

# 快速室温合成 IRMOF-3 用于检测水中的烯啶虫胺\*

徐堂煊<sup>1,2</sup>, 杨磊<sup>1,2</sup>, 傅丽君<sup>1,2</sup>, 邹汉勋<sup>2</sup>, 黎承昊<sup>1,2</sup>, 杨月珠<sup>2</sup>

- 福州大学环境与安全工程学院, 福建 福州 350108
- 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室 / 生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室 / 莆田学院环境与生物工程学院, 福建 莆田 351100

**摘要:** 现代农业的迅速发展离不开农药的大量使用, 同时也由于农药分子的结构稳定性与高毒性作用, 使其成为环境中的主要有机污染物。本研究采用简便快捷的室温合成方法制备了高荧光效率的 IRMOF-3, 将其应用于有毒新烟碱类杀虫剂——烯啶虫胺(NIT, nitenpyram)的荧光检测分析。结果表明: 制备出的 IRMOF-3 为纯相晶体材料, 具有在 427 nm 稳定的光致发光性质。IRMOF-3 的蓝色荧光可被水环境中的 NIT 快速淬灭, 在诸多干扰物中表现出了良好的选择性和强抗干扰能力。以此建立的荧光分析方法在 0~38  $\mu\text{mol/L}$  的 NIT 浓度范围内具有显著相关性, 检测限(LOD)低至 0.35  $\mu\text{mol/L}$ , 加标回收实验证明该方法有良好的回收率(95.16%~106.51%)且相对标准偏差(RSD)  $\leq 6.68\%$ 。对多种表征结果的分析说明荧光检测机理主要为 NIT 对于激发光的能量竞争吸收, 而电子转移所导致的荧光淬灭也是 IRMOF-3 对 NIT 的荧光检测机理之一。综上所述, 基于荧光分析法 IRMOF-3 实现了对水环境中 NIT 的高灵敏度含量检测, 为未来 NIT 类水环境污染检测提供了一种简便可靠的分析方法。

**关键词:** IRMOF-3; 烯啶虫胺; 荧光检测; 能量竞争吸收; 电子转移

**中图分类号:** O657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2024)03-0128-09

## Rapid room-temperature synthesis of IRMOF-3 for the detection of nitenpyram in water

XU Tangxuan<sup>1,2</sup>, YANG Lei<sup>1,2</sup>, FU Lijun<sup>1,2</sup>, ZOU Hanxun<sup>2</sup>, LI Chenghao<sup>1,2</sup>, YANG Yuezhu<sup>2</sup>

- College of Environment and Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China
- Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects and Control for Emerging Contaminants / Key Laboratory of Ecological Environment and Information Atlas of Fujian Provincial University / College of Environmental and Biological Engineering, Putian University, Putian 351100, China

**Abstract:** The rapid development of modern agriculture generally relies on the massive use of pesticides, which also become the main organic pollutants in the environment due to the structural stability and high toxicity effects of pesticide molecules. In this study, IRMOF-3 with high fluorescence efficiency was prepared by a simple and rapid room-temperature synthesis method, and then applied to the fluorescence detection and analysis of the toxic neonicotinoid pesticide, nitenpyram (NIT). The results show that the prepared IRMOF-3 is a pure-phase crystalline material with stable photoluminescence at 427 nm; The blue fluorescence of IRMOF-3 can be quenched quickly by NIT in the aqueous environ-

\* 收稿日期: 2024-01-08

录用日期: 2024-01-24

网络首发日期: 2024-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(22101283); 福建省促进海洋与渔业产业高质量发展专项资金项目(FJHYF-2023-L-26); 莆田学院联培研究生科研项目(yjs202212); 福建省自然科学基金(2022J011160)

作者简介: 徐堂煊(1998年生), 男; 研究方向: 荧光金属有机框架材料; E-mail: 210627031@fzu.edu.cn

通信作者: 杨磊(1979年生), 男; 研究方向: 环境功能材料; E-mail: yanglei2102023@163.com

ment, which shows a good selectivity and a strong anti-interference ability among many interferences. The fluorescence analytical method developed by this method showed a significant correlation in the concentration range of 0~38  $\mu\text{mol/L}$  of NIT, and the limit of detection(LOD) was as low as 0.35  $\mu\text{mol/L}$ . The spiked recoveries demonstrated that the method had good recoveries (95.16%~106.51%) with the relative standard deviations(RSDs) $\leq$  6.68%. The analysis of the multiple characterization results indicated that the fluorescence detection mechanism mainly refers to the energy competition absorption of NIT for the excitation light. In addition, the fluorescence quenching due to electron transfer is also one of the fluorescence detection mechanisms of IRMOF-3 for NIT. In conclusion, IRMOF-3 based on fluorescence analysis has realized the detection of NIT with high sensitivity, which provides a simple and reliable analytical method for the future detection of NIT-type pollution in water environment.

**Key words:** IRMOF-3; nitenpyram; fluorescence detection; energy competition absorption; electron transfer

新烟碱类农药被广泛用于农业领域以保护农作物免受害虫侵害, 这一类农药主要包括啉虫脒(acetamiprid)、呋虫胺(dinotefuran)和烯啶虫胺(NIT, nitenpyram)等。其中NIT作为第一代新烟碱类杀虫剂的代表, 因具有高渗透性、强吸收性和广消杀性而被大量使用, 可用于防治蓟马、白粉虱和蚜虫等害虫(Rathi et al., 2021)。新烟碱类杀虫剂对昆虫具有高效的毒杀效果, 然而, 毒理学实验证明长期接触这些物质也会对哺乳动物甚至人类健康产生危害(Phogat et al., 2022)。烟碱类有机物是水溶性和持久性化学物质, 极易在环境中积累, 有研究表明80%以上的新烟碱类杀虫剂可从农田转移到地表水和地下水中, 已构成潜在环境风险(Wagner et al., 2021)。建立可靠的检测方法监测它们在环境中的排放十分重要, 目前传统的分析技术如液相色谱-质谱联用法(LC-MS)、电动毛细管色谱法(EC)和高效液相色谱法(HPLC)等可用于新烟碱类杀虫剂的鉴定分析与检测(Alshemari et al., 2023)。但这些方法大多耗时且检测成本昂贵, 还需熟练的技术操作人员, 因此限制了在常规分析中的应用。荧光分析法因具备高选择性、简单快捷和干扰少的优点, 在众多检测分析方法中脱颖而出。荧光金属有机框架(LMOFs, luminescent metal-organic frameworks)材料作为金属有机框架(MOFs, metal-organic frameworks)材料的子类别, 是由金属离子和有机配体自组装而成的多孔材料, 除具有良好的荧光性能外, 与传统的有机荧光探针和碳量子点相比, 还兼有高孔隙率、大比表面积以及良好的结构稳定性。其荧光可来自于金属中心、有机配体或发光客体分子, 已被用于识别检测环境中的金属阳离子、阴离子、

生物分子和抗生素等环境污染物(Jie et al., 2023; Kamal et al., 2023)。

IRMOF-3作为基于配体发光的代表性LMOF具有良好的荧光量子产率, 是一种三维立方多孔框架, 也被称为等网状金属有机框架, 由 $\text{Zn}_4\text{O}$ 二级结构单元(SBU)和2-氨基对苯二甲酸( $\text{NH}_2\text{-BDC}$ )连接体组成(Yang et al., 2014; Yazhini et al., 2022)。有研究在 $\text{NH}_2\text{-BDC}$ 基础上新合成具有席夫碱结构的配体 $\text{H}_2\text{L}$ 而构建了IRMOF-3-L, 用于草甘膦的高灵敏传感检测, 检测限可达0.738 nmol/L(Guan et al., 2023)。还有研究采用后修饰合成法构建荧光探针材料, 先通过水热法合成IRMOF-3, 后通过苯甲酰乙酸乙酯对IRMOF-3进行后合成修饰, 最终与 $\text{Eu}^{3+}$ 离子配位形成了多荧光发射的Eu-IRMOF-3-EBA。Eu-IRMOF-3-EBA对丙硫磷和丙酚磷的检测方面表现良好的选择性, 实现了高灵敏度检测和优异的可回收使用性能(Abdelhameed et al., 2020)。IRMOF-3的高发光效率被诸多研究人员证明具有极佳的荧光性能, 但是传统的合成方法如水热法、电化学合成法、超声合成法、机械合成法和后修饰合成法等, 由于制备过程复杂且耗时耗能, 无法发挥荧光检测在污染物分析时的简便快捷优势, 限制了LMOFs的进一步应用(Lian et al., 2015; Li et al., 2021)。

本研究中采用更为简便的室温反应合成荧光探针材料, 避免了传统合成修饰方法的繁琐过程(图1)。此外, 所制备的IRMOF-3除了有良好的光致发光性能外, 还具有传统荧光探针所不具备的比表面积与孔结构, 基于荧光分析法构建了Turn-off型响应关系用于水环境中NIT的低含量检测, 一系列结果表明该方法具备实际应用潜力。

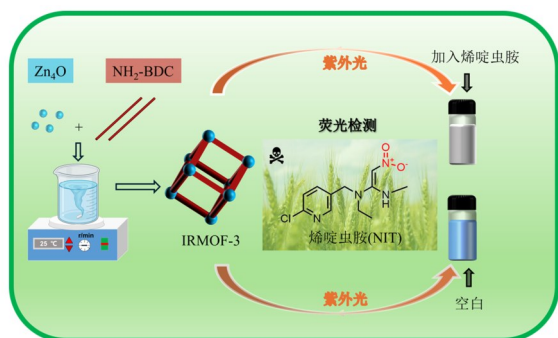


图1 可用于NIT检测的IRMOF-3荧光探针制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration for fabrication of IRMOF-3 fluorescence probe for NIT detection

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

2-氨基对苯二甲酸( $\text{NH}_2\text{-BDC}$ )、葡萄糖(glucose)、尿素(urea)、L-抗坏血酸(vitamin C)、啉虫脒(acetamiprid)、草甘膦(glyphosate)、噻虫嗪(thiamethoxam)、呋虫胺(dinotefuran)、苦参碱(matrine)和烯啶虫胺(nitenpyram)均为AR级,购自于阿拉丁生化科技股份有限公司。N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二乙基甲酰胺、乙腈、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷、三乙胺和各类无机盐等均为AR级,购自于国药集团化学试剂有限公司。

SU8010型号扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司),XFlash5040型X射线能谱仪(EDS,德国Bruker公司),TENSOR 27傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,德国Bruker公司),XRD-6100型X射线衍射仪(XRD,日本岛津制作所),SDT650型同步热分析仪(TGA,美国Waters公司),ASAP-2460型多站式全自动比表面与孔径分析仪(BET,美国麦克默瑞提克公司),UV-2550紫外可见分光光度计(UV-Vis,日本岛津制作所),Cary Eclipse荧光光谱仪(FL,美国安捷伦科技有限公司),Thermo Scientific K-Alpha X射线光电子能谱仪(XPS,美国赛默飞世尔科技公司)。

### 1.2 IRMOF-3的制备

使用室温反应法合成IRMOF-3。称取1.8 mmol的2-氨基对苯二甲酸和4 mmol的六水合硝酸锌溶解于40 mL DMF中,缓慢将15 mmol的三乙胺加入其中,室温条件下持续搅拌20 min后得到固体沉淀,再用DMF离心洗涤3次,最终在60 °C的烘箱中干燥24 h后备用(Zhou et al., 2012)。

### 1.3 荧光检测方法

**1.3.1 荧光性质与检测条件优化** 通过紫外可见分光光度计和荧光光谱仪,对材料的最佳激发波长与发射波长、荧光来源、最佳检测pH环境和对NIT的检测响应时间进行条件优化。

**1.3.2 NIT的荧光检测方法** 配制不同浓度的NIT溶液(0~150  $\mu\text{mol/L}$ ),另外再配制相同浓度的荧光探针溶液(0.10 g/L)。将NIT溶液与荧光探针溶液混合后超声10 min。在充分反应完全后,使用荧光光谱仪在此前的优化条件下测定混合液的荧光强度( $\lambda_{\text{ex}}=328\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=427\text{ nm}$ )。

利用Stern-Volmer公式计算线性范围

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{\text{sv}}[M], \quad (1)$$

其中 $I_0$ 为NIT加入前荧光探针的荧光强度, $I$ 为NIT加入后荧光探针的荧光强度。 $M$ 表示检测液中NIT的浓度( $\mu\text{mol/L}$ )。 $K_{\text{sv}}$ 为Stern-Volmer方程常数。

NIT的最低检测限值(LOD)计算公式为

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma}{k}, \quad (2)$$

其中 $k$ 为由式(1)线性拟合的斜率, $\sigma$ 为10次空白实验的标准偏差。

**1.3.3 选择性与抗干扰性测试** 配制相对于NIT溶液浓度5倍的干扰物溶液,在加入干扰物后超声10 min,分别测试对于探针的荧光淬灭程度,以此分析基于IRMOF-3荧光检测NIT的选择性。此外,在加入NIT的前提下,再加入相对于NIT的5倍浓度干扰物溶液,测定混合体系下探针的荧光淬灭程度,以此测试对于NIT检测的抗干扰性。荧光淬灭程度用 $I/I_0$ 表示, $I/I_0=1$ 则表示荧光强度不变, $I/I_0>1$ 则表示荧光增强, $I/I_0<1$ 则表示荧光淬灭。

**1.3.4 实际水样中NIT的检测** 根据建立的荧光分析方法,取莆田市木兰溪农田灌溉用水、校园湖水和自来水,经过0.45  $\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后加入不同用量的NIT进行加标回收实验,计算回收率。

以上使用超纯水为溶剂,实验均重复3次,激发与发射狭缝均为5 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

IRMOF-3的SEM图表明快速室温反应合成的IRMOF-3为表面粗糙、大小不一且不规则的块状结构,大量小颗粒晶体黏连聚集,受反应条件如时间和温度的影响(图2a),与传统水热法制备的

规则多面体形状具有差异(Li et al., 2014), 此外通过EDS元素映射图分析表明C、O、N和Zn元素均匀分布在IRMOF-3中(图2b)。

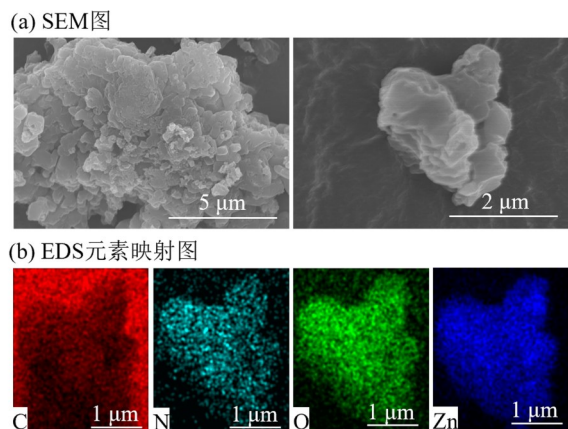


图2 形貌表征

Fig. 2 Characterization of morphology

IRMOF-3的EDS元素分析(图3a)显示材料纯净无杂质, C、N、O和Zn为材料的主要元素组成。对IRMOF-3的FT-IR光谱进行分析(图3b), 可知位于3 484和3 360  $\text{cm}^{-1}$ 的特征峰分别对应于伯胺的不对称与对称伸缩振动吸收, 2 950、1 656和1 577  $\text{cm}^{-1}$ 则分别对应于C—H的伸缩振动、羧基的C=O伸缩振动和伯氨基N—H的弯曲振动, 1 416和1 373  $\text{cm}^{-1}$ 则属于苯环骨架的振动吸收(杨

林等, 2022)。还可观察到在765~1 256  $\text{cm}^{-1}$ 属于配体分子骨架的面内弯曲振动吸收, 而473  $\text{cm}^{-1}$ 附近的多个吸收峰则归属于Zn—O的特征吸收(Ray et al., 2016)。图3c为XRD图谱, IRMOF-3位于7.8°、9.9°、13.9°和15.6°的特征衍射峰分别对应于(200)、(220)、(400)和(420)的4个晶面与文献报道一致, 说明合成了纯相的IRMOF-3(Rather et al., 2019; La et al., 2023)。使用热重分析了材料在25~800  $^{\circ}\text{C}$ 下的质量损失(图3d), 质量损失可分为3个阶段: 第1阶段(25~140  $^{\circ}\text{C}$ )的质量损失达26.27%, 可归结为调节剂三乙胺的蒸发损失。第2阶段(140~362  $^{\circ}\text{C}$ )的质量损失为13.96%, 主要为有机溶剂DMF的蒸发损失。第3阶段(362~800  $^{\circ}\text{C}$ )的质量损失为25.02%, 主要归因于有机连接体的断裂与晶体骨架的坍塌(Guan et al., 2023)。温度处于140~362  $^{\circ}\text{C}$ 时, 除溶剂分子损失外, 结构保持稳定, IRMOF-3在部分温度范围几乎无损失, 可判定IRMOF-3的热解温度为362  $^{\circ}\text{C}$ , 具有良好的结构热稳定性。对IRMOF-3进行 $\text{N}_2$ 吸脱附等温线测试, 以确定IRMOF-3的比表面积、孔径分布和孔容。吸附等温线(图3e)表明所制备的材料属于IV型等温线且出现H4型回滞环, 对应于多孔吸附时的毛细凝聚现象且孔结构不规整。IRMOF-3的BET比表面积达到62.16  $\text{m}^2/\text{g}$ , 而通过孔径分布图(图3f)可知其孔径类型以介孔为主, 孔容与平均孔径分别为0.08  $\text{cm}^3/\text{g}$ 和3.79 nm。

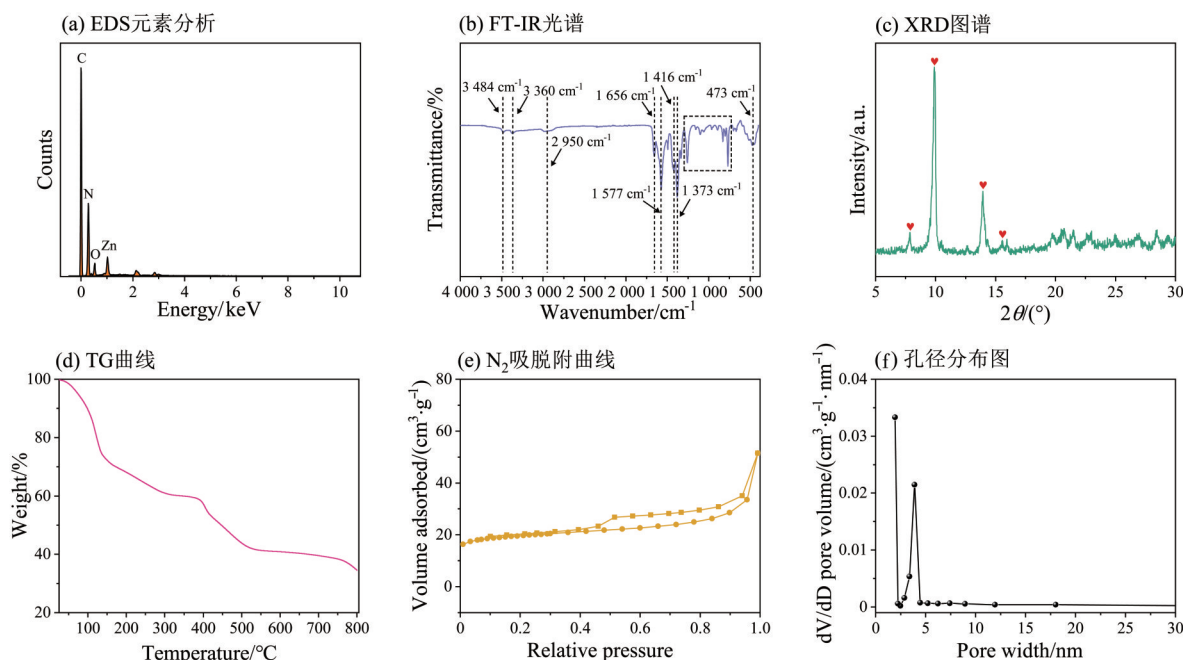


图3 结构表征

Fig. 3 Characterization of structure

## 2.2 IRMOF-3 对于 NIT 的荧光检测性能

**2.2.1 荧光性质** 为了分析 IRMOF-3 的荧光来源,测试了组分的紫外-可见吸收光谱与荧光光谱。图 4a~b 显示,配体  $\text{NH}_2\text{-BDC}$  和 IRMOF-3 具有相似的紫外吸收与荧光发射,在 282 和 328 nm 附近出现的强吸收可归因于配体内的  $n\text{-}\pi^*$  和  $\pi\text{-}\pi^*$  电子跃迁吸收。配体与  $\text{Zn}^{2+}$  配位后产生了 10 nm 的吸收蓝移与小范围的发射蓝移,则是因为配体和金属中心的强配位相互作用后,  $\text{NH}_2\text{-BDC}$  作为  $\pi$ -共轭配体受到光激发后发生了配体至金属的电荷转移(LMCT)并且保留了强荧光发射(汪淑华等,

2013)。  $\text{NH}_2\text{-BDC}$  与 IRMOF-3 相似的荧光发射峰(427 nm 附近),表明其荧光来源为  $\text{NH}_2\text{-BDC}$ ,是一种以配体发光的 LMOFs。进一步测定了 IRMOF-3 在 282、328 nm 以及附近光激发波长下的荧光发射光谱(图 4c), IRMOF-3 在 328 nm 的激发下产生了对应 427 nm 的最强发射,以此确定了最佳光激发波长(328 nm)和光发射波长(427 nm)。通过图 4d 对比可知 IRMOF-3 在 427 nm 发射下的激发光谱和 328 nm 激发下的发射光谱具有几乎一致的吻合,呈现对称性并产生了约 100 nm 的大斯托克斯位移,可避免测试过程中激发光带来的测试干扰。

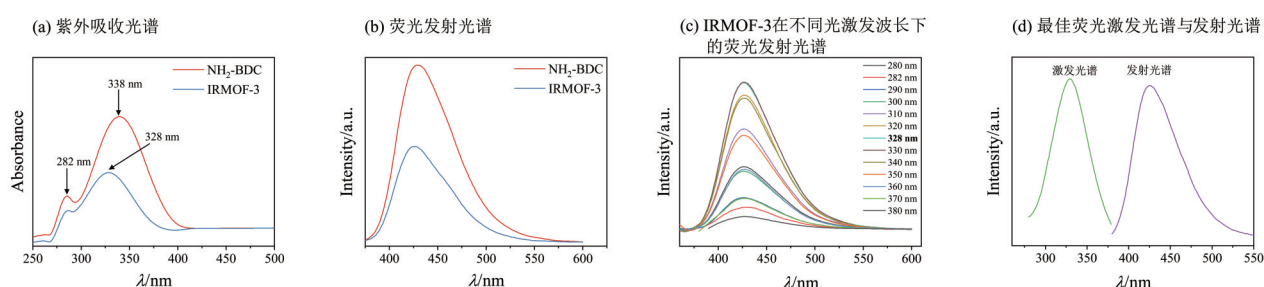


图 4 荧光性质表征

Fig. 4 Characterization of fluorescence properties

**2.2.2 检测条件优化** 为了提高检测的灵敏度,对 IRMOF-3 的检测 pH 环境、溶剂环境和响应时间进行了优化。如图 5a 所示,在 pH 为 1~13 范围内,IRMOF-3 的荧光强度随着 pH 值先增加后减小,相对而言在中性水环境条件时有着最高的荧光强度,可能是由于酸碱条件下材料结构受到了一定程度的破坏而造成荧光强度下降。加入 NIT 后, pH=7 时的荧光强度变化最为显著,对应于检测 NIT 最佳的荧光淬灭 pH,这与 NIT 在酸碱条件下的结构解离有关(Rostami et al., 2023)。测试了 IRMOF-3 在几种常见溶剂中的荧光强度(图 5b),在水中有着

最强的荧光强度并在低极性的溶剂出现了荧光发射蓝移。这是因为在极性较小的有机溶剂环境下,会使材料处于基态的偶极矩大于激发态的偶极矩,而出现发射蓝移的现象(Khatua et al., 2015)。出于最佳淬灭效果以及绿色经济性考虑,以水作为检测的溶剂环境较适宜。对 IRMOF-3 在加入 NIT 后随时间的荧光强度进行测定,通过图 5c 可看出在 365 nm 紫外灯照射下, IRMOF-3 发出明亮的蓝光,并在加入 NIT 后 IRMOF-3 的荧光发射被快速淬灭,1 min 后荧光强度即保持不变,具有快速响应性与稳定性。

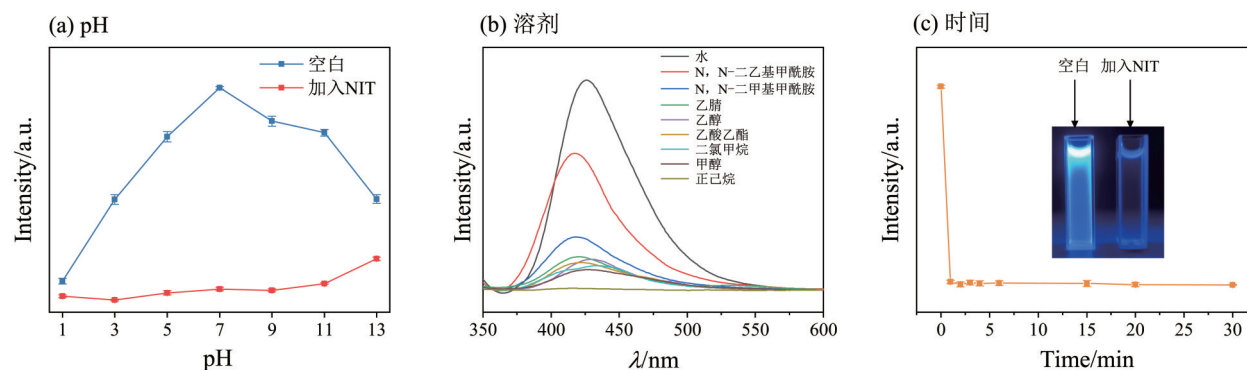


图 5 检测条件优化

Fig. 5 Optimization of detection conditions

**2.2.3 荧光滴定** 在对检测条件优化后进行了荧光滴定实验, 结果见图 6a, 随着所加入的 NIT 浓度增加, IRMOF-3 的荧光强度呈现明显的梯度下降。将滴定结果代入式(1)进行拟合(图 6b), 拟合曲线在 0~38  $\mu\text{mol/L}$  的 NIT 浓度范围内具有良好线性关系( $y = 0.014\ 37x + 1.000\ 33, R^2 = 0.996$ )。而根据式(2)的计算, 检测限低至 0.35  $\mu\text{mol/L}$ 。为判断 IRMOF-3 对检测 NIT 是否具备优异的选择性和抗干扰能力, 本研究模拟农用污染废水配制了一系列可能造成检测影响的干扰物溶液进行测试。多种干扰物(Acetamiprid、Glyphosate、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等)的检测选择性测定结果表明(图 6c), 即便在各种干扰物浓度为 NIT 浓度 5 倍的情况下, 除了 NIT 能造成 IRMOF-3 显著的荧光淬灭外, 其他物质均不能对其荧光强度产生明显影响, 说明了对 NIT 具有良好的选择性识别效果。而在抗干扰实验中(图 6d), 在干扰物质存在的条件下, IRMOF-3

的荧光依然被 NIT 淬灭, 未受到共存干扰物的影响。以上实验结果表明, IRMOF-3 对荧光检测 NIT 在 0~38  $\mu\text{mol/L}$  的范围内具有高相关性与低检测限, 同时具备良好的选择性与强抗干扰能力。本方法与同类型荧光探针相比较也有着优异的检测效果(表 1)。

表 1 IRMOF-3 与其他荧光探针的比较

Table 1 Comparison of IRMOF-3 with other fluorescent probes  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

荧光探针	检出限	线性范围	参考文献
N-CQDs@SiO <sub>2</sub>	5.65	0~1 108	Rostami et al., 2023
Zn-CPTA	0.62	0~40	Wang et al., 2022
In-MOF	4.25	10~50	Chu et al., 2021
In/Tb-MOF	0.63	0~80	Li et al., 2021
MOF-S1	0.44	0~200	Su et al., 2021
IRMOF-3	0.35	0~38	本研究

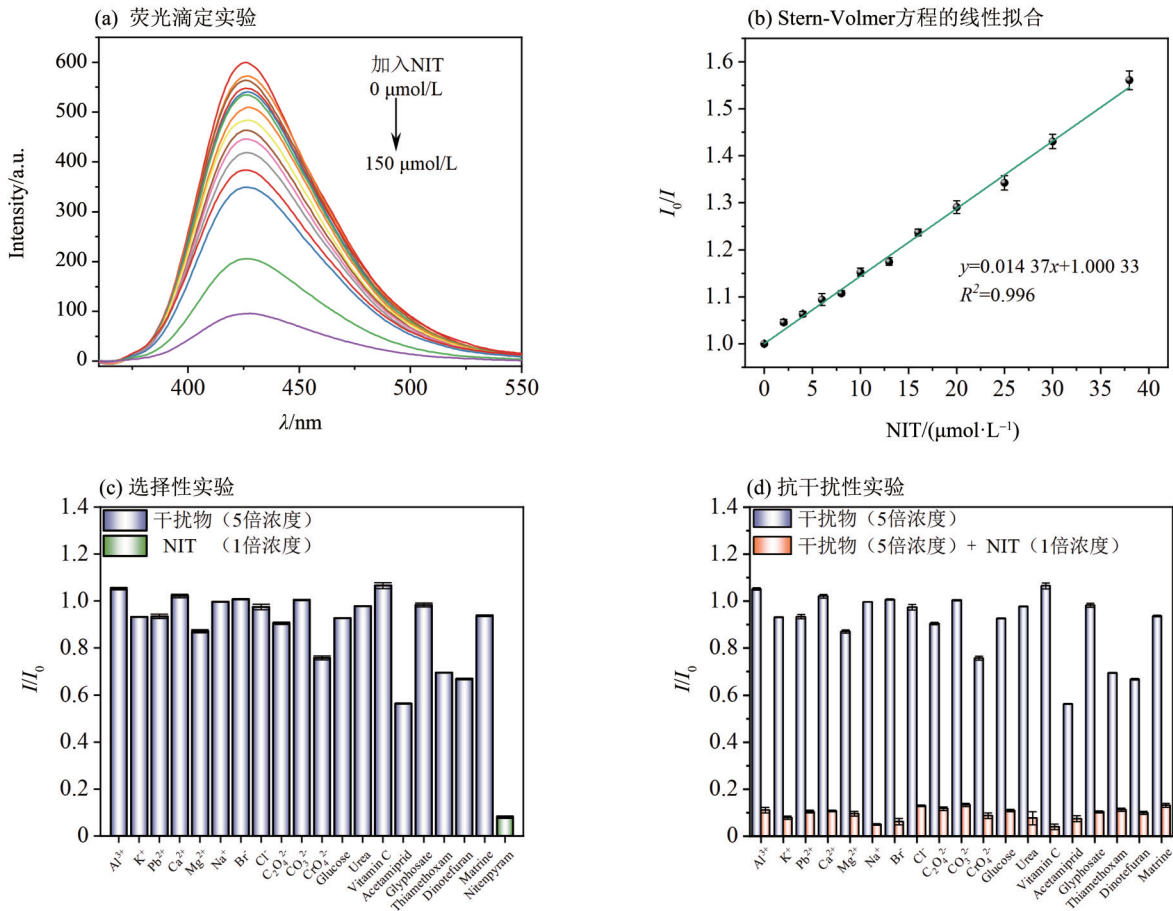


图 6 荧光检测实验

Fig. 6 Fluorescence detection experiments

**2.3 IRMOF-3 对于 NIT 的荧光检测机理**

通过 XRD、FT-IR、紫外吸收光谱以及 XPS 来

分析 IRMOF-3 对于 NIT 的荧光淬灭机理(图 7)。如图 7a 的 XRD 衍射图谱可以看出, IRMOF-3 在检测

NIT后的XRD衍射峰和强度未产生明显变化,结构保持稳定,排除了结构破坏导致的淬灭。FT-IR谱图表明(图7b)检测NIT后在 $3\ 484$ 、 $3\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 属于伯胺的伸缩振动峰被以 $3\ 320\ \text{cm}^{-1}$ 为中心的一OH的伸缩振动宽峰所覆盖, $1\ 656$ 和 $1\ 577\ \text{cm}^{-1}$ 对应于C=O伸缩振动峰与N—H弯曲振动峰向低波数位移,对应于材料结构中羧基、氨基同NIT分子中硝基等基团的相互作用。而在 $1\ 373$ 和 $1\ 256\ \text{cm}^{-1}$ 对应于配体结构的振动吸收峰出现了峰强度下降,归因于苯环分子与NIT中吡啶基团之间的环共轭作用,有效吸附了NIT分子。同时在 $473\ \text{cm}^{-1}$ 属于Zn—O的多个特征吸收出现了峰强度下降,则说明NIT分子同金属中心产生了配位作用(Zhou et al., 2022)。所测定的几种农药及其他干扰物的紫外吸收光谱(图7c)表明,只有NIT存在位于 $300\ \text{nm}$ 的强吸收峰与IRMOF-3的激发光谱最为接近,NIT的紫外吸收带与IRMOF-3的激发光谱存在明显重叠,可见荧光内滤效应即能量竞争吸收是导致荧光淬灭的主要原因。除此之外,还有可能的荧光淬灭机理为电子转移效应。配体中的氨基作为富电子基使IRMOF-3具有强荧光作用,而NIT分子中的硝基基团是缺电子基,检测过程中两种基团的相互作用会产生光诱导的电子转移而导

致荧光淬灭(Yang et al., 2020)。因此进一步使用XPS表征分析IRMOF-3与NIT分子之间的相互作用机理,如图7d的XPS总谱所示,检测NIT后C 1s结合能强度增强,而N 1s、O 1s和Zn 2p的结合能强度均下降。相对应检测NIT后的元素含量也发生了明显变化,C 1s相对原子含量百分比由 $59.76\%$ 增加到 $72.71\%$ ,而N 1s、O 1s与Zn 2p的相对原子含量百分比则分别由 $2.82\%$ 、 $32.26\%$ 和 $5.16\%$ 下降到 $1.99\%$ 、 $23.58\%$ 和 $1.72\%$ ,进一步表明产生了对于NIT分子的有效吸附。结合图7e的Zn 2p精细谱可知检测NIT后产生了向低结合能的峰位移与强度变化,说明金属中心发生了与NIT分子中的吡啶N配位。对图7f的N 1s精细谱图进行分峰拟合可知,检测前N 1s的2个峰位分别是 $401.76$ 和 $399.97\ \text{eV}$ 均归属于氨基基团,检测NIT后除峰强度降低外,其中位于 $401.76\ \text{eV}$ 的峰位则向高结合能位移至 $402.07\ \text{eV}$ ,表明电子分布发生变化,验证了电子分布转移效应的存在(Guan et al., 2023; Wang et al., 2024)。XPS表征结果与红外分析相匹配,除了NIT对激发光的能量竞争吸收外,电子转移效应所导致的荧光淬灭也是IRMOF-3对NIT分子的荧光检测机理之一。

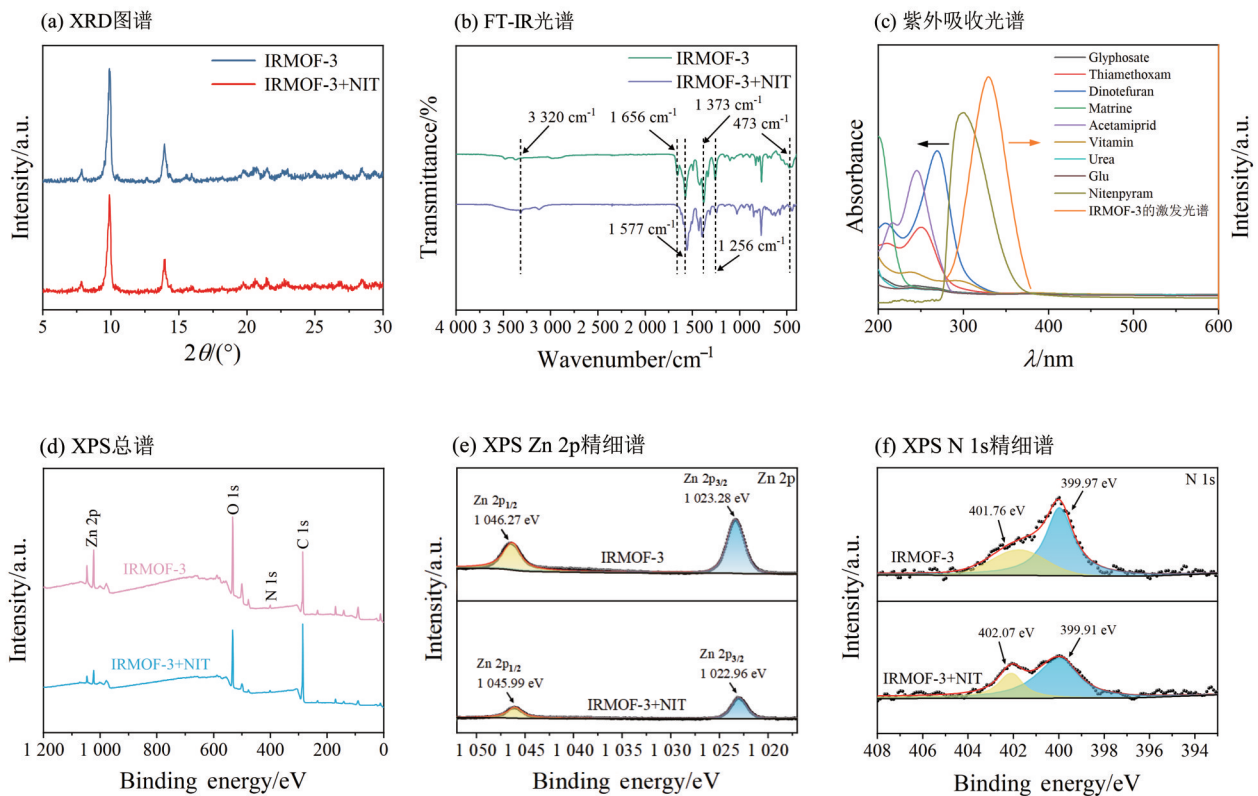


图7 检测机理表征

Fig. 7 Characterization of detection mechanisms

## 2.4 实际水样中 NIT 的检测

采用加标回收方法, 评价本检测方法在实际应用中的可行性, 结果如表 2 所示。在 0~30  $\mu\text{mol/L}$  的 NIT 加标量下, 本方法表现出良好的回收率与稳

定性, 3 种水样的回收率在 95.16%~106.51%, 相对标准偏差(RSD)  $\leq 6.68\%$ , 表明在实际水样的检测中具有准确性和稳定性。

表 2 实际水样中 NIT 的检测<sup>1)</sup>  
Table 2 Detection of NIT in actual water samples

样品	加入量 / ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检测量 / ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率 / %	相对标准偏差 / %
灌溉用水	0	0	-	2.19
	0.5	0.52	103.37	4.98
	1	0.95	95.16	2.09
	10	9.58	95.78	4.76
	20	21.01	105.04	5.72
	30	30.98	103.28	4.05
湖水	0	0	-	3.25
	0.5	0.48	95.44	3.61
	1	0.99	98.50	4.96
	10	10.13	101.31	6.51
	20	20.24	101.19	6.68
	30	31.36	104.52	4.36
自来水	0	0	-	0.73
	0.5	0.53	106.27	4.54
	1	0.97	97.05	1.76
	10	9.86	98.64	4.51
	20	21.30	106.51	3.12
	30	30.29	100.96	3.35

1) “-”表示未加标。

## 3 结 论

相对于耗时复杂的常规分析方法, 荧光分析法选择性好、干扰少和灵敏度高特点使其具备优势。传统有机发光分子作为主要的荧光探针由于自身的潜在生理毒性, 应用于水质分析则可能产生二次污染, 而有机-无机混杂的荧光探针材料则可通过离心分离、过滤和磁性吸附等手段从水体中去除, 避免了这一问题。但有机-无机混杂类荧光探针材料的复杂制备技术阻碍了其进一步应用, 对更加简便快捷的合成方法进行探究具有重

要意义, 同时经济适用性也是投入应用所需要考虑的关键问题, 研究绿色合成制备技术和可循环使用性将赋予其更多的经济利用价值。在本研究中采用了无耗能的室温反应法制备 IRMOF-3, 具有良好的结晶性和高荧光效率。基于激发光能量的竞争吸收以及电子转移效应的荧光检测机理, 实现了 IRMOF-3 对于 NIT 的荧光定量分析, 具有快速响应性、低检测限和强抗干扰能力等优点。在对模拟水样的样品加标回收实验中也表明具备实际应用能力, 可作为 NIT 类农药污染水体定量分析的一种可靠方法。

## 参考文献:

汪淑华, 李鹏飞, 王正仁, 等. 2013. IRMOF-3 配位共价修饰化合物的固态发光性质研究 [J]. 分析测试学报, 32 (6): 772-775.

杨林, 吕美婵. 2022. IRMOF-3@PAA/PVDF 复合纳滤膜的制备及性能 [J]. 功能材料, 53(1): 1147-1153.  
ABDELHAMEED R M, EL-NAGGAR M, TAHA M, et al,

2020. Designing a sensitive luminescent probe for organophosphorus insecticides detection based on post-synthetic modification of IRMOF-3 [J]. *J Mol Struct*, 1199: 127000.
- ALSHEMMARI H, AL-KASBI M M, KAVIL Y N, et al, 2023. New and legacy pesticidal persistent organic pollutants in the agricultural region of the Sultanate of Oman [J]. *J Hazard Mater*, 459: 132205.
- CHU Q Q, ZHANG B, YANG Z P, et al, 2021. Stable indium pyridylcarboxylate framework with highly selective adsorption of cationic dyes and effective nitenpyram detection [J]. *Inorg Chem*, 60(7): 5232–5239.
- GUAN J P, HE Q, LIU Q, et al, 2023. Cu<sup>2+</sup> assisted carnation-like fluorescent metal-organic framework for triple-mode detection of glyphosate in food samples [J]. *Food Chem*, 408: 135237.
- JIE B R, LIN H D, ZHAI Y X, et al, 2023. Mechanism, design and application of fluorescent recognition based on metal organic frameworks in pollutant detection [J]. *Chem Eng J*, 454: 139931.
- KAMAL S, KHALID M, KHAN M S, et al, 2023. Metal organic frameworks and their composites as effective tools for sensing environmental hazards: An up to date tale of mechanism, current trends and future prospects [J]. *Coord Chem Rev*, 474: 214859.
- KHATUA S, GOSWAMI S, BISWAS S, et al, 2015. Stable multiresponsive luminescent MOF for colorimetric detection of small molecules in selective and reversible manner [J]. *Chem Mater*, 27(15): 5349–5360.
- LAN T N, VAN H D, TUAN T P A, et al, 2023. Novel composites of nano-metal-organic frameworks (IRMOF-3) and silver nanoparticles for the ultra-sensitive performance of SERS sensing and optical fiber modes [J]. *J Sci Adv Mater Devices*, 8(3): 100584.
- LI A J, CHU Q Q, ZHOU H F, et al, 2021. Effective nitenpyram detection in a dual-walled nitrogen-rich In(iii)/Tb(iii)-organic framework [J]. *Inorg Chem Front*, 8(9): 2341–2348.
- LI D, WANG H, ZHANG X, et al, 2014. Morphology design of IRMOF-3 crystal by coordination modulation [J]. *Cryst Growth Des*, 14(11): 5856–5864.
- LI X J, XIE S Q, HU Y Z, et al, 2021. AlEgen modulated per-functionalized flower-like IRMOF-3 frameworks with tunable light emission and excellent sensing properties [J]. *Chem Commun*, 57(19): 2392–2395.
- LIAN X, YAN B, 2015. Multi-component luminescent lanthanide hybrids of both functionalized IRMOF-3 and SBA-15 [J]. *New J Chem*, 39(8): 5898–5901.
- PHOGAT A, SINGH J, KUMAR V, et al, 2022. Toxicity of the acetamiprid insecticide for mammals: A review [J]. *Environ Chem Lett*, 20(2): 1453–1478.
- RATHER R A, SIDDIQUI Z N, 2019. Sulfonic acid functionalized metal-organic framework (S-IRMOF-3): A novel catalyst for sustainable approach towards the synthesis of acrylonitriles [J]. *RSC Adv*, 9(28): 15749–15762.
- RATHI B S, KUMAR P S, VO D V N, 2021. Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment [J]. *Sci Total Environ*, 797: 149134.
- RAY C A, BHATTACHARYA D, SAHU S K, 2016. Magnetic nanoscale metal organic frameworks for potential targeted anticancer drug delivery, imaging and as an MRI contrast agent [J]. *Dalton Trans*, 45(7): 2963–2973.
- ROSTAMI M, ZHANG B, ZHANG Y, 2023. Selective detection of nitenpyram by silica-supported carbon quantum dots [J]. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, 292: 122387.
- SU B Y, LIAO S Y, ZHU H T, et al, 2021. Fabrication of a 2D metal-organic framework(MOF) nanosheet colloidal system and investigation of its fluorescence response to pesticide molecules [J]. *Anal Methods*, 13(47): 5700–5710.
- WAGNER M, LIN K Y A, OH W D, et al, 2021. Metal-organic frameworks for pesticidal persistent organic pollutants detection and adsorption - A mini review [J]. *J Hazard Mater*, 413: 125325.
- WANG J X, SUN Y Y, WANG P P, et al, 2024. A dual-emitting fluoroprobe fabricated by aloe leaf-based N-doped carbon quantum dots and copper nanoclusters for nitenpyram detection in waters by virtue of inner filter effect and static quenching principles [J]. *Anal Chim Acta*, 1289: 342182.
- WANG W Z, YANG F, YANG Y C, et al, 2022. Rational synthesis of a stable rod MOF for ultrasensitive detection of nitenpyram and nitrofurazone in natural water systems [J]. *J Agric Food Chem*, 70(50): 15682–15692.
- YANG J M, LIU Q, KANG Y S, et al, 2014. Controlled growth and gas sorption properties of IRMOF-3 nano/microcrystals [J]. *Dalton Trans*, 43(44): 16707–16712.
- YANG L, LIU Y L, LIU C G, et al, 2020. A built-in self-calibrating luminescence sensor based on RhB@Zr-MOF for detection of cations, nitro explosives and pesticides [J]. *RSC Adv*, 10(33): 19149–19156.
- YAZHINI C, RAFI J, CHAKRABORTY P, et al, 2022. Inner filter effect on amino-functionalized metal-organic framework for the selective detection of tetracycline [J]. *J Clean Prod*, 373: 133929.
- ZHOU Q Z, WANG W Z, LIU F M, et al, 2022. Removal of difenoconazole and nitenpyram by composite calcium alginate beads during apple juice clarification [J]. *Chemosphere*, 286: 131813.
- ZHOU X, ZHANG Y, YANG X G, et al, 2012. Functionalized IRMOF-3 as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates [J]. *J Mol Catal A Chem*, 361/362(9): 12–16.