

荧光金属有机框架材料用于铀污染检测的研究进展

李晓蕾^{1a}, 徐婧雯^{1a}, 李振宇^{*1a}, 张帅^{*1a}, 杨磊^{*1b}, 李金花², 刘伟^{1a}

(1.烟台大学 a.环境与材料工程学院, b.核装备与核工程学院, 山东 烟台 264005;

2.中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带生态环境监测技术与装备山东省工程研究中心, 山东 烟台 264003)

摘要:铀作为一种关键的核燃料与战略资源,在其开采、加工和使用过程中产生的环境污染问题日益凸显。铀污染兼具化学毒性和放射性毒性,不仅直接损伤生物体,还能通过环境迁移引发生物富集效应,对生态系统和人类健康构成双重威胁。传统检测技术如电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)虽精度高,灵敏度好,但设备昂贵、操作复杂,且难以实现现场实时检测,限制了其在环境监测中的广泛应用。荧光金属-有机框架(MOFs)材料凭借其高比表面积、可调孔径的结构特性,通过分子工程可定向设计铀酰离子(UO_2^{2+})的特异性识别位点,从而实现铀的高效捕获与检测。这类材料的发光单元与 UO_2^{2+} 相互作用时,可触发荧光信号显著变化,其光物理特性在复杂介质中表现出良好的稳定性与抗干扰能力,为实际环境检测提供了技术可行性。当前研究通过优化配体功能化、调控孔道微环境等策略,进一步提升了材料的检测性能。然而,荧光 MOFs 在长期使用中仍面临配位结构稳定性不足、传质效率受限等挑战。未来需结合多学科交叉技术,探索材料功能集成化设计,为铀污染监测与治理提供更高效、可靠的技术支撑。

关键词:金属有机框架(MOFs);荧光;铀污染;检测机制;应用

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)05-0047-09

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0039

Progress of Fluorescent Metal-Organic Framework Materials for Uranium Contamination Detection LI Xiao-lei^{1a}, XU Jing-wen^{1a}, LI Zhen-yu^{*1a}, ZHANG Shuai^{*1a}, YANG Lei^{*1b}, LI Jin-hua², LIU Wei^{1a} (1a.School of Environmental and Materials Engineering, 1b.School of Nuclear Equipment and Nuclear Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2.Coastal Zone Ecological Environment Monitoring Technology and Equipment Shandong Engineering Research Center, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract: Uranium, as a critical nuclear fuel and strategic resource, has increasingly prominent environmental pollution issues arising from its mining, processing, and utilization. Uranium contamination exhibits dual threats of chemical toxicity and radiotoxicity, capable of directly damaging organisms and inducing bioaccumulation effects through environmental migration, posing dual risks to ecosystems and human health. Although traditional detection technologies such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) demonstrate high precision and sensitivity, their widespread application in environmental monitoring is constrained by expensive equipment, complex operations, and difficulties in achieving on-site real-time detection. Fluorescent metal-organic frameworks (MOFs) show uranium detection potential through high surface area and tunable pores. Molecular engineering allows targeted design of uranyl ion (UO_2^{2+}) recognition sites, enabling efficient capture and detection. These materials display clear fluorescence shifts when interacting with UO_2^{2+} , maintaining stable photophysical properties with strong anti-interference in complex environments, enabling practical detection. Current research improves performance through ligand functionalization and pore microenvironment control. However, fluorescent MOFs still confront challenges including structural instability during prolonged use and restricted mass transfer efficiency. Future development needs interdisciplinary strategies to develop integrated material designs, advancing more efficient uranium pollution monitoring and remediation solutions.

Key words: metal-organic framework (MOFs); fluorescence; uranium contamination; detection mechanism; application

近年来,全球能源需求持续增长,而传统化石能源仍占主导地位。然而,化石能源储量有限,是一种不可再生的能源,过度使用会导致其逐渐枯竭。此外,化石燃料的燃烧会导致温室效应^[1],

收稿日期:2025-03-04;修回日期:2025-03-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22176210);山东省自然科学基金青年项目(ZR2024QB270)。

作者简介:李晓蕾(2000-),女,山东德州人,硕士生,主要研究方向为荧光金属有机框架材料的设计合成。

通讯作者:张帅, E-mail: s.zhang@ytu.edu.cn; 杨磊, E-mail: Y_LEI@ytu.edu.cn; 李振宇, E-mail: lizhenyu@ytu.edu.cn。

加剧全球气候变化。因此,发展低碳高效的清洁能源已成为全球能源转型的必然选择。作为一种高效、低碳且安全性不断提升的能源形式,核能在减少碳排放、优化能源结构方面发挥着关键作用。已成为我国实现碳达峰与碳中和战略目标的重要支柱^[2]。然而,随着核电产业的快速发展,放射性污染尤其是铀污染的检测与治理面临严峻挑战。铀作为核反应的核心燃料,不仅具有较长半衰期,其化学形态铀酰离子(UO_2^{2+})更表现出较强的环境移动性及生物毒性^[3-6];一旦通过核废料泄漏等途径进入环境,可长期滞留于水体及土壤中,并通过食物链富集,最终引发人体器官功能损伤甚至 DNA 结构破坏^[7,8]。因此,开发兼具快速响应、高灵敏度和精准识别特性的铀污染原位检测技术,对核能可持续发展具有重大现实意义。

当前铀污染检测技术主要分为实验室分析法和现场检测法两大类。实验室分析方法(如 ICP-MS、ICP-AES 和 TIMS)虽能实现 ppt 级检测限与高精度分析^[9-11],但依赖大型仪器和专业操作人员,难以满足突发污染事件的现场快速检测需求。现场检测技术中,电化学法虽具备快速响应和选择性识别优势^[12],却因复杂的前处理流程、电极材料易失活及可能产生二次污染等问题限制了实际应用。近年来,基于功能材料的化学检测技术取得显著突破^[13-16],其中以金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)为代表的晶态多孔材料,凭借其可定制的孔道结构、高比表面积及丰富的表面活性位点,在铀污染检测领域展现出独特优势^[16]。特别是荧光型 MOFs 材料,通过巧妙整合晶体框架的结构可设计性与发光中心的信号转导功能,成功实现了对 UO_2^{2+} 的高效捕获与可视化检测:当 UO_2^{2+} 与 MOFs 中的特异性识别位点(如磷酸基、酰胺基)结合时,可通过荧光共振能量转移(FRET)、光诱导电子转移(PET)等机制引起荧光强度或发射波长的显著变化,检测限可低至 nmol/L 级^[17-20]。相比于传统的电化学法,荧光 MOFs 在灵敏度和选择性方面表现更优,能够实现痕量 UO_2^{2+} 的精准检测,并具备较强的抗干扰能力,适用于复杂环境样品分析。此外,与纳米材料(如量子点、碳点)基传感器相比,MOFs 的结构可控性更强,可通过配体修饰进一步优化识别特异性和荧光响应特性。然而,荧光 MOFs 在实际应用中仍面临一定挑战,例如其在水相环境中

的长期稳定性有待提升,同时循环使用能力也需要进一步优化。因此,未来的研究应聚焦于提高荧光 MOFs 的水稳定性、增强选择性识别能力,并探索低成本、便携化的检测方案,以推动其在铀污染现场检测中的广泛应用。

基于中心金属节点的差异,现有荧光 MOFs 检测体系主要分为 3 类:1)以 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等镧系元素为发光中心的 MOFs,利用其尖锐的特征发射峰实现高选择性检测;2)以 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 等过渡金属为节点的 MOFs,依托稳定的框架结构适应复杂环境;3)MOFs 与量子点、上转换纳米颗粒等构筑的复合传感器,通过双发射比率信号提升抗干扰能力^[21-23]。本文将从分子设计策略、构效关系解析及实际应用场景 3 个维度系统综述该领域的最新进展,揭示“结构-性能”关联性,并提出未来研究方向。

1 荧光 MOFs 的发光机制与铀检测原理

1.1 荧光 MOFs 的发光来源

根据发光机理的不同^[24],荧光 MOFs 可分为金属中心发光(MC)、配体中心发光(LC)、金属对配体电荷转移(MLCT)、配体-金属电荷转移(LMCT)、配体-配体电荷转移(LLCT)和金属-金属电荷转移(MMCT),或是通过封装荧光客体(GI)分子发光。MC^[25]通常存在于镧系 MOFs(Ln-MOFs)中,采用 Ln^{3+} (如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+})合成的材料存在的跃迁形式是 4f 能级中的 f-f 跃迁,由于它的最外层电子轨道充满电子,导致未充满电子的 f 轨道产生跃迁,然而这种 f-f 跃迁属于禁阻跃迁,导致镧系金属对光的吸收能力较弱,需通过与配体的耦合作用实现能量转移(即“天线效应”)产生高能量的激发光;LC^[26]发光较为常见,大多数荧光分子属于典型的共轭有机化合物,在紫外和可见光区域均有吸收。当 MOFs 材料中以过渡金属等作为金属节点时,其发光中心通常为有机配体,但也可能存在金属离子对有机配体的干扰,甚至在金属离子和金属离子之间形成各类电荷转移(MLCT、LMCT、LLCT 和 MMCT)发光。荧光复合 MOFs 材料是通过在 MOFs 表面负载或封装荧光物质(如量子点、染料分子等)而制备的^[27]。复合 MOFs 材料的发光可以分为独立发光和相互作用发光两种。对于前者,形成复合材料后,MOFs 及其封装材料的荧光不会相互干扰,荧光强度保持不变。对于后者,复合 MOFs 材料主要通过

MOFs 与封装材料之间的荧光共振能量转移 (FRET) 发光。当供体与受体的发射-吸收光谱有效重叠且距离足够近时,可能发生 FRET,导致供体荧光强度降低,而受体发射强度高于本身的特征荧光。

1.2 铀与 MOFs 的相互作用机制

铀酰离子(UO_2^{2+})呈线性结构,使其赤道平面上存在多个空配位点,易与 MOFs 中的氧/氮供体(如羧基、氨基)形成稳定的配位键,从而引发以下 3 类荧光响应。

1.2.1 荧光猝灭

文献^[28-31]表明,荧光猝灭(图 1a)通常由以下原因引起:1) 光诱导电子转移(PET);2) 荧光共振能量转移(FRET);3) 内滤效应(IFE)。基于 PET 原理的荧光猝灭是通过电子供体和电子受体分子在共同激发时发生电子转移而实现的。FRET 是当 MOFs 的发射带与 UO_2^{2+} 的吸收带之间有较大重叠时产生的,共振能量从 MOFs 转移到 UO_2^{2+} ,导致荧光猝灭。IFE 是当荧光体浓度较大或与其他吸光物质共存时,荧光体或其他吸光物质对激发光或发射光的吸收导致了荧光猝灭。

1.2.2 荧光增强

荧光增强(图 1b)检测铀酰离子的机制主要有两种^[32-34]:一种是 UO_2^{2+} 吸附使 MOFs 结构刚性化,抑制非辐射跃迁,增强天线效应(如 Eu-MOFs)^[32];另一种是 UO_2^{2+} 与荧光 MOFs 材料发生配位,有机配体敏化铀酰离子,使其荧光增强^[34]。

1.2.3 比率传感

比率传感通过两个发射峰的自我校准实现精确检测,与单发射峰相比,双发射峰比值变化可消除环境干扰,提升检测可靠性。如图 1c 所示,比率传感有 3 种检测机制^[35-38]:1) 荧光强度反向变化检测机制,即一种荧光发射强度增强,另一种荧光发射强度猝灭^[35];2) 单峰强度变化检测机制,即一种荧光发射强度保持不变,另一种荧光发射强度增强或减弱^[36];3) 双峰协同变化检测机制,即两种荧光发射强度同时有不同程度的增强或减弱^[37]。

1.3 性能评价指标

荧光 MOFs 材料对 UO_2^{2+} 的检测性能评价体系包含 4 大核心参数:1) 检测灵敏度,以检测限(LOD)为量化指标,表征可识别目标物的最低浓度,当前荧光 MOFs 用于 UO_2^{2+} 检测的最低检测限

可达 5.1 pmol/L ^[39];2) 选择性,重点考察材料在含 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等干扰离子体系中对 UO_2^{2+} 的特异性识别能力;3) 响应时间,是衡量材料与铀酰离子作用后荧光信号达到稳定的速度,快速的响应有助于实现对 UO_2^{2+} 的实时监测;4) 材料稳定性,包含化学稳定性(pH、温度、水介质中的耐受性)和循环稳定性(>5 次重复使用后的材料性能的保持率)。这些指标共同决定了材料的实际应用价值,其中抗干扰性能与长期稳定性是实现现场检测的关键技术壁垒。

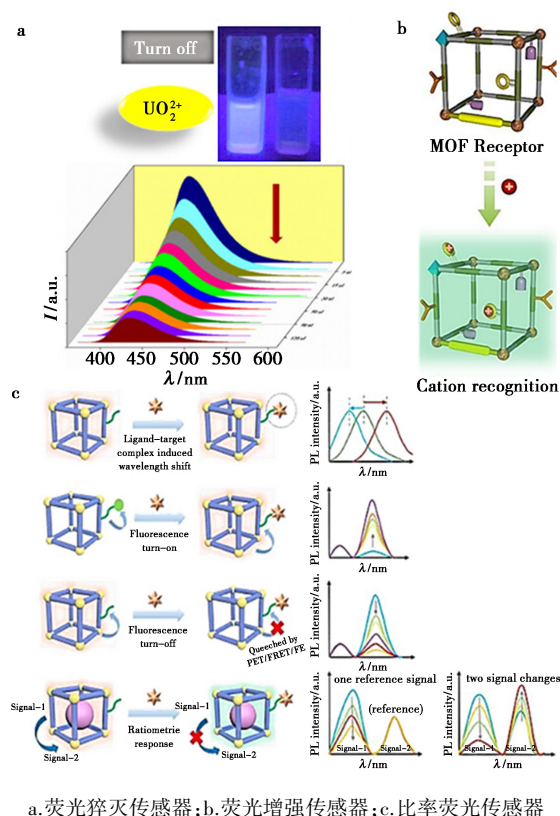


图 1 不同的荧光传感器^[31,33,38]

Fig.1 Different fluorescent sensors^[31,33,38]

2 荧光 MOFs 材料设计策略及在铀检测中的应用

2.1 镧系 MOFs(Ln-MOFs) 荧光材料

镧系元素(稀土元素)因具有长荧光寿命、高量子产率和显著斯托克斯位移等特性,成为构建荧光 MOFs 的理想中心金属^[40]。目前, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 基 MOFs 因其优异的发光性能,在 UO_2^{2+} 检测中占据主导地位。

2.1.1 Tb 基荧光 MOFs 材料

Yang 等^[41]用 Tb^{3+} 离子和 1,3,5-苯三羧酸盐(BTC)配体成功合成了 Tb-MOF-76。该材料具有

足够大的孔径,能够有效捕获线性 UO_2^{2+} 。PL 光谱显示, Tb-MOF-76 悬浊液的发光强度随着加入的 UO_2^{2+} 浓度的增加而显著降低。具体而言,当 UO_2^{2+} 浓度为 0.002 mol/L 时,悬浊液的荧光强度降至初始强度的 50%;当 UO_2^{2+} 浓度为 0.1 mol/L 时,悬浊液的荧光几乎完全猝灭。据推测,其荧光猝灭是由于 UO_2^{2+} 与骨架之间的相互作用降低了 BTC 到 Tb^{3+} 离子的能量传递效率。这是报道的第一例用于 UO_2^{2+} 离子荧光检测的 MOFs 材料。

为了提升对 UO_2^{2+} 检测的灵敏度,Lei 等^[42] 在溶剂热条件下,用 4,4',4'',4'''-甲烷四基四苯甲酸 (H_4MTB) 和硝酸铽成功制备了 Tb-MOF (YTU-100,图 2)。其发射光谱显示,随着 UO_2^{2+} 浓度的不断增加,溶液的荧光强度逐渐减弱(图 3a、3b)。进一步采用 Langmuir 模型对荧光猝灭曲线进行拟合,确定该材料在去离子水和自来水中的检测下限分别为 4.05、3.15 nmol/L,这一数据远低于美国环境保护署(EPA)建议的饮用水中铀的最大浓度(130.0 nmol/L)。随后,作者通过 XPS 分析(图 4),证实 UO_2^{2+} 与 MOF 材料发生了相互作用,推测发生荧光猝灭的原因可能是共振能量转移。此外,吸附动力学结果显示(图 3c、3d), YTU-100 对铀的吸附能力为其对 UO_2^{2+} 实现快速灵敏的荧光响应创造了条件,使其能够进行定量、准确的铀检测。

针对传统金属有机框架材料(MOFs)易水解释放金属离子导致的再现性差、传感效率低等问题,研究者通过配体选择和结构调控取得了突破性进展。Ye 等^[43] 以联苯-4,4'-二羧酸(H_2BPDC)

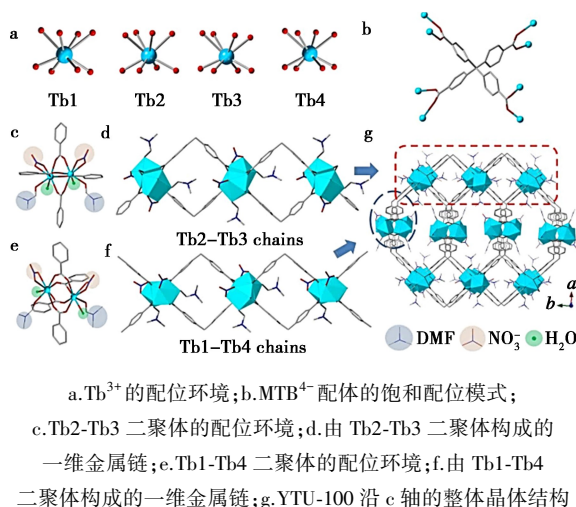
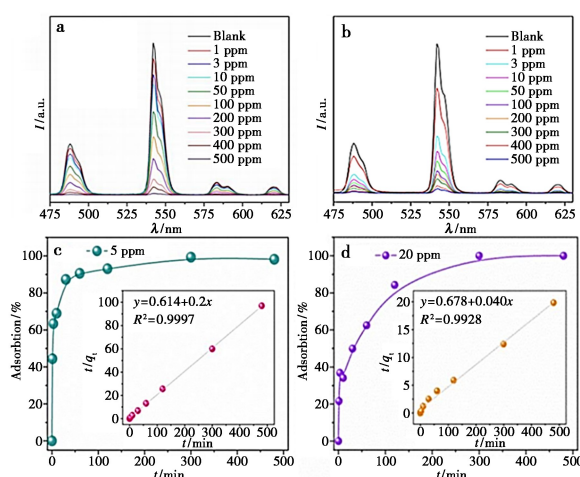


图 2 YTU-100 结构图^[42]

Fig.2 Crystal structure of YTU-100^[42]



a. YTU-100 在去离子水/DMF 的混合溶液中收集的发射光谱, 铀浓度为 0~0.002 mol/L; b. YTU-100 在去自来水/DMF 的混合溶液中收集的发射光谱, 铀浓度为 0~0.002 mol/L; c. 0.02 mmol/L 初始铀酰溶液中测量的吸附动力学; d. 0.08 mmol/L 铀酰溶液测量的吸附动力学(插图均是吸附时间 t 与 t/q_t 的对应关系)

图 3 YTU-100 性能图^[42]

Fig.3 Performance chart of YTU-100^[42]

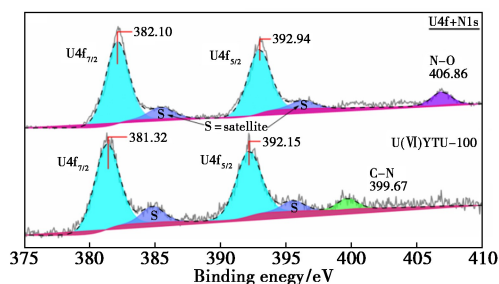


图 4 纯 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 和

$\text{U(VI)}@ \text{YTU-100}$ 的 U4f 和 N1s 的 XPS 光谱^[42]

Fig.4 XPS spectra of U4f and N1s of pure $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{U(VI)}@ \text{YTU-100}$ ^[42]

和 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在水热条件下合成了三维铽(Ⅲ)基 MOFs 材料 $[\text{Tb}(\text{BPDC})_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ (DUT-101)。XRD 和元素分析结果表明,该材料在水相环境中展现卓越的结构稳定性,经 4 d 浸泡后晶体结构与功能基团仍保持完整。作为首个用于 UO_2^{2+} 检测的双通道荧光传感器材料, DUT-101 对 UO_2^{2+} 表现出高灵敏检测特性,其检测限为 35.0 nmol/L,显著低于世界卫生组织(WHO)规定的饮用水铀浓度限值(130.0 nmol/L)。在选择性实验中,该材料对 13 种常见干扰离子均未产生明显响应,展现出优异的抗干扰能力。Liu 等^[44] 利用 H_3TATAB 与 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 合成了一种水解稳定的 MOFs 材料(化合物 1)。该材料在 pH 2~10 的水溶液中浸泡 24 h 及

高剂量的 γ 辐射 (300 kGy) 后仍能保持其结构的完整性。同时其晶体结构特殊拓扑排列的氮配位点为 UO_2^{2+} 提供了特异性结合位点,使其对铀酰离子均具有较强的选择性吸附特性。此外,在去离子水、天然淡水和海水体系中的检测限分别达到 3.78、58.8 和 14.7 nmol/L,为复杂水环境中痕量铀的精准检测提供了新的材料设计思路。

2.1.2 Eu 基荧光 MOFs 材料

为增强 MOFs 材料与目标分析物的特异性相互作用,可通过配体功能化修饰策略在多孔骨架中引入氨基 ($-\text{NH}_2$)、羟基 ($-\text{OH}$) 或吡啶基 ($-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) 等特征官能团。此类不饱和或开放路易斯碱位点 (LBSs) 通过与金属离子的协同配位效应,可显著提升 MOFs 的金属离子结合选择性,进而建立针对特定离子的荧光响应机制。Li 等^[45] 创新性地选用富氮配体 H_3TATAB (含不饱和和氮原子),在溶剂热条件下与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应构建了新型 Eu-MOF。该材料不仅呈现 Eu^{3+} 特征荧光发射光谱,更在微量 UO_2^{2+} 存在时发生毫秒级荧光猝灭现象,展现出高选择性、快速响应及简易制备等优势,成功应用于铀污染检测领域。除氮供体功能化策略外,氧供体修饰同样可实现对 UO_2^{2+} 的特异性捕获。Guo 等^[46] 设计了首例阴离子型 Na/Eu 异质金属 MOF 传感器,通过钠盐/钨盐与多醚基有机配体的配位组装,构建了具有螯合协同效应的异金属骨架。由于阴离子骨架与螯合位点的协同作用,Na/Eu-MOF 能够通过高效的配位作用实现对 UO_2^{2+} 离子的快速、高灵敏度和高选择性吸附检测。该材料在去离子水和湖水中的检测限分别为 49.7、113.0 nmol/L,低于美国环境保护署建议的饮用水中铀最大浓度 130.0 nmol/L,具有潜在的环境应用价值。此外,该材料还为构建具有螯合位点的阴离子异金属 MOFs 材料体系检测水溶液中的铀酰离子提供了可行的策略。

当前报道的 Eu 基荧光 MOFs 材料在多元分析领域展现出独特优势,其通过特征性 Eu^{3+} 发光中心 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁) 可实现对铀酰离子及其他目标物的协同检测。Liu 等^[47] 开发的 $[\text{Eu}_2(\text{MTBC})(\text{OH})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_4]2\text{DMF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 材料,在溶剂热合成条件下形成稳定的配位结构,对水溶液中 Cu^{2+} 和 UO_2^{2+} 的检测具有较高的选择性和灵敏度,证实了双目标检测可行性。此外, Gomez 等^[48] 构建的 Eu-MOF 通过监测特征发射

峰强度比 (I/I_0) 变化,成功实现了对 Cu^{2+} 、 UO_2^{2+} 及有机磷农药的三元同步检测。同样, Wang 等^[49] 以 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2L (S-甲基-1-(4-羧基苯基)-1H-1,2,3-三唑-4-羧酸) 为原料,在溶剂热条件下合成了 $[\text{EuL}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$ 材料表现出广谱响应特性;其荧光强度随 UO_2^{2+} 、 Fe^{3+} 及小分子有机污染物的浓度增加呈规律性猝灭,展现了“一材多用”的检测潜力。尽管已有研究取得重要进展,如何通过理性设计平衡材料的多功能性与检测特异性仍面临挑战。开发兼具低成本、易操作和高稳定性的新型 Eu 基 MOFs 传感器件,仍是该领域亟待突破的研究方向。

2.2 过渡金属 MOFs (Zn/Cd/Co-MOFs) 荧光材料

过渡元素是元素周期表 d 区的一类金属元素,主要包括 Zn、Cd、Ag、Cu、Fe 等。其中,由于 d^{10} 金属离子与功能配体结合时具有发光特性,且具有不同的几何形状和配位数,因此 Zn、Cd、Co-MOF 是最常用的过渡金属 MOFs 材料。与镧系 MOFs 材料相比,大多数过渡金属 MOFs 材料具有良好的经济性和丰富性。目前,过渡金属 MOFs 材料的开发已成为铀酰离子检测的一个热门研究方向。

2.2.1 Zn 基荧光 MOFs 材料

Hou 等^[50] 合成了一种羧基功能化 $\text{Zn}(\text{II})$ 金属有机骨架 $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。该材料的荧光强度随 UO_2^{2+} 离子浓度增加而逐渐降低,该荧光猝灭机制可以被用于 UO_2^{2+} 的检测。此外,该材料对 UO_2^{2+} 还具有较高的选择性、良好的灵敏度以及较低的检测下限。Qin 等^[51] 采用配位自组装策略,以 $\text{Zn}(\text{II})$ 为中心金属,苯二甲酸 (PMA) 和 N-(吡啶-4-基) 异烟酰胺 (NPYC) 为混合配体,构建了具有双位点协同识别机制的 $\text{Zn}_2[\text{PMA}][\text{NPYC}][\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HNU-50)。其选择性捕获 UO_2^{2+} 的机制,一方面源于配体中吡啶氮原子的强路易斯碱性,可在多离子共存体系下优先与 UO_2^{2+} 产生特异性配位;另一方面源于未配位羧基氧原子提供的额外结合位点,通过 $\text{O} \rightarrow \text{U}$ 电荷转移增强吸附动力学。实验证实, UO_2^{2+} 的吸附引发配体-金属电荷转移 (LMCT) 效应,导致材料发生特征性荧光猝灭。Langmuir 模型拟合荧光猝灭曲线显示, HNU-50 对水溶液中 UO_2^{2+} 的检出限为 1.2×10^{-8} mol/L。得益于材料对 UO_2^{2+} 优异

的选择性、明显的荧光变化以及较低的检出限, HNU-50 在铀酰离子检测中具有良好的应用前景。Chen 等^[52]通过配体工程创新,以刚性配体 BMIOPE 和 H_3BTC ,在溶剂热的条件下合成了二维锌基 MOF ($[Zn(HBTC)(BMIOPE) \cdot DMF \cdot H_2O]_n$),首次实现 UO_2^{2+} 检测与污染物降解的双功能集成。该材料不仅对 UO_2^{2+} 具有高选择性识别能力,更在可见光驱动下对亚甲基蓝展现高效光催化降解效率。该工作突破了传统 MOFs 的单功能局限,为开发环境修复-监测一体化材料提供了新范式。

与常规荧光猝灭机制不同,Xiong 等^[53]报道的 Zn 基互穿 MOF(ECUT-180)首次揭示了 UO_2^{2+} 传感的 pH 依赖性双模式响应(图 5)。在酸性条件(pH 2~3)下, UO_2^{2+} 吸附可通过抑制质子效应增强荧光强度。然而,在中性至弱碱性条件(pH 4~8)下, UO_2^{2+} 吸收带(420 nm)与 MOF 发射峰(450 nm)的光谱重叠引发内滤效应(IFE)(图 6)。该双模式行为源于 UO_2^{2+} 浓度梯度与溶液 pH 对配体激发态电子转移路径的竞争性调控。基于此独特机制,ECUT-180 可在宽工作窗口(pH 2~8; UO_2^{2+} 浓度 0~4 mmol/L)内实现铀酰的精准定量检测($R^2=0.997$),突破了传统传感器受限于单一检测模式的瓶颈。

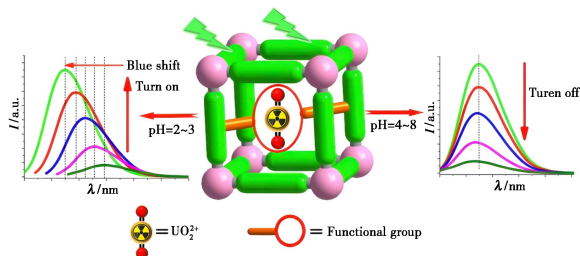


图 5 铀检测荧光发射的开启和关闭模式^[53]

Fig.5 On and off modes of fluorescence emission for uranium detection^[53]

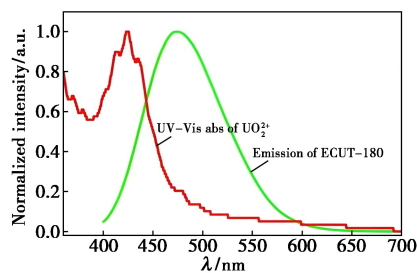


图 6 ECUT-180 的荧光发射与 UO_2^{2+} 紫外-可见吸附之间的光谱重叠^[53]

Fig.6 Spectral overlap between fluorescence emission of ECUT-180 and UO_2^{2+} UV-Vis adsorption^[53]

2.2.2 Co/Cd 基荧光 MOFs 材料

近年来,具有优异可循环特性的过渡金属基 MOFs 材料因其显著的经济效益和环境友好性受到广泛关注。这类材料通过降低重复使用过程中的性能衰减和结构坍塌风险,不仅有效减少原料损耗和生产成本,更为实际应用中的规模化推广提供了可能。Chen 等^[54]通过分子工程策略开发了一种基于嘧啶双咪唑配体的新型 Co(II)-MOF。该材料采用六水合硝酸钴在温和水热条件下自组装形成三维多孔框架结构,其特有的 π 共轭体系赋予了材料优异的配体中心蓝色荧光特性(发射峰位于 465 nm)。值得注意的是,该材料对水相 UO_2^{2+} 展现出独特的浓度依赖性和荧光猝灭效应,其检测限达到 0.28 $\mu\text{mol/L}$,远超国际原子能机构规定的饮用水铀含量标准(130 nmol/L)。机理研究表明, UO_2^{2+} 与配体中 N/O 供体间的强配位作用是其高灵敏检测的关键。更重要的是,经过 5 次连续吸附-解吸循环后,材料的晶体结构和检测灵敏度仍保持初始值的 95% 以上,这为开发低成本可循环 MOFs 探针提供了重要理论依据。在此基础上,Liu 等^[55]通过溶剂热法成功构筑了基于镉离子的三维 MOF 材料 $[Cd_3(L)_2(bipy)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ 。该材料创新性地采用刚性芳香羧酸(H_3L)配体与联吡啶(4,4'-联吡啶)共配位策略,使其在水相中展现出卓越的结构稳定性。同时实验数据显示,该晶体材料可通过简单的离心洗涤(离心和蒸馏水洗涤)实现 4 次循环使用而不损失检测性能。此外,其荧光猝灭机制源于 UO_2^{2+} 离子与羧酸氧原子间的能量转移效应,这为设计特异性铀吸附材料提供了新的分子识别思路。

2.3 复合荧光 MOFs 材料的协同效应与创新应用

复合荧光 MOFs 材料可以兼具 MOFs 材料和负载材料的特性,具有良好的发展前景。

2.3.1 功能化 MOFs 复合材料

通过配体后修饰(Post-Synthetic Modification, PSM)策略,Mei 等^[56]成功制备了镧系功能化材料 Tb@MOF-808-TDA(图 7)。该材料表现出显著的水解稳定性,其荧光强度与 UO_2^{2+} 浓度呈现负相关响应(图 8a)。密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算表明,动态猝灭(DQ)与光致电子转移(PET)共同构成了主要的荧光响应机制(图 9)。结构表征显示,与同类材料相比,

Tb@ MOF-808-TDA 具有更大的比表面积和孔径尺寸,这种结构优势显著增加了有效结合位点数量,从而提升了对 UO_2^{2+} 的检测灵敏度。该材料在传感性能方面展现出多重优势:快速响应特性、超低检测限以及良好的循环稳定性。特别值得关注的是其突出的可视化检测能力,材料在 310 nm 紫外激发下呈现肉眼可辨的强绿光发射(图 8b),较高的荧光量子产率(QY)为现场快速检测提供了技术支撑。研究还发现,供电子基团的引入可有效增强铀结合能力,这一结论在 Liu 等^[57]的工作中得到进一步验证。其开发的胺基功能化 LTP@UiO-66- NH_2 复合材料,通过氨基的特异性配位作用实现了对 UO_2^{2+} 的高选择性识别。针对特异性识别需求,Liu 等^[57]采用氨基功能化策略构筑了 LTP@UiO-66- NH_2 复合探针。揭示了重要的猝灭

机制差异:通过系统研究温度对荧光寿命的影响,证实该材料的猝灭过程符合静态猝灭机制,表明 UO_2^{2+} 与 MOF 形成了稳定的基态复合物。该材料展现出优异的检测性能,其检测限达到 0.08 $\mu\text{mol/L}$,且在实际环境样本测试中表现出可靠的应用潜力,标志着功能化 MOFs 在核环境监测领域取得了实质性进展。

2.3.2 纳米材料复合体系

碳纳米材料凭借其卓越的机械性能^[58]、高能量密度^[59]及光致发光特性,与 MOFs 复合后在 UO_2^{2+} 离子检测领域展现出独特优势。Guo 等^[23]通过水热和原位合成的方法,构建了以磁性 Fe_3O_4 为核、碳点(CDs)嵌入 ZIF-8 壳层的多功能复合材料。该材料兼具超顺磁特性和特征荧光发射,其荧光强度随 $\text{U}(\text{VI})$ 浓度升高呈规律性衰减,检测下限达到 0.042 mmol/L。研究证实,磁性组分的存在使材料可通过外部磁场实现快速分离回收。纳米纤维素凭借高比表面积、优异机械性能和环境友好特性,成为 MOFs 复合的理想载体。Deng 等^[60]在 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维(TOCNFs)表面原位生长 Eu-MOF,制备出 TOCNF@Eu-MOF 纳米复合材料。该材料通过配体到金属的能量转移(即“天线效应”)以及路易斯碱位点的协同作用,实现对 UO_2^{2+} 的特异性荧光猝灭响应。基于此材料构建的纳米纸传感器,在 30 s 内即可通过浸渍法完成水样检测,并保持稳定的循环使用性能。

2.3.3 水凝胶复合传感器

水凝胶与 MOFs 的复合体系有效结合了柔性基质的可加工性与 MOFs 的结构特性。Cui 等^[39]以 Tb^{3+} 作为交联剂,将 Tb-MOF 与海藻酸盐凝胶(AG)复合制备 Tb-MOF/Tb-AG 荧光微珠。该材料通过发光中心与铀酰结合位点的协同作用,实现 5.1 pmol/L 的超低检测限,其灵敏度接近常规 ICP-MS 检测水平。实验表明,微珠形态不仅保持水凝胶的三维网络结构,同时赋予材料良好的操作稳定性。

3 总结与展望

荧光金属有机框架材料在铀污染检测领域展现出巨大的应用潜力。本文系统综述了近年来荧光 MOFs 在铀酰离子检测中的研究进展,重点探讨了其发光原理、合成方法及检测机制。通过对镧系 MOFs、过渡金属 MOFs 及复合 MOFs 材料的

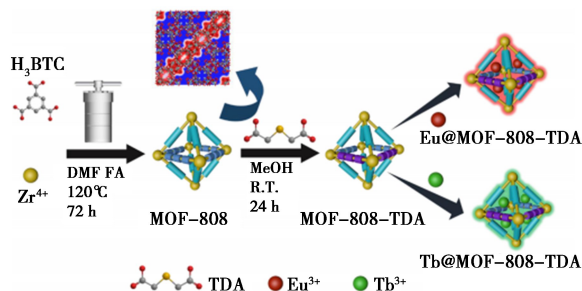
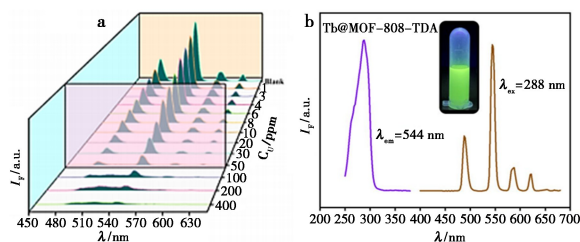


图 7 Tb@ MOF-808-TDA 的设计与合成^[56]

Fig.7 Design and synthesis of Tb@ MOF-808-TDA^[56]



a.不同浓度 UO_2^{2+} 对 Tb@ MOF-808-TDA 的发射光谱的影响;

b. Tb@ MOF-808-TDA 的荧光激发和发射光谱

图 8 荧光光谱图^[56]

Fig.8 Fluorescence spectrogram^[56]

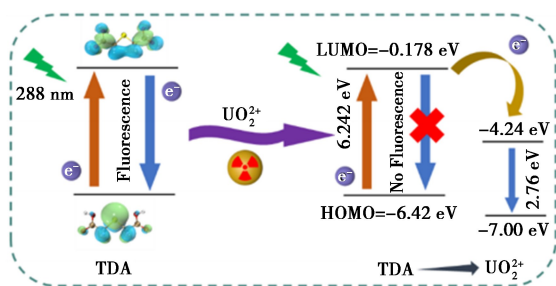


图 9 PET 检测 UO_2^{2+} 的机理^[56]

Fig.9 Mechanism of UO_2^{2+} detection by PET^[56]

深入分析,揭示了各类材料在铈酰离子检测中的独特优势与局限性。

尽管荧光 MOFs 在铈酰离子检测领域取得了显著进展,但仍面临诸多挑战:

(1)材料稳定性提升:当前大多数荧光 MOFs 在强酸、强碱或水环境中的稳定性仍显不足。未来研究应着重于开发具有优异化学稳定性和水稳定性的新型 MOFs 材料。

(2)选择性增强:在实际环境样品中,往往存在多种干扰离子。开发具有高选择性的荧光 MOFs 材料,实现对铈的特异性识别与检测,是未来研究的重点之一。

(3)环境友好性考量:在材料设计和合成过程中,应优先选择无毒或低毒的金属离子和有机配体,减少二次污染风险。

(4)规模化制备与成本控制:探索简便、经济的合成方法,实现荧光 MOFs 材料的规模化制备,降低生产成本,促进其实际应用。

展望未来,荧光 MOFs 材料在铈污染检测领域具有广阔的发展前景。通过跨学科合作,结合材料科学、环境科学、分析化学等多领域知识,有望开发出性能更优异、实用性更强的荧光 MOFs 材料,为铈污染监测与治理提供新的解决方案。同时,随着人工智能和大数据技术的发展,荧光 MOFs 材料的设计与优化将更加精准高效,有望推动该领域实现新的突破。

参考文献:

- [1] Su L, Wu H, Zhang S, Cui C, Zhou S, Pang H. *Adv. Mater.*, 2025, **37**(4): e2 414 628.
- [2] Feng Y, Wu X, Lou S, Song X, Hong Z, Hu B, Wang L, Si H, Tan J. *Adv. Eng. Inf.*, 2024, **59**: 102 315.
- [3] Ilton E S, Bagus P S. *Surf. Interface Anal.*, 2011, **43**(13): 1 549-1 560.
- [4] Gonzalez-estrella J, Meza I, Burns A J, Ali A S, Lezama-pacheco J S, Lichtner P, Shaikh N, Fendorf S, Cerrato J M. *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**(7): 3 979-3 987.
- [5] Kobayashi Y, Fukushi K, Kosugi S. *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**(4): 2 304-2 313.
- [6] Townsend L T, Shaw S, Ofili N E R, Kaltsoyannis N, Walton A S, Mosselmans J F W, Neill T S, Lloyd J R, Heath S, Hibberd R, Morris K. *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**(1): 129-136.
- [7] Michael R V, Robert K S, Robin G, Brady D L, William A, Brent M P. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**: 937-942.
- [8] Prat O, Vercouter T, Ansoborlo E, Fichet P, Perret P, Kurttio P, Salonen L. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**: 3 941-3 946.
- [9] Hou X, Zhang W, Wang Y. *Anal. Chem.*, 2019, **91**(18): 11 553-11 561.
- [10] Manaud J, Maynadie J, Mesbah A, Hunault M, Martin P M, Zunino M, Meyer D, Dacheux N, Clavier N. *Inorg. Chem.*, 2020, **59**(5): 3 260-3 273.
- [11] Stoliker D L, Campbell K M, Fox P M, Singer D M, Kaviani N, Carey M, Peck N E, Bargar J R, Kent D B, Davis J A. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**(16): 9 225-9 232.
- [12] Golwankar R R, Makoš M Z, Cajiao N, Neidig M L, Oliver A G, Day C S, Day V W, Glezakou V A, Blakemore J D. *Inorg. Chem.*, 2024, **63**(52): 24 542-24 553.
- [13] He W, Hua D. *Talanta*, 2019, **201**: 317-329.
- [14] He W, Ma J, Qian J, Liu H, Hua D. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2018, **316**(1): 201-207.
- [15] Ghosh M, Swain K K, Singh P K. *Langmuir*, 2023, **39**(20): 7 017-7 028.
- [16] Cui W R, Chen Y R, Xu W, Liu K, Qiu W B, Li Y, Qiu J D. *Sep. Purif. Technol.*, 2023, **306**: 122 726.
- [17] Qian Y, Zhang F, Pang H. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**(37): 2 104 231.
- [18] Safaei M, Foroughi M M, Ebrahimpoor N, Jahani S, Omid A, Khatami M. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2019, **118**: 401-425.
- [19] Chen H, Chen J, Li M, You M, Chen Q, Lin M, Yang H. *Sci. China: Chem.*, 2022, **65**(12): 2 338-2 350.
- [20] Pal T K. *Mater. Chem. Front.*, 2023, **7**(3): 405-441.
- [21] Xie J, Liang J, Lei J, Xiao Y, Luo F, Hu B. *Inorg. Chem.*, 2025, **64**(7): 3 616-3 625.
- [22] Chen X, Chen Z T, Xu S X, Chen Y, Tong J P, Li B. *CrystEngComm*, 2024, **26**(25): 3 341-3 348.
- [23] Guo X, Liu Q, Liu J, Zhang H, Yu J, Chen R, Song D, Li R, Wang J. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **491**: 640-649.
- [24] Yan B. *Inorg. Chem. Front.*, 2021, **8**(1): 201-233.
- [25] Ji G, Liu J, Gao X, Sun W, Wang J, Zhao S, Liu Z. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**(21): 10 200-10 205.
- [26] Marimuthu M, Arumugam S S, Sabarinathan D, Li H, Chen Q. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, **116**: 1 002-1 028.
- [27] Mohanty B, Kumari S, Yadav P, Kanoo P, Chakraborty A. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **519**: 216 102.
- [28] Peng H L, Callender R. *J. Phys. Chem. B*, 2018,

- 122(25)** :6 483-6 490.
- [29] Zong H, Wang X, Mu X, Wang J, Sun M. *Chem. Rec.*, 2019, **19(5)** :818-842.
- [30] Panigrahi S K, Mishra A K. *J. Photochem. Photobiol. C*, 2019, **41** :100-318.
- [31] Du T, Huang L, Wang J, Sun J, Zhang W, Wang J. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, **111** :716-730.
- [32] Zhang J, Ren Y, Xia T, Du Y, Shao L, Tang H, Yang S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2022, **648(9)** :e202 100 337.
- [33] Karmakar A, Samanta P, Dutta S, Ghosh S K. *Chem-Asian J.*, 2019, **14(24)** :4 506-4 519.
- [34] Tong Y J, Liu Q, Peng S, Tao R, Li K, Gong X, Wang D, Gong Z. *Chem. Comm.*, 2025, **61** :4 551-4 554.
- [35] Jin M, Mou Z L, Zhang R L, Liang S S, Zhang Z Q. *Bio-sens. Bioelectron.*, 2017, **91** :162-168.
- [36] Wang Y, He J, Zheng M, Qin M, Wei W. *Talanta*, 2019, **191** :519-525.
- [37] Fu H R, Yan L B, Wu N T, Ma L F, Zang S Q. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6(19)** :9 183-9 191.
- [38] Mondal S, Tedy A M, Chand S, Sahoo R, Manna A K, Das M C. *Inorg. Chem.*, 2024, **63(22)** :10 403-10 413.
- [39] Cui A Q, Wu X Y, Ye J B, Song G, Chen D Y, Xu J, Liu Y, Lai J P, Sun H. *J. Hazard. Mater.*, 2023, **448** :130-864.
- [40] Liu H, Fu T, Mao Y. *ACS Omega*, 2022, **7(17)** :14 430-14 456.
- [41] Yang W, Bai Z Q, Shi W Q, Yuan L Y, Tian T, Chai Z F, Wang H, Sun Z M. *Chem. Commun.*, 2013, **49(88)** :10 415-10 417.
- [42] Lei M, Jia Y, Zhang W, Xie J, Xu Z, Wang Y, Du W, Liu W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13(43)** :51 086-51 094.
- [43] Ye J, Bogale R F, Shi Y, Chen Y, Liu X, Zhang S, Yang Y, Zhao J, Ning G. *Chem*, 2017, **23(32)** :7 657-7 662.
- [44] Liu W, Dai X, Bai Z, Wang Y, Yang Z, Zhang L, Xu L, Chen L, Li Y, Gui D, Diwu J, Wang J, Zhou R, Chai Z, Wang S. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51(7)** :3 911-3 921.
- [45] Li L, Shen S, Su J, Ai W, Bai Y, Liu H. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, **411(18)** :4 213-4 220.
- [46] Guo F, Han X L, Li D F, Li C Y, Li D P, Yao Z K, Wang L P, Li Y X. *Chem. Eng. J.*, 2024, **499** :156-232.
- [47] Liu W, Wang Y, Song L, Silver M A, Xie J, Zhang L, Chen L, Diwu J, Chai Z, Wang S. *Talanta*, 2019, **196** :515-522.
- [48] Gomez G E, Dos S A M, Baldoni H A, Roncaroli F, Soler-illia G. *Sensors (Basel)*, 2019, **19(5)** :1 260.
- [49] Wang Y, Xing S H, Bai F Y, Xing Y H, Sun L X. *Inorg. Chem.*, 2018, **57(20)** :12 850-12 859.
- [50] Hou J X, Gao J P, Liu J, Jing X, Li L J, Du J L. *Dyes Pigm.*, 2019, **160** :159-164.
- [51] Qin X, Yang W, Yang Y, Gu D, Guo D, Pan Q. *Inorg. Chem.*, 2020, **59(14)** :9 857-9 865.
- [52] Chen N N, Wang J. *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, **34(9)** :e5 743.
- [53] Xiong J, Chen J, Li S, Cao J, Luo L, Duan X, Gao Q, Tong X, Luo F. *Inorg. Chem.*, 2023, **62(43)** :17 634-17 640.
- [54] Chen W M, Meng X L, Zhuang G L, Wang Z, Kurmoo M, Zhao Q Q, Wang X P, Shan B, Tung C H, Sun D. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(25)** :13 079-13 085.
- [55] Liu J, Hou J X, Gao J P, Liu J M, Jing X, Li L J, Du J L. *Mater. Lett.*, 2019, **241** :184-186.
- [56] Mei D, Yan B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15(13)** :16 882-16 894.
- [57] Liu J, Wang X, Zhao Y, Xu Y, Pan Y, Feng S, Liu J, Huang X, Wang H. *Anal. Chem.*, 2022, **94(28)** :10 091-10 100.
- [58] Zhou H, Zhu G, Dong S, Liu P, Lu Y, Zhou Z, Cao S, Zhang Y, Pang H. *Adv. Mater.*, 2023, **35(19)** :e2 211 523.
- [59] Bai Y, Liu C, Chen T, Li W, Zheng S, Pi Y, Luo Y, Pang H. *Angew. Chem.*, 2021, **60(48)** :25 318-25 322.
- [60] Deng Y, Jiang S, Yan Z, Chu Y, Wu W, Xiao H. *Anal. Chim. Acta*, 2024, **1 292** :342-211.