

基于水杨醛荧光探针的营养液镁离子检测方法

阳清亮¹ 李浩榛¹ 刘刚^{1,2} 张森^{1,2}

(1. 中国农业大学现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083;
2. 中国农业大学农业农村部信息获取技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 镁离子(Mg²⁺)是植物光合、呼吸及遗传物质合成等重要生理过程的必需营养元素,准确检测无土栽培营养液中Mg²⁺含量对作物生产调控具有重要意义。Mg²⁺荧光探针材料合成复杂且易受钙离子(Ca²⁺)、锌离子(Zn²⁺)干扰。本研究采用水杨醛荧光探针开展了营养液Mg²⁺检测,系统测定了该分子探针的灵敏性、选择性、抗干扰性,并通过加标回收率结果证明了水杨醛荧光探针测定的重复性。试验结果表明:在Mg²⁺浓度0~800 μmol/L范围内,水杨醛探针荧光响应强度线性良好,决定系数达到0.999,响应时间约为2 min,可实现对溶液中Mg²⁺的快速测定;探针对Mg²⁺的选择性良好,等浓度Ca²⁺、Zn²⁺荧光响应强度同比增长系数仅为Mg²⁺强度的2.5%、9.1%。同时,探针具有较好的抗干扰性,Ca²⁺、Zn²⁺与Mg²⁺等量共存,较单一Mg²⁺溶液水杨醛荧光探针测定荧光强度同比增长系数在-0.004~0.009之间,上下波动小于0.01。Ba²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺对水杨醛探针存在荧光猝灭影响;实际样本的加标回收率为99%~104.9%,较离子色谱法测定结果的相对误差不大于1.33%,RMSE为5.78 mol/L。本研究初步验证了水杨醛荧光探针用于营养液Mg²⁺检测的可行性。

关键词: 无土栽培; 营养液; 水杨醛荧光探针; 镁离子; 回收率

中图分类号: S24 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2021)S0-0344-07

Salicylaldehyde Fluorescent Probe Based on Detection of Magnesium Ions in Nutrient Solutions

YANG Qingliang¹ LI Haozhen¹ LIU Gang^{1,2} ZHANG Miao^{1,2}

(1. Key Laboratory on Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: With the continuous development of soilless cultivation technology in China, the testing of the internal components of hydroponic nutrient solutions, which are a key part of soilless cultivation technology, has become a hot topic of research. Magnesium ions (Mg²⁺) are essential nutrients for important physiological processes such as photosynthesis, respiration, and the synthesis of genetic material in plants, so the accurate detection of Mg²⁺ content in soilless nutrient solutions is of key significance for the regulation of crop production. A summary of the available literature showed that Mg²⁺ detection had evolved from traditional atomic absorption to current fluorescent probe detection techniques, but Mg²⁺ fluorescent probe materials were complex to synthesize and were susceptible to interference from calcium (Ca²⁺) and zinc (Zn²⁺). Salicylaldehyde, a readily available and inexpensive intermediate for commercial fine chemical synthesis, can be combined with Mg²⁺ to form a stable chelate for Mg²⁺ detection. A salicylaldehyde fluorescent probe combined with a microfiber optic spectrometer was used for the detection of Mg²⁺ in nutrient solutions to investigate the detection mechanism. The sensitivity, selectivity, and interference resistance of the molecular probe were systematically determined, and the reproducibility of the salicylaldehyde fluorescent probe was investigated through the measurement and

收稿日期: 2021-07-11 修回日期: 2021-09-03

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2020C02017)、云南省院士工作站项目(LJ-2018001)和中央高校基本科研业务费项目(2021TC031)

作者简介: 阳清亮(1993—),男,硕士生,主要从事基于电化学原理的营养液理化参数检测技术研究,E-mail: qingliangyang@cau.edu.cn
通信作者: 张森(1982—),女,副教授,博士,主要从事农业信息获取技术研究,E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

spiked recovery of strawberry nutrient solutions. Experimental results showed that the fluorescent probe binded to the magnesium ion to form a stable complex, producing chelated fluorescence enhancement. The fluorescence response intensity of the salicylaldehyde probe was well linear in the concentration range of 0 ~ 800 $\mu\text{mol/L}$ Mg^{2+} , with a correlation coefficient of 0.999 and a response time of about 2 min, enabling the rapid determination of Mg^{2+} in solution. The probe showed good selectivity for Mg^{2+} , with the fluorescence response intensity of equal concentrations of Ca^{2+} and Zn^{2+} ions increasing by only 2.5% and 9.1% of the Mg^{2+} intensity year-on-year, with a weak fluorescence enhancement compared to the blank group. At the same time, the probe had good resistance to interference, and the fluorescence intensity measured by solutions of Mg^{2+} coexisting with Ca^{2+} and Zn^{2+} coexisting with Mg^{2+} in equal amounts had a year-on-year growth rate between -0.004 and 0.009 compared with the fluorescence intensity measured by a single Mg^{2+} solution salicylaldehyde fluorescent probe, with the growth rate fluctuating up and down by less than 0.01. The five solutions of Ba^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} showed fluorescence intensity growth rates ranging from -0.21 to -0.91 year-on-year, with a fluorescence burst compared with the pure water blank group. The spiked recoveries of the actual samples ranged from 99% to 104.9% with a relative error of less than 1.33% and an RMSE of 5.78 $\mu\text{mol/L}$, demonstrating the good sensitivity and reproducibility of the salicylaldehyde fluorescent molecular probe for the determination of Mg^{2+} concentrations in nutrient solutions. In conclusion, the research result initially validated the feasibility of salicylaldehyde fluorescent probes for Mg^{2+} detection in nutrient solutions.

Key words: soilless culture; nutrient solution; salicylaldehyde fluorescent probe; magnesium ions; recovery rate

0 引言

无土栽培技术在农业生产中应用逐渐增加,营养液作为无土栽培技术的关键一环,其成分检测技术受到广泛重视^[1]。 Mg^{2+} 作为构成植物体内叶绿素的主要成分之一,是植物光合、呼吸及遗传物质合成等重要生理过程的必需营养元素^[2-3]。因此,准确检测 Mg^{2+} 含量对无土栽培营养液作物调控有着十分重要的意义。营养液中 Mg^{2+} 的检测方法和检测手段也成为研究的热点^[4-5]。

传统的营养液 Mg^{2+} 检测大多采用原子吸收分光光度法和离子选择电极法。文献[6]以氯化钠和氯化铯为消电离剂,采用火焰原子吸收分光光度法对自制的营养液中 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 进行测定,具有较高的准确度,但该方法存在应用范围局限,只适用于其自制的特定营养液的 Mg^{2+} 检测,且检测设备体积较大,无法实现对 Mg^{2+} 的快速现场检测。文献[7]自制了离子选择电极(ISEs),用于对营养液中营养物质进行在线测量。但在选择性测试中,电极本身对 Mg^{2+} 的检测性能不佳, Ca^{2+} 的敏感程度超过 Mg^{2+} 10 倍。因此不能实现对营养液中 Mg^{2+} 的检测。

随着荧光检测技术的发展,荧光探针以其简单、高灵敏度、高时空分辨率、快速响应和无创性等优点而成为最有效可行的检测方法,但荧光探针技术对营养液中 Mg^{2+} 的检测应用和研究较少,在其他领域对 Mg^{2+} 的检测应用较广。文献[8]利用 8-羟基喹

啉经过三步合成酰肼荧光探针,其中一步需要保持 70℃ 搅拌 12 h,其他步骤对温度的精准控制要求较高。合成探针后进行了对 Mg^{2+} 检测试验,得到较强的荧光信号,可区分识别 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 。文献[9]经过 5 步有机反应合成一种新的 Mg^{2+} 检测荧光探针化合物,6-羟基-3-甲酰色酮荧光素胺,在合成过程中需要多种催化剂和 160 ~ 165℃ 高温环境,进行选择性和敏感性试验,结果表明其对 Mg^{2+} 的高选择性和敏感性超过了其他被研究的重要金属离子,并且在荧光方面有显著增强。文献[10]设计合成了用于双选择性检测 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的荧光探针,合成过程中需要将 8-羟基喹啉-7-甲醛和 3-氨基 7-羟基香豆素的混合物溶于 20 mL 乙醇,然后混合物搅拌并回流 10 h,过滤沉淀物后,真空干燥,得到探针粉末。经过对 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的检测试验,验证其具有较高的 Mg^{2+} 选择性。上述利用荧光检测技术进行 Mg^{2+} 检测的方法提高了检测设备的灵敏度,并解决了在其他金属离子存在的情况下,传感器选择性较差的问题^[11-15]。但上述荧光探针分子的合成需要比较繁琐的操作步骤,耗时多、生产成本较高,不适用于营养液中 Mg^{2+} 的快速检测。

水杨醛,是一种价格低廉的商用精细化工合成中间体,作为荧光探针可以和 Mg^{2+} 结合形成稳定的螯合物,用于 Mg^{2+} 检测,因此很多学者对于其检测条件进行了研究。文献[16-17]用水杨醛荧光探针建立了一种能够用于检测实际水环境和血液中 Mg^{2+} 含量的准确可靠的分析方法,探究了溶剂、含

水率、pH 值等对其荧光性能的影响,最终确定了检测溶液与水的体积比为 4:1,荧光强度在 pH 值为 7.5 时达到最大,pH 值为 7 时荧光强度次之。文献[18-19]在2013 年设计合成一种新型的 3-5-二氯水杨醛席夫碱水化学计量器,并用其作为荧光探头检测商业甲醇中的微量水,并做了 pH 值范围对检测的影响试验。随后在 2015 年用水杨醛对饮用水中的 Mg^{2+} 进行检测,并给出 pH 值为 7,无水乙醇的水杨醛溶液与 0.05 mol/L HEPES 缓冲液的 Mg^{2+} 溶液按体积比 95:5 的检测条件。为了预防病菌,用于无土栽培的营养液 pH 值往往在 7 偏下,呈现弱酸性。结合上述文献对水杨醛作为荧光探针检测 Mg^{2+} 的条件进行了试验验证,以确定试验条件为: pH 值为 7,无水乙醇的水杨醛溶液与 0.05 mol/L HEPES 缓冲液的 Mg^{2+} 溶液体积比为 95:5。

针对上述有关荧光探针检测 Mg^{2+} 的检测技术,本文以水杨醛作为荧光探针,以无土栽培营养液中 Mg^{2+} 为研究对象,利用便携式光谱仪开展验证试验,并将其应用于无土栽培营养液 Mg^{2+} 检测。

1 水杨醛荧光探针工作原理

水杨醛荧光探针可与目标检测物中的 Mg^{2+} 结合,结合后探针光诱导电子转移作用受到抑制。在激发光(波长 405 nm)照射下,荧光探针与 Mg^{2+} 结合形成稳定的螯合物,产生螯合荧光增强(Chelation-enhanced fluorescence, CHEF)现象^[20-21]。荧光传感机制示意图如图 1 所示。

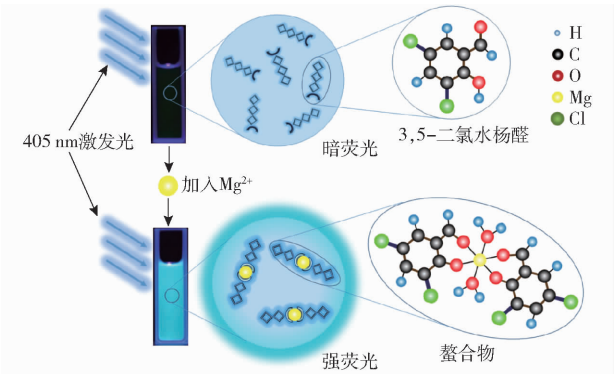


图 1 荧光传感机制及 Mg^{2+} 与荧光分子形成的配合物晶体结构图

Fig.1 Fluorescence sensing mechanism and crystal structure of complex formed by Mg^{2+} and fluorescent molecules

利用缓慢挥发法培养 Mg^{2+} 与荧光探针结合形成配合物单晶,通过单晶 X 射线衍射分析其配合物的晶体结构,确定其配位情况。晶体结构如图 1 右侧所示。具体为以 Mg^{2+} 为核(黄圈),其周围的 6 个氧原子(红圈)分别与 Mg^{2+} 进行配位, Mg^{2+} 的配位数为 6,与荧光探针形成的配合物的配位比为 1:2。

2 个水分子中每个水分子提供 1 个氧原子,2 个荧光探针分子中每个荧光探针分子提供 1 个羟基氧原子、1 个醛基氧原子,以此形成稳定的螯合物。该结构的形成实现了对 Mg^{2+} 的选择识别。通过核磁共振氢(1H NMR)谱进一步分析荧光探针与 Mg^{2+} 的结合模式,证明了羟基与醛基的氧原子参与配位。

2 材料与方法

2.1 主要试剂

3, 5-二氯水杨醛(98%),购于上海市阿拉丁生化科技股份有限公司。HEPES 缓冲溶液(1 mol/L)购于 Sigma-Aldrich 公司(美国)。无水乙醇(99.7%)购于上海麦克林生化科技有限公司。超纯水(18.25 MΩ/cm)由 Pall Cascad 超纯水系统(美国)制得。其余用到的材料均购于天津市致远化学试剂有限公司,纯度为分析纯,其中阳离子都为盐酸盐。

2.2 试验仪器

采用美国赛默飞戴安公司的 ICS-5000+ 型离子色谱仪测量 Mg^{2+} 色谱。荧光光谱测量仪采用美国海洋光学公司的 USB4000-XR1-ES 型便携式微型光纤光谱仪。使用光强可调的 LED 光源(405 nm)作为激发光,其对应的输出光功率为 2~5 mW,半峰宽为 10 nm。CUV-ALL-UV4-WAY 型比色皿支架(含石英准直透镜,200~2 000 nm),两者皆购于上海闻奕光电科技有限公司。以上测试光纤连接器皆为 SMA905 接口。

光谱信息采集软件为基于 LabVIEW 开发的水杨醛荧光探针 Mg^{2+} 检测系统,该系统可调用 USB4000-XR1-ES 型便携式光谱仪提供的 SDK 接口,主要将光谱仪采集到的数据进行裁剪,去除首尾的无用信息,只保留需要波长下的数据,并记录其荧光强度最大值等数据,如图 2 所示。

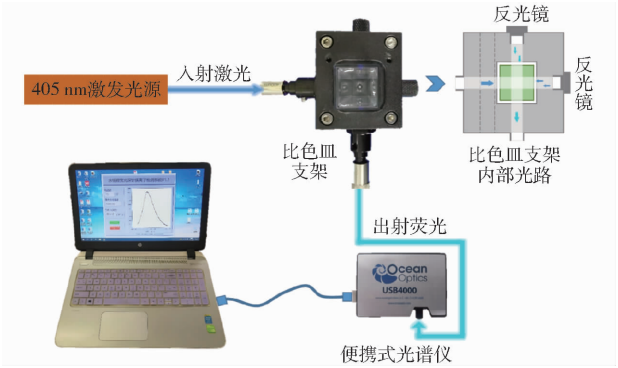


图 2 试验系统示意图

Fig.2 Experimental system diagram

2.3 样品准备与测试方法

利用氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆)为溶剂配置

浓度为 5 mmol/L 的荧光探针溶液,接着利用上述溶液分别配置浓度为 0、1.25、2.5、5、10 mmol/L 的 MgCl_2 溶液,用以分析对比不同 Mg^{2+} 浓度的信号变化情况。

用去离子水配置 10 mmol/L 的 MgCl_2 储备液 50 mL。称取 0.047 6 g 无水 MgCl_2 ,放入 50 mL 容量瓶,定容。使用无水乙醇配置 50 $\mu\text{mol/L}$ 的 3, 5-二氯水杨醛溶液。使用 0.05 mol/L HEPES 缓冲液配置 0、10、40、100、200、400、800、1 000、2 000、4 000 $\mu\text{mol/L}$ 的标准 MgCl_2 溶液,并用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调 pH 值至 7.0。将无水乙醇的 3,5-二氯水杨醛溶液与标准 MgCl_2 溶液按体积比 95:5 进行混合。

根据营养液中的离子类型,确定 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Fe^{3+} 作为验证荧光分子选择性的目标离子对象,利用 0.05 mol/L HEPES 缓冲液配置其浓度为 400 $\mu\text{mol/L}$,并调节 pH 值为 7.0,将上述离子标准溶液与无水乙醇的 3,5-二氯水杨醛溶液按体积比 5:95 进行混合,以待下一步选择性衡量的荧光光谱检测。

采用选择性试验中的离子与 Mg^{2+} 的混合溶液进行抗干扰性试验,调节 pH 值至 7.0,再将此溶液与无水乙醇的 3, 5-二氯水杨醛溶液按比例混合,待进一步荧光光谱测量。为减小检测过程中入射光对荧光信号的影响,采用入射光与出射光呈 90° 的荧光测量模式进行检测,并增加高反光镜,增加光的信号强度,具体如图 2 所示。

为验证该检测方法的稳定性,采用滴涂法连续记录 10 min 内荧光响应的变化情况。配置 0.05 mol/L HEPES 缓冲溶液 (pH 值为 7.0) 与含 50 $\mu\text{mol/L}$ 探针的无水乙醇按 5:95 混合。向对应的混合溶液中滴加等物质的量的 MgCl_2 溶液,每隔 1 min 记录对应的荧光响应强度。

利用荧光探针检测方法对人工配制的调整 Mg^{2+} 浓度的康奈尔草莓营养液中的 Mg^{2+} 进行检测,以离子色谱法测量结果作为标准值。并在此基础上进行加标回收试验:初始样本体积 50 mL,标准添加溶液的加入量为 50 μL ,并设置 3 组平行对照组。

2.4 试验评定标准

经过试验对比,当样品中 Mg^{2+} 浓度增加 10 $\mu\text{mol/L}$ 时,荧光强度变化大于 80 a. u.,探针会有较为明显的感知,因此取 80 a. u. 为荧光相应检测标准和稳定性评价标准。

选择性和抗干扰性选用同比增长系数作为评价

标准,选择性增长系数 Y_c 、抗干扰性增长系数 Y_d 表达式为

$$Y_c = \frac{I_c - I_0}{I_0} \tag{1}$$

$$Y_d = \frac{I_d - I_{\text{Mg}^{2+}}}{I_{\text{Mg}^{2+}}} \tag{2}$$

式中 I_0 ——空白组产生的荧光强度,a. u.
 I_c ——等浓度下各离子产生的荧光强度,a. u.
 $I_{\text{Mg}^{2+}}$ —— Mg^{2+} 单独产生的荧光强度,a. u.
 I_d —— Mg^{2+} 与其他元素混合溶液产生的荧光强度,a. u.

根据 GB/T 27404—2008 中规定的被测组分的质量浓度为 1 ~ 100 mg/L 时,回收率的允许限为 90% ~ 110%,加标回收率 P 计算公式为

$$P = \frac{C_{pc} - C_{pm}}{C_{sd}} \times 100\% \tag{3}$$

式中 C_{pm} ——试样测量值,mg/L
 C_{pc} ——加标试样质量浓度,mg/L
 C_{sd} ——标准液添加量,mg/L

3 试验与结果分析

3.1 不同 Mg^{2+} 浓度下的荧光响应分析

标准 MgCl_2 溶液的荧光响应光谱曲线如图 3a 所示。在 495 nm 紫外灯下,图 3b 中线条颜色展示了不同浓度下的荧光颜色的变化情况,可以看到,溶液荧光颜色从暗绿色慢慢转变为明亮的蓝绿色,随着 Mg^{2+} 浓度从 0 $\mu\text{mol/L}$ 增至 4 000 $\mu\text{mol/L}$,荧光强度从 1 818.6 a. u. 增大到 17 010.4 a. u.,荧光的发射峰位置从 509 nm 移动到 496 nm 左右,发生了约 15 nm 的蓝移现象。这是由于 Mg^{2+} 结合荧光分子形成了螯合物,从而增强了荧光的强度^[22-23]。根据上述现象最终选用 490 ~ 510 nm 作为特征波段,并取该波段下不同浓度 Mg^{2+} 荧光强度最大值作为该浓度下试验数据,进行分析处理。

进一步探究荧光强度变化与 Mg^{2+} 浓度之间的关系。取各浓度梯度下在特征波长范围内最大荧光强度 (I_c) 并减去 Mg^{2+} 浓度为零时的荧光强度 (I_0) 1 818.6 a. u.,得到荧光强度增加量 ΔI ,即

$$\Delta I = I_c - I_0 \tag{4}$$

并建立浓度与荧光强度增加量 ΔI 的关系曲线,如图 3b 所示。可以看到,随着 Mg^{2+} 离子浓度从 0 $\mu\text{mol/L}$ 增加到 4 000 $\mu\text{mol/L}$,荧光强度相对于空白组的增加量也从 0 增大到 15 191.83 a. u.,但浓度越高,荧光强度增加速率越来越小,且在接近 4 000 $\mu\text{mol/L}$ 时,荧光强度接近饱和。

在浓度 0 ~ 800 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内,荧光强度与

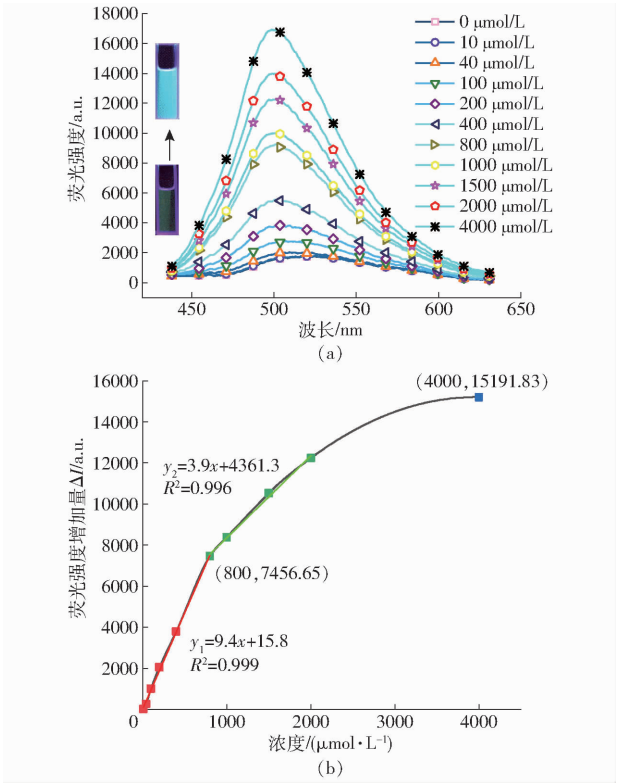


图 3 荧光响应曲线
Fig. 3 Fluorescence response curves

Mg^{2+} 浓度之间存在极佳的线性关系,线性决定系数 R^2 为 0.999,如图 3b 中方程 y_1 所示,当 Mg^{2+} 浓度从 0 $\mu mol/L$ 增加至 10 $\mu mol/L$ 时荧光强度变化 94 a. u. ,说明在 0 ~ 800 $\mu mol/L$ 范围内,可实现对溶液中 Mg^{2+} 浓度的测量。在 800 ~ 2 000 $\mu mol/L$ 之间的变化减缓,虽存在 R^2 为 0.996 的相应关系。但当 Mg^{2+} 浓度从 800 $\mu mol/L$ 增加到 810 $\mu mol/L$ 时荧光强度变化 39 a. u. ,仅为 y_1 变化率的 30%,且当 Mg^{2+} 浓度为 800 $\mu mol/L$ 时,亦存在 4 597.1 a. u. 的荧光强度,不利于检测,因此有效检测范围为 0 ~ 800 $\mu mol/L$ 。

3.2 稳定性

基于荧光探针 Mg^{2+} 检测的荧光响应的稳定性曲线如图 4 所示, Mg^{2+} 浓度为 50 $\mu mol/L$,空白样荧光强度为 1 985 a. u. 。可以看到在 0 ~ 1 min 及 1 ~ 2 min,荧光强度增量分别从 0 a. u. 变化至 494 a. u. 和从 494 a. u. 变化至 476 a. u. 。2 min 后,强度增量数值基本达到稳定。之后,连续测定至反应发生 10 min 后,荧光强度增量变化范围为 476 ~ 498 a. u. ,增量相对变化率小于 4%。由此,水杨醛荧光探针可实现对溶液 Mg^{2+} 的快速稳定测定,单样品的检测时间小于 2 min。

3.3 选择性与抗干扰性分析

选择性与抗干扰性分析试验结果如图 5 所示,图中横坐标 1 ~ 12 分别表示 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、空白

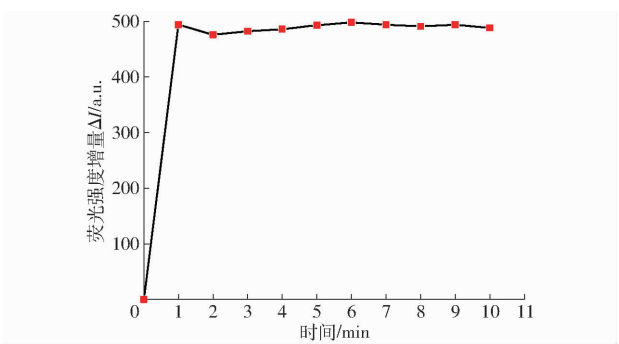


图 4 荧光光谱稳定性曲线
Fig. 4 Fluorescence spectral stability curve

组、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 。从图 5 可以看出,荧光分子对 Mg^{2+} 具有显著的选择性和抗干扰性。较纯水空白组,水杨醛荧光探针对 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 单一离子溶液测定荧光强度同比增长率分别为 10.73、1.21 和 0.27,等浓度下 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 离子荧光响应强度同比增长率仅为 Mg^{2+} 强度的 2.5%、9.1%,较空白组有所增强,出现微弱的荧光增强现象。

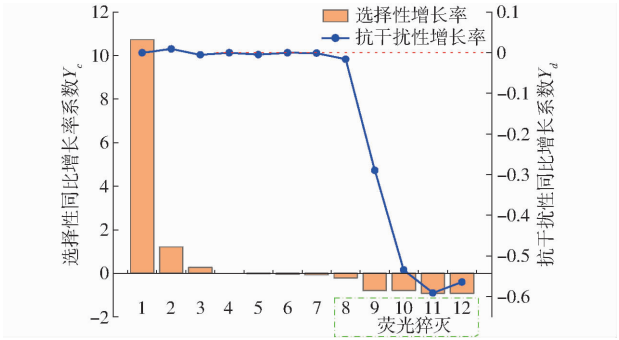


图 5 荧光分子的选择性与抗干扰性
Fig. 5 Selectivity and interference resistance of fluorescent molecules

由图 5 还可发现, Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 3 种溶液较空白组的荧光强度同比增长率 Y_c 分别为 -0.01、-0.04 和 -0.06,没有出现荧光增强现象,反而 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 5 种溶液荧光强度同比增长系数在 -0.91 ~ -0.21 之间,出现了荧光猝灭现象^[24](图中绿虚线框所表示的离子)。由此说明测定结果的选择性较为理想。

分析抗干扰性折线图发现, Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 的 Mg^{2+} 溶液较单一 Mg^{2+} 溶液水杨醛荧光探针测定荧光强度同比增长系数 Y_d 在 -0.004 到 0.009 之间,上下波动小于 0.01,说明上述 5 种离子的存在不会对 Mg^{2+} 的荧光响应产生干扰,相比于离子选择电极的检测有显著改进。但等浓度的 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 测定荧光强度同比增长系数 Y_d 分别为 -0.02、-0.28、-0.53、-0.59 和 -0.56,出现了明显的负增长,产生了稍微的荧光减

弱现象,这与其离子存在导致的荧光猝灭结果相互印证,其余大部分离子对于 Mg^{2+} 的荧光强度没有影响。因此,基于 3, 5-二氯水杨醛荧光探针的营养液检测完全符合实际的抗干扰需求,即能满足实际营养液养分检测。

3.4 水培营养液 Mg^{2+} 检测及回收率试验

利用荧光分子进行了草莓营养液的测量及回

收率试验,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,采用荧光分子探针的检测方法测量相对误差不超过 1.33%,均方根误差 (RMSE) 达到 5.78 $\mu\text{mol/L}$ 。加标回收试验结果显示,平均加标回收率为 101.3%,综上,基于 3, 5-二氯水杨醛荧光分子探针对于营养液 Mg^{2+} 浓度检测表现出较好的灵敏性及重复性。

表 1 营养液中 Mg^{2+} 浓度检测及加标回收试验结果
Tab.1 Determination of Mg^{2+} concentration in nutrient solution and labeled recovery experiment

样品	测量值 $C_{pm}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准值/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	预测均方根误差/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对误差/ %	标准液添加量 $C_{sd}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	预测浓度 $C_{pc}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
1	(207.23 $\pm$ 0.32) ^a	204.52		1.33	200	407.5 ^a	100.1
2	(395.08 $\pm$ 0.58) ^a	400.17	5.78	1.27	400	791.2 ^a	99.0
3	(594.61 $\pm$ 0.73) ^a	601.73		1.18	200	804.4 ^a	104.9

注:标有 a 数据为 3 组平行对照组测量结果的平均值。

4 结论

(1)水杨醛荧光探针检测 Mg^{2+} 的方法在浓度 0 ~ 800 $\mu\text{mol/L}$ 范围内线性良好,决定系数 R^2 为 0.999。

(2)水杨醛荧光探针检测响应速度快,选择性及抗干扰性良好,且能较好地排除 Ca^{2+} 影响。

(3)开展了营养液 Mg^{2+} 检测试验,测定结果 RMSE 达到 5.78 $\mu\text{mol/L}$,平均相对误差为 1.26%,平均加标回收率 101.3%,满足营养液检测的需求。

参 考 文 献

[1] 崔永杰,王明辉,张鑫宇,等. 基于支持向量机回归的营养液调控模型研究[J]. 农业机械学报, 2021, 52(1): 312–323.
CUI Yongjie, WANG Minghui, ZHANG Xinyu, et al. Research on nutrient regulation model based on support vector machine regression[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(1): 312–323. (in Chineses)

[2] LI Yuqi, JUAN Qin, NEIL S M, et al. Effect of potassium application on celery growth and cation uptake under different calcium and magnesium levels in substrate culture[J]. Scientia Horticulturae, 2013, 158(2):33–38.

[3] H-SALEHI M, TAHAMTANI L. Magnesium uptake and palygorskite transformation abilities of wheat and oat[J]. Pedosphere, 2012, 22(6):834–841.

[4] 屈锋,张佼,王君正,等. 基于遗传算法的基质培黄瓜营养液配方优化[J]. 农业工程学报, 2021, 37(2): 96–104.
QU Feng, ZHANG Jiao, WANG Junzheng, et al. Genetic algorithm-based optimization of nutrient solution formulation for substrate-grown cucumbers[J]. Transactions of the CSAE, 2021, 37(2): 96–104. (in Chineses)

[5] 李玉祥,解双喜,刘扬,等. 营养液浓度对水稻机插水培毯状苗秧苗素质及产量的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(24):201–209.
LI Yuxiang, XIE Shuangxi, LIU Yang, et al. Effect of nutrient solution concentration on seedling quality and yield of rice machine-planted hydroponic blanket seedlings[J]. Transactions of the CSAE, 2018, 34(24): 201–209. (in Chineses)

[6] 李伟,吴峰,王文清,等. 原子吸收分光光度法测定自制营养液中钾钠镁的含量[J]. 医药导报, 2011, 30(7): 929–931.
LI Wei, WU Feng, WANG Wenqing, et al. Determination of potassium, sodium and magnesium in homemade nutrient solution by atomic absorption spectrophotometry[J]. Pharmacopoeia, 2011, 30(7): 929–931. (in Chineses)

[7] KIM Hakjin, KIM Wonkyung, ROH Miyoung, et al. Automated sensing of hydroponic macronutrients using a computer-controlled system with an array of ion-selective electrodes[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2013, 93:46–54.

[8] 付振海,王敏,李志伟,等. 一种 8-羟基喹啉衍生物的准备及对 Mg^{2+} 的检测[J]. 分析测试学报, 2021, 40(10):1520–1525.
FU Zhenhai, WANG Min, LI Zhiwei, et al. Synthesis of a fluorescence probe based on 8-hydroxyquinoline devivative and its application in Mg^{2+} ion detection[J]. Journal of Analytical Testing, 2021, 40(10):1520–1525. (in Chineses)

[9] LI Chaorui, LI Siliang, WANG Guanqun, et al. Spectroscopic properties of a chromone-fluorescein conjugate as Mg^{2+} “turn on” fluorescent probe[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2018, 356:700–707.

[10] WU Jianjian, TIAN Ji, ZHANG Jie, et al. Plant-derived nutrient solution improves thinning effect on pear flowers and fruits [J]. Brazilian Journal of Botany, 2019, 42(2):283–294.

[11] AZADBAKHT R, MOSTAFA K, SAEID M. Salicylimine-based fluorescent chemosensor for magnesium ions in aqueous solution[J]. Inorganica Chimica Acta, 2021, 514:12–21.

- [12] ARNAUD G, TEBO A G. Sensing cellular biochemistry with fluorescent chemical-genetic hybrids[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2020, 57: 58 – 64.
- [13] LIU Min, YU Xia, LI Ming, et al. Fluorescent probes for the detection of magnesium ions (Mg^{2+}): from design to application[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(23):12573 – 12587.
- [14] CHOWDHURY S, BIPIN R, ANKITA D, et al. Review on recent advances in metal ions sensing using different fluorescent probes[J]. *Journal of Fluorescence*, 2018, 28(4):999 – 1021.
- [15] YOSHIO S, YOKOYAMA K. Development of functional fluorescent molecular probes for the detection of biological substances[J]. *Biosensors*, 2015, 5(2): 337 – 363.
- [16] ZHANG Qin, WANG Hongqing, WANG Yuyuan, et al. A new Schiff base fluorescent indicator for the detection of Mg^{2+} and its application to real samples[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(8): 6681 – 6693.
- [17] 张勤. 水杨酰肼类席夫碱荧光传感器的合成及性能研究[D]. 衡阳:南华大学, 2016.
ZHANG Qin. Synthesis and performance study of salicylhydrazone Schiff base fluorescent sensors[D]. Hengyang:South China University, 2016. (in Chinses)
- [18] MEN Guangwen, ZHANG Guirong, LIANG Chunshuang, et al. A dual channel optical detector for trace water chemodosimetry and imaging of live cells[J]. *The Analyst*, 2013, 138(10): 2847 – 2857.
- [19] MEN Guangwen, CHEN Chunrong, ZHANG Shitong, et al. A real-time fluorescent sensor specific to Mg^{2+} : crystallographic evidence, DFT calculation and its use for quantitative determination of magnesium in drinking water[J]. *Dalton Transactions* (Cambridge, England: 2003), 2015, 44(6): 2755 – 2762.
- [20] 周丽娜,程树朝,于海业,等. 初期稻叶瘟病害的叶绿素荧光光谱分析[J]. *农业机械学报*, 2017, 48(2): 203 – 207.
ZHOU Li'na, CHENG Shuzhao, YU Haiye, et al. Chlorophyll fluorescence spectroscopy analysis of initial rice leaf blight disease[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(2): 203 – 207. (in Chinese)
- [21] ZHANG Zhipeng, FENG Jiayu, HANG Pengcheng, et al. Ratiometric fluorescent detection of phosphate in human serum with functionalized gold nanoclusters based on chelation-enhanced fluorescence[J]. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 2019, 298: 686 – 692.
- [22] WANG G, QIN J, FAN L, et al. A turn-on fluorescent sensor for highly selective recognition of Mg^{2+} based on new Schiff's base derivative[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2016, 314: 29 – 34.
- [23] ABHA P, AJIT K, SIDDHARTH V, et al. A highly specific 'Turn-On' fluorescent detection of Mg^{2+} through a xanthene based fluorescent molecular probe[J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(8): 6724 – 6729.
- [24] 漆明星,杨普,邹铃,等. 基于量子点荧光探针的重金属离子 Hg^{2+} 检测方法[J]. *农业机械学报*, 2019, 50(增刊): 195 – 199.
QI Mingxing, YANG Pu, ZOU Ling, et al. A quantum dot fluorescent probe based method for the detection of heavy metal ions Hg^{2+} [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2019, 50(Supp.): 195 – 199. (in Chinese)

(上接第 328 页)

- [19] 王加华,李鹏飞,曹楠宁,等. 基于 iPLS 原理最优信息区间的桃糖度组合权重 PLS 模型研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2009, 28(5):386 – 391.
WANG Jiahua, LI Pengfei, CAO Nanning, et al. Study on PLS model for optimizing information interval based on iPLS principle[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Wave*, 2009, 28(5):386 – 391. (in Chinese)
- [20] 孙旭东,董小玲. 近红外光谱快速检测马铃薯全粉还原糖[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(14):262 – 268.
SUN Xudong, DONG Xiaoling. Rapid detection of reducing sugar in potato powder by near infrared spectroscopy [J]. *Transactions of the CSAE*, 2013, 29(14):262 – 268. (in Chinese)
- [21] HAN Qingjuan, WU Hailong, CAI Chenbo, et al. An ensemble of Monte Carlo uninformativ variable elimination for wavelength selection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 612(2):121 – 125.
- [22] 李红,张凯,陈超,等. 基于高光谱成像技术的生菜冠层含水率检测[J]. *农业机械学报*, 2021, 52(2):211 – 217, 274.
LI Hong, ZHANG Kai, CHEN Chao, et al. Detection of water content in lettuce canopy based on hyperspectral imaging technology[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2021, 52(2):211 – 217, 274. (in Chinese)
- [23] 朱亚星,于雷,洪永胜,等. 土壤有机质高光谱特征与波长变量优选方法[J]. *中国农业科学*, 2017, 50(22):4325 – 4337.
ZHU Yaxing, YU Lei, HONG Yongsheng, et al. Hyperspectral characteristics of soil organic matter and optimization method of wavelength variables[J]. *Scientia Agriculture Sinica*, 2017, 50(22):4325 – 4337. (in Chinese)
- [24] 李冠稳,高小红,肖能文,等. 基于 sCARS – RF 算法的高光谱估算土壤有机质含量[J]. *发光学报*, 2019, 40(8):1030 – 1039.
LI Guanwen, GAO Xiaohong, XIAO Nengwen, et al. Hyperspectral estimation of soil organic matter content based on sCARS – RF algorithm[J]. *Acta Luminifera Sinica*, 2019, 40(8):1030 – 1039. (in Chinese)