

基于金属有机框架制备次氯酸盐和抗坏血酸的荧光传感器

金属有机骨架 (MOFs) 是包含金属离子和有机配体的化合物, 它们通常以规则的配位网络进行排列。由于他们具有多孔结构且能吸收特定大小的分析物, 因此可应用于传感器的制备。基于在一些分析物的存在时其光致发光特性的变化, 可制备 MOFs 荧光传感器。

次氯酸盐 (ClO^-) 常用于自来水的消毒, 但是在使用过程中需要对其浓度进行监测以确保其达到消毒目的, 同时也不会残留过量对人体产生危害。Cao 和 Zeng 等人开发了一种利用荧光光谱和金属有机框架来探测 ClO^- 的新方法。实验使用爱丁堡仪器 (Edinburgh Instruments) FS5 荧光分光光度计来表征和优化传感器对 ClO^- 的响应。之后, 研究人员还使用该传感器成功检测了人体必需的营养素——抗坏血酸。

结果

实验合成了含有双吡啶基 BPyDC_2^- 和 $\text{H}_2\text{N}-\text{BPyDC}$ 配体以及 Eu(III) 离子的金属有机框架。该金属有机框架具有两个荧光发射光谱带: 在蓝光区的宽谱带是 BPyDC_2^- 配体的发射带, 红光区的是 Eu(III) 的特征窄带。研究发现, Eu(III) 的发射光谱强度与 ClO^- 浓度无关, 而在蓝光区的光谱强度则强烈依赖于 ClO^- 浓度。通过 FS5 对这两个谱带的强度进行快速而精确地测试, 以此建立了不同浓度下两个谱带信号强度的比例关系, 如图 1 所示。

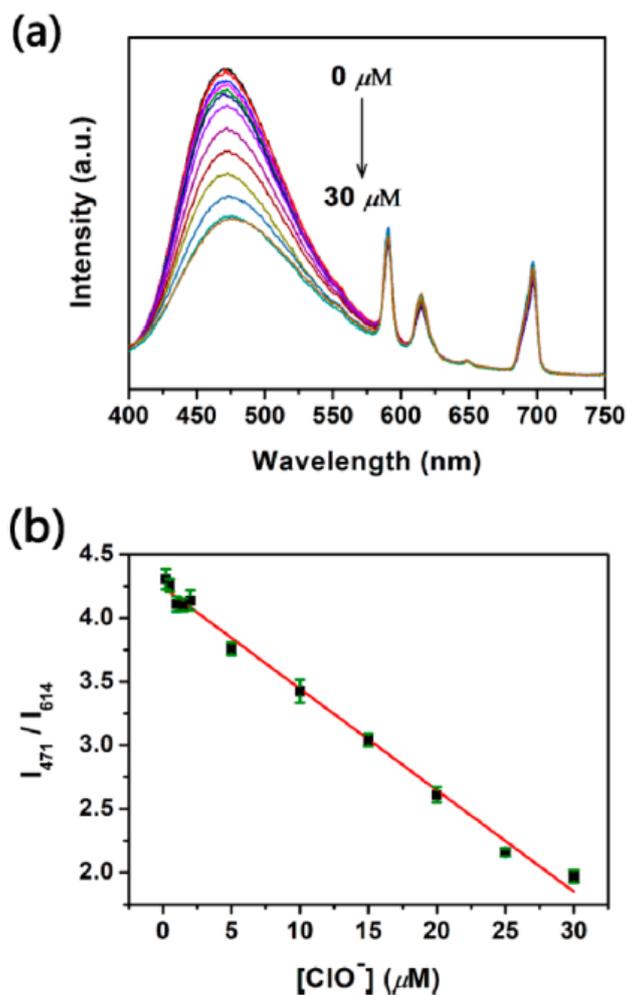


图 1. (a) 在 FS5 荧光光谱仪中不同浓度的次氯酸盐下 Eu / BPyDC MOF 的荧光发射光谱。
(b) 从 (a) 中的数据获得的比例荧光校准曲线。

Zeng 等人通过 ClO^- 传感器也成功地应用在抗坏血酸的检测中。抗坏血酸与 ClO^- 反应，因此可以使传感器返回其初始状态，添加抗坏血酸后，可减弱 471 nm 处的荧光发射，且荧光发射强度的减少与抗坏血酸的浓度密切相关。因此，该反应体系可以设计为抗坏血酸的“on-off-on”传感器。

实验进一步探究了传感器的传感机制，避免了能量转移，内滤效应和 $-\text{NH}_2$ 基团氧化的影响。通过爱丁堡仪器 FLS980 的荧光寿命检测证实了荧光减少的原因是动态猝灭导致的（图 2）。同时作者也推测猝灭是由于金属有机骨架中 ClO^- 和 $-\text{NH}_2$ 之间的形成氢键而发生的。抗坏血酸与 ClO^- 反应，氢键发生断裂，并使荧光传感器逐渐返回其初始“on”状态。该原理如图 3 所示。

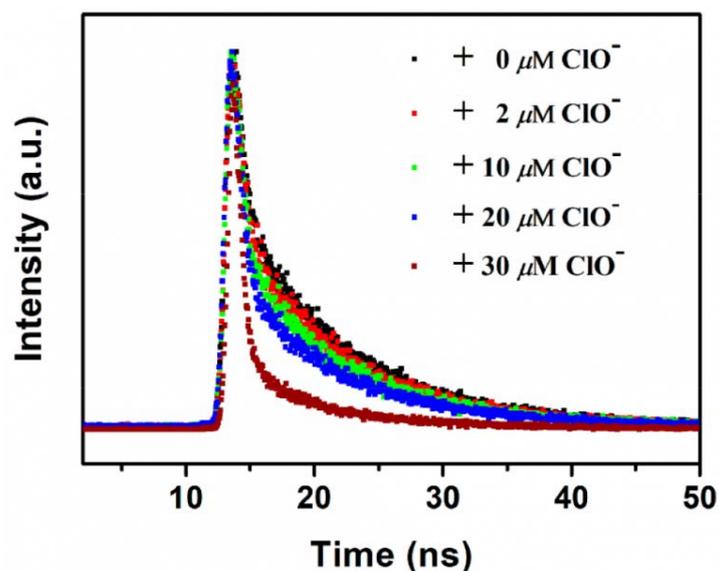


图 2.在不同浓度的次氯酸盐下，Eu / BPyDC MOF 的时间分辨光致发光衰减图。

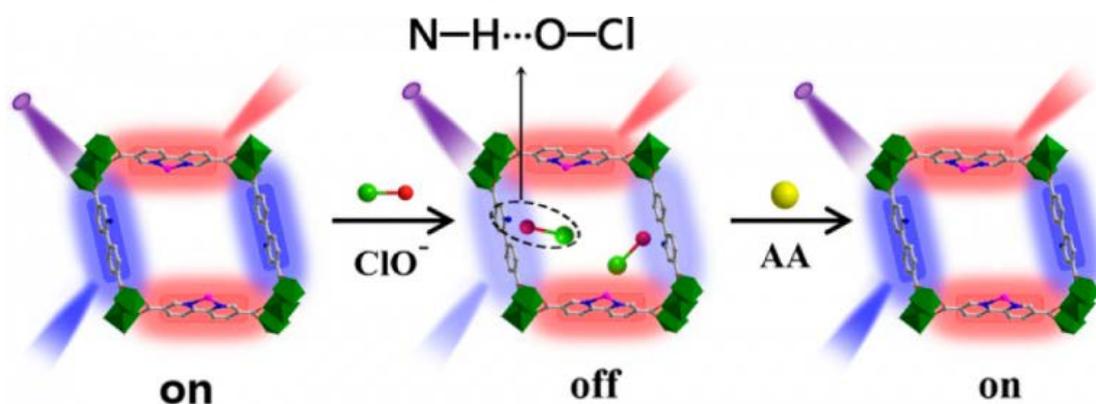


图 3.荧光传感器的“on-off-on”机制。在“on”状态下，吡啶基和 Eu (III) 离子均会发出荧光。ClO⁻进入 MOFs 腔并与 BPyDC 基形成氢键，从而淬灭它们的荧光，呈现“off”状态。抗坏血酸去除 ClO⁻使传感器返回其“on”状态。

结论

在本文中，作者开发了一种新的基于荧光光谱和金属有机框架传感器用于测试 ClO⁻方法，并且基于该传感器也成功地实现了抗坏血酸的检测。FS5 能提供频谱和时间分辨测量，对于理解传感器的传感机制有着至关重要的作用。