

基于铈基金属有机骨架材料 UiO-66-(COOH)₂构建的 荧光法用于检测SO₃²⁻

龚文朋, 周林楠

(黄冈师范学院化学化工学院, 黄冈 438000)

摘要 构建了一种基于金属有机骨架(MOF)材料Ce-UiO-66-(COOH)₂的荧光策略,用于检测SO₃²⁻.首先通过溶剂热法,以均苯四甲酸为有机配体、Ce⁴⁺为中心离子合成了Ce-UiO-66-(COOH)₂材料,并采用X射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、X射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)等表征手段确认了其结构特征.在Ce-UiO-66-(COOH)₂的催化作用下,SO₃²⁻与苯甲酸组成的反应体系中,SO₃²⁻被催化转化为硫酸根自由基(SO₄⁻),进而诱导苯甲酸转化为具有荧光特性的2-羟基苯甲酸(水杨酸),从而实现对SO₃²⁻的定量检测.通过荧光光谱和电子自旋共振谱(ESR)验证了该检测过程的机理.考察了反应时间、温度、MOF材料用量及苯甲酸浓度等因素对检测性能的影响,在优化的条件下获得40~120 mmol/L的线性检测范围,检出限达8.3 μmol/L.该方法对常见无机阴离子表现出良好的抗干扰性能,可应用于雨水和自来水样品中SO₃²⁻的定量检测.

关键词 UiO-66-(COOH)₂; 自由基反应; SO₃²⁻; 亚硫酸盐

中图分类号 O657.3; X831

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250062

Fluorescent Detection of Sulfite Ions(SO₃²⁻) Based on Cerium-functionalized Metal-organic Framework UiO-66-(COOH)₂

GONG Wenpeng*, ZHOU Linnan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering,
Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China)

Abstract A fluorescence strategy was constructed based on the metallic organic framework Ce-UiO-66-(COOH)₂ to detect SO₃²⁻. Firstly, under solvothermal conditions, the Ce-UiO-66-(COOH)₂ was synthesized using homophthallic acid and Ce⁴⁺ as the organic ligand and central ion. The structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Employing a reaction system using Ce-UiO-66-(COOH)₂, SO₃²⁻ and benzoic acid, under the catalysis of Ce-UiO-66-(COOH)₂, the SO₃²⁻ was converted to sulfate radical SO₄⁻, and then induced benzoic acid to transform into fluorescent molecule 2-hydroxybenzoic acid (salicylic acid), which realizes the detection of SO₃²⁻. The detection mechanism was confirmed by fluorescence spectrum and ESR. The influences of time, temperature, dosages of MOF and benzoic acid were explored. Under the optimal conditions, a linear detection range was obtained as 40—120 μmol/L, and the detection limit was 8.3 μmol/L. The method possesses the

收稿日期: 2025-02-28. 网络首发日期: 2025-05-07.

联系人简介: 周林楠, 女, 博士, 讲师, 主要从事无机功能纳米材料制备及其电催化性能方面的研究, E-mail: zhoulun@hgnu.edu.cn

龚文朋, 男, 博士, 讲师, 主要从事金属有机骨架复合材料及荧光探针方面的研究, E-mail: 1539380469@qq.com

基金项目: 湖北省教育厅基础教学研究项目(批准号: 2023473)资助.

Supported by the Basic Education Research Project of Hubei Provincial Department of Education, China(No.2023473).

favourable anti-interference property for common inorganic anions. Meanwhile, it was applied to the determination of SO_3^{2-} in rainwater and tap water samples, the results are satisfactory.

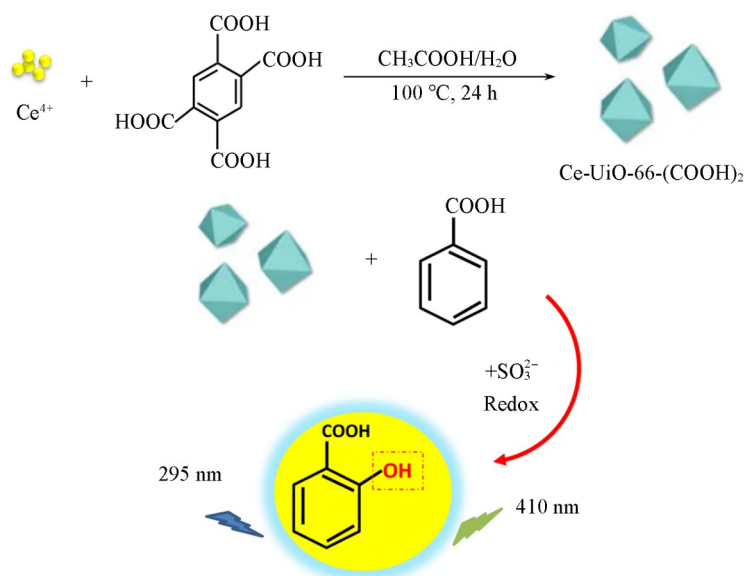
Keywords UIO-66-(COOH)₂; Radical-mediated reaction; Sulfur dioxide(SO₂); Sulfite

城市化和工业文明的发展带来了繁荣,但同时也带来了空气污染问题.在各种来源中,二氧化硫(SO₂)是一种著名的大气污染物^[1],但其衍生的亚硫酸盐是一种优良的防腐剂,由于具有抗氧化和抗菌的特性,已广泛应用于食品、饮料和中草药的生产中^[2].SO₂极易溶于水形成SO₂缔合物(SO₂·nH₂O),随后在水溶液中转化为其衍生物亚硫酸盐(SO₃²⁻)和亚硫酸氢盐(HSO₃⁻)(中性流体或者血液中摩尔浓度比约为3:1)^[3].毒理学研究发现,SO₂能够扩张血管和降低血压,被认为是一种气体传递质,但过量吸入会对人体呼吸道系统产生刺激和腐蚀作用^[4],同时也会对心血管系统造成损伤^[5,6].因此,研究环境和生物环境中SO₂衍生物的检测策略具有重要意义.

SO₂及其衍生物的检测方法主要有滴定法^[7]、高效液相色谱法^[8]、比色法^[9]、电化学法^[10,11]和表面增强拉曼光谱法(SERS)^[12,13].如,Nagendrappa等^[7]报道了一种利用滴定法检测空气中SO₂浓度的方法,其主要通过在一定浓度的过氧化氢和偏钒酸铵溶液中加入SO₂,SO₂首先与过氧化氢反应生成硫酸,过钒酸铵经过氧化氢处理后,在硫酸中生成红棕色过钒酸络合物($\lambda_{\text{max}}=470\text{ nm}$),从而实现SO₂的检测.Galensa等^[8]利用植物亚硫酸盐氧化酶与亚硫酸盐反应,生成等量的H₂O₂,然后通过高效液相色谱对H₂O₂进行定量检测,从而间接实现对亚硫酸盐的检测.该方法检测SO₂的检出限为0.01 mg/L,但是该方法存在的不足是酶的活性受环境影响较大,同时样品前处理过程较为复杂.Zhou等^[9]报道了一种聚合物囊泡传感器用于视觉检测水中的二氧化硫及其衍生物,其通过质子交换将甲酚红固定在囊泡上,然后二氧化硫及其衍生物与甲酚红发生竞争反应,导致甲酚红从囊泡上脱落,囊泡的颜色由紫色变化为黄色,从而实现二氧化硫及其衍生物的检测.该方法对SO₂的检测限为25 nmol/L,但是H₂PO₄⁻也存在同样的信号,所以该方法应用于实际检测时易受到H₂PO₄⁻信号的干扰.Jin等^[10]利用氧化石墨烯边缘剪裁产生的孔洞与SO₂产生质子化和异构化,从而产生电化学信号,实现SO₂的检测,但是其使用的边缘定制氧化石墨烯纳米片场效应晶体管材料的制备较困难,所以其应用受限制.Chen等^[12]将薄膜微萃取(TFME)与表面增强拉曼散射(SERS)联用,建立了一种测定SO₂的方法,但其样品检测操作流程复杂、材料昂贵、灵敏度稍差,SO₂的检出限为0.1 mg/L.上述方法或多或少存在不足,限制了其实用性.

荧光分析法因其灵敏度高、信号直观且操作简单而受到青睐.用于荧光法检测SO₂的荧光探针多为有机物探针^[14,15],或是有机物与量子点的复合探针^[16].近年来,一些新型材料被引入到探针的制备中.金属有机骨架材料(MOF)是一种具有周期性网络结构的晶体多孔材料,在气体吸附、分离和检测方面具有高应用性^[17,18].目前,应用于SO₂荧光检测的金属有机骨架材料有NH₂-MOF-5, DNA-Tb-MOF和Ce⁴⁺/Tb³⁺-MOF^[19-21],都是利用金属有机骨架自身的发光性能或利用MOF复合材料中稀土离子的天线效应实现SO₂的检测.文献[22]报道了Co²⁺能催化SO₃²⁻生成硫酸根自由基(SO₄⁻),硫酸根自由基与苯甲酸反应生成2-羟基苯甲酸(水杨酸)从而产生荧光^[23],实现了间接检测SO₃²⁻离子;但是Co²⁺的催化能力有限,且在反应体系中较为分散,转化为Co⁺依然分散在反应体系中,影响了SO₃²⁻的转化效率,从而影响检测效果.但金属有机骨架材料能有效地避免金属离子分散,同时能聚集金属离子提高催化性能.

本文选择均苯四甲酸为有机配体,Ce⁴⁺为中心离子,合成了金属有机骨架材料Ce-UiO-66-(COOH)₂.Ce-UiO-66-(COOH)₂可催化SO₃²⁻生成硫酸根自由基(SO₄⁻),硫酸根自由基与苯甲酸反应生成2-羟基苯甲酸(水杨酸)从而产生荧光,进而实现对SO₃²⁻的荧光检测(Scheme 1).反应过程中Ce-UiO-66-(COOH)₂的中心离子没有泄露到反应体系中,其结构依然保持稳定.基于Ce-UiO-66-(COOH)₂建立用于检测SO₃²⁻的荧光法是荧光信号“打开”的过程,具有选择性好、灵敏度较高等优点.



Scheme 1 Flow chart of detecting SO_3^{2-} with $\text{Ce-UiO-66-(COOH)}_2$

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铈铵 $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ 、均苯四甲酸(H_4btcc)、无水甲醇和叔丁醇购于上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇、冰乙酸、亚硫酸钠、氟化钠、氯化钠、硫酸钠、磷酸氢二钠、碳酸钠和硝酸钠购于致远化学试剂有限公司(中国天津)。所用试剂均为分析纯。

F-4600型荧光分光光度计(日本日立公司), 其激发、发射狭缝宽度以及激发电压分别为5 nm, 5 nm和700 V; Ultima IV型X射线粉末衍射仪(XRD, 日本理学公司), 石墨单色器滤波, 铜靶 $K\alpha$ 辐射, 管电压40 kV, 管电流40 mA, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$; Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 德国铂金埃尔默公司), 采用KBr压片法; K-Alpha+型X射线光电子能谱仪(XPS, 德国赛默飞世尔科技公司); ZEISS Ultra 55型场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国蔡司集团); Bruker A300型电子顺磁共振波谱仪(ESR, 德国Bruker公司)。

1.2 金属有机骨架 $\text{Ce-UiO-66-(COOH)}_2$ 的制备

分别取2.8507 g(5.2 mmol)的 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 和1.27 g(5 mmol)的 H_4btcc 加入到100 mL的四氯乙烯内套中, 加入30 mL水和20 mL冰乙酸, 室温下搅拌30 min, 然后将四氯乙烯内套装入反应釜中, 于100 °C恒温反应24 h。反应结束后, 降至室温, 所得固体用无水乙醇溶液洗涤数次, 然后在室温下用无水甲醇浸泡3 d除去残留的有机配体^[24], 所得材料于60 °C鼓风干燥6 h, 在80 °C下真空干燥24 h, 得到淡黄色的金属有机骨架 $\text{Ce-UiO-66-(COOH)}_2$ 。

1.3 荧光法检测 SO_3^{2-} 工作曲线的制作及样品检测

将75.0 mg $\text{Ce-UiO-66-(COOH)}_2$ 加超纯水定容至100 mL, 超声分散备用。取100 μL 该溶液, 依次加入50 μL 苯甲酸钠溶液(40 mmol/L)和2850 μL 目标物 Na_2SO_3 溶液(浓度分别为20, 40, 60, 80, 100, 120, 200, 400, 600, 800 $\mu\text{mol/L}$), 将溶液振荡30 s, 并在室温下反应一段时间。在295 nm光激发下进行荧光光谱测试, 记录范围315~570 nm, 使用410 nm处的荧光强度进行定量分析。对照实验在无目标物的情况下按上述方法进行(5 nm/5 nm, 700V)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ce-UiO-66-(COOH)}_2$ 用于检测 SO_3^{2-} 的可行性及机理分析

由图1(A)可见, Ce^{3+} 在360 nm处产生荧光信号; 由图1(B)可见, 反应体系中仅有MOF和 SO_3^{2-} 以及

仅有苯甲酸钠(BA)和 SO_3^{2-} 时,在410 nm处不产生荧光;当反应体系仅存在MOF和BA时,在410 nm处仍不产生荧光信号;而只有当MOF,BA和待测物 SO_3^{2-} 同时存在时,在295 nm光的激发下,410 nm处产生荧光信号.这可能是Ce-UiO-66-(COOH)₂催化 SO_3^{2-} 产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),进而引发溶液中BA反应生成水杨酸,从而产生荧光信号,进而实现 SO_3^{2-} 的检测.由于360 nm处没有 Ce^{3+} 荧光发射峰,表明反应体系中 Ce^{3+} 产生量很低,反应过程中金属有机骨架的结构较为稳定.

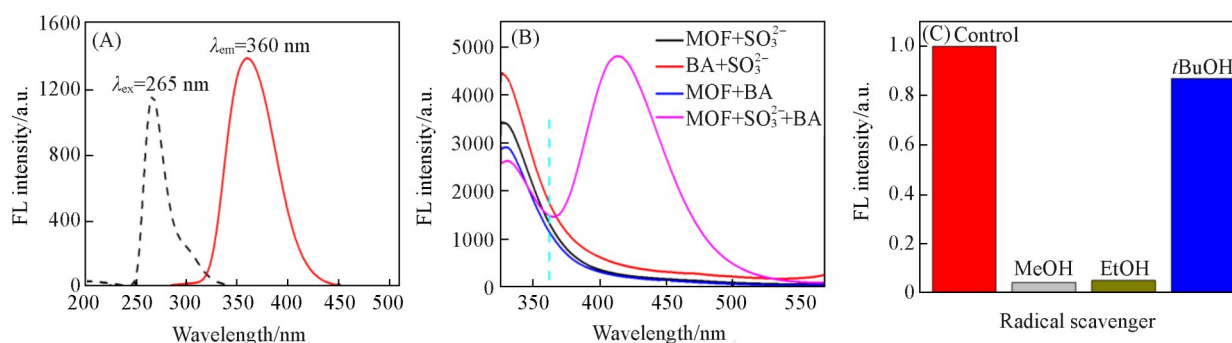


Fig. 1 Excitation and emission fluorescence spectra of Ce^{3+} (A), feasibility experiment of detecting SO_3^{2-} with Ce-UiO-66-(COOH)₂ (B), effect of free radical scavenger on fluorescence intensity of SO_3^{2-} reaction system (C)

$c_{\text{SO}_3^{2-}} = 1 \text{ mmol/L}$; $c_{\text{BA}} = 40 \text{ mmol/L}$; $c_{\text{MOF}} = 1.5 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$.

为了验证Ce-UiO-66-(COOH)₂催化待测物 SO_3^{2-} 反应产生的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,用甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)和叔丁醇(*t*BuOH)3种自由基清除剂抑制 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成[图1(C)],使得苯甲酸钠不能转化为水杨酸这一荧光分子.据文献[25,26]报道,含 α -氢的醇(如MeOH和EtOH)与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 都具有较高的反应活性,而不含 α -氢的*t*BuOH仅与 $\cdot\text{OH}$ 的反应性较好,而与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应性较差^[25,26].在MOF,BA和 SO_3^{2-} 反应体系中,MeOH和EtOH几乎完全抑制了荧光产物的形成[图1(C)],这可能是由于醇对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的竞争性消耗所致;但是,对于*t*BuOH仍检测到87%的荧光强度.因此, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 被认为是主要的参与反应的自由基,它直接参与了苯甲酸向2-羟基苯甲酸的转化.

2.2 材料的表征

为了验证Ce-UiO-66-(COOH)₂已合成及其与 SO_3^{2-} 反应后MOF结构的稳定性,分别对与 SO_3^{2-} 反应前后的Ce-UiO-66-(COOH)₂进行了XRD和红外光谱测试,结果如图2所示.由图2(A)谱线a可知,合成的UiO-66-(COOH)₂的XRD衍射峰与根据UiO-66模拟的XRD衍射峰吻合良好,表明其具有UiO-66的同等框架结构.有机配体均苯四甲酸(H_4btec)只有两个羧基起连接作用,属于MOF的结构,表明Ce-UiO-66-(COOH)₂合成成功.由2(A)谱线b可知,Ce-UiO-66-(COOH)₂与 SO_3^{2-} 反应后的XRD衍射峰

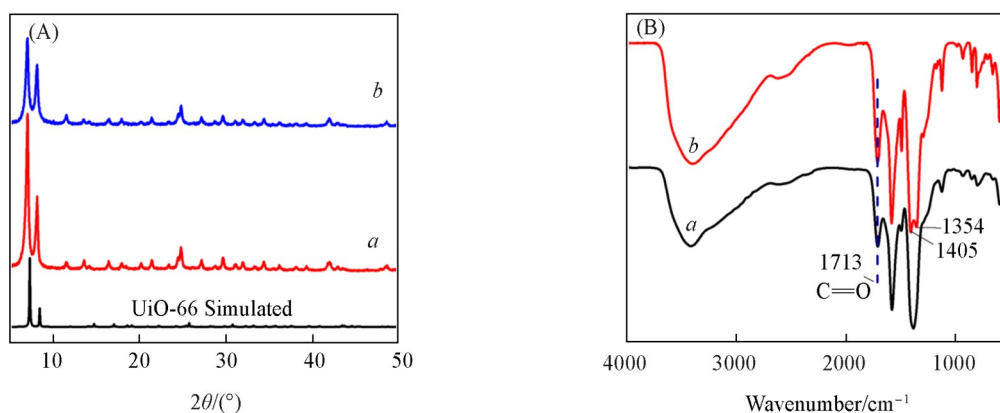


Fig. 2 XRD patterns (A) and IR spectra of Ce-UiO-66-(COOH)₂ (B) before (a) and after (b) being reacted with SO_3^{2-}

与反应前的衍射峰谱线 *a* 基本保持一致, 说明 MOF 与 SO_3^{2-} 反应后, 依然保持良好的晶体结构. 通过 FTIR 光谱表征了与 SO_3^{2-} 反应前后的 Ce-UiO-66-(COOH)₂, 证明 MOF 上存在质子化形式的一COOH. 由图 2(B) 谱线 *a* 可知, 1713 cm^{-1} 处有一个较强的吸收峰, 归属于 Ce-UiO-66-(COOH)₂ 中不参与配位的一COOH 官能团中的 C=O 伸缩振动; 与图 2(B) 谱线 *a* 相比, 图 2(B) 谱线 *b* 在 1354 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰, 可归属于 Ce^{3+} 与 O 形成的吸收峰.

为了验证反应中 Ce 离子价态的变化, 对反应前后的金属有机骨架材料进行了 XPS 测试. 如图 3 和表 1 所示, Ce-UiO-66-(COOH)₂ 的 $\text{Ce}_{3d_{3/2}}$ 和 $\text{Ce}_{3d_{5/2}}$ 在 882.15, 899.72, 901.32 和 916.23 eV 处的峰归属为 Ce^{4+} , 885.43 和 906.1 eV 处的峰归属于 Ce^{3+} [21], 表明 Ce-UiO-66-(COOH)₂ 主要由 Ce^{4+} 和少量 Ce^{3+} 离子组成. Ce-UiO-66-(COOH)₂ 与 SO_3^{2-} 反应后, Ce^{3+} 的峰值比例显著增加, 而 Ce^{4+} 的峰值比例降低 [图 3(A) 和 (B) 及表 1], 表明 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 过渡, 且 Ce^{4+} 离子参与氧化还原反应.

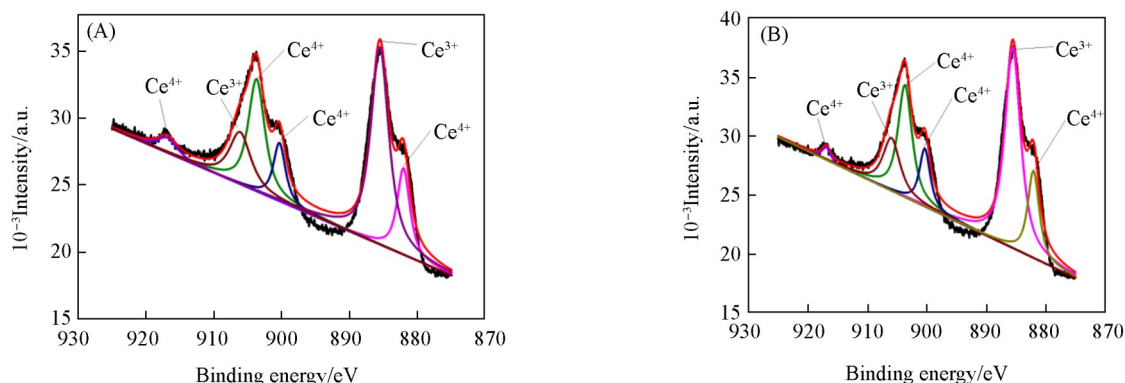


Fig. 3 XPS analysis for the Ce_{3d} of Ce-UiO-66-(COOH)₂ before (A) and after (B) the reaction with SO_3^{2-}

Table 1 XPS data of Ce-UiO-66-(COOH)₂ before and after the addition of SO_3^{2-}

Sample	Binding energy/eV			Relative proportion	
	Ce^{4+}	Ce^{3+}		Ce^{4+}	Ce^{3+}
Ce-UiO-66-(COOH) ₂	882.15	899.72	885.43	68.65%	31.35%
	901.32	916.23	906.10		
Ce-UiO-66(COOH) ₂ + SO_3^{2-}	882.15	900.04	885.40	56.27%	43.73%
	901.97	917.03	906.07		

为了确认 Ce-UiO-66-(COOH)₂ 催化待测物 SO_3^{2-} 反应产生的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 对 Ce-UiO-66-(COOH)₂, SO_3^{2-} 和 5,5-二甲基吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 的混合物进行了 ESR 测试. 由图 4 可见, 出现了 DMPO 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物典型的 4 对 ESR 峰. 表明 Ce-UiO-66-(COOH)₂ 催化待测物 SO_3^{2-} 反应过程中产生的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [29].

为了探究 Ce-UiO-66-(COOH)₂ 的形貌及 Ce-UiO-66-(COOH)₂ 与 SO_3^{2-} 反应后形貌的变化, 对材料进行了 SEM 测试. 由图 5(A) 和 5(B) 可见, Ce-UiO-66-(COOH)₂ 为正八面体, 边长约为 600 nm; 由图 5(C) 和 5(D) 可见, 与 SO_3^{2-} 反应后 Ce-UiO-66-(COOH)₂ 的形貌和大小无变化, 为正八面体; 通过对比图 5(B) 和图 5(D) 发现, 与 SO_3^{2-} 反应后 Ce-UiO-66-(COOH)₂ 的表面变得非常粗糙, 进一步表明其中的 Ce^{4+} 离子参与了氧化还原反应. 由图 6 可见, Ce-UiO-66-(COOH)₂ 中包含 C, O, Ce 3 种元素.

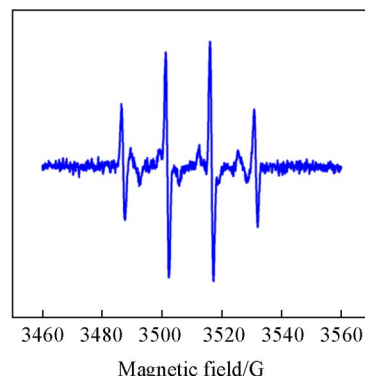


Fig. 4 ESR spectra of the mixture of Ce-UiO-66-(COOH)₂, SO_3^{2-} and 5,5-dimethylpyrroline-N-oxide

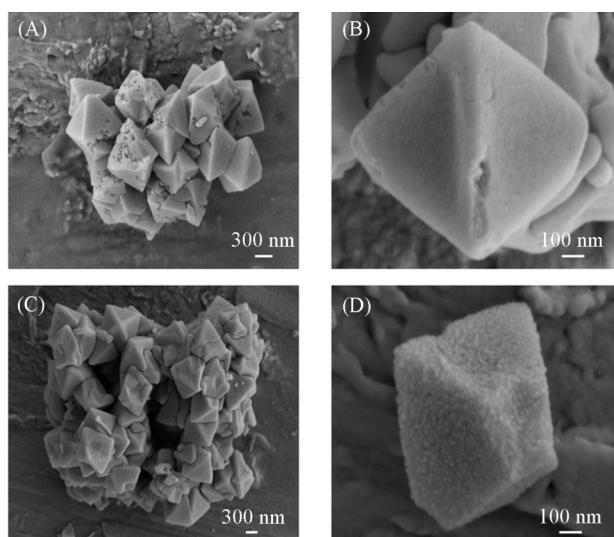


Fig. 5 SEM images of Ce-UiO-66-(COOH)₂(A, B) and Ce-UiO-66-(COOH)₂+SO₃²⁻(C, D)

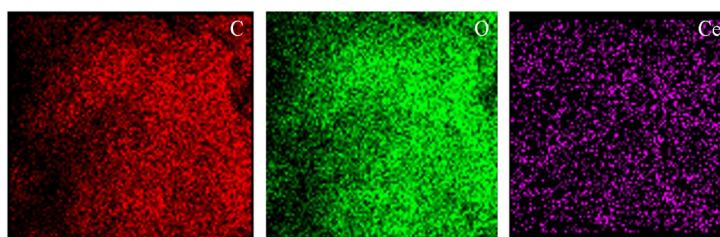


Fig. 6 Element distribution of Ce-UiO-66(COOH)₂

2.3 Ce-UiO-66-(COOH)₂对SO₃²⁻检测条件的优化

探究了反应体系 pH 值、反应时间以及 Ce-UiO-66-(COOH)₂(MOF)和苯甲酸钠(BA)的浓度对 Ce-UiO-66-(COOH)₂检测SO₃²⁻的影响. 由图7(A)可见, 随着 pH 值的增大, Ce-UiO-66-(COOH)₂与SO₃²⁻反应体系的荧光强度先缓慢增大, 当 pH=7.0 后荧光强度缓慢下降, 因此选择 pH=7.0 作为最佳条件.

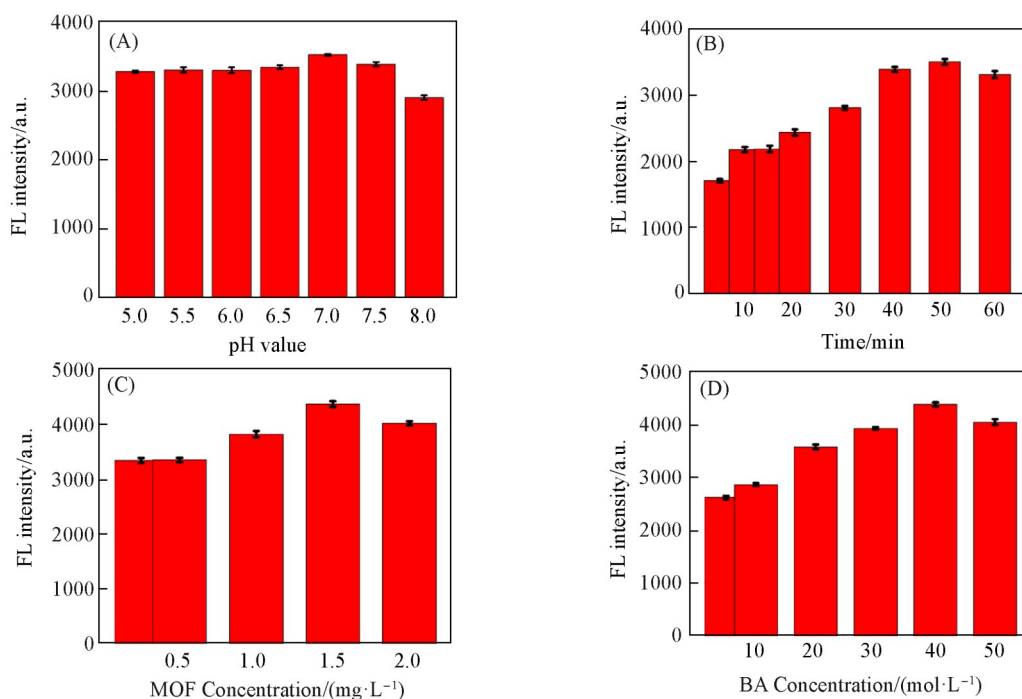


Fig. 7 Optimization of experimental conditions for determination of SO₃²⁻ by Ce-UiO-66-(COOH)₂

(A) pH value; (B) detection time; (C) concentration of MOF; (D) concentration of BA.

由图7(B)可见,随着反应时间的增加,Ce-UiO-66-(COOH)₂与SO₃²⁻反应体系的荧光强度不断增大,反应40 min后荧光强度增长缓慢,反应60 min后荧光强度略有下降,所以选择Ce-UiO-66-(COOH)₂与SO₃²⁻反应的最佳时间为50 min.由图7(C)可见,随着Ce-UiO-66-(COOH)₂浓度的升高,反应体系的荧光强度不断增大,当其浓度为1.5 mg/mL时,体系的荧光强度达到最大,而浓度增大至2.0 mg/mL时,荧光强度有所下降,故选择Ce-UiO-66-(COOH)₂与SO₃²⁻反应的最佳浓度为1.5 mg/mL.由图7(D)可见,当苯甲酸钠的浓度为40 mmol/L时,Ce-UiO-66-(COOH)₂与SO₃²⁻反应,溶液体系的荧光强度达到最大值,苯甲酸钠浓度增大至50 mmol/L时,反应体系的荧光强度有所下降,这是因为苯甲酸钠的浓度过大可能存在质点猝灭现象,因此选择苯甲酸钠的最佳浓度为40 mmol/L.综上所述,Ce-UiO-66-(COOH)₂检测SO₃²⁻的最佳条件为反应的pH=7.0,反应时间50 min,MOF的浓度为1.5 mg/mL,BA的浓度为40 mmol/L.

2.4 Ce-UiO-66-(COOH)₂检测SO₃²⁻的工作曲线与选择性

在最佳反应条件下,研究了Ce-UiO-66-(COOH)₂检测SO₃²⁻的工作曲线及检出限.由图8(A)可见,随着Na₂SO₃溶液浓度的增加,溶液体系的荧光强度不断增大.由图8(B)和(C)可见,在40—120 μmol/L和200—1000 μmol/L浓度范围内,Ce-UiO-66-(COOH)₂检测SO₃²⁻的荧光与Na₂SO₃溶液浓度呈良好的线性关系,其线性方程分别为 $F=10.13 \cdot c_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + 419.3$ 和 $F=2.939 \cdot c_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + 1352.7$.此外,使用公式 $3\sigma/k$ (其中, k 为斜率, σ 为标准差)计算出Ce-UiO-66-(COOH)₂检测SO₃²⁻的检出限(LOD)为8.3 μmol/L.

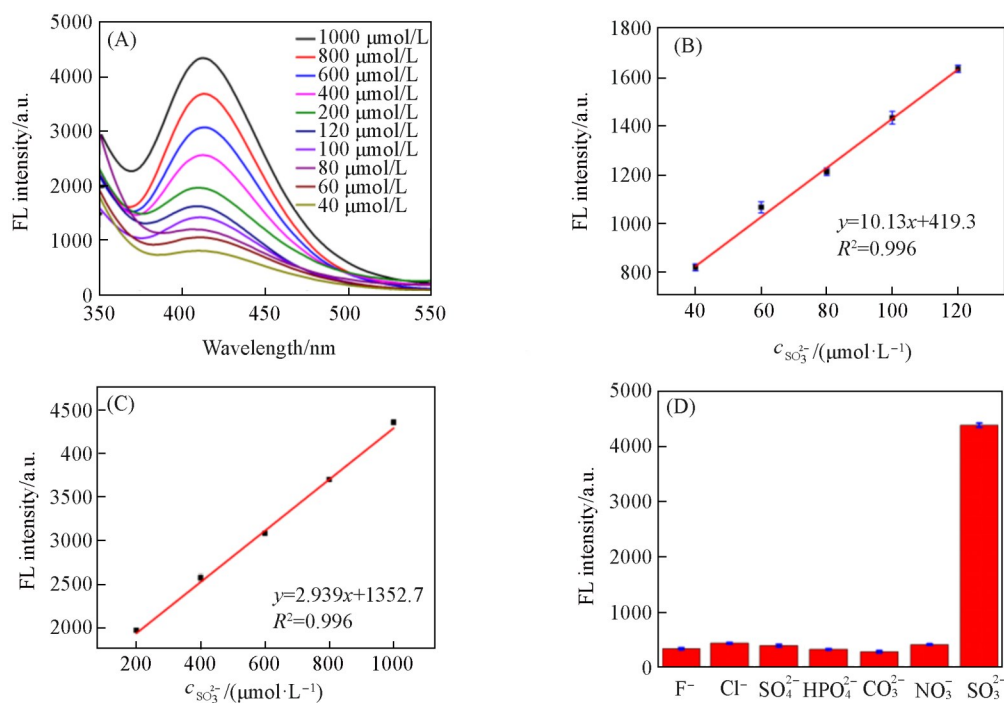


Fig. 8 Fluorescence spectra of the salicylic acid on the addition of increasing concentrations of SO₃²⁻(A), linearity plot of the fluorescence intensity ratio of produced by salicylic acid versus different concentrations of SO₃²⁻(B, C), selectivity assay result of Ce-UiO-66-(COOH)₂ for SO₃²⁻ and other interferences with equal concentration(D)

Ce-UiO-66-(COOH)₂检测SO₃²⁻时共存物质的干扰实验结果如图8(D)所示.在pH=7.0条件下,测试了常见的阴离子NaF, NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, Na₂CO₃和Na₂HPO₄对检测体系荧光强度的影响.由图8(D)可见,F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻和NO₃⁻等阴离子基本未改变体系的荧光强度,表明Ce-UiO-66-(COOH)₂对SO₃²⁻检测有较好的选择性.

由表2可知,Ce-UiO-66-(COOH)₂间接法对SO₃²⁻检测的检出限,相比于硼二吡咯甲基乙酰丙酯、金纳米团簇-Cu²⁺直接检测SO₃²⁻有一定的提高,表明金属有机骨架Ce-UiO-66-(COOH)₂用于SO₃²⁻检测有较好的前景.

Table 2 Comparison of various fluorescent based methods for the detection of SO_3^{2-}

Material	Detection range/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Detection limit/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Reference
N-QDs	4.0~200	1.4	[30]
Naphthofluorescein	0~300	1.7	[31]
Fluorescein	0~500	10	[32]
BODIPY-Le	0~2000	58	[33]
Au NCs	0~200	12	[34]
Ce-UiO-66- $(\text{COOH})_2$	40~120	8.5	This work

2.5 实际样品中 SO_3^{2-} 的测定

为了验证基于 Ce-UiO-66- $(\text{COOH})_2$ 构建的荧光检测方法是否能用于实际样品中 SO_3^{2-} 的检测. 将该方法应用于天然雨水和自来水中 SO_3^{2-} 含量的检测. 如表 3 所示, 加标实验测得回收率范围均在 95.2%~98.8%, 该方法的 RSD<4.5%, 表明该方法测定结果的重现性较好, 适合于实际样品中 SO_3^{2-} 的测定.

Table 3 Spiked assays of SO_3^{2-} in rainwater and tap water($n=3$)^{*}

Sample	Spiked level/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Detected quantity/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery(%)	RSD(%)
Rainwater	—	ND	—	1.4
	50	48.2	96.4	2.3
	100	96.3	96.3	1.7
	150	146.9	97.9	1.2
Tap water	—	ND	—	—
	50	47.6	95.2	4.5
	100	98.7	98.7	3.2
	150	148.2	98.8	2.8

^{*} ND: Not detected.

3 结 论

提出了基于铈基金属有机骨架材料 Ce-UiO-66- $(\text{COOH})_2$ 构建荧光检测 SO_3^{2-} 的方法. 以 Ce-UiO-66- $(\text{COOH})_2$ 为催化材料, 以苯甲酸为信号探针, 其反应过程为 Ce-UiO-66- $(\text{COOH})_2$ 催化待测物 SO_3^{2-} 反应产生硫酸根自由基, 进而与苯甲酸反应生成水杨酸, 从而实现荧光信号“开启”检测 SO_3^{2-} . 生成硫酸盐自由基的特殊自由基反应确保了该方法对常见无机阴离子具有较高的选择性.

参 考 文 献

- [1] WHO, *Air Quality Guidelines: Global Update 2005*, WHO, Regional Office for Europe, Copenhagen, 2006
- [2] Guerrero R. F., Villar E. C., *Trends Food Sci. Technol.*, **2015**, 42(1), 27—43
- [3] Meng Z. Q., Li J. L., Zhang Q. X., Bai W. M., Yang Z. H., Zhao Y., Wang F. Q., *Inhal Toxicol.*, **2009**, 21(14), 1223—1228
- [4] Meng Z. Q., Li J. L., *Acta Physiologica Sinica*, **2011**, 63(6), 593—600
- [5] Zhang Q., Meng Z., *Eur. J. Pharmacol.*, **2009**, 602(1), 117—123
- [6] Li K., Li L. L., Zhou Q., Yu K. K., Kim J. S., Yu X. Q., *Coordin. Chem. Rev.*, **2019**, 388(1), 310—333
- [7] Mahadevaiah G. M. S., Kumar Y. M. S., Sathish M. A., Nagendrappa G., *Anal. Chem.*, **2008**, 63, 239—243
- [8] Theisen S., Kothe R. H., Leist U., Galensa R., *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 26(1), 175—181
- [9] Huang T., Hou Z. L., Xu Q. S., Huang L., Li C. L., Zhou Y. F., *Langmuir*, **2017**, 33(1), 340—346
- [10] Shen F. P., Wang D., Liu R., Pei X. F., Zhang T., Jin J., *Nanoscale*, **2013**, 5(2), 537—540
- [11] Kalimuthu p., Tkac J., Kappler U., Davis J. J., Bernhardt P. V., *Anal. Chem.*, **2010**, 82(17), 7374—7379
- [12] Deng Z., Chen X., Wang Y., Fang E. H., Zhang Z. G., Chen X., *Anal. Chem.*, **2014**, 87(1), 633—640
- [13] He J., Li G., Hu Y., *Anal. Chem.*, **2015**, 87(21), 11039—11047
- [14] Song W. H., Dong B. L., Kong X. Q., Wang C., Zhang N., Lin W. Y., *Spectrochim. Acta A*, **2019**, 209, 196—201
- [15] Chen F. H., Liu A. K., Ji R. X., Xu Z. Y., Dong J., Ge Y. Q., *Dyes Pigments*, **2019**, 165, 212—216
- [16] Sun M. T., Yu H., Zhang K., Zhang Y. J., Yan Y. H., Huang D. J., Wang S. H., *Anal. Chem.*, **2014**, 86(19), 9381—9385
- [17] Wang R., Bian C., Xie Y., Han M. J., Li Y., Xia S. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(4), 20220719(王日, 边超, 谢勇, 韩明杰, 李洋, 夏善红. 高等学校化学学报, **2023**, 44(4), 20220719)

- [18] Li D. L., Gu M. Q., Wang M., Chi K. N., Zhang X., Deng Y., Ma Y. C., Hu R., Yang Y. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(3), 439—447(李德蕾, 谷梦巧, 王敏, 迟宽能, 张茜, 邓燕, 马玉婵, 胡蓉, 杨云慧. 高等学校化学学报, **2019**, 40(3), 439—447)
- [19] Wang M., Guo L., Cao D. P., *Anal. Chem.*, **2018**, 90(5), 3608—3614
- [20] Xie Y. C., Ma H. X., He F. L., Chen J. Q., Ji Y. L., Han S. Y., Zhou D., *Analyst*, **2020**, 145, 4772—4776
- [21] Wang L., Chen Y., *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 6965—6968
- [22] Yu H. L., Dong F. Q., Li B. W., Riehle F. S., *Sensor. Actuat. B Chem.*, **2019**, 299(15), 126983—126989
- [23] Huang G. X., Si J. Y., Qian C., Wang W. K., Mei S. Q., Wang C. Y., Yu H. Q., *Anal. Chem.*, **2018**, 90(24), 14439—14446
- [24] Zhang X., Hu Q., Xia T. F., Zhang J., Yang Y., Cui Y. J., Chen B. L., Qian G. D., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(47), 32259—32265
- [25] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 513—886
- [26] Neta P., Huie R. E., Ross A. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 1027—1284
- [27] Zhou N., Ma Y. S., Hu B., He L. Z., Wang S. J., Zhang Z. H., Lu S. Y., *Biosens. Bioelectron.*, **2019**, 127, 92—100
- [28] Jaeschke W., *Atmos. Environ.*, **1978**, 12, 715
- [29] Wei Z., Villamena F. A., Weavers L. K., *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(6), 3410—3417
- [30] Chen S., Song Y., Li Y., Liu Y. L., Su X. G., Ma Q., *New J. Chem.*, **2015**, 39(10), 8114—8120
- [31] Zhang H., Xue S., Feng G. Q., *Sensors Actuators, B Chem.*, **2016**, 231, 752—758
- [32] Ma X., Liu C., Shan Q., Wei G. H., Wei D. B., Du Y. G., *Sensors Actuat., B Chem.*, **2013**, 188, 1196—1200
- [33] Gu X., Liu C., Zhu Y. C., Zhu Y. J., *Food Chem.*, **2011**, 59(22), 11935—11939
- [34] Sachdev A., Raj R., Matai I., Kumar V., Gopinath P., Mishra S., *Anal. Methods*, **2019**, 11(9), 1214—1223

(Ed.: F, K)