

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2017.03.021

金属有机框架 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 增强过氧化氢氧化鲁米诺化学发光法检测过氧化氢^①

董 森, 董文飞, 黄玉明, 奉 萍

三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 基于金属有机框架 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 有效增强 H_2O_2 氧化鲁米诺体系的化学发光, 建立了一种检测 H_2O_2 的新方法. 在最优条件下, 该方法检测 H_2O_2 的线性范围为 $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/L, 检出限为 4.7×10^{-8} mol/L. 用于水样中 H_2O_2 的测定, 获得满意结果.

关 键 词: 化学发光法; 鲁米诺; 金属有机框架; 过氧化氢

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)03-0134-03

化学发光分析法具有灵敏度高、动态范围宽、仪器简单及易于实现自动化等优点, 而鲁米诺-过氧化氢体系是最常见的化学发光体系之一. 其研究工作主要集中在寻找能有效催化过氧化氢的催化剂, 包括金属离子^[1]、金属化合物^[2]、酶^[3]以及具有类酶活性的纳米材料^[4]等. 金属有机框架(MOF)是一种由金属离子或金属簇与有机配体通过配位自组装形成的聚合物材料, 有多孔结构、高比表面积以及孔道有序可控等特点, 因此在催化等方面具有巨大的应用潜力. 到目前为止, 已发现铁类 MOF 如 PCN-222^[5], MIL-53^[6], $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ ^[7]等有类过氧化物酶活性. 但是, 这些铁类 MOF 的模拟酶研究都是基于比色法^[5-8], 未见其在化学发光分析中的应用. 本研究利用 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 金属有机框架对鲁米诺-过氧化氢化学发光体系的催化作用, 构建一个简单、灵敏的过氧化氢分析检测新方法.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

过氧化氢储备液(现配现用, 用 30 % 过氧化氢稀释至所需浓度); 鲁米诺储备液(用 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液配制的 1×10^{-3} mol/L 的鲁米诺储备溶液; 德国, Merck 公司); 碳酸钠; 碳酸氢钠; 2-氨基对苯二甲酸; 六水合三氯化铁; N,N-二甲基甲酰胺; 实验试剂均为分析纯, 购自重庆市钛新化学试剂有限公司; 实验用水均为去离子水.

微波炉(MARS-5); 多功能化学发光/生物发光分析系统(IFFL-D MCFL-A, 西安瑞迈电子科技有限公司); 紫外-可见分光光度计(UV-2450, 中国苏州)、荧光光度计(F-7000, 日本日立); pH 计(PHS-3D, 上海精密科学仪器有限公司).

1.2 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 的合成

按照文献方法合成 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ ^[9], 将 124.5 mg 六水合氯化铁与 83.4 mg 的 2-氨基对苯二甲酸溶解分散在 10 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 然后转移到微波炉(MARS-5)中, 加热 5 min 升温至 150 °C, 保温 15 min, 微波功率设定为 600 W. 加热过程结束后, 反应后的悬浮液用乙醇与 N,N-二甲基甲酰胺交替

① 收稿日期: 2016-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21075099).

作者简介: 董 森(1990-), 女, 河南人, 硕士研究生, 主要从事发光分析的研究.

通信作者: 黄玉明, 教授, 博士研究生导师. 奉 萍, 教授, 硕士研究生导师.

洗涤,离心,最后在 60 ℃ 条件下真空干燥则可以得到 $\text{NH}_2\text{-MIL-88 MOF}$.

1.3 实验方法

配制系列浓度的 H_2O_2 标准溶液,将 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 催化剂注入去离子水载流中,与鲁米诺及 H_2O_2 混合,记录相应的化学发光信号,以发光强度增加值 $\Delta I = I_c - I_0$ 进行定量(I_c 和 I_0 分别为加入和未加入过氧化氢时的发光强度).实际样品分析时,取 25 mL 自来水进行测定,同时进行加标回收实验.

2 结果讨论

本实验对比了 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 存在与否对鲁米诺和过氧化氢体系发光强度的影响,图 1 的结果表明,存在 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 时体系在 426 nm 处的化学发光强度比原来增长了 15 倍左右, $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 能够作为优异的催化剂催化鲁米诺和过氧化氢体系,据此,可构建检测过氧化氢的方法.

2.1 鲁米诺 pH 和浓度优化

本文首先研究了鲁米诺的 pH 值对反应体系的影响.通过调节 0.1 mol/L NaHCO_3 -0.1 mol/L Na_2CO_3 的比例配制了 pH 值为 9.0~13.0 的缓冲体系.当鲁米诺 pH 值增加至 11.0 时,体系的化学发光强度达到最高值,而当 pH 值继续增加,发光强度则会随着 pH 值的增加而降低,因此选择 pH=11.0 为最优的鲁米诺 pH 值.探讨了鲁米诺浓度在 1~100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内对体系发光强度的影响,图 2 表明,体系化学发光强度开始会随鲁米诺浓度增加而大大升高,当鲁米诺浓度达到 10 $\mu\text{mol/L}$ 以后,体系发光强度变化不明显,但由于 10 $\mu\text{mol/L}$ 前体系发光强度增长趋势较快,因此最终选择更为稳定的 15 $\mu\text{mol/L}$ 作为鲁米诺的最优浓度.

2.2 催化剂浓度的优化

研究了在 1~50 mg/L 的 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 质量浓度范围内体系发光强度的变化.图 3 显示,当材料质量浓度低于 25 mg/L 时,体系发光强度随材料质量浓度增加而增加,而材料质量浓度继续增加,体系发光强度变化并不明显.因此,选择 25 mg/L 作为催化剂的最优质量浓度.

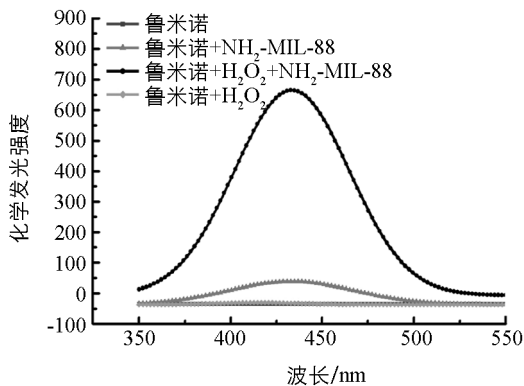


图 1 $\text{NH}_2\text{-MIL-88}$ 对鲁米诺-过氧化氢体系化学发光的影响

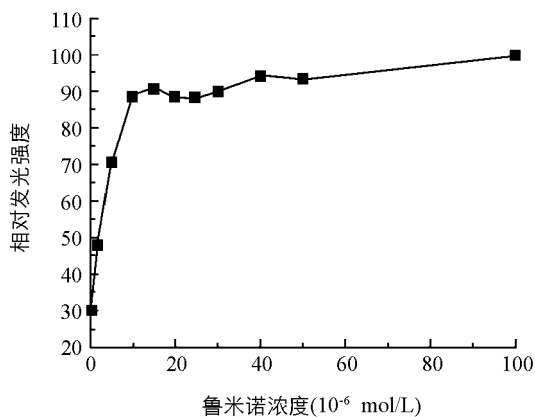


图 2 鲁米诺浓度对体系发光强度的影响

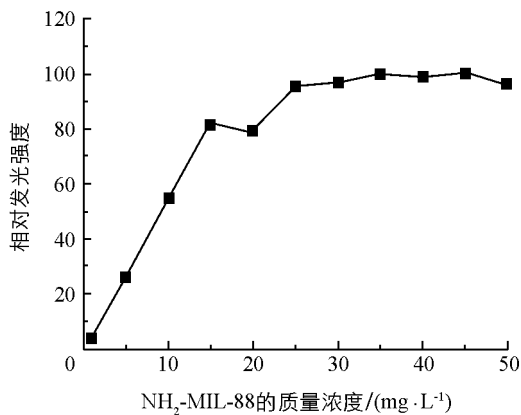


图 3 催化剂质量浓度对体系发光强度的影响

2.3 工作曲线及检出限

在以上最优条件下, H_2O_2 浓度在 $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内与其相应的化学发光强度呈现出良好的线性关系,线性方程为 $\Delta I = 390.22c + 626.76$ ($r^2 = 0.9929$, $n = 9$),对过氧化氢的检出限(3σ)为 4.7×10^{-8} mol/L.

2.4 干扰实验

考察了水中各种常见离子对测定 1×10^{-6} mol/L H_2O_2 的干扰,结果表明,在 5 % 的误差允许范围内,1 000 倍的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NH_4^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , 500 倍的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Br^- , Ba^{2+} ,

100 倍的 PO₄³⁻, Al³⁺, 5 倍的 Fe³⁺, Fe²⁺ 以及 1 倍的 Ag⁺ 均不干扰 H₂O₂ 的测定。

2.5 分析应用

运用该方法测定自来水中 H₂O₂ 的测定, 同时进行加标回收实验, 结果见表 1。由表 1 可见, 回收率在 84%~100% 之间, 因此本法可用于水样中 H₂O₂ 的测定。

表 1 自来水中 H₂O₂ 浓度测定

H ₂ O ₂ 浓度/(μmol · L ⁻¹)	加入浓度/(μmol · L ⁻¹)	测得值/(nmol · L ⁻¹)	回收率/%
1.74	0.5	2.16	83.97
	1	2.74	100.35
	5	6.46	94.36

参考文献:

[1] 贾生华, 章竹君. Luminol-H₂O₂-Co(Ⅱ)体系化学发光反应的研究——水样、血液、矿石中痕量钴的测定 [J]. 化学学报, 1984, 42 (12): 1257—1261.

[2] 石文兵. CeO₂ 纳米粒子催化鲁米诺-过氧化氢的化学发光特性 [J]. 中国测试, 2013, 39(3): 34—37.

[3] 张文艳, 周延秀, 李 峰, 等. 增强辣根过氧化物酶催化鲁米诺化学发光反应的新型增强剂四苯硼钠 [J]. 分析化学, 1998, 26(1): 100—102.

[4] 李永新, 赵丹华, 朱昌青, 等. 四磺基锰酞菁作为过氧化物模拟酶在过氧化氢化学发光测定中的应用 [J]. 分析化学, 2002, 30 (10): 1247—1249.

[5] FENG D W, GU Z Y, LI J R, et al. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts [J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 124. (41): 10453—10456.

[6] AI L H, LI L, ZHANG C H, et al. MIL-53(Fe): A Metal-Organic Framework with Intrinsic Peroxidase-Like Catalytic Activity for Colorimetric Biosensing [J]. Chem Eur J, 2013, 19(45): 4526—4531.

[7] LIU Y L, ZHAO X J, YANG X X, et al. A Nanosized Metal-Organic Framework of Fe-MIL-88NH₂ as a Novel Peroxidase Mimic Used for Colorimetric Detection of Glucose [J]. Analyst, 2013, 138(16): 4526—4531.

[8] ZHANG J W, ZHANG H T, DU Z Y, et al. Water-Stable Metal-Organic Frameworks with Intrinsic Peroxidase-Like Catalytic Activity as a Colorimetric Biosensing Platform [J]. Chem Commun, 2014, 50(9): 1092—1094.

[9] MA M Y, BÉTARD A, WEBER I, et al. Iron-Based Metal-Organic Frameworks MIL-88B and NH₂-MIL-88B: High Quality Microwave Synthesis and Solvent-Induced Lattice “breathing” [J]. Cryst Growth Des, 2013, 13(6): 2286—2291.

Enhanced Chemiluminescence of Luminol-H₂O₂ Induced by NH₂-MIL-88 Metal-Organic Frameworks and Its Application to H₂O₂ Detection

DONG Miao, DONG Wen-fei, HUANG Yu-ming, FENG Ping

The Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education, Chongqing 400715; School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: A chemiluminescence method was developed for hydrogen peroxide determination, which is based on an enhanced chemiluminescence in the presence of NH₂-MIL-88 as catalyst in the luminol-H₂O₂ system. Under the optimal conditions, the linear range for hydrogen peroxide ranged from 1×10⁻⁷ mol/L to 2×10⁻⁵ mol/L, and the detection limit was 4.7×10⁻⁸ mol/L. Used in the detection of hydrogen peroxide in tap water, this method gave satisfactory results.

Key words: chemiluminescence; luminol; hydrogen peroxide; metal-organic framework

