

基于水中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 传感器的制备及性能研究

姜苗

兰州交通大学化学工程学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2024年3月7日; 录用日期: 2024年5月14日; 发布日期: 2024年5月21日

摘要

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 作为一种常见的阴离子, 在工业生产中常用作染料、颜料和防腐剂原料。然而, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 具有较高的毒性和致癌性, 长期暴露可能导致癌症, 并对环境造成污染。因此, 检测水环境中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 是至关重要的。本文选择4-羟甲基-2, 6-吡啶二甲酸作为有机天线敏化稀土 Tb^{3+} 的发光, 通过溶剂热得到了一种稀土配合物 $\text{Tb}(\text{HL})$ 。得到的 $\text{Tb}(\text{HL})$ 可以有效的检测水环境中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 并且具有较好的抗干扰性以及循环使用能力。通过实验和计算得到了传感机理及检测限, 检测限为 $0.348 \mu\text{M}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 基于内波滤效应导致 Tb^{3+} 的发光猝灭。作为最有前途的化学传感器之一, $\text{Tb}(\text{HL})$ 可以在水环境中有效地检测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。

关键词

稀土发光, 传感, 阴离子污染

Preparation and Performance Study of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Sensor Based on Water

Miao Jiang

School of Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Mar. 7th, 2024; accepted: May. 14th, 2024; published: May. 21st, 2024

Abstract

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, as a common anion, is commonly used as a raw material for dyes, pigments, and preservatives in industrial production. However, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ has high toxicity and carcinogenicity, and long-term exposure may lead to cancer and cause environmental pollution. Therefore, detecting the amount of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in the water environment is crucial. In this article, 4-hydroxymethyl-2, 6-pyridinedicarboxylic acid was selected as an organic antenna to sensitize the luminescence of rare earth Tb^{3+} , and a rare earth complex $\text{Tb}(\text{HL})$ was obtained through solvent heating. The obtained $\text{Tb}(\text{HL})$ can effectively detect $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in water environment, and has good anti-interference

and recycling ability. The sensing mechanism and detection limit were obtained through experiments and calculations, with a detection limit of 0.348 μM . $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ is quenching of Tb^{3+} luminescence due to internal wave filtering effect. As one of the most promising chemical sensors, $\text{Tb}(\text{HL})$ can effectively detect $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in water environments.

Keywords

Rare Earth Luminescence, Sensing, Anion Pollution

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

随着工业化的不断发展,水污染问题也日益严重。水污染物包括细菌、重金属、阴离子和有机物[1]。其中, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 作为一种常见的阴离子,在工业生产中用途广泛。然而, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 毒性强,易生物蓄积,在水环境中不可生物降解,对人类和大多数动物构成重大风险,即使在痕量或超痕量浓度下,也可能导致遗传性遗传缺陷、过敏反应和各种癌症[2]。

近年来,稀土金属-有机骨架(Ln-MOFs)材料在传感领域引起了广泛的关注。Ln-MOFs 具有可调的功能和可设计的拓扑结构,并具有独特的发光特性,包括较大的斯托克斯位移、高色纯度和长的发光寿命等特征,使其成为一种优异的传感器材料[3] [4] [5] [6] [7]。2020年浙江师范大学化学与生命科学学院王冬梅等人制备了两个同构的 Ln^{3+} 金属有机框架可以在废水中检测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 具有检测的高灵敏度和选择性优势[8]。

本文旨在以 4-羟基-2, 6-吡啶二甲酸和稀土金属 Tb^{III} 为原料,通过溶剂热法得到了一种镧系配合物 $\text{Tb}(\text{HL})$ 、可用于水环境中检测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 通过实验和计算得到了传感机理及检测限。结果表明, $\text{Tb}(\text{HL})$ 可以作为水环境中检测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的高效传感器。

2. 实验

2.1. 实验方法

将 4-羟甲基-2, 6-吡啶二甲酸(0.01 mmol, 4.16 mg), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mmol, 9.0 mg), 6 mL H_2O 混合,超声 1 h 使其充分反应,然后转移到聚四氟乙烯内衬(25 mL)的不锈钢反应釜中, 150°C 加热 3 天,然后以 $6^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度冷却至室温。过滤收集配合物 $\text{Tb}(\text{HL})$ 。

2.2. 测试与表征

在 F-7000 荧光分光光度计(日本日立公司)获得了 $\text{Tb}(\text{HL})$ 在室温下的激发和发射光谱,样品放置在石英板之间。

3. 结果与讨论

如图 1 所示,对稀土配合物 $\text{Tb}(\text{HL})$ 的固态发光特性进行了分析,在激发波长为 350 nm 时,呈现 Tb^{3+} 离子的特征发射,分别在 490 nm、546 nm、586 nm 和 624 nm 处,归属于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j = 6, 5, 4, 3)$ 的跃迁,而没有出现基于有机化合物的发光,说明 4-羟甲基-2, 6-吡啶二甲酸可以很好地敏化 Tb^{3+} 的发光。此外,

在 365 nm 手持荧光灯下, Tb(HL)样品表现出明亮的绿色发光, 计算其色坐标为(0.2761, 0.5782)。这表明 Tb(HL)具有良好的发光性能, 有助于其在荧光材料等领域的应用。

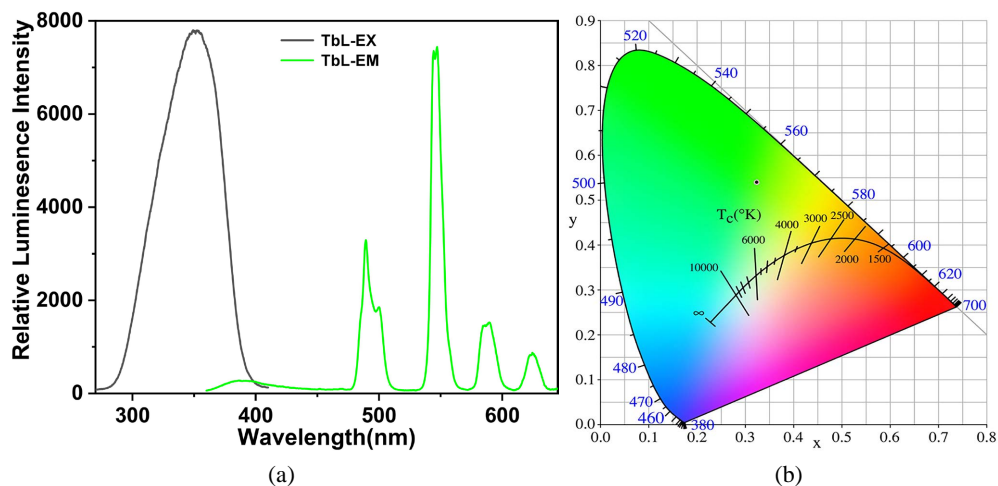


Figure 1. (a) Solid state excitation and emission spectra of sensors; (b) The CIE chromaticity coordinate map of sensors

图 1. (a) 传感器的固态激发和发射光谱图; (b) 传感器的 CIE 色度坐标图

基于 Tb(HL)优异的发光性能, 研究了在水介质中检测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的传感能力。首先将得到的 Tb(HL)样品充分研磨并干燥, 然后称取 2 g 样品于 4 mL 水中, 并进行超声处理配成均匀的水悬浮液。同时配制 1×10^{-2} M 的 Na(B)x (B = Br^- , NO_2^- , Cl^- , H_2PO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_3^{2-} , N_3^- , OAc^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, F^- , HS^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, NO_3^- , SCN^- , Γ^- , CrO_4^{2-} 和 HSO_4^-) 的阴离子水溶液。取 2 mL Tb(HL)水悬浮液于石英比色皿中, 然后依次加入 10 μL 阴离子水溶液记录荧光光谱。如图 2(a)所示, 在加入大多数阴离子后, Tb(HL)的荧光强度几乎没有变化, 只有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 明显的猝灭了 Tb(HL)的荧光发射, 这意味着 Tb(HL)可以选择性地检测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。使用公式 $(1 - I/I_0) \times 100\%$ 计算阴离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 对 Tb(HL)发光的猝灭效率, I_0 和 I 分别为加入 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 前后 545 nm 处的发射强度。计算得到, 加入 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 后 Tb(HL)的猝灭效率为 93.44%。以上结果说明, 得到的 Tb(HL)可以作为水介质中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的荧光传感器。

传感器的抗干扰能力对于确保数据准确性和系统稳定性至关重要, 在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与其他干扰阴离子共存时进行了竞争传感实验。所测阴离子的总浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 竞争实验结果如图 2(b)所示, 在加入其它阴离子时, Tb(HL)在 545 nm 处的发射强度几乎没有变化, 而在加入 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 后 545 nm 处的发射强度几乎猝灭到 0, 说明该传感器对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的检测具有一定的抗干扰能力, 可以提高传感器的可靠性和实用性。

随后, 通过发光猝灭滴定试验进一步评估了该 Tb(HL)传感器对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 检测的灵敏度。如图 3 所示, 随着不断滴加 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Tb(HL)的发光强度逐渐降低。当 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度为 110 μM 后, 最大发光强度降低了 93%, 即使再继续滴加 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 发光强度也不再发生变化。在低浓度下(0~60 μM), 曲线拟合呈现出良好的线性相关性($R^2 = 0.93368$)。并通过 Stern-Volmer (S-V)方程进一步计算猝灭常数: $I_0/I = K_{\text{SV}}[\text{M}] + 1$ 。这里 I_0 是传感器中 545 nm 处的初始发光强度, I 是添加 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 后的发光强度, $[\text{M}]$ 是 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的摩尔浓度, K_{SV} 是猝灭常数。此外, 根据公式 $3\sigma/K_{\text{SV}}$ (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)计算出 Tb(HL)传感器对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的检测限为 0.348 μM 。上述实验结果表明 Tb(HL)可以作为一种高效而灵敏的传感材料, 能够快速响应并产生明显的信号变化, 从而实现对目标物质的高灵敏度检测, 用于检测水介质中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子。

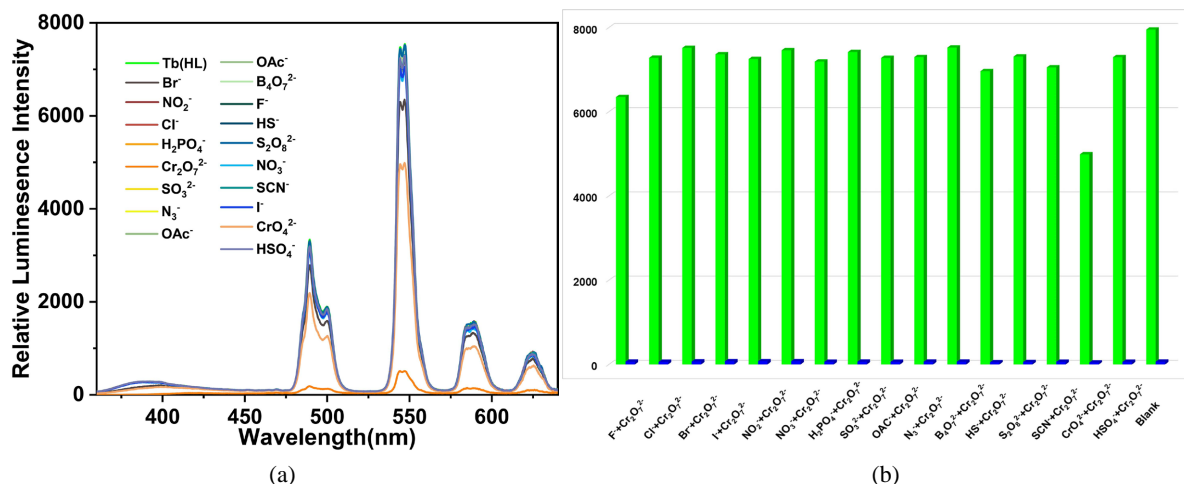


Figure 2. (a) Emission spectra of sensors after adding different anionic solution; (b) Competitive experiment for detecting Cr₂O₇²⁻ with sensors in the presence of different anionic solution

图 2. (a) 加入不同阴离子后传感器的发射光谱; (b) 传感器在不同阴离子存在下检测 Cr₂O₇²⁻ 的竞争实验

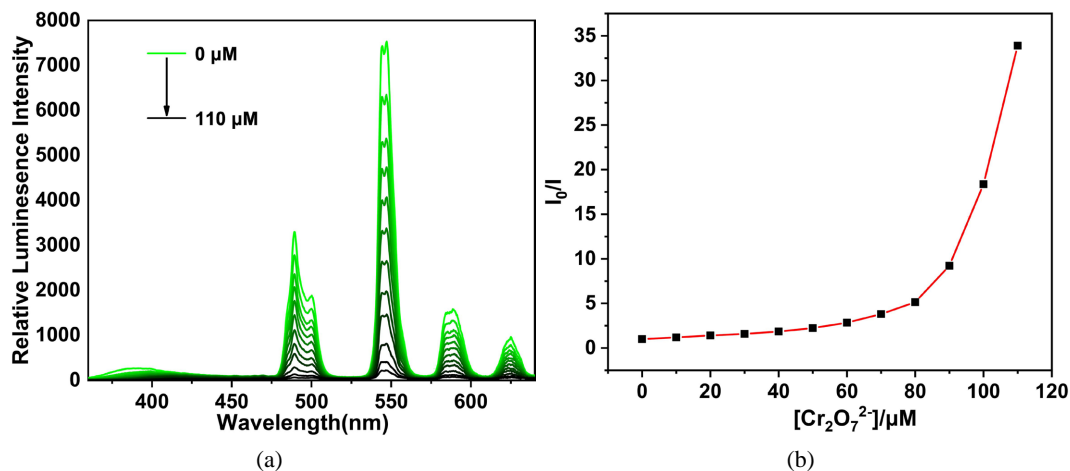


Figure 3. (a) Fluorescence titration diagram of sensors response to Cr₂O₇²⁻ (0~110 μM); (b) The relationship between the Stern-Volmer of sensors and the increase in Cr₂O₇²⁻ concentration.

图 3. (a) 传感器对 Cr₂O₇²⁻ (0~100 μM) 的荧光灯滴定图; (b) 传感器的 Stern-Volmer 与 Cr₂O₇²⁻ 浓度增加的关系

随后通过实验分析了 Cr₂O₇²⁻ 导致 Tb(HL) 荧光猝灭的原因, 首先对检测 Cr₂O₇²⁻ 前后的 Tb(HL) 样品进行 PXRD 测试。如图 4(a) 所示, 检测过 Cr₂O₇²⁻ 后的 Tb(HL) 样品的 PXRD 谱图与原始样品的 PXRD 谱图峰位置基本一致, 没有发生什么变化, 说明 Tb(HL) 配合物在检测后结构没有发生改变。以上结果表明 Tb(HL) 配合物的荧光猝灭不是由于 Tb(HL) 配合物的结构坍塌所导致的。

内过滤效应的发生是由于引入的高吸收能力物质与荧光物质的吸收光谱重叠, 使得后者的发射光谱能够被前者吸收。这样一来, 当荧光物质处于激发态时, 发出的光子可能会被引入的物质吸收, 从而使得荧光物质无法发出光, 导致荧光猝灭。重叠程度越大, 荧光猝灭效率就越高。图 5 中展示了传感实验中, 所使用阴离子水溶液的紫外吸收光谱图以及 Tb(HL) 配合物的水悬浮液的激发光谱, 结果显示 Tb(HL) 的激发范围为 260~490 nm 与 Cr₂O₇²⁻ 水溶液的吸收光谱有明显的重叠, 而与其它离子的吸收光谱几乎没有重叠。这表明内波滤效应是 Cr₂O₇²⁻ 离子猝灭 Tb(HL) 荧光的根本原因。

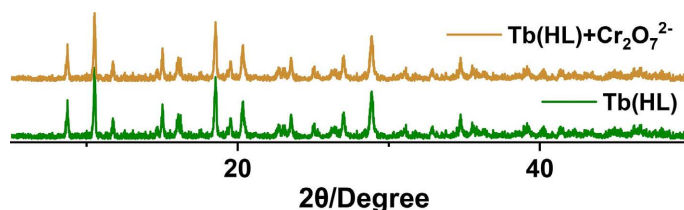


Figure 4. PXRD spectra of Tb(HL) before and after adding $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

图 4. 加入 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 前后 Tb(HL) 的 PXRD 谱图

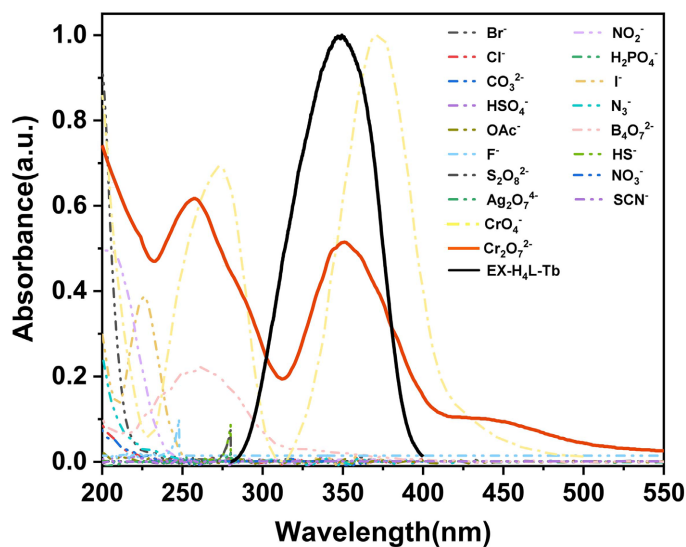


Figure 5. Excitation of sensors and UV absorption spectra of cations

图 5. 传感器的激发光谱以及阴离子的紫外吸收光谱

4. 结论

在本研究中,我们成功地利用 4-羟甲基-2,6-吡啶二甲酸制备成了一种稀土配合物 Tb(HL)。该 Tb(HL) 传感器在水环境中对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 具有良好的检测性能,表现出较高的灵敏度、较好的抗干扰性和循环使用能力。实验和计算结果显示,该传感器的检测限为 $0.348 \mu\text{M}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的检测机理基于内波滤效应导致 Tb^{3+} 的发光猝灭。综合以上结果,我们认为 Tb(HL) 是一种具有前景的化学传感器,能够有效地用于水环境中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的检测。

参考文献

- [1] Li, J., Zhu, M., Zhang, Y. and Gao, E. (2022) Visual and Stable Fluorescent Cu-MOF as a Dual-Function Sensor for Glyphosate and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. *New Journal of Chemistry*, **46**, 19808-19816. <https://doi.org/10.1039/D2NJ03186H>
- [2] Zhang, Y., Liu, J., Wu, X. and Tao, W. (2020) 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. *Analytica Chimica Acta*, **1131**, 68-79. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.026>
- [3] Wang, X., Jiang, Y., Tissot, A. and Serre, C. (2023) Luminescent Sensing Platforms Based on Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Current Strategies and Perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, **497**, Article ID: 215454. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215454>
- [4] Zhang, R., Zhu, L. and Yue, B. (2023) Luminescent Properties and Recent Progress in Applications of Lanthanide Metal-Organic Frameworks. *Chinese Chemical Letters*, **34**, Article ID: 108009. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2022.108009>
- [5] Li, B., Zhao, D., Wang, F. and Zhang, X. (2021) Recent Advances in Molecular Logic Gate Chemosensors Based on

Luminescent Metal Organic Frameworks. *Dalton Transactions*, **50**, 1496-14977.
<https://doi.org/10.1039/D1DT02841C>

- [6] Alzamly, A., Bakiro, M., Hussein Ahmed, S. and Nguyen, H.L. (2020) Rare-Earth Metal-Organic Frameworks as Advanced Catalytic Platforms for Organic Synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, **425**, Article ID: 213543.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213543>
- [7] Bodman, S.E. and Butler, S.J. (2021) Advances in Anion Binding and Sensing Using Luminescent Lanthanide Complexes. *Chemical Science*, **12**, 2716-2734. <https://doi.org/10.1039/D0SC05419D>
- [8] Zhang, Y., Ying, Y., Feng, M. and Wu, L. (2020) Two isostructural Ln³⁺-Based Heterometallic MOFs for the Detection of Nitro-Aromatics and Cr₂O₇²⁻. *New Journal of Chemistry*, **44**, 12748-12754.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ02869J>