

含硫多孔芳香框架材料的制备及超灵敏检测同步去除汞的双重性能

刘星雨¹, 张晓晶¹, 向婷婷¹, 陈士欣¹, 马 硕¹, 邵慧敏², 崔 博²,
夏春龙³, 李 岩¹, 布乃顺¹, 李 丛³

(1. 辽宁大学环境学院, 2. 化学学院, 沈阳 110036;
3. 抚顺水文局, 抚顺 113000)

摘要 Hg/Hg(II)被认为是对人体毒性较大的重金属, 制备能超灵敏检测同步高效去除有毒Hg²⁺的新材料对治理汞污染有重要作用. 本文通过Suzuki偶联反应合成了一种含硫多孔芳香框架材料(LNU-19), 共轭结构和灵活的噻吩连接片段显著增强了其发光能力, 该材料具有良好的孔隙率、比表面积及高亲和力螯合位点(噻吩基团), 可实现对Hg²⁺的双重功能应用. LNU-19具有灵敏度高、选择性好、可视性好及实时响应等优良的传感性能, 同时对Hg²⁺的吸附容量为121.3 mg/g. 通过引入噻吩位点和调控骨架结构, 为优化提升多孔芳香框架制备策略提供了新途径.

关键词 Suzuki偶联; 多孔芳香框架; 荧光检测; 汞吸附

中图分类号 O657; O634

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240138

Preparation of Sulfur-containing Porous Aromatic Framework Materials and Their Dual Performance in Ultra-sensitive Detection and Simultaneous Removal of Mercury

LIU Xingyu¹, ZHANG Xiaojing¹, XIANG Tingting¹, CHEN Shixin¹, MA Shuo¹, SHAO Huimin²,
CUI Bo², XIA Chunlong³, LI Yan¹, BU Naishun^{1*}, LI Cong^{3*}

(1. School of Environment, 2. College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China;
3. Fushun Hydrological Bureau, Fushun 113000, China)

Abstract Hg/Hg(II) is considered to be a highly toxic heavy metal to humans, and the preparation of new materials that can detect and remove toxic Hg²⁺ simultaneously and efficiently is an important support for the control of mercury pollution. In this study, a sulfur-containing porous aromatic framework material (named LNU-19) was synthesized by Suzuki coupling reaction, and its conjugated structure and flexible thiophene-linked fragment significantly enhanced its luminescence ability, and the material had good porosity, specific surface area and high affinity chelating site (thiophene group), realizing the dual functional application of LNU-19 to Hg²⁺. LNU-19 has excellent sensing performance such as high sensitivity, good selectivity, good visibility and real-time response, and has an adsorption

收稿日期: 2024-03-25. 网络首发日期: 2024-05-17.

联系人简介: 布乃顺, 男, 博士, 教授, 主要从事环境功能材料方面的研究. E-mail: bunaishun@lnu.edu.cn

李 丛, 男, 硕士, 工程师, 主要从事污染控制化学方面的研究. E-mail: 19692248@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 31972522)、辽宁省自然科学基金(批准号: 2021-MS-149)、“兴辽英才计划”青年拔尖人才项目(批准号: XLYC2007032)、抚顺水文局课题、辽宁润中供水有限责任公司课题和辽宁大学大学生创新创业训练计划项目资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.31972522), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (No.2021-MS-149), the Liaoning Revitalization Talents Program, China(No.XLYC2007032), the Project of Fushun Hydrological Bureau of China, the Project of Liaoning Runzhong Water Supply Co., LTD, China and the College Students' Innovative Entrepreneurial Training Plan Program of Liaoning University, China.

capacity of 121.3 mg/g for Hg^{2+} . In this study, the introduction of thiophene sites and the regulation of the skeleton structure provided a new way to optimize and improve the preparation strategy of porous aromatic frameworks.

Keywords Suzuki conjugation; Porous aromatic framework; Fluorescence detection; Mercury adsorption

汞(Hg)是生物毒性最强、危害最大的重金属污染物之一,工业活动产生的含汞废水、废气和废渣导致的汞污染是世界各国普遍存在的环境污染问题^[1,2]. 进入环境的无机汞可被微生物转化成毒性更强的有机汞,经过生物累积和放大作用后浓度可升高数个数量级,并沿食物链/网最终进入人体,损害神经系统、肺和肾脏等^[3,4]. 汞污染识别及其防控一直是全球公众和科学界普遍关注的焦点问题之一,制备能够灵敏检测和高效去除汞的环境功能材料,对防控汞污染危害具有重要的理论价值和现实意义^[5,6].

近年来,制备具有基于荧光探针法检测汞以及基于吸附法去除汞的同步双重功能材料受到关注. 与比色法、原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等检测方法相比,荧光探针法具有选择性好和操作简便等优点^[7]. 根据污染物消除处理方法的特点,吸附法因操作简单和成本低而被认为是去除重金属的经济有效方法之一^[8,9]. 此外,吸附剂与污染物完全接触,有利于金属离子的高效去除^[10]. 已有研究表明,水凝胶、金属有机框架材料(MOFs)、多孔有机聚合物材料(POPs)及多孔芳香框架材料(PAFs)等均具有检测同步去除重金属的双重功能^[11,12]. 与水凝胶相比,MOFs和POPs因具有丰富的官能团和高孔隙率而表现出更好的性能^[13]. MOFs材料虽然可以实现双重功能,但通常不稳定,在水溶液中易水解,从而带来重金属的二次污染,阻碍了水溶液中 Hg^{2+} 检测和去除的实际应用^[14,15]. POPs材料不含金属离子,具有较好的结构稳定性^[16],但其层间紧密堆叠顺序的强聚集通常会引起猝灭(ACQ)效应,导致荧光检测性能较差^[17]. 此外,POPs材料的合成条件苛刻(如反应时间长、纯化过程繁琐及温度高)、具有不稳定的可逆共价键(如亚胺键和硼酸键),这些缺陷在很大程度上限制了其检测同步去除汞的双功能应用潜力^[18].

作为多孔有机聚合物重要分支的多孔芳香框架材料(PAFs)是一类重要的多孔固体,由C—C连接的芳香族构筑单元构成,呈现高稳定性以及低骨架密度,因其合成简单、化学稳定性高、易官能化、孔体积大、框架稳定性及功能可修改性而在吸附、分离、催化降解、传感、电化学、光化学、荧光检测及生物化学等方面表现出巨大的吸引力和广阔的应用前景^[19-21]. PAFs的无序结构可以避免ACQ效应,有望成为荧光检测和去除 Hg^{2+} 的理想双功能材料. 然而,刚性多孔芳香框架材料通常缺乏与 Hg^{2+} 的强相互作用^[22]. 因此,为了开发高效的双功能材料用于快速检测和去除 Hg^{2+} ,有必要利用官能团对PAFs材料进行修饰,赋予其双功能性质.

本文以2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪、噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯及*N,N'*-二甲基甲酰胺作为构筑单元,通过钯催化的Suzuki偶联反应合成了一种硫修饰的全 sp^2 碳连接PAFs材料(命名为辽宁大学-19, LNU-19). 对LNU-19进行了表征,验证了材料已被成功合成,探究了材料结构对 Hg^{2+} 捕获位点的影响,进行了光学性质分析以确定溶液、波长及溶液浓度对荧光性能的影响,以及在其它竞争离子存在的条件下对吸附的干扰,从而进一步验证LNU-19的超灵敏检测同步去除汞的能力. 这种合成双功能材料的策略为高效检测和有效去除污水 Hg^{2+} 提供了新思路.

1 实验部分

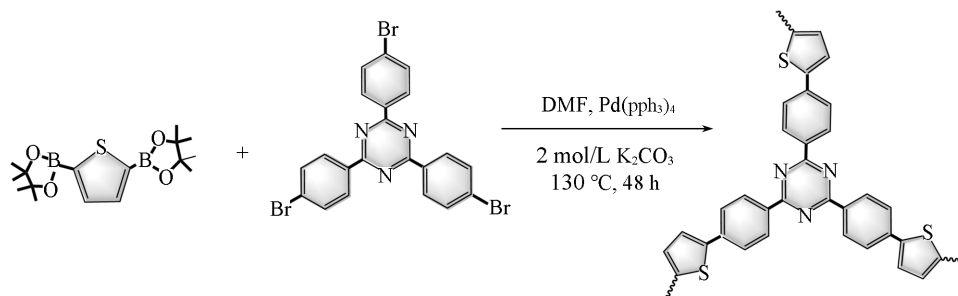
1.1 试剂与仪器

噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯,纯度97%,苏州苏凯路化学科技有限公司;2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪,纯度98%,萨恩化学技术(上海)有限公司;四(三苯基膦)钯,纯度98%,美国西格玛奥德里奇公司;汞标准液体,北京有色金属研究院;碳酸钾(K_2CO_3 , 浓度99%)、氯仿(CHCl_3 , 纯度99.8%)、乙腈(ACN, 纯度99%)和丙酮(Acetone, 纯度99%),国药集团化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF)和*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;甲醇(MeOH)、二氯甲烷(DCM)和乙醇(EtOH),分析纯,天津市永大化学试剂有限公司.

IR-Prestige 21 型红外光谱仪 (FTIR), 日本岛津公司; AVANCE III 400 型核磁共振波谱仪 (Solid-state ^{13}C CP/MAS NMR) 和 Bruker D8 AVANCE 型 X 射线衍射仪 (PXRD), 瑞士 Bruker 公司; Su8010 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司; JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子公司; TGA/DSC 2 型热分析仪, 瑞士梅特勒-托利多公司; Quantachrome AsiQ-C 型气体吸附测试仪, 美国康塔公司; L35 型紫外-可见 (UV-Vis) 分光光度计, 美国 Perkin-Elmer 公司; CARY Eclipse 型荧光光谱仪, 美国 Varian 公司; Optima 800 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-MS), 美国 PerkinElmer 公司; ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo 公司.

1.2 实验过程

1.2.1 LNU-19 的合成 LNU-19 的合成路线如 Scheme 1 所示. 在 100 mL 圆底烧瓶中, 将 379 mg (0.52 mmol) 2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪和 350 mg (1.04 mmol) 噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯溶解于 60 mL DMF 中, 随后进行冷冻脱气处理; 向反应体系中迅速加入 5 mL 2 mol/L 碳酸钾水溶液 (现用现配) 和 40 mg 四(三苯基膦)钯, 再次进行冷冻脱气处理; 将体系加热至 130 °C 并在搅拌下反应 48 h. 待反应完毕, 将体系冷却至室温, 过滤, 所得产物依次用水、四氢呋喃、二氯甲烷和丙酮溶液清洗, 得到粗产品. 将粗产品置于索氏提取器中, 分别用四氢呋喃和二氯甲烷索氏提取 36 h. 最后, 将所得产物于 90 °C 真空干燥 10 h, 得到含硫多孔芳香框架材料 LNU-19 绿色固体粉末.



Scheme 1 Synthetic route of LNU-19

1.2.2 LNU-19 的荧光性能测试 为了探究 LNU-19 在不同溶剂中的荧光性能, 室温下将 2 mg LNU-19 分别溶解于 5 mL EtOH, DCM, CHCl_3 , THF, DMF, ACN, Acetone 和 MeOH 等 8 种溶剂中, 超声使其均匀分散, 并采用 375 nm 的激发光测试其荧光性能.

为考察材料浓度对荧光性能的影响, 将材料以 100, 200, 400, 600 和 800 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度分散在 THF 中, 并测定其荧光强度.

实验考察了其它金属离子对 LNU-19 检测 Hg^{2+} 的干扰. 室温下将 0.5 mg LNU-19 溶于 5 mL THF 中, 制备 8 份相同浓度的样品溶液. 向每份溶液中分别加入 1 mL 40 $\mu\text{mol/L}$ 的 Ba^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ 和 Hg^{2+} 的水溶液, 超声使其均匀分散, 测试每个样品溶液的荧光强度.

将 0.5 mg LNU-19 溶于 5 mL THF 中, 加入 1 mL 48 $\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} 水溶液; 利用超声将溶液均匀分散, 采用 375 nm 激发光测试 LNU-19 在 Hg^{2+} 存在下的荧光性能.

1.2.3 等温线吸附实验 将 10 mL Hg^{2+} 溶液 (浓度范围为 5~600 mg/L) 加入 10 mL 玻璃瓶中, 用 1 mol/L HCl 或 KOH 溶液调节 pH 值为 7, 迅速加入 5 mg LNU-19, 固液比为 500 mg/L, 以 1000 r/min 转速搅拌 24 h. 用一次性注射针抽取 1 mL 上层清液, 经 0.45 μm 水性针头滤膜过滤后, 用 ICP-MS 测定溶液中汞离子的浓度. 在达到平衡状态时, 通过下式计算吸附剂对 Hg^{2+} 的吸附容量 (q_e , mg/g):

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} V \quad (1)$$

式中: c_0 (mg/L) 为初始浓度; c_e (mg/L) 为平衡浓度; V (L) 为溶液体积; m (g) 为聚合物的质量.

1.2.4 动力学实验 将 Hg^{2+} 标准溶液稀释至 600 mg/L, 取 50 mL 加入烧杯中, 用 1 mol/L HCl 或 KOH 溶液调节 pH 值至 7. 随后, 迅速加入 25 mg LNU-19, 固液比为 500 mg/L, 用保鲜膜将烧杯密封后以 1000 r/min 转速搅拌. 分别在 0.16, 0.33, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24 和 48 h 时用一次性注射

针抽取 1 mL 上层清液, 经 0.45 μm 水性针头滤膜过滤后, 用 ICP-MS 测定溶液中汞离子的浓度, 并计算不同吸附时间下 LNU-19 对 Hg^{2+} 的吸附量. 最后, 利用拟一级动力学方程(Pseudo-first-order kinetics)和拟二级动力学方程(Pseudo-second-order kinetics)对吸附过程中数据点进行评估和拟合, 以探究吸附机制和动力学特性:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中: $t(\text{h})$ 为吸附时间; $Q_t(\text{mg/g})$ 为 t 时刻的吸附量; $Q_e(\text{mg/g})$ 为达到平衡时的吸附量; $k_1(1/\text{h})$ 为拟一级反应速率常数; $k_2[\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}]$ 为拟二级反应速率常数.

2 结果与讨论

2.1 LNU-19 的结构表征

LNU-19 的 FTIR 谱图[图 1(A)]表明, 单体 2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪在 495 cm^{-1} 处的 C—Br 键及噻吩-2,5-二硼酸二频哪酯在 1417 cm^{-1} 处的 C—B 键特征吸收峰在聚合过程消失. 此外, 在 1184 cm^{-1} 处可观察到 LNU-19 的 C—S—C 键伸缩振动峰, 初步证明反应已完成. 通过固体 ^{13}C CP/MAS NMR 进一步确定了 LNU-19 的结构. 由图 1(B)可见, δ 120~150 范围内主要为芳香族碳的信号峰, δ 142 处为三嗪环上碳的信号峰, δ 169 处的信号峰归因于噻吩构建块的碳, 进一步证实了已成功合成 LNU-19. 为了分析 LNU-19 的结晶性, 对其粉末进行了 PXRD 谱图分析, 可观察到 LNU-19 有 1 个宽的衍射峰[图 1(C)], 说明材料为无定形结构, 这是因为剧烈反应过程使构建块之间进行有序连接形成堆叠层结构变得困难^[23]. 在空气氛围和 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度下对 LNU-19 进行了热重分析. 由[图 1(D)]可见, 聚合物骨架在空气中非常稳定, 约 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时才开始分解, 约 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解结束, 表明 LNU-19 具有较高的热稳定性, 这可能归因于该材料的刚性芳香框架和 p 共轭网络^[24].

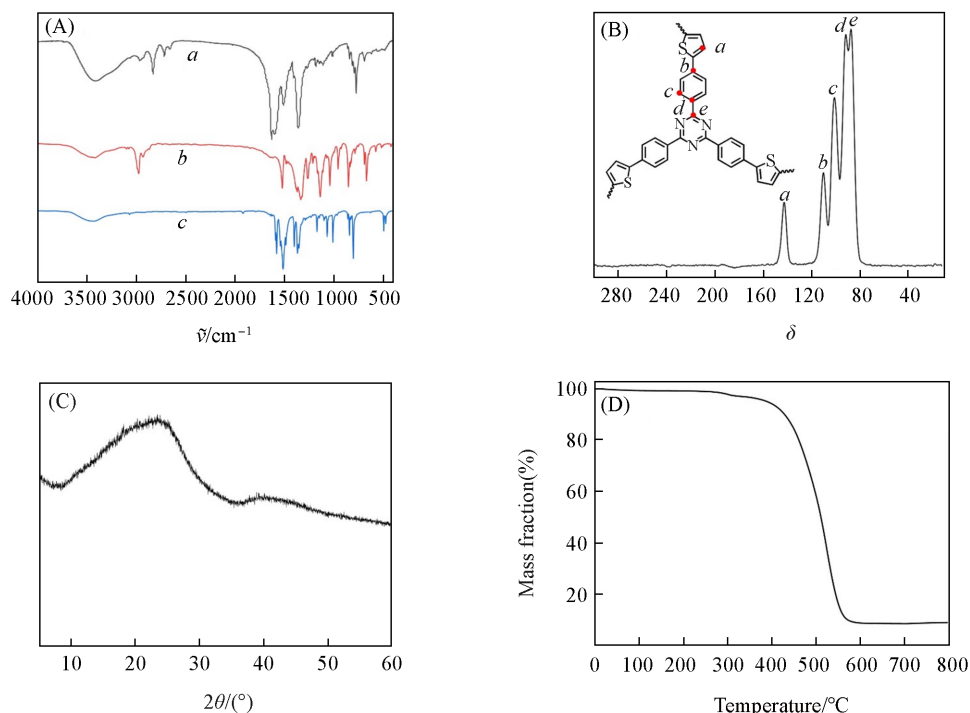


Fig. 1 FTIR spectra of LNU-19(a), 2,5-bis-thiopheneboronic acid pinacol ester(b) and 2,4,6-tri(4-bromophenyl)-1,3,5-triazine(c)(A), solid-state ^{13}C CP/MAS NMR spectrum(B) and PXRD spectrum(C) of LNU-19 and thermogravimetric curve of LNU-19 in an air atmosphere(D)

此外, 该材料具有良好的溶剂稳定性. 将聚合物 LNU-19 浸泡于多种常见有机溶剂 (MeOH, EtOH, THF, Acetone, DCM, CHCl₃ 和 DMF) 中持续处理 24 h, 对样品进行过滤和真空干燥处理, 然后通过红外光谱进行分析. 由图 2 可见, LNU-19 在 MeOH, EtOH, THF, Acetone, DCM, CHCl₃ 和 DMF 中浸泡后, 均在 1184 和 1350 cm⁻¹ 处观察到噻吩的特征峰, 在 1500 和 1620 cm⁻¹ 处出现三嗪环的峰. 结果表明, LNU-19 在上述有机溶剂中均未发生溶解或分解, 从而验证了 LNU-19 具有良好的化学稳定性, 可以在不同条件下的应用.

使用 SEM 对 LNU-19 进行了形貌分析, 发现其由不规则的颗粒状固体堆积而成 [图 3(A)]. 在 TEM 照片中可见均匀的明暗交替的蠕虫状结构 [图 3(B)], 表明 LNU-19 具有丰富的多孔结构^[25], 可为捕获客体 Hg²⁺ 提供空间.

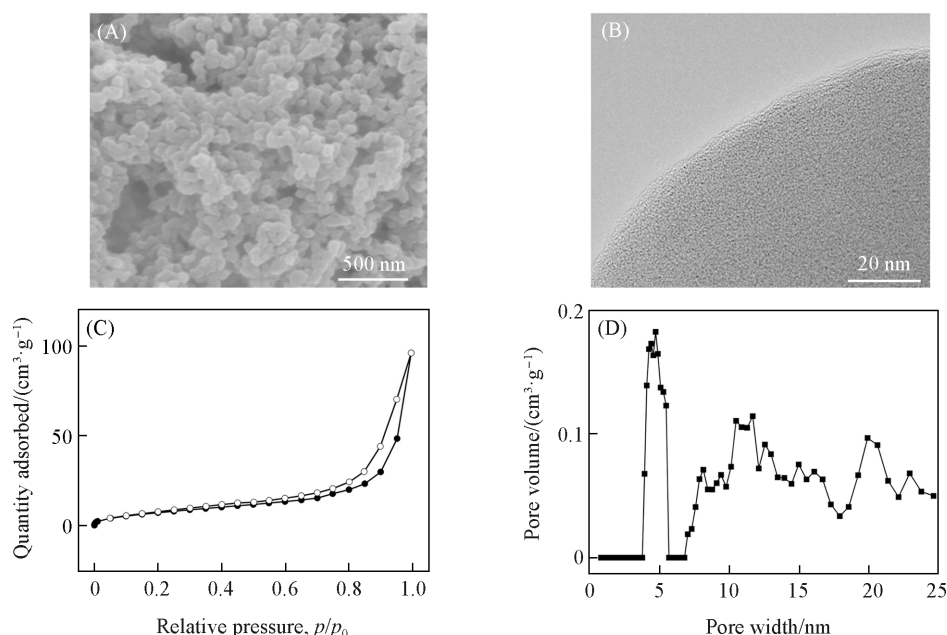


Fig. 3 SEM(A) and TEM images(B), nitrogen adsorption-desorption isotherms(C) and pore size distribution(D) of LNU-19

为进一步研究 LNU-19 的孔道性质, 在 77 K ($p/p_0=0\sim 1$) 的 N₂ 气条件下测定了吸附-解吸附等温线, 得到了聚合物的孔隙率参数. 结果表明, 在 0~0.8 p/p_0 时逐渐吸附 N₂ 气, 吸附曲线在低压范围内增长极其缓慢^[26]. 根据国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 分类, LNU-19 表现出 II 型吸附等温线 [图 3(C)], 表明该聚合物具有介孔结构, 这也验证了 TEM 表征结果. 介孔材料为孔径介于 2~50 nm 之间的固体材料, 由于介孔结构可以缩短运输路径, 提高输质能力, 因此其在吸附领域有巨大的应用潜能^[27,28]. 依据非局域密度泛函理论 (NLDFT) 计算孔径分布可验证 LNU-19 具有介孔结构, 其孔径主要分布在 4.7 nm [图 3(D)], 孔体积为 0.056 m³/g. 根据 Brunauer-Emmet-Teller 方程计算出 LNU-19 的 BET 比表面积为 23.276 m²/g, 相对较低的 BET 比表面积可能是由于层间的随机滑移堆积导致无法完全获得 LNU-19 的孔隙度^[29]. 此外, 通过元素分析得出骨架中 S 的含量 (质量分数) 为 10.049%, 因此丰富的噻吩位点将为 Hg²⁺ 捕获提供整合位点. 上述实验结果表明, 材料的孔道及丰富的整合位点将有助于 Hg²⁺ 在框架内快速扩散和被锚定.

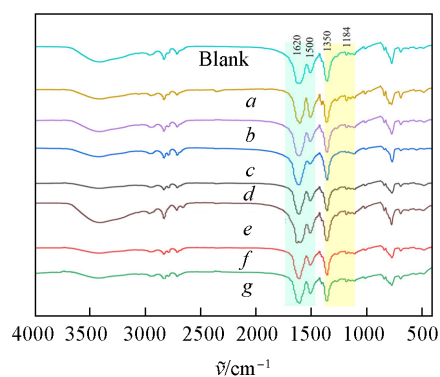


Fig. 2 FTIR spectra of LNU-19 after 24 h treatment under methanol(a), ethanol(b), THF(c), acetone(d), dichloromethane(e), chloroform(f) and DMF(g)

2.2 LNU-19对汞的检测及吸附性能

采用固体紫外光谱和荧光光谱分析了 LNU-19 的光学性质. 因为共轭结构的存在, LNU-19 具有良好的荧光性能, 其紫外吸收峰集中在 375 nm 处(图 4). 对 LNU-19 在不同溶剂中, 浓度为 250 $\mu\text{g/mL}$ 时的荧光性能进行了研究, 结果表明 LNU-19 在 THF 中的荧光强度明显强于其它溶剂(图 5). 这是由于 LNU-19 与 THF 溶剂之间 π - π 相互作用的焓远大于其它溶剂. 此结果也证明溶剂种类对合成材料的荧光强度影响较大, 而且 THF 为材料的最佳分散溶剂.

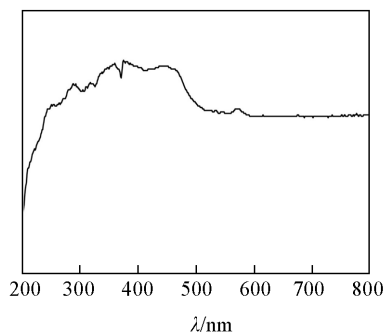


Fig. 4 Solid-state UV-Vis absorption spectroscopy of LNU-19

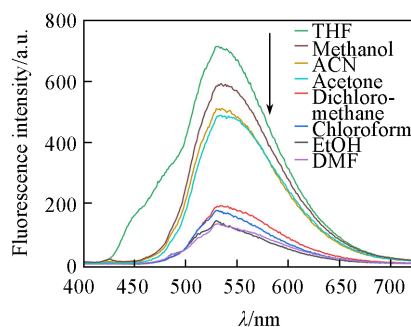


Fig. 5 Fluorescence spectra of LNU-19 in different solvents with the concentrations of 250 $\mu\text{g/mL}$

进一步对 LNU-19 在不同溶剂中的发光性能进行了研究. 将 LNU-19 分散在各种溶剂中, 装入样品瓶中用波长为 365 nm 的紫外灯照射, 可观察到材料表现出很强的光致发光特性. 紫外灯照射下 LNU-19 在不同溶剂中的发光结果如图 6 所示, LNU-19 在 THF 中显示出最亮的浅绿色, 进一步验证了荧光光谱分析结果.

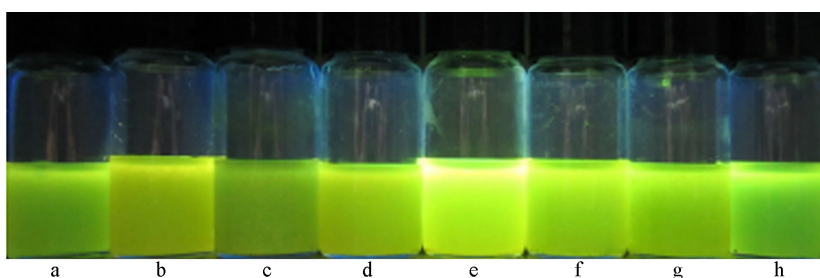


Fig. 6 Photographs of LNU-19 with chloroform(a), DMF(b), ACN(c), acetone(d), THF(e), methanol(f), dichloromethane(g) and etOH(h) under UV lamp

实验测得的浓度对荧光性能的影响结果表明, 在 100 $\mu\text{g/mL}$ 浓度下, 该材料表现出较强的荧光性能(图 7). 基于上述实验结果, LNU-19 在浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ THF 中的荧光强度较高, 因此后续实验均在此条件下进行.

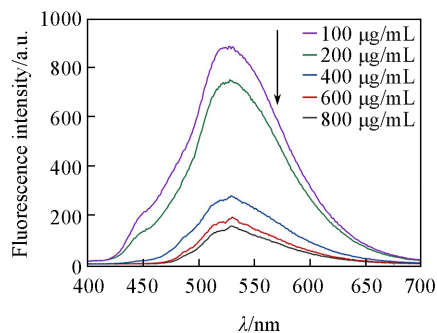


Fig. 7 Fluorescence spectra of LNU-19 at different concentrations in tetrahydrofuran

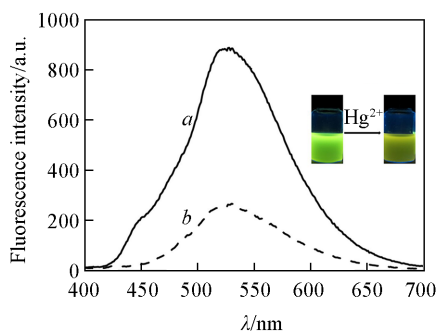


Fig. 8 Plus mercury ions and fluorescence quenching photos of LNU-19(a) and LNU-19@ Hg^{2+} (b)

Inset: photographs of LNU-19 and LNU-19@ Hg^{2+} in tetrahydrofuran.

在 LNU-19 样品溶液中加入 1 mL 48 $\mu\text{mol/L}$ Hg^{2+} 水溶液后, 发现 LNU-19 的总荧光猝灭率达到 80%, 并在便携式紫外线灯($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm)照射下呈现出颜色变化(图 8). 以上结果均说明 LNU-19 具有高的荧光性能并能够灵敏检测出溶液中的 Hg^{2+} , 表明其可作为一种检测 Hg^{2+} 的超灵敏传感器. 由于 LNU-19 是全 sp^2 碳连接 PAFs 材料且具有丰富的 p 共轭网络, 使其具有良好的荧光性能, 骨架中的 S 原子作为结合位点与 Hg^{2+} 配位从而驱动电子从 PAFs 向 Hg^{2+} 转移, 对荧光产生强烈的猝灭效应. 上述实验结果表明, 由于 LNU-19 具有介孔特征, 为分析物相互作用提供了丰富的界面, 同时作为全 sp^2 碳连接 PAFs 材料, 丰富的 p 共轭网络及稳定的含硫官能团修饰的多孔结构使其具有独特的光学性质, 对 Hg^{2+} 具有灵敏的荧光检测性能. 此外, 实时荧光响应显示添加 Hg^{2+} 后 LNU-19 的有效猝灭及在便携式紫外线灯下的颜色变化(图 8 插图), 这进一步证实 LNU-19 在检测污水中 Hg^{2+} 方面具有广阔的发展前景.

在环境检测过程中, 其它重金属离子的大量存在可能会降低荧光传感器对汞的吸附能力, 且对检测产生干扰^[30]. 因此, 通过测量荧光强度探究了其它金属离子对 LNU-19 检测 Hg^{2+} 的干扰, 结果表明 LNU-19 仅对 Hg^{2+} 发生明显的荧光猝灭[图 9(A)], 表明其对 Hg^{2+} 有专一的检测性. 这是由于 Hg 与 S 之间存在强相互作用, 从而使 LNU-19 对 Hg^{2+} 具有良好的选择结合性^[31].

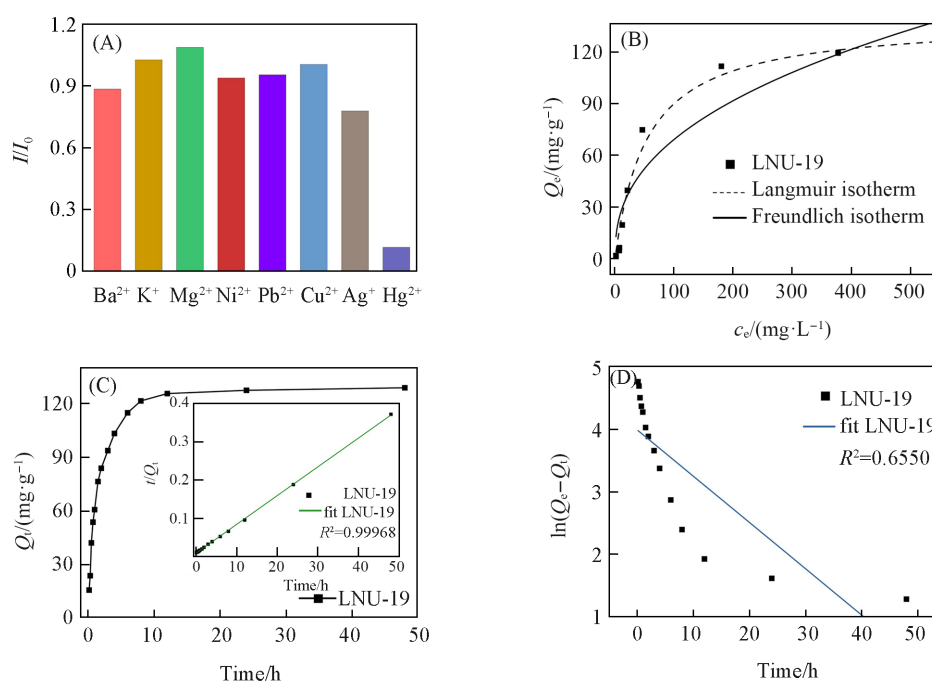


Fig. 9 Fluorescence response diagram of LNU-19 plus different ions(A), LNU-19 isotherm for mercury adsorption(B), mercury adsorption kinetics of LNU-19(C) and first-order kinetics of mercury adsorption by LNU-19(D)

Inset of (C): second-order kinetics of mercury adsorption by LNU-19.

由于 LNU-19 具有持续的多孔性、高的物理化学稳定性和大量的 S 结合位点等显著特性, 因此对水中 Hg^{2+} 可能具有良好的吸附性能. 室温下, 通过 ICP 测定 LNU-19 对不同浓度 Hg^{2+} 溶液的吸附量获得了吸附等温线. 结果表明, 吸附等温线在低平衡浓度区域呈现出快速上升的趋势, 表明 LNU-19 在低浓度下具有较强的吸附能力, 其最大吸附量达到 121.3 mg/g. 与其它多孔材料相比, 如 Fe_3O_4 -melamine based POP (96 mg/g), Thiol-functionalized CNT/ Fe_3O_4 (65.5 mg/g) 和 Fe_3O_4 -GS (23.03 mg/g)^[32-34] 等, LNU-19 具有较高的吸附能力. 这种优异的饱和 Hg^{2+} 吸收能力可归因于孔壁上丰富的噻吩基团分布和易于 Hg^{2+} 进入的介孔孔道协同作用. 同时, 采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对等温线进行拟合, 结果显示 Langmuir 模型的拟合效果优于 Freundlich 模型[图 9(B)], 表明 Hg^{2+} 为特征单分子吸附^[35,36].

在进一步研究时间变化对 Hg^{2+} 吸附量的影响时发现, 在吸附初期 LNU-19 对 Hg^{2+} 的吸附量随时间增加而急剧上升, 在 15 h 达到饱和状态, 此后 Hg^{2+} 吸附量无显著变化[图 9(C)]. 吸附动力学模拟可以描

汞的吸附过程,有助于分析吸附机理.采用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程两种模型对数据进行了拟合.图9(C)插图和图9(D)结果表明,拟二级动力学模型 $R^2>0.999$,更准确地描述了LNU-19对 Hg^{2+} 的捕获过程,说明此吸附过程为典型的化学吸附,源自于框架上噻吩吸附位点与 Hg^{2+} 之间的软-软相互作用^[37,38].

通过对比LNU-19及吸附汞离子后的傅里叶变换红外光谱(图10)发现,LNU-19在 1184 cm^{-1} 处的C—S—C键拉伸强度减弱.此外,LNU-19@ Hg^{2+} 在 619 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,可归因于S—Hg键的形成.上述结果表明, Hg^{2+} 与LNU-19中噻吩环上的S原子发生了螯合反应^[39],从而证明了 Hg^{2+} 与LNU-19的结合.

为探究材料LNU-19捕获 Hg^{2+} 的机制及其相互作用力,对吸附 Hg^{2+} 前后的LNU-19进行了X射线光电子能谱(XPS)分析.结果表明LNU-19中 Hg^{2+} 与S之间的相互结合作用,其中 Hg^{2+} 吸走电子,导致S原子亏电子.吸附 Hg^{2+} 后,LNU-19中S $2p_{3/2}$ 的电场发生了明显位移(163.9 至 163.8 eV)^[图11(A)].这表明S作为结合位点与 Hg^{2+} 相互作用形成了强配位键,且材料孔道丰富,S含量高,因此在物理吸附和螯合的共同作用下,展现出对 Hg^{2+} 的高效吸附能力^[40].对于LNU-19@ Hg^{2+} 中新产生的 Hg_{4f} 峰, $\text{Hg}_{4f_{7/2}}$ 的峰值位于 101.16 eV 处^[图11(B)], $\text{Hg}_{4f_{5/2}}$ 的峰值位于 105.23 eV 处.由于自旋轨道耦合,出峰位置差为 4.07 eV ,表明汞以二价离子形式存在于材料表面,可能以 HgS 的形态存在,汞以二价离子的形式与LNU-19表面的官能团络合形成S—Hg键,这一结论与红外光谱分析结果一致^[41,42].

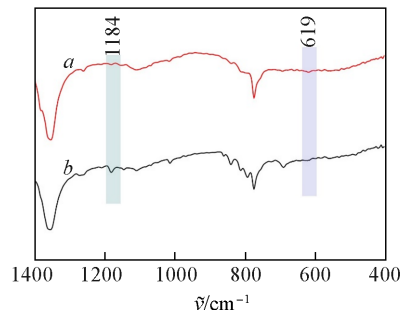


Fig. 10 FTIR spectra of LNU-19(a) and LNU-19@ Hg^{2+} (b)

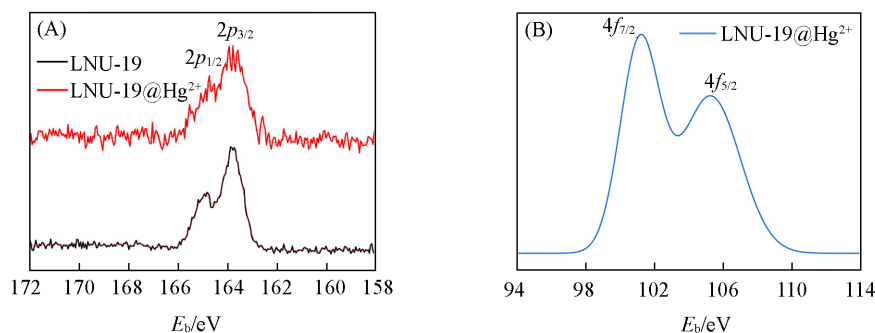


Fig. 11 S_{2p} XPS spectra of LNU-19 before and after the adsorption of Hg^{2+} (A) and Hg_{4f} XPS spectra of LNU-19 after the adsorption of Hg^{2+} (B)

为实现便携式检测同步去除汞离子,进一步开发了一种基于荧光检测的传感试纸.采用普通滤纸作为基底^[43,44],将 30 mg LNU-19聚合物加入 20 mL THF溶液中,将滤纸浸泡 30 min 后烘干,以此制备荧光传感试纸.在 365 nm 紫外灯照射下,在便携式荧光传感试纸表面分别滴加 $0.8, 1$ 和 2 mmol/L Hg^{2+} 溶液,肉眼可观察到明显的且不同程度的荧光猝灭现象(图12).此结果表明,基于LNU-19制作的便携

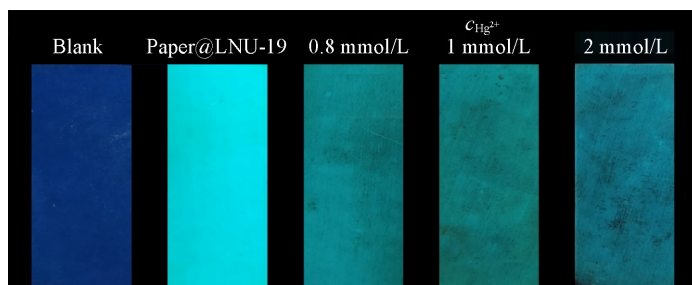


Fig. 12 Diagram of the detection of different concentrations of mercury ions on fluorescent filter paper loaded with LNU-19

式荧光试纸传感器, 具备实现现场检测及吸附的简便、快速和实时等特性.

3 结 论

PAFs材料具有独特的扩展 π 共轭框架、可调的功能和规则的孔隙结构, 是具有“一体化”传感功能的新型理想材料. 作为潜在的实际应用实例, 本文设计并构建了基于噻吩功能化的PAFs(LNU-19), 用于高灵敏度检测和有效去除 Hg^{2+} . 基于LNU-12中高稳定性的芳香骨架^[45], 以及密集分布的噻吩基团和 p 共轭网络, LNU-19可以同时检测和去除有毒的 Hg^{2+} . 更重要的是, LNU-19表现出可视性好、实时响应、较高的灵敏度和选择性等优良的传感性能, 同时 Hg^{2+} 去除容量可达121.3 mg/g, 是一种很有潜力的废水处理吸附剂材料. 本文提供了一种荧光检测和去除 Hg^{2+} 的新方法, 为重金属离子的检测同步去除提供了一种简单且快速的新途径, 并展示出未来工业应用的潜力.

参 考 文 献

- [1] Cheng J. C., Li Y. F., Li L., Lu P. P., Wang Q., He C. Y., *New J. Chem.*, **2019**, 43(20), 7683—7693
- [2] Merí-Bofí L., Royuela S., Zamora F., Ruiz-González M. L., Segura J. L., Muñoz-Olivas R., Mancheño M. J., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(34), 17973—17981
- [3] Ren X. Y., Shi Y. Z., Zheng H., Zhang Y., Zuo Q., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 285, 120306
- [4] Li J., Wang S. T., Cao X. H., Huang H. N., Cao D. P., *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5(8), 3428—3435
- [5] Huang N., Zhai L. P., Xu H., Jiang D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(6), 2428—2434
- [6] Afshari M., Dinari M., Zargoosh K., Moradi H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(19), 9116—9126
- [7] Wu D., Hu Y. L., Cheng H., Ye X. Q., *Molecules*, **2023**, 28(8), 3601
- [8] Huang L. J., Peng C. Y., Cheng Q., He M., Chen B. B., Hu B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56(46), 13696—13703
- [9] Lu S. F., Zhang G. R., Wu L. J., Yang M. F., Lu J. Y., *J. Ecology and Rural Environment*, **2023**, 39(8), 1059—1066(陆素芬, 张高荣, 伍丽娟, 杨美凤, 陆俊宇. 生态与农村环境学报, **2023**, 39(8), 1059—1066)
- [10] Wei J. M., Liu B. T., Zhang X., Song C. C., *New Carbon Mater.*, **2018**, 33(4), 333—340
- [11] Feng J. T., Wang Z. Y., Yan X. Z., Zhang J. T., Xu H., Yan W., *J. Xi'an Jiaotong University*, **2022**, 56(2), 1—16(冯江涛, 王桢钰, 闫焱治, 张娟涛, 徐浩, 延卫. 西安交通大学学报, **2022**, 56(2), 1—16)
- [12] Zhao K. Q., Wu R. Y., Luo Y. F., Shi C. H., Hu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(3), 834—842(赵开庆, 吴若雨, 罗翌峰, 石春红, 胡军. 高等学校化学学报, **2021**, 42(3), 834—842)
- [13] Yang G., Gao H. M., Li Q. Y., Ren S. J., *RSC Adv.*, **2021**, 11(26), 15921—15926
- [14] Ren L. F., Gao X. D., Zhang X. Y., Qiang T. T., *Polymer*, **2022**, 255, 125117
- [15] Sun J. S., Chen P., Jing L. P., Sun F. X., Liu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(10), 20220171(孙金时, 陈鹏, 景丽萍, 孙福兴, 刘佳. 高等学校化学学报, **2022**, 43(10), 20220171)
- [16] Li T., Chen M. H., Shi Q., Xiong J., Feng Y. Q., Zhang B., *New J. Chem.*, **2023**, 47(9), 4239—4244
- [17] Bai M. G. M., Babu H. V., Lakshmi V., Rao M. R., *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5(6), 2506—2551
- [18] Luo D., Shi T. H., Li Q. H., Xu Q. Q., Strømme M., Zhang Q. F., Xu C., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2023**, 62(27), 202305225
- [19] Zhai Y. H., Lei H. T., Li Y., Song J., Jing X. F., Shi X. Y., Tian Y. Y., Zhu G. S., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(26), 14119—14125
- [20] Tarzia A., Thornton A. W., Doonan C. J., Huang D. M., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121(30), 16381—16392
- [21] Tian Y. Y., Zhu G. S., *Chem. Rev.*, **2020**, 120(16), 8934—8986
- [22] Fatona A., *Tuning the Interfacial Properties of Cellulose and Silicones Through Triazinyl and Thioacetal Chemistry*, McMaster University, Hamilton, **2019**
- [23] Sun Q., Aguila B., Perman J., Earl L. D., Abney C. W., Cheng Y. C., Wei H., Nguyen N., Wojtas L., Ma S. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(7), 2786—2793
- [24] Gorginpour F., Moradina S., Daneshi M., Zali-Boeini H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, 61(10), 3694—3703
- [25] Xiang L., Zhu Y. L., Gu S., Chen D. Y., Fu X., Zhang Y. D., Yu G. P., Pan C. Y., Hu Y. H., *Macromol. Rapid Comm.*, **2015**, 36(17), 1566—1571
- [26] Modak A., Das S., Chanda D. K., Samanta A., Jana S., *New J. Chem.*, **2019**, 43(8), 3341—3349
- [27] Wang L. N., *Study on the Synthesis and Catalytic Performance of Functional Mesoporous Materials*, Changchun University of Technology, Changchun, **2022**(王乐楠. 功能介孔材料的合成及其催化性能研究, 长春: 长春工业大学, **2022**)
- [28] Liao X. R., Yu G. Q., Luo R. Q., Wang Q., He C. Y., Liu S. R., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 418, 126244
- [29] Kandambeth S., Jia J. T., Wu H., Kale V. S., Parvatkar P. T., Czaban-Jóźwiak J., Zhou S., Xu X. M., Ameer Z. O., Abou-Hamad E., Emwas A. H., Shekha O., Alshareef H. N., Eddaoudi M., *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(38), 2001673
- [30] Maity S., Naskar N., Jana B., Lahiri S., Ganguly J., *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 251, 116999

- [31] Huang L. J., Shuai Q., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7(11), 9957—9965
- [32] Guo X. Y., Du B., Wei Q., Yang J., Hu L. H., Yan L. G., Xu W. Y., *J. Hazard. Mater.*, **2014**, 278, 211—220
- [33] Zhang C., Sui J. H., Li J., Tang Y. L., Cai W., *Chem. Eng. J.*, **2012**, 210, 45—52
- [34] Ge J. L., Xiao J. D., Liu L. L., Qiu L. G., Jiang X., *J. Porous Mat.*, **2016**, 23(3), 791—800
- [35] Rajalakshmi K., Muthusamy S., Xie M., Nam Y. S., Lee B. H., Lee K. B., Xu Y. G., Xie J. M., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 430, 133149
- [36] Lou X. Y., Chen J., Xiong Z., Tang D. L., Chen X. Y., Chen S., Dong R., Ye C. S., Qiu T., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2021**, 13(51), 61653—61660
- [37] Xu D., Wu W. D., Qi H. J., Yang R. X., Deng W. Q., *Chemosphere*, **2018**, 196, 174—181
- [38] Peng R. X., Chen G., Zhou F., Man R. L., Huang J. H., *Chem. Eng. J.*, **2019**, 371, 260—266
- [39] Zhang H. C., Wang T., Sui Z. F., Zhang Y. S., Sun B. M., Pan W. P., *Fuel*, **2019**, 253, 703—712
- [40] Sang Y. F., Cao Y. W., Wang L. Z., Yan W., Chen T. W., Huang J. H., Liu Y. N., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2021**, 587, 121—130
- [41] Liu Y. Y. N., Xu X. R., Qu B., Liu X. F., Yi W. M., Zhang H. Q., *Energies*, **2021**, 14(15), 4483
- [42] Ji Q. Y., Luo G. Q., Shi M. T., Zou R. J., Fang C., Xu Y., Li X., Yao H., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 423, 130144
- [43] Luo F., Liang X. H., Chen W. C., Wang S. F., Gao X. N., Zhang Z. G., Fang Y. T., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 465, 142891
- [44] Chi J., Song Y. Y., Feng L., *Biosens. Bioelectron.*, **2023**, 241, 115666
- [45] Zhang H. C., *Preparation Characterization and Properties of New Porous Organic Polymers*, Liaoning University, Shenyang, **2019**(张红翠. 新型多孔有机聚合物制备、表征及性能研究, 沈阳: 辽宁大学, **2019**)

(Ed.: L, W, K)