

基于 Fe^{3+} 荧光传感器的制备与表征

赵娜娜

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2023年5月15日; 录用日期: 2023年7月6日; 发布日期: 2023年7月14日

摘要

Fe^{3+} 作为人体必需的微量元素之一, 在机体的生理病理过程中发挥着重要作用。然而, 体内 Fe^{3+} 的不平衡可能导致多种疾病。因此, 在各种生物和环境系统中检测 Fe^{3+} 是至关重要的。在镧系化合物中, 稀土元素具有独特的4f轨道电子, 当其共振能级接近有机物的三重态能级时, 可以发生f → f或f → d跃迁, 容易产生天线效应。因此, 本文选择有机化合物作为天线敏化 Tb^{3+} 的亮绿色发光, 而 Fe^{3+} 基于能量竞争吸收可有效淬灭 Tb^{3+} 的特征发光。作为最有前途的化学传感器之一, 荧光传感器可以作为材料分析的中介有效地检测 Fe^{3+} 。

关键词

Fe^{3+} , 镧系化合物, 荧光传感器

Preparation and Characterization of Fluorescent Sensors Based on Fe^{3+}

Na'na Zhao

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

Received: May 15th, 2023; accepted: Jul. 6th, 2023; published: Jul. 14th, 2023

Abstract

As one of the essential trace elements, Fe^{3+} plays an important role in the physiological and pathological processes of the body. However, an imbalance of Fe^{3+} in the body may lead to a variety of diseases. Therefore, the detection of Fe^{3+} in a variety of biological and environmental systems is critical. In lanthanide compounds, rare earth elements have unique 4f orbital electrons, and when their resonant energy level is close to the triplet energy level of organic matter, f → f or f → d transition can occur, which is easy to produce an antenna effect. Therefore, in this paper, organic compounds are selected as the bright green luminescence of antenna-sensitized Tb^{3+} , while Fe^{3+} can ef-

fectively quench Tb^{3+} characteristic luminescence based on energy competitive absorption. As one of the most promising chemical sensors, fluorescence sensors can effectively detect Fe^{3+} as an intermediary in material analysis.

Keywords

Fe^{3+} , Lanthanide Compounds, Fluorescent Sensors

Copyright © 2023 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

金属离子污染, 伴随着现代工业的发展, 对人类健康和生态平衡是有害的。 Fe^{3+} 是人体必需的微量元素之一, 在机体的许多生理过程中发挥着重要作用。但是, 当体内和环境中的 Fe^{3+} 的量超过了规定, 可能导致多种疾病, 包括各种癌症、心力衰竭、肝炎、糖尿病和帕金森病。 Fe^{3+} 被认为是重要的水污染和有毒物种, 因为它们在工业和生活中的广泛应用。因此, 在各种生物和环境系统中检测 Fe^{3+} 是至关重要的[1]。

含有镧系离子的化合物不仅具有独特的结构, 而且在磁性材料[2]、分子识别[3]、发光传感器和探针[4]、光伏转换[5]、激光系统[6]、光催化[7]等方面具有潜在的应用前景, 一些在近红外区域发射的 Pr^{III} 、 Nd^{III} 和 Yb^{III} 化合物也可能是较宽发射波长的医学诊断和双光子荧光成像的良好候选者。2019年, 陕西科技大学刘冰课题组在离子热条件下合成了镍配位聚合物, 并以该聚合物作为母体骨架, 在乙醇溶液中负载 Tb^{3+} , 制备了 Tb^{3+} 掺杂的复合材料。该复合材料显示出亮绿色荧光和水稳定性, Fe^{3+} 对该复合材料的发光有快速荧光猝灭作用, 竞争实验表明, 对 Fe^{3+} 的识别不被其他单一金属阳离子或作为共存离子的所有金属阳离子干扰, 可作为 Fe^{3+} 定量荧光传感器的候选[8]。2022年, 延安大学任宜霞课题组使用多羧酸芳族配体 3,5-二(2',4'-二羧苯基)苯甲酸(H_5L), 合成了五种结构相似的镧系金属-有机骨架(Ln-MOFs), 通过 N_2 的气体吸附实验验证了 MOFs 的介孔结构。荧光分析表明, MOFs 能选择性地检测 Fe^{3+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 H_2O_2 。此外, 它还可用于三硝基苯酚的电化学检测。具有优异的高灵敏度检测性能, 在未来的研究领域具有不可预测的应用前景[9]。

本文旨在以有机化合物和稀土金属 Tb^{III} 为原料, 通过简单的一锅法反应得到了一种可用来检测 Fe^{3+} 的荧光传感器, 并得到了检测限及传感机理。实验表明, 该传感器可以从金属阳离子中很好地识别 Fe^{3+} , 实现对 Fe^{3+} 的检测。

2. 实验

2.1. 实验方法

1) 根据文献合成中间体 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡啶啉酮(PMBP) [10]和单水杨酰胺化 N-(2-氨基乙基)-2-羟基苯甲酰胺[11], 根据在乙醇中的氨醛缩合反应得到有机化合物;

2) 取 0.1 mmol 的该有机化合物加入到 50 mL 的圆底烧瓶中, 加入适量乙腈, 搅拌至化合物刚好溶解, 在溶液中加入 27 μL 三乙胺去除化合物中的质子氢, 搅拌半个小时后向其中加入 0.1 mmol 的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 观察到溶液的颜色变浅, 逐渐产生沉淀, 过滤, 收集沉淀, 即得到了一种基于 Tb^{III} 的荧光传感器。

2.2. 测试与表征

在 F-7000 荧光分光光度计(日本日立公司)获得了室温下可见光范围内的发光激发和发射光谱, 样品放置在石英板之间。

3. 结果与讨论

如图 1 所示, 通过监测 Tb^{III} 在 545 nm 处的发射, 观察到范围从 300 到 380 nm 的强宽激发带, 并且没有出现基于 Tb^{III} 的特征激发。这清楚地表明, 金属离子的掺入减少了骨架振动, 增强了天线的分子共轭。当在 335 nm 处激发时, 可以看到传感器中出现了明显的基于 Tb^{III} 的亮绿色的特征发光, 分别出现在 492、545、584 和 624 nm 处, 归属于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) 的跃迁, 545 nm 处的最强发射是在 345 nm 的最佳波长下激发时观察到的, 对应于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁。没有出现基于有机天线的发光, 说明有机化合物与 Zn^{II} 组成的发色团可以很好地敏化 Tb^{III} 的发光。

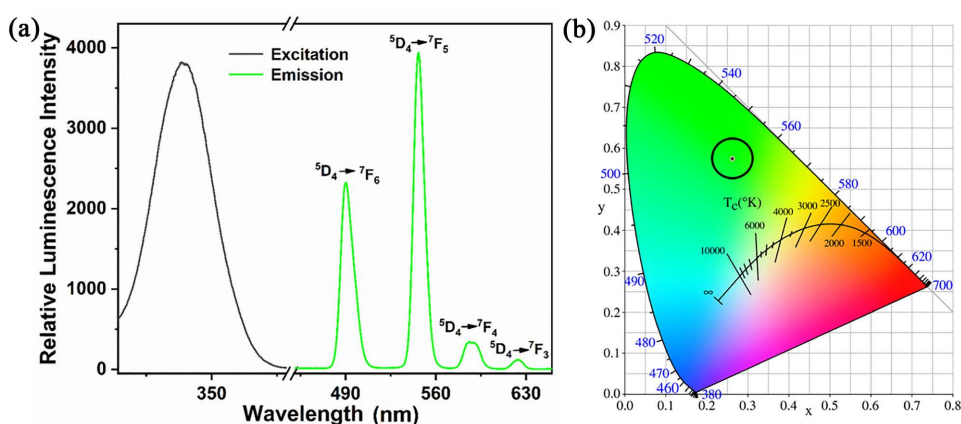


Figure 1. (a) Solid state excitation and emission spectra of sensors; (b) The CIE chromaticity coordinate map of sensors

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

荧光传感器优异的发光性能使它成为水介质中 Fe^{3+} 传感的优异材料。首先将得到的传感器样品放入研钵研细, 然后称取样品溶于二甲基亚砜(DMSO)中, 配成 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 同时配制 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{M}(\text{NO}_3)_x$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ 和 Fe^{3+}) 金属盐的水溶液。称取 10 μL 的化合物溶液加入到有 2 mL 缓冲水溶液的石英比色皿中, 然后依次加入阳离子进行测试。如图 2 所示, 有趣的是, 这些金属阳离子表现出不同的猝灭效应, 可以看出, 在加入大多数金属阳离子后, 荧光传感器的荧光强度只有极小的变化, 只有 Fe^{3+} 具有特别明显的猝灭效应, 这意味着荧光传感器可以从众多阳离子中选择性地感应 Fe^{3+} 。使用公式 $(1 - I/I_0) \times 100\%$ 计算金属阳离子 Fe^{3+} 对荧光传感器发光的猝灭效率, I_0 和 I 分别为加入金属阳离子前后 Tb^{3+} 在 545 nm 处的发射强度。可计算得到在加入 Fe^{3+} 后荧光传感器的猝灭效率为 94.38%, 以上结果说明, 得到的化合物可以作为水介质中 Fe^{3+} 优良荧光传感器。

考虑到阳离子选择性传感器最重要的检测指标是不受其他金属离子的干扰, 为了检测 Fe^{3+} 与其他干扰离子共存的选择性, 进行了竞争传感实验。干扰实验是通过在含有 2 μL 其他金属阳离子的传感器溶液中加入 Fe^{3+} 来进行的。所测溶液的总浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 竞争实验结果如图 3 所示, 在其它金属阳离子的存在下, 传感器溶液在 545 nm 处荧光强度几乎保持和原来一致, 而在加入 Fe^{3+} 后发光强度都被猝灭, 不受其他金属阳离子的加入影响, 说明该传感器对 Fe^{3+} 具有一定的选择性。对 Fe^{3+} 的检测不受其他金属

阳离子存在的干扰。

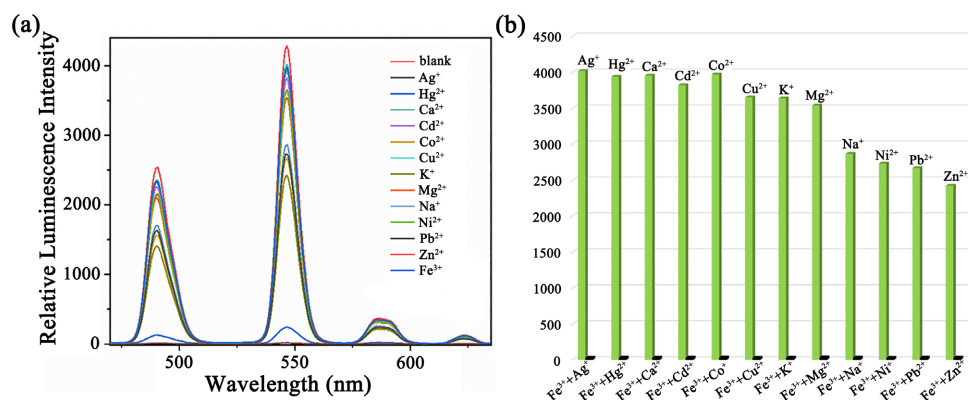


Figure 2. (a) Emission spectra of sensors after adding different metal cations; (b) The bar graph representation of the relative fluorescence intensity of different metal cations added to sensors

图 2. (a) 加入不同金属阳离子后传感器的发射光谱; (b) 不同金属阳离子加入传感器的相对荧光强度的柱状图表示

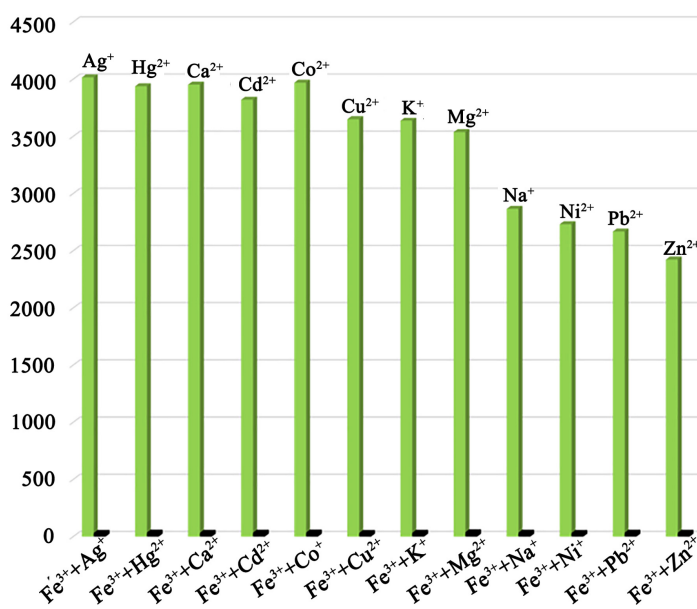


Figure 3. Competitive experiment for detecting Fe³⁺ with sensors in the presence of different metal cations

图 3. 传感器在不同金属阳离子存在下检测 Fe³⁺ 的竞争实验

为了进一步评估该传感器对 Fe³⁺ 检测的敏感性, 进行了发光猝灭滴定试验。如图 4 所示, 随着 Fe³⁺ 浓度的增加, 初始发光强度逐渐降低。当浓度为 80 μM 时, 最大发光强度降低了 76%, 而当 Fe³⁺ 浓度达到 100 μM 时, 传感器 ⁵D₄ → ⁷F₅ 的发光强度下降了 94%。在低浓度下, 通过 Stern-Volmer (S-V) 方程进一步计算发光猝灭效率: $I_0/I = K_{SV}[M] + 1$ 。这里 I_0 是纯传感器中的初始发光强度, I 是添加 Fe³⁺ 后的最后发光强度, $[M]$ 是 Fe³⁺ 的摩尔浓度, K_{SV} 是猝灭常数。Fe³⁺ 的 S-V 图 在低浓度下都显示出良好的线性相关性。Fe³⁺ K_{SV} 值为 $5.49 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 。此外, 公式 $3\sigma/K_{SV}$ (σ 是 10 个空白荧光强度的标准差, K_{SV} 是线性关系的斜率) 用于评估传感器检测 Fe³⁺ 检测限。从拟合数据来看, 曲线也呈现出良好的线性关系, Fe³⁺ 离子的 LOD 为 5.47 μM, 因此传感器对 Fe³⁺ 离子显示出良好的传感性能。

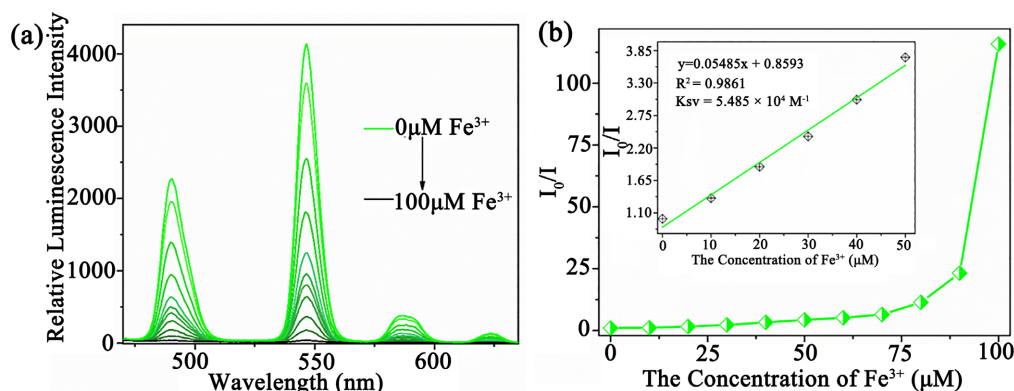


Figure 4. (a) Fluorescence titration diagram of sensors response to Fe³⁺ (0~100 μM); (b) The relationship between the Stern-Volmer of sensors and the increase in Fe³⁺ concentration

图 4. (a) 传感器对 Fe³⁺ (0~100 μM) 的荧光滴定图; (b) 传感器的 Stern-Volmer 与 Fe³⁺ 浓度增加的关系

通过阳离子的紫外吸收探讨 Fe³⁺ 对传感器发光的淬灭响应机制, 如图 5 所示, 从紫外光谱中可以看到, Fe³⁺ 在 250~375 nm 的紫外吸收与传感器的激发光谱有很大的重叠, 因此 Fe³⁺ 对传感器的淬灭归因于能量竞争吸收。

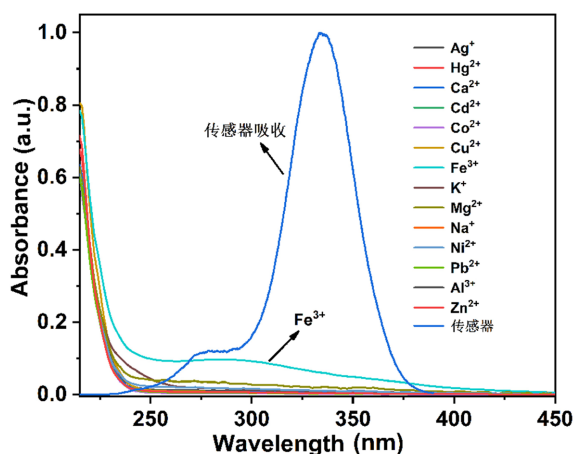


Figure 5. Excitation of sensors and UV absorption spectra of cations

图 5. 传感器的激发以及阳离子的紫外吸收光谱

4. 结论

镧系离子具有丰富的电子能级, 由于其独特的 4f 电子构型, 可以显示出长寿命的线状发射带。通过使用有机化合物作为天线, 得到了一种基于 Tb^{III} 特征发光的荧光传感器, 可用于 Fe³⁺ 的选择性识别, 且具有较低的检测限。因此, 这些镧系络合物作为一类新的无机材料在生物测定和发光探针方面有潜在的应用, 在发光、化学传感器、分离、催化等方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Liang, Y., Wang, R., Liu, G. and Pu, S.Z. (2019) Bifunctional Cu²⁺/Fe³⁺ Probe with Independent Signal Outputs Based on a Photochromic Diarylethene with a Dansylhydrazine Unit. *ACS Omega*, **4**, 6597-6606. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03143>
- [2] Liu, C., Wang, M., Zhang, T. and Sun, H.Z. (2004) DNA Hydrolysis Promoted by Di- and Multi-Nuclear Metal Com-

- plexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 147-168. <https://doi.org/10.1016/j.cct.2003.11.002>
- [3] Fu, L.M., Wen, X.F., Ai, X.C., *et al.* (2005) Efficient Two-Photon-Sensitized Luminescence of a Europium(III) Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, **117**, 757-760. <https://doi.org/10.1002/ange.200462382>
- [4] Kido, J., Brittain, H.G. and Okamoto, Y. (2002) Investigation of Ion Binding Properties of Synthetic Polyelectrolytes Using a Terbium (III) Probe: Elucidation of the Number of Coordinated Water Molecules on Metal Polyelectrolyte Complexes. *Macromolecules*, **21**, 195-200. <https://doi.org/10.1021/ma00184a058>
- [5] Imbert, D., Cantuel, M., Bünzli, J.C.G., Bernardinelli, G. and Piguet, C. (2003) Extending Lifetimes of Lanthanide-Based Near-Infrared Emitters (Nd, Yb) in the Millisecond Range through Cr(III) Sensitization in Discrete Bimetallic Edifices. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 15698-15699. <https://doi.org/10.1021/ja0386501>
- [6] Zhen, T.Y., Liao, Z.L., Jiang, Y.S., *et al.* (2005) Water-Insoluble Ag-U-Organic Assemblies with Photocatalytic Activity. *Chemistry: A European Journal*, **11**, 2642-2650. <https://doi.org/10.1002/chem.200401189>
- [7] Qin, P.S., Xing, J.R., Cao, Y.Q., *et al.* (2009) Quality Contrast of Resultant Yarn with Spinning Frames Equipped with Draft Press Bar in the Rear Area. *Textile Accessories*, **36**, 1001-9634.
- [8] Chen, X.B., Qi, C.X., Li, H.D., *et al.* (2020) Highly Sensitive and Selective Fe³⁺ Detection by a Water-Stable Tb³⁺-Doped Nickel Coordination Polymer-Based Turn-Off Fluorescence Sensor. *Journal of Solid State Chemistry*, **281**, Article ID: 121030. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121030>
- [9] Chai, H.M., Yan, J.L., Zhang, G.Q., *et al.* (2022) Five Mesoporous Lanthanide Metal—Organic Frameworks: Syntheses, Structures, and Fluorescence Sensing of Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻, and H₂O₂ and Electrochemical Sensing of Trinitrophenol. *Inorganic Chemistry*, **61**, 7286-7295.
- [10] Song, X.Q., Peng, Y.Q., Cheng, G.Q., *et al.* (2015) Substituted Group-Directed Assembly of Zn (II) Coordination Complexes Based on Two New Structural Related Pyrazolone Based Salen Ligands: Syntheses, Structures and Fluorescence Properties. *Inorganica Chimica Acta*, **427**, 13-21. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.008>
- [11] Meng, H.H., Wang, C.Y., Xi, W., Song, X.Q. and Wang, L. (2019) A Cationic Tetrahedral Zn (II) Cluster Based on a Newsalicylamide Imine Multidentate Ligand: Synthesis, Structure and Fluorescence Sensing Study. *Dalton Transactions*, **48**, 12326-12335. <https://doi.org/10.1039/C9DT01376H>