

3,5-二硝基苯甲酸功能化的金属有机 框架 CAU-10-NH-DNBA 荧光检测硫化氢

龚文朋, 周林楠

(黄冈师范学院化学化工学院, 黄冈 438000)

摘要 设计合成了一种基于3,5-二硝基苯甲酸功能化的金属有机框架 CAU-10-NH-DNBA 荧光探针, 可直接用于 H₂S 的检测. 首先, 以三氯化铝和5-氨基间苯二甲酸为原料, 在溶剂热条件下合成了金属有机框架 CAU-10-NH₂; 然后, 在水溶液中, 以 CAU-10-NH₂ 和 3,5-二硝基苯甲酸(DNBA)为原料, 在偶联剂1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC)和 *N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)的共同作用下, 合成了 CAU-10-NH-DNBA. 采用红外光谱、X射线衍射谱、固体核磁共振波谱、X射线光电子能谱和扫描电子显微镜对其进行了表征. 结果表明, CAU-10-NH-DNBA 的激发和发射波长分别为 320 和 412 nm; H₂S 可使 CAU-10-NH-DNBA 荧光增强; 并考察了 pH 值、时间和温度对检测效果的影响. 在最佳实验条件下, CAU-10-NH-DNBA 对 H₂S 的检出限为 2.43 μmol/L, 线性范围为 3.9~62.5 μmol/L, 具有选择性高的优点. 该探针可应用于人血清样品中 H₂S 含量的检测, 样品回收率为 94.5%~96.1%.

关键词 金属有机框架; 3,5-二硝基苯甲酸; 功能化; 荧光检测; 硫化氢

中图分类号 O657.3; X831

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240069

Fluorescent Detection of Hydrogen Sulfide Using Metal-organic Framework CAU-10-NH-DNBA Functionalized with 3,5-Dinitrobenzoic Acid

GONG Wenpeng*, ZHOU Linnan

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

Abstract Fluorescent probe based on 3,5-dinitrobenzoic acid functionalized metal-organic framework CAU-10-NH-DNBA was designed for the direct detection of H₂S. Firstly, Metal-organic framework CAU-10-NH₂ was synthesized using AlCl₃ and 5-amino-*m*-phthalic acid as raw materials under solvothermal conditions. Subsequently, CAU-10-NH-DNBA was synthesized in an aqueous solution using CAU-10-NH₂ and 3,5-dinitrobenzoic acid (DNBA) as raw materials under the action of coupling agents 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbimide (EDC) and *N*-hydroxy-succinamide (NHS). The excitation and emission wavelengths of the prepared CAU-10-NH-DNBA are 320 and 412 nm, respectively. The product was characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, solid state NMR, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy. The influence of pH value, time and temperature on

收稿日期: 2024-02-04. 网络首发日期: 2024-05-17.

联系人简介: 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: 湖北本科高校省级教学改革研究项目(批准号: 2023473)、黄冈师范学院重大培育项目(批准号: 202211104)和黄冈师范学院博士基金(批准号: 2042021036)资助.

Supported by the Hubei Provincial Teaching Reform Research Project for Undergraduate Universities, China(No.2023473), the Major Cultivation Project of Huanggang Normal University, China(No.202211104) and the Huanggang Normal University Doctoral Research and Innovation Fund, China(No.2042021036)

the detection effect was explored. Under the optimal conditions, the detection limit of H₂S was 2.43 μmol/L, and the linear range was 3.9—62.5 μmol/L. The CAU-10-NH-DNBA has the advantages of high sensitivity and selectivity, and can be applied to the determination of H₂S in human serum samples with a recovery range of 94.5%—96.1%.

Keywords Metal-organic framework; 3, 5-Dinitrobenzoic acid; Functionalization; Fluorescent detection; Hydrogen sulfide

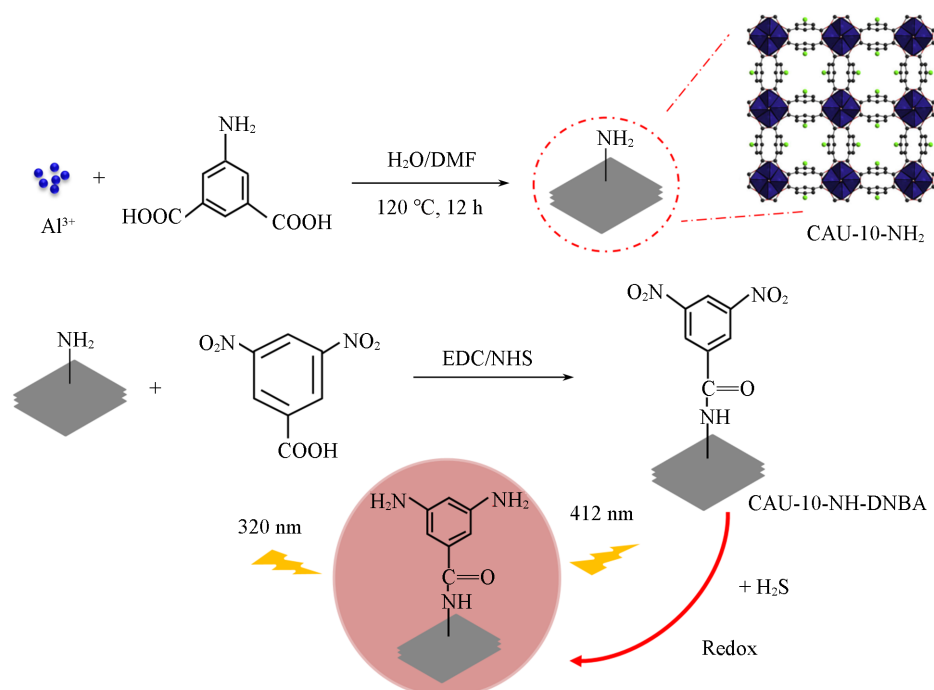
金属有机框架(MOFs)又称多孔配位聚合物(PCPs),是金属离子或金属簇与有机配体通过配位键自组装而成的具有周期性网络结构的晶体. MOFs作为一种结构多样的有机-无机杂化材料,自出现以来就受到了广泛关注. MOFs具有孔隙率高、比表面积大、功能位点开放、孔径可调、化学稳定性和热稳定性好等优点,被广泛应用于气体储存和分离、多相催化、电化学和荧光传感等领域^[1-3].

发光金属有机框架(LMOFs)作为MOFs的一个分支,近年来发展迅速,在荧光传感领域显示出广阔的应用前景. LMOFs传感器具有响应快、检测限低和选择性好等特点^[4]. 同时,LMOFs具有结构可调控和活性位点多等优点,可根据待测物精确设计LMOFs传感器,从而提高对待测物检测的选择性和灵敏度,部分LMOFs传感器可直接检测待测物^[5]. LMOFs发光来源于以下几方面:(1)有机配体发光,通常存在于共轭结构丰富的体系中;(2)金属离子发光,主要指MOFs中有机配体可吸收光并通过“天线效应”将光传递给稀土离子^[6];(3)电荷转移发光,包括配体-金属离子电荷转移(LMCT)和金属离子-配体电荷转移(MLCT);(4)客体诱导发光,将具有发光性质的物质(如碳量子点^[7]和荧光功能单体^[8])引入MOFs中. LMOFs的发光特性使其在荧光传感方面显示出应用潜力.

H₂S是一种易挥发且还原性强的气体,且高浓度的H₂S可能会引起癌症等疾病,因此,准确、灵敏和高选择性地检测H₂S具有重要意义. 文献[9]报道,可用Na₂S和NaHS^[10]作为H₂S供体来检测H₂S. 检测H₂S含量的常用方法有气相色谱法^[11]、高效液相色谱法^[12]、电化学分析法^[13]和比色法^[14]. 但上述方法具有操作复杂或耗时较长的缺点. 荧光传感技术具有准确、快速和方便等优点,在选择性检测H₂S中显示出一定的应用前景^[15]. 同时,荧光“开启”分析法比“关闭”分析法更具有优势. 由于在低背景上可获得强荧光信号且信噪比高,荧光“开启”分析法不易产生假阳性信号. 目前,硝基化合物功能化的反应型荧光“开启”探针因对H₂S检测的灵敏度高且选择性好而备受关注^[16].

然而,现有文献报道的MOFs用于荧光检测H₂S同时实现荧光信号“开启”响应的研究较少. MOFs检测H₂S的传感反应机理可分为以下几种类型:(1)H₂S将MOFs上的硝基官能团还原为氨基,导致荧光强度增加^[17-21];(2)H₂S与Pb(II)基MOFs的中心Pb(II)离子配位,导致荧光增强^[22];(3)H₂S与Cu基LMOFs反应,生成CuS沉淀并释放出LMOFs中具有发光性能的卟啉配体^[23]. 第一种类型以MOFs上的硝基作为识别位点,与目标物H₂S直接作用,转化为氨基,从而导致荧光增强,实现对H₂S的检测. 其中,金属有机框架Zr-UiO-66-NO₂, Ce-UiO-66-NO₂和Al-MIL-53-NO₂的检出限分别为188, 34.84和69.3 μmol/L^[17-19]. 由于其配体(2-硝基对苯二甲酸)上只有1个硝基,所以检测能力有限. 金属有机框架DUT-55-(NO₂)₂和Zr-UiO-66-(NO₂)₂^[20,21]的配体(2,5-二硝基对苯二甲酸)有2个硝基,其对硫化氢的检出限分别为20和14.14 μmol/L,与带1个硝基的MOFs相比,有2个硝基的MOFs检测能力有所提升,但是提升有限,这是由于MOFs本身发光能力有限. 文献[24]报道了运用有机功能单体修饰MOFs可提升其发光能力.

金属有机框架CAU-10-NH₂为二维片状结构,具有稳定性好、接触面积大、活性位点多和表面易修饰的特点. 本文首先以5-氨基间苯二甲酸为配体,Al³⁺为中心金属原子,水和DMF为溶剂,于120℃反应12h,合成出金属有机框架CAU-10-NH₂;然后,选用3,5-二硝基苯甲酸(DNBA)为有机功能单体对CAU-10-NH₂进行功能化修饰,在1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC)和*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)共同作用下合成出CAU-10-NH-DNBA(Scheme 1). CAU-10-NH-DNBA上的3,5-二硝基苯甲酸与目标物H₂S反应生成3,5-二氨基苯甲酸,其具有较强的荧光强度^[25],检测H₂S时可实现荧光“开启”. 在生物模拟条件下,CAU-10-NH-DNBA对H₂S的荧光检测表现出较高的灵敏度和选择性.



Scheme 1 Synthesis of CAU-10-NH-DNBA and detection mechanism of hydrogen sulfide based on CAU-10-NH-DNBA

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合三氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 天津大茂化学试剂厂; 5-氨基间苯二甲酸、DNBA、EDC和NHS, 上海阿拉丁化学试剂有限公司; NaCl , NaI , NaNO_3 , NaNO_2 , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , 谷胱甘肽和半胱氨酸, 国药集团化学试剂有限公司, 硫化钠水合物、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 上海麦克林生化科技有限公司. 所用试剂均为分析纯. 超纯水、4-羟乙基哌嗪乙磺酸(HEPES)缓冲溶液(10 mmol/L, $\text{pH}=8$)和人血清, 上海生物工程股份有限公司.

F-4600型荧光分光光度计, 日本日立公司, 激发和发射狭缝宽度均为5 nm, 激发电压为700 V; Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪, 德国铂金埃默投资发展有限公司, 采用KBr压片法测试; Ultima IV型X射线粉末衍射仪(XRD), 日本理学公司, 由石墨单色器滤波, 铜靶 $K\alpha_1$ 辐射, 在管电压为40 kV和管电流为40 mA的条件下进行测试, 扫描范围为 $5^\circ \sim 50^\circ$; 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; Agilent 600 M型固体核磁共振波谱仪, 日本安捷伦科技有限公司.

1.2 荧光探针CAU-10-NH-DNBA的制备

参照文献[26]中的合成方法并作适当修改, 合成了CAU-10-NH₂. 将5-氨基间苯二甲酸(0.616 g, 3.4 mmol)和2.4 mL 2 mol/L $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液加入到30 mL聚四氟乙烯反应釜内衬中, 再加入13.6 mL超纯水和4 mL DMF, 室温搅拌30 min; 将反应釜内衬放入反应釜中, 于120 °C反应12 h; 反应结束后冷却至室温, 离心分离出固体并转移至烧杯中; 加入30 mL超纯水, 超声30 min, 离心分离出产物, 使用超纯水洗涤3次, 于60 °C干燥6 h, 再于150 °C干燥24 h, 得到CAU-10-NH₂.

将CAU-10-NH₂(28.7 mg, 0.13 mmol)置于50 mL烧杯中, 加入10 mL超纯水将其分散, 再加入EDC(23 mg, 0.12 mmol), 搅拌6 h, 形成A液. 将DNBA(41.4 mg, 0.20 mmol)置于50 mL烧杯中, 加入10 mL超纯水将其分散, 再加入NHS(13.8 mg, 0.12 mmol), 搅拌6 h, 形成B液. 将B液加入至A液中, 室温搅拌24 h后, 离心分离, 所得固体用超纯水和DMF各洗涤5次, 于60 °C干燥6 h, 再于80 °C真

空干燥 24 h, 得到 CAU-10-NH-DNBA.

1.3 CAU-10-NH-DNBA 检测 H₂S 的工作曲线绘制及样品检测

将 10.0 mg CAU-10-NH-DNBA 加入至 HEPES 缓冲溶液 (10 mmol/L, pH=8) 中并定容至 100 mL (使用前需超声分散). 量取 500 μL 该溶液, 向其中加入 500 μL NaHS 溶液 (浓度分别为 3.9, 7.8, 15.6, 31.2 和 62.5 μmol/L), 振荡 30 s, 于 35 °C 反应 120 min. 以 320 nm 为激发波长, 记录 412 nm 处的荧光强度. 以 NaHS 溶液浓度为横坐标、荧光强度为纵坐标绘制工作曲线.

量取 50 μL 人血清, 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 HEPES 缓冲溶液 (10 mmol/L, pH=8), 定容至 50 mL, 作为样品进行后续测试. 按照与绘制工作曲线相同的实验方法进行测定, 仅将 500 μL NaHS 溶液改为待测血清样. 依据工作曲线计算得到待测血清样中 H₂S 浓度的检测结果.

2 结果与讨论

2.1 荧光探针 CAU-10-NH-DNBA 的表征

为了确定功能单体 DNBA 与 CAU-10-NH₂ 是否连接, 分别对 CAU-10-NH₂ 和 CAU-10-NH-DNBA 进行了固体核磁共振测试. 在 CAU-10-NH₂ 的 ¹H NMR 谱 (图 1 谱线 a) 中, δ 7.77 和 1.17 处的峰分别归属于 CAU-10-NH₂ 的配体中 A 和 B 位置的氢. 在 CAU-10-NH-DNBA ¹H NMR 谱 (图 1 谱线 b) 中, δ 7.87 和 2.87 处的峰归属于 CAU-10-NH₂ 的配体中 A 和 B 位置的氢, B 处的峰强度明显增大, 这可能是引入的 DNBA 硝基为吸电子基团所致; δ -0.12 处的峰归属于 DNBA 苯环上 C 位置的氢. 以上结果说明 DNBA 与 CAU-10-NH₂ 发生了共价偶联, 合成出 CAU-10-NH-DNBA. 通过 ¹H NMR 分析计算可得, 35.2% 的 DNBA 与 CAU-10-NH₂ 发生了偶联.

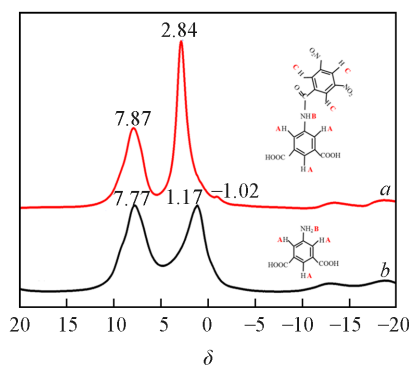


Fig. 1 ¹H NMR spectra of CAU-10-NH₂(a) and CAU-10-NH-DNBA(b)

Inset: the structural formulas of CAU-10-NH₂ and CAU-10-NH-DNBA.

为了进一步确定 DNBA 与 CAU-10-NH₂ 是否偶联, 分别对 CAU-10-NH₂ 和 CAU-10-NH-DNBA 进行了 XPS 测试. 由图 2(A) 和 (C) 可见, CAU-10-NH₂ 和 CAU-10-NH-DNBA 的 XPS 谱基本一致, 说明 DNBA 未影响 CAU-10-NH₂ 的结构. 图 2(B) 中 400.06 eV 处的峰归属于 CAU-10-NH₂ 的氨基 N 原子. 由图 2(D) 可见, 与 CAU-10-NH₂ 相比, CAU-10-NH-DNBA 的 N_{1s} XPS 谱中在 400.8 和 399.2 eV 处出现了新的峰, 可分别归属于硝基 N 原子和酰胺 N 原子^[27]. 上述结果进一步表明 DNBA 与 CAU-10-NH₂ 已经偶联.

对 CAU-10-NH₂ 和 CAU-10-NH-DNBA 进行了红外光谱测试, 结果图 3 所示. CAU-10-NH₂ 的 FTIR 谱图中 3364 cm⁻¹ 处的峰归属于 N—H 振动, 1635 和 1560 cm⁻¹ 处的峰归属于 —COOH 与 Al³⁺ 组合的振动^[26], 而 1677 cm⁻¹ 处的振动峰归属于 C=O. CAU-10-NH-DNBA 的吸收峰与 CAU-10-NH₂ 基本一致, 同时, 在 3415, 3478 和 3553 cm⁻¹ 处出现了 DNBA 的吸收峰 [图 3(A)]. 由图 3(B) 中谱线 c 可见, CAU-10-NH-DNBA 在 1258 cm⁻¹ 处出现了新的振动峰, 可归属于 CAU-10-NH-DNBA 中 C—N 振动, CAU-10-NH₂ 的红外数据与文献[24]报道的一致, 进一步说明 CAU-10-NH-DNBA 被成功合成.

核磁共振波谱、XPS 和红外光谱的表征结果表明, CAU-10-NH₂ 的氨基与 DNBA 的羧基发生了酰胺化反应, 生成了 CAU-10-NH-DNBA.

为了研究 DNBA 的修饰对 CAU-10-NH₂ 结构的影响, 对 CAU-10-NH₂ 及 CAU-10-NH-DNBA 进行了 XRD 测试. 由图 4(A) 可见, CAU-10-NH₂ 和 CAU-10-NH-DNBA 的衍射峰均与 CAU-10-NH₂ 的模拟峰^[26] 一致, 说明 CAU-10-NH₂ 与 DNBA 偶联后, 晶体结构保持稳定. 由图 4(B) 可见, CAU-10-NH-DNBA 与 NaHS 反应后, 其衍射峰位置与反应前保持一致, 说明在检测 H₂S 时, CAU-10-NH-DNBA 晶体稳定性良好.

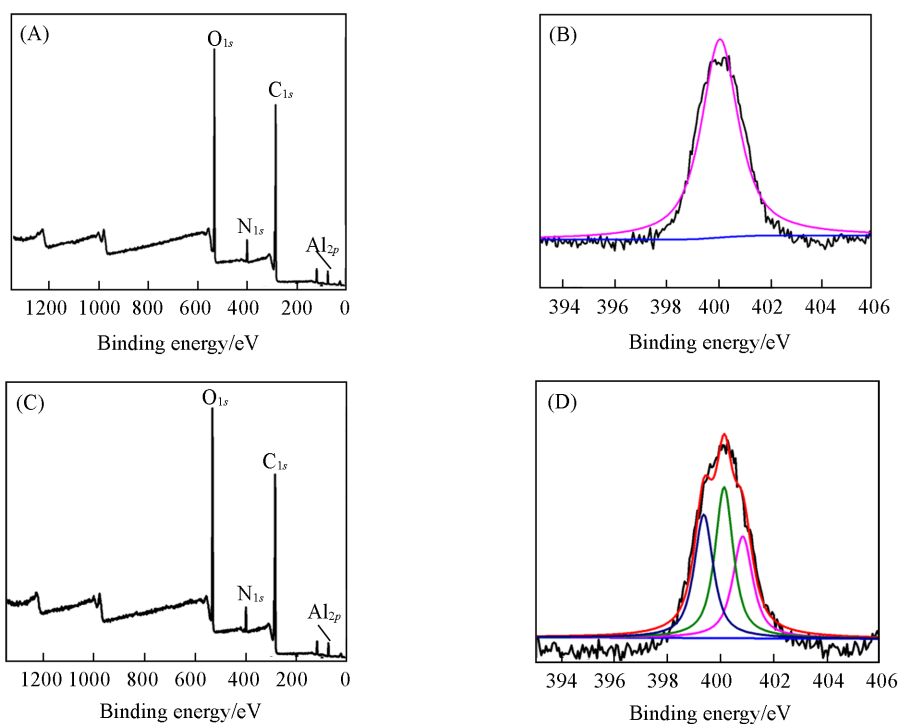


Fig. 2 XPS survey spectra(A, C) and high resolution N_{1s} spectra(B, D) of CAU-10-NH₂(A, B) and CAU-10-NH-DNBA(C, D)

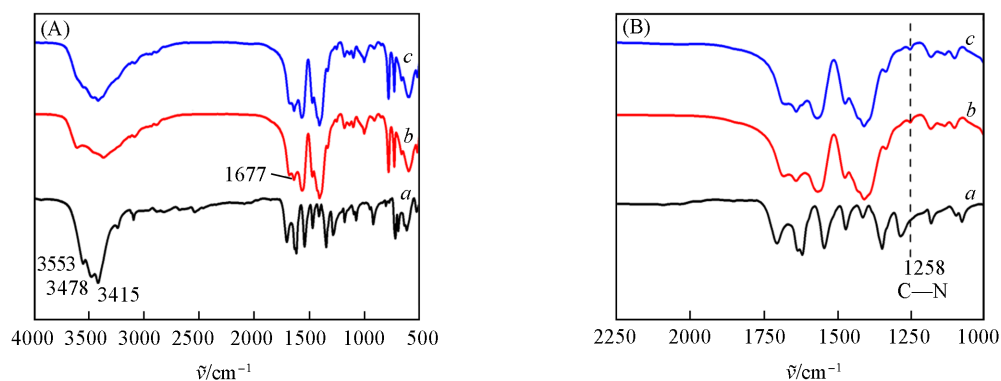


Fig. 3 FTIR spectra of DNBA(a), CAU-10-NH₂(b) and CAU-10-NH-DNBA(c) in the range of 500—4000 cm^{-1} (A) and 1000—2250 cm^{-1} (B)

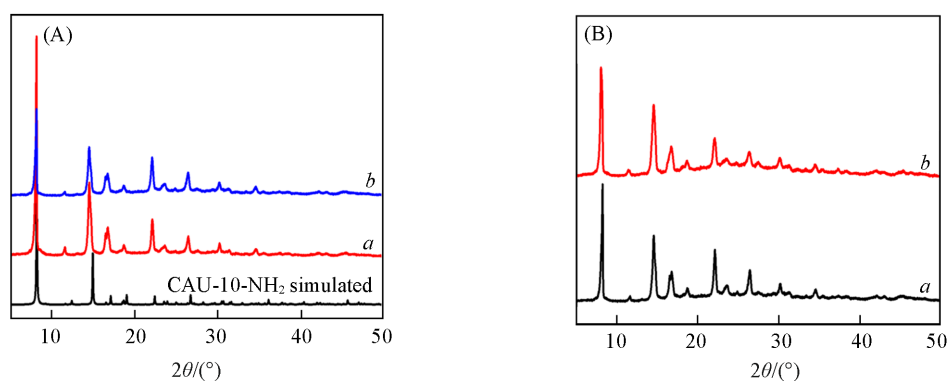


Fig. 4 XRD patterns of CAU-10-NH₂(a) and CAU-10-NH-DNBA(b)(A) and CAU-10-NH-DNBA before(a) and after(b) reaction with NaHS(B)

为了研究 CAU-10-NH-DNBA 的形貌及功能单体修饰对框架形貌的影响, 对 CAU-10-NH₂ 和 CAU-10-NH-DNBA 进行了 SEM 表征. 由图 5(A) 和 (B) 可见, CAU-10-NH₂ 呈边长为 800 nm 的二维片层

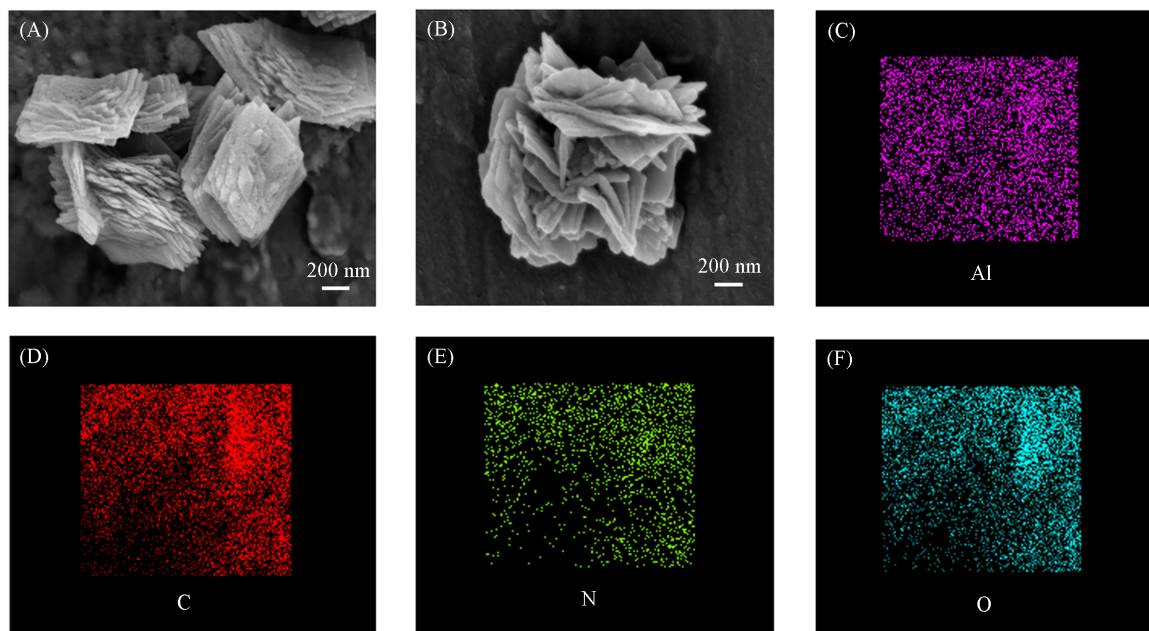


Fig. 5 SEM images of CAU-10-NH₂(A) and CAU-10-NH-DNBA(B) and corresponding element mapping of Al(C), C(D), N(E) and O(F) of CAU-10-NH-DNBA

状结构, 且尺寸均一; CAU-10-NH-DNBA 呈二维片层状结构. 表明功能单体修饰 CAU-10-NH₂ 后, 框架形貌保持不变. 由图 5 (C) ~ (F) 可见, CAU-10-NH-DNBA 中含有 Al, C, N 和 O 元素.

为了研究 CAU-10-NH-DNBA 的稳定性, 对室温下静置 0~20 d 的 CAU-10-NH-DNBA 水溶液进行了荧光光谱测试. 如图 6 所示, CAU-10-NH-DNBA 溶液在静置期间的荧光强度没有明显变化, 表明 CAU-10-NH-DNBA 在水溶液中稳定性良好.

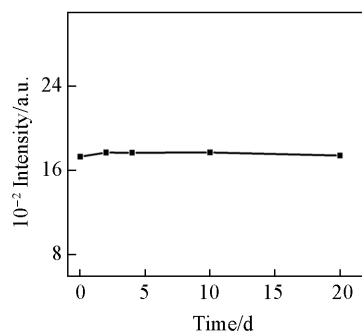


Fig. 6 Fluorescence stability of CAU-10-NH-DNBA

2.2 荧光探针 CAU-10-NH-DNBA 检测 H₂S 的条件优化

为了确定 CAU-10-NH-DNBA 的激发和发射波长以及检测 H₂S 的反应时间、反应温度和 pH 值对检测效果的影响, 进行了不同条件下的实验. 由图 7(A) 可见, CAU-10-NH-DNBA 的激发和发射波长分别为 320 和 412 nm. 由图 7(B) 可见, 随着 CAU-10-NH-DNBA 与 NaHS 反应时间的延长, 荧光强度不断增大, 反应 100 min 后荧光强度增大变慢, 反应 120 min 后荧光强度几乎不变, 所以 CAU-10-NH-DNBA 检测 H₂S 的最佳反应时间为 120 min. 由图 7(C) 可见, 随着反应温度从 20 °C 升高至 50 °C, CAU-10-NH-DNBA 与 H₂S 反应体系的荧光强度先增大后减小, 这可能是因为随着温度的升高, H₂S 与 CAU-10-NH-DNBA 反应速率加快, 但温度升高至 35~50 °C 后, 部分 H₂S 从溶液中挥发, 使待测物含量减少, 因而荧光强度降低. 温度为 35 °C 时, 检测效果最佳. 由图 7(D) 可见, 在 pH=3~9 的条件下, CAU-10-NH-DNBA 的荧光强度变化不大, 而 CAU-10-NH-DNBA 与 H₂S 反应体系的荧光强度随着 pH 值的增大而先缓慢增大, pH>8 后又略有减弱. pH=8 时, CAU-10-NH-DNBA 与 H₂S 反应体系的荧光强度与 CAU-10-NH-DNBA 的荧光强度差值最大, 这是因为在弱碱性条件下, NaHS 溶液中存在 H₂S, 同时电离出的 HS⁻ 可继续解离为 H⁺ 和 S²⁻[28], 从而使 CAU-10-NH-DNBA 的硝基被还原为氨基, 实现了荧光“开启”. 因此, pH=8 为最佳反应 pH 值.

综上所述, CAU-10-NH-DNBA 检测 H₂S 的最佳反应 pH 值为 8, 反应温度为 35 °C, 反应时间为 120 min.

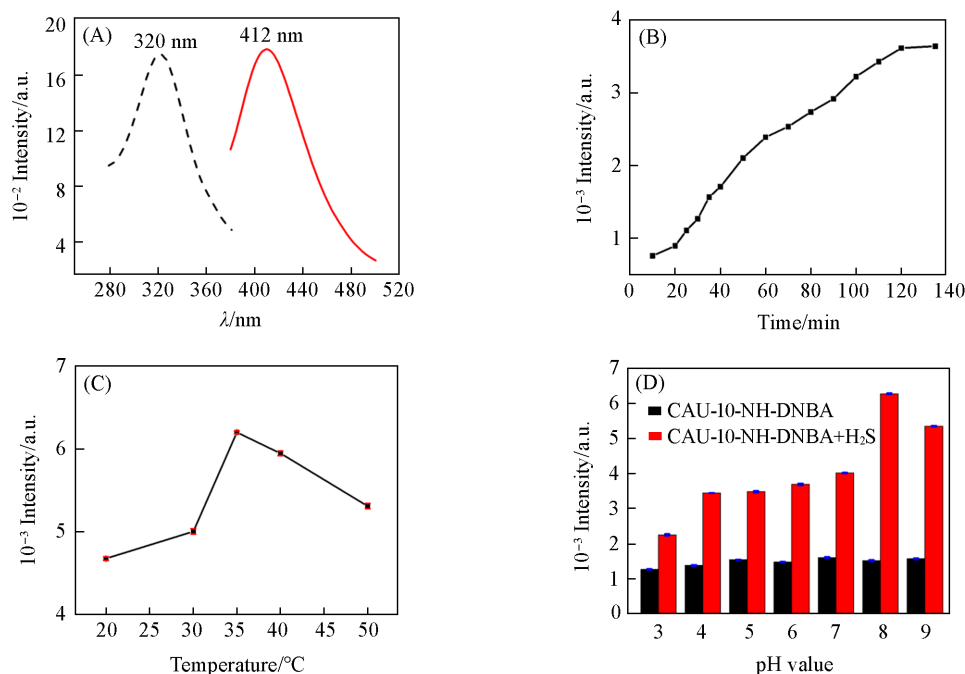


Fig. 7 Fluorescence excitation(black line) and emission(red line) spectra of CAU-10-NH-DNBA(A), the impact of reaction time(B), temperature(C) and pH value(D) on the detection efficiency of H₂S by CAU-10-NH-DNBA

2.3 荧光探针 CAU-10-NH-DNBA 检测 H₂S 的工作曲线

在最佳反应条件下, 绘制了探针 CAU-10-NH-DNBA 检测 H₂S 的工作曲线. 由图 8(A) 可见, 随着 NaHS 溶液浓度的增大, 荧光强度逐渐增强. 由图 8(B) 可见, NaHS 溶液浓度为 3.9~62.5 μmol/L 时, CAU-10-NH-DNBA+NaHS 体系的荧光强度与 NaHS 溶液浓度呈良好的线性关系, 线性方程为 $y=0.00898x+1.7321$, 检出限为 2.43 μmol/L.

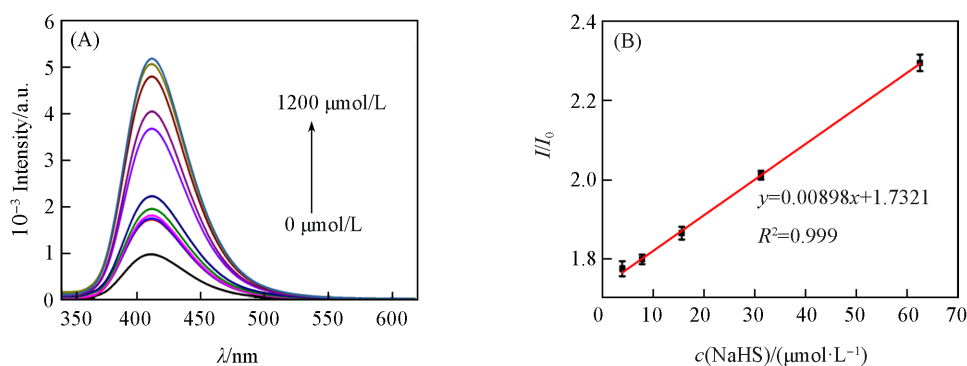


Fig. 8 Fluorescence spectra of CAU-10-NH-DNBA with different concentrations of NaHS(A), and linearity plot of the fluorescence intensity ratio(I/I_0) produced by CAU-10-NH-DNBA versus concentration of NaHS(B)

I_0 : initial signal; I : produced signal.

表 1 列出了部分带硝基的 MOFs 材料采用荧光法检测 H₂S 的检出限. 由表 1 可见, 当相同的金属有机框架 Zr-UiO-66 所带的识别位点(硝基)数量由 1 个增加至 2 个时, 检出限由 188 μmol/L 减小至 14.14 μmol/L, 说明增加识别位点硝基的数量可提高 MOFs 材料对 H₂S 的检测能力, 但其检测能力仍受到 MOFs 材料发光能力不强的限制. 本文制备的 CAU-10-NH-DNBA 探针引入了功能单体 3,5-二硝基苯甲酸, 该功能单体含有 2 个识别位点, 与其它 MOFs 材料相比, CAU-10-NH-DNBA 对 H₂S 的检出限下降了近 10 倍. 3,5-二硝基苯甲酸中的硝基与 H₂S 反应后生成了荧光强度较强的 3,5-二氨基苯甲酸, 导致

Table 1 Comparison of the limit of detection for H₂S by using different MOF materials

MOF	Detection limit/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Reference
Zr-UIO-66-NO ₂	188	[17]
Ce-UIO-66-NO ₂	34.84	[18]
Al-MIL-53NO ₂	69.3	[19]
DUT-55-(NO ₂) ₂	20.0	[20]
Zr-UIO-66-(NO ₂) ₂	14.14	[21]
Eu ³⁺ /Ag ⁺ @UIO-66-(COOH) ₂	23.53	[29]
CAU-10-NH-DNBA	2.43	This work

CAU-10-NH-DNBA的发光能力增强,进而提高了对H₂S的检测能力. Zr-UIO-66-(NO₂)₂的检出限低于Eu³⁺/Ag⁺@UIO-66-(COOH)₂,说明H₂S将金属有机框架上的硝基官能团还原为氨基有利于提高MOFs材料对H₂S的检测能力. CAU-10-NH-DNBA保持了金属有机框架CAU-10-NH₂的二维结构,并具有稳定性好、接触面积大和活性位点多等优点,同时,利用H₂S将金属有机框架上的硝基官能团还原为氨基,有利于提高MOFs对H₂S的检测能力. 这进一步表明,通过修饰特定的反应型荧光功能单体可增加识别位点,有利于提升MOFs的检测能力.

2.4 CAU-10-NH-DNBA 检测 H₂S 的选择性

为了研究探针CAU-10-NH-DNBA检测H₂S时共存物质的干扰情况,进行了干扰实验,具体实验步骤同1.3节CAU-10-NH-DNBA检测H₂S的工作曲线一致,干扰物浓度为15.6 $\mu\text{mol/L}$. 在pH=8条件下,考察了常见的化合物(如NaCl、NaI、NaNO₃、NaNO₂、Na₂SO₃、Na₂SO₄、Na₂CO₃、NaHCO₃、谷胱甘肽和半胱氨酸)对检测体系荧光强度的影响. 由图9可见,除谷胱甘肽和半胱氨酸对体系的荧光强度有微弱增强外,其余化合物均未改变体系的荧光强度,表明CAU-10-NH-DNBA对H₂S识别具有专一性.

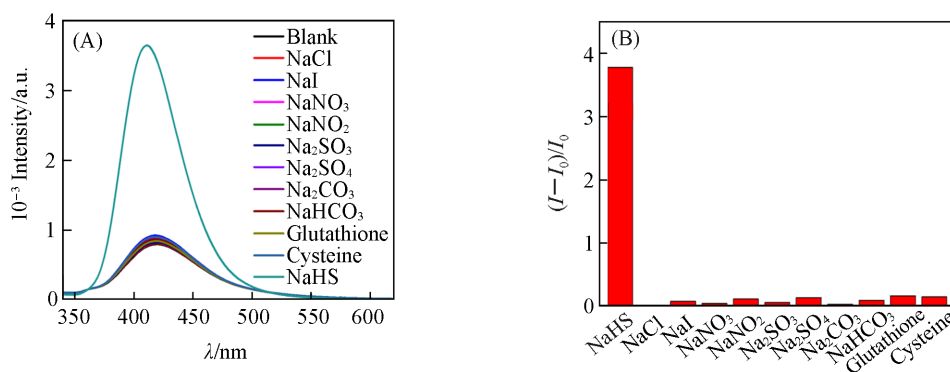


Fig. 9 Fluorescence enhancement diagrams of CAU-10-NH-DNBA for 15.6 $\mu\text{mol/L}$ NaHS without and with 15.6 $\mu\text{mol/L}$ other interfering substances(A), selectivity assay result of CAU-10-NH-DNBA for NaHS and other interferents with equal concentration(15.6 $\mu\text{mol/L}$)(B)

I_0 : initial signal, I : produced signal.

2.5 CAU-10-NH-DNBA 检测实际样品中的 H₂S 含量

将CAU-10-NH-DNBA应用于检测人血清中H₂S的含量,实验结果列于表2. 人血清样品中测得H₂S的含量为16.9 $\mu\text{mol/L}$,加标实验测得回收率为94.5%~96.1%,RSD \leq 5.7%,表明该方法测定的结果重现性较好. 因此,本文建立的检测H₂S的方法灵敏度高且可靠性好.

Table 2 Results of spiked assays of H₂S in human serum sample($n=3$)

c(H ₂ S)/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)		Recovery(%)	RSD(%)
Added	Found		
—	16.9	—	3.6
7	22.6	94.5	4.1
14	29.7	96.1	3.9
30	44.5	94.9	5.7

3 结 论

合成了一个新型的3,5-二硝基苯甲酸功能化的金属有机框架荧光探针CAU-10-NH-DNBA,并用于检测H₂S.在检测H₂S时,CAU-10-NH-DNBA中的硝基被H₂S还原为氨基,从而实现荧光信号“开启”以检测H₂S.CAU-10-NH-DNBA对水溶液中的H₂S具有良好的检测能力(检出限为2.43 μmol/L),且选择性较好,并可用于对人血清中H₂S含量的检测,表明CAU-10-NH-DNBA在H₂S的检测方面具有良好的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Stock N., Biswas S., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*(2), 933—969
- [2] Li D. L., Gu M. Q., Wang M., Chi K. N., Zhang Q., 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)
- [3] Wang P. C., Shan L., Fan Y., Wang L., Xu J. N., Wu S. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(8), 1655—1661(王鹏程, 单梁, 范勇, 王莉, 徐家宁, 吴淑杰. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(8), 1655—1661)
- [4] Lan A., Li K., Wu H., Olson D. H., Emge T. J., Ki W., Hong M., Li J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*(13), 2334—2338
- [5] Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*(2), 1126—1162
- [6] Binnemans K., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*(9), 4283—4374
- [7] Zhong M., Yang L., Yang H., Cheng C., Deng W., Tan Y., Xie Q., Yao S., *Biosens. Bioelectron.*, **2019**, *126*, 493—500
- [8] Qu S., Cao Q., Ma J., Jia Q., *Talanta*, **2020**, *219*, 121280
- [9] Huang B., Chen Y. C., Guo Z. J., He W. J., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2013**, *29*(11), 2283—2288(黄彬, 陈韵聪, 郭子建, 何卫江. 无机化学学报, **2013**, *29*(11), 2283—2288)
- [10] Dong J., *Effects of Exogenous Hydrogen Sulfide on Seed Germination and Seedling Physiology of Sweet Clover under Salt Stress*, Shandong Agricultural University, Taian, **2018**(董靖. 外源硫化氢对盐胁迫下草木樨种子萌发级幼苗生理的影响, 泰安: 山东农业大学, **2018**)
- [11] Ishigami M., Hiraki K., Umemura K., Ogasawara Y., Ishii K., Kimura H., *Antioxid. Redox Sign.*, **2009**, *11*(2), 205—214
- [12] Tcherkas Y. V., Denisenko A. D., *J. Chromatogr. A*, **2001**, *913*(1/2), 309—313
- [13] Yue X., Zhu Z., Zhang M., Ye Z., *Anal. Chem.*, **2015**, *87*(3), 1839—1845
- [14] Yuan Z., Lu F., Peng M., Wang C. W., Tseng Y. T., Du Y., Cai N., Lien C. W., Chang H. T., He Y., Yeung E. S., *Anal. Chem.*, **2015**, *87*(14), 7267—7273
- [15] Gao M., Yu F., Chen H., Chen L., *Anal. Chem.*, **2015**, *87*(7), 3631—3638
- [16] Zhang X., Zhang Q., Yue D., Zhang J., Wang J., Li B., Yang Y., Cui Y., Qian G., *Small*, **2018**, *14*(37), 1801563
- [17] Nagarkar S. S., Desai A. V., Ghosh S. K., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*(28), 9994—9997
- [18] Buragohain A., Biswas S., *CrystEngComm*, **2016**, *18*(23), 4374—4381
- [19] Zhu Z., He X., Wang W. N., *CrystEngComm*, **2020**, *22*(2), 195—204
- [20] Dalapati R., Balaji S. N., Trivedi V., Khamari L., Biswas S., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2017**, *245*, 1039—1049
- [21] Nandi S., Banesh S., Trivedi V., Biswas S., *Analyst*, **2018**, *143*(6), 1482—1491
- [22] Cui J., Wong Y. L., Zeller M., Hunter A. D., Xu Z., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*(52), 14438—14442
- [23] Ma Y., Su H., Kuang X., Li X., Zhang T., Tang B., *Anal. Chem.*, **2014**, *86*(22), 11459—11463
- [24] Qu S., Li Z., Jia Q., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*(37), 34196—34202
- [25] Du C., Ma C., Gu J., Li L., Chen G., *Sensors*, **2020**, *20*(3), 819—828
- [26] Reinsch H., van der Veen M. A., Gil B., Marszalek B., Verbiest T., de Vos D., Stock N., *Chem. Mater.*, **2013**, *25*(1), 17—26
- [27] Romero J., Rodriguez-San-Miguel D., Ribera A., Mas-Ballesté R., Otero T. F., Manet I., Licio F., Abellán G., Zamora F., Coronado E., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(9), 4343—4351
- [28] Hosoki R., Matsuki N., Kimura H., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1997**, *237*(3), 527—531
- [29] Zhang X., Fang L., Jiang K., He H., Yang Y., Cui Y., Li B., Qian G., *Biosens. Bioelectron.*, **2019**, *130*, 65—72

(Ed.: X, K, N, M)