

镧金属-有机框架材料在荧光传感中的研究进展

赵小杨,王 佳,杨启山*
(内蒙古科技大学,内蒙古 包头 014010)

摘要:综述了近年来国内外关于 Eu-MOFs 用于阴阳离子、有机小分子、硝基芳香化合物检测的研究成果。镧系有机框架材料(Ln-MOFs)具有丰富多样的拓扑结构和独特的发光性质,可对众多分子、离子形式存在的有害污染物、危险品实现高效的荧光检测,在人体健康、生态环境的保护方面具有重大意义。其中,以镧离子(Eu^{3+})为中心构筑的 MOF 具有更强的抗干扰能力以及更高的检测灵敏度,是一种极具潜力的高效荧光探针。最后对 Eu-MOFs 未来发展趋势进行了展望。

关键词:镧金属有机骨架;荧光传感;有机小分子;硝基芳香化合物

中图分类号:O641.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0239-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.049

Research progress of europium metal-organic frame materials in fluorescence sensing

ZHAO Xiao-yang, WANG Jia, YANG Qi-shan*

(Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Latest research achievements about applications of europium-based metal organic frameworks (Eu-MOFs) in the detection of anions and cations, small organic molecules and nitro aromatic compounds in the world are reviewed. Lanthanides series based organic framework materials (Ln-MOFs) have rich topological structure and unique luminescent properties, which can realize efficient fluorescence detection to many harmful pollutants and dangerous goods in the forms of molecules and ions, so they are of great significance in human health and ecological environment. Among Ln-MOFs, MOF constructed with europium ion (Eu^{3+}) as the center show stronger anti-interference ability and higher detection sensitivity, which is a potential and efficient fluorescent probe. Future development trend of Eu-MOFs is also prospected.

Key words: europium-based metal organic framework; fluorescence sensing; small organic molecules; nitro aromatic compounds

镧系金属有机骨架(Ln-MOFs)是以稀土元素作为金属节点,与有机物配体通过自组装形成的具有周期性网络结构的多孔材料,继承了镧系元素优良的光、磁及催化性质^[1]。近年来,Ln-MOFs 已经成为热点研究领域,其应用主要表现在气体的吸附与储存、催化、磁性材料、荧光传感等方面。在 15 种镧系元素中, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 离子所构筑的 MOF 发射光在镧系配合物中是最强的,发射能级与有机配体的三线态能级较为接近,能量传递效率高; Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 等元素的能级过于密集,易发生非辐射跃迁,导致发光效率低;而 La^{3+} 、 Lu^{3+} 的 4f 电子层为稳定结构,不易被激发,且在配体的三线态能级附近也没有响应的发射能级,无法进行能量传递从而导致

不具有发光性质^[2]。因此,Ln-MOFs 用于荧光传感检测离子、分子的研究中, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 无疑是发光中心最佳的选择,具有更强的抗干扰性以及更高的检测灵敏度^[3]。为了尽可能系统、完善地归纳,本文中综述了近年来国内外以光学性能优良的 Eu^{3+} 构筑的 MOF 材料用于检测金属阳离子、阴离子、有机小分子以及硝基芳香化合物方面的重大研究成果,并对未来发展趋势进行了展望。

1 Eu-MOFs 对金属阳离子的检测

金属离子在日常生活中极为普遍,与人体健康和生态环境密切相关。人的新陈代谢离不开 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等微量元素,但这些离子的过量或缺乏均

收稿日期:2020-07-24;修回日期:2021-05-10

基金项目:内蒙古自然科学基金项目(2016ZD05)

作者简介:赵小杨(1996-),男,硕士生;杨启山(1963-),男,博士,教授,研究方向为稀土发光材料、湿法冶金,通讯联系人,yqs63@sina.com。

会导致各类疾病的发生^[4],如过量的 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 会使细胞中毒,损害人体的神经组织和器官;过量的 Zn^{2+} 将会导致人体抗癌能力降低,引发肿瘤的生长^[5]。可见,对于金属阳离子的检测具有极其重要的意义,近年来,科研工作者们专注于镧系金属有机框架材料对于金属离子识别检测的研究,经过不懈的努力,收获了颇为丰硕的成果。

浙江大学的 Cui 等^[6]报道了一种具有高水稳定性的 Eu-MOF 材料,由于配体中含有配位 N 原子,为其用于检测阳离子奠定了基础。研究表明,在 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等诸多金属离子存在的环境中,实现了对 Cu^{2+} 的选择性检测,表现为显著的荧光猝灭效应。此外,通过 X 射线光电子能

谱(XPS)对其检测机理进行了详细分析, Cu^{2+} 与配体中吡啶环上未配位的 N 原子间有较弱的键形成,打破了配体和 Eu^{3+} 间的能量传递,从而导致荧光猝灭现象的产生。Wang 等^[7]采用绿色廉价的原料合成了一种水稳定性良好的 Eu-MOF 材料 $[\text{Me}_2\text{NH}_2][\text{Eu}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。该物质对水溶液中 Cu^{2+} 表现出高灵敏度的发光感应,在含有 Cu^{2+} 的水溶液环境中表现为显著的荧光猝灭现象,是由于 Cu^{2+} 的引入会与孔道中的 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]$ 发生置换,破坏了 MOF 中的氢键,导致框架结构坍塌,进而引起体系的荧光猝灭以实现检测,图 1 为配合物在一维孔道方面的质子传递过程以及对 Cu^{2+} 的检测示意图。

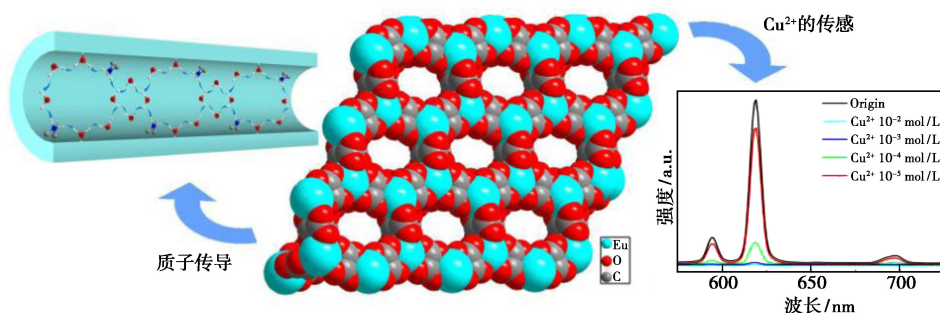


图 1 Eu-MOF 孔道的质子传递过程及对 Cu^{2+} 的检测示意图

在人的生理过程中,铁元素是不可或缺的物质,是血红蛋白的核心组成部分,参与了肌红蛋白、细胞色素及酶的合成,在传递氧和参与人体代谢活动中扮演着重要角色。铁在人体内以 +2 价离子的形式存在, Fe^{3+} 在人体内不能正常代谢,过量 Fe^{3+} 的摄入会患高铁血红蛋白血症,还会影响对 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等其他微量元素的吸收,对心脏、肝脏也有极大的损害^[8]。近年来,国内外关于 Eu-MOF 用于 Fe^{3+} 的检测也有了众多报道。

2016 年,Zhou 等^[9]以 3,3'-二磺酸基-4,4'-联苯二甲酸为配体,与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 构筑了具有三维结构的 Eu-MOF,该材料具有良好的热稳定性,呈现出 Eu^{3+} 的特征红光发射,可作为荧光探针识别金属离子 K^+ 和 Fe^{3+} , K^+ 使其荧光强度显著增强,而 Fe^{3+} 则可以有效地猝灭 Eu-MOF 发光。此外,课题组对荧光检测机制进行了研究, K^+ 较大的离子半径使其更容易与配体中芳香环作用,促进了配体内的系间窜越,使得配体三重态能级分布,增强了配体与 Eu^{3+} 间的能量传递,导致荧光增强;而 Fe^{3+} 的加入影响了配体的电子结构,无法有效地将能量传递给发光中

心 Eu^{3+} ,进而引起荧光猝灭。

基于稀土铈优异的光学性能,Zhao 等^[10]利用吡啶基羧酸配体 5-(3',5'-二羧基苯基)烟酸与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 通过溶剂热反应自组装制备了三维 Eu-MOF 材料,通过单晶 X 射线衍射、红外光谱、荧光光谱等手段对其进行了表征。结果表明,该物质不仅在水溶液中可检测 Fe^{3+} ,还能在模拟的生理缓冲液中对 Fe^{3+} 实现选择性检测。除此之外,该 Eu-MOF 具有可重复利用性,可进行多次反复检测,是一种高效、节约、环保的荧光探针,对人体健康、环境保护方面具有极为重要的意义。

Wang 等^[11]采用半刚性的醚键四羧酸 2,2',3,3'-氧代酞酸(H_4ODA)和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 合成了具有罕见手性螺旋通道的 Eu-MOF。该物质在水溶液中可以稳定存在,配体上未配位的羧基可作为金属离子的潜在配位点,可用作水溶液中对 Fe^{3+} 的高效选择性检测,配合物结构和荧光传感示意图如图 2 所示。这项研究拓宽了半刚性多羧酸配体构筑的配位聚合物在荧光探针领域的应用,具有重要价值。

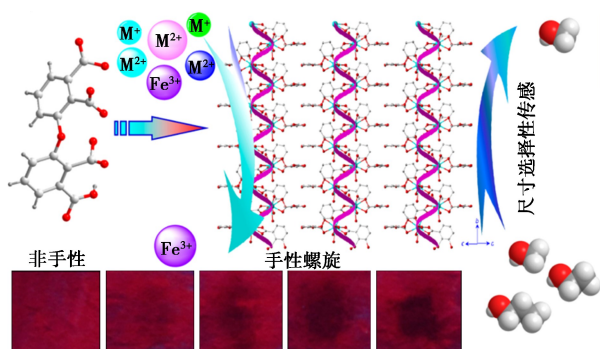


图2 Eu-MOF的结构及荧光传感示意图

研究表明,铝离子会随着食物、水分摄入人体,在体内长期蓄积会抑制对钙、磷等物质的有效吸收,扰乱新陈代谢,甚至损害神经系统导致记忆力衰退、精神异常等现象^[12]。因此,研发高效、灵敏的铝离子荧光探针已经是必然趋势。

2016年,Zhai等^[13]成功设计合成了一种新型的Eu-MOF荧光探针,在 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等多种金属离子存在的水溶液环境下,实现了对 Al^{3+} 的选择性识别检测。除 Al^{3+} 外的其余金属离子溶液对 Eu^{3+} 的特征发射影响较小,仅 Al^{3+} 对发光产生了强烈的猝灭作用,导致 Eu^{3+} 位于617 nm处的最高发射峰强度大幅度降低。

Xu等^[14]利用三联苯三甲酸(BTB)与 Eu^{3+} 构筑了结构新颖的Eu-MOF,配体优良的敏化效果使其呈现出强烈的 Eu^{3+} 特征发光,为Eu-MOF在金属阳离子的检测方面奠定了基础。在 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 等10余种金属离子存在的环境中,达到了选择性检测 Al^{3+} 的目的,相比于其他金属离子, Al^{3+} 对配合物中 Eu^{3+} 的红光发射有着更为显著的影响,图3为Eu-MOF的三维骨架结构和对金属离子的选择性检测示意图。此外,除了对 Al^{3+} 实现了专一性检测以外,该物质还具有良好的可重复利用性,可连续进行多次荧光测试,是一类极具潜力的高效荧光探针。

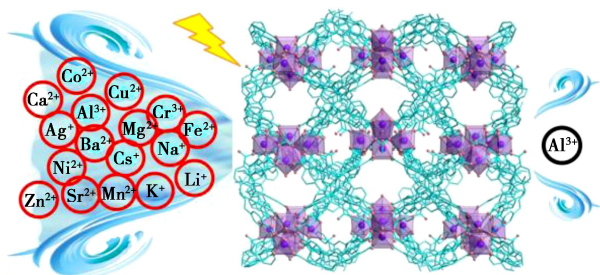


图3 多种阳离子存在的环境下Eu-MOF对 Al^{3+} 的选择性检测

2019年,谭力^[15]选择含有吡啶环的2,5-吡啶二羧酸作为有机配体,与 Eu^{3+} 通过溶剂热法合成了可识别水溶液中 Al^{3+} 的Eu-MOF。该配合物化学性质稳定且具有优异的荧光性能,呈现出良好的 Eu^{3+} 发光。测试结果表明,Eu-MOF中的2,5-吡啶二羧酸配体上N原子可作为路易斯碱位点与 Al^{3+} 发生配位,导致配体敏化稀土 Eu^{3+} 的作用显著降低,从而导致荧光猝灭,实现了对水溶液中 Al^{3+} 检测。

2 Eu-MOFs对阴离子的检测

在生产、生活中阴离子也随处可见,而某些阴离子对人体健康和生态环境危害极大。如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在生物体内蓄积可诱发肺癌、鼻咽癌等疾病;而过量的 F^- 通过饮用水、生活燃煤等途径进入人体,则会损害骨骼、牙齿,甚至丧失行动能力^[16]。可见对阴离子的检测也具有重要意义。

2016年,Yang等^[17]以5-硼酸间苯二甲酸与 Eu^{3+} 共同构筑了可检测水溶液中 F^- 的Eu-MOF。该物质具有纳米球形结构,光学性能良好且结构稳定。在275 nm波长光激发下呈现出 Eu^{3+} 位于592、625、653、700 nm处的4个特征发射峰,分别归属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 以及 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁。当溶液中引入 F^- ,通过荧光光谱分析发现,配合物在625 nm处的荧光强度大幅度减弱,且发光由红色向蓝色转变,因此实现了对 F^- 的高灵敏度检测。

2019年,Chen等^[18]分别采用2-(3,5-二羧基苯甲氧基)苯甲酸和4-(3,5-二羧基苯甲氧基)苯甲酸有机物配体与稀土 Eu^{3+} 制备了2种Eu-MOF,以398 nm激发光进行照射时,2物质均在红光区呈现出4个发射峰,归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=1\sim 4)$ 跃迁。研究发现,该配合物对于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 具有较强的荧光选择性,且不受其他阴离子或有机物的干扰。此外,课题组对其阴离子的检测机理进行了讨论,由于待测物 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与MOF中的O原子相互作用,且激发光能量被 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子有效吸收,导致了荧光猝灭的产生,实现了对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的选择性检测。

2020年,Gao等^[19]选用3,5-二(对羧基苯基)苯甲酸(H_5DBA)和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为原料,通过溶剂热反应制备了新型的三维微孔结构的Eu-MOF: $[\text{Eu}_5(\text{DBA})_3]_n$ 。荧光分析结果表明,在 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 ClO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等14种无机阴离子存在的水溶液中,能高灵敏度、高选择性地检测出

环境中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子, 表现为显著的荧光猝灭现象, 是一种极具潜力的荧光传感器。

2020 年 Yu 等^[20] 将 Eu^{3+} 和具有刚性结构的均苯四甲酸 (H4BTEC) 成功构建了一种三维多孔结构的 Eu-MOF, 表现出优异的水稳定性, 在冷水和热水中都能稳定存在, 且荧光持续时间可达 30 d。将 Eu-MOF 晶体浸泡在相同浓度的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 Br^- 、 CrO_4^{2-} 、 NO_3^- 等阴离子的水溶液中, 仅 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 对配合物产生明显的荧光猝灭效应, 而其他阴离子均无较大影响, 从而实现了对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 的选择性检测, Eu-MOF 的三维结构和对 2 种离子的识别示意图如图 4 所示。该 MOF 有望在不同的环境中作为检测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 离子的优良传感器。

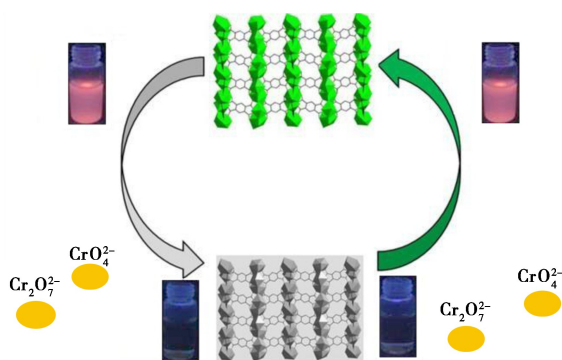


图 4 Eu-MOF 的三维多孔结构及对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 的检测示意图

3 Eu-MOFs 对有机小分子的检测

有机小分子物质在工业生产中应用广泛, 是许多物质的重要组成部分, 如油漆、涂料、黏合剂和洗涤剂等。在构成这些材料为人类提供需求的同时, 也有其负面作用, 如丙酮是一种常见的有机溶剂, 高浓度接触对人体的肝脏、肾脏和胰腺等器官损害严重; 又如甲醇可直接破坏人体组织, 能特异性地损害视神经和视网膜, 造成双目失明^[21]。

2016 年 Wang 等^[11] 采用二苯醚-2,2',3,3'-四甲酸 (H_4ODA) 与 Eu^{3+} 反应, 构筑了一种具有螺旋孔道结构的 Eu-MOF 材料, 其性质、结构稳定, 处于各种溶剂中均能保持骨架结构不改变, 故课题组将其应用于有机溶剂中对物质检测的研究。实验结果发现, 甲醇对 Eu-MOF 的荧光具有增强作用, 而丙酮则起到猝灭荧光的效果, 故实现了对甲醇与丙酮的选择性检测。此外, 详细研究了荧光增强和猝灭的机理, 甲醇分子由于尺寸较小容易进入配合物的螺

旋孔道内, 并与配位水分子之间存在氢键等相互作用, 从而增强了体系荧光强度; 而丙酮分子与 H_4ODA 配体之间存在能量的转移, 降低了配体与发光中心 Eu^{3+} 间的能量传递, 猝灭了荧光。

Song 等^[22] 选用 4,4'-(4,4'-联吡啶-2,6-二基)二苯甲酸与稀土 Eu^{3+} , 通过溶剂热反应合成了微孔发光传感器, 可用于丙酮与脂肪醇的同系物、同分异构体的检测。实验探究了其检测机制, 丙酮与 Eu-MOF 存在对激发光的吸收竞争, 导致配合物荧光强度衰减; 而在检测脂肪醇的同系物和同分异构体时, Eu-MOF 对其表现出不同的发光强度, 归因于配体中吡啶 N 原子与脂肪醇分子间存在的氢键相互作用。此外, 该配合物还可用作某些阴阳离子、硝基芳香爆炸物的检测, 是一种高效、灵敏、适用性广的荧光传感器。

2018 年, Zhao 等^[10] 采用吡啶基多羧酸配体与稀土铕构筑了新型 Eu-MOF, 对其在丙酮分子的识别检测方面做了相关研究, 发现丙酮的引入可有效猝灭 Eu-MOF 发光, 猝灭效应并不是配合物结构破坏或坍塌而导致, 而是归因于酮类分子的羰基与 MOF 骨架结构的相互作用; 另一方面, 丙酮的引入吸收了部分激发光, 致使配合物无法被充分激发, 从而产生荧光猝灭现象。此外, 该物质具有良好的可循环使用性, 大大节省了材料的消耗。

苯及其同系物是一种主要的有毒污染物, 往往存在于建筑和装修材料中。长期暴露在苯存在的环境下会引发头痛、呕吐等症状, 严重者甚至会患肝癌、肺癌等疾病^[23]。2017 年, Wang 等^[24] 采用 5-(4H-1,2,4-三唑-4-基)苯-1,3-二羧酸配体与 Eu^{3+} 构建了 Eu-MOF 红色发光传感器, 可检测对人体健康和生态环境造成永久性损害有机污染物—多氯苯。研究发现, Eu-MOF 在检测 1,2,4-三氯苯、五氯苯和六氯苯等物质时均表现为荧光强度的猝灭, 且随着苯环上氯原子数量的增加, 猝灭效应更加明显, 这种高灵敏度的荧光传感归因于多氯苯与体系中配体之间对激发光的吸收竞争。这项研究为镧系-金属有机框架材料 (Ln-MOF) 检测有机污染物提供了一个新的范例, 该物质作为一种廉价且易于使用的发光传感器, 对人们的生存环境、人体健康有着极为重大的意义。

此外, 除丙酮、苯等有害物质外, 对于其他有机分子的检测在日常生活、科学研究方面也具有深远意义。2019 年 Cui 等^[25] 报道了一种用于检测 H_2O_2

和葡萄糖的 Eu-MOF 荧光探针。由于硼基与 H_2O_2 之间存在特殊的亲核反应,故课题组选用 3,5-二羧基苯硼酸配体和稀土发光离子 Eu^{3+} 作为反应物,通过溶剂热法合成得到 Eu-MOF。当以 270 nm 激发光照射该物质时,于 370 nm 和 623 nm 处呈现出特征发射,随着体系中 H_2O_2 或葡萄糖的加入,使得 270 nm 的蓝光发射增强,623 nm 处的红光发射则明显减弱。图 5 为 Eu-MOF 对 H_2O_2 和葡萄糖检测机制,体系中 H_2O_2 和葡萄糖的存在会使配体中硼酸基团裂解为羟基基团,导致敏化发光中心 Eu^{3+} 的效率降低。该配合物具有较高的检测灵敏度和选择性,且成本低廉、操作简单、可长期稳定储存等优势。

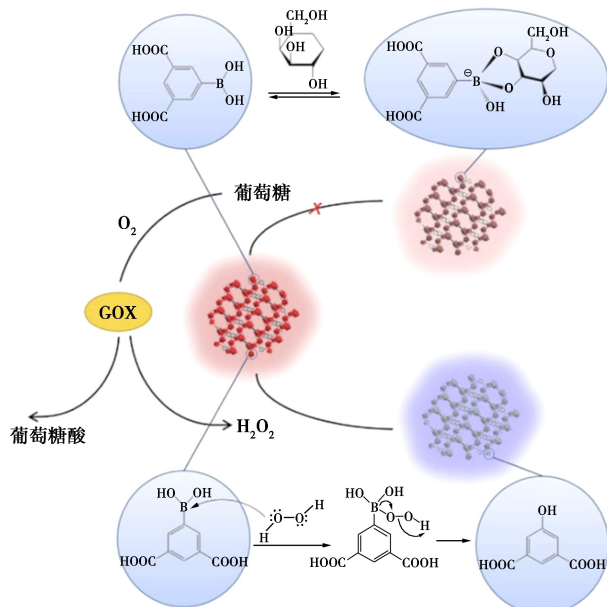


图 5 配合物对 H_2O_2 和葡萄糖检测机制

2020 年刘宇霞等^[26]采用 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与对苯二甲酸制备了铈金属有机骨架材料。该 Eu-MOF 可作为检测甲硝唑的高效荧光探针。以 323 nm 波长光激发时,在 616 nm 处呈现出最大发射峰,随着甲硝唑进入体系,极大地猝灭了 Eu-MOF 的发光,且在葡萄糖、尿素、 Mg^{2+} 、 Br^- 等众多物质存在的情况下,不会影响对甲硝唑的检测。这项研究中所用方法简便、快捷、成本较低,实现了对甲硝唑高灵敏度的选择性检测,为将来的科学研究提供了宝贵的参考。

4 Eu-MOFs 对硝基芳香化合物的检测

硝基化合物是目前应用最广泛的爆炸物,破坏性、毒性和致癌性巨大,对国土安全、公众健康以及

生态环境构成严重威胁,因此对其实现高效检测极为关键^[27-28]。Song 等^[22]通过溶剂热反应得到一种 Eu-MOF 红光发射传感器,可用于水相或气相中爆炸物 2,4,6-三硝基苯酚(TNP)的检测,表现为体系荧光强度的猝灭现象。实验结果表明,其猝灭机理体现在 2 方面,一是 Eu-MOF 与 TNP 存在竞争吸收激发光的过程,致使配合物不能被有效激发;另一方面,爆炸物 TNP 分子中的酚羟基与配体内吡啶环的静电相互作用,导致发光中心 Eu^{3+} 不能较好地敏化,从而导致荧光猝灭。

2017 年, Li 等^[29]采用水热反应法构筑了 2 种结构新颖的铈金属骨架。测试结果表明, 2 种 Eu-MOF 均表现出良好的发光性能,在 338 nm 激发光下,于 617 nm 处呈现出较强的荧光发射,归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁。Eu-MOF 的荧光性质不受乙醇、乙腈、丙酮等有机物的影响,但可以被硝基苯有效猝灭,是由于 2 种 Eu-MOF 的配体含有咪唑基,提供电子的能力较强,而硝基苯恰好是电子的接受体,二者之间发生了电子的转移,影响了发光中心 Eu^{3+} 的敏化从而降低了体系的荧光强度。

2019 年 Zhan 等^[30]选用 4-(吡啶-3-氧基)-邻苯二甲酸(H_2ppda)和 1,4-萘二酸(H_2npdc)2 种配体与 Eu^{3+} 构筑了有机框架材料,具有良好的热稳定性及水稳定性,可实现对三硝基苯酚的定性和定量检测。并详细探讨了三硝基苯酚导致 Eu-MOF 荧光猝灭的机理,是由于该物质的引入与配合物存在紫外光的吸收竞争关系。此外,该配合物还可用于某些阴阳离子的检测,是一种多功能的荧光探针,双配体的合成策略也极大地拓宽了 MOF 的结构多样性,具有重要参考价值。

5 展望

近年来,随着科学研究的不断深入, Eu-MOFs 用于分子、离子检测方面的报道层出不穷,在国内外众多科研工作者的共同努力下,实现了高效、灵敏的物质检测方法。在未来的研究中,可向着以下几个方面探索,相信该领域将来会取得更大的成果。

(1) 目前所报道的 Eu-MOFs 大多用于水溶液或有机溶剂中物质的荧光传感检测,用于检测细胞内分子、离子的报道较为罕见,而 Eu-MOFs 的结构稳定性、生物相容性以及微小的纳米尺寸是实现该目标的必要条件。

(2) 绝大多数 Eu-MOFs 用于物质检测时表现

为荧光的猝灭,在实验过程中,往往存在其他因素也将导致体系的荧光性质减弱,使测定结果产生较大误差。因此尽可能消除外界因素带来的影响至关重要。此外,可致力于灵敏度更高的荧光增强型探针的研发。

(3) 逆向设计过程具有更高效、经济、快捷等优势,即根据预期所需测定物质制备可进行选择性检测的 Eu-MOFs,但实现该途径对理论的探索以及经验的总结极为关键,目前仍面临极大挑战。

参考文献

- [1] 张晶晶,张亚涛.基于 MOFs 的混合基质膜在气体分离中的研究进展[J].现代化工,2019,39(8):38-42.
- [2] 董飘平,谢欣荣,梁福永,等.稀土有机框架材料(Ln-MOFs)的合成及应用[J].有色金属科学与工程,2016,7(3):137-150.
- [3] Zhao Dian, Yue Dan, Zhang Ling, *et al.* Cryogenic luminescent Tb/Eu-MOF thermometer based on a fluorine-modified tetracarboxylate ligand[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(20):12596-12602.
- [4] 杨溢.城市污水与活性污泥处理酸性矿井废水新工艺[J].资源节约与环保,2017,(11):57-58.
- [5] Chu Yuting, Zhu Sidi, Xia Mingzhu, *et al.* Methionine-montmorillonite composite-A novel material for efficient adsorption of lead ions[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(2):708-717.
- [6] Cui Yuanjing, Zou Wenfeng, Song Ruijing, *et al.* A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2014, 50(6):719-721.
- [7] Wang Xin, Qin Tao, Bao Songsong, *et al.* Facile synthesis of a water stable 3D Eu-MOF showing high proton conductivity and its application as a sensitive luminescent sensor for Cu^{2+} ions[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2016, 42(4):16484-16489.
- [8] 白童鹿.罗丹明基荧光/比色探针的合成及对水体中 Fe^{3+} 的检测[D].延安:延安大学,2019.
- [9] Zhou Lijuan, Deng Weihua, Wang Yuling, *et al.* Lanthanide-potassium biphenyl-3,3'-disulfonyl-4,4'-dicarboxylate frameworks: Gas sorption, proton conductivity, and luminescent sensing of metal ions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(12):6271-6277.
- [10] Zhao Fei, Guo Xiaoyu, Dong Zhenpeng, *et al.* 3D Ln(III)-MOFs: slow magnetic relaxation and highly sensitive luminescence detection of Fe^{3+} and ketones[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(27):8972-8982.
- [11] Wang Jian, Jiang Min, Yan Ling, *et al.* Multifunctional luminescent Eu(III)-based metal-organic framework for sensing methanol and detection and adsorption of Fe(III) ions in aqueous solution[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(24):12660-12668.
- [12] 康倩文,张国,柴瑞涛,等.基于碳纳米点荧光增强检测铝离子[J].分析化学,2019,47(12):1901-1908.
- [13] Zhai Bin, Li Zhongyi, Wu Zhilei, *et al.* A novel europium metal-organic framework as luminescent probe for detecting Al^{3+} [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2016, 71:23-26.
- [14] Xu Hang, Fang Ming, Cao Chunshuai, *et al.* Unique (3,4,10)-connected lanthanide-organic framework as a recyclable chemical sensor for detecting Al^{3+} [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(10):4790-4794.
- [15] 谭力.稀土基金属-有机框架材料的设计合成及其对离子的荧光探测[D].杭州:浙江大学,2019.
- [16] 李艳,高美娟.改性活性炭对饮用水中氟离子的静态吸附研究[J].化学工程师,2019,33(5):48-51.
- [17] Yang Zhongrui, Wang Manman, Wang Xuesheng, *et al.* Boric-acid-functional lanthanide metal-organic frameworks for selective ratiometric fluorescence detection of fluoride ions[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(3):1930-1936.
- [18] Chen Zhiwei, Mi Xiuna, Wang Suna, *et al.* Two novel penetrating coordination polymers based on flexible S-containing dicarboxylate acid with sensing properties towards Fe^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 261:75-85.
- [19] Gao Loujun, Jiao Chunxia, Chai Hongmei, *et al.* A highly sensitive multifunctional Eu-MOF sensor with pentacarboxylate for fluorescence detecting acetone, Cu^{2+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, and electrochemical detection of TNP[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 284:121199.
- [20] Yu Haihuan, Fan Mingyue, Liu Qun, *et al.* Two highly water-stable imidazole-based Ln-MOFs for sensing Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$ in a water environment[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(3):2005-2010.
- [21] 付欢欢.双发射荧光响应 MOFs 复合材料的合成及性能研究[D].临汾:山西师范大学,2019.
- [22] Song Xuezhong, Song Shuyan, Zhao Shuna, *et al.* Single-crystal-to-single-crystal transformation of a europium(III) metal-organic framework producing a multi-responsive luminescent sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 26(24):4034-4041.
- [23] 申静.制苯装置职业病危害调查及关键控制点分析[J].安全、健康和环境,2020,20(5):26-28.
- [24] Wang Lu, Fan Guilan, Xu Xiufang, *et al.* Detection of polychlorinated benzenes (persistent organic pollutants) by a luminescent sensor based on a lanthanide metal-organic framework[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, 11(5):5541-5549.
- [25] Cui Yu, Chen Fei, Yin Xuebo. A ratiometric fluorescence platform based on boric-acid-functional Eu-MOF for sensitive detection of H_2O_2 and glucose[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 135:208-215.
- [26] 刘宇霞,诸葛文凤,彭金云,等. Eu-MOF 荧光猝灭法检测甲硝唑[J].广州化工,2020,48(11):106-108.
- [27] Zhao Zhengyan, Song Xuedan, Liu Lei, *et al.* A recognition mechanism study: Luminescent metal-organic framework for the detection of nitro-explosives[J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2018, 80:132-137.
- [28] 何宁,高明亮,韩正波,等.发光型金属-有机框架材料检测硝基爆炸物研究进展[J].刑事技术,2020,45(1):75-80.
- [29] Li Honghong, Han Yanbing, Shao Zhichao, *et al.* Water-stable Eu-MOF fluorescent sensors for trivalent metal ions and nitrobenzene[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(36):12201-12208.
- [30] Zhan Zhiying, Liang Xiaoyu, Zhang Xiaolei, *et al.* A water-stable europium-MOF as a multifunctional luminescent sensor for some trivalent metal ions (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}), PO_4^{3-} ions, and nitroaromatic explosives[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(5):1786-1794. ■