

基于4-NP以及PA的荧光传感器的制备与传感性能

郭一凡

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年4月27日; 录用日期: 2025年5月19日; 发布日期: 2025年5月28日

摘 要

4-硝基苯酚(4-NP)以及2,4,6-三硝基苯酚/苦味酸(PA)作为两种常见的硝基芳香烃(NACs), 被广泛应用于炸药制备、化工原料以及有机合成等领域。尽管应用广泛, 但NACs具有较强的环境毒性和生物毒性, 对人体健康有显著危害, 所以设计一种灵敏度高、快速响应以及便携性好的发光传感器用于检测NACs就显得尤为重要。因此, 本文选择一种具有较强蓝绿色发光的杂金属化合物, 将其制备为PMMA杂化薄膜, 用于特异性检测4-NP以及PA。

关键词

硝基芳香烃, 杂金属化合物, 荧光传感器

Preparation and Sensing Performance of Fluorescent Sensors Based on 4-NP and PA

Yifan Guo

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

Received: Apr. 27th, 2025; accepted: May 19th, 2025; published: May 28th, 2025

Abstract

4-Nitrophenol (4-NP) and 2,4,6-trinitrophenol/picric acid (PA), as two common nitroaromatic compounds (NACs), are widely used in fields such as explosive manufacturing, chemical raw materials, and organic synthesis. Despite their extensive applications, NACs exhibit strong environmental and biological toxicity, posing significant hazards to human health. Therefore, designing a highly sensitive, rapid-response, and portable luminescent sensor for detecting NACs is of great importance. In this study, a heterometallic compound with strong blue-green emission was selected and fabricated into a PMMA hybrid film for the specific detection of 4-NP and PA.

Keywords

Nitroaromatic Compounds, Heterometallic Compounds, Fluorescent Sensor

Copyright © 2025 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

当前国际安全形势呈现局部冲突常态化特征, 非传统安全威胁持续升级, 其中生化武器扩散风险尤为突出。根据联合国裁军研究所 2023 年度报告显示, 全球约有 17 个非国家行为体具备获取生化战争试剂的潜在能力[1]。基于当前安全形势的严峻性, 构建高效的有害物质监测体系已成为维护公共安全的迫切需求, 这些有害物质包括病毒、细菌、有毒液体或气体、易燃易爆物质等, 其中包括许多有机分子如 2-硝基苯酚(2-NP)、3-硝基苯酚(3-NP)、4-硝基苯酚(4-NP)、2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP)、2,4,6-三硝基苯酚/苦味酸(PA)、间二硝基甲苯(DNT)以及 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)等[2]。其中, 4-NP 常被用作合成染料、医药中间体和农药原料, 但其具有较强的毒性和致癌性, 长期接触或摄入可能会严重威胁到人体健康, 引起肝脏损伤、神经系统受损和免疫系统紊乱等症状; 其次, 4-NP 的过度排放会严重污染环境, 破坏生态系统平衡[3]。而 PA 是一种高毒性、易爆的有机化合物, 对人体健康和环境均构成严重威胁, 若进入水体或土壤, 可能对水生生物和微生物造成毒害, 影响生态系统平衡[4]。此外, 人体摄入或长期接触接触 PA 会引起严重后果, 包括皮肤腐蚀性损伤和眼睛刺激、头痛、恶心、呕吐腹泻、急性肝炎、出血性肾炎等, 世界卫生组织(WHO)允许地下水中 PA 的最低检出限(LOD)为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 远低于 PA 对家兔的致死剂量为(口服) $120 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ [5]。尽管 PA 会造成潜在的环境和健康问题, 但 PA 仍广泛应用于染料工业、火箭燃料、烟花生产、金属和矿物的分析化学、化学实验室和制药工业的防腐剂[6]。

维护生态安全与环境健康, 构建可持续的清洁宜居环境, 已成为我国可持续发展战略的核心议题。本文旨在通过利用具有优异发光性能的杂金属化合物开发特异性识别 4-NP 以及 PA 的荧光传感器。

2. 实验

2.1. 实验方法

1) 以水杨酸甲酯、3-氨基苄胺为反应原料合成中间体 N-(3-氨基苄基)-2-羟基苯甲酰胺, 再使中间体与水杨醛发生胺醛缩合反应得到配体 H_2L : 2-羟基-N-(3-((2-羟基亚苄基)氨基)苄基)苯甲酰胺。

2) 取 0.05 mmol 配体 H_2L 加入到 50 mL 的圆底烧瓶中, 加入适量乙腈和甲醇, 搅拌使其刚好溶解, 在溶液中加入 $13.5 \mu\text{L}$ 三乙胺去除化合物中的质子氢, 搅拌 0.5 h 后。搅拌结束后, 称取 0.0149 g (0.05 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 加入到上述溶液中, 观察到立即出现黄绿色沉淀, 搅拌 2 h 。称取 0.0444 g (0.10 mmol) 的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到悬浊液中, 继续搅拌 2 h 。过滤, 收集沉淀, 即得到了一种基于配体 H_2L 的杂金属化合物 ZnSm-Cycle 。

3) ZnSm-Cycle@PMMA 杂化膜的制备方法: 准确称取 PMMA 2.00 g , 置于 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 10 mL 乙酸乙酯溶剂。在搅拌条件下采用油浴加热方式, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率缓慢升至 80°C , 直至颗粒状 PMMA 彻底溶解。随后, 分别称取 $X \text{ mg}$ ($X = 2, 4, 6, 8 \text{ mg}$) 配合物 ZnSm-Cycle , 均匀分散于 10 mL 乙酸乙酯中得到悬浊液。向悬浊液中滴加上述 PMMA 的乙酸乙酯溶液, 继续搅拌 4 h , 在 80°C 将溶

液蒸发至约原体积的 10%。趁热将剩余溶液滴加在 $10 \times 2.5 \text{ cm}$ 的玻璃板上使其分布均匀。自然风干后将杂化膜连同玻璃板浸泡在蒸馏水中 4 h 使两者自然分离。用脱脂棉擦干杂化膜即可得到不同质量分数 ZnSm-Cycle@PMMA 杂化膜。

2.2. 测试与表征

使用 Hitachi F-7000 荧光光谱仪对 ZnSm-Cycle@PMMA 杂化膜的荧光性能和传感性能进行测试。

3. 结果与讨论

以 440 nm 为激发波长, 获得了 ZnSm-Cycle 的特征发射光谱, 如图 1 所示。图 1(a)表明该光谱在 475~540 nm 出现了一个强而宽的带, 半峰宽约为 33 nm, 发射峰位于 490 nm 处, 这可能是由于螯合荧光增强效应所导致的[7]。以 490 nm 为激发波长, 得到了 ZnSm-Cycle 的最佳激发光谱, 在 425 到 460 nm 出现了一个强而较窄的带, 最佳激发波长为 440 nm, ZnSm-Cycle 在 425~460 nm 的强而较窄的激发带表明过渡与稀土金属离子的配位使得配体半刚性化减弱, 抑制了非辐射跃迁, 减少了有机配体分子振动。当在 440 nm 处激发时, 可以看到化合物 ZnSm-Cycle 表现为蓝绿色发光。图 1(b)为化合物 ZnSm-Cycle 发射光谱对应的 CIE 色度坐标图, 呈现蓝绿色发光。发射峰所对应的 CIE 色度坐标图, 计算得到其色坐标为(0.1348, 0.3962), 处于蓝色和绿色交界区域。

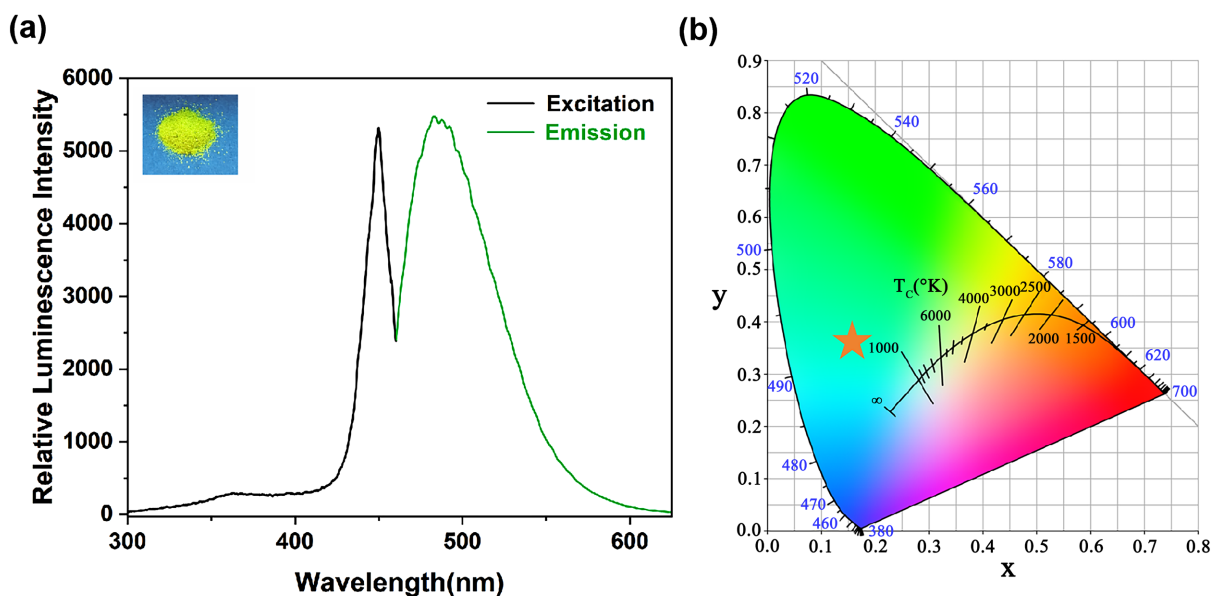


Figure 1. (a) Excitation and emission spectra of ZnSm-Cycle; (b) CIE chromaticity coordinates corresponding to the emission peaks of ZnSm-Cycle (Inset: Photograph of ZnSm-Cycle complex powder under 365 nm excitation from a handheld UV lamp)
图 1. (a) ZnSm-Cycle 的激发和发射光谱; (b) ZnSm-Cycle 发射峰对应的 CIE 色度坐标图。(插图: ZnSm-Cycle 配合物粉末在手持荧光灯 365 nm 激发下的实物图片)

随后探讨了 ZnSm-Cycle@PMMA 杂化膜的最佳掺杂比, 在相同条件下测定得到了纯净 PMMA 膜以及 ZnSm-Cycle-X%@PMMA 杂化膜($X = 1, 2, 3, 4$, 代表配合物的质量分数)的激发和发射和光谱, 如图 2 所示。图 2(a)可以观察到当激发波长为 220 nm 时, 纯净 PMMA 薄膜的发射光谱在 300~450 nm 的波长范围内, 与 ZnSm-Cycle 的激发峰有一定的重叠。而图 2(b)则可以观察到在杂化膜的激发光谱中出现了 PMMA 部分的发射峰, 说明两者成功掺杂。而不同配合物含量的杂化膜也表现出不同的荧光强度, 当配合物质量分数由 1% 增加至 3% 时, 发射强度随着质量分数的升高而增加, 当质量分数超过 4% 时, 发射峰

荧光强度有所下降,这可能是由于较高的质量分数使得发光物种过于集中反而使得荧光强度下降。因此选择 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜作为最合适的荧光探针用于后续传感识别研究。

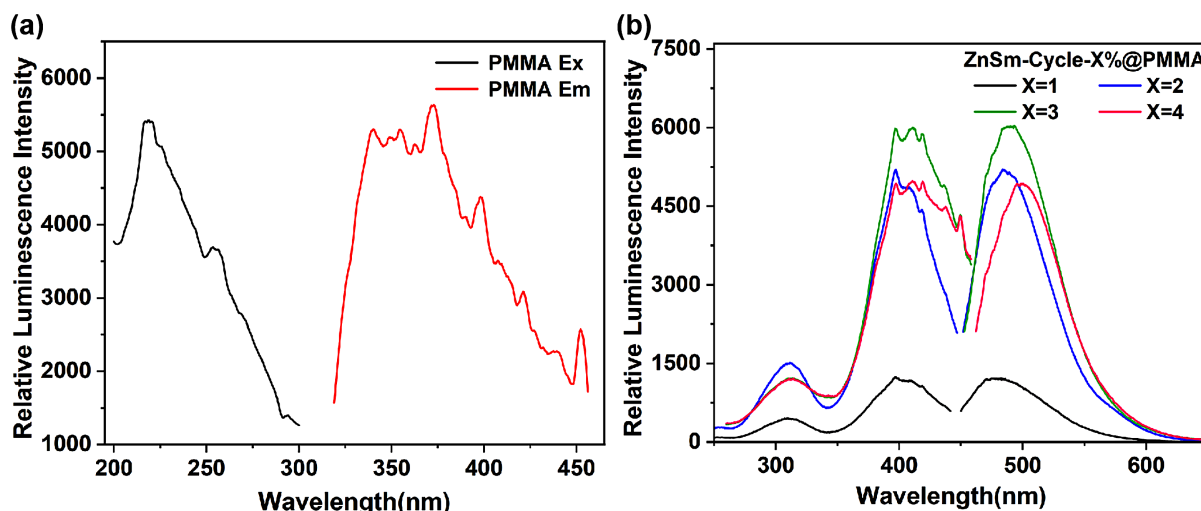


Figure 2. (a) Excitation and emission spectra of pure PMMA film; (b) Excitation and emission spectra of ZnSm-Cycle@PMMA hybrid films with different mass fractions

图 2. (a) 纯净 PMMA 膜的激发和发射光谱; (b) 不同质量分数的 ZnSm-Cycle@PMMA 杂化膜的激发和发射光谱

将 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜裁剪为 1.2×2.5 cm 大小的薄片,将其沿石英比色皿对角线放置于石英比色皿中使其位置基本固定,再加入 2 mL 去离子水作为介质。配制浓度为 1×10^{-2} mol·L⁻¹,十种硝基芳香化合物,即硝基苯(NB)、2-硝基甲苯(2-NT)、3-硝基甲苯(3-NT)、4-硝基甲苯(4-NT)、2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP)、2-硝基苯酚(2-NP)、3-硝基苯酚(3-NP)、4-NP 以及 PA 的水溶液,然后依次向比色皿中加入 10 μ L 分析物水溶液进行测试。实验结果表明,不同 NACs 的水溶液对 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的荧光的影响存在显著差异。如图 3(a)、图 3(b)所示,在加入其他 NACs 后杂化膜的荧光强度基本没有变化或者稍有下降,但是 4-NP 以及 PA 对于其荧光具有较为明显的猝灭效应,淬灭效率分别达到了 76.9 和 95.9%。这表明 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜可以从众多硝基芳香化合物中特异地识别 4-NP 和 PA。以上结果说明, ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜可以作为水相体系中 4-NP 和 PA 的荧光传感器。

此外,考察了 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜在其他 NACs 存在时的竞争行为,以评估杂化膜识别 4-NP 和 PA 的抗干扰能力。竞争实验是通过在含有 10 μ L 其他 NACs 水溶液的 2 mL 去离子水中加入 10 μ L 4-NP 或者 PA 的水溶液来进行的。用于测试溶液的总浓度为 1×10^{-4} mol·L⁻¹。另外,选取了与 4-NP 和 PA 共存的干扰物以进一步探究杂化膜的抗干扰能力,包括这几类化合物:如 4-氯硝基苯(4-CNB)、多氯联苯(PCB)、氯酚(CB)、多环芳烃(PAH)、含氧多环芳烃(OPAH)、Pb²⁺、Cd²⁺以及 Hg²⁺。从图 3(c)~(f)中可以看出,即使在其他 NACs 以及各种干扰物存在的情况下, ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜依然能选择性地识别水介质中的 4-NP 和 PA。

通过发光猝灭滴定实验来评估 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的检测 4-NP 和 PA 的灵敏程度,如图 4(a),随着 4-NP 浓度从 0 增加至 500 μ M,杂化膜 490.0 nm 处的荧光强度从 5514 逐渐降至 1273。之后再滴加 4-NP,杂化膜的荧光强度也几乎不再发生变化。随后通过线性 Stern-Volmer(SV)方程计算 K_{SV} [8],计算结果如图 4(b)所示,当 4-NP 浓度低于 120 M 时,曲线拟合呈现出良好的线性相关性($R^2 = 0.9821$),相应的 K_{SV} 值为 11.75×10^3 M⁻¹,根据公式 $LOD = 3\delta/K_{SV}$ 计算得出杂化膜对于 4-NP 的最低检测限(LOD)

为 $0.85 \mu\text{M}$ (3δ 是通过在同一组数据进行平行测量 10 次计算标准差得到, 计算取值 $3\delta = 0.01$)。类似地, 如图 4(c)、图 4(d), 当 PA 浓度低于 $60 \mu\text{M}$ 时, 曲线拟合同样呈现出良好的线性相关性($R^2 = 0.97772$), 曲线拟合得到的 K_{sv} 值为 $17.67 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, 相应地, 杂化膜对于 PA 的最低检测限(LOD)为 $0.57 \mu\text{M}$ 。

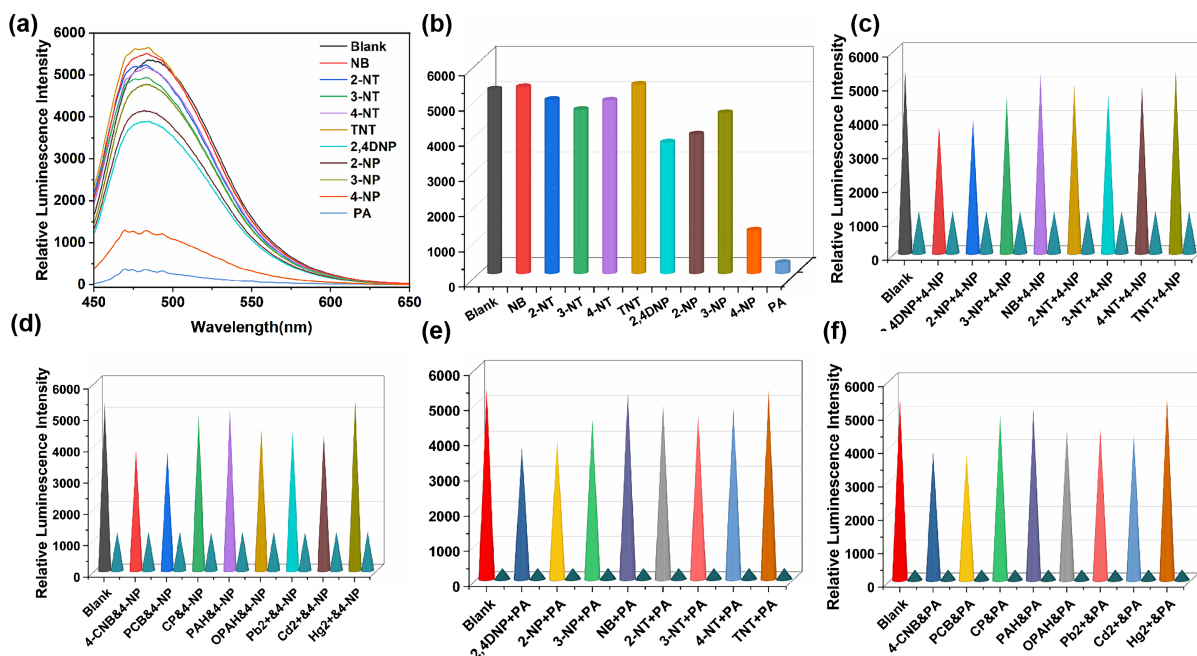


Figure 3. (a) Emission spectra of ZnSm-Cycle-3%@PMMA hybrid film after addition of different NACs aqueous solutions; (b) Relative fluorescence intensity of hybrid film after NACs addition presented in bar chart; (c) Competitive experimental results of the hybrid membrane for detecting 4-NP in the presence of other NACs; (d) Competitive experimental results of the hybrid membrane for detecting 4-NP in the presence of other interfering substances; (e) Competitive experimental results of the hybrid membrane for detecting PA in the presence of other NACs; (f) Competitive experimental results of the hybrid membrane for detecting PA in the presence of other interfering substances.

图 3. (a) 加入不同 NACs 水溶液后 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的发射光谱; (b) 以柱状图表示的加入不同 NACs 水溶液后杂化膜相对荧光强度; (c) 杂化膜在其他 NACs 存在下检测 4-NP 的竞争实验结果; (d) 杂化膜在其他干扰物存在的存在下检测 4-NP 的竞争实验结果; (e) 杂化膜在其他 NACs 存在下检测 PA 的竞争实验结果; (f) 杂化膜在其他干扰物存在的存在下检测 PA 的竞争实验结果

随后, 测定相同浓度下这几种硝基芳香化合物水溶液的紫外吸收光谱并记录其吸收特征, 如图 5 所示, 观察到 PA 的紫外吸收光谱与 ZnSm-Cycle 的吸收光谱的仅在 $300\sim 450 \text{ nm}$ 波长范围内存在部分重叠(重叠面积约 60%), 而 4-NP 的吸收光谱与 ZnSm-Cycle 的吸收光谱则在 $250\sim 400 \text{ nm}$ 的宽范围内与 ZnSm-Cycle 表现出显著的光谱重叠(重叠面积达 90%)。这种差异性的吸收光谱重叠特征为解释二者的不同猝灭机制提供了重要依据: 4-NP 因其更宽范围的光谱重叠而主要通过竞争吸收机制猝灭荧光, 而 PA 则因有限的光谱重叠而主要依赖电子转移途径。

采用密度泛函理论(DFT)方法, 在 B3LYP/6-311G+(d,p)基组的水平上通过理论计算得到配体和常见 NACs 的前线分子轨道 LUMO 和 HOMO 能级。大多数 NACs 属于典型的 LUMO 能量低的电子受体, 它们很容易通过给体-受体(D-A)相互作用接受富电子荧光团的激发电子, 从而导致荧光物质的荧光猝灭。如图 6 所示, 与其他 NACs 相比, PA 的 LUMO 轨道能级最低(-3.89 eV), 与 H_2L 的 LUMO 轨道能级(-1.96 eV)差值最大, 所以 H_2L 的激发电子更容易被 PA 的 LUMO 轨道能级所接受, 而 4-NP 的 LUMO 轨道能级(-2.49 eV)只是略低于 H_2L , 接受 H_2L 激发电子的能力弱于 PA。

综上所述, 4-NP 以及 PA 对 ZnSm-Cycle 的荧光猝灭可以归因于光诱导的电子转移和能量竞争吸收

的共同作用, 其中能量竞争吸收是 4-NP 导致 ZnSm-Cycle 荧光猝灭的主要原因, 而光诱导电子转移在 PA 猝灭 ZnSm-Cycle 的荧光中起到主要作用。

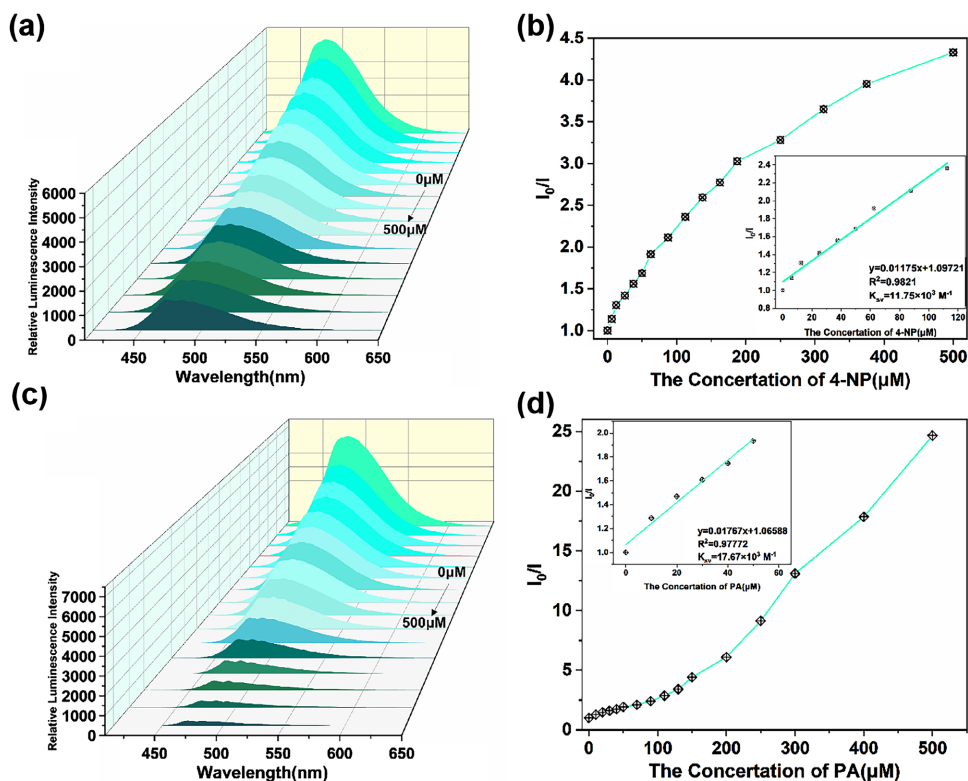


Figure 4. (a) Fluorescence titration curves of ZnSm-Cycle-3%@PMMA hybrid film with 4-NP (0~500 μM); (b) Linear relationship between I_0/I at 490 nm and 4-NP concentration (0~120 μM) for the hybrid film; (c) Fluorescence titration curves of the hybrid film with PA (0~500 μM); (d) Linear relationship between I_0/I at 490 nm and PA concentration (0~60 μM) for the hybrid film

图 4. (a) 4-NP (0~500 μM)对 ZnSm-Cycle-3%@PMMA 杂化膜的荧光滴定图; (b) 杂化膜 490 nm 处 I_0/I 与 4-NP 浓度 (0~120 μM)的线性关系; (c) PA (0~500 μM)对杂化膜的荧光滴定图; (d) 杂化膜 490 nm 处 I_0/I 与 4-NP 浓度 (0~60 μM)的线性关系

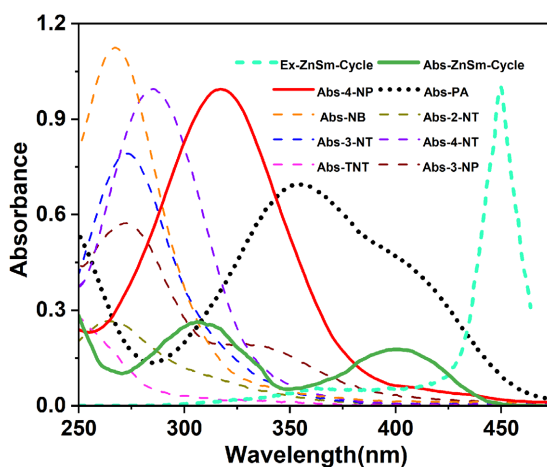


Figure 5. UV-vis absorption and excitation spectra of the compound ZnSm-Cycle, along with UV-vis absorption spectra of nitroaromatic compounds (NACs) aqueous solutions (50 μM)

图 5. 化合物 ZnSm-Cycle 的紫外吸收和激发光谱以及硝基芳香烃水溶液 (50 μM) 的紫外吸收光谱

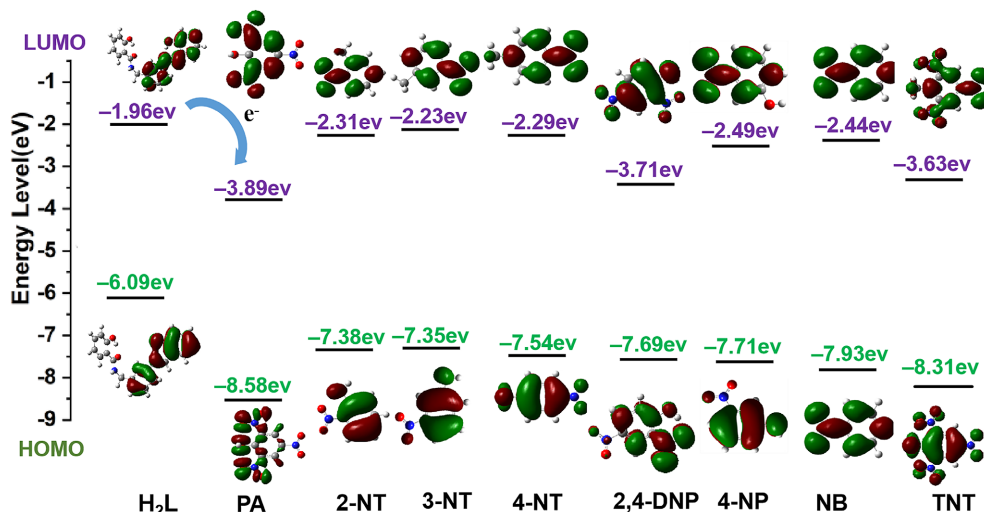


Figure 6. HOMO and LUMO energy levels with electron cloud distributions of ligand H_2L and nitroaromatic compounds
图 6. 配体 H_2L 和硝基芳香烃的 HOMO 和 LUMO 能级及电子云分布

传感器的可重复使用性能直接影响其实际应用价值。优异的循环稳定性不仅能显著降低传感器的使用成本,还可有效减少检测过程中的试剂消耗。因此,为了评估 $ZnSm-Cycle-3\%@PMMA$ 杂化膜的可回收性能,进行了循环实验。如图 7 所示,将杂化薄膜从比色皿中取出后用去离子水洗涤,4-NP 与 PA 淬灭薄膜荧光的现象消失。回收处理后杂化膜的荧光强度能恢复到与检测前原始薄膜基本相当的水平,经过回收处理的 $ZnSm-Cycle-3\%@PMMA$ 杂化膜仍能保持对 4-NP 与 PA 的高效检测能力。循环稳定性测试显示,该传感材料至少可重复使用 5 个检测周期而不明显降低性能。这充分说明,该杂化膜作为 DCN 荧光传感器具有出色的可循环使用特性,为其在实际环境监测中的应用提供了重要保障。综合上述研究结果, $ZnSm-Cycle-3\%@PMMA$ 杂化膜是水相介质中一种性能优异的用于检测 4-NP 与 PA 的荧光传感材料。

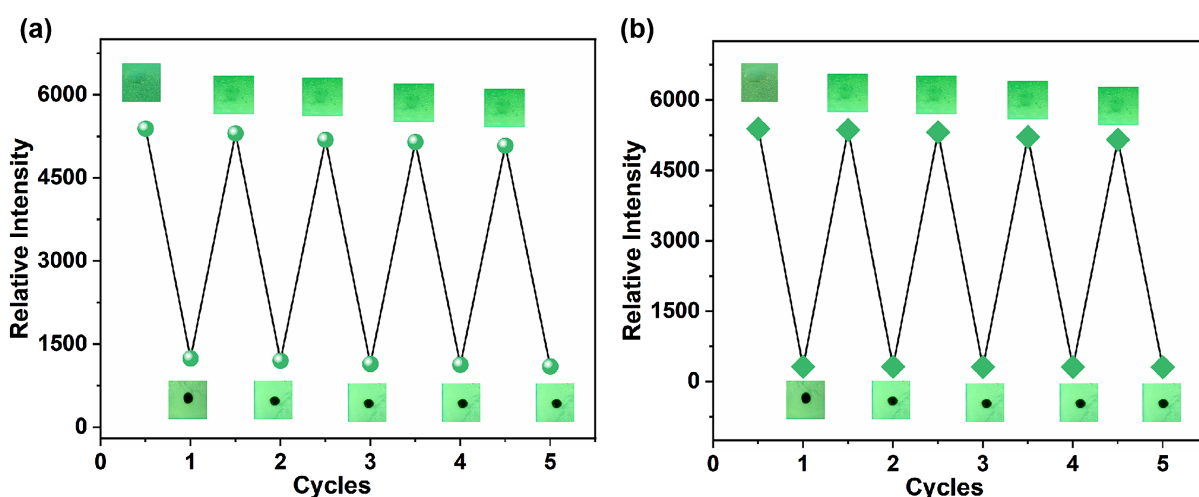


Figure 7. Recycling experiments of $ZnSm-Cycle-3\%@PMMA$ hybrid film for repeated detection of 4-NP and (b) PA five times
图 7. $ZnSm-Cycle-3\%@PMMA$ 杂化膜重复检测 4-NP 以及 (b) PA 五次的回收实验

4. 结论

本文以水杨酰胺-亚胺配体 H_2L 得到了杂金属化合物 $ZnSm-Cycle$ 。研究固态荧光测试得到,化合物

ZnSm-Cycle 表现出基于螯合荧光增强效应的蓝绿色发光。将 ZnSm-Cycle 掺杂入有机基质 PMMA 得到的 ZnSm-Cycle@PMMA 杂化膜能够选择性地识别水介质中的硝基芳香烃 4-NP 与 PA, 最低检测限(LOD)分别为 0.85 μM 和 0.57 μM 。4-NP 主要通过能量竞争吸收导致 ZnSm-Cycle 的荧光猝灭, 而 PA 则主要经由光诱导电子转移过程实现对 ZnSm-Cycle 荧光猝灭。总而言之, ZnSm-Cycle@PMMA 杂化膜是一种应用前景良好的多功能荧光传感器, 为该类杂金属配合物在传感器领域的应用提供了一条可行的思路。

基金项目

感谢国家自然科学基金资助项目(项目编号: 50902110)。

参考文献

- [1] Meng, Y., Cheng, Y., Yang, X., Wang, C., Yang, K. and Schipper, D. (2024) Construction of a Zn(II)-Eu(III) Nanoring with Temperature-Dependent Luminescence for the Qualitative and Quantitative Detection of Neopterin as an Inflammatory Marker. *Inorganic Chemistry*, **63**, 7199-7205. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04386>
- [2] Shi, Z., Ji, N. and Hu, H. (2020) Luminescent Triphenylamine-Based Metal-Organic Frameworks: Recent Advances in Nitroaromatics Detection. *Dalton Transactions*, **49**, 12929-12939. <https://doi.org/10.1039/d0dt02213f>
- [3] Ren, Y., Ma, Z., Gao, T. and Liang, Y. (2023) Advance Progress on Luminescent Sensing of Nitroaromatics by Crystalline Lanthanide-Organic Complexes. *Molecules*, **28**, Article No. 4481. <https://doi.org/10.3390/molecules28114481>
- [4] Yang, L., Ma, J. and Yang, B. (2023) Fluorescent Carbon Dots Derived from Soy Sauce for Picric Acid Detection and Cell Imaging. *Journal of Fluorescence*, **33**, 1981-1993. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03207-1>
- [5] Yu, H., Liu, Q., Fan, M., Sun, J., Su, Z., Li, X., *et al.* (2022) Novel Eu-MOF-Based Mixed Matrix Membranes and 1D Eu-MOF-Based Ratiometric Fluorescent Sensor for the Detection of Metronidazole and PA in Water. *Dyes and Pigments*, **197**, Article ID: 109812. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109812>
- [6] Song, F., Cheng, H., Zhao, N., Song, X. and Wang, L. (2021) Anion-Dependent Structure and Luminescence Diversity in Zn^{II} - Ln^{III} Heterometallic Architectures Supported by a Salicylamide-Imine Ligand. *Inorganic Chemistry*, **60**, 17051-17062. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02228>
- [7] Kokina, T.E., Agafontsev, A.M., Shekhovtsov, N.A., Glinskaya, L.A., Sizintseva, K.D., Rakhmanova, M.I., *et al.* (2024) Copper(II), Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with the O-Picolyl Ether of Chiral α -Aminooxime of Natural (+)-Limonene: Synthesis, Structures, Luminescence and Cytotoxicity. *Inorganic Chemistry Communications*, **170**, Article ID: 113381. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113381>
- [8] Gehlen, M.H. (2020) The Centenary of the Stern-Volmer Equation of Fluorescence Quenching: From the Single Line Plot to the SV Quenching Map. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **42**, Article ID: 100338. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.100338>