

基于水中 Fe^{3+} 荧光传感器的制备及性能研究

姜苗

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2024年4月30日; 录用日期: 2024年6月21日; 发布日期: 2024年6月30日

摘要

Fe^{3+} 作为人体新陈代谢中必不可少的金属元素, 在血红蛋白、肌肉和大脑功能中起着至关重要的作用。然而, 当 Fe^{3+} 浓度过高时, 不仅会污染水体, 而且一旦被人体过量摄入, 会导致铁中毒, 引起呕吐和腹泻, 甚至危及生命。由于 Fe^{3+} 对生态环境和人类的高危害风险, 快速准确地检测它们至关重要。本文选择吡啶-2,6-二甲酸作为有机配体, 溶剂热法制备了一个具有稀土特征发光的配合物TbL。TbL可以在其他金属离子(即 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+})存在的情况下检测 Fe^{3+} , 检测限 μM 。并且具有较高的灵敏度以及较好的选择性。这项研究提供了一种简单有效的方法来开发一种荧光探针, 用于定量有效地检测水样中的 Fe^{3+} 。

关键词

稀土发光, 荧光探针, 阳离子检测

Investigation and Evaluation of a Water-Based Fe^{3+} Fluorescent Sensor: Preparation and Performance Study

Miao Jiang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Apr. 30th, 2024; accepted: Jun. 21st, 2024; published: Jun. 30th, 2024

Abstract

Fe^{3+} , as an essential metal element in human metabolism, plays a crucial role in hemoglobin, muscle, and brain function. However, when the concentration of Fe^{3+} is too high, it not only pollutes the water, but also causes iron poisoning, vomiting and diarrhea, and even endangers life if ingested ex-

cessively by the human body. Due to the high risk of Fe^{3+} to the ecological environment and humans, it is crucial to quickly and accurately detect them. This article selects pyridine-2,6-dicarboxylic acid as the organic ligand and prepares a complex TbL with rare earth characteristic luminescence by solvothermal method. TbL can detect Fe^{3+} in the presence of other metal ions (*i.e.* Ag^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), with detection limits μM . And it has high sensitivity and good selectivity. This study provides a simple and effective method for developing a fluorescent probe for the quantitative and effective detection of Fe^{3+} in water samples.

Keywords

Rare Earth Luminescence, Fluorescent Probe, Cation Detection

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

Fe^{3+} 离子广泛存在于自然环境中，在人体和其他生物组织中发挥着至关重要的作用[1]。铁离子(Fe^{3+})是一种重要的金属离子，是构成细胞色素和各种酶的基本元素，并参与细胞水平的许多生物和化学过程[2]。 Fe^{3+} 在体内的缺乏和不平衡会引起贫血和其他差异，如免疫力减弱、认知功能下降和嗜睡。另一方面，过量的摄入 Fe^{3+} 会引起心脏病、癌症等疾病[3] [4]。世界卫生组织(WHO)提出了饮用水中铁的标准值为 0.3 mg/L [5] [6]。因此， Fe^{3+} 的检测具有重要意义。

近年来，由于 Ln^{III} 的特性发射，发光镧系配合物表现出特征发射、Stokes 位移大、发光寿命长、量子产率高等显著特点，使其具备高信噪比、高选择性、高灵敏度和快速响应等优势，因此成为高效传感重金属离子的首选。2023 年，新疆大学王多志课题组采用溶剂热法合成了基于苯并咪唑羧酸配体 [$\text{H}_2\text{L} = 2-(4\text{-羧基苯基})-1\text{H-苯并}[d]\text{咪唑}-6\text{-羧酸}$] 的新型镧系金属有机骨架 (Ln-MOFs) $\{[\text{Ln}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{Cl}\}_n$, La(1), Ce(2)]。1 和 2 可作为 Fe^{3+} 的荧光传感器，该传感器可重复使用性好，灵敏度高，选择性强，检出限分别为 1.1×10^{-5} 和 4.3×10^{-6} M。研究表明， Fe^{3+} 的猝灭机理属于荧光共振能量转移(FRET) [7]。

本文旨在利用吡啶-2,6-二甲酸作为有机配体合成镧系配合物 TbL，并将其应用于水介质中 Fe^{3+} 的检测。通过荧光滴定实验证实了该传感器的高灵敏度。实验结果表明，TbL 具备成为水介质中检测 Fe^{3+} 的潜力。

2. 实验

2.1. 实验方法

将 0.02 mmol (3.34 mg) 的吡啶-2,6-二甲酸和 0.04 mmol (18.12 mg) 的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别加入到 4 mL 水和 2 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶剂中，并进行超声处理 30 分钟以确保它们充分混合。接着，将混合物置于 150°C 的回流条件下加热 12 小时，然后让其冷却至室温。最后，使用过滤的方法收集配合物 TbL。

2.2. 测试与表征

将 TbL 样品置于固体样品池上，并使用日本日立公司的 F-7000 荧光分光光度计测量 TbL 在室温下

的激发和发射光谱。接着，将 2 mg 的 TbL 样品加入到 4 mL 的水中制备悬浮液，以用于荧光传感实验。

3. 结果与讨论

稀土配合物 TbL 的固态荧光性质得到了详细的研究。如图 1 所示，在 342 nm 波长激发 TbL 样品时，我们观察到了铽离子特征发射峰。这表明吡啶-2,6-二甲酸作为有机配体对于敏化 Tb^{3+} 的稀土发光具有天线作用。值得注意的是，在 365 nm 紫外灯照射下，TbL 样品展现出明亮的绿色稀土特征发光，并且其 CIE 坐标计算值为(0.2596, 0.6345)。这些实验结果清晰地表明基于 TbL 优异的稀土特征其具有成为一种发光传感器的潜力。

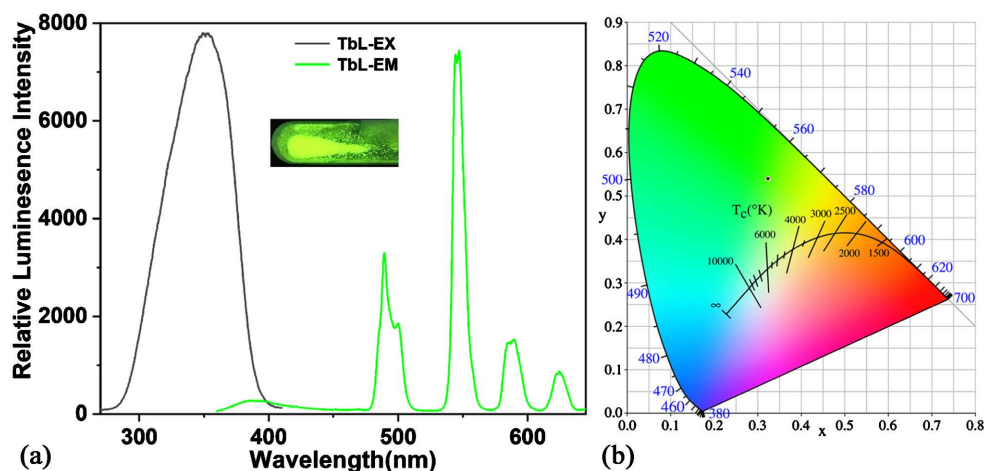


Figure 1. (a) Solid state excitation and emission spectra of TbL at room temperature; (b) CIE chromaticity coordinate diagram of TbL

图 1. (a) TbL 在室温下的固态激发和发射光谱图; (b) TbL 的 CIE 色度坐标图

其次，研究了 TbL 在水介质中检测阳离子的传感性能。配制了 1×10^{-2} M 的 $X(NO_3)_n$ (其中 X 代表 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+}) 的阳离子水溶液。随后，将 2 毫升 TbL 水悬浮液加入到石英比色皿中，逐次加入 10 微升阳离子水溶液，并记录荧光光谱。如图 2a 的荧光实验数据显示，大多数金属阳离子对 TbL 的荧光发射基本没有影响，但 Fe^{3+} 却可以基本猝灭 TbL 的荧光发射，上述实验结果清楚的表明 TbL 能选择性地检测金属阳离子中 Fe^{3+} 。并根据公式(1)计算出 Fe^{3+} 对 TbL 发光的猝灭效率为 94.69%。进一步表明 TbL 可作为水介质中检测 Fe^{3+} 的灵敏的荧光传感器。

公式(1): $(1 - I/I_0) \times 100\%$ (I_0 和 I 分别为加入 Fe^{3+} 前后 545 nm 处的发射强度)

在图 2(b)中，研究了在其他金属阳离子存在的情况下 TbL 对 Fe^{3+} 的特异性识别。实验结果表明，TbL 在其他阳离子共存的情况下对 Fe^{3+} 的检测具有显著的抗干扰能力，意味着在复杂环境中，TbL 传感器能够准确、可靠地检测 Fe^{3+} ，不受其他干扰因素的影响。这种特性使得 TbL 传感器在实际应用中更为可靠和有效，能够提高检测的准确性和可靠性。

在图 3 中，我们记录了在 TbL 悬浮液中滴加不同浓度的 Fe^{3+} 后得到的荧光光谱，以评估 TbL 传感器对 Fe^{3+} 的检测灵敏度。实验数据表明，随着体系中 Fe^{3+} 浓度的增加，TbL 悬浮液的荧光逐渐被猝灭。当 Fe^{3+} 浓度超过 130 μ M 时，TbL 悬浮液的荧光几乎完全被猝灭，即使 Fe^{3+} 浓度继续增加，荧光发射也几乎不再变化。通过公式 2 进一步计算了猝灭常数，并根据公式 3 计算出 TbL 传感器检测 Fe^{3+} 的最低检测限为 0.97 μ M。这些实验结果和计算表明，TbL 传感器可作为一种高灵敏的传感材料，用于检测水介质中的 Fe^{3+} 。意味着传感器可以检测到目标物质的微小变化，即使在低浓度下也能够准确、可靠地进行检测。这

种特性使得传感器在环境监测、医学诊断和食品安全等领域具有重要应用，能够提高检测的准确性和可靠性，同时降低检测的成本和时间。

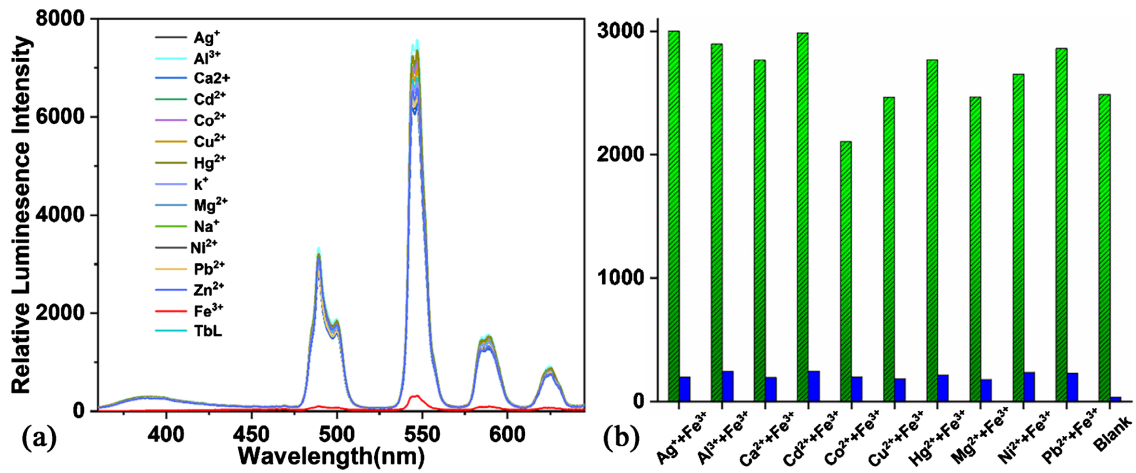


Figure 2. (a) Emission spectra of sensors after adding different cationic solution; (b) Competitive experiment for detecting Fe³⁺ with sensors in the presence of different cationic solution

图 2. (a) 加入不同阳离子后传感器的发射光谱; (b) 传感器在不同阳离子存在下检测 Fe³⁺ 的竞争实验

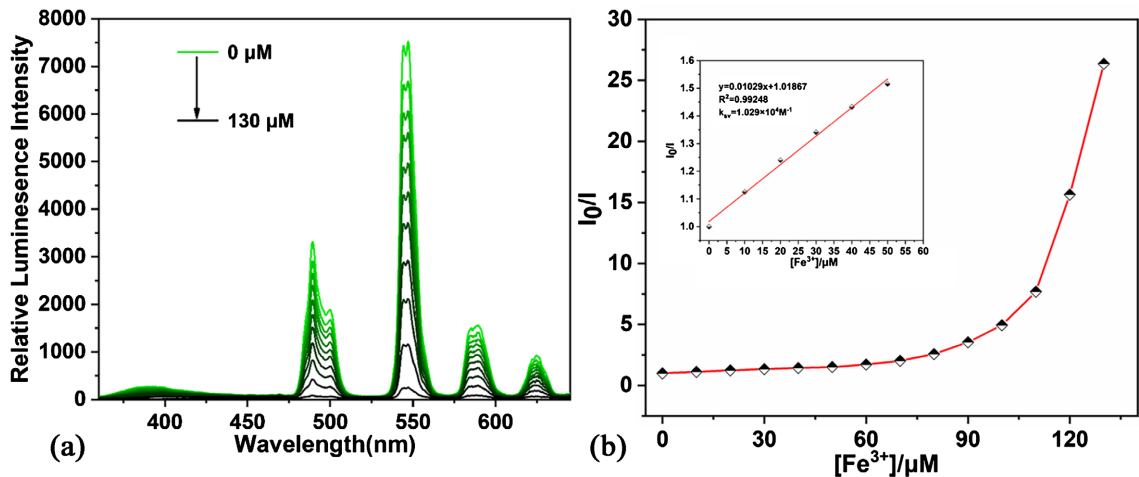


Figure 3. (a) Fluorescence titration diagram of sensors response to Fe³⁺ (0~130 μM); (b) The relationship between the Stern-Volmer of sensors and the increase in Fe³⁺ concentration

图 3. (a) 传感器对 Fe³⁺ (0~130 μM) 的荧光滴定图; (b) 传感器的 Stern-Volmer 与 Fe³⁺ 浓度增加的关系

公式(2): $I_0/I = K_{SV}[M] + 1$ (这里 I_0 是传感器中 545 nm 处的初始发光强度, I 是添加 Cr₂O₇²⁻ 后的发光强度, $[M]$ 是 Cr₂O₇²⁻ 的摩尔浓度, K_{SV} 是猝灭常数)

公式(3): $LOD = 3\sigma/K_{SV}$ (σ 是 10 个空白荧光强度的标准差为 0.01, K_{SV} 是上述计算的猝灭常数)

图 4 是通过 PXRD(粉末射线衍射光谱)分析了 TbL 传感器可以高灵敏、高选择性检测水介质中的 Fe³⁺ 的原因, 首先将检测 Fe³⁺ 后的 TbL 粉末样品进行洗涤干燥等处理, 随后进行了 PXRD 测试并与检测前的 PXRD 谱图进行比较。如图 4 所示, 检测 Fe³⁺ 前后的 TbL 粉末样品的 PXRD 谱图基本没有发生什么变化, 说明检测 Fe³⁺ 后的 TbL 的结构没有发生变化。上述实验结果说明 Fe³⁺ 导致 TbL 配合物的荧光猝灭不是由于骨架坍塌所引起的。

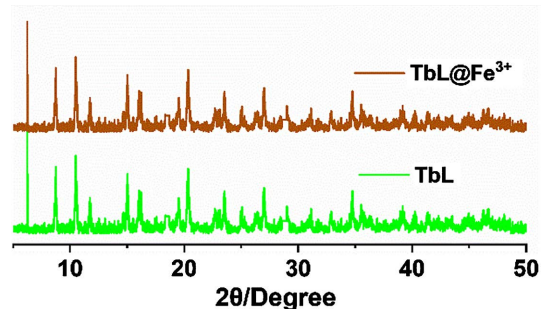


Figure 4. PXRD spectra of TbL before and after adding Fe^{3+}
图 4. 加入 Fe^{3+} 前后 TbL 的 PXRD 谱图

荧光猝灭是指荧光物质在受到某种外部因素影响后，其荧光发射强度减弱或消失的现象。能量竞争吸收是一种导致荧光猝灭的机制，它发生在荧光物质与其他分子或离子之间发生能量转移的过程中。在这种情况下，荧光物质的激发态能量可以被其他分子或离子吸收，从而使荧光物质无法发射荧光。图 5 为传感实验中阳离子水溶液的紫外吸收光谱图以及 TbL 水悬浮液的激发光谱，从图中可以清晰地看出 TbL 的激发光谱范围为 275~400 nm，而 Fe^{3+} 水溶液的吸收光谱范围为 200~500 nm，两者有很大程度上的重叠，而其它离子的吸收光谱与 TbL 的激发光谱几乎没有重叠。这表明 Fe^{3+} 可能吸收 TbL 的激发态能量，导致 TbL 无法发射荧光，这种能量竞争吸收的过程会导致 TbL 的荧光猝灭。

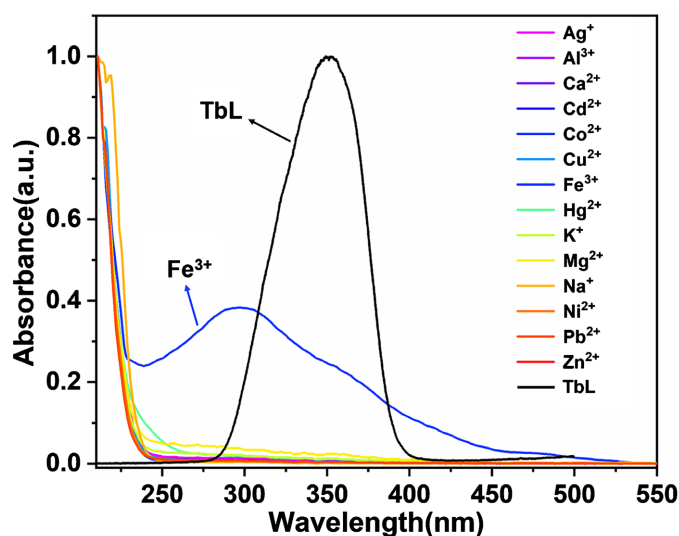


Figure 5. Excitation of sensors and UV absorption spectra of cations
图 5. 传感器的激发光谱以及阳离子的紫外吸收光谱

4. 结论

综合以上研究结果，我们成功合成了一种稀土配合物 TbL，并发现其在水环境中对 Fe^{3+} 具有较高的检测性能，包括高灵敏度、良好的抗干扰性和可循环使用能力。实验和计算结果表明，该传感器的检测限为 $0.97 \mu\text{M}$ ，其检测机理基于能量竞争吸收导致 TbL 的发光猝灭。综合以上发现，我们认为 TbL 是一种具有潜在应用前景的化学传感器，可有效用于水环境中 Fe^{3+} 的检测。这些研究结果为环境监测和相关领域提供了有益的参考，为进一步研究和应用稀土配合物在传感器领域的发展提供了新的思路和方向。[2]-[7]。

参考文献

- [1] Xia, Y., Bao, G., Peng, X., Wu, X., Lu, H., Zhong, Y., *et al.* (2022) A Highly Water-Stable Dual-Emission Fluorescent Probe Based on Eu^{3+} -Loaded MOF for the Simultaneous Detection and Quantification of Fe^{3+} and Al^{3+} in Swine Wastewater. *Analytica Chimica Acta*, **1221**, Article ID: 340115. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340115>
- [2] Fan, X., Deng, X., Cao, Q., Dong, G. and Fu, L. (2024) Two Robust Dual-Functional Cd(II) Mofs as Luminescent Sensors for Quantitatively Detection of Nitrofurazone and Fe^{3+} Ions. *Journal of Molecular Structure*, **1295**, Article ID: 136757. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136757>
- [3] Xiao, Z., Han, L., Wang, Z. and Zheng, H. (2018) Three Zn(II)-Based MOFs for Luminescence Sensing of Fe^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Ions. *Dalton Transactions*, **47**, 3298-3302. <https://doi.org/10.1039/c7dt04659f>
- [4] Yan, Y., Liu, J., Yang, G., Zhang, F., Fan, Y., Zhang, W., *et al.* (2018) Highly Selective Luminescence Sensing for the Detection of Nitrobenzene and Fe^{3+} by New Cd(II)-Based MOFs. *CrystEngComm*, **20**, 477-486. <https://doi.org/10.1039/c7ce01920c>
- [5] Deng, L., Zhang, Y., Zhang, D., Jiao, S., Xu, J., Liu, K., *et al.* (2019) Two Exceptionally Stable Luminescent MOFs for the Selective and Sensitive Detection of Fe^{3+} Ions in Aqueous Solution. *CrystEngComm*, **21**, 6056-6062. <https://doi.org/10.1039/c9ce01166h>
- [6] Guo, L., Liu, Y., Kong, R., Chen, G., Liu, Z., Qu, F., *et al.* (2019) A Metal-Organic Framework as Selectivity Regulator for Fe^{3+} and Ascorbic Acid Detection. *Analytical Chemistry*, **91**, 12453-12460. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03143>
- [7] Lv, R., Chen, Z., Fu, X., Yang, B., Li, H., Su, J., *et al.* (2018) A Highly Selective and Fast-Response Fluorescent Probe Based on Cd-MOF for the Visual Detection of Al^{3+} Ion and Quantitative Detection of Fe^{3+} Ion. *Journal of Solid State Chemistry*, **259**, 67-72. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.12.033>.