纸 ,可 对 一 定 浓 度 范 围 内 的 气 态 甲 醛 快 速 、方 便 地 直 接 检 测 。 同 时 设 计 了 一 种 简 易 的 监 测 装 置 成 功 实 现 了 对 气 态 甲 醛 的 准 确 定 量 检 测 ,为 检 测 一 定 浓 度 范 围 内 的 有 害 物 质 提 供 了 一 种 新 的 方 法 。

参 考 文 献

[1] Tang Y, Kong X, Xu A, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55(10): 3356~3359.

[2] Bruemmer K J, Walvoord R R, Brewer T F, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2017, 139(15): 5338~5350.

[3] Tang X, Bai Y, Duong A, et al. Environ. Int. , 2009, 36(8): 1210~1224.

[4] Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Chem. Rev. , 2010, 110(4): 2536~2572.

[5] Zhang Y, Yang Y, He X, et al. J. Cell. Mol. Med. , 2021, 25(12): 5358~5371.

[6] Vosoughi S, Khavanin A, Salehnia M, et al. Int. J. Fertil.

Steril. , 2013, 6(4): 250.

[7] Yang H, Fang G, Guo M, et al. Sens. Actuat. B, 2018, 270: 318~326.

[8] Paleologos K E, Selim M Y E, Mohamed A M O. Indoor air quality: pollutants, health effects, and regulations//Pollution assessment for sustainable practices in applied sciences and engineering. Butterworth-Heinemann, 2021: 405~489.

[9] Yang Y, Zhang Z, Zhang L, et al. Sci. Total Environ. , 2023: 163741.

[10] Villanueva F, Tapia A, Amo-Salas M, et al. Int. J. Hyg. Environ. Heal. , 2015, 218(6): 522~534.

[11] Dubey S K, Das P. Formaldehyde: Risk assessment, environmental, and health hazard//Hazardous Gases. Academic Press, 2021: 169~182.

[12] Wolkoff P. Indoor Air, 1995, 3: 1~73.

[13] Rumchev K, Brown H, Spickett J. Rev. Environ. Health, 2007, 22(1): 39~56.

[14] Pollution I A. Report to Congress on Indoor Air Quality, 2 [R]. EPA/400/1, 1989.

[15] Albert R E. Crit. Rev. Toxicol. , 1994, 24(1): 75~85.

[16] Pyatt D, Natelson E, Golden R. Regul. Toxicol. Pharm. , 2008, 51(1): 119~133.

[17] Luo W, Li H, Zhang Y, et al. J. Chromatogr. B, 2001, 753(2): 253~257.

[18] Kaewnu K, Boonna S, Kongkaew S, et al. Microchem. J. , 2023, 184: 108162.

[19] Yeh T S, Lin T C, Chen C C, et al. J. Food Drug Anal. , 2013, 21(2): 190~197.

[20] Xi H, Chen X, Cao Y, et al. Microchem. J. , 2020, 156: 104846.

[21] Yuan W, Han Q, Jiang Y, et al. J. Photochem. Photobiol. A, 2020, 400: 112701.

[22] Zhai B, Zhang Y, Hu Z, et al. Dyes Pigm. , 2019, 171: 107743.

[23] Jain N, Kaur N. Coord. Chem. Rev. , 2022, 459: 214454.