

DOI: 10.13475/j.fzxb.20201002307

# 基于锆-有机骨架的印染废水中 Cr(VI) 的荧光检测

管斌斌<sup>1,2</sup>, 李庆<sup>1,2</sup>, 陈灵辉<sup>1,2</sup>, 徐宇婷<sup>1,2</sup>, 樊增禄<sup>3</sup>

(1. 西安工程大学 西安市纺织化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710048;

2. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048;

3. 西安工程大学 功能性纺织材料及制品教育部重点实验室, 陕西 西安 710048)

**摘要** 针对印染废水中重金属铬 Cr(VI) 离子造成的污染, 采用氯化锆与 2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸(H<sub>2</sub>L) 反应, 合成了 Zr-金属有机骨架(Zr-MOF)。经粉末 X 射线衍射表征证实 Zr-MOF 在水中中和强酸/碱环境中具有结构稳定性。经荧光测试证明 Zr-MOF 的光致发光性能。对水中 Cr(VI) 离子的荧光传感检测结果表明, Zr-MOF 在多种混合阴/阳离子的干扰下, 可以对水中痕量的 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 离子进行高选择性荧光淬灭识别和定量检测, 其检出限分别为 6.704 和 11.232 mg/L。并提出了 Zr-MOF 的光致发光和荧光淬灭检测机制。此外, 经过 7 次连续的荧光检测循环后, Zr-MOF 的荧光发射强度仍能维持在 95% 以上。

**关键词** 印染废水; 铬(VI); Zr-金属有机骨架; 荧光检测; 抗干扰

中图分类号: TS 190.2 文献标志码: A

## Fluorescence detection of Cr(VI) from printing and dyeing wastewater by zirconium-organic framework

GUAN Binbin<sup>1,2</sup>, LI Qing<sup>1,2</sup>, CHEN Linghui<sup>1,2</sup>, XU Yuting<sup>1,2</sup>, FAN Zenglu<sup>3</sup>

(1. Xi'an Key Laboratory of Textile Chemical Engineering Auxiliaries, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi

710048, China; 2. School of Environmental & Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi

710048, China; 3. Key Laboratory of Functional Textile Materials and Products, Ministry of Education,

Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

**Abstract** Considering the pollution caused by heavy metal chromium ions in printing and dyeing wastewater, zirconium chloride and 2,2'-biquinoline-4,4'-dicarboxylic acid (H<sub>2</sub>L) were used to synthesize Zr-metal organic framework (Zr-MOF). The structural stability in water and in strong acid/base environments and photoluminescence property of Zr-MOF were confirmed by powder X-ray diffraction and fluorescence tests. The results of fluorescence sensing detection of Cr(VI) ions show that Zr-MOF performs highly selective fluorescence quenching recognition and quantitative detection towards trace CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ions in water, under the interference of a variety of mixed anion and ions. The detection limits are confirmed to be 6.704 and 11.232 mg/L for CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ions, respectively. The photoluminescence and fluorescence quenching detection mechanisms of Zr-MOF are proposed. Furthermore, after 7 consecutive fluorescence detection cycles, the fluorescence emission intensity of Zr-MOF still retains at above 95%.

**Keywords** printing and dyeing wastewater; Cr(VI); Zr-organic framework; fluorescence detection; anti-interference

收稿日期: 2020-10-12 修回日期: 2020-11-21

**基金项目** 国家自然科学基金面上项目(22078253); 国家级大学生创新训练计划项目(S202010709027); 陕西省重点研发计划项目(2020GY-276); 陕西省教育厅专项项目(19JC016); 西安市科技计划项目(2019217114GXRC007CG008-GXYD7.1, BLKJ2020YYJS-0001); 西安工程大学研究生创新基金项目(chx2020023)

**第一作者**: 管斌斌(1995—), 男, 硕士生。主要研究方向为功能性金属有机框架材料的构筑及其对染料废水的处理。

**通信作者**: 李庆(1983—), 男, 副教授, 博士。主要研究方向为金属-有机框架材料的构筑及在水环境修复中的应用。E-mail: liqingxpul@163.com。

金属铬化合物被广泛应用于印染和皮革鞣制等领域,如羊毛采用酸性媒介染料染色时需加入媒染剂重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )<sup>[1]</sup>。水中以 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $CrO_4^{2-}$ 形态存在的六价铬离子Cr(VI)具有高毒性和致癌性,即使浓度很低也会通过生物累积对人类健康造成严重伤害<sup>[2]</sup>。Cr(VI)已被世界卫生组织(WHO)列为剧毒污染物,限制其在饮用地下水中的质量浓度不得超过 $50 \mu\text{g/L}$ <sup>[3]</sup>。而如何高效、快速、简便地检测出水体中存在的痕量Cr(VI)已成为各国政府、科研人员的关注焦点。

目前对Cr(VI)的检测主要依靠紫外-可见光谱法<sup>[4]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[5]</sup>和电感耦合等离子体-质谱法等<sup>[6]</sup>,但精密昂贵的设备无法进行现场检测,对操作人员和操作流程的专业性要求极高。近年来光化学传感检测手段因其操作简便、价格适宜、实时检测的优点引起广泛关注<sup>[7]</sup>。金属有机框架(MOFs)材料,尤其是荧光MOFs材料因其多孔性特征、金属中心或有机配体的特殊光学特性,已经被广泛应用于检测多种有机/无机污染物<sup>[8]</sup>。理想的荧光MOFs材料应具有富电子的活性位点(路易斯碱),借助孔道的富集效应促进活性位点与Cr(VI)离子(路易斯酸)的作用机会,提升检测灵敏度,缩短荧光传感时间,实现实时检测<sup>[9]</sup>。受污染水体中通常还含有多种干扰离子,这要求MOFs探针能够在复杂离子环境下对Cr(VI)进行高选择性识别、检测。此外,在水中保持MOFs探针材料的高水稳定性,是面向实用的前提条件之一。

基于前期研究<sup>[10]</sup>,采用 $ZrCl_4$ 与2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸( $H_2L$ )反应,合成了具有高水稳定性的Zr-MOF,以期实现以Zr-MOF为配体的荧光传感器,在印染废水污染水体中高效识别,检测痕量Cr(VI)离子的能力。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

试剂:氯化锆( $ZrCl_4$ )、苯甲酸、铬酸钾( $K_2CrO_4$ )、重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯,由山东西亚化学工业有限公司提供;2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸( $H_2L$ )为分析纯,由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。

仪器:MiniFlex 600 X型射线粉末衍射仪(日本理学株式会社),RF-5301荧光分光光度计(日本岛津公司),UV-2450型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司),Nicolet 5700型傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Fisher公司),Thermo ESCALAB 250XI

型X射线光电子能谱仪(美国Thermo Fisher公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 Zr-MOF晶体的合成

将21.0 mg的 $ZrCl_4$ 和15.0 mg的有机配体2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸( $H_2L$ )加入到含有3 mL DMF溶液的闪烁瓶中,加入860 mg苯甲酸并超声振荡溶解,密封后转移到 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中,恒温反应96 h后自然冷却,得到无色透明多面体晶体,用DMF洗涤3次,晾干备用。

#### 1.2.2 Zr-MOF的稳定性分析

将一定量的Zr-MOF固体分别浸泡到去离子水和不同pH值的水溶液中,一定时间后用X射线粉末衍射仪和荧光分光光度计分别检测Zr-MOF的晶体结构变化和荧光强度变化。

#### 1.2.3 荧光检测的选择性与抗干扰能力

将0.5 mg的Zr-MOF固体超声振荡分散到3 mL去离子水中,形成的水悬浮液转移到透明石英比色皿中,加入 $50 \mu\text{L}$ 浓度为 $0.27 \text{ mmol/L}$ 的含不同阴离子的钾盐溶液 $K_nX_1$ ( $X_1$ 为 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $IO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $C_2H_5OH^-$ 或 $SCN^-$ )和不同阳离子的硝酸盐溶液 $X_2(NO_3)_n$ ( $X_2$ 为 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 或 $Fe^{3+}$ ),测试Zr-MOF对 $CrO_4^{2-}$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 及不同阴阳离子荧光响应的选择性。之后将上述单一的阴/阳离子溶液分别混合,验证Zr-MOF在混合阴/阳离子环境下荧光检测 $CrO_4^{2-}$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 的抗干扰能力。

#### 1.2.4 Zr-MOF对Cr(VI)离子的荧光传感分析

向3 mL配制好的Zr-MOF水悬浮液中分别加入 $50 \mu\text{L}$ 不同浓度的 $CrO_4^{2-}$ 或 $Cr_2O_7^{2-}$ ,用荧光分光光度计监测荧光强度随Cr(VI)浓度的变化情况。

检测限计算方法如下:

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

$$S = \frac{\Delta I}{\Delta c} \quad (2)$$

$$\rho_{DL} = \frac{3S_b}{S} \quad (3)$$

式中: $S_b$ 为标准偏差; $x_i$ 为荧光强度; $\bar{x}$ 为平均强度; $S$ 为测试精密度; $\Delta I$ 为强度的变化; $\Delta c$ 为淬灭剂浓度变化; $\rho_{DL}$ 为检测限, $\text{mg/L}$ 。

#### 1.2.5 Zr-MOF的可循环使用能力分析

向Zr-MOF悬浮液中加入Cr(VI)溶液,发生

荧光淬灭后,离心分离出 Zr-MOF 并用去离子水洗涤数次后,再次制备 Zr-MOF 水悬浮液并对 Cr(VI) 进行荧光检测,反复循环数次。循环使用过程中,荧光强度的变化通过荧光分光光度计进行记录。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Zr-MOF 的光致发光性能与水稳定性

图 1 示出 Zr-MOF 的荧光激发光谱和发射光谱。可知,Zr-MOF 的最大荧光发射波长为 474 nm (对应激发波长为 235 nm)。考虑到配体和 Zr-MOF 固体在紫外光照射下发射不同颜色荧光,以 Zr-O 金属簇无荧光发射能力的特点,认为 Zr-MOF 的荧光发射能力来自配体发光。配位的配体  $H_2L$  被有序固定到 Zr-MOF 框架内后,提升了框架内部的电荷转移效率,进而增强了 Zr-MOF 的荧光发射强度,展现出优异的光致发光性能<sup>[11]</sup>。

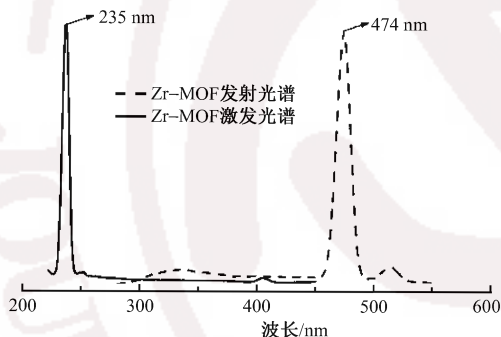
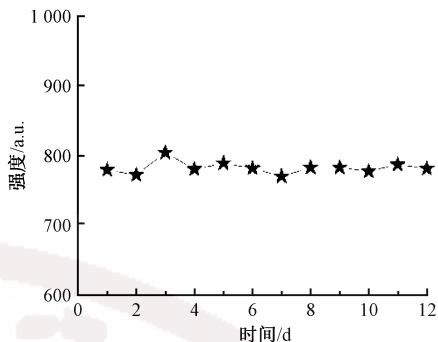


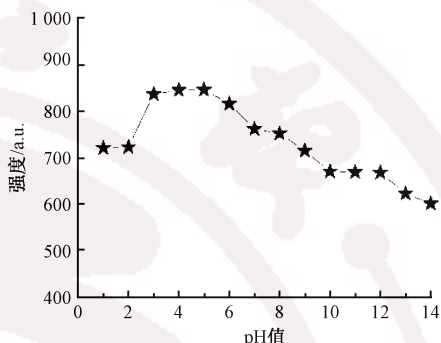
图 1 Zr-MOF 的荧光激发光谱和发射光谱

Fig.1 Fluorescence excitation and emission spectra of Zr-MOF

图 2 示出 Zr-MOF 在不同液体里的荧光强度变化。将 Zr-MOF 的水悬浮液在室温下连续放置 12 d 后发现,其荧光发射强度几乎不变(每间隔 24 h 测试一次),展示出优良的荧光发射持久性。进一步采用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值,放置 24 h 后发现,Zr-MOF 水悬浮液的荧光发射强度在 pH 值为 1~13 的范围内仅出现小幅度波动(见图 2(b)),即使在 pH=13 时其荧光发射强度略有减小,显示出在极端水环境中优异的荧光发射稳定性。相应的粉末 X 射线衍射(PXRD)测试证实了 Zr-MOF 在水溶液中浸泡 3、7 和 12 d 后,以及在不同 pH 值水溶液中浸泡 24 h 后的结构稳定性(见图 3)。综上所述,Zr-MOF 在水环境中及复杂的酸碱环境下具有优异的荧光发射持久性和优异的结构稳定性,为后续应用研究奠定基础。



(a) 去离子水中



(b) 不同 pH 值水溶液中

图 2 Zr-MOF 在去离子水和不同 pH 值水溶液中的荧光强度变化

Fig.2 Changes of Zr-MOF fluorescence intensity in deionized water (a) and aqueous solutions (b) with different pH values

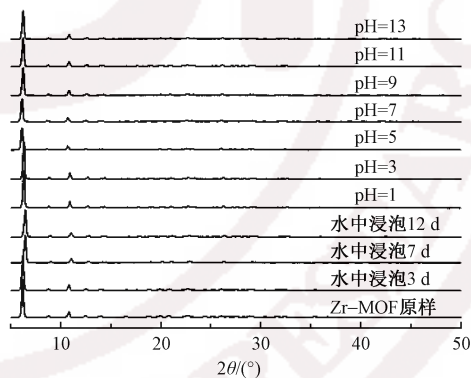


图 3 在去离子水和不同 pH 值水溶液中 Zr-MOF 的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD patterns of Zr-MOF in deionized water and aqueous solutions with different pH values

### 2.2 Zr-MOF 对阴/阳离子荧光识别能力

基于 Zr-MOF 优异的光致发光性能和发光稳定性,研究了其对不同阴阳离子的荧光响应能力,结果如表 1 所示。向 Zr-MOF 水悬浮液中分别加入相同浓度的单一钾盐阴离子  $K_nX_1$  或硝酸盐阳离子  $X_2(NO_3)_n$  溶液后,相比于其他离子,只有  $CrO_4^{2-}$  和  $Cr_2O_7^{2-}$  能够使 Zr-MOF 水悬浮液的荧光发射强度淬灭达到 90% 以上,证实了 Zr-MOF 对 Cr(VI) 离子具有高选择性的荧光淬灭识别能力。



表 1 Zr-MOF 在各种阴/阳离子溶液中的荧光发射强度

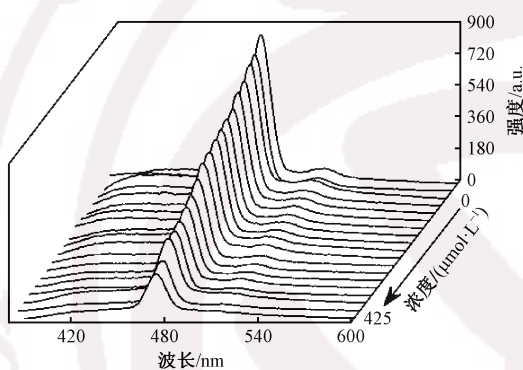
Tab.1 Fluorescence emission intensity of Zr-MOF in various anion/cation solutions a.u.

离子种类	荧光发射强度	离子种类	荧光发射强度	离子种类	荧光发射强度
空白	850	Al <sup>3+</sup>	596	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	559
Na <sup>+</sup>	770	Cu <sup>2+</sup>	720	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	658
K <sup>+</sup>	733	Fe <sup>3+</sup>	731	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	873
Mg <sup>2+</sup>	843	F <sup>-</sup>	789	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	853
Ni <sup>2+</sup>	744	Cl <sup>-</sup>	930	SCN <sup>-</sup>	541
Pb <sup>2+</sup>	802	Br <sup>-</sup>	854	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	856
Co <sup>2+</sup>	736	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	786	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20
Cr <sup>3+</sup>	591	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	806	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	5
Cd <sup>2+</sup>	748	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	733		

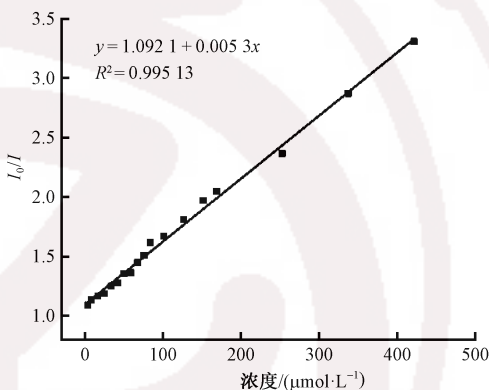
### 2.3 Zr-MOF 对 Cr(VI) 高灵敏性定量检测

为验证 Zr-MOF 对 Cr(VI) 检测的灵敏度和检测

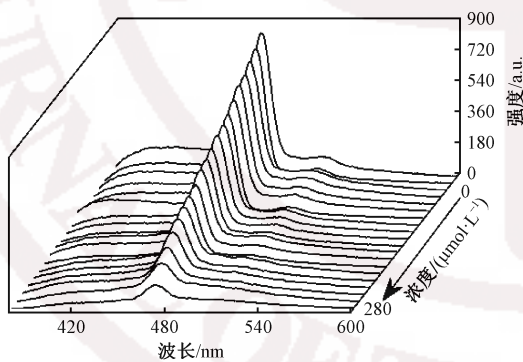
限,研究了不同浓度 Cr(VI) 离子对 Zr-MOF 荧光发射强度的影响,结果如图 4 所示。可看到随着 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 浓度的增加,Zr-MOF 水悬浮液在 474 nm 处的荧光强度逐渐下降,强度在数值上与 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 浓度呈良好的线性关系(R<sup>2</sup> 分别为 0.995 和 0.996),显示在 0~425 和 0~280 μmol/L 范围内对 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的定量检测能力,检出限分别为 6.704 和 11.232 mg/L。此外,根据 Stern-Volmer 方程 I<sub>0</sub>/I = 1 + K<sub>sv</sub>[M] 计算可得,CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的 K<sub>sv</sub> (荧光淬灭常数)分别高达 5.3 × 10<sup>3</sup>、1.18 × 10<sup>3</sup> mol/L。I<sub>0</sub> 和 I 分别为加入 Cr(VI) 前后 Zr-MOF 水悬浮液的荧光发射强度;[M] 为 Cr(VI) 离子的摩尔浓度。综上所述,Zr-MOF 可以对水中 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 进行低检出限、高灵敏性的定量检测。



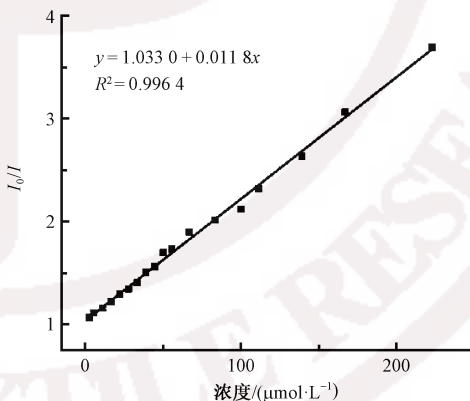
(a) 加入不同浓度的 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 后 Zr-MOF 的荧光猝灭



(b) Zr-MOF 的水性悬浮液中 I<sub>0</sub>/I 与 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的 Stern-Volmer 图



(c) 加入不同浓度的 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 后 Zr-MOF 的荧光猝灭



(d) Zr-MOF 的水性悬浮液中 I<sub>0</sub>/I 与 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 浓度的 Stern-Volmer 图

图 4 不同浓度 Cr(VI) 离子对 Zr-MOF 荧光发射强度的影响

Fig.4 Effect of different concentrations of Cr(VI) ion on fluorescence emission intensity of Zr-MOF. (a) Adding different concentrations of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> with fluorescence quenching; (b) Stern-Volmer plot of I<sub>0</sub>/I versus concentrations of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) Adding different concentrations of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> with fluorescence quenching; (d) Stern-Volmer plot of I<sub>0</sub>/I versus concentrations of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>

### 2.4 Zr-MOF 荧光检测 Cr(VI) 抗干扰能力

实际水环境中通常存在多种复杂的阴离子或阳离子,因此抗干扰能力是荧光传感器在实际检测重金属离子应用时的难题。基于此,本文验证了 Zr-MOF 在 1.2.3 节中所述的阴离子和阳离子混合溶

液中,对 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的荧光淬灭响应能力,结果如表 2 所示。当向 Zr-MOF 水悬浮液中加入 50 μL 混合阴离子和混合阳离子水溶液后,其荧光发射强度与空白样(即 Zr-MOF 水悬浮液)相比仅有轻微下降,仍分别能维持在初始强度的 80% 和 76%

以上。然而,当向上述混合溶液中分别加入  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子后,Zr-MOF 的水悬浮液立即发生荧光淬灭现象,荧光发射强度均降低至 1% 左右。可见,Zr-MOF 即使在面临复杂的混合阴离子或阳离子干扰时,仍能够对 Cr(VI) 进行高效识别和检测。

表 2 加入 Cr(VI) 前后的混合阴/阳离子水溶液中 Zr-MOF 的荧光发射强度

Tab.2 Fluorescence emission intensity of Zr-MOF in mixed anion/cation aqueous solution before and after adding Cr(VI)

离子种类	荧光发射强度/a.u.
空白	850
混合阴离子	680
混合阴离子加 $\text{CrO}_4^{2-}$	20
混合阴离子加 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	23
混合阳离子	650
混合阳离子加 $\text{CrO}_4^{2-}$	10
混合阳离子加 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	12

### 2.5 Zr-MOF 的循环使用能力

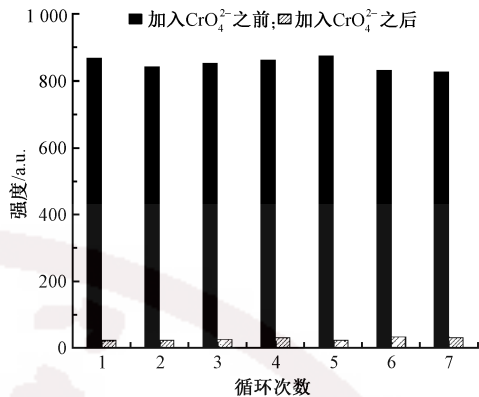
荧光传感探针的循环使用能力是评价其应用潜力的重要指标,对 Zr-MOF 进行了 7 次连续的荧光检测  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的循环使用能力测试(测试方法见 1.2.5 节),结果如图 5 所示。将对  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子发生荧光淬灭的 Zr-MOF 分离并用去离子水洗涤数次后,其荧光发射强度可以迅速恢复并再次对 Cr(VI) 发生荧光淬灭响应,而且在第 7 次循环时的荧光发射强度仅有小幅下降,显示出可靠的循环使用能力。这归功于 Zr-MOF 在水环境中的高耐水解稳定性。

### 2.6 荧光淬灭机制

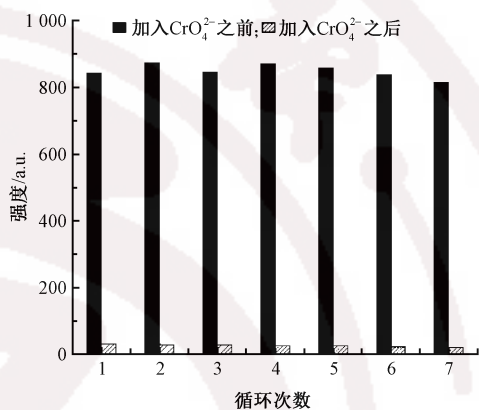
通常 MOFs 基荧光探针的淬灭机制有如下几种:1) MOFs 骨架坍塌导致荧光淬灭<sup>[12]</sup>;2) 因分析物的紫外吸收谱带与 MOFs 的荧光激发光谱带重合,对激发光能量竞争吸收导致荧光淬灭<sup>[13]</sup>;3) 因分析物的紫外吸收谱带与 MOFs 的荧光发射谱带重叠,产生能量转移导致荧光淬灭<sup>[14]</sup>;4) 分析物与 MOFs 发生配位或碰撞等相互作用导致荧光淬灭<sup>[15]</sup>。基于以上分析,本文研究了 Zr-MOF 对  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子的荧光淬灭机制。

图 6 示出 Zr-MOF 的 X 射线衍射谱图。可看到,在 7 次循环检测和在  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  溶液中浸泡之后,其骨架结晶性与原样仍保持一致,排除了因 Zr-MOF 骨架坍塌引起荧光淬灭的可能性。

图 7 示出 Zr-MOF 的荧光激发和发射谱带及  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的光吸收谱带。可见 Zr-MOF 的荧光激发谱带(228 ~ 245 nm)几乎完全与  $\text{CrO}_4^{2-}$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  宽的光吸收谱带(230 ~ 315 nm)重叠。这可



(a) Zr-MOF 对  $\text{CrO}_4^{2-}$  的循环检测能力



(b) Zr-MOF 对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的循环检测能力

图 5 Zr-MOF 对  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子的循环检测能力

Fig.5 Cycle detection capability of Zr-MOF for  $\text{CrO}_4^{2-}$  (a) and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (b) ions

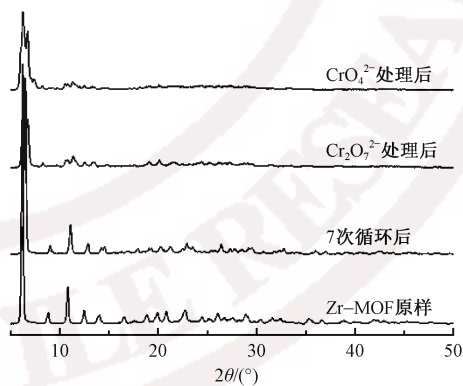


图 6 7 次循环后及被  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子浸泡后 Zr-MOF 的 X 射线衍射图谱

Fig.6 XRD patterns of Zr-MOF after seven cycles and after being treated with Cr(VI) ion

能导致原本用于激发 Zr-MOF 发光的能量被  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  竞争性的吸收、拦截,导致荧光发射衰减甚至彻底淬灭。

考虑到 Zr-MOF 对  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  表现的出色循环检测能力,可以推测 Cr(VI) 离子和 Zr-MOF

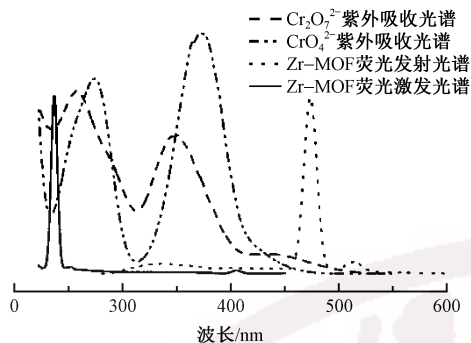


图7 Zr-MOF的激发光谱和发射光谱以及 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的紫外-可见光吸收光谱

Fig.7 Excitation and emission spectra of Zr-MOF and ultraviolet-visible absorption spectra of  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions

骨架的联啉基团N原子之间并未发生配位。为确认这一推测,X射线光电子能谱(XPS)被用来验证Cr(VI)与Zr-MOF骨架之间是否形成了新的化学键。图8示出Zr-MOF及被Cr(VI)离子浸泡前后的XPS谱图。可见,Zr-MOF与Cr(VI)离子充分接触并发生荧光淬灭后,其固体样品上并未发现Cr2p的特征峰,排除了Cr(VI)离子与Zr-MOF骨架上的活性位点发生配位形成化学键的可能性。

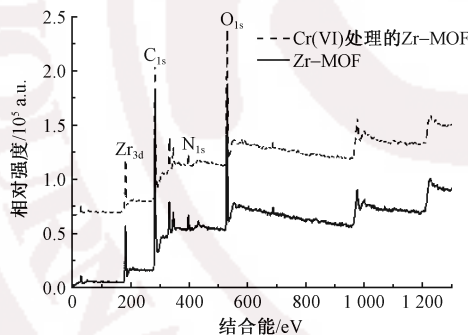


图8 Zr-MOF及被Cr(VI)离子浸泡前后的XPS谱图

Fig.8 XPS spectra of Zr-MOF before and after immersed in Cr(VI) ions

此外,图9示出Zr-MOF被 $\text{CrO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浸泡前后的红外光谱图。由图看到几乎毫无差异的红外特征峰强度与波数位置,再次确认了Cr(VI)离子未与Zr-MOF骨架间生成新键。

上述研究证据均表明,由于谱带重叠,用于激发Zr-MOF发光的激发光能量被水溶液中的 $\text{CrO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 大幅吸收和消耗,是导致Zr-MOF对Cr(VI)产生高效荧光淬灭识别和检测的关键。

### 3 结论

本文采用溶剂热法合成了具有优异耐水解、耐

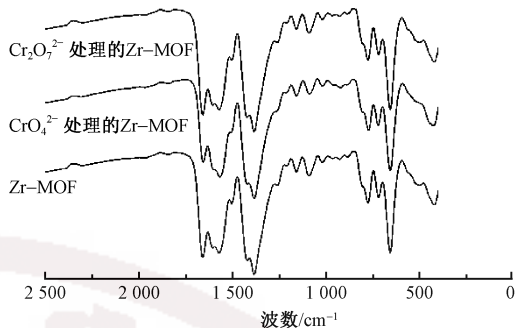


图9 Zr-MOF被 $\text{CrO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浸泡前后的红外光谱图

Fig.9 FT-IR spectra of Zr-MOF before and after immersed in Cr(VI) ions

酸碱稳定性的Zr-MOF。在水环境中,其可以在单一和混合阴、阳离子的干扰下,高选择性地识别水中痕量的 $\text{CrO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子;在 $0\sim 425\ \mu\text{mol/L}$ 和 $0\sim 280\ \mu\text{mol/L}$ 范围内,可以分别定量检测 $\text{CrO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子,相应的检测限分别为 $6.704$ 和 $11.232\ \text{mg/L}$ ;Zr-MOF优异的水稳定性,使其在7次发光-淬灭-发光检测循环后仍然能保持优异的荧光发射强度,显示了很好的实用性;相比于传统检测方法,所用荧光传感检测方法能够实时定量循环检测,不需要严格的实验条件和昂贵的实验仪器,使用成本低廉。 $\text{CrO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 对激发光能量的竞争性吸收/拦截是Zr-MOF发生荧光淬灭的根本原因。本文研究提供了具有实用潜力的Zr-MOF基荧光探针,有超高的稳定性和对复杂水环境中痕量的 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的高灵敏性响应和抗干扰检测/识别能力,证明其在复杂水体环境中具有良好的普适性,为开发新型荧光传感材料用以检测水中痕量的高毒性 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子提供参考。 FZXB

### 参考文献:

- [1] HE T, ZHANG Y Z, KONG X J, et al. Zr(IV)-based metal organic framework with T-shaped ligand: unique structure, high stability, selective detection, and rapid adsorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in water [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(19): 16650-16659.
- [2] LI W, XUE X. Effects of boron oxide addition on chromium distribution and emission of hexavalent chromium in stainless-steel slag [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(13): 4731-4742.
- [3] YAO Z Q, LI G Y, XU J, et al. A water-stable luminescent ZnII metal-organic framework as chemosensor for high-efficiency detection of Cr(VI)-anions ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) in aqueous solution [J]. Chemistry: A European Journal, 2018, 24(13): 3192-



- 3198.
- [ 4 ] JIAO C Q, SUN M, LIU F, et al. Terbium oxalato-phosphonate as efficient multiresponsive luminescent sensors for chromate anions and tryptophan molecules [ J ]. *ACS Omega*, 2018, 3(12): 16735-16742.
- [ 5 ] LIU J, JI G, XIAO J, et al. Ultrastable 1D europium complex for simultaneous and quantitative sensing of Cr(III) and Cr(VI) ions in aqueous solution with high selectivity and sensitivity [ J ]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(7): 4197-4205.
- [ 6 ] 肖平平, 邓满兰, 胡红武, 等. 基于光波导技术的水中六价铬离子痕量检测 [ J ]. *光子学报*, 2017, 46(1): 159-164.  
XIAO Pingping, DENG Manlan, HU Hongwu, et al. Detection of trace amounts of hexavalent chromium ion in water based on optical waveguide analysis technology [ J ]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(1): 159-164.
- [ 7 ] 初红涛, 姚冬, 陈嘉琪, 等. 金属有机骨架材料作为荧光探针的研究进展 [ J ]. *材料导报*, 2020, 34(13): 13114-13120.  
CHU Hongtao, YAO Dong, CHEN Jiaqi, et al. Research progress of metal-organic framework materials as fluorescent probes [ J ]. *Materials Reports*, 2020, 34(13): 13114-13120.
- [ 8 ] LI Q, XUE D X, ZHANG Y F, et al. A dual-functional indium-organic framework towards organic pollutant decontamination via physically selective adsorption and chemical photodegradation [ J ]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(27): 14182-14189.
- [ 9 ] HU Z, DEIBERT B J, LI J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection [ J ]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5815-5840.
- [ 10 ] 李庆, 樊增禄, 张洛红, 等. 锆-有机骨架对水中染料的高选择性可循环吸附 [ J ]. *纺织学报*, 2019, 40(2): 141-146.  
LI Qing, FAN Zenglu, ZHANG Luohong, et al. High selectivity and cyclic adsorption of dyes in water by zirconium-organic framework [ J ]. *Journal of Textile Research*, 2019, 40(2): 141-146.
- [ 11 ] LUSTING W P, MUKHERJEE S, RUDD N D, et al. Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications [ J ]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3242-3285.
- [ 12 ] DANG S, MA E, SUN Z M, et al. A layer-structured Eu-MOF as a highly selective fluorescent probe for Fe<sup>3+</sup> detection through a cation-exchange approach [ J ]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33): 16920.
- [ 13 ] ZHOU J M, SHI W, LI H M, et al. Experimental studies and mechanism analysis of high-sensitivity luminescent sensing of pollutional small molecules and ions in Ln<sub>4</sub>O<sub>4</sub> cluster based microporous metal-organic frameworks [ J ]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 118(1): 416-426.
- [ 14 ] SINGH M, SENTHILKUMAR S, RAJPUT S, et al. Pore-functionalized and hydrolytically robust Cd(II)-metal-organic framework for highly selective, multicyclic CO<sub>2</sub> adsorption and fast-responsive luminescent monitoring of Fe(III) and Cr(VI) ions with notable sensitivity and reusability [ J ]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(5): 3012-3025.
- [ 15 ] CAO C S, HU H C, XU H, et al. Two solvent-stable MOFs as a recyclable luminescent probe for detecting dichromate or chromate anions [ J ]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(23): 4445-4451.