

## 基于咪唑功能化 Ba(II)-MOF 材料荧光检测氟啶胺和苦味酸的研究

毛欣怡, 李盼盼, 陈俏霞, 吕依诺, 刘昕语, 辛雪莲

河北大学公共卫生学院 河北省公共卫生安全重点实验室 河北保定

**【摘要】** 氟啶胺 (Fluazinam, FLU) 和苦味酸 (picric acid, PA) 是两种典型的有机化合物, 具有高毒性和生物蓄积性, 会造成环境污染, 影响人体健康。本文基于课题组前期研究参考文献制备了咪唑功能化材料 HBU-167 (Ba(II)-MOF), 并将其应用于荧光检测氟啶胺和苦味酸。在氟啶胺检测方面, 其检出限 (Limit of Detection, LOD) 为 7.5  $\mu\text{M}$ , 当氟啶胺的浓度增加到 909  $\mu\text{M}$  时, 荧光猝灭率达到 95.65%, 通过 Stern-Volmer 方程计算得到猝灭常数为 22.00  $\text{M}^{-1}$ ; 通过紫外-可见光谱法等检测手段, 推测其检测机理为动态荧光猝灭, HBU-167 与氟啶胺之间存在竞争吸收。在苦味酸检测方面, 其 LOD 为 0.46  $\mu\text{M}$ , 当苦味酸的浓度增加到 56.604  $\mu\text{M}$  时, 通过 Stern-Volmer 方程计算得到猝灭常数为  $4.2 \times 10^4 \text{M}^{-1}$ ; 通过荧光寿命及荧光量子产率、吸附能和紫外-可见光谱等检测手段, 推测其检测机理为静态荧光猝灭。

**【关键词】** 金属有机框架; 氟啶胺; 荧光测定实验; 苦味酸; 快速检测

**【基金项目】** 河北大学第十批教育教学改革研究项目 (批准号: 2023XJJG081)、2023-2024 年度河北省高等教育教学改革研究与实践项目 (批准号: 2023GJJG020) 和河北大学 2024 年大学生创新创业训练计划项目 (批准号: DC2024231, S202410075058) 资助

**【收稿日期】** 2024 年 4 月 6 日

**【出刊日期】** 2024 年 6 月 12 日

**【DOI】** 10.12208/j.jccr.20240002

### Study on fluorescence detection of fluazinam and picric acid based on imidazole-functional Ba(II)-MOF

Xinyi Mao, Panpan Li, Qiaoxia Chen, Yinyu Lv, Xinyu Liu, Xuelian Xin

Key Laboratory of Public Health Safety of Hebei Province, College of Public Health, He Bei University, Baoding, Hebei

**【Abstract】** Fluazinam (FLU) and picric acid (PA) are two typical organic compounds with high toxicity and bioaccumulation, which will cause environmental pollution and affect human health. In this paper, imidazole functional material HBU-167 (Ba(II)-MOF) was prepared based on the previous research references of our research group, and it was applied to the fluorescence detection of fluridone and picric acid. For the Detection of fluridone, the Limit of Detection (LOD) was 7.5  $\mu\text{M}$ . When the concentration of fluridone increased to 909  $\mu\text{M}$ , the fluorescence quenching rate reached 95.65%, and the quenching constant was 22.00  $\text{M}^{-1}$  calculated by Stern-Volmer equation. Through UV-VIS spectroscopy and other detection methods, it is speculated that the detection mechanism is dynamic fluorescence quenching, and there is competitive absorption between HBU-167 and fluridone. In the detection of picric acid, the LOD is 0.46  $\mu\text{M}$ , and when the concentration of picric acid increases to 56.604  $\mu\text{M}$ , the quenching constant calculated by Stern-Volmer equation is  $4.2 \times 10^4 \text{M}^{-1}$ . By means of fluorescence lifetime, fluorescence quantum yield, adsorption energy and UV-VIS spectrum, the detection mechanism is inferred to be static fluorescence quenching.

**【Keywords】** Metal-organic framework; Fluridone; Fluorescence assay experiment; Picric acid; Rapid detection

随着工业和城市的快速发展, 各种污染物通过工业污染、农业径流和生活污水排放等人类活动进入到环境中, 造成严重的环境污染<sup>[1]</sup>。其中, 有机污染物是指至少含有一个碳原子的化合物<sup>[2,3]</sup>, 主要包括农药和

硝基芳香族化合物 (Nitroaromatic compounds, NACs)。环境中的有机污染物可通过饮水、饮食、呼吸和皮肤接触等途径进入人体, 严重危害人体健康, 对有机污染物的检测是环境监测与治理中的一项重要工作。FLU 是

作者简介: 辛雪莲, 女, 博士, 副教授, 主要从事各类污染物、毒害物质检测技术开发的研究

一种常见的农药,常被应用于辣椒、马铃薯和番茄等作物<sup>[4]</sup>,对土壤过氧化氢酶活性有抑制作用<sup>[5]</sup>,进而破坏土壤生态系统的稳定和健康。接触或误食环境残留的 FLU 可引发哮喘病和皮炎等破坏人类免疫系统的疾病。目前,检测 FLU 含量的方法主要包括气相色谱<sup>[6]</sup>、高效液相色谱<sup>[7]</sup>、气相色谱-质谱<sup>[8]</sup>、液相色谱-质谱<sup>[9]</sup>等。PA 是一种常见 NACs 污染物,常被应用于炸药生产、苯胺合成、燃料制造等行业,通过各种途径进入环境会破坏生态平衡,通过食物链积累进入人体危害人体健康,长期积累会导致眼睛和皮肤刺激<sup>[10-12]</sup>、贫血和肺损伤。目前,检测 PA 含量的方法主要包括色谱法<sup>[13-17]</sup>、电化学分析法<sup>[18,19]</sup>和光谱分析法<sup>[20-22]</sup>等。

金属-有机框架物 (Metal-organic Framework, MOFs) 是一类由金属离子 (簇) 和有机配体配位形成的高度有序的结晶配位聚合物,因其高度有序的层次结构、巨大的内表面积和可设计的孔隙率等而受到广泛关注<sup>[23]</sup>。MOF 作为荧光材料具有发光位点丰富、易于多功能修饰等优点,基于 MOFs 荧光测定法具有操作简单、高灵敏度、良好选择性和检测效率高等特点,受到越来越广泛的关注。例如, Liu<sup>[24]</sup>等通过水热合成法修饰制备了钡金属-有机框架 (Eu-MOFs), Eu-MOF 在水溶液中对 FLU 有很好的选择性。Liu<sup>[25]</sup>等人利用溶剂热法合成了由配体交联的  $Cd^{2+}$  构成二维网络结构的 Cd-MOF,所制备的 Cd-MOF 具有优异的荧光性能,可以对 FLU 高灵敏度和选择性的荧光检测。目前,开发方便、高效的 FLU 和 PA 检测方法仍然具有一定的挑战性。

本文参照本课题组前期研究基础<sup>[26]</sup>利用溶剂热法制备了咪唑功能化 HBU-167 (Ba (II) -MOF), 其结构为  $\{[Ba_2L(NO_3)(DMF)_2](DMF \cdot H_2O)_n\}$ , 为由咪唑羧酸配体和 Ba(II) 为节点组成的三维层状框架,具有良好的荧光性能、结晶性和稳定性,使其在荧光检测方面具有很大潜能。

本文基于该 Ba(II) -MOF 实现了对 FLU 和 PA 的高效、高灵敏度、快速荧光检测,为 FLU 和 PA 现场检测技术的开发提供一定理论支撑,有望推动环境监测与治理工作的发展。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器: 电热恒温干燥箱 (DHG-9140A), 上海精宏实验设备有限公司; 电子天平 (CP214), 奥豪斯仪器 (上海) 有限公司; 超声波清洗机 (SB-5200DT), 宁波新芝生物科技股份有限公司; 涡旋混合器 (XH-C),

江苏省金坛区白塔新宝仪器厂; 元素型纯净水器 (Molelement), 上海摩勒科学仪器; LED 数显圆周摇床 (SK-O180-S), 大龙兴创实验仪器股份公司; 高速离心机 (TG10K), 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; 紫外-可见分光光度计 (UV-2550), 日本岛津; 荧光光谱仪 F-7000、F-7100, 日本日立; 红外光谱仪 (Tensor27), 德国 Bruker; 热重分析仪 (TGA/DSC-1), 瑞士 Mettler Toledo; X-射线粉末衍射仪 (Philips X'Pert), 荷兰 PANalytical; X-射线光电子能谱仪 (250Xi+), 美国 Lake Shore。

试剂: 4, 4', 4''-(1*H*-咪唑-2, 4, 5-三苯基) 三苯甲酸 ( $H_3L$ ) 为实验室合成<sup>[27]</sup>; 去离子水; 所购试剂和药品均为分析纯, 二甲基甲酰胺 (DMF), 天津大茂试剂厂; 冰醋酸 (HOAc) 和无水乙醇 (EtOH), 天津市科密欧化学试剂有限公司; FLU、啞虫脒 (Acetamidiprid, ACE)、多菌灵 (Carbendazim, CAR) 和吡虫啉 (Imidacloprid, IMI), 希恩思; 啞菌酯 (Azoxystrobin, AZO), 麦克林; PA、1, 3-二硝基苯 (1, 3-Dinitrobenzene, 1, 3-DNB)、2, 4-二硝基甲苯 (2, 4-Dinitrotoluene, 2, 4-DNT)、3-硝基苯酚 (3-Nitrophenol, 3-NP)、4-硝基苯酚 (4-Nitrophenol, 4-NP)、4-硝基甲苯 (4-Nitrotoluene, 4-NT) 和硝酸镁, 国药; 硝酸钡、硝酸钢、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铅和硝酸锌, 阿拉丁有限公司。

### 1.2 HBU-167 的合成及基本表征

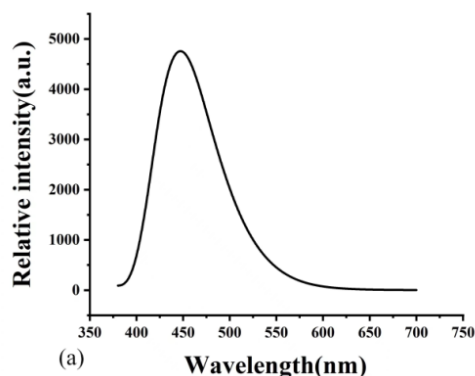
HBU-167 参考 Li<sup>[26]</sup>的研究方法制备。以  $Ba(NO_3)_2$  (26.13 mg, 0.10 mM)、 $H_3L$  (10.70 mg, 0.025 mM) 和 HOAc (20  $\mu$ L) 为原料, 在 DMF、EtOH 和  $H_2O$  (V/V/V = 5: 2: 1) 的混合溶剂中, 通过溶剂热法合成 HBU-167。分装至 10 mL 玻璃瓶, 超声混匀, 密封, 置于恒温烘箱, 设置 90°C 加热 4800 min。取出后冷却至室温, 利用离心机将产物与溶剂分离, 过滤, 得到白黄色晶体, 用 DMF、EtOH 和水分别洗涤至少三次, 以去除残留的未反应物质和溶剂分子, 于 80°C 减压干燥 3 h 以上, 得到 HBU-167 (基于 Ba 的产率为 73.00%)。

在 Philips X'Pert 上用 Cu-K $\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.15418$  nm) 进行 PXRD 测试, 扫描速度为  $5^\circ \text{min}^{-1}$ , 扫描范围为  $5 \sim 50^\circ$ 。利用 Bruker VERTEX-70 光谱仪在  $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  范围内收集 FTIR 数据。HBU-167 和  $H_3L$  的固态荧光在日立 F-7000 荧光分光光度计测定, 荧光激发波长设置为 330 nm, 激发狭缝宽度设置为 5 nm, 发射狭缝宽度设置为 5 nm, 光电倍增管的电压设置为 400 V, 扫描范围为 350~700 nm, 扫描速度为 1200 nm/min。

### 1.3 HBU-167 对 FLU 的检测

#### 1.3.1 荧光检测实验条件优化

激发波长优化: 测定其发射光谱图, 随机设置一个激发波长(如 360 nm), 扫描波长则设为 380~700 nm, 得到其光谱图, 找到最大发射波长( $\lambda_{\max}$ : 450 nm); 测定其激发光谱图, 固定发射波长为 450 nm, 扫描波长为 200 nm 到 420 nm, 此时得到的峰值为其最大激



发波长 (330 nm)。测定其发射光谱图, 设置激发波长为 330 nm, 得到其发射光谱图 (图 1 (a))。

狭缝宽度优化: 分别设置激发和发射狭缝宽度分别为 (2.5 nm, 5 nm)、(2.5 nm, 10 nm)、(5 nm, 2.5 nm)、(5 nm, 5 nm)、(5 nm, 10 nm), 在激发波长设置为 330 nm, 光电倍增管电压设置为 400 V 条件下, 得到其发射光谱图 (图 1 (b))。

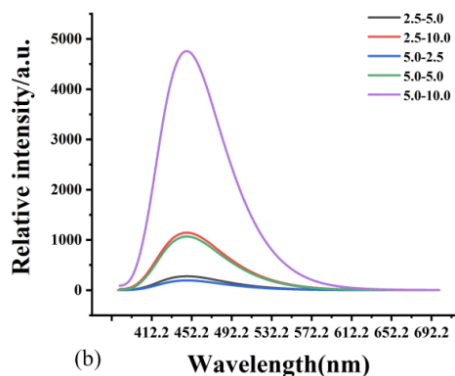


图 1 (a) 最佳激发波长的发射光谱图; (b) 不同狭缝宽度的发射光谱图

#### 1.3.2 HBU-167 对 FLU 的荧光检测

使用实验合成的 HBU-167, 研磨成粉, 分散于无水乙醇中, 浓度为 1 mg/ml, 超声混匀。称量适量 FLU 标准品粉末, 分散于无水乙醇中, 浓度为 10 mM, 超声混匀。预热荧光光谱仪 10 min, 荧光激发波长设置为 330 nm, 光电倍增管电压设置为 400 V, 在激发和发射狭缝宽度分别为 5 nm 和 10 nm, 扫描光谱范围为 330~650 nm 条件下测 FLU 中 HBU-167 的荧光强度。向比色皿中加入 1 mL 的分散液, 加入农药的浓度分别为 0、10、20、50、99、196、291、385、476、654 和 909  $\mu\text{M}$ , 每次滴加后充分混合。平行测定三次, 记录实验数据。

#### 1.3.3 HBU-167 对 FLU 的选择性及抗干扰性实验

准确称量 HBU-167 粉末, 分散于无水乙醇中, 浓度为 1 mg/mL。选取与 FLU 相同浓度的 IMI, ACE, CAR, AZO, 分散于无水乙醇中, 浓度为 10 mM。在上述相同的条件下测定每种农药中 HBU-167 的荧光强度, 平行测定三次, 记录实验数据。

制备 HBU-167 分散液, 浓度为 1 mg/mL, 超声混匀, 取 1 mL 置于荧光比色皿中, 分别进行两种添加顺序的实验。第一组实验, 先向比色皿中加入 FLU 溶液 50  $\mu\text{L}$ , 随后依次加入 ACE, IMI, AZO, CBZ, 每次均加入 50  $\mu\text{L}$ , 充分混合并立即测定荧光强度。第二组

实验中, 先依次加入 ACE, IMI, AZO, CBZ, 每次 50  $\mu\text{L}$ , 后加入 FLU 溶液 50  $\mu\text{L}$ , 充分混匀并立即测定荧光强度。

每组平行测定三次, 记录实验数据, 比较两组实验中出现的荧光强度变化。对比实验数据, 分析 HBU-167 分散液在不同干扰条件下的荧光特性, 从而评估其在实际应用中的抗干扰能力。

#### 1.3.4 HBU-167 对 FLU 的检测机理研究

通过测试并对比浸泡 FLU 前后 HBU-167 的 PXRD、紫外-可见光谱和激发光谱推测 HBU-167 可能涉及的检测机理。使用实验合成的 HBU-167 粉末, 分散于无水乙醇中, 浓度为 1 mg/mL。向样品池中加入 1 mL 的 HBU-167 分散液, 加入 10 mM 的 FLU 溶液 50  $\mu\text{L}$ 。分别扫描 HBU-167 分散液和 FLU 溶液在紫外光区的吸收光谱, 记录特征吸收峰。以 EtOH 为参比溶液, 在 200~800 nm 波长下扫描吸收光谱, 记录实验数据, 观察特征吸收峰的变化。

#### 1.4 HBU-167 对 PA 的检测

##### 1.4.1 HBU-167 对 PA 的荧光检测

将 HBU-167 充分研磨并放入 EtOH 中进行超声处理, 配置成均匀分散液, 浓度为 1 mg/mL。通过将不同浓度 PA 溶液加入到均匀分散液中进行荧光测定实验。在荧光激发波长为 330 nm, 激发狭缝宽度为 10 nm,

发射狭缝宽度为 10 nm, 光电倍增管的电压为 400 V, 扫描范围为 350~700 nm, 扫描速度为 1200 nm/min 的条件下记录初始及添加不同浓度 PA 时的荧光光谱, 每个实验重复三次。

#### 1.4.2 HBU-167 对 PA 的选择性及抗干扰性实验

**结构类似物的选择性实验:** 将 HBU-167 充分研磨并放入 EtOH 中进行超声处理, 配置成均匀分散液, 浓度为 1 mg/mL。通过将不同浓度的结构类似物 (1, 3-DNB、2, 4-DNT、3-NP、4-NP 和 4-NT) EtOH 溶液加入到均匀分散液中进行荧光测定实验。仪器测定条件同 1.4.1, 平行测定三次, 记录实验数据。

**共存物 (金属离子) 的选择性实验:** 将 HBU-167 充分研磨并放入 EtOH 中进行超声处理, 配置成均匀分散液, 浓度为 1 mg/mL。通过将不同浓度的金属离子溶液 (Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 加入到均匀分散液中进行荧光测定实验。仪器测定条件同 1.4.1, 平行测定三次, 记录实验数据。

**结构类似物的抗干扰实验:** 将 1, 3-DNB、2, 4-DNT、4-NT、3-NP 和 4-NP 溶液加入到均匀分散液中测定荧光光谱, 随后再向上述混合溶液中加入 PA 测定荧光光谱。仪器测定条件同 1.4.1, 平行测定三次, 记录实验数据。

**共存物 (金属离子) 的抗干扰实验:** 将 Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液加入到均匀分散液中测定荧光光谱, 随后再向上述混合溶液中加入 PA 测定荧光光谱。仪器测定条件同 1.5.1, 平行测定三次, 记录实验数据。

#### 1.4.3 HBU-167 对 PA 的检测机理研究

通过测试并对比浸泡 PA 前后 HBU-167 的 PXRD (测试条件为扫描速度为 5° min<sup>-1</sup>, 扫描范围为 5~50°)、FTIR (Bruker VERTEX-70 光谱仪在 4000-600 cm<sup>-1</sup> 范围内)、荧光寿命及荧光量子产率、吸附能以及

紫外-可见光谱推测 HBU-167 可能涉及的检测机理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HBU-167 的基本表征

如图 2 (a) 所示, PXRD 结果显示衍射图谱的峰形和峰位与模拟图谱保持一致, 表明相纯度较高, 没有检测到明显的杂质相。

通过识别傅里叶红外光谱中的特征峰, 可以了解 H<sub>3</sub>L 配体与钡离子之间的相互作用方式以及配体内部的振动模式。

如图 2 (b) 所示, 3383 cm<sup>-1</sup> 处的峰值归因于 HBU-167 中自由或配位水分子的 O-H 共振, 1089 cm<sup>-1</sup> 和 1012 cm<sup>-1</sup> 处的峰值归因于咪唑环上的 C-N 伸缩振动, 1393 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应于羧酸根的特征性对称拉伸振动, 843 cm<sup>-1</sup> 和 791 cm<sup>-1</sup> 处的吸收带代表苯环 C-H 的平面外弯曲振动。

这些官能团在 HBU-167 的结构稳定性和功能特性中起着关键作用。图 2 (c) 显示了配体 H<sub>3</sub>L 与 HBU-167 的固态荧光光谱。配体的最大荧光发射波长在 515.3 nm, 而 HBU-167 的最大荧光发射波长在 433.2 nm, 出现明显的蓝移, 这可能来自于金属离子与配体的配位效应。

### 2.2 HBU-167 对 FLU 检测结果分析

#### 2.2.1 HBU-167 对 FLU 荧光检测结果分析

当加入 FLU 的浓度从 0 到 909 μM, 荧光强度从 2568 nm 降到 111.8 nm (见图 3), 显著下降且荧光强度对 FLU 浓度变化响应灵敏。

LOD 反映了 HBU-167 能够检测到的 FLU 的最低浓度, 即其灵敏度的界限。基于一系列标准溶液的检测数据, 本研究采用公式  $LOD = k \times \sigma / S$  来计算 LOD, 其中 k 是置信水平参数,  $\sigma$  是空白测试值的标准偏差, S 是荧光强度对 FLU 浓度的斜率 (即灵敏度), 计算得 k 值为 3,  $\sigma$  值为 0.02, S 值为 0.008 μM<sup>-1</sup>, 代入公式得 LOD 值为 7.5 μM。

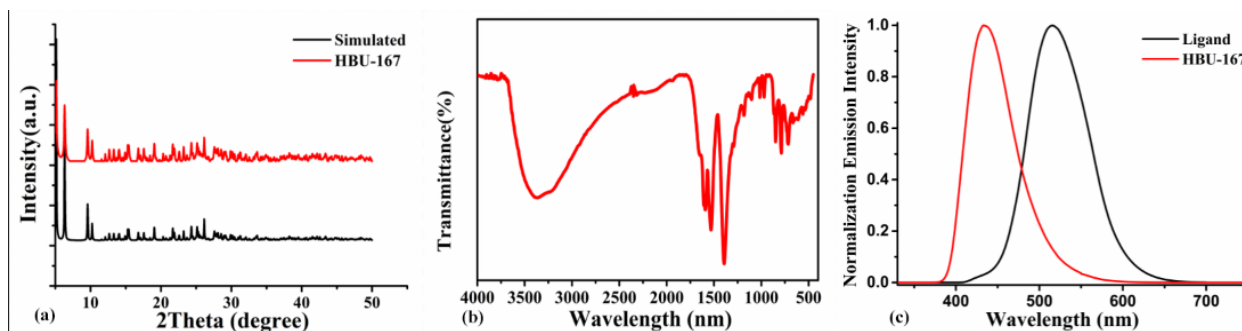


图 2 (a) HBU-167 的 PXRD 模式图; (b) HBU-167 的傅里叶红外光谱; (c) 配体和 HBU-167 的固态荧光光谱



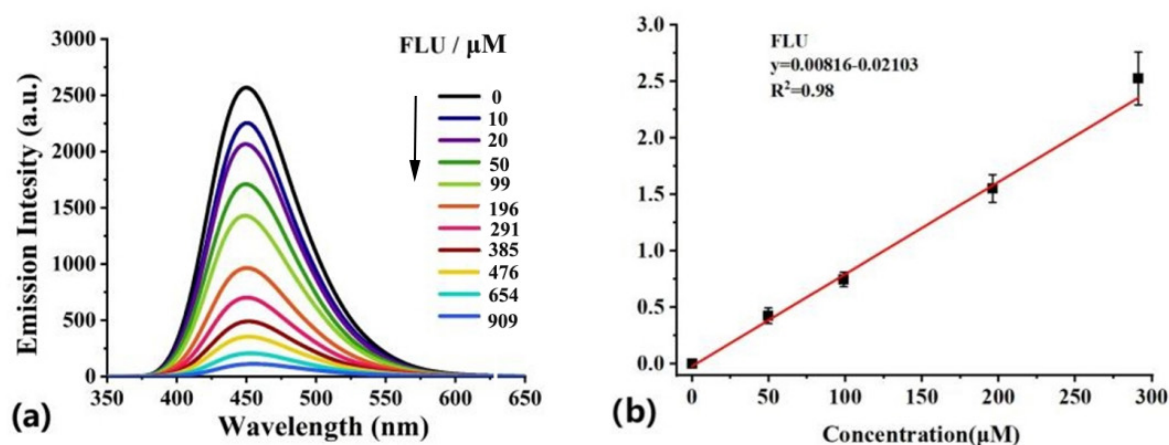


图3 (a) 向 1 mg/mL HBU-167 的 EtOH 分散液中滴加 10 mM FLU; (b) FLU 的 Stern-Volmer 线性图

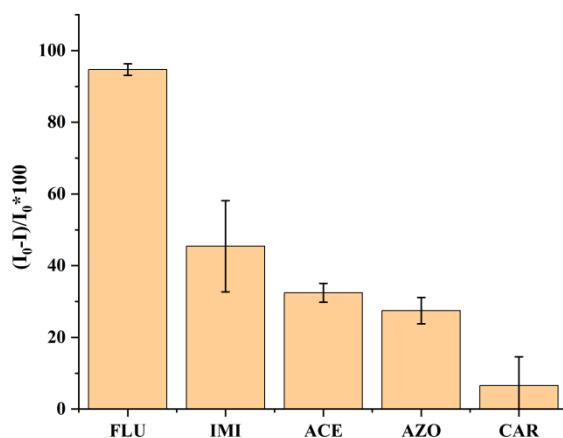


图4 909.09  $\mu\text{M}$  的 5 种不同农药的荧光猝灭率百分比

表1 5 种农药猝灭率及猝灭常数 ( $K_{sv}$ )

农药	猝灭率 (%)	$K_{sv}$ ( $\text{M}^{-1}$ )
FLU	95.65	22.00
ACE	30.59	0.5211
IMI	54.40	1.193
AZO	24.86	0.3308
CAR	12.27	0.1393

### 2.2.2 HBU-167 对 FLU 荧光检测选择性及抗干扰性分析

这些农药在 EtOH 溶液中的浓度为 10 mM。除了 FLU 之外, HBU-167 的荧光强度仅随着其它农药的加入而小幅降低(见图 S1)。只有加入 FLU 时, HBU-167 才显示荧光强度显著降低, 逐渐趋于完全猝灭。通过 Stern-volmer (SV) 方程计算荧光猝灭效率:  $(I_0/I) = K_{sv}[A] + 1$  和猝灭速率方程:  $(I_0 - I) / I_0 \times 100 (\%)$ ,

其中  $I_0$  是添加分析物之前的荧光强度,  $I$  是添加分析物之后的荧光强度,  $[A]$  是分析物的浓度<sup>[27]</sup>,  $K_{sv}$  是猝灭系数。根据上述等式, 上述 5 种农药的猝灭效率(见表 1) 顺序为: FLU > IMI > ACE > AZO > CAR。HBU-167 对于 FLU 的猝灭率高达 95.65%, 表明其对 FLU 具有高度特异性的响应, 这可能与 FLU 与 HBU-167 之间的相互作用机制有关。这一数值远超过其他四种农药所引起的猝灭效应值。这种显著的荧光猝灭现象表明,

HBU-167 对 FLU 具有高度特异性的响应, 能够高效、准确识别 FLU, 而对其他同类农药作用不明显。

在抗干扰检测中, 进行了对于其余四种农药的荧光分析, 向 HBU-167 分散液中先加入 FLU, 然后按一定顺序加入其余四种农药, 以及先加其余四种农药后加 FLU 两种方法进行实验。先加入 FLU, 再加入其余 4 种农药时, 加入 FLU 后出现明显荧光猝灭, 且其余 4 种农药的加入对其荧光值无显著影响(见图 S2(a)), 说明 HBU-167 与 FLU 可以特异性结合且两者结合稳定。先加入其余 4 种农药, 再加入 FLU 时, 前期荧光强度变化不大, 加入 FLU 后仍然能够观察到明显的荧光强度变化(见图 S2(b))。这表明 HBU-167 对 FLU 的特异性识别不受到其余 4 种农药的显著影响, 且这一变化与其他四种农药的存在无关, 因此可以认为 HBU-167 在复杂环境中抗干扰性能良好, 且在多种农药共存的环境下不影响 HBU-167 对 FLU 的特异性检测。

### 2.2.3 HBU-167 对 FLU 荧光检测的机理分析

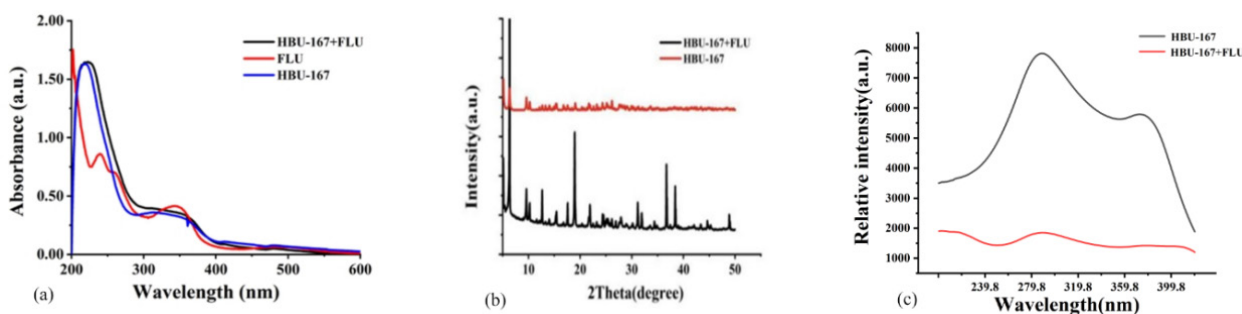


图 5 (a) 1 mg/mL HBU-167 的 EtOH 分散液对 FLU 的紫外-可见吸收光谱; (b) HBU-167 在 FLU 浸泡前后的 PXRD 图谱; (c) HBU-167 在 FLU 浸泡前后的激发光谱图

## 2.3 HBU-167 对 PA 检测结果分析

### 2.3.1 HBU-167 对 PA 荧光检测结果分析

随着 PA 浓度的逐渐增加 (0~286  $\mu\text{M}$ ), HBU-167 的荧光强度先降低后增加, 并出现 33.4 nm 的红移。荧光强度从 432.6 nm 的 791 降低到 452.4 nm 的 192, 然后增加到 466 nm 的 817。并且在氙灯照射下, 随着 PA 浓度的逐渐增加, HBU-167 分散液的荧光颜色从蓝色变为绿色。通过 Stern-Volmer (SV) (2.1) 方程和猝灭率方程 (2.2), 分析荧光猝灭效率, 公式如下:

$$(I_0/I) = K_{sv} [A] + 1 \quad (2.1)$$

$$(I_0 - I) / I_0 \times 100 (\%) \quad (2.2)$$

其中  $I_0$  是初始 HBU-167 分散液的荧光强度,  $I$  是添加一定浓度的 PA 之后的荧光强度,  $[A]$  是 PA 的浓

度,  $K_{sv}$  是猝灭系数 ( $\text{M}^{-1}$ ) [29]。Stern-Volmer (SV) 方程为:  $(I_0/I) = 0.2347 + 0.0422[A]$  ( $R^2 = 0.9979$ ), 当 PA 的浓度范围为 9.901~56.604  $\mu\text{M}$  时, PA 浓度与  $I_0/I - 1$  呈良好的线性关系, 线性范围为 9.901~56.604  $\mu\text{M}$ ,  $K_{sv}$  值为  $4.2 \times 10^4 \text{M}^{-1}$ 。通过猝灭率方程计算得到 PA 的猝灭率为 2.87%。

用 LOD 评估 HBU-167 对 PA 的检测性能, LOD 计算公式 (2.3) 如下:

$$\text{LOD} = k \sigma / S \quad (2.3)$$

其中  $k$  是置信水平参数,  $\sigma$  是背景荧光的标准偏差,  $S$  是标准曲线的斜率 ( $K_{sv}$ )。本实验中  $k$  值为 3,  $\sigma$  值为 0.0068,  $S$  值为 0.0442 (9.901~56.604  $\mu\text{M}$  范围内标准曲线的斜率)。计算所得 LOD 值为 0.46  $\mu\text{M}$ ,

上述结果表明 HBU-167 对 PA 荧光检测性能良好。

### 2.3.2 HBU-167 对 PA 荧光检测选择性及抗干扰性分析

除了 PA 之外, HBU-167 的荧光强度仅随着其它结构类似物浓度的增加 (0~333  $\mu\text{M}$ ) 而逐渐降低 (见图 S3), 并不会发生最大发射波长的红移。通过 Stern-Volmer (SV) 方程和猝灭率方程, 分析比较六种结构类似物的荧光猝灭率。计算可得不同结构类似物的猝灭率的顺序如下: 4-NP > 4-NT > 3-NP > 2, 4-DNT > 1, 3-DNB > PA (图 6, 表 S1)。在紫外灯的照射下, 加入 PA 后的 HBU-167 分散液的荧光颜色为绿色, 而添加其他结构类似物的分散液颜色仍为蓝色 (见图 S5), 这表明其他结构类似物的添加并未导致 HBU-167 分散液荧光颜色的变化, 通过荧光比色法实现 PA 的可视化检测具有一定的可行性。选择  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  六种可能共存的金属离子进行荧光测定实验考察 HBU-167 对 PA 荧光比色检测的选择性。HBU-167 的荧光强度仅随着金属离子浓度的增加 (0~333  $\mu\text{M}$ ) 而逐渐降低 (见图 S4), 并不会发生最大发射波长的红移。在紫外灯照射下, HBU-167 分散液的颜色为蓝色, 加入除 PA 之外的其他五种结构类似物分散液的颜色不变, 继续添

加 PA 后, 分散液的颜色由蓝色变为绿色 (见图 S6), 这表明其他结构类似物不会影响 PA 对 HBU-167 荧光颜色的改变, HBU-167 用于 PA 的荧光比色检测具有一定的可行性。

通过 Stern-Volmer (SV) 方程和猝灭率方程, 分析比较六种金属离子以及 PA 的荧光猝灭率。计算可得不同物质的猝灭率的顺序如下:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{PA}$  (图 6, 表 S2)。

为了评估 HBU-167 对 PA 的抗干扰检测, 向分散液中分别加入浓度为 91  $\mu\text{M}$  的 1, 3-DNB、2, 4-DNT、4-NT、3-NP 和 4-NP 并测定荧光光谱, 随后向上述溶液中加入 91  $\mu\text{M}$  的 PA 测定荧光光谱。加入 PA 后最大发射波长发生 12.6 nm 的红移 (见图 S7), 这表明在同时存在几种结构类似物时 HBU-167 对 PA 的检测具有良好的抗干扰性能。为了进一步评估 HBU-167 对 PA 的抗干扰检测, 向分散液中分别加入浓度为 91  $\mu\text{M}$  的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  并测定荧光光谱, 随后向上述溶液中加入 91  $\mu\text{M}$  的 PA 测定荧光光谱。加入 PA 后最大发射波长发生 13.8 nm 的红移 (见图 S8), 这表明在同时存在几种金属离子时 HBU-167 对 PA 的检测具有良好的抗干扰性能。

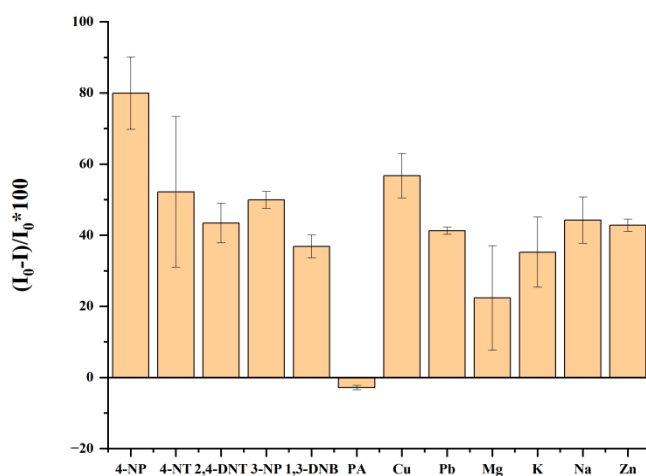


图 6 285.714  $\mu\text{M}$  的不同物质荧光猝灭率百分比

### 2.3.3 HBU-167 对 PA 荧光检测的机理分析

利用 PXRD、FTIR、UV-Vis 实验、DFT 计算和荧光寿命及荧光量子产率测量等方法探讨了 HBU-167 对 PA 的传感机理。称取一定量 HBU-167 置于浓度为 1 mM 的 PA 溶液中浸泡 1 h, 过滤并干燥后进行 PXRD 实验。如图 7 (a) 所示, PA 的加入并未改变 HBU-167

固有的结晶度<sup>[30]</sup>。利用不同浓度的 PA 溶液对  $\text{H}_3\text{L}$  配体及其  $\text{Ba}^{2+}$  混合物进行荧光测定实验以考察其对 PA 的影响 (见图 S9 和图 S10)。随着 PA 浓度的逐渐增加 (0~333  $\mu\text{M}$ ),  $\text{H}_3\text{L}$  配体及其  $\text{Ba}^{2+}$  混合物溶液的最大发射峰从 439.4 nm 开始到 464.6 nm 也出现了红移, 这与 PA 溶液对 HBU-167 进行荧光测定实验结果中的

第一个周期相似。然而, H<sub>3</sub>L 配体及其 Ba<sup>2+</sup>混合物溶液的最大发射峰强度显著降低, 这与 HBU-167 不同。上述实验结果表明, HBU-167 对 PA 的荧光比色传感可能来自于 H<sub>3</sub>L 配体与 PA 之间的相互作用。

为了考察荧光光谱的变化是否与 HBU-167 的分解有关, 拍摄了不同 PA 浓度时 HBU-167 的照片 (图 7 (a))。如图 7 (b) 所示, 加入不同浓度 PA 时 (0~333 μM), HBU-167 晶体量大致相同, 这证明荧光光谱的变化与 HBU-167 的分解无关<sup>[31]</sup>。与原始 HBU-167 相比, 浸泡 PA 溶液后 HBU-167 的 FTIR 在 3455 cm<sup>-1</sup> 处显示出尖锐的吸收峰, 这表明可能形成了弱配位和氢键, 如图 7(c) 所示。通过测定紫外-可见光谱考察 HBU-167 的猝灭机制。向 HBU-167 分散液中加入 PA, 并对比 PA、HBU-167、PA 和 HBU-167 混合物的紫外-可见光谱, 结果如图 7 (d) 所示, HBU-167 和 PA 混合物的紫外吸收峰发生红移, 表明这可能是一种静态猝灭机制。

HBU-167 对 PA 的显著反应促使我们探索详细的传感机理。荧光传感的机理可能来自客体分子与 HBU-167 的相互作用, 该机制通过弱配位与弱相互作用有关。基于客体分子和 HBU-167 的结构, HBU-167 的 -NO<sub>2</sub> 端 1 和 -NO<sub>2</sub> 端 2 基团中的孤对电子可能形成弱作用。利用 DFT 计算以证明它们的相互作用和传感机制。通

过计算 HBU-167 与 PA 之间的吸附能, 发现二者存在两个稳定位点, HBU-167 与 -NO<sub>2</sub> 在两个不同的角度 (NO<sub>2</sub> 端 1 和 NO<sub>2</sub> 端 2) 相互作用, 计算的相应吸附能分别为 5.91 和 4.78 eV (图 8)。当 PA 存在时, -OH 从 PA 上分离, -NO<sub>2</sub> 和 HBU-167 之间的相互作用占主导地位。作为一种吸电子基团, -NO<sub>2</sub> 基团可能会减弱荧光强度, 这可能是因为它们能够将电子从激发态撤回回到 HBU-167 的最低未占据分子轨道。这些 -NO<sub>2</sub> 基团可能与 HBU-167 相互作用, 这减弱了它吸收电子的能力。初始阶段, 加入 PA 的量较少, -NO<sub>2</sub> 基团保持吸电子能力, 这可能削弱荧光强度。随着 PA 的不断增多, -NO<sub>2</sub> 基团将体系置于缺电子环境, 阻碍了 -NO<sub>2</sub> 的亲电氧化攻击, 从而导致荧光强度增加。

此外, 通过测量荧光寿命来考察 HBU-167 浸入 PA 溶液后的激发态行为。荧光寿命数据结果见表 2, 浸泡过 PA 的 HBU-167 比原始 HBU-167 的荧光寿命短, 这表明 PA 和 HBU-167 之间可能存在激发态相互作用。此外, 荧光红移表明 PA 和 HBU-167 之间可能形成了强激发态复合物。激发态复合物是受激复合物, 通常由受激分子 (电子供体或受体) 与未受激分子 (电子受体或供体) 相互作用形成。总之, HBU-167 对 PA 的荧光比色检测属于静态荧光猝灭, 主要由于氢键作用形成了强激发态复合物。

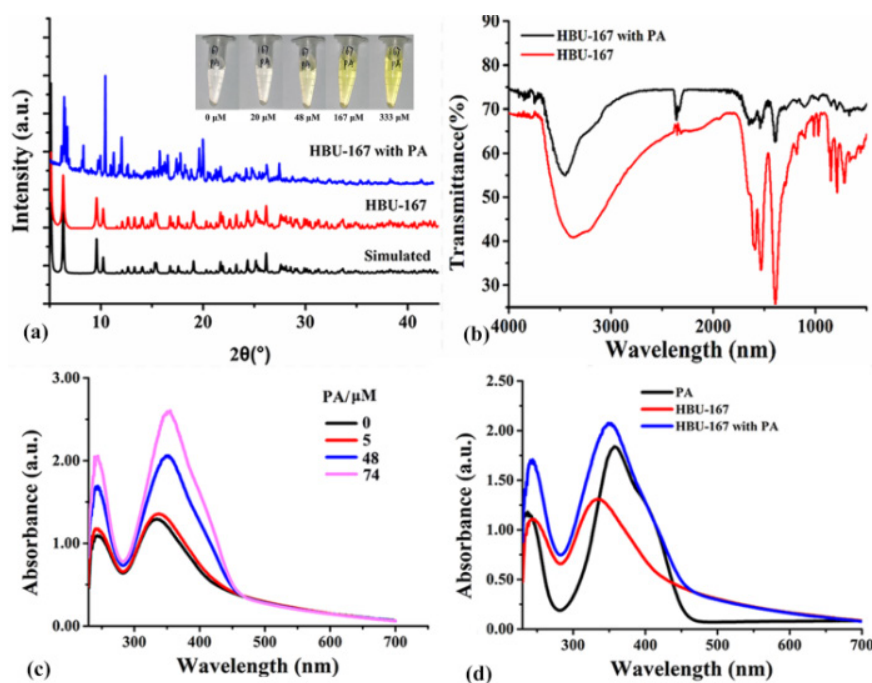


图 7 (a) PA 浸泡后的 HBU-167 的 PXRD 图谱; (b) HBU-167 在 PA 浸泡前后的 FTIR 对比图; (c) 1 mg/mL HBU-167 分散在用不同量的 PA 中; (d) 1 mg/mL HBU-167 加入 PA 的紫外-可见光谱



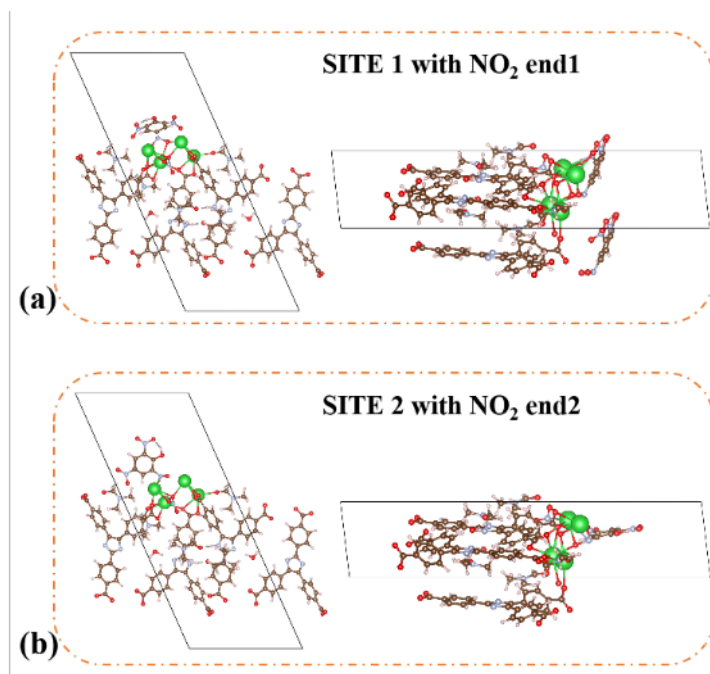


图 8 PA 与 HBU-167 相互作用的计算模型: (a) 位点 1 与 NO<sub>2</sub> 端 1; (b) 位点 2 与 NO<sub>2</sub> 端 2; (绿色: Ba (II), 灰色: C, 红色: O, 浅灰色: H)

表 2 HBU-167 分散在不同溶剂中的荧光寿命和荧光量子产率

	T1 (ns)	T2 (ns)	T3 (ns)	Q (%)
HBU-167	1.1513	1.9428	7.0394	8.31
HBU-167+PA	0.3774	1.4970	4.3349	2.92

### 3 结论

综上所述,本研究基于 HBU-167 建立了一种 FLU 特异性荧光检测法和一种基于波长偏移的 PA 荧光比色检测方法。在荧光测定实验中, HBU-167 表现出对 FLU 和 PA 的高选择性、快速检测、高灵敏度和良好的抗干扰性能。

此外,本研究借助 PXRD、紫外-可见分析法和 DFT 理论计算等方法对检测机理进行深入研究,通过数据结果,可以推断 HBU-167 与 FLU 之间相互作用机理为动态荧光猝灭,两者之间存在竞争作用; HBU-167 对 PA 的荧光比色检测属于静态荧光猝灭,可能由于氢键作用形成了强激发态复合物。从理论层面,这一研究为深入理解 MOF 与有机化合物分子之间的相互作用提供了重要线索,也为后续优化检测方法和提高检测性能提供了理论依据。

从实际应用方面,为环境中有机污染物的检测和去除提供了一种新的有效手段,也为 MOF 材料在相关领域的应用开辟了新的道路,使 HBU-167 在环境检测与治理等领域的使用前景更广阔。

### 参考文献

- [1] Adesina Adegoke K., Samuel Agboola O., Ogunmodede J., et al. Metal-organic frameworks as adsorbents for sequestering organic pollutants from wastewater[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 253: 123246.
- [2] Tchinsa A., Hossain M. F., Wang T., et al. Removal of organic pollutants from aqueous solution using metal organic frameworks (MOFs)-based adsorbents: A review[J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131393.
- [3] Tang X., Tang R., Xiong S., et al. Application of natural minerals in photocatalytic degradation of organic pollutants: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 812: 152434.
- [4] 李如美,王英华,李瑞娟,等.氟啶胺在马铃薯和土壤中的残留及安全使用评价[J].*现代农药*,2022,21(01):57-60.
- [5] 骆爱兰,余向阳.氟啶胺胁迫对土壤过氧化氢酶活性的影响[J].*江苏农业科学*,2011,39(06),478-480.

- [6] 陈莲芬,陈梦涵,康健.金属-有机框架材料在有机磷农药检测和吸附中的应用进展[J].肇庆学院学报,2023,44(05), 20-28.
- [7] Li Nan, Xia Yining, Li Yun, et al. Untargeted screening, quantitative analysis, and toxicity estimation of degradation products of fluazinam in vegetables[J]. *Microchemical Journal*,2023,190:108584.
- [8] Chen Lei, Shanguan Liangmin, Wu Yongning, et al. Study on the residue and degradation of fluorine-containing pesticides in Oolong tea by using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Control*,2012,25(2):433-440.
- [9] 陈丽惠,张斌,贾沁一,等.分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 12 种农药的含量[J].理化检验-化学分册,2023,59(10),1196-1201
- [10] Kumar S. M., Iyer S. K. An AIE active imidazole conjugated  $\alpha$ -cyanostilbene based sensor for the selective and sensitive detection of picric acid in an aqueous medium[J]. *Sensors and Actuators Reports*, 2023, 6: 100177.
- [11] Feng Y., Liu J., Lv M., et al. Unraveling the significant role of inter-HBs blocking the dark state in the “OFF/ON” sensing mechanism of fluorescent probe detecting picric acid[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, 445: 115035.
- [12] P K., Cherian A. R., Sirimahachai U., et al. Detection of picric acid in industrial effluents using multifunctional green fluorescent B/N-carbon quantum dots[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107209.
- [13] Gowri A., Vignesh R., Kathiravan A. Anthracene based AIEgen for picric acid detection in real water samples[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 220: 117144.
- [14] 刘喜珍. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定水中农药和苦味酸[J]. 广州化工, 2022, 50(11): 97-99.
- [15] 杨静. 高效液相色谱-串联三重四级杆质谱法测定土壤中苦味酸和联苯胺[J]. 中国环境监测, 2020, 36(4), 145-153.
- [16] 万一夫, 杨瑞琴, 张冠男等. 气相色谱-三重四级杆质谱法快速检验爆炸案件中苦味酸[J]. 分析测试学报, 2022, 41(12), 1808-1814.
- [17] 顾云. 液相色谱法检测水质中的苦味酸[J]. 绿色科技, 2021, 23(20), 110-115.
- [18] Dighole R. P., Munde A. V., Mulik B. B., et al. Multiwalled carbon nanotubes decorated with molybdenum sulphide (MoS<sub>2</sub>@MWCNTs) for highly selective electrochemical picric acid (PA) determination[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 659: 159856.
- [19] James S., Chishti B., Ansari S. A., et al. Nanostructured cuprous-oxide-based screen-printed electrode for electrochemical sensing of picric acid[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47(12): 7505-7513.
- [20] Wang K., Guo C., Geng T. M. The construction of the flexible covalent organic frameworks with phenyl sulfide as linkers used for adsorping iodine and fluorescence sensing picric acid[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2024, 197: 105863.
- [21] Ahmed H. M., Ghali M., Zahra W., et al. Preparation of carbon quantum dots/polyaniline nanocomposite: Towards highly sensitive detection of picric acid[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 260: 119967.
- [22] Wang K., Geng T. M., Zhu H., et al. The preparation of the flexible aniline-based covalent organic frameworks used for uptaking iodine and sensing picric acid and iodine[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 363: 112794.
- [23] 雷勇,张军,刘晓,等. 金属有机骨架对阴离子染料的超高吸附性能[J].固体化学学报,2020,316, 123563.
- [24] Liu Lu, Chen Xiaoli, Shang Lu, et al. Eu<sup>3+</sup>-postdoped MOFs are used for fluorescence sensing of TNP, TC and pesticides and for anti-counterfeiting ink application[J]. *Dyes and Pigments*, 2022,202:110253.
- [25] Liu Wen, Cui Huali, Zhou Jie, et al. Synthesis of a Cd-MOF Fluorescence Sensor and Its Detection of Fe<sup>3+</sup>, Fluazinam, TNP, and Sulfasalazine Enteric-Coated Tablets in Aqueous Solution[J]. *ACS Omega*,2023,8(27): 24635 -24643.
- [26] Li P, Li Z, Liu S, et al. Imidazole/pyridine-based ionic liquids modified metal-organic frameworks for efficient adsorption of Congo red in water[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1303: 137599.

- [27] 王丽珊, 郭华东. 新型锰基金属有机骨架材料的合成及其光催化降解四环素的性能[J]. 吉林大学学报(理学版): 1-8.
- [28] Yang Xiaoshuai, Wang Luliang, Zhao Jie, et al. Construction of fluorescent copper nanoclusters for selective sensing Fe<sup>3+</sup> in food samples based on absorption competition quenching mechanism [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2023, 17: 2850-2857.
- [29] Li H., Wang X., Zhang X., et al. Eu-MOF nanorods functionalized with large heterocyclic ionic liquid for photoelectrochemical immunoassay of  $\alpha$ -fetoprotein[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1195: 339459.
- [30] Srinivasan P., Samanta S., Krishnakumar A., et al. Insights into g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a chemi-resistive gas sensor for VOCs and humidity—a review of the state of the art and recent advancements[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(17): 10612-10651.
- [31] Yang G., Jiang X., Xu H., et al. Applications of MOFs as luminescent sensors for environmental pollutants[J]. Small, 2021, 17(22): 2005327.

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



**OPEN ACCESS**