



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.202203041

中图分类号 X830.2

文献标识码 A

王超, 姜一菡, 李彭, 等. 基于 CDs@MIL-101-NH₂ 复合材料的水体铅离子荧光检测方法及其效果分析[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9): 3031-3040. [WANG Chao, JIANG Yihan, LI Peng, et al. Fluorescence detection of lead ions in water and its effect analysis based on CDs@MIL-101-NH₂ composite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(9): 3031-3040.]

基于 CDs@MIL-101-NH₂ 复合材料的水体铅离子荧光检测方法及其效果分析

王超¹, 姜一菡², 李彭^{1,2,✉}, 张景新¹, 何义亮^{1,2}

1. 上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 200240; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

摘要 为探究 CDs@MIL-101-NH₂ 对铅离子的荧光法检测性能及荧光淬灭机理, 采用水热法制备了碳点 (N, S, I-CDs) 修饰 MIL-101-NH₂(Fe) 的复合材料, 使用 TEM、XRD、FT-IR、XPS 对复合材料进行了表征。结果表明: 采用水热法成功构建了 CDs@MIL-101-NH₂ 复合材料, 碳点的引入未对 MIL-101-NH₂ 结构造成很大影响, 且氨基修饰于 MOF 框架上; CDs@MIL-101-NH₂ 复合材料在激发波长为 340 nm、发射波长为 436 nm、材料的质量浓度为 10 mg·L⁻¹、pH 为 7 的条件下具有最佳荧光强度; CDs@MIL-101-NH₂ 荧光探针可对水体铅离子做出荧光响应, 有较好的选择性, 在 1.22~500 μmol·L⁻¹ 内具有良好的拟合度 ($R^2=0.9988$), 检出限为 1.22 μmol·L⁻¹; 荧光探针与铅离子结合后发生荧光淬灭现象, 可能是由于复合材料上的氨基与铅离子发生相互作用引起的, 且荧光碳点修饰提高了 MIL-101-NH₂ 检测水体铅离子的性能; 在实际水样的铅离子检测中, 样品回收率为 97.24%~106.16%, 相对标准偏差 RSD<4%, 说明这一新型的 CDs@MIL-101-NH₂ 复合材料可用于荧光法检测水体中的铅离子。本研究结果可为灵敏高效的荧光探针的设计与制备提供一种新思路, 亦可为便捷的原位检测铅离子荧光方法的进一步开发和应用提供参考。

关键词 CDs@MIL-101-NH₂ 复合材料; 荧光探针; 水体铅离子; 荧光淬灭

铅 (Pb) 是一种普遍存在且具有生理毒性和生物蓄积性的重金属^[1], 低浓度暴露也会对人体和生态环境造成永久性损害^[2-3], 被公认为最具毒性的金属之一^[4]。铅离子主要来源于铅冶炼、电池制造、印刷和采矿等行业。根据地表水环境质量标准, V 类水中 Pb²⁺ 的含量为不高于 0.1 mg·L⁻¹^[5]。目前, 重金属检测方法包括原子光谱法、色谱法、电化学法、表面增强拉曼光谱法等^[6-8]。这些方法灵敏度高、重现性好, 但存在预处理复杂、耗时、设备昂贵等缺点^[9]。与之相比, 荧光检测法具有速度快、操作简单、价格低廉等优点^[10], 适用于偏远分散水源的检测以及突发环境事件的应急检测。因此, 开发一种便捷原位检测铅离子的方法势在必行。

金属-有机框架 (MOFs) 是一种新型的微孔材料, 它通过金属离子或金属簇与有机配体之间的配位进行组装, 在吸附和分离^[11-12]、催化^[13]、光电及电化学^[14] 等方面被广泛使用。MOFs 不仅具有表面积大、可结合位点多、设计性强等特点^[15], 而且具有良好的荧光性能。已有研究^[15-16] 表明, 基于 MOFs 的荧光传感器可以与重金属离子选择性结合, 与 Fe³⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Cr₂O₇²⁻ 和 CrO₄²⁻ 等结

收稿日期: 2022-03-04; 录用日期: 2022-05-22

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1900602); 上海交通大学“深蓝计划”基金项目 (SL2020MS014)

第一作者: 王超 (1997—), 女, 硕士研究生, 1285070238@sjtu.edu.cn; ✉通信作者: 李彭 (1982—), 男, 博士, 助理研究员, lipeng2016@sjtu.edu.cn

合后具有敏感的荧光淬灭响应。近年来,有研究者利用这种效应,开展了铅离子荧光法检测相关研究。LIU等^[17]通过合成碱土金属有机框架 $[\text{Ca}_2(\mu_{10}\text{-L})(\text{EtOH})]_n$,利用荧光淬灭机制检测 Pb^{2+} ,检测限达 $69.4\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。LI等^[18]合成的基于氟烯基的镧系元素金属-有机框架 $[\text{Eu}_2(\text{FDC})_3\text{DMA}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{DMA}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$,作为荧光探针可以快速选择性检测水相中的铅离子,检测限为 $8.22\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。现已报道的荧光探针存在灵敏度较低的问题,故制备灵敏高效的荧光探针具有十分重要的现实意义。

碳点(CDs)是一种新型的量子点,大量研究^[19-21]表明,CDs@MOFs复合材料是可调可设计的荧光探针,对各种目标分析物具有高灵敏度和选择性,是一种很有前途的荧光材料。HAO等^[19]通过合成花球状CDs@Eu-DPA MOFs,开发了一种检测 Cu^{2+} 的荧光探针,CDs发射的荧光可以降低激发源不稳定性等系统误差,从而提高荧光探针的精度。XU等^[20]设计了一种CD@Eu³⁺-MOF-253复合材料用于检测 Hg^{2+} ,并发现 Hg^{2+} 通过与CDs的表面官能团协调,可以显著淬灭CDs的荧光,而不影响Eu-MOF的荧光强度。到目前为止,已有许多关于MOFs的荧光探针研究^[19-21],然而,CDs@MOFs荧光材料用于重金属铅离子检测的研究鲜有报道。

本研究通过碳点(N, S, I-CDs)修饰MIL-101-NH₂,制备了CDs@MIL-101-NH₂复合材料,通过TEM、XRD、FT-IR、XPS等对材料进行表征,研究碳点修饰对MOFs结构的影响以及材料浓度、pH值、时间对CDs@MOFs复合材料荧光强度的影响,在将复合材料作为荧光探针用于水中 Pb^{2+} 的荧光检测过程中,考察其检测范围、检出限以及离子选择性等,探讨CDs@MIL-101-NH₂复合材料发生荧光淬灭的可能机理,以期荧光法检测重金属离子的MOF材料设计提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯。六水合氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和乙二胺购自国药集团;N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇购自麦克林有限公司;2-氨基对苯二甲酸购自毕得医药有限公司;三聚硫氰酸($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3$)购自贤鼎生物有限公司;碘酸钾(KIO_3)购自迈瑞尔有限公司;实验用水为去离子水,电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

1.2 CDs@MIL-101-NH₂(Fe)的制备

在碳点(N, S, I-CDs)制备过程中,室温下,将250 mg碘酸钾和25 mg三聚硫氰酸混合于25 mL去离子水中,加入1.5 mL乙二胺,超声振荡至完全溶解。将混合液置于50 mL聚四氟乙烯反应釜中,设定温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$,反应8 h,反应结束后,取出,自然冷却至室温。反应后的混合液经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 亲水PTFE滤膜过滤,取澄清溶液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存待用。

采用水热法,在室温下,将0.67 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol)和0.45 g $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ (2.5 mmol)分散于30 mL于DMF中,超声10 min,待完全溶解后,再加入体积为200 μL 的CDs溶液。将混合液转移至50 mL的聚四氟乙烯反应釜,置于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中,反应20 h。反应结束后,自然冷至室温,离心出产物,用乙醇反复离心洗涤3次以上去除多余的杂质,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下烘干,得到CDs@MIL-101-NH₂(Fe)复合材料。

1.3 材料表征方法

针对实验室制备的CDs@MIL-101-NH₂(Fe)材料,采用材料型场发射透射电镜(Talos F200X G2, USA)表征样品的形貌;采用MAXima 7000型X射线衍射分析仪(Shimadzu, Japan)表征材料的晶体结构;采用Nicolet 670光谱仪(Thermo Fisher, USA)记录傅里叶变换红外光谱并分析有机配体官能团的存在形态;采用X射线光电子能谱仪(Kratos, Japan)分析材料的元素及价态;采用Autosorb IQ3分析仪(Quantachrome, USA)测定材料的比表面积、介孔孔径分布;通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)法和Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法分别计算比表面积和孔径。

1.4 材料荧光性能的测试方法

在室温下, 采用荧光光谱仪 FLS1000 (Edinburgh, UK) 进行测量; 使用 450 W 的氙灯和光电倍增管 (PMT900) 作为测试光源。待测液的容器为石英比色皿 (1 cm×1 cm), 激发波长和狭缝宽度的选取须同时考虑样品特征与仪器最大接受荧光强度。将 1.0 g 的 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 粉末溶于 1 000 mL 的去离子水中, 超声 10 min, 使其完全分散均匀, 得到初始质量浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 的悬浮液荧光探针。然后将其质量浓度分别稀释至 5、10、25、50、100、200、300、500 mg·L⁻¹, 测量上述质量浓度材料的荧光强度。制备最佳质量浓度的 CDs@MOFs 溶液, 然后利用 1 mol·L⁻¹ 的硫酸和氢氧化钠溶液将其 pH 分别调至 5~13, 测量上述 pH 下的 CDs@MIL-101-NH₂ 荧光探针的荧光强度。在最佳浓度和最佳 pH 值下, 将响应时间设置为 1、20、60、90、120、150、180、240 和 300 min, 检测各个响应时间下溶液的荧光强度。

检测不同 Pb²⁺ 浓度 (0、10、20、40、60、80、100、120、150、180、200、240、280、320、360、400、450、500 μmol·L⁻¹) CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 溶液的荧光强度。CDs@MOFs 荧光探针效率的定量计算采用 Stern-Volmer 计算方法^[21] (式 (1))。

$$I_0/I = 1 + K_{sv} \cdot c \quad (1)$$

式中: I_0 和 I 分别为 CDs@MOFs 加入被分析物前后的荧光强度; c 为被分析物的浓度; K_{sv} 为 Stern-Volmer 常数, K_{sv} 值越高, 说明荧光探针的效率越高。

在 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 溶液溶液中, 加入阴离子 Cl⁻、CO₃²⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 以及阳离子 K⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Cr³⁺ (离子浓度=0.5 mmol·L⁻¹), 混合均匀并检测 CDs@MOFs 溶液的荧光强度。

1.5 实际水样的选取

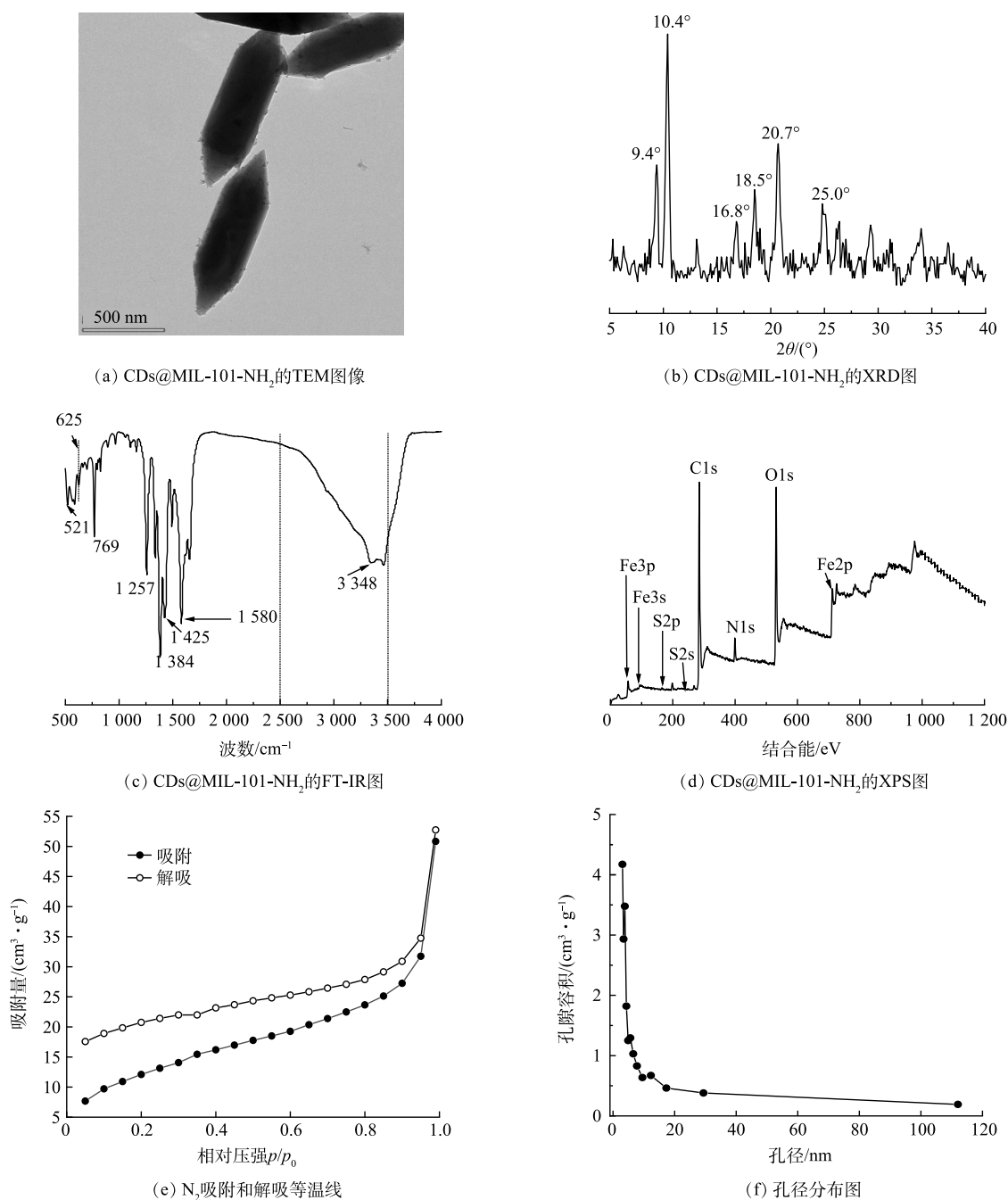
利用自来水和湖水来验证 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 荧光探针在水基质中检测铅离子的实用性。湖水水样取自思源湖 (上海交通大学), 自来水水样取自实验室 (上海交通大学)。水样均通过 0.45 μm 孔径的滤膜过滤, 去除悬浮颗粒物, 分别加入 Pb²⁺ 标准溶液, 制备出不同浓度的加标水样。将 1 mg CDs@MIL-101-NH₂ 分散于 100 mL 加标水样中, 孵育 90 min 后, 测其荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的表征

通过场发射透镜研究 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 的微观形貌。如图 1(a) 所示, 材料为纺锤形晶体, 与已有研究^[22] 中的 MIL-101-NH₂ 晶体形状一致。显然, MIL-101-NH₂ 在引入碳点后, 晶体形貌仍呈纺锤形, 说明碳点修饰不改变晶体形貌。XRD 对样品的组成和晶体形态表征结果如图 1(b) 所示。可以看出: CDs@MIL-101-NH₂ 的 XRD 谱图在 9.4°、10.4°、16.8°、18.5°、20.7°和 25.0°处有明显的特征峰; 10.4°和 16.8°处的特征峰与 MIL-101-NH₂(Fe) 的特征峰^[22-23] 符合, 在 25.0°处的特征峰与碳点 (N, S, I-CDs) 的特征峰^[24] 相符。这说明 CDs@MIL-101-NH₂ 复合材料的构建是成功的, 且碳点 (N, S, I-CDs) 的引入未对晶体 MIL-101-NH₂ 结构造成很大影响。

为研究 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 的结构, 采用傅里叶变换红外光谱仪分析有机配体官能团的存在形态, 红外光谱如图 1(c) 所示。吸附谱带在 625 cm⁻¹ 处分配给 Fe—O 键^[23], 1 400~1 600 cm⁻¹ 处对应芳香环上的 C=C 伸缩振动吸收峰, 1 384 cm⁻¹ 处的强波段对应 C—C 键、—COO—的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 说明 CDs@MIL-101-NH₂ 中存在二羧酸结构^[25]。769 cm⁻¹ 和 3 348 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是 N—H 键的摇摆带和 C—N 键的拉伸带^[24], 说明氨基已成功修饰于框架上。这些吸收振动峰与已有研究^[24] 中报道的 MIL-101-NH₂ 的特征峰相似。复合材料 CDs@MIL-101-NH₂ 中还出现了一些新的峰, 其中包括在 2 500~3 500 cm⁻¹ 处属于 O—H 键的伸缩振动峰^[26], 在 1 656 cm⁻¹ 处

图1 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 的表征分析图Fig. 1 Characterization figures of CDs@MIL-101-NH₂(Fe)

对应于C=O键的伸缩振动吸收峰以及1257 cm⁻¹、521 cm⁻¹对应的C—S键、C—I键的伸缩振动峰^[27]。这些新的特征峰进一步证实了碳点(N, S, I-CDs)在复合材料中的存在。本研究针对CDs@MIL-101-NH₂进行了XPS分析,结果如图1(d)所示。CDs@MIL-101-NH₂探测到的元素有C、N、O、Fe、S,碳点修饰的材料探测到的S元素进一步说明碳点(N, S, I-CDs)修饰过程的成功。I元素由于含量少而未被检测到,表明碳点在复合材料CDs@MIL-101-NH₂中的占比较少。

CDs@MIL-101-NH₂(Fe)的N₂吸附-解吸等温线如图1(e)所示。可以看出,曲线形状符合IV型等温线。CDs@MIL-101-NH₂材料的孔径分布如图1(f)所示,其比表面积为45.374 m²·g⁻¹,孔径为

3.054 nm, 这表明 CDs@MIL-101-NH₂ 具有介孔结构。

2.2 复合材料的荧光特性

图 2(a) 为 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 的荧光激发和发射光谱图。在检测过程中, 使用荧光光谱仪 FLS1000 在室温下进行测量, 使用 450 W 的氙灯和光电倍增管 (PMT900) 作为测试光源, 激发狭缝宽度和发射狭缝宽度均为 1.5 nm。确定 CDs@MIL-101-NH₂ 材料的最佳激发波长为 340 nm, 最佳发射波长为 436 nm。

发光 CDs@MOFs 的质量浓度和 pH 对荧光性质有重要影响^[26,28]。如图 2(b) 所示, 随着 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 质量浓度的降低, 荧光强度逐渐增大。当质量浓度达到 10 mg·L⁻¹ 时, 荧光强度达到最大值。随着材料质量浓度的升高, 荧光强度也呈现下降趋势, 这可能与 CDs@MIL-101-NH₂ 的自淬灭行为有关。为达到最佳的荧光强度, 以上实验确定材料的最佳质量浓度为 10 mg·L⁻¹。如图 2(c) 所示, MOFs 材料荧光强度会受到 pH 的影响。pH 值在 5~7 时, 复合材料的荧光强度显著增大; pH 为 7~11 时, 荧光强度的变化不大; pH>11 时, 荧光强度锐减。由此可见, 材料对酸性环境的变化十分敏感, 在碱性环境中则相对稳定。这可能是由于 CDs@MIL-101-NH₂ 表面的氨基在酸性环境中容易质子化, 从而对荧光信号产生了不良影响, 在碱性环境中则不受影响。为获得最佳荧光强度, 材料溶液的 pH 需要控制为 7。

响应时间会影响荧光强度的变化。如图 2(d) 所示, CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 的响应时间大于 90 min

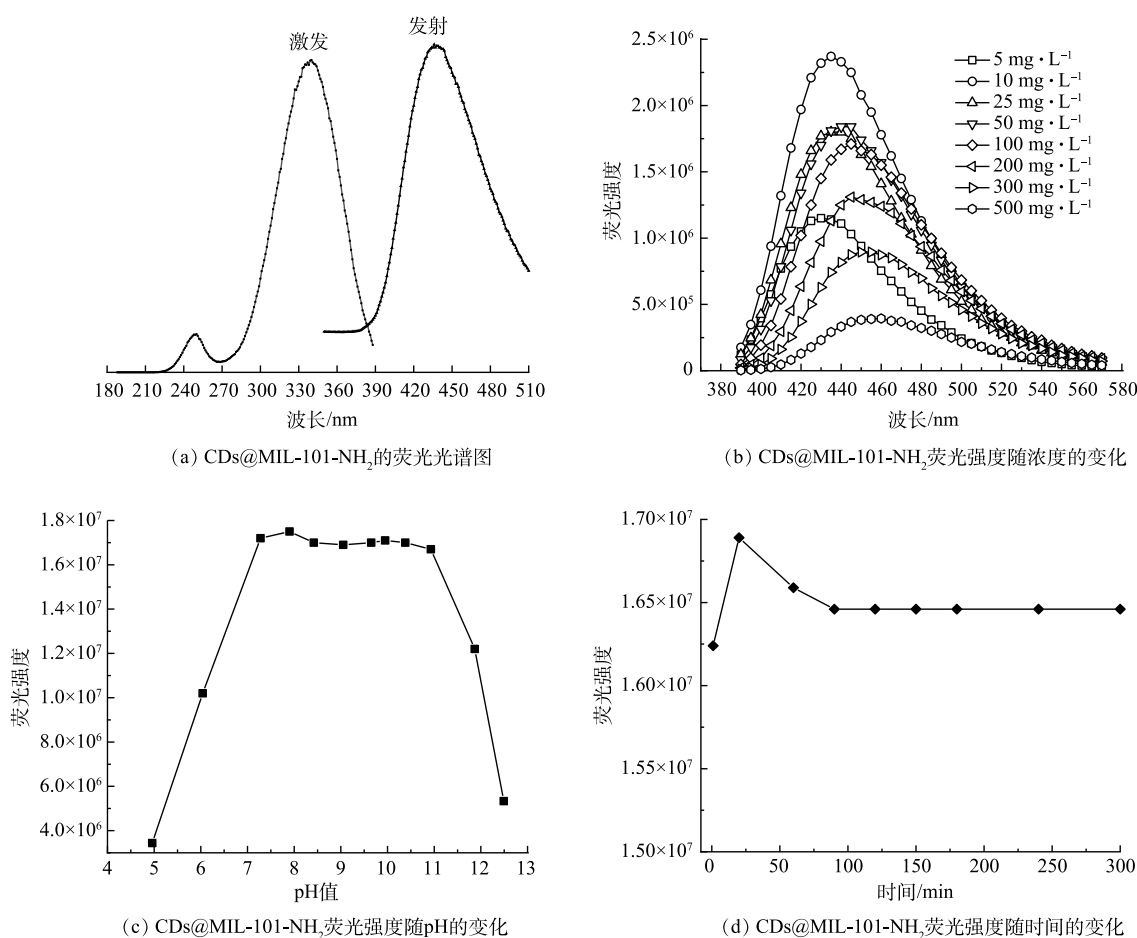


图 2 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 的荧光特性

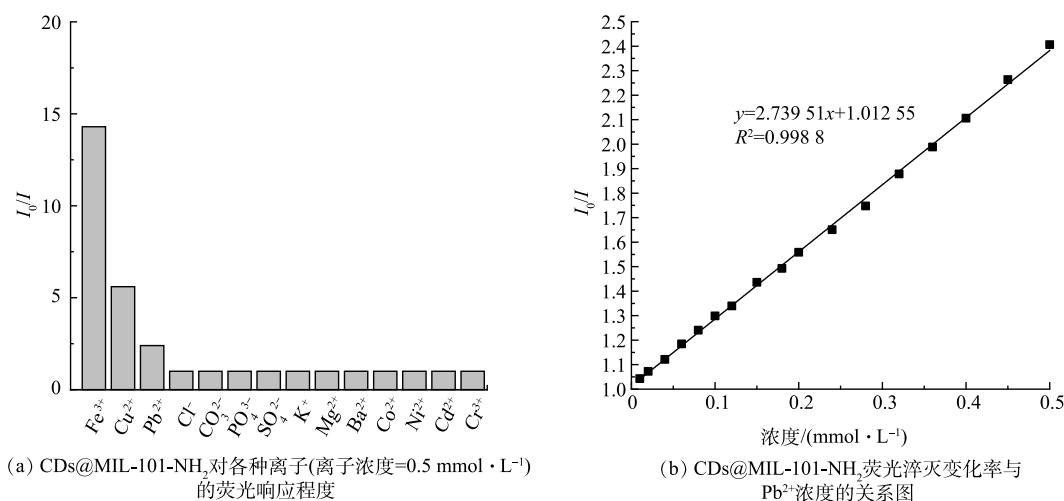
Fig. 2 Fluorescence characteristics of CDs@MIL-101-NH₂(Fe)

时,其荧光强度没有显著变化,趋于稳定状态。因此,90 min 为 CDs@MIL-101-NH₂ 材料的最佳响应时间。

2.3 铅离子的荧光检测

为探讨 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 作为荧光探针对金属离子的荧光响应的应用前景,研究了不同阴阳离子对 CDs@MIL-101-NH₂ 荧光强度的影响。由图 3(a) 可以看出,阴离子 Cl⁻、CO₃²⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 加入前后对复合材料荧光强度几乎没有影响 ($I_0/I=1$),而不同的金属离子对复合材料的荧光强度变化有不同的影响,如 Fe³⁺、Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 与 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 的相互作用可以显著淬灭荧光。上述结果表明,CDs@MIL-101-NH₂ 在水介质中具有较高的选择性和灵敏度,用来检测水体中 Pb²⁺ 的荧光探针会受到 Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 的干扰。实验结果表明,过量的 Na⁺ 和 F⁻ 对 CDs@MIL-101-NH₂ 溶液的荧光强度没有影响,故可采用 NaF 溶液消除 Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 的干扰。对照实验表明,含 100 μmol·L⁻¹ Pb²⁺ 的 CDs@MIL-101-NH₂ 溶液在加入过量 NaF 后,荧光强度没有显著变化,变化率为 2%~3%。同时,含 100 μmol·L⁻¹ Fe³⁺、100 μmol·L⁻¹ Cu²⁺、100 μmol·L⁻¹ Pb²⁺ 和过量 NaF 的 CDs@MIL-101-NH₂ 溶液产生的荧光淬灭,是含 100 μmol·L⁻¹ Pb²⁺ 和过量 NaF 的 CDs@MIL-101-NH₂ 溶液产生的荧光淬灭的 98%~102%。实验结果证明,当 NaF 消除了 Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 的干扰后,Pb²⁺ 的检测不受影响。因此,CDs@MIL-101-NH₂ 对水中的 Pb(II) 有较好的选择性,对实际水体中 Pb(II) 的检测具有较高的可行性。

本研究进一步探讨了 0~500 μmol·L⁻¹ 的 Pb²⁺ 浓度对 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 荧光强度的影响,结果如图 3(b) 所示。采用上述方法制备的复合材料溶液,荧光淬灭效率由式 (1) 计算得出。CDs@MIL-101-NH₂ 溶液 I_0/I 与 Pb²⁺ 质量浓度之间可决系数 R^2 为 0.998 8, K_{sv} 为 2 739.5 mol·L⁻¹。这表明复合材料作为荧光探针检测水中的铅离子有较好的灵敏度。Pb²⁺ 的检出限为 1.22 μmol·L⁻¹ (3σ 水平),检测区间为 1.22~500 μmol·L⁻¹。



注: I_0/I 为荧光淬灭变化率。

图3 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 对各种离子的荧光响应强度及其荧光淬灭变化率与 Pb²⁺ 质量浓度的关系

Fig. 3 Fluorescence response intensity of CDs@MIL-101-NH₂(Fe) to various ions and its fluorescence quenching change rate versus Pb²⁺ mass concentration

2.4 荧光淬灭机理及碳点增强效果分析

为探究碳点修饰对 MOF 材料检测 Pb²⁺ 的性能影响,比较了未经碳点修饰和碳点修饰的 2 种材料检测重金属 Pb²⁺ 的效果差异。碳点 (N, S, I-CDs) 修饰获得的 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 复合材料与未经碳点修饰的材料相比,检测区间由 5.72~100 μmol·L⁻¹ 变为 1.22~500 μmol·L⁻¹。可决系数 R^2 从

0.974 2 提高至 0.998 8, Pb²⁺的检出限从 5.72 μmol·L⁻¹ 降至 1.22 μmol·L⁻¹, K_{sv} 从 831.2 mol·L⁻¹ 增至 2 739.5 mol·L⁻¹。由此可证明碳点的修饰明显地提高了 MIL-101-NH₂ 对 Pb²⁺的荧光淬灭传感效率。与其他报道结果 (表 1) 相比, 本研究所制备的复合材料用于荧光法检测铅离子具有更大的检测区间 (1.22~500 μmol·L⁻¹) 和优异的荧光传感效率 (K_{sv})。这是因为, 与传统的 MOFs 材料比较, 碳点修饰可以弥补 MOFs 材料自身存在的一些缺陷, 增强复合材料的光学性能。

本研究通过 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 的表征分析, 探讨了 CDs@MIL-101-NH₂ 荧光淬灭的可能机制。如图 2(c) 所示, 随着 pH 的升高, 复合材料的荧光强度先增大后减小, pH 为 7~11 时, 荧光强度的变化不大, 且氨基为 MIL-101-NH₂ 荧光产生的关键^[24], 可推测氨基在 CDs@MIL-101-NH₂ 荧光探针检测铅离子的荧光淬灭现象中起着重要作用。WU 等^[29] 在制备 NH₂-UiO-66 荧光探针用于铜离子的荧光检测研究中, 发现铜离子具有顺磁性, d 轨道对氨基有较高的亲和力, 荧光淬灭的发生可能与 Cu²⁺-NH₂ 配合物的形成有关。已有研究者^[24] 在基于 MIL-101-NH₂ 材料荧光检测金属离子的研究中, 提出氨基与金属离子的之间的螯合作用可以诱导主-客体电子转移, 从而导致荧光淬灭的发生。由此可以看出, 碳点的引入没有改变 MIL-101-NH₂ 的晶相, 且 CDs@MIL-101-NH₂ 复合材料发生荧光淬灭的主要原因为氨基与铅离子的作用 (图 4)。

已有研究^[19,30] 表明, 荧光碳点的修饰增强了铅离子与激发态 π 电子的接触。荧光碳点的尺寸通常远小于 MOFs 材料, 本研究所制备的 MIL-101-NH₂ 晶体粒径为 800 nm~1 μm, 制备的荧光碳点的粒径为 4~5 nm。样品形貌与结构表征结果表明, 荧光碳点的加入并未改变配位网络的结构。因此, 推测荧光碳点的存在形式是分布于配位网络之间的极富电子的纳米结构。在铅离子荧光响应过程中, 碳点的富电子基团具有远强于氨基的供电子能力, 能够有效吸引铅离子的空轨道, 使铅离子能够为附近的 π*电子供弛豫途径^[31], 因此, 荧光碳点的加入未改变 MOFs 配位网络本身的结构, 但有效提高了铅离子的荧光响应效率。

根据靶受体的不同, CDs@MOFs 复合材料的传感途径一般可分为 3 类: 1) CDs 为受体; 2) MOFs 为受体; 3) CDs 和 MOFs 为共同受体^[32]。在本研究中, MIL-101-NH₂ 作为受体, Pb²⁺可以通过与配体

表 1 各种 MOFs 材料对 Pb²⁺的荧光检测性能

Table 1 Parameters of lead ion fluorescence detection performance of various modified MOFs					
材料	检测区间/(μmol·L ⁻¹)	K _{sv} /(mol·L ⁻¹)	LOD/(μmol·L ⁻¹)	R ²	来源
AE-MOF	0~100	1 029	69.4	0.996	[17]
Eu-MOF	20~100	2 970	8.22	0.997	[18]
CDs@Eu-BTC	10~100	1 728	4.12	0.9	[30]
MIL-101-NH ₂ (Fe)	5.72~100	831.2	5.72	0.974 2	本研究
CDs@MIL-101-NH ₂ (Fe)	1.22~500	2 739.5	1.22	0.998 8	本研究

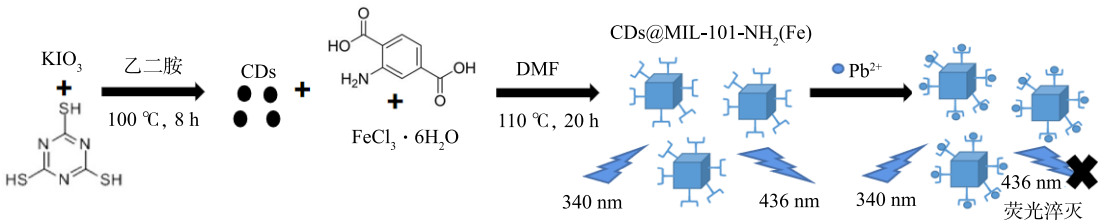


图 4 CDs@MIL-101-NH₂(Fe) 检测 Pb²⁺的机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of mechanism for Pb²⁺ detection by CDs@MIL-101-NH₂(Fe)

官能团氨基的相互作用改变荧光探针的荧光强度。因此, CDs 和 MOFs 的荧光可以相互对照, 从而提高了荧光检测的精确度。

2.5 复合材料的应用效果

在实验过程中, 配置不同浓度梯度的铅离子浓度标准液 (0、10、20、40、60、80、100、120、150、180、200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 获得了 CDs@MIL-101- $\text{NH}_2(\text{Fe})$ 荧光探针结合后混合液的荧光强度。以铅离子的质量浓度为横坐标, 荧光淬灭变化率为纵坐标, 绘制标准曲线。基于标准曲线, 根据实际样品中的荧光淬灭率, 计算得出实际样品的铅离子质量浓度。实际样品主要为自来水和思源湖湖水, 在进行实验前, 对实际样品进行预处理过滤并对添加铅离子的自来水和思源湖湖水进行加标回收实验, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 加标回收率分别为 98.74%~106.16% 和 97.24%~103.63%, 相对标准偏差 $\text{RSD}<4\%(n=3)$, 检测可靠性和准确性较高。这说明基于 CDs@MIL-101- NH_2 复合材料的荧光检测法应用于水体中的铅离子检测具有可行性。

表 2 自来水和思源湖湖水水样中 Pb^{2+} 加标回收率和相对标准偏差结果

Table 2 Pb^{2+} spiked recovery rates and relative standard deviations in water samples from tap water and Siyuan Lake

样品	加标溶液/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	检测值/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	加标回收率/%	相对标准偏差/%
自来水-1	25	26.54	106.16	3.51
自来水-2	50	49.37	98.74	1.87
自来水-3	100	105.3	105.3	2.33
思源湖湖水-1	25	24.31	97.24	1.74
思源湖湖水-2	50	50.69	101.38	0.97
思源湖湖水-3	100	103.63	103.63	2.16

3 结论

1) CDs@MIL-101- $\text{NH}_2(\text{Fe})$ 复合材料在质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 7, 反应时间为 90 min 的条件下, 荧光强度最佳。

2) 碳点 (N, S, I-CDs) 修饰提高了 MIL-101- $\text{NH}_2(\text{Fe})$ 检测 Pb^{2+} 的性能, 检测区间由 $5.72\sim 100\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 变为 $1.22\sim 500\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可决系数 R^2 从 0.974 2 提至 0.998 8, Pb^{2+} 的检出限从 $5.72\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.22\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, K_{sv} 从 $831.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $2\,739.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3) Pb^{2+} 的荧光淬灭效应可归因于 CDs@MIL-101- $\text{NH}_2(\text{Fe})$ 复合材料上的氨基与铅离子的相互作用。荧光碳点 (N, S, I-CDs) 的加入不改变 MIL-101- $\text{NH}_2(\text{Fe})$ 配位网络本身的结构, 但有效提高了铅离子的荧光响应效率 (K_{sv})。

参考文献

- [1] NAG R, CUMMINS E. Human health risk assessment of lead (Pb) through the environmental-food pathway[J]. Science of the Total Environment, 2021, 15: 1168-1182.
- [2] LOU J, JIN L, WU N, et al. DNA damage and oxidative stress in human B lymphoblastoid cells after combined exposure to hexavalent chromium and nickel compounds[J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 55: 535-540.
- [3] LI X, ZHANG B, LI N, et al. Zebrafish neurobehavioral phenomics applied as the behavioral warning methods for fingerprinting endocrine disrupting effect by lead exposure at environmentally relevant level[J]. Chemosphere, 2019, 231: 315-325.
- [4] CLEMENS S, MA J F. Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods[J]. Annual Review of Plant Biology, 2016, 67: 489-512.
- [5] 中华人民共和国国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社,

- 2003.
- [6] 蔡良圣, 林君, 辛青, 等. 电化学传感器监测水中痕量铜离子[J]. 中国环境科学, 2020, 40(8): 3394-3400.
- [7] YAN S R, FOROUGH M M, SAFAEI M, et al. A review: Recent advances in ultrasensitive and highly specific recognition aptasensors with various detection strategies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 184-207.
- [8] SARFO D K, IZAKE E L, O'MULLANE A P, et al. Molecular recognition and detection of Pb(II) ions in water by aminobenzo-18-crown-6 immobilised onto a nanostructured SERS substrate[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2018, 255: 1945-1952.
- [9] OZDEMIR M. A novel chromogenic molecular sensing platform for highly sensitive and selective detection of Cu²⁺ ions in aqueous environment[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A:Chemistry, 2019, 369: 54-69.
- [10] NAIK L, MARIDEVARMATH C V, THIPPESWAMY M S, et al. A highly selective and sensitive thiophene substituted 1, 3, 4-oxadiazole based turn-off fluorescence chemosensor for Fe²⁺ and turn on fluorescence chemosensor for Ni²⁺ and Cu²⁺ detection[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 260: 63-75.
- [11] HE Y B, ZHOU W, QIAN G D, et al. Methane storage in metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43: 5657-5679.
- [12] RAZAVI S A A, MASOOMI M Y, ISLAMOGLU T, et al. Improvement of methane-framework interaction by controlling pore size and functionality of pillared MOFs[J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56: 2581-2588.
- [13] RAZAVI S A A, MASOOMI A. Function-structure relationship in metal-organic frameworks for mild, green, and fast catalytic C-C bond formation[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58: 14429-14439.
- [14] MOROZAN A, JAOUEN F. Metal organic frameworks for electrochemical applications[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 9269-9290.
- [15] RAZAVI S A A, MORSALI A. Metal ion detection using luminescent-MOFs: Principles, strategies and roadmap[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 415: 213299-213342.
- [16] 李孜旋. 荧光功能NH₂-MIL-53(Al)纳米片及其复合材料用于水中离子检测研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [17] LIU Y, MA L N, SHI W J, et al. Four alkaline earth metal (Mg, Ca, Sr, Ba)-based MOFs as multiresponsive fluorescent sensors for Fe³⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ ions in aqueous solution[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 227: 636-647.
- [18] LI L, CHEN Q, NIU Z G, et al. Lanthanide metal-organic frameworks assembled from a fluorene-based ligand: selective sensing of Pb²⁺ and Fe³⁺ ions[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4: 1900-1905.
- [19] HAO J, LIU F, LIU N, et al. Ratiometric fluorescent detection of Cu²⁺ with carbon dots chelated Eu-based metal-organic frameworks[J]. Sensor and Actuators B:Chemical, 2017, 245: 641-647.
- [20] XU X, YAN B. Fabrication and application of a ratiometric and colorimetric fluorescent probe for Hg²⁺ based on dual-emissive metaleorganic framework hybrids with carbon dots and Eu³⁺[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4: 1543-1549.
- [21] WANG H, YAN B. N-GQDs and Eu³⁺ co-encapsulated anionic MOFs: Two-dimensional luminescent platform for decoding benzene homologues[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(21): 7098-7105.
- [22] YAO C, XU Y, XIA Z. A carbon dot-encapsulated UiO-type metal organic framework as a multifunctional fluorescent sensor for temperature, metal ion and pH detection[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(16): 4396-4399.
- [23] BANERJEE D, HU Z C, LI J. Luminescent metal-organic frameworks as explosive sensors[J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 10668-10685.
- [24] LV S W, LIU J M, LI C Y, et al. A novel and universal metal-organic frameworks sensing platform for selective detection and efficient removal of heavy metal ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122111-122121.
- [25] DUAN M, GUAN Z, MA Y J, et al. A novel catalyst of MIL-101(Fe) doped with Co and Cu as persulfate activator: Synthesis, characterization, and catalytic performance[J]. Chemical Papers, 2018, 72: 235-250.
- [26] FAZAEI R, ALIYAN H, MOGHADAM, et al. Nano-rod catalysts: Building MOF bottles (MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts) around vanadium oxide ships[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 2013, 374-375: 46-52.
- [27] MU Z, HUA J H, YANG Y L. N, S, I co-doped carbon dots for folic acid and temperature sensing and applied to cellular imaging[J]. Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 224: 117444-117453.
- [28] HASAN Z, KHAN N A, JHUNG S H. Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1406-1413.
- [29] WU L, ZHANG X F, LI Z Q, et al. A new sensor based on amino-functionalized zirconium metal-organic framework for detection of Cu²⁺ in aqueous solution[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2016, 74: 22-25.
- [30] 王雨霏. 碳点@ZIF-8复合材料的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [31] 胥静. 铜系金属有机框架材料的合成及其在荧光传感中的应用[D]. 南充: 西华师范大学, 2020.
- [32] LI B Z, SUO T Y, XIE S Y, et al. Rational design, synthesis, and applications of carbon dots@metal-organic frameworks (CD@MOF) based sensors[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2021, 135: 116163.

(责任编辑: 郑晓梅)

Fluorescence detection of lead ions in water and its effect analysis based on CDs@MIL-101-NH₂ composite

WANG Chao¹, JIANG Yihan², LI Peng^{1,2,*}, ZHANG Jingxin¹, HE Yiliang^{1,2}

1. China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

*Corresponding author, E-mail: lipeng2016@sjtu.edu.cn

Abstract To investigate the performance of fluorometric detection for lead ions by CDs@MIL-101-NH₂(Fe) and fluorescence quenching mechanism, carbon dots (N, S, I-CDs)-modified MIL-101-NH₂(Fe) composite was prepared by hydrothermal method and was characterized by TEM, XRD, FT-IR and XPS. The results show that: CDs@MIL-101-NH₂ composite was successfully prepared by hydrothermal method, and the introduction of carbon dots did not have a large effect on the MIL-101-NH₂ structure, and the amino group modified the MOF framework; CDs@MIL-101-NH₂ composite presented the highest fluorescence intensity at an excitation wavelength of 340 nm, an emission wavelength of 436 nm, dosage of 10 mg·L⁻¹, and pH 7; CDs@MIL-101-NH₂ fluorescent probe could fluorescently respond to lead ions in water with good selectivity and good fitting ($R^2=0.9988$) within 1.22~500 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the detection limit was 1.22 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The fluorescence quenching occurred when the fluorescent probe combined with lead ions through the interaction between the amino group on the composite and lead ions, and the fluorescent carbon dot modification improved the performance of MIL-101-NH₂ on detecting lead ions in water. During the detection of lead ions in the actual water samples, the sample recovery rates ranged from 97.24% to 106.16% with the relative standard deviations of RSD<4%, indicating that this novel CDs@MIL-101-NH₂ composite can be used to test lead ions in water through fluorometric method. The results of this study can provide a new idea for the design and preparation of sensitive and efficient fluorescent probes, and also provide a reference for the further development and application of convenient in situ fluorescence methods for lead ions detection.

Keywords CDs@MIL-101-NH₂ composite; fluorescent probe; lead ions in water; fluorescence quenching