

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2022.05.006

Eu³⁺修饰配位聚合物的构筑及对水中 Pb²⁺的荧光检测

张艳秋, 孙旻睿, 杜尔登, 许霞, 彭明国

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 通过水热法制备钼多酸型配位聚合物((4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)), 利用后合成方法修饰 Eu³⁺, 构建具备荧光性能的复合材料 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)]用于水环境 Pb²⁺的检测。采用 X-射线衍射仪、扫描电镜、傅里叶红外光谱仪、荧光光谱仪等对 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)]结构及性能进行表征, 并考察其对水环境中 Pb²⁺的检测性能。结果表明, Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)]的形貌、结构与(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)基本一致, 且在 320 nm 的紫外光照射下, 在 618 nm 处出现新的红色荧光发射峰。该荧光发射峰强度在水环境中保持稳定, 且当水环境中存在 Pb²⁺时, 被迅速(8 min)猝灭, 检测限可达 0.036 μmol/L (7.5 μg/L), 检测性能不受其他水中常见离子干扰, 为水体 Pb²⁺的灵敏检测提供了一种简单可靠的新方法。

关键词: 配位聚合物; 后修饰; 荧光; 检测; 铅离子

中图分类号: X 502

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2022)05-0039-09

Fluorescent Detection of Pb²⁺ in Water Environment by a Eu³⁺ Functionalized Coordination Polymer

ZHANG Yanqiu, SUN Minrui, DU Erdeng, XU Xia, PENG Mingguo

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Polyoxomolybdate-based coordination polymer ((4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)) was prepared by hydrothermal method and used in Pb²⁺ detection in water environment. The fluorescence composite, Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)], was further constructed by doping Eu³⁺ cations to (4-Hap)₄(Mo₈O₂₆). The prepared composite was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectra (FT-IR), fluorescent spectroscopy. Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] was used as a fluorescence sensor to investigate the detection performance of Pb²⁺ in water. Results show

收稿日期: 2022-02-20。

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20210856); 常州市科技支撑计划(应用基础)资助项目(CJ20210117); 常熟市科技发展(社会发展)资助项目(CS202005); 常州大学自然科学基金资助项目(ZMF21020017)。

作者简介: 张艳秋(1990—), 女, 山东青州人, 博士, 讲师。E-mail: zhangyanqiu@cczu.edu.cn

引用本文: 张艳秋, 孙旻睿, 杜尔登, 等. Eu³⁺修饰配位聚合物的构筑及对水中 Pb²⁺的荧光检测[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(5): 39-47.

that the morphology and structure of $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ are basically the same as that of $(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})$, and a new red emission peak appears at 618 nm under the irradiation of 320 nm UV light. The fluorescence emission peak intensity remained stable in water environment, and it was quenched rapidly (8 min) when Pb^{2+} was present in the water environment. The detection limit can reach to $0.036 \mu\text{mol/L}$ ($7.5 \mu\text{g/L}$), and the detection performance remains stable in the presence of other common ions in water, which provided a new method for Pb^{2+} detection in water with high sensitivity.

Key words: coordination polymer; post-modification; fluorescence; detection; lead ions

重金属在水体中通常以离子或络合态形式存在,难以生物降解,危害较大且较难处理。在各种有毒重金属离子中, Pb^{2+} 离子常存在于水生生态系统中,且即使较低浓度也会对人类健康和生活环境造成永久性的损害^[1-3]。目前 Pb^{2+} 离子的检测通常采用原子吸收光谱仪、原子发射光谱仪、ICP-MS, XRF 等仪器,上述方法虽然可以提供可靠的数据,但需配备专业测试人员、大型仪器设备,且需要耗时的样品前处理及昂贵的测试费用等^[4-6]。因此,在保证准确度和灵敏度的基础上,科研人员致力于开发操作简单、成本低廉、响应快速的水体 Pb^{2+} 检测技术。目前,基于荧光的化学传感器因其响应快、便携、操作方便等优点得到广泛应用^[7-10]。

类似于瞬态和比色发光传感器的应用,荧光传感器利用肉眼观察目标物引起的发光颜色变化的信号,获得污染物检测信息,具有操作简单、高效可靠的优势。在各种荧光化学传感器中,具有荧光性能的配位聚合物材料在金属离子的传感方面受到广泛关注^[11-12]。特别是一些镧系配位聚合物,因其镧系离子的内在特性及配体与镧系中心之间的能量转移,表现出显著的发光特性^[13-16]。其中 Eu^{3+} 离子由于具有较强的红光辐射特性,被广泛用于合成发光的镧系配位聚合物,在传感材料领域具有较大应用前景^[17-18]。

研究利用水热法合成一种钼多酸配位聚合物,并通过后修饰方式引入 Eu^{3+} ,构建一种具有较好荧光性能的复合材料 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 。利用 X-射线衍射仪、扫描电镜、傅里叶红外光谱仪、荧光光谱仪等多种表征手段对 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 结构及性能进行分析,并考察 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 作为荧光传感器在水环境中 Pb^{2+} 的检测性能。研究工作不仅提供了一种可靠、简便水体 Pb^{2+} 检测方法,也为检测水体 Pb^{2+} 的镧系配位聚合物设计提供了新思路。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

试剂:氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)、四水合钼酸铵 ($\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、4-氨基吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$, 4-ap)、氯化铕 ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氯化铅 (PbCl_2)、氯化镁 (MgCl_2)、氯化钾 (KCl)、氯化钙 (CaCl_2)、氯化钠 (NaCl)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、溴化钠 (NaBr) (分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司)。

主要仪器:场发射扫描电子显微镜 (SEM, Nova NanoSEM 450, 美国 FEI 公司), X-射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, 德国布鲁克公司), 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 5700, 美国热电公司), 荧光光谱仪 (Lumina, 美国赛默飞世尔公司)。

1.2 $(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 的合成

在钼酸铵和 4-氨基吡啶的体系中,以氯化镉作为催化剂,通过水热法制备而成。具体操作为:将

0.3 mmol 的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.068 5 g), 0.6 mmol 的 $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.741 5 g) 和 0.3 mmol 的 4-ap (0.028 g) 溶解至装有 20 mL 去离子水的烧杯中, 超声混合 30 min。将上述混合溶液转移至 25 mL 的聚四氟乙烯内衬中, 密封于不锈钢反应釜中, 放置于 160 °C 的电热鼓风干燥箱内反应 72 h。反应结束后冷却至室温, 将产物过滤, 分别用去离子水和乙醇清洗 3 次, 得到白色颗粒状晶体, 即为 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 。将清洗干净的 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 于电热鼓风干燥箱中 60 °C 条件下干燥 6 h, 充分研磨至粉末状备用。

1.3 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)]的制备

取 0.073 2 g 的 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL 的乙醇溶液中, 配制浓度为 2 mmol/L 的氯化铕溶液。取 1 g 研磨充分的 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 粉末分散至上述 100 mL 氯化铕溶液中, 在 50 °C 的条件下磁力搅拌 24 h。搅拌结束后, 将固体粉末离心分离, 并分别用去离子水和乙醇清洗 3 次以去除多余的 Eu^{3+} 。将清洗后的固体粉末置于真空干燥箱, 在 60 °C 的条件下干燥 12 h, 得到最终产物, 即为 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 。

1.4 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)]的性能表征

利用扫描电镜观察 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 及 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 的微观形貌; 利用粉末 X-射线衍射仪测定 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 及 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 的 X-射线衍射图谱; 利用傅里叶变换红外光谱仪测定 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 及 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 的表面官能团; 在室温条件下, 使用装有 150 W 氙灯的荧光光谱仪测得材料的荧光光谱。

1.5 Pb²⁺检测实验

$\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 对水体中 Pb^{2+} 检测的响应动力学探究步骤: 在室温条件下, 将 5 mg 的 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 粉末分散至 5 mL 的 Pb^{2+} (10 mmol/L) 水溶液中, 测试不同时间下 (0~2 h) 的荧光强度。

$\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 检测水体中 Pb^{2+} 性能探究: 将 5 mg 的 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 加入到 5 mL 不同浓度的 Pb^{2+} 水溶液中, 充分混合 8 min, 测定溶液的荧光强度。实验过程中, 以恒速 (200 r/min) 对溶液进行搅拌, 以保持溶液中各成分能够在水中均匀分散。

2 结果与讨论

2.1 (4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)和 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)]的性能表征

对 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 的结构进行 XRD 测试(图 1 (a)), 在 XRD 图谱中, $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 的衍射峰规整, 且角度位置与单晶 XRD 结构解析得到的一一对应, 表明 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 合成成功且成分纯净无杂质。 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 的红外光谱图(图 1 (b)) 在 3 454 cm^{-1} 和 3 266 cm^{-1} 处为未配位—NH₂ 的红外吸收峰。1 700 cm^{-1} 和 1 000 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 4-氨基吡啶中 C=C 和 C=N 键的振动峰, 600~1 000 cm^{-1} 范围内的吸收峰为 β 型八钼酸阴离子 Mo=O 和 Mo—O—Mo 的伸缩振动峰。研究表明, 在 pH 为 2~10 的水溶液中, $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 表面均带负电荷。未配位氨基的反应活性较高, 且 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 与 Eu^{3+} 之间存在强静电作用, 因此将 Eu^{3+} 修饰到 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 上在理论上具有较强的可行性。由图 1 (b) 可以看出, 与 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 相比, $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 中—NH₂ 吸收峰强度降低, 推测是 Eu^{3+} 与 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 中—NH₂ 发

生配位引起的。

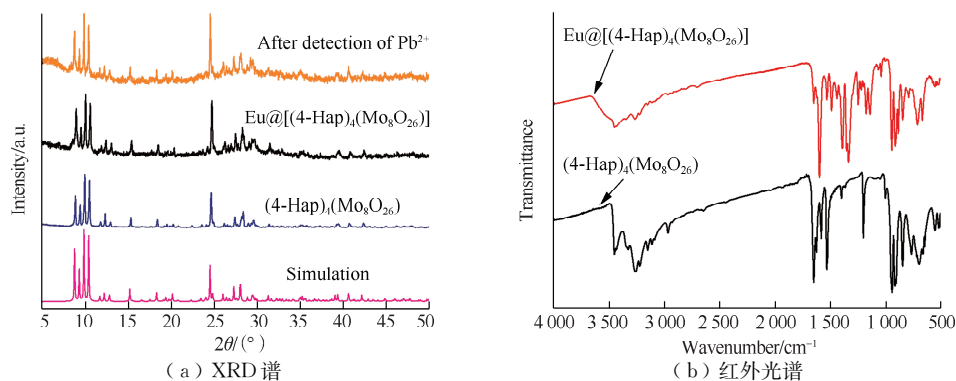


图1 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 和 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 的 XRD 和红外光谱图

Fig.1 XRD patterns and FT-IR spectra of $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ and $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$

由图 1 (a) 可以看出, $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 与 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 的 XRD 图谱一致, 表明修饰后的 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 中 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 的结构并未被破坏。由图 2 (a) 和图 2 (b) 可以看出, $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 和 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 形貌相似, 都具有类似岩石形貌。图 2 (c), 图 2 (d) 分别为 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 表面的 Mo, Eu 元素扫描图, 可证明 Eu 元素的存在, 且 Eu^{3+} 元素分布与 Mo 元素一致, 表明 Eu^{3+} 与 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 之间存在静电作用。从红外光谱图 (图 1 (b)) 可以看出, 与 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 相比, $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 中 $-\text{NH}_2$ 的吸收峰强度降低, 表明 Eu^{3+} 与 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 中 $-\text{NH}_2$ 发生了配位。因此, 在 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 中, Eu^{3+} 可能是通过与 $-\text{NH}_2$ 和 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 的螯合而负载到 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 上的。

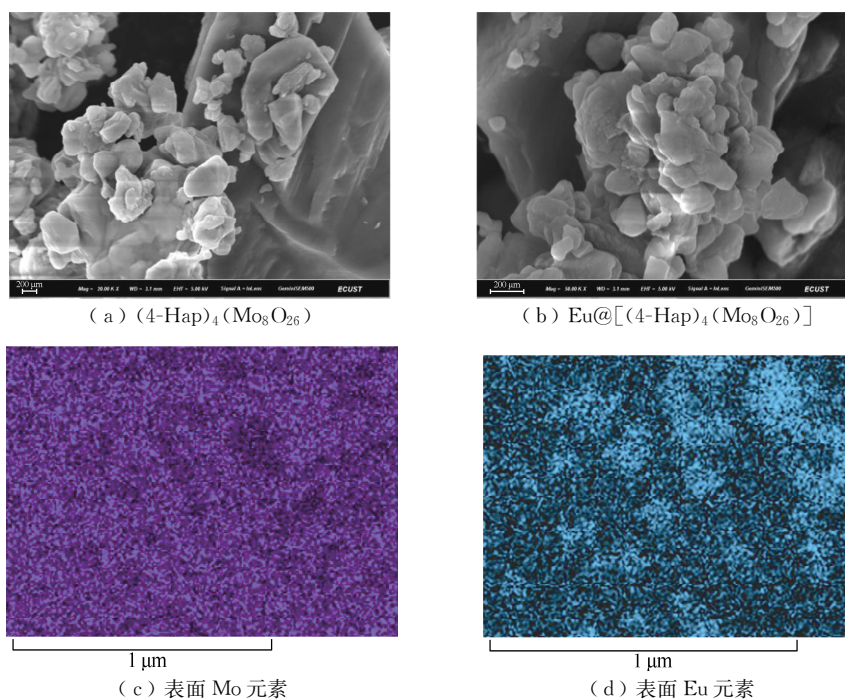


图2 $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$, $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 的 SEM 图及 Mo, Eu 的元素扫描图

Fig.2 SEM images of $(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$, $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ and element mapping of Mo, Eu

2.2 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 的荧光性能

$(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ 和 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 固体颗粒在室温条件下的荧光光谱如图 3 所示,

在 320 nm 的激发光照射下, (4-Hap)₄(Mo₈O₂₆) 的发射光谱存在一个强度较弱但峰宽较宽的发射峰, 特征峰的位置在 478 nm 处, 该发射峰是由 (4-Hap)₄(Mo₈O₂₆) 的配体 (4-Hap) 中发生 $\pi \rightarrow \pi$ 转移引起的。(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆) 负载 Eu³⁺ 后, 在 320 nm 的激发光照射下, Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 在 478 nm 的位置仍具有一个强度弱但峰宽较宽的发射峰, 并分别在 594, 618, 652, 700 nm 处具有了 Eu³⁺ 的荧光特征发射峰, 这些特征峰分别是由 Eu³⁺ 中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=1, 2, 3, 4$) 转移引起的^[19]。在 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 中, 最强的荧光发射光为红光, 来自于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 转换, 表明 Eu³⁺ 是通过非反向对称负载到 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 上的。另外, 在 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 发射光谱的 594 nm 处出现的由 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 转换产生的发射峰, 仅会在 Eu³⁺ 处于低对称性时才会出现^[20], 这也验证了 Eu³⁺ 是通过非反向对称负载到 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 上的结论。在紫外光照射下, Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 中能量可以从配体有效地转移到 Eu³⁺ 离子上, 敏化 Eu³⁺ 离子产生荧光^[21], 表明 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 具有作为发光传感器的应用潜力。

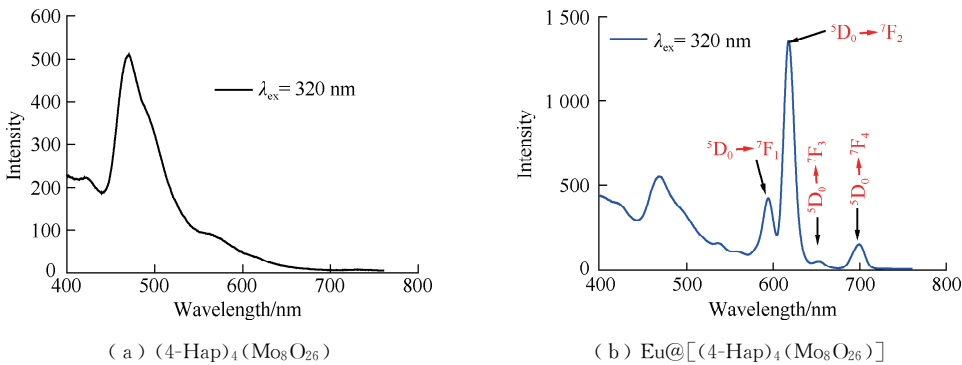


图 3 (4-Hap)₄(Mo₈O₂₆) 和 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 的荧光发射光谱
Fig.3 Emission spectra of (4-Hap)₄(Mo₈O₂₆) and Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)]

将 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 分散到水中浸泡 2 d, 每隔一段时间对荧光强度进行测试。结果如图 4 所示, 在水中浸泡 2 d 后, Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 的荧光强度 ($\lambda_{em}=618$ nm) 几乎未发生变化, 表明 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 的荧光在水体环境中具有较好的稳定性。

2.3 水体中 Pb²⁺ 的检测

基于 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 具有良好的荧光性质和良好的水稳定性, 将其作为荧光探针对模拟废水中常见的重金属离子 Pb²⁺ 进行检测。将 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 加入到 Pb²⁺ (10 mmol/L) 溶液中形成悬浊液, 在 320 nm 的激发波长下, 测试悬浊液不同时间在 618 nm 处的荧光强度。结果如图 5 所示, 在 1 min 内, Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 的荧光发射峰强度迅速下降, 然后在 8 min 的时间内逐渐达到平衡, 表明 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 对水体中 Pb²⁺ 具有快速的荧光响应。因此, 为保证荧光强度达到稳定状态, Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 对 Pb²⁺ 的检测实验均在接触 8 min 后进行测试。

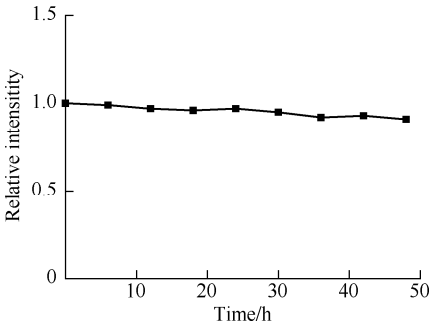


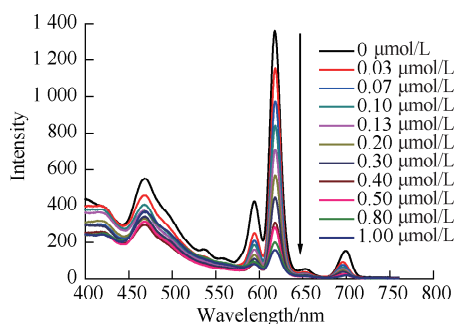
图 4 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 在水中浸泡 2 d 的荧光强度变化
Fig.4 Fluorescence intensity changes of Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] with different immersion time in water

为探究 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 检测水体中 Pb^{2+} 的灵敏度, 每次称取研磨充分的 5 mg $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 样品, 分别加入到 5 mL 不同浓度的 Pb^{2+} 水溶液中, 充分接触 8 min 后, 在波长为 320 nm 光的激发下测试悬浊液的荧光强度。测试结果如图 6 (a) 所示, 随着 Pb^{2+} 的浓度由 0 提高到 1 $\mu\text{mol/L}$, $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 荧光光谱中 618 nm 处的荧光峰强度逐渐降低, 浓度为 1 $\mu\text{mol/L}$ 的 Pb^{2+} 对其荧光强度的猝灭效率可以达到 90%。运用 Stern-Volmer (SV) 方程^[22] (式 (1)) 对荧光猝灭效果进行拟合。

$$I_0/I = 1 + K_{\text{sv}} [\text{M}] \quad (1)$$

式中: K_{sv} 为猝灭常数, L/mol ; $[\text{M}]$ 为被分析 Pb^{2+} 的浓度, $\mu\text{mol/L}$; I_0 和 I 分别为加入 Pb^{2+} 前后 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 在 618 nm 处的荧光发射强度。

由线性拟合结果(图 6 (b))看出, $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 对 Pb^{2+} 的 SV 曲线在 0~1 $\mu\text{mol/L}$ 呈现良好的线性关系, 线性方程为 $I_0/I = 1 + 76\,189 [\text{Pb}^{2+}]$, $R^2 = 0.995$ 。 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 对 Pb^{2+} 的 K_{sv} 值为 $7.62 \times 10^4 \text{ L/mol}$, 表明 Pb^{2+} 对 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 具有较高的猝灭效率^[22]。基于 $3\sigma/K_{\text{sv}}$ (σ 为 3 次测试空白溶液荧光强度的标准偏差), 计算得到最低检测限 (LOD) 为 0.036 $\mu\text{mol/L}$ (7.5 $\mu\text{g/L}$), 该检测限远低于美国环境保护署 (EPA) 标准限值 (15 $\mu\text{g/L}$)^[23]。



(a) $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 检测 Pb^{2+} 荧光光谱图

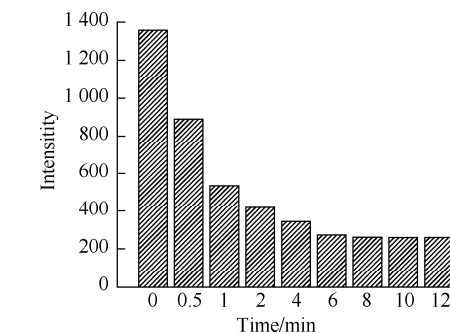
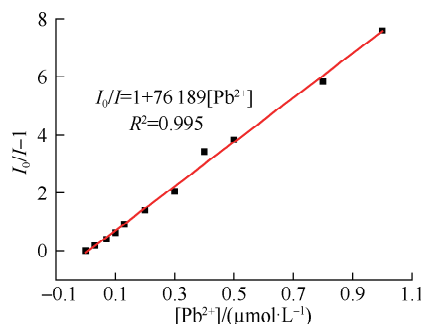


图 5 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 在 Pb^{2+} 溶液中不同时间下的荧光强度

Fig.5 Fluorescence intensity of $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ with different immersion time in Pb^{2+} solution



(b) SV 拟合曲线

图 6 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 检测 Pb^{2+} 的性能

Fig.6 Performance of $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ for Pb^{2+} detection

2.4 选择性探究

传感器选择性能是衡量其能否实际应用的关键指标。选用水体中常见的阴、阳离子 (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) 进行测试, 研究其对 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 传感性能的影响。称取 5 mg 的 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 分散至 5 mL, 10 mmol/L 的上述各离子溶液中, 8 min 后, 在 320 nm 波长的光激发下, 记录溶液的荧光强度, 结果如图 7 (a) 所示。只有 Pb^{2+} 对 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 具有明显的荧光猝灭效果, 其他离子对 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 荧光强度的影响均可以忽略。将 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 分别分散至 Pb^{2+} 和上述其中一种离子的混合溶液中, 测试溶液的荧光强度, 结果如图 7 (b) 所示, 混合溶液对 $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 的荧光猝灭效果与仅存在 Pb^{2+} 离子时几乎一致。上述实验结果表明, $\text{Eu}@[(4\text{-Hap})_4 (\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 可以通过荧光猝

灭效果选择性检测水环境中的 Pb²⁺ 离子, 上述离子并不会对检测效果造成干扰。

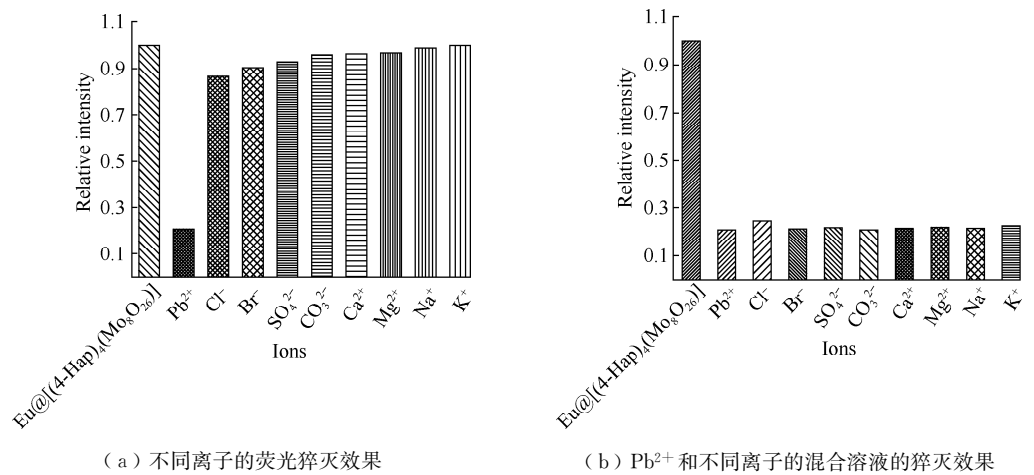


图 7 室温条件下, 不同离子及混合离子的混合溶液对 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 的荧光猝灭效果

Fig.7 Comparison of the luminescence intensity of Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] towards different anions and the coexistent anions with Pb²⁺ solution added

3 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)]检测 Pb²⁺ 的机理分析

导致镧系配位聚合物荧光变化的主要原因来自于镧系配位聚合物与离子之间可能存在的相互作用: ① 镧系配位聚合物的结构被离子破坏; ② 能量转移过程被离子与镧系配位聚合物有机配体间的相互作用影响; ③ 能量转移过程被离子与镧系配位聚合物镧系离子间的相互作用影响。

基于 XRD 测试, 探究检测 Pb²⁺ 后 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 的结构稳定性。结果如图 1 (a) 所示, 检测 Pb²⁺ 后 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 的 XRD 衍射图谱与检测前的 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 图谱一致, 说明测试前后晶体结构一致, 排除了①中晶体结构破坏导致荧光猝灭的机理。

先前研究表明(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆) 在 pH 为 2~10, Zeta 电位为负值^[24], 因此(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆) 与 Pb²⁺ 之间存在较强的静电作用。DU 等^[25] 的吸附实验结果表明(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆) 对 Pb²⁺ 的吸附量可达 1 105.7 mg/g, 这意味着在 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 检测 Pb²⁺ 的过程中, Pb³⁺ 会与 Eu³⁺ 存在竞争吸附作用, 使得部分 Eu³⁺ 的结合位点被占据, 重新回到水溶液中, 导致荧光猝灭 (图 8)。

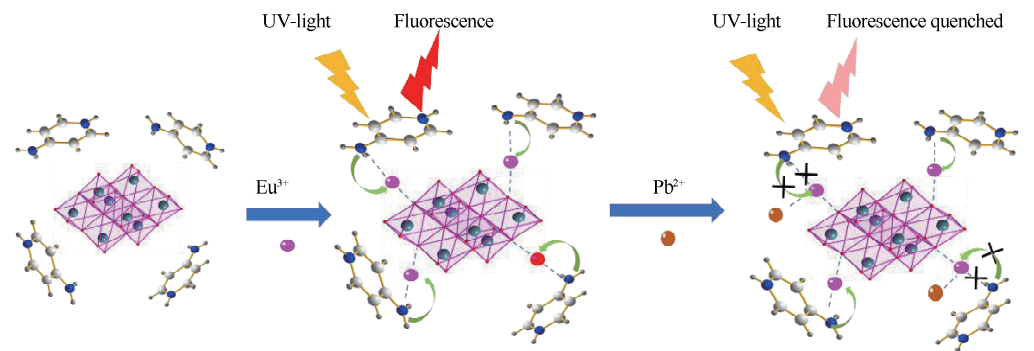


图 8 Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)] 的合成及识别 Pb²⁺ 的过程示意图

Fig.8 Scheme of the synthesis and recognition of Pb²⁺ with Eu@[(4-Hap)₄(Mo₈O₂₆)]

4 结 论

1) 以晶体工程学为指导,合成钼多酸配位聚合物,并通过后修饰镧系金属离子 Eu^{3+} ,构建一种具有 Eu^{3+} 特征荧光性能的镧系荧光复合材料($\text{Eu}@\text{[(4-Hap)}_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$)。

2) $\text{Eu}@\text{[(4-Hap)}_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 能够在较短时间内(8 min)对水体中 Pb^{2+} 产生响应,最低检测限为 $0.036 \mu\text{mol/L}$ ($7.5 \mu\text{g/L}$),远低于美国环境保护署(EPA)标准限值($15 \mu\text{g/L}$)。

3) $\text{Eu}@\text{[(4-Hap)}_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 对水体中常见污染离子具有不同亲和力,测试中选取的水体中其他常见离子不会使其发生荧光猝灭,即水中其他常见离子不会对 $\text{Eu}@\text{[(4-Hap)}_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 检测 Pb^{2+} 产生干扰,表明 $\text{Eu}@\text{[(4-Hap)}_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ 对检测水体中 Pb^{2+} 具有较好的选择性。

参考文献:

- [1] LI L, CHEN Q, NIU Z G, et al. Lanthanide metal-organic frameworks assembled from a fluorene-based ligand: selective sensing of Pb^{2+} and Fe^{3+} ions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(9): 1900-1905.
- [2] JI G F, LIU J J, GAO X C, et al. A luminescent lanthanide MOF for selectively and ultra-high sensitively detecting Pb^{2+} ions in aqueous solution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(21): 10200-10205.
- [3] 徐朦,刘畅,周美成,等.粉末状凹凸棒土轻质滤料吸附水中铅离子研究[J].常州大学学报(自然科学版),2019,31(3): 80-87.
- [4] JIN G P, XU S Y, LEI P, et al. Electrochemical mediated preparation of chelating polymer brushes at paraffin-impregnated graphite electrode for Pb^{2+} sensing[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 526-531.
- [5] NAGARKAR S S, JOARDER B, CHAUDHARI A K, et al. Highly selective detection of nitro explosives by a luminescent metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2013, 52(10): 2881-2885.
- [6] ZHAN S S, XU H C, ZHANG D W, et al. Fluorescent detection of Hg^{2+} and Pb^{2+} using GeneFinderTM and an integrated functional nucleic acid[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 72: 95-99.
- [7] 陈阳,赵杰,张嘉惠,等.罗丹明 B-钼基金属有机框架复合材料高选择性荧光检测铁离子[J].分析化学,2021,49(4): 642-651.
- [8] 吴琪琪,温一航. Tb(Ⅲ)金属有机框架材料对 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的荧光检测[J].无机化学学报,2020,36(5): 941-948.
- [9] DEMIREL G B, DAGLAR B, BAYINDIR M. Extremely fast and highly selective detection of nitroaromatic explosive vapours using fluorescent polymer thin films[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(55): 6140-6142.
- [10] GOLE B, BAR A K, MUKHERJEE P S. Modification of extended open frameworks with fluorescent tags for sensing explosives: competition between size selectivity and electron deficiency [J]. *Chemistry*, 2014, 20(8): 2276-2291.
- [11] SPOKOYNY A M, KIM D, SUMREIN A, et al. Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1218-1227.
- [12] ZHANG Y Q, LIU J X, WU X H, et al. Ultrasensitive detection of Cr(VI) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$) ions in water environment with a fluorescent sensor based on metal-organic frameworks combined with sulfur quantum dots[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1131: 68-79.
- [13] 隗玉,张亚如,陈企发,等. 镧系金属有机骨架比例荧光检测萘普生[J].分析测试学报,2021,40(3): 333-339.
- [14] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674.
- [15] LIN Z G, SONG F Q, WANG H, et al. The construction of a novel luminescent lanthanide framework for the selective sensing of Cu^{2+} and 4-nitrophenol in water[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(5): 1874-1886.

- [16] WU N, GUO H, WANG X Q, et al. A water-stable lanthanide-MOF as a highly sensitive and selective luminescence sensor for detection of Fe³⁺ and benzaldehyde[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 616: 126093.
- [17] HAO J N, YAN B. A water-stable lanthanide-functionalized MOF as a highly selective and sensitive fluorescent probe for Cd²⁺ [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(36): 7737-7740.
- [18] CHE H C, LI Y, TIAN X K, et al. A versatile logic detector and fluorescent film based on Eu-based MOF for swift detection of formaldehyde in solutions and gas phase[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 124624.
- [19] HE X H, YAN B. A novel Sc³⁺-containing fluoride host material for down-and up-conversion luminescence[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(25): 3910-3912.
- [20] LIU Y Y, DECAET R, BOGAERTS T, et al. Bipyridine-based nanosized metal-organic framework with tunable luminescence by a postmodification with Eu(III): an experimental and theoretical study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(21): 11302-11310.
- [21] QIN S J, HAO J N, XU X Y, et al. Highly sensing probe for biological metabolite of benzene series pollutants based on recyclable Eu³⁺ functionalized metal-organic frameworks hybrids[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 253: 852-859.
- [22] ZHAO H X, LIU L Q, LIU Z D, et al. Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off-on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(9): 2604-2606.
- [23] BEQA L, SINGH A K, KHAN S A, et al. Gold nanoparticle-based simple colorimetric and ultrasensitive dynamic light scattering assay for the selective detection of Pb(II) from paints, plastics, and water samples[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(3): 668-673.
- [24] ZHANG Y Q, WANG C C, ZHU T, et al. Ultra-high uptake and selective adsorption of organic dyes with a novel polyoxomolybdate-based organic-inorganic hybrid compound[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(57): 45688-45692.
- [25] DU X D, WANG C C, ZHONG J, et al. Highly efficient removal of Pb²⁺ by a polyoxomolybdate-based organic-inorganic hybrid material {(4-Hap)₄[Mo₈O₂₆] } [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 1866-1873.

(责任编辑:谭晓荷)