

文章编号: 1000-7032(2026)01-0144-20

发光共价有机框架材料在污染物检测中的应用研究进展

任海龙¹, 王海娇¹, 陶 涛^{1,2*}

(1. 新星职业技术学院 能源化工系, 新疆 哈密 839000; 2. 南京信息工程大学 化学与材料学院, 江苏 南京 210044)

摘要: 以重金属离子和有机污染物等为代表的环境污染物已然成为一个严峻的全球性挑战,“如何有效检测环境中污染物”这一科学问题引起了越来越多科学家和工程师的广泛关注。传统检测方法具有仪器设备昂贵、便携性差、操作复杂等缺点,因此,亟需设计研发具有高选择性、高灵敏度的快速简易检测方法以实现污染物的检测。发光共价有机框架(LCOFs)材料是一类由共价键连接的有机多孔发光材料,其具有高度有序的晶体结构、良好的稳定性和可设计性,已在污染物检测领域展现出巨大的应用潜力。本综述首先概述了 LCOFs 的类型、调控策略和合成方法。随后,深入探讨了 LCOFs 材料在污染物检测中的应用,详细阐述了对重金属离子、抗生素、持久性有机污染物、内分泌干扰物、硝基爆炸物等环境污染物的检测。最后,总结了 LCOFs 材料在环境检测中的重要作用,并对 LCOFs 未来发展趋势进行了展望。

关键词: 发光材料; 共价有机框架; 污染物检测; 研究进展

中图分类号: O482. 31

文献标识码: A

DOI: 10. 37188/CJL. 20250214

CSTR: 32170. 14. CJL. 20250214

Progress on Luminescent Covalent Organic Framework Materials for Pollutant Detection

REN Hailong¹, WANG Haijiao¹, TAO Tao^{1,2*}

(1. School of Energy and Chemical Engineering, Xinxing Vocational and Technical College, Hami 839000, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

* Corresponding Author, E-mail: taotao@nuist.edu.cn

Abstract: Environmental pollutants, such as heavy metal ions and organic contaminants, have emerged as a severe global challenge. How to effectively detect environmental pollutants has become a scientific problem, which has garnered extensive attention from a growing number of scientists and engineers. Conventional detection methods are often hampered by high costs, poor portability, and operational complexity. Therefore, we need to design and develop rapid, simple, highly selective and sensitive detection techniques for pollutant monitoring. Luminescent covalent organic frameworks (LCOFs), a class of porous luminescent materials interconnected by covalent bonds, possess highly ordered crystal structures, excellent stability, and tunability, demonstrating significant potential in the field of pollutant detection. This review begins by outlining the types, synthetic strategies, and procedure methods of LCOFs. Furthermore, various applications in pollutant detection have been explored, with a detailed discussion on their use in identifying heavy metal ions, antibiotics, persistent organic pollutants, endocrine disruptors, nitro-explosives, and other environmental contaminants. Finally, the review highlights the critical role of LCOFs in environmental monitoring and offers perspectives on future development trends.

Keywords: luminescent materials; covalent organic frameworks; pollutant detection; research progress

收稿日期: 2025-09-18; 修订日期: 2025-09-29

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20201389); 长三角高水平行业特色大学联盟重点课题(CSJZD202407); 江苏省高校青蓝工程(R2018Q03)

Supported by Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20201389); Key Project of the Yangtze River Delta High-Level Industry-Specific Universities Alliance (CSJZD202407); The Qing Lan Project of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (R2018Q03)

1 引言

近年来,环境污染问题日益严峻,各类污染物在环境中持续存在并不断累积。特别是重金属离子、抗生素、持久性有机污染物在环境介质中持续累积,不仅会对土壤、水体和大气等生态环境造成直接破坏,还会通过食物链的传递,间接影响人类的身体健康,引发各种疾病^[1-3]。面对如此严峻的环境形势,需要高效、灵敏的检测技术,以便能够及时、准确地监测环境中污染物的种类和含量。传统的分析方法,如色谱-质谱联用、原子吸收光谱等,虽然在准确性方面表现出色,但它们也存在着通常价格昂贵、操作过程复杂、灵敏度不够高等诸多局限性。

光响应材料发展迅速并在检测有机污染物、重金属离子以及新兴持久性污染物等方面有着广泛的应用^[4-6]。其中,与金属有机框架(MOFs)材料^[7-9]类似,共价有机框架(COFs)材料是一类由共价键连接的有机多孔材料,其具有高度有序的晶体结构、良好的稳定性和可设计性,并凭借其独特的优势,在污染物检测领域崭露头角。COFs具有高度有序的孔道结构,这种结构为污染物分子的吸附和识别提供了理想的场所。此外,COFs还具有优异的光物理性质,这为其在发光检测方面的应用奠定了基础。特别是通过引入发光基元构筑的发光COFs(LCOFs),将材料的多孔特性与发光信号的可读性相结合,建立了高灵敏度、高选择性的检测方法。由于其独特的性质,在环境监测、化学试剂检测、生物监测、温度监测、光催化等方面都具有广泛的应用^[10-14]。

目前,已发表的相关综述大多聚焦COFs材料的合成与功能,专门侧重光功能特性的COFs材料在污染物检测中的应用相对较少。本综述旨在系统地阐述LCOFs在污染物检测中的应用,通过深入归纳LCOFs的合成及构效关系,剖析其在不同类型污染物检测中的典型应用案例,同时探讨材料在实际应用中面临的技术挑战,为环境监测技术的创新发展提供理论参考和实践指导,推动LCOFs在环境检测领域的广泛应用。

2 共价有机框架材料的发光策略与结构类型

2.1 共价有机框架材料的发光策略

COFs是一类新兴晶态多孔材料通过共价键连接而成,具有高比表面积、低密度、高的孔隙率、

易于功能化、优异的化学稳定性及可拓展的 π - π 共轭体系的多孔结晶聚合物。它的组成和结构具有高度可调性,可将各种功能单元放置在COFs的阵列中以优化性能^[15-17]。目前,根据有机结构单元的维度可以将COFs分为常见的一维(1D)^[18]、二维(2D)^[19]和三维(3D)^[20]三种结构。研究领域侧重于利用COFs的光物理特性,表现出可调光物理性质的COFs特别适用于化学传感^[21]、光催化^[22]、电催化^[23]和有机发光二极管^[24]等应用。COFs宏观光学性质不仅取决于结构中的官能团^[25],还受到分子构筑基块的连接、取向和排列的影响^[26]。LCOFs构筑基块和连接单元的不同组合使其发射更加多样化(图1(a)~(f))^[10]。随着对激发态性质的深入理解,建立了更多的机制,包括分子内电荷转移(ICT)^[27]、激发态分子内质子转移(ESIPT)^[28]、双光子诱导(TPI)发射^[29]和磷光^[30],以丰富COFs的发光理论。

从发光机制上说,ICT需LCOFs骨架含电子给体(D)和电子受体(A)结构基团,D-A结构强度差越大,对极性污染物的荧光响应越显著,灵敏度越高。ESIPT依赖于羟基、氨基和羰基之间的邻位结构,常用于烯醇和酮之间的发光调控,具有高灵敏度和选择性。TPI表现为在强光场作用下能够同时吸收两个光子从而实现基态到激发态的跃迁,具有独特的空间选择性,由电子给受体基团、分子共轭体系和空间位阻等因素共同调控。TPI既能够规避背景荧光干扰以提高选择性,又能增强发光强度以提高灵敏度。磷光(RTP)是依靠三线态的长寿命光致发光现象,通过重原子和含孤对电子的杂原子耦合效应调控磷光。结构是性能的基础,D-A、邻位质子单元等分别支撑着材料的性能,高灵敏度和高选择性用于复杂基质中检测物质的痕量检测。

COFs光学性能调控主要存在两种策略。第一种策略是在COFs的骨架构建过程中,通过聚合的方式引入光功能性基团,这种方法在COFs合成之初就将具有特定光学活性的基团整合到骨架结构中,从而赋予COFs所需的光学性能。第二种策略则是采用合成后功能化修饰的方法,在已经形成的COFs表面或孔道内部引入光功能性基团,这种策略允许在不影响COFs基本骨架结构的前提下,对其光学性能进行进一步的调整和优化。通过在COFs表面或孔道内精确植入特定的光学活

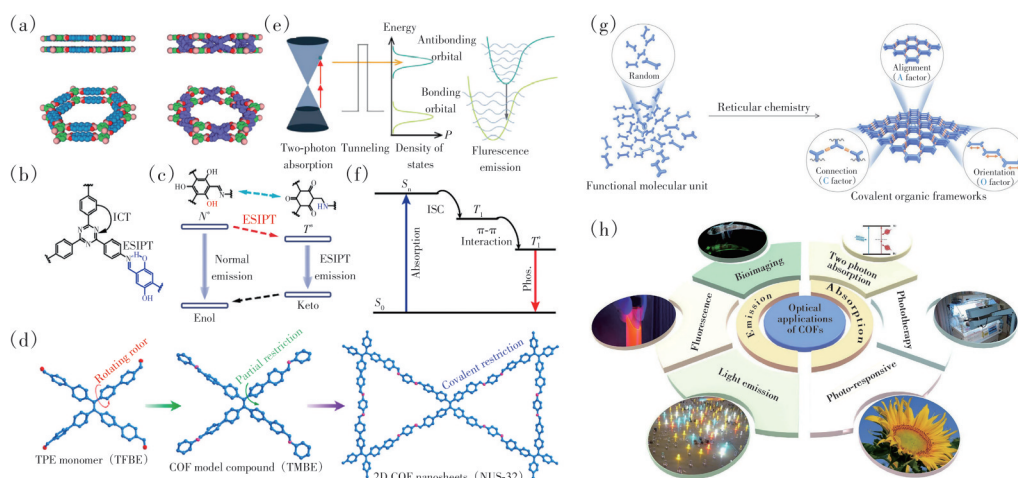


图1 COFs的发光机制。(a)激基缔合物;(b)分子内电荷转移;(c)激发态分子内质子转移;(d)聚集诱导发光(AIE);(e)双光子吸收;(f)磷光^[10];(g)筑网化学中通过连接、取向和排列调控COFs光学性质;(h)与COF光吸收和发射特性有关的各种光学应用^[10, 31]

Fig.1 Mechanism of luminescent COFs. (a)Excimer. (b)Intramolecular charge transfer. (c)Excited state intramolecular proton transfer. (d)Aggregation-induced emission (AIE). (e)Two-photon absorption. (f)Phosphorescence. (g)Connection, orientation, and alignment to control the optical properties in reticular chemistry. (h) Various optical applications of COFs induced by their photo absorption and emission properties

性基团,可以实现对荧光强度、发射波长等光学参数的精细调控,从而满足特定应用场景的需求(图1(g)、(h))^[10, 31]。然而,由于强烈的 π - π 相互作用或缺乏合适的连接,COFs要么不稳定,要么发光性较差,导致稳定的光致发光框架的实际制备具有挑战性。

2.1.1 COFs骨架上引入光功能性基团

将发光体引入骨架是构建LCOFs的普遍策略。实验者可以先制备出目标官能团,再用于COFs的合成,从而调控COFs的结构及光学性能。众所周知,咔唑由于其优异的光物理性质,被广泛用于构建光电分子。2020年,El-Mahdy等^[32]证明了4,4',4'',4'''-([9,9'-双咔唑]-3,3',6,6'-四基)四苯甲醛(BCTB-4CHO)与对苯二胺(PD),4,4',4'',4'''-([9,9'-双咔唑]-3,3',6,6'-四基)四苯胺(BCTA-4NH₂)与对苯二甲醛(TP),BCTB-4CHO与BCTA-4NH₂通过席夫碱缩合反应制备了三种LCOFs(BCTB-PD, BCTA-TP和BCTB-BCTA)。这些COFs的分子内电荷转移(ICT)和荧光性质受到其席夫碱键合类型(BCTB-4CH=N或BCTA-4N=CH)及其COFs层间 π - π 堆积程度的强烈影响。此外,BCTB-BCTA是三种LCOFs中荧光最强的一种,作为溶液中HCl的荧光化学传感器,具有出色的灵敏度和快速响应(图2(a)~(d)、图3(a)~(d))。

研究表明,为减弱COFs层间 π - π 相互作用,

降低聚集导致猝灭(ACQ)效应,一种有效的方法是构建交错堆积模型,限制层间相互作用。Zhu等^[35]选用间四(3-甲醛基联苯基)乙烯(mTPE-CHO)作为构筑基块,利用机械连锁的新方法构建两个二维COFs,即mTPE-COF-1和mTPE-COF-2。由于机械约束,它们表现出增强的固态发光,这两种COFs都被用于开发白光发光二极管(WLED)模型。Dalapati等^[36]设计了一种AIE活性四苯乙烯(TPE)单元,将AIE活性单元集成到多边形顶点中,产生了具有周期性 π - π 堆积柱状AIE阵列的晶体多孔材料TPE-Ph-COF。这些柱状AIE π - π 阵列主导着COFs的发光,通过层内共价键和层间非共价 π - π 相互作用的协同结构锁定效应,其作为一种高灵敏度的传感器,对于氨的检测达到了ppm级水平。Yang等^[33]合成了CTC-COF-AA和CTC-COF-AB两种堆积异构体COFs(图3(e))。与重叠的AA堆积相比,交错的AB堆积显示出显著的光致发光,量子产率达到43.7%,应用于光催化析氢时,AB异构体的效率是AA异构体的119倍。

另一种减少层间 π - π 相互作用的有效方法是制造单层或少数层共价有机纳米片(CONs)。共价有机骨架纳米片(COF-NSs)的结构有效地减轻了 π - π 堆积引起的荧光猝灭^[37-38]。COF-NSs可以通过超声剥离、机械研磨和溶剂辅助剥离等多种方法

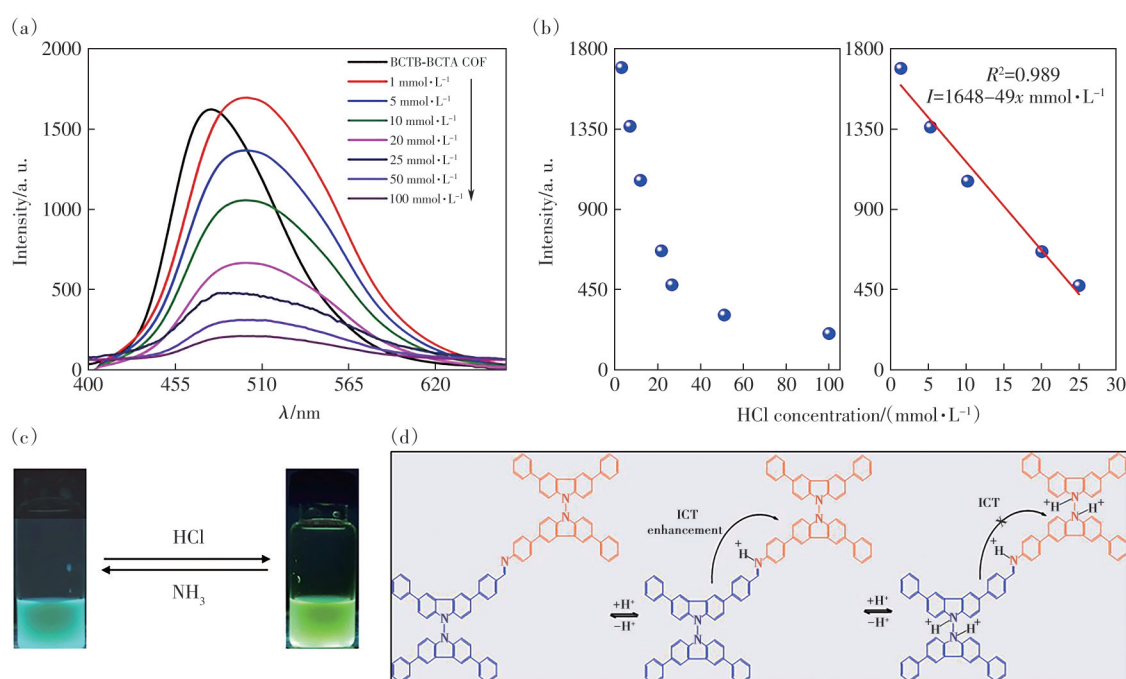


图2 (a)在不同浓度HCl存在下,BCTB-BCTA COF分散在DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺,1 mg·mL⁻¹)中在365 nm激发下的荧光光谱;(b)HCl浓度与BCTB-BCTA COF荧光强度的校准曲线;(c)暴露于HCl和NH₃蒸气后,BCTB-BCTA COF分散在DMF(1 mg·mL⁻¹)中在365 nm激发下的照片;(d)BCTB-BCTA COF的质子化和去质子化机制^[32]

Fig.2 (a) Fluorescent spectra of the BCTB-BCTA COF dispersed in DMF (1 mg·mL⁻¹) under excitation at 365 nm in the presence of various amounts of HCl. (b) Calibration curve of the fluorescent intensity of the BCTB-BCTA COF plotted with respect to the concentration of HCl. (c) Photographs of the BCTB-BCTA COF dispersed in DMF (1 mg·mL⁻¹) under excitation at 365 nm after the exposure to HCl and then NH₃ vapor. (d) Mechanism of the protonation and deprotonation of the BCTB-BCTA COF^[32]

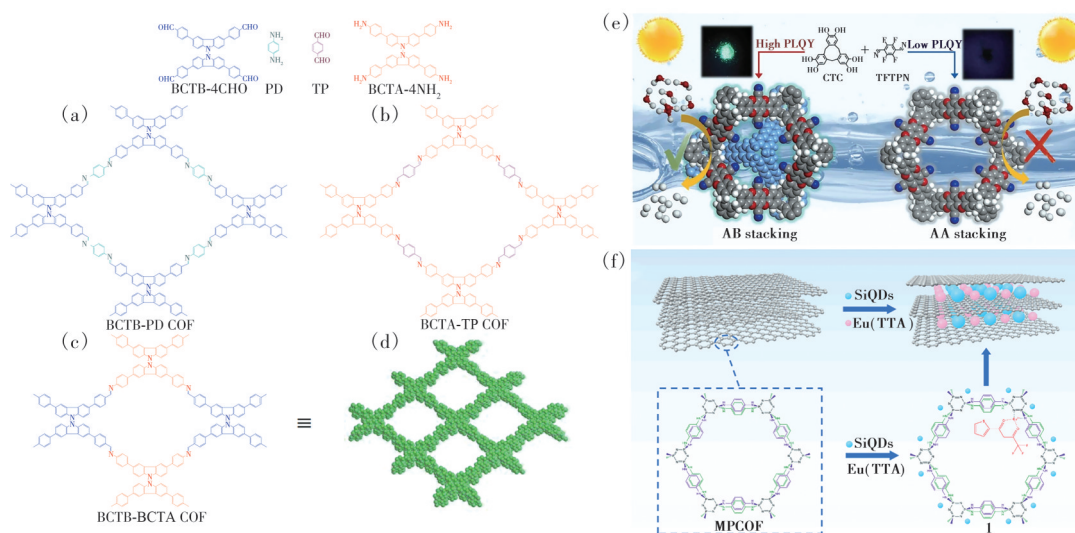


图3 (a)BCTB-PD、(b)BCTA-TP和(c)BCTB-BCTA三种COFs的构筑策略示意图;(d)最强荧光BCTB-BCTA俯视图,揭示A-A堆积模型^[32];(e)CTC-COF-AA和CTC-COF-AB堆积模型^[33];(f)从MPCOF制备COF NS示意图^[34]

Fig.3 Schematic representation of strategies for the construction of (a)BCTB-PD, (b)BCTA-TP, and (c)BCTB-BCTA COFs. (d) Top view of the strongest fluorescent BCTB-BCTA COF, revealing the A-A stacking model. (e) CTC-COF-AA and CTC-COF-AB stacked model. (f) Schematic illustration of the preparation process of COF NS from the MPCOF

制备^[39-42]。Wang等^[34]选择了二维微孔磷腈共价有机骨架(MPCOF)作为主要基质,通过超声剥离将

功能化的双发光中心(硅量子点 SiQD和Eu³⁺配合物)引入COFs骨架促进功能改性。该工艺将

MPCOF 转化为具有增强发光性能的 COF-NSs 复合材料作为荧光传感器(图 3(f))。使用比率测量信号检测生物标志物 2-氨基苯乙酮(2-AA), 利用其高灵敏度建立了一种基于 2-AA 的荧光响应传感器。

2.1.2 COFs 表面或孔道上引入光功能性基团

金属离子具有很强的配位能力^[43-44], 同时在 COFs 中引入金属离子可以作为发光中心。Cui 等^[45]制备了第一个可用于高灵敏度和选择性检测水相中 Al^{3+} 的 COFs 荧光传感器。通过 5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶(Bpy)和 2,4,6-三甲酰基间苯三酚

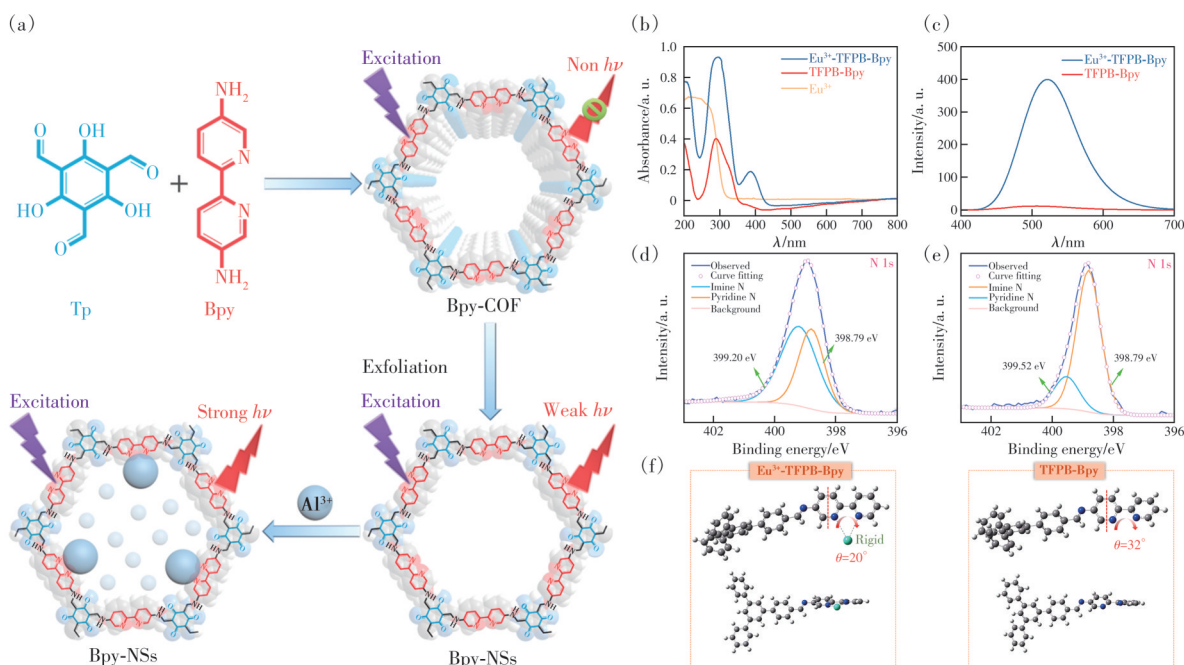


图 4 (a) Bpy-NSs 制备及 Al^{3+} 检测示意图^[45]; (b) Eu^{3+} 、TFPB-Bpy 和 Eu^{3+} -TFPB-Bpy 的紫外-可见吸收光谱; (c) TFPB-Bpy 和 Eu^{3+} -TFPB-Bpy 的荧光光谱; (d) TFPB-Bpy 和 (e) Eu^{3+} -TFPB-Bpy N 1s 的 X 射线光电子能谱(XPS); (f) Eu^{3+} -TFPB-Bpy (左) 和 TFPB-Bpy (右) 的 Bpy 部分中吡啶单元的二面角^[46]

Fig.4 (a) Schematic diagram for preparation of Bpy-NSs and detection of Al^{3+} . (b) UV-Vis absorption spectra of Eu^{3+} , TFPB-Bpy, and Eu^{3+} -TFPB-Bpy. (c) Fluorescent spectra of TFPB-Bpy and Eu^{3+} -TFPB-Bpy. XPS N 1s spectra of (d) TFPB-Bpy and (e) Eu^{3+} -TFPB-Bpy. (f) Angle of the pyridine unit in the Bpy moiety of Eu^{3+} -TFPB-Bpy (left) and TFPB-Bpy (right), respectively^[46]

2.2 发光共价有机框架结构类型

COFs 光学性能调控策略为发光功能实现提供了核心设计思路, 而结构类型则是这些策略落地的关键载体。不同的发光机制需依托特定的拓扑结构与构筑单元组合才能高效发挥作用, 二者相互适配、协同作用。

2.2.1 硼酸类共价有机框架材料

含硼类 COFs 合成方法一般是硼酸脱水缩合反应, 生成 B—O 键。Hui 等^[47]构建了一种新型的硼酸官能化共价有机框架 TMTA-PBA-COF, 用于

(Tp) 反应合成 Bpy-COF(图 4(a)), 随后, 通过研磨和超声辅助剥离块状 Bpy-COF 制备 Bpy-NSs。Bpy-NSs 与 Al^{3+} 配位形成配合物, 消除了光诱导电子转移(PET)引起的荧光猝灭过程, 随着 Al^{3+} 浓度线性增加, 荧光信号“开启”, 荧光强度提高了 15.7 倍。Mao 团队^[46]将 Eu^{3+} 阳离子接枝在由单体 1,3,5-三(4-甲酰基苯基)苯(TFPB)和 5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶(Bpy)缩合合成的 TFPB-Bpy COF 骨架上, 制备了 Eu^{3+} -TFPB-Bpy。 Eu^{3+} -TFPB-Bpy 探针对采矿废水中的 UO_2^{2+} 在 $5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 具有良好的线性范围, 响应时间为 2 s(图 4(b)~(f))。

准确检测唾液酸(Sialic acid, SA)。所构建的荧光传感器在 $1 \sim 500 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的线性范围内实现了对人血清中 SA 的灵敏和选择性检测, 检测限为 $0.45 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 为癌症的早期诊断提供了一种智能高效的分析方法(图 5(a)~(f))。Chang 等^[48]以 TPB-DMTP-COF 为前驱体, 通过加成反应成功制备了硼酸官能化 COF-BA(图 4)。COF-BA 在 365 nm 紫外光照射下显示蓝色荧光, 不仅可以选择性地富集 1,2-二羟基-9,10-蒽二酮(1,2-Doa), 还可以用作 1,2-Doa 的光学传感器(图 5(g)~(h))。

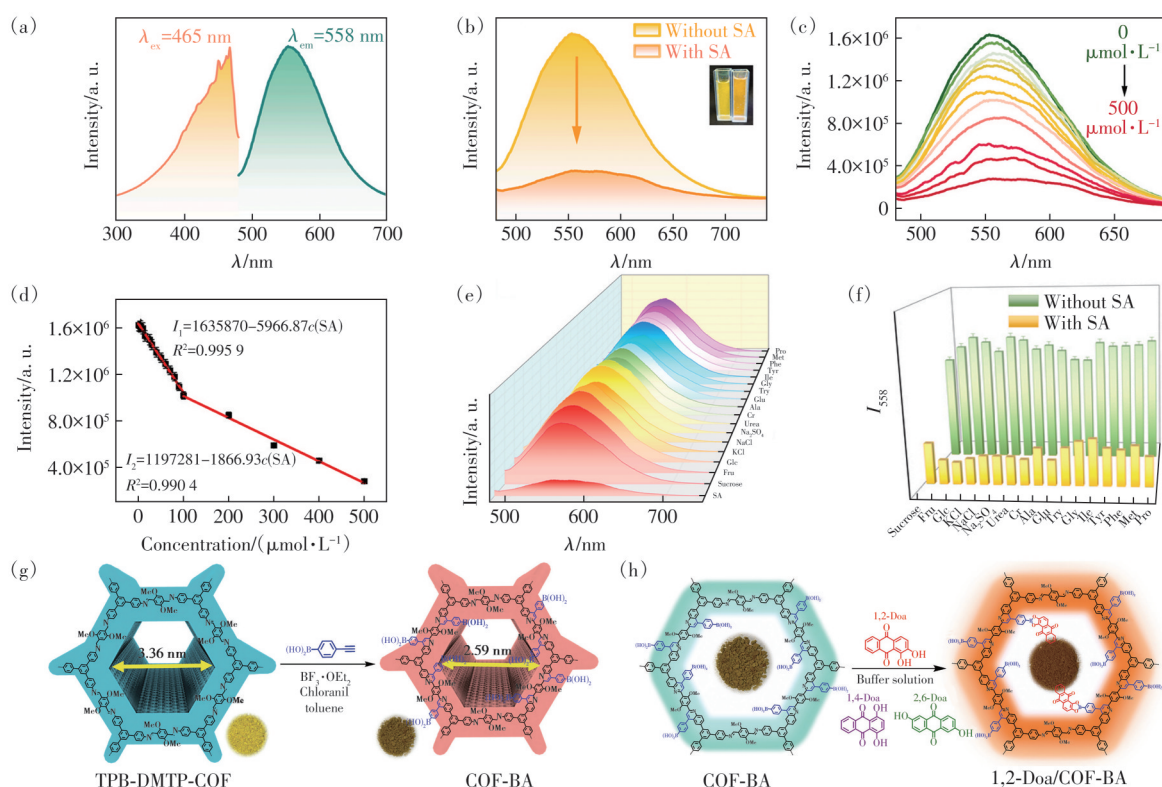


图5 (a)TMTA-PBA-COF的荧光激发和发射光谱;(b)TMTA-PBA-COF在添加SA前后对比的荧光发射光谱;(c)TMTA-PBA-COF在不同浓度SA存在下的荧光光谱;(d)558 nm处的发射强度与SA浓度之间的线性关系;TMTA-PBA-COF传感器对于干扰物质的(e)选择性测试和(f)抗干扰测试^[47];(g)由TPB-DMTP-COF合成COF-BA的路线;(h)COF-BA对1,2-多巴的特定吸附过程^[48]

Fig.5 (a) Fluorescent excitation and emission spectra of TMTA-PBA-COF. (b) Fluorescent emission spectra of TMTA-PBA-COF before and after adding SA. (c) Fluorescent spectra of TMTA-PBA-COF in the presence of different concentrations of SA. (d) Linear relationship between emission intensity at 558 nm and SA concentration. (e) Selectivity test and (f) anti-interference test of TMTA-PBA-COF sensor for interfering substances. (g) Synthesis route of COF-BA from TPB-DMTP-COF. (h) The specific adsorption process of 1,2-Doa by COF-BA

2.2.2 席夫碱共价有机框架材料

席夫碱反应主要通过醛基与氨基的缩合反应形成C=N键,合成席夫碱COFs^[49-50]。Cao等^[51]通过2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(Tz)和2,5-二羟基对苯二甲醛(Dha)之间的席夫碱反应合成TzDha,并在醋酸酐中回流接枝改性后得到TzDha-AC。TzDha-AC在各种溶剂甚至水中都具有优异的发光性能,用于检测水中的N₂H₄,并显示出优异的比率($R = F_{526\text{nm}}/F_{601\text{nm}}$)荧光性能。TzDha-AC成功用于检测细胞中异烟肼代谢产生的N₂H₄(图6(a)~(d))。Xie等^[52]通过溶剂热技术制备了两种直接生长的三苯胺基聚酰亚胺2D COF薄膜TAPA-PMDA和TAPA-NTCDA PI COF。TAPA-PMDA和TAPA-NTCDA PI COF均表现出透明的漂白状态和高光学对比度(图6(e)~(l))。Niu等^[53]通过将联苯二胺和茈单元整合到π-共轭

框架中合成了荧光COF TFPPy-BDOH。由于亚胺键中的氮原子和共轭骨架中羟基的协同作用,TFPPy-BDOH对放射性元素铀具有优异的选择性,可实现超快的荧光响应时间(2 s)和超低的检测限(8.8 nmol·L⁻¹)。

2.2.3 聚酰亚胺共价有机框架材料

聚酰亚胺基共价有机框架(PI-COF)材料具有聚酰亚胺的高稳定性、高比表面积和COF材料的可控性等优点,广泛应用于吸附和分离、电化学储能、光催化、电催化剂和传感检测中^[54]。Fang等^[55]通过芳香族二酐和胺单体之间的酰亚胺化反应制备聚酰亚胺(PI)COFs,孔径高达4.2 nm×5.3 nm,表面积高达2 346 m²·g⁻¹。PI COF显示出敏感的温度依赖性发光特性。Zadehnazari等^[56]使用茈和茈结构单元通过一锅法合成荧光聚酰亚胺共价有机框架(PEPy-COF)。PEPy-COF结晶为

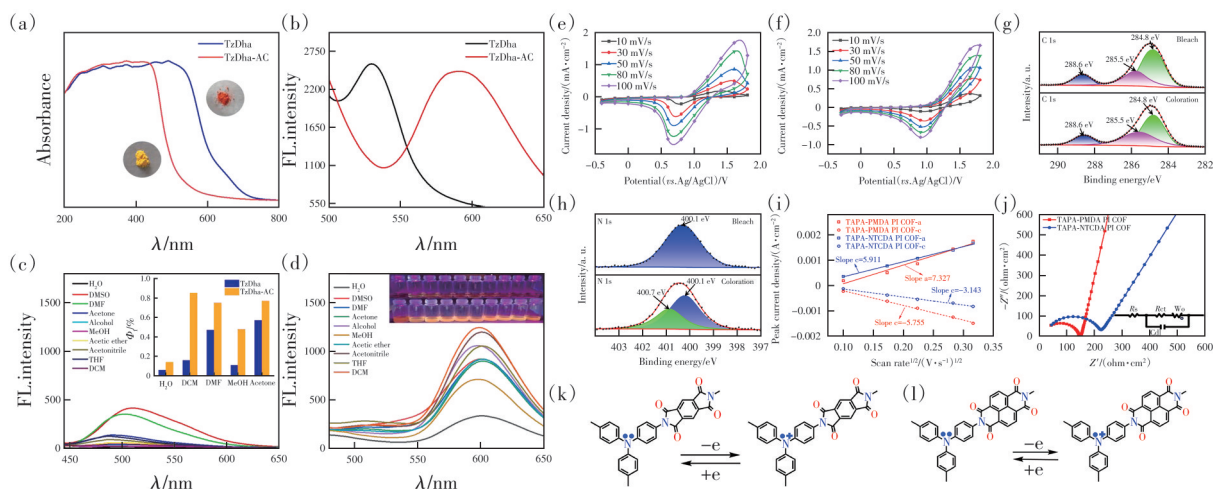


图6 TzDha($\lambda_{\text{ex}}=432\text{ nm}$)和TzDha-AC($\lambda_{\text{ex}}=465\text{ nm}$)的(a)固体紫外-可见吸收光谱和(b)固体荧光发射光谱;(c)TzDha在不同溶剂中的荧光发射光谱;(d)TzDha-AC在不同溶剂中的荧光发射光谱^[51];(e)TAPA-PMDA和(f)TAPA-NTCDA PI COF 薄膜在 10, 30, 50, 80, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安(CV)曲线;TAPA-PMDA PI COF 膜的着色/漂白态的(g)C 1s和(h)N 1s XPS 光谱;TAPA-PMDA 和 TAPA-NTCDA PI COF 薄膜的(i)峰电流密度 j_p 与扫描速率平方根 $\nu^{1/2}$ 图和(j)电化学阻抗谱(EIS);(k)TAPA-PMDA 和(l)TAPA-NTCDA PI COF 薄膜电化学氧化还原过程中的电子增益和损失机制^[52]

Fig.6 (a) The solid UV-Vis absorption spectrum and (b) solid-state fluorescence emission spectrum of TzDha ($\lambda_{\text{ex}}=432\text{ nm}$) and TzDha-AC ($\lambda_{\text{ex}}=465\text{ nm}$). (c) The fluorescence emission spectrum of TzDha in different solvent. (d) The fluorescence emission spectrum of TzDha-AC in different solvent. CV curves of (e) TAPA-PMDA and (f) TAPA-NTCDA PI COF films at scan rates of 10, 30, 50, 80, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (g) C 1s and (h) N 1s XPS spectra of colored/bleached states of the TAPA-PMDA PI COF film. (i) Plots of the j_p vs $\nu^{1/2}$, (j) EIS of the TAPA-PMDA and TAPA-NTCDA PI COF films. Electron gain and loss mechanism in the electrochemical redox process of (k) TAPA-PMDA and (l) TAPA-NTCDA PI COF films

2D 纳米片,在高达 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下表现出结构稳定性。研究表明,PEPy-COF 在紫外线和可见光下发出蓝色荧光,发光强度与溶剂极性和温度有关,可将 PEPy-COF 用于温度传感器。Kim^[57] 团队首次使用 5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶(Bpy)和 2,3,6,7,10,11-六羧基三苯通过 PI 合成 COF PIC-BPY 并成功用于光催化生产 H_2O_2 。

2.2.4 三嗪共价有机框架材料

三嗪基共价有机框架材料(Covalent triazine frameworks, CTFs)是通过氰基自聚的方法形成的,具有高孔隙率、良好的化学稳定性和热稳定性,在多相催化、气体吸附分离、光电等领域具有巨大的应用前景^[58-59]。Kong 等^[60]以咪唑衍生物为原料通过氰基三聚反应合成了一种基于咪唑的共价三嗪骨架(CTF-Cz)。CTF-Cz 直接用作表面增强拉曼散射(SERS)基底,无需任何后处理技术。CTF-Cz 直接用作检测罗丹明 6G 的无金属 SERS 基底,无需额外的后处理技术和特定仪器,这使得拉曼检测成本低、方便、简单。Hong 等^[61]以三氟甲磺酸(TFMS)为催化剂,通过 9,10-双(4-氰基苯基)蒽的三聚反应制

备了三嗪基共轭多孔有机聚合物 DPA-CTF。结果表明,新合成的 DPA-CTF 在乙醇溶液中显示出强烈的荧光。此外,DPA-CTF 可用于通过荧光猝灭效应快速选择性地检测 Fe^{3+} 离子和对硝基苯胺(p-NA)。Cui 等^[62]合成了 sp^2 碳共轭 COF, 2,4,6-三(4-甲酰基苯基)-1,3,5-三嗪(TFPT)和 2,2',2''-(苯-1,3,5-三甲基)三乙腈(BTAN)通过 Knoevenagel 反应聚合,得到氰基 COF (TFPT-BTAN),同时用于检测和提取 UO_2^{2+} 。Huang 等^[63]通过将 1,3,5-三(4-甲酰基苯基)三嗪与 5,5'-双(氰甲基)-2,2'-联吡啶整合到骨架中,制备了乙烯基连接的 sp^2 -BNTP-COF。 sp^2 -BNTP-COF 表现出优异的发光特性,绝对荧光量子产率为 8%。 sp^2 -BNTP-COF 用于灵敏、快速和定量检测残留的甲硝唑。

3 发光共价有机框架材料在污染物检测中的应用

3.1 在重金属离子检测中的应用

重金属污染物排放量的显著增加造成了许多环境问题^[64]。传统上,密度大于 $4.5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的金属

离子称为重金属离子。重金属离子作为一种不可降解的污染物,会随着生物圈的循环不断在食物链中积累,对人类和其他生物的健康造成极大的危害^[65-67]。因此,开发具有高灵敏度和选择性的检测微量重金属离子的分析方法至关重要。Chen等^[68]通过苯-1,3,5-三碳酰肼(Bth)与2,5-二羟基对苯二甲醛(Dha)或2,5-二甲氧基对苯二甲醛(Dma)之间的席夫碱缩合反应,设计并成功合成了两种含有功能性ONO螯合配体的稳定晶体脘连接COFs Bth-Dha和Bth-Dma(图7(a))。在悬浮液中加入金属阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Gd^{3+} 或 Al^{3+})后观察到Bth-Dma COFs的发光强度没有变化,在添加 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Fe^{2+} 或 Cu^{2+} 后仅导致其发光强度略有下降。相比之下,在固态和水分散体中加入 Fe^{3+} 后Bth-Dma表现出强烈的荧光,可用作水溶液中检测 Fe^{3+} 离子的荧

光传感器,具有出色的特异性和灵敏度。Li等^[69]利用1,3,5-三(3'-叔丁基-4'-羟基-5'-甲酰基苯基)苯和水合肼在溶剂热条件下构建了一个氢键辅助的氮杂环共价聚合物COF-JLU3(图7(b))。COF-JLU3作为铜离子的荧光探针表现出高度的灵敏度, Cu^{2+} 的检测限为 $0.31 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外,实验进一步评估COF-JLU3对 Cu^{2+} 在复杂离子中的选择性,进行了干扰实验,研究了其他金属离子(如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+})对 Cu^{2+} 检测的影响。结果表明,添加其他干扰金属离子对COF-JLU3检测 Cu^{2+} 的选择性几乎没有影响。Cui等^[70]通过四(4-氨基苯基)甲烷(TAPM)与3,3'-二羟基-[1,1'-联苯]-4,4'-二甲醛(DHBD)合成了一种具有强荧光的羟基官能化3D COF TAPM-DHBD,用于检测水中 UO_2^{2+} ,响应时间为2 s,检测限为 $4.08 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图7(c)~(f))。

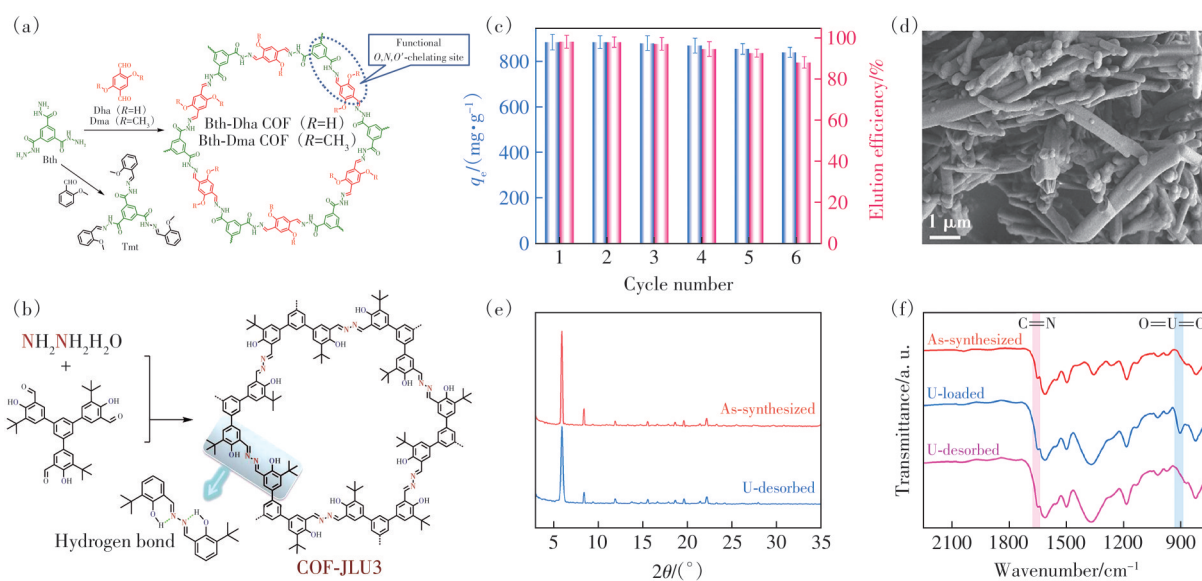


图7 (a)Bth-Dha和Bth-Dma COFs的设计合成示意图^[68]; (b)COF-JLU3合成示意图^[69]; (c)TAPM-DHBD在六次循环中的 UO_2^{2+} 洗脱效率和提取能力; (d)TAPM-DHBD回收后的SEM图; (e) UO_2^{2+} 解吸后TAPM-DHBD的PXRD图; (f)TAPM-DHBD、吸附 UO_2^{2+} 后的TAPM-DHBD和解吸 UO_2^{2+} 之后的TAPM-DHBD的FT-IR光谱^[70]

Fig.7 (a)Schematic illustration of the designed syntheses of Bth-Dha and Bth-Dma COFs. (b)Schematic representation of the synthesis of COF-JLU3. (c)The UO_2^{2+} elution efficiency and extraction capacity of TAPM-DHBD in six cycles. (d)SEM image of TAPM-DHBD after recycling. (e)PXRD patterns of TAPM-DHBD after desorption of UO_2^{2+} . (f)FT-IR spectra of TAPM-DHBD, TAPM-DHBD after adsorption of UO_2^{2+} , and TAPM-DHBD after desorption of UO_2^{2+} ^[70]

Zhang等^[71]采用1,3,6,8-四(对醛基苯基)芘(TEBPY)和2,5-二羟基对苯二甲酰肼(DHTH)作为构筑基块合成比率荧光共价有机框架TD-COF,并用于 Fe^{3+} 的跟踪检测(图8(a)~(o))。TD-COF对 Fe^{3+} 表现出较宽的线性范围($0.005\sim 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),检测限为 $10.9 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

You等^[72]以1,3,6,8-四(4-甲酰基苯基)芘(TFP-

Py)作为显色单元和2,2'-([2,2'-联噻吩]-5,5'-二基)二乙腈通过Knoevenagel缩合反应合成了一种新的完全共轭共价有机骨架材料($\text{COF}_{\text{TFPPy-ThDAN}}$)。 $\text{COF}_{\text{TFPPy-ThDAN}}$ 表现出良好的荧光特性,在不同的pH条件下都能保持相对稳定,具有高灵敏度和高选择性,进一步用于检测 Fe^{3+} ,检测限为 $1.26 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Zhang^[73]利用化合物5,5',5''-(Bene-1,3,5-三酰基)三

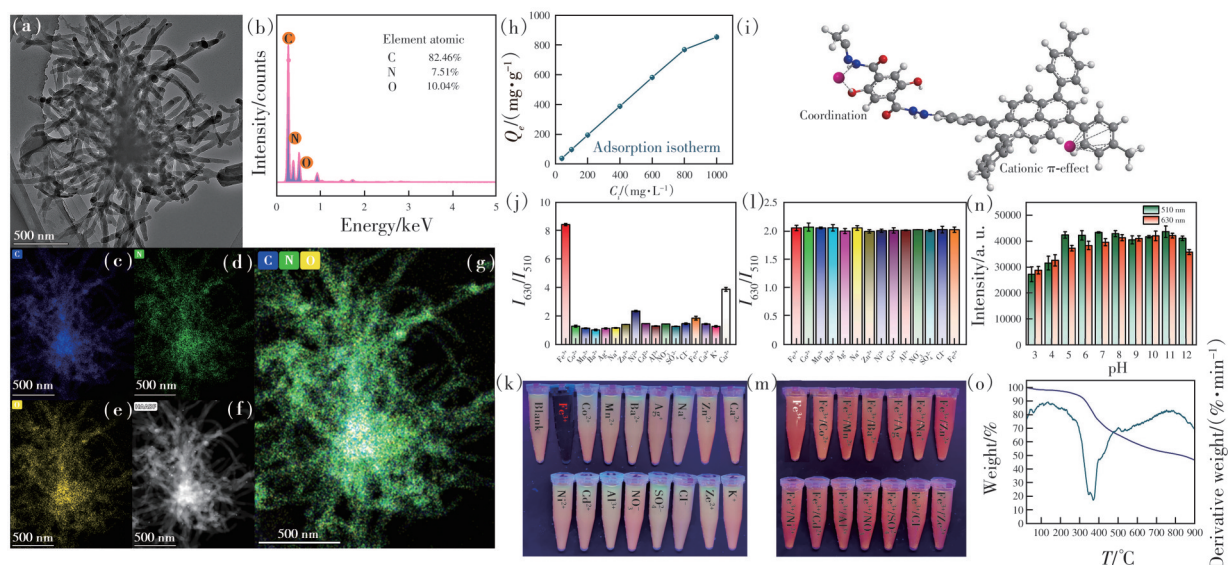


图8 TD-COF的(a)TEM(透射电子显微镜)图像,(b)EDS(能量色散X射线)光谱,(c)~(g)元素分布图;(h)吸附等温曲线;(i) TD-COF与 Fe^{3+} 相互作用示意图;TD-COF对不同离子的(j)荧光响应及(k)紫外光下的荧光图像;TD-COF对 Fe^{3+} 和干扰离子共存的(l)荧光响应及(m)紫外光下的荧光图像;TD-COF的(n)pH稳定性及(o)热稳定性^[71]

Fig.8 (a) TEM image, (b) EDS spectrum, and (c)–(g) elemental mapping of the TD-COF. (h) Adsorption isotherm curve of the TD-COF. (i) Schematic of the interaction between TD-COF and Fe^{3+} . (j) Fluorescence response and (k) fluorescence images (under the UV light) of TD-COF toward different ions. (l) Fluorescence responses and (m) fluorescence images (under the UV light) of the TD-COF to the coexistence of Fe^{3+} and interfering ions. (n) pH stability and (o) thermal stability of the TD-COF^[71]

(噻吩-2-甲醛)和4,4'-偶氮二苯胺通过席夫碱反应,构建了含噻吩的新型共价有机框架(BTTC-AZO COF)。BTTC-AZO COF在检测 Pb^{2+} 时表现出高选择性和强荧光响应,在 Pb^{2+} 浓度 $133.3\sim 293.3\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系,最低检测限为 $6.60\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图9(a)~(b))。Song等^[74]通过苯并三噻吩三甲醛(BTT)与对苯二甲酸二苯(Th)之间的胺醛缩合反应

得到 $\text{COF}_{\text{BTT-Th}}$,再通过溶剂热掺杂碳点(NCDs)合成了 $\text{NDs@COF}_{\text{BTT-Th}}$ 纳米片。在 $300\ \text{nm}$ 激发波下, $\text{NCDs@COF}_{\text{BTT-Th}}$ 在 $450\ \text{nm}$ 和 $547\ \text{nm}$ 处有两个荧光发射峰。加入 Fe^{3+} 后,荧光逐渐降低,在 $10.21\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 24\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间呈良好的线性关系,检测限为 $3.40\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图9(c)、(d))。表1对以上不同发光材料检测目标反应物进行了汇总。

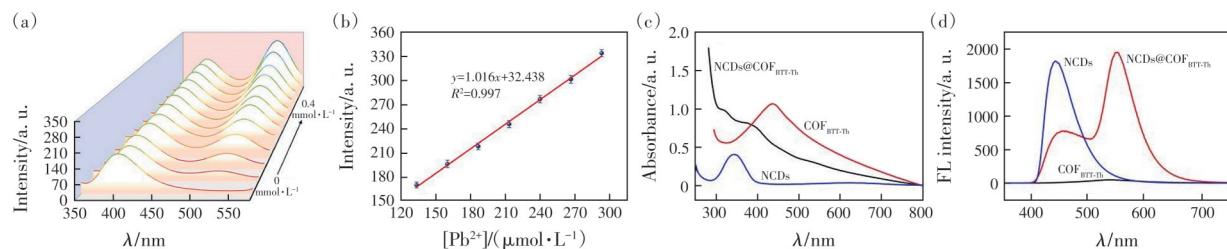


图9 (a)逐步加入 Pb^{2+} ($0\sim 0.4\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)后,BTTC-AZO COF($3\ \text{mL}, 0.05\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)在DMF中的荧光滴定光谱;(b)BTTC-AZO COF在 $524\ \text{nm}$ 处的荧光强度相对于 Pb^{2+} 浓度的变化^[73];(c)NCDs@ $\text{COF}_{\text{BTT-Th}}$ 、 $\text{COF}_{\text{BTT-Th}}$ 和NCDs的紫外-可见吸收光谱;(d)NCDs、 $\text{COF}_{\text{BTT-Th}}$ 和NCDs@ $\text{COF}_{\text{BTT-Th}}$ ($\lambda_{\text{ex}}=300\ \text{nm}$)的发射光谱^[74]

Fig. 9 (a) Fluorescent titration spectra of BTTC-AZO COF ($3\ \text{mL}, 0.05\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) in DMF following the gradual addition of Pb^{2+} ($0\sim 0.4\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). (b) The variation in the fluorescence intensity at $524\ \text{nm}$ of BTTC-AZO COF in relation to Pb^{2+} concentration^[73]. (c) UV-Vis absorption spectra of NCDs@ $\text{COF}_{\text{BTT-Th}}$, $\text{COF}_{\text{BTT-Th}}$ and NCDs. (d) Emission spectra of NCDs, $\text{COF}_{\text{BTT-Th}}$ and NCDs@ $\text{COF}_{\text{BTT-Th}}$ ($\lambda_{\text{ex}}=300\ \text{nm}$)^[74]

3.2 在持久性有机污染物中的应用

持久性有机污染物(Persistent organic pollut-

ants, POPs)是一类持久存在于环境中的有机污染物,具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高

表 1 不同 LCOFs 材料用于检测物的性能比较

Tab. 1 Comparison of different LCOFs for fluorescent detection of various analytes

LCOFs 材料	检测目标物	检测范围/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限	参考文献
Bth-Dma	Fe^{3+}	0~100	$0.17\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	[68]
COF-JLU3	Cu^{2+}	0~0.4	$0.31\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	[69]
TAPM-DHBD	UO_2^{2+}	0~20	$4.08\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$	[70]
TD-COF	Fe^{3+}	0.005~50	$10.9\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$	[71]
COF _{TFPPy-ThDAN}	Fe^{3+}	10~180	$1.26\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	[72]
BTTC-AZO	Pb^{2+}	133.3~293.3	$6.60\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	[73]
NCDs@COFBTT-Th	Fe^{3+}	10.21~24	$3.40\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$	[74]

毒性。在各种环境污染中,有机溶剂在工业、农业和日常生活中的广泛使用是重要来源之一,其过度使用会对生态环境造成危害。许多有机分子都具有高毒性,会影响人体内的生理和病理生理功能,其中大部分还参与调节血管稳态和中枢神经系统^[75-76]。因此,对生活中存在的这些有机分子进行检测非常重要。Li 等^[77]开发了一种使用表面活性剂敏化 COFs 功能化上转换纳米粒子(UCNPs)作为荧光探针高灵敏度检测全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的传感方法(图 10(a)~(d))。实验表

明,UCNPs@COFs 的荧光猝灭度与全氟辛烷磺酸浓度在 $1.8\times 10^{-13}\sim 1.8\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系。UCNPs@COFs 传感器可以灵敏、选择性地检测自来水和食品包装中的全氟辛烷磺酸盐,检测限低至 $0.15\text{ pmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Chen 等^[78]将 Py-CHO 和 SP-NH₂ 通过亚胺缩合反应合成了荧光特性的 3D Py-SP COF 用于芳香族、羟基等 20 多种挥发性有机物的检测(图 10(e))。Yuan 等^[79]构建了新型一维(1D)共价有机骨架(COF,FZU-68),FZU-68 的荧光在痕量水的作用下猝灭,这使乙腈中的检测限维

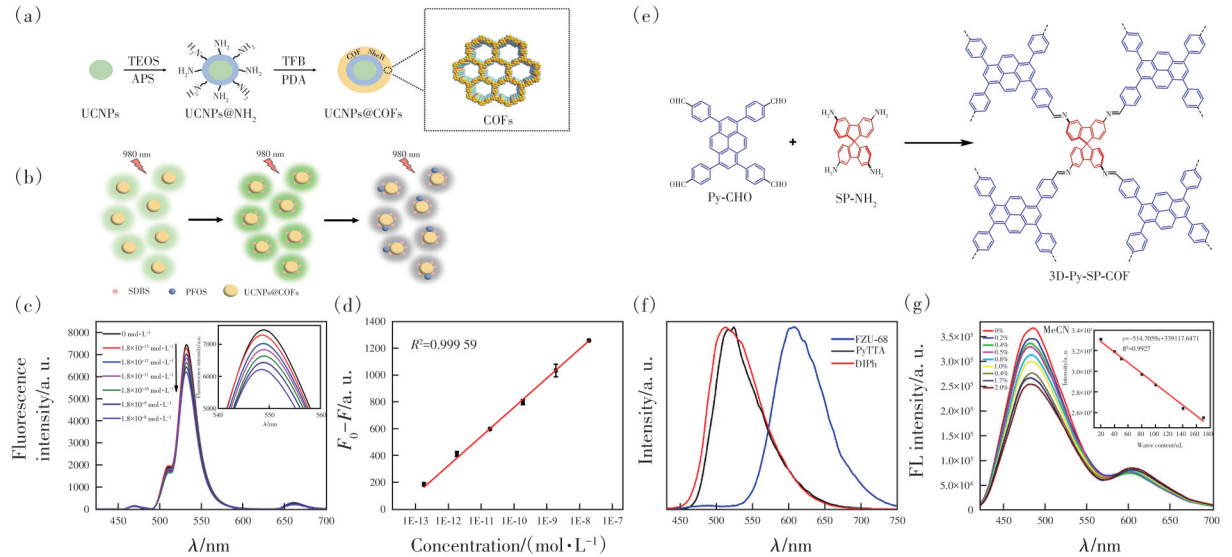


图 10 (a) 核壳 UCNPs@COFs 纳米粒子合成图解; (b) UCNPs@COFs 纳米粒子用于检测 PFOS 的荧光示意图; (c) UCNPs@COFs (分散在 DMF 中) 对不同浓度全氟辛烷磺酸的荧光强度响应; (d) F_0-F 与 $\lg[\text{PFOS}]$ 的关系图 (F_0 和 F 是 UCNPs@COFs 在 550 nm 处分别在有和没有 PFOS 情况下的荧光强度); (e) 3D-Py-SP-COF 的合成和结构^[78]; (f) FZU-68 ($\lambda_{\text{ex}}=398\text{ nm}$) 和其单体 DIPH ($\lambda_{\text{ex}}=383\text{ nm}$)、PyTTA ($\lambda_{\text{ex}}=398\text{ nm}$) 的固态荧光发射光谱; (g) 不同含水量的 FZU-68 在无水 MeCN ($\lambda_{\text{ex}}=398\text{ nm}$) 中的荧光光谱(插图: 荧光强度与不同含水量的线性关系)^[79]

Fig.10 (a) Illustration of the synthesis of core-shell UCNPs@COFs nanoparticles. (b) Schematic illustration of UCNPs@COFs fluorescent nanoparticles for sensing PFOS. (c) Fluorescence intensity response of UCNPs@COFs (dispersed in DMF) to different amounts of PFOS. (d) Plot of F_0-F vs $\lg[\text{PFOS}]$ (F_0 and F are the fluorescence intensities of UCNPs@COFs at 550 nm in the absence and presence of PFOS, respectively). (e) Synthesis and structures of 3D-Py-SP-COF. (f) The solid-state fluorescence emission spectrum of FZU-68 ($\lambda_{\text{ex}}=398\text{ nm}$) and its monomers DIPH ($\lambda_{\text{ex}}=383\text{ nm}$) and PyTTA ($\lambda_{\text{ex}}=398\text{ nm}$). (g) Fluorescence spectra of FZU-68 with different water contents in anhydrous MeCN ($\lambda_{\text{ex}}=398\text{ nm}$) and the linear correlation between fluorescence intensity and different water contents (inset)

持在 0.05%(v/v)(图 10(f)、(g))。

在有机合成中,有机溶剂中的水通常会导致化学副反应发生、产率降低。因此,水被视为有机合成反应中的杂质或污染物。秦等^[80]采用溶剂热法,以 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和对苯二甲醛为单体,通过席夫碱缩合反应合成介孔荧光共价有机骨架(LCOF),用于测定有机溶剂中水含量。研究表明,LCOFs 荧光猝灭率随水含量的增加呈现良好的线性关系($R^2 > 0.98$),检测限为 0.25%~1.04%。Qian^[81]及其同事通过 4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯

胺(Tz)和 2,5-二羟基对苯二甲醛(Da)的缩合制备了一种 COF,并将其用作比率传感器,根据 COF 的双荧光发射检测有机溶剂中的痕量水(图 11(a)~(c))。Chen 等^[82]通过 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和 4,4'联苯二甲醛之间的缩合反应形成高度结晶的共价有机框架(COF),用于有机溶剂中水含量检测。所得 COF 在甲醇、DMF、乙腈和乙醇等各种有机溶剂中表现出明显的荧光。研究表明,DMF 中水的最宽传感范围超过 7%~70%(v/v),甲醇中水的最低检测限为 0.042%(v/v)(图 11(d)~(g))。

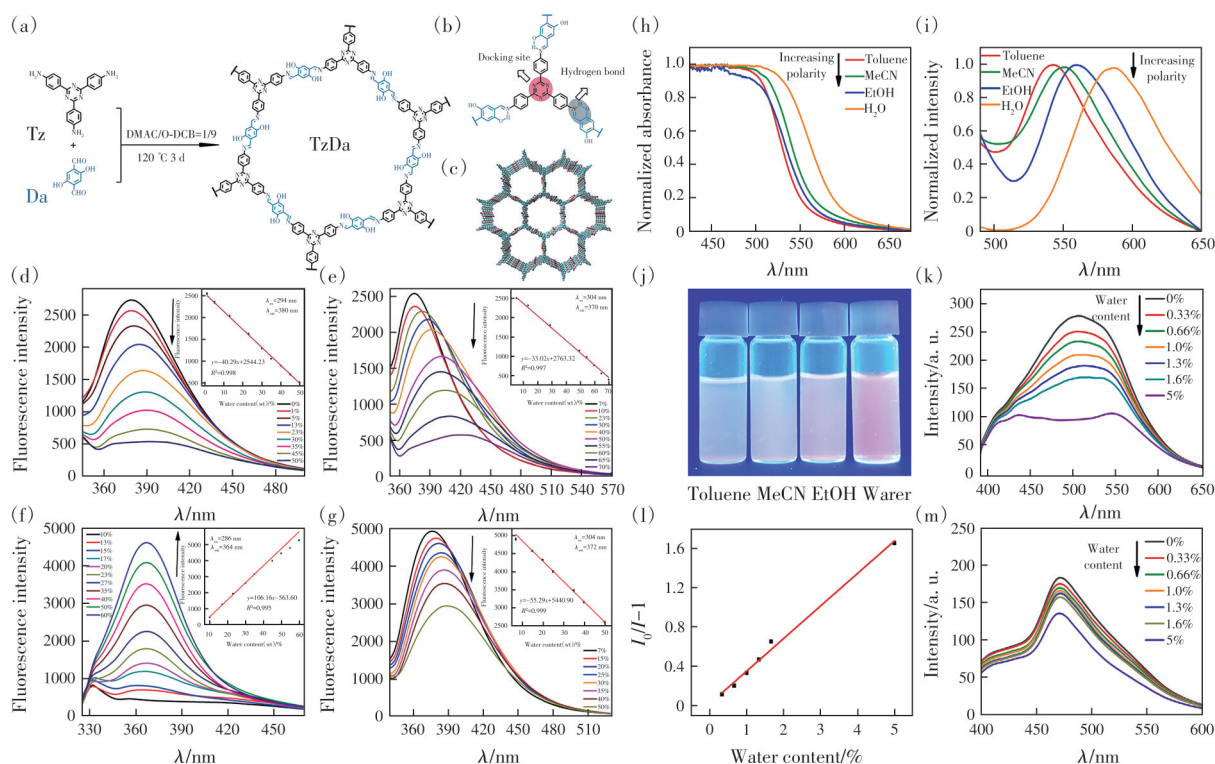


图 11 (a)Tz 和 Da 缩合合成 TzDa; (b)TzDa 对接位点和氢键示意图; (c)TzDa 的 AA 模型^[81]; 荧光光谱: (d)甲醇溶液中含水量 1%~50%(v/v)、(e)DMF 溶液中含水量 7%~70%(v/v)、(f)乙腈溶液中含水量 10%~60%(v/v)、(g)乙醇溶液中含水量 7%~50%(v/v)^[82]; (h)TAPT-BMTA-COF 经各种极性溶剂浸泡后的固态 UV-Vis 吸收光谱; (i)TAPT-BMTA-COF 在不同溶剂中的荧光光谱; (j)TAPT-BMTA-COF 在紫外灯照射下在不同溶剂中的照片; (k)TAPT-BMTA-COF 在含有微量水的乙腈中的荧光光谱; (l)TAPT-BMTA-COF 的荧光与不同水之间的线性相关性; (m)TAPT-TP-COF 在不同水含量的乙腈中的荧光光谱^[83]

Fig. 11 (a) Construction of TzDa via the condensation of Tz and Da. (b) Illustration of the docking sites and hydrogen bond of TzDa. (c) Graphic view of TzDa for the AA eclipsed model. Emission spectra of TzDa: (d) water content 1%~50% (v/v) in methanol, (e) 7%~70% (v/v) in DMF, (f) 10%~60% (v/v) in acetonitrile, (g) 7%~50% (v/v) in ethanol. (h) Solid-state UV-Vis absorption spectra of TAPT-BMTA-COF soaked by various polarity solvents. (i) Fluorescence spectra of TAPT-BMTA-COF in different solvents. (j) A photograph of TAPT-BMTA-COF in different solvents under the irradiation of UV lamp. (k) Fluorescence spectra of TAPT-BMTA-COF in acetonitrile with trace content of water. (l) The linear correlation between the fluorescence of TAPT-BMTA-COF and different water contents (0~5%). (m) Fluorescence spectra of TAPT-TP-COF powder in acetonitrile with trace content of water

Ma 等^[83]将具有富电子的 2,5-双(甲硫基)对苯二甲醛(BMTA)和缺电子结构的 1,3,5-三(4-氨基

苯基)三嗪(TAPT)通过席夫碱反应合成了硫醚基荧光 COF(TAPT-BMTACOF)。由于水和 TAPT-

BMTACOF之间的相互作用引起的荧光猝灭效应,它可用于检测有机溶剂中的痕量水,最低检测限为0.12%(v/v)(图11(h)~(m))。有毒的蒸气或气体不仅会对环境造成危害,也会危害人体健康。因此,高效灵敏检测有毒气体至关重要。Wang等^[84]通过方酸(SA)与1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)的缩合并将共轭离子引入共价有机骨架(COF)形成大环物质(SA-TAPB),SA-TAPB对NO₂的检测浓度低至30 ng·mL⁻¹。

3.3 在内分泌干扰物检测中的应用

内分泌干扰物(EDCs)是严重干扰内分泌系统的外源性物质,在环境和食物基质中普遍存在,摄入后干扰激素合成、代谢等过程,破坏内分泌、生殖及免疫系统功能。因此,建立灵敏有效的分析方法检测复杂基质中的EDCs至关重要^[85-86]。Li等^[87]通过蜜勒胺(ML)和2,5-二羟基对苯二甲醛(DHTA)经过溶剂热反应合成COF_{ML-DHTA}纳米片材料(图12(a))。COF_{ML-DHTA}用于在0.57 ng·mL⁻¹~

30 μg·mL⁻¹的宽浓度范围内甲基对氧磷灵敏性和选择性检测,检测限为0.19 ng·mL⁻¹。Qin等^[88]报道了一种合成后修饰方法,用于制备一种新型的手性荧光共价有机框架(COF),以选择性识别咪唑胺的对映体。首先通过2,5-二羟基对苯二甲醛(Dha)和1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(Tab)之间的席夫碱反应合成手性COF,然后使用(1S)-(+)-10-樟脑磺酰氯作为手性修饰剂进行亲核取代反应得到手性COF Dha Tab。COF Dha Tab对S-和R-咪唑胺的检测限分别为4.20 μmol·L⁻¹和3.03 μmol·L⁻¹。Zhao等^[89]设计并制备了富氟共价有机框架COF-(CF₃)₂,以吸收氟化农药。结果表明,COF-(CF₃)₂不仅有高比表面积、强化学稳定性,而且可以大规模获得。COF-(CF₃)₂对氟乐灵和氟虫脒有着很高的吸附能力。此外,观察到COF-(CF₃)₂具有很强的荧光,且独特的性质可以通过引起的荧光猝灭来定量检测氟乐灵(图12(b)~(e))。

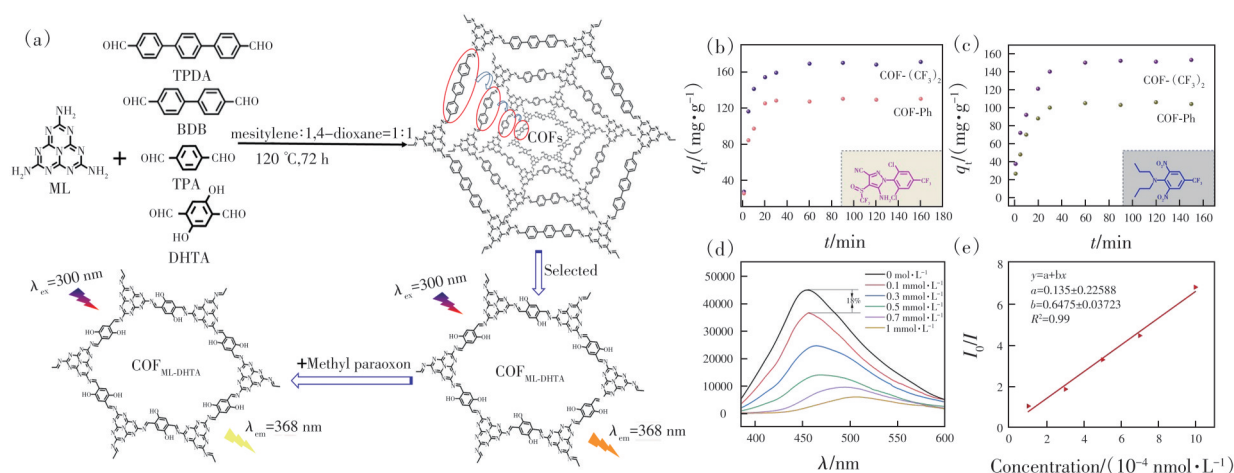


图12 (a)COF_{ML-DHTA}的合成方法以及检测甲基对氧磷示意图^[87]; (b)~(c)COF-(CF₃)₂和COF-Ph对氟虫脒和氟乐灵的吸附曲线; (d)COF-(CF₃)₂的荧光发射光谱; (e)不同浓度氟乐灵溶液中COF-(CF₃)₂的Stern-Volmer图^[89]

Fig.12 (a) Synthesis method of COF_{ML-DHTA} and schematic diagram for detecting methyl parathion. (b) – (c) The adsorption curves of COF-(CF₃)₂ and COF-Ph for fipronil and trifluralin. (d) Fluorescent emission spectra of COF-(CF₃)₂. (e) Stern-Volmer plots for COF-(CF₃)₂ in different concentrations of trifluralin solution

3.4 在抗生素检测中的应用

抗生素是预防和治疗某些疾病的重要药物^[90-91],但长期摄入受抗生素污染的食物可能会导致严重的疾病,如免疫力下降、过敏反应和各种类型的癌症^[92]。Li等^[93]报道了一种新型荧光共价有机框架(TAPA-BTD-COF),用于高效检测硝基咪唑类抗生素。TAPA-BTD-COF是由2,7-二苯甲醛-苯并噻二唑和三(4-氨基苯基)胺缩合而成,产率81%。TAPA-BTD-COF荧光传感器对硝基咪唑类

抗生素具有快速响应,检测范围广,线性关系良好,检测限为0.10 μmol·L⁻¹(图13(a)~(d))。

Liu等^[94]以四溴-1,4-苯醌和哌嗪为原料,通过不可逆缩合反应合成了富氧二维纳米孔共价有机骨架(BrPz-COF),然后结合Eu³⁺离子后合成修饰得到Eu³⁺@BrPz-COF。Eu³⁺@BrPz-COF在强酸、强碱和各种有机溶剂等恶劣化学条件下表现出良好的化学稳定性。该传感器对四环素(TC)具有较高的灵敏度和选择性,检测限为7 nmol·L⁻¹(图13(e)~(h))。

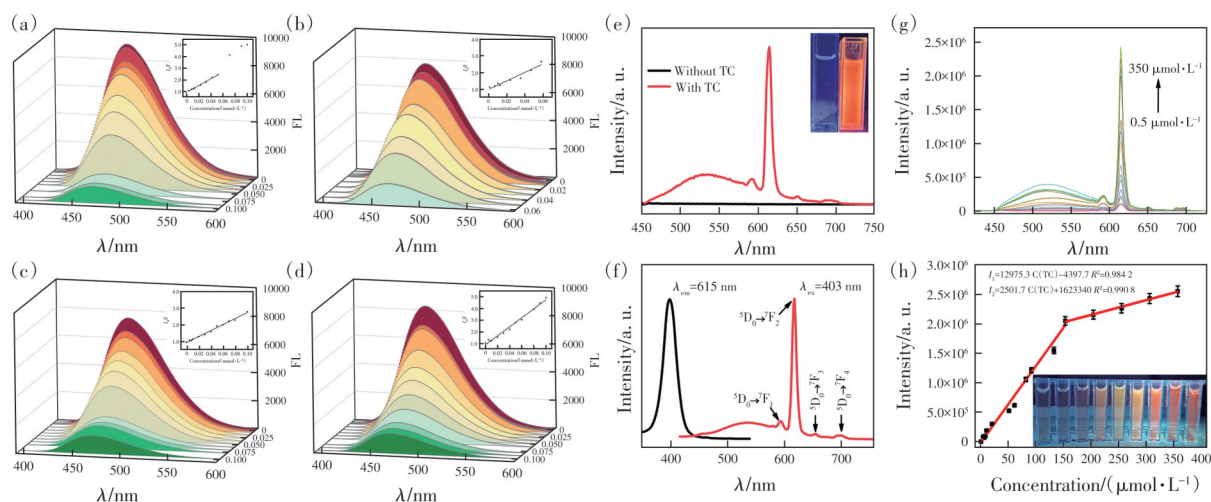


图 13 不同浓度(a)呋喃妥因(NFT)、(b)呋喃酮(NFZ)、(c)呋喃唑酮(FZD)、(d)呋喃他酮(FTD)对TAPA-BTD-COF荧光强度的影响^[93]; (e)加入TC前后Eu³⁺@BrPz COF的发射光谱; (f)Eu³⁺@BrPz COF与TC的激发和发射光谱; (g)Eu³⁺@BrPz COF在不同浓度TC存在下的荧光光谱; (h)TC浓度0~350 μmol·L⁻¹时与荧光强度的线性关系^[94]

Fig.13 Effect of different concentrations of (a)NFT, (b)NFZ, (c)FZD, and (d)FTD in pure aqueous solution on the fluorescence intensity of TAPA-BTD-COF. (e)Emission spectra of Eu³⁺@BrPz-COF before and after addition of TC. (f)Excitation and emission spectra of Eu³⁺@BrPz-COF with TC. (g)Fluorescent spectra of Eu³⁺@BrPz-COF in the presence of different concentrations of TC. (h)Linear relationship between the fluorescence intensity and the TC concentration at 0~350 μmol·L⁻¹

Bian 等通过酯化反应将麦氏酸接枝到 TT-COF 骨架上得到了一种新型的共价有机骨架(M-TT-COF)。M-TT-COF 作为一种开启式荧光传感器,可以连续选择性识别和检测 Eu³⁺和四环素类抗生素。Eu³⁺与 M-TT-COF 上接枝的 β-二酮之间的配位相互作用得到 Eu@M-TT-COF。Eu@M-TT-COF 检测四环素类抗生素检测限低至 0.56 μmol·L⁻¹。Chen 等^[95]设计并合成了硒基共价有机骨架(TPE-BSD-COF)。结果表明,对氧氟沙星具有良好的荧光猝灭和线性关系,响应速度快,检测范围宽,检测限低。最重要的是,它表现出很好的选择性,对其他典型的抗生素没有反应。

3.5 在硝基爆炸物检测中的应用

硝基芳香族化合物因其高爆炸性而被公认为主要污染物之一。硝基芳烃包括 2,4,6-三硝基苯酚(TNP)、2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、2,4-二硝基苯酚(DNP)、2,4-二硝基甲苯(DNT)和其他硝基苯酚^[96-98],其中,经济合作与发展组织(OECD)报告指出 TNP 每年生产数千吨,并被列为高产量化学品^[99]。到目前为止,硝基爆炸物检测主要基于仪器方法,例如气相色谱-质谱联用法^[100]、电化学法^[101]和荧光猝灭法^[102]等。荧光猝灭的检测技术因其高灵敏度、快速响应被认为是一种有前景的检测技术。

Faheem 等^[103]选择富电子荧光单体 4,4',4'',4'''-(乙烯-1,1,2,2-四基)四苯胺和葱-9,10-二甲醛通过席夫碱反应构建了一种新型稳定性的双发光共价有机骨架(DL-COF),用于硝基爆炸物的检测(图 14(a)),灵敏度达到 ppb 水平。Zhang 等^[104]以四(4-氨基苯基)吡啶和茆酸二酐为原料,通过溶剂热法合成了一种新型荧光聚酰亚胺共价有机骨架(PI-COF),并通过液相剥离方法从荧光 PI-COF 中获得层状共价有机纳米片(PI-CONs)。PI-CONs 荧光探针成功应用于 2,4,6-三硝基苯酚(TNP)的高灵敏、高选择性检测。该体系在 0.5~10 μmol·L⁻¹范围内对 TNP 有良好的线性响应,检测限为 0.25 μmol·L⁻¹(图 14(b)~(d))。

Das 等^[105]通过席夫碱反应成功合成了两种基于酰亚胺的 COFs(TpBDH 和 TfBDH)。通过液相剥离法从这些块状 COF 材料中衍生出薄层共价有机纳米片(CONs)。TfBDH CONs 对 2,4,6-三硝基苯酚(TNP)表现出优异的检测能力。该方法用于视觉和光谱检测硝基芳香族化合物,分析物浓度低至 10⁻⁵ mol·L⁻¹(图 15(a)~(g))。Gomes 等^[27]通过 1,3,5-三(4-氨基苯基)三嗪(TAPT)和 1,3,5-三甲酰基氯代葡萄糖醇(TFP)之间的席夫碱缩合反应,合成了一种新的六角有序共价有机骨架 TRIPTA。TRIPTA 在紫外光照射下

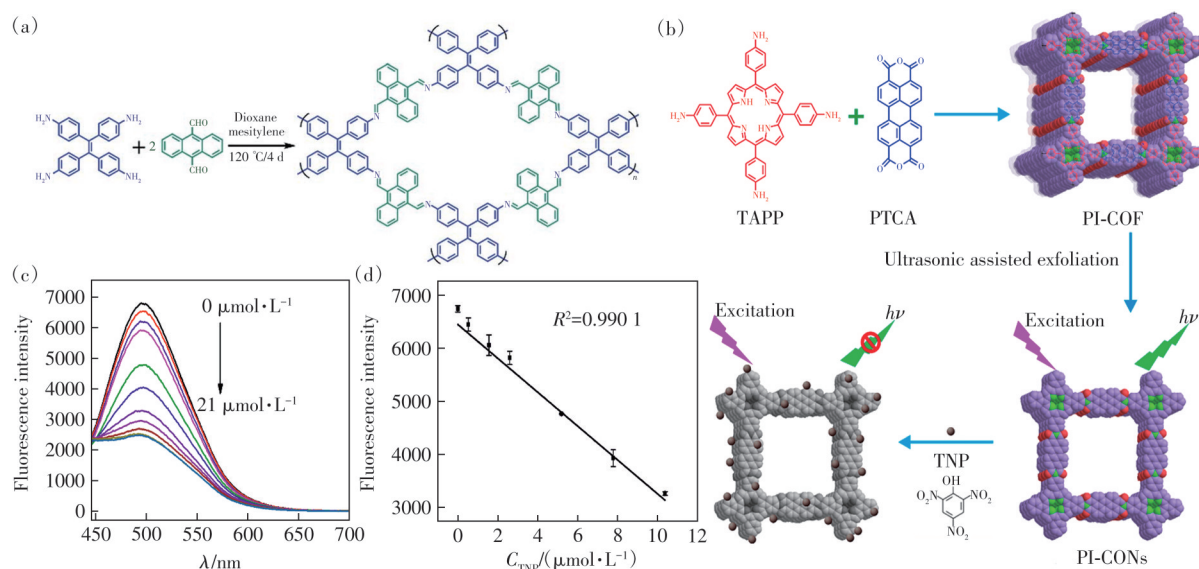


图 14 (a) DL-COF 的合成路线和结构^[103]; (b) 荧光 PI-CONs 的制备及其在 TNP 检测中的应用示意图; (c) 不同浓度 TNP (0, 0.5, 1.5, 2.5, 5, 8, 10, 13, 16, 18, 21 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在乙醇相中 PI-CONs 的荧光光谱; (d) 荧光强度与 TNP 浓度 (0, 0.5, 1.5, 2.5, 5, 8, 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 之间的线性关系^[104]

Fig. 14 (a) The synthetic route and structure of DL-COF. (b) Schematic representation for the preparation of the fluorescent PI-CONs and their application in the detection of TNP. (c) Fluorescent spectra of PI-CONs in ethanol phase in the presence of different concentrations of TNP (0, 0.5, 1.5, 2.5, 5, 8, 10, 13, 16, 18, 21 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). (d) The linear relationship between the fluorescent intensity and the TNP concentration (0, 0.5, 1.5, 2.5, 5, 8, 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

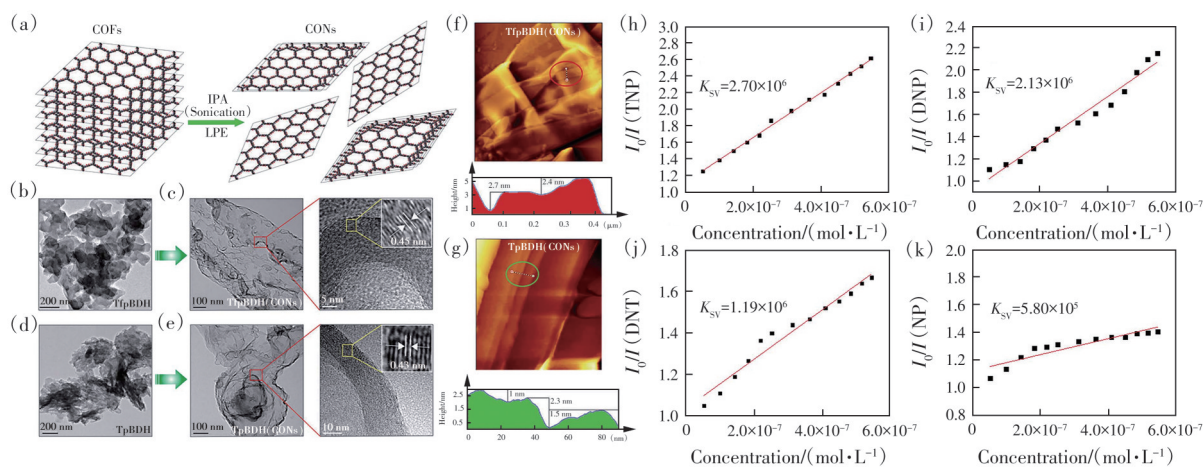


图 15 (a) 从 COFs 到 CONs 形成示意图; (b)、(d) TfpBDH 和 TpBDH, (c)、(e) TfpBDH-CONs 和 TpBDH-CONs 的 HR-TEM 图; (f)、(g) TfpBDH-CONs 和 TpBDH-CONs 的 AFM 图, 以及相应的高度剖面^[105]; (h) 2,4,6-三硝基苯酚、(i) 2,4-二硝基苯酚、(j) 2,4-二硝基甲苯和 (k) 4-硝基苯酚对 TRIPTA 荧光猝灭的 Stern-Volmer 图^[27]

Fig. 15 (a) Schematic representation of COFs to CONs formation. HR-TEM images of (b), (d) TfpBDH and TpBDH, and (c), (e) TfpBDH-CONs and TpBDH-CONs. (f), (g) AFM images of TfpBDH-CONs and TpBDH-CONs with corresponding height profiles. Stern-Volmer plots for fluorescence quenching of TRIPTA by (h) 2,4,6-trinitrophenol, (i) 2,4-dinitrophenol, (j) 2,4-dinitrotoluene and (k) 4-nitrophenol

在极性悬浮溶剂中具有高发光性, 可在 $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 低浓度下通过荧光猝灭检测各种硝基芳香族化合物 (图 15(h)~(k))。

Zhang 等^[106]以 2-羟基-1,3,5-均苯三甲醛和 3,3'-二羟基联苯胺为原料, 通过席夫碱反应合成了一种新型共价有机骨架 (DHB-TFP-COF)。DHB-

TFP-COF 的荧光强度与 4-NP 和 TNP 浓度呈线性关系, 检测限分别为 $0.40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $11.15 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从以上研究中能够看出, DL-COF、PI-CONs 等各种 COFs 材料凭借不同合成方式实现了对硝基芳香族化合物的检测, 部分达 ppb 级灵敏度或低检测限, 体现了荧光猝灭法优势。

4 结论与展望

本文综述了 LCOFs 作为新型光功能材料在环境污染检测领域展现出巨大的应用潜力和独特优势。首先概述了 LCOFs 的类型、调控策略和合成方法。然后,深入探讨了 LCOFs 材料在污染物检测中的应用,详细阐述了合成机制,并提供了具体的应用实例,部分 LCOFs 对污染物有选择性检测特征,灵敏度可达 ppb 级别,为环境污染物的精准检测提供了坚实的理论基础。通过对文献的梳理与深入分析,未来 LCOFs 材料发展方向在于:一是磷光 LCOFs 材料具有特殊优势。传统荧光 LCOFs 依赖单线态-单线态跃迁,存在发光寿命短(纳秒级)、易受背景荧光干扰等问题。相比之下,磷光 LCOFs 通过三线态-基态跃迁(系间窜越)实现长余辉发射(微秒至秒级),能利用时间分辨技术规避背景干扰,大幅提升检测信噪比。二是可视化试纸 LCOFs 材料将推进污染物检测技术革新。可视化检测借助 LCOFs 材料的荧光、磷光或比色响应,直观呈现检测结果;试纸化检测技术因低成本、便携性和即时性备受青睐,结合 LCOFs 材料的高比表面积与功能可调性,在环境污染检测等方面成果显著,这些探索将最终有助于解决仪器检测方法设备昂贵、便携性差、操作复杂等缺点,从而丰富和发展新的污染物检测技术。三是专一性 LCOFs 材料仍然是今后研究的重点。LCOFs 材料适配不同污染物虽然颇具研究价值,但是专一性 LCOFs 材料,特别是复杂实际水体或食品基质检测中的抗干扰性能提升更有研究意义。LCOFs 材料具有结构可裁剪性(如孔径、功能基团、拓扑结构等)、孔径精准调控、功能基团修饰(如巯基、磺酸基、亚胺键等)等优势,但是如何利用分子印迹技术、动态共价化学、金属-有机协同

作用等专一性识别技术使 LCOFs 能针对单一的污染物进行特异性识别与检测仍然是一个重大挑战。四是绿色规模化制备 LCOFs 材料是产业化的关键。2025 年诺贝尔化学奖之所以授予北川进、理查德·罗布森以及奥马尔·亚吉三位科学家以表彰其在 MOFs 开发领域的贡献,原因之一是因为 MOFs 材料实现了产业化应用。与 MOFs 材料相比,COFs 材料产业化指日可待。现有的 LCOFs 大多是在高温高压条件下或者使用有机溶剂合成,未来亟需开发室温、水相合成条件下等绿色路线,降低成本的同时减少环境负担,一旦实现产业化,COFs 分离膜或者催化床等工业化进程不再是遥不可及的梦想。五是基于 LCOFs 材料的智能化集成化器件日新月异。随着有机电子学/柔性电子学突飞猛进的发展,LCOFs 智能化器件材料应运而生,特别是将 LCOFs 材料与光纤传感技术相结合实现远程实时监测,与微流控芯片技术集成实现便携化检测设备的开发,具有重要的科学意义和广阔的市场前景,能够为各种应用场景中的典型分析物快速筛查提供新材料、新技术、新产品。

目前,各种 LCOFs 在污染物检测方面已崭露头角,未来应用前景将更为广阔。随着对 LCOFs 材料的深入研究,晶态 LCOFs 的宏量制备、孔径精准调控有效截留单一性污染物、复杂环境基质中竞争性吸附等问题将逐步被攻克,最终 LCOFs 材料将成功走向商业化,通过与现有技术的联用,实现对特定污染物的高效识别与吸附,为新污染物监测、食品安全检测、生物医学诊断等众多领域提供更高效、精准、便捷的解决方案。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250214>

参 考 文 献:

- [1] ALI H, KHAN E, ILAHI I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation [J]. *J. Chem.*, 2019, 2019(1): 6730305.
- [2] LEE B X Y, HADIBARATA T, YUNIARTO A. Phytoremediation mechanisms in air pollution control: a review [J]. *Water Air Soil Pollu.*, 2020, 231(8): 437.
- [3] MITRA S, CHAKRABORTY A J, TAREQ A M, *et al.* Impact of heavy metals on the environment and human health: novel therapeutic insights to counter the toxicity [J]. *J. King Saud Univ. Sci.*, 2022, 34(3): 101865.
- [4] 张思敏, 巴泽英, 李天豪, 等. 光响应金属有机框架研究进展及其应用展望 [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 227-239.

- ZHANG S M, BA Z Y, LI T H, *et al.* Advances and application prospect on photoresponsive metal-organic frameworks [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 227-239. (in Chinese)
- [5] LI H L, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [6] 崔宇铭, 李军军, 李伟, 等. 合成后修饰法构筑的 Eu^{3+} @MOF 材料对金属离子的荧光检测 [J]. *发光学报*, 2024, 45(1): 169-176.
- CUI Y M, LI J J, LI W, *et al.* Eu^{3+} @MOF constructed by post synthesis modification method and its application in detection of metal ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(1): 169-176. (in Chinese)
- [7] HU Z C, DEIBERT B J, LI J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(16): 5815-5840.
- [8] 牛浩宇, 李媛媛, 王钢, 等. 基于 UIO-66- NH_2 的表面分子印迹荧光传感器制备及其在检测罗丹明 6G 中的应用 [J]. *发光学报*, 2025, 46(1): 156-163.
- NIU H Y, LI Y Y, WANG G, *et al.* Preparation of surface molecularly imprinted fluorescence sensor based on UIO-66- NH_2 and its application in detection of rhodamine 6G [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(1): 156-163. (in Chinese)
- [9] 周金涛, 朱天翔, 尚主业, 等. 卟啉基近红外亚硫酸氢根荧光探针及其在水样和生物成像中的应用 [J]. *发光学报*, 2024, 45(12): 2066-2073.
- ZHOU J T, ZHU T X, SHANG Z Y, *et al.* Carbazole-based near-infrared bisulfite fluorescent probe and its applications in water sample and bioimaging [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(12): 2066-2073. (in Chinese)
- [10] XU S, ZHANG Q. Recent progress in covalent organic frameworks as light-emitting materials [J]. *Mater. Today Energy*, 2021, 20: 100635.
- [11] LV L L, LUO W W, ZHOU Y X, *et al.* A highly sensitive ratiometric fluorescent probe based on fluorescein coumarin for detecting hydrazine in actual water and biological samples [J]. *Luminescence*, 2023, 38(2): 159-165.
- [12] ZENG J Y, WANG X S, ZHANG X Z. Research progress in covalent organic frameworks for photoluminescent materials [J]. *Chem. Eur. J.*, 2020, 26(70): 16568-16581.
- [13] JIANG K B, WANG L, WEI Y P, *et al.* Electrochemiluminescent aptasensor based on covalent organic framework and ZnCdS composite for sensitive detection of oxytetracycline [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2025, 439: 137858.
- [14] SINGH A R, MOHAN B, RAGHAV N, *et al.* Understanding the mechanisms and applications of luminescent covalent organic frameworks (COFs) for multi-analyte sensing [J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1321: 139945.
- [15] LOHSE M S, BEIN T. Covalent organic frameworks: structures, synthesis, and applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(33): 1705553.
- [16] BANSIDHAR, SINGH A K, CHAUHAN D, *et al.* Recent advances in covalent organic frameworks based physico-, chemico- and bio-sensing applications [J]. *J. Macromol. Sci. A*, 2025, 62(1): 2-15.
- [17] ZHU M W, XU S Q, WANG X Z, *et al.* The construction of fluorescent heteropore covalent organic frameworks and their applications in spectroscopic and visual detection of trinitrophenol with high selectivity and sensitivity [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(18): 2308-2311.
- [18] HUANG P, HOU L H, YANG M Y, *et al.* One-dimensional covalent organic frameworks: from design, synthesis to applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(29): e202507002.
- [19] COTE A P, BENIN A I, OCKWIG N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [20] EL-KADERI H M, HUNT J R, MENDOZA-CORTÉS J L, *et al.* Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2007, 316(5822): 268-272.
- [21] MEKKEPARAMBATH V, SREEJAYA M M, M S, *et al.* Covalent organic framework as selective fluorescence sensors for cancer inducing volatile organic compounds [J]. *ChemBioChem*, 2025, 26(3): e202400784.
- [22] FAN Y, CHEN M Y, XU N Z, *et al.* Recent progress on covalent organic framework materials as CO_2 reduction electrocatalysts [J]. *Front. Chem.*, 2022, 10: 942492.
- [23] LI C, QIU Z N, SUN H M, *et al.* Recent progress in covalent organic frameworks (COFs) for electrocatalysis [J]. *Chin. J. Struct. Chem.*, 2022, 41(11): 2211084-2211099.
- [24] LI X C, SUN H, WANG Z Q, *et al.* Interface preassembly oriented growth strategy towards flexible crystalline covalent

- organic framework films for OLEDs [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 3321.
- [25] LI J, WANG J X, LI H X, *et al.* Supramolecular materials based on AIE luminogens (AIEgens): construction and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(4): 1144-1172.
- [26] QIU Z J, HAN T, LAM J W Y, *et al.* Recent new methodologies for acetylenic polymers with advanced functionalities [J]. *Top. Curr. Chem.*, 2017, 375(4): 70.
- [27] GOMES R, BHAUMIK A. A new triazine functionalized luminescent covalent organic framework for nitroaromatic sensing and CO₂ storage [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(33): 28047-28054.
- [28] ZENG J Y, WANG X S, XIE B R, *et al.* Covalent organic framework for improving near-infrared light induced fluorescence imaging through two-photon induction [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(25): 10087-10094.
- [29] WANG S, MA L, WANG Q Y, *et al.* Covalent organic frameworks: a platform for the experimental establishment of the influence of intermolecular distance on phosphorescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(20): 5369-5374.
- [30] HUANG N, DING X S, KIM J, *et al.* A photoresponsive smart covalent organic framework [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(30): 8704-8707.
- [31] ZHANG L, YI L Z, SUN Z J, *et al.* Covalent organic frameworks for optical applications [J]. *Aggregate*, 2021, 2(3): e24.
- [32] EL-MAHDY A F M, LAI M Y, KUO S W. A highly fluorescent covalent organic framework as a hydrogen chloride sensor: roles of Schiff base bonding and π -stacking [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(28): 9520-9528.
- [33] YANG C H, YU H J, LIU H, *et al.* Tuning interlayer stacking of two-dimensional covalent organic frameworks for high luminescence and boosting photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, 2025, 372: 125301.
- [34] WANG J M, CHU C K, FANG M M, *et al.* Functional covalent organic framework nanosheets for ratiometric monitoring of pseudomonas aeruginosa biomarker with deep learning-assisted assay [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2025, 8(11): 5373-5382.
- [35] ZHU R M, HAN W K, LIU Y, *et al.* Mechanical interlocking induced emission in two-dimensional covalent organic frameworks [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 483: 149174.
- [36] DALAPATI S, JIN E Q, ADDICOAT M, *et al.* Highly emissive covalent organic frameworks [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(18): 5797-5800.
- [37] KANG S, AHN H, PARK C, *et al.* *In vivo* fluorescence molecular imaging using covalent organic nanosheets without labeling [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(16): 2300462.
- [38] TAO Y, JI W Y, DING X S, *et al.* Exfoliated covalent organic framework nanosheets [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(12): 7336-7365.
- [39] LI X, YADAV P, LOH K P. Function-oriented synthesis of two-dimensional (2D) covalent organic frameworks-from 3D solids to 2D sheets [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(14): 4835-4866.
- [40] MAL A, VIJAYAKUMAR S, MISHRA R K, *et al.* Supramolecular surface charge regulation in ionic covalent organic nanosheets: reversible exfoliation and controlled bacterial growth [J]. *Angew. Chem.*, 2020, 132(22): 8791-8797.
- [41] WANG J M, QU X L, ZHAO L M, *et al.* Fabricating nanosheets and ratiometric detection of 5-fluorouracil by covalent organic framework hybrid material [J]. *Anal. Chem.*, 2021, 93(9): 4308-4316.
- [42] WANG K X, ZHANG H, XIAO Y Y, *et al.* Efficient exfoliation of covalent organic frameworks by a facile thiol-ene reaction [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 454: 140283.
- [43] YANG S Z, HU W H, ZHANG X, *et al.* 2D covalent organic frameworks as intrinsic photocatalysts for visible light-driven CO₂ reduction [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(44): 14614-14618.
- [44] SUN Q, AGUILA B, PERMAN J, *et al.* Flexibility matters: cooperative active sites in covalent organic framework and threaded ionic polymer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(48): 15790-15796.
- [45] CUI W R, ZHANG C R, JIANG W, *et al.* Covalent organic framework nanosheets for fluorescence sensing *via* metal coordination [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2(8): 5342-5349.
- [46] MAO X L, CAI Y J, LUO Q X, *et al.* Europium(III) functionalized covalent organic framework as sensitive and selective fluorescent switch for detection of uranium [J]. *Anal. Chem.*, 2024, 96(12): 5037-5045.
- [47] HUI Y F, GUO H, WANG M Y, *et al.* A boronic acid functionalized fully conjugated covalent organic framework for

- significantly improved affinity and fluorescence detection for sialic acid [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2025, 440: 137876.
- [48] CHANG Z S, LIANG Y, WANG S L, *et al.* A novel fluorescent covalent organic framework containing boric acid groups for selective capture and sensing of *cis*-diol molecules [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(46): 23748-23755.
- [49] FU Z H, WANG Y W, PENG Y. Two fluorescein-based chemosensors for the fast detection of 2, 4, 6-trinitrophenol (TNP) in water [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(76): 10524-10527.
- [50] ZHANG T, GAO C W, HUANG W, *et al.* Covalent organic framework as a novel electrochemical platform for highly sensitive and stable detection of lead [J]. *Talanta*, 2018, 188: 578-583.
- [51] CAO Y P, ZHANG L, YANG J L, *et al.* Ratiometric covalent organic framework fluorescence sensor for detecting hydrazine produced from isoniazid metabolism in cell [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2021, 346: 130472.
- [52] XIE H L, QIU Q Q, LI H, *et al.* Directly grown polyimide covalent organic framework films with high electrochromic and energy-storage performance [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2025, 17(1): 2180-2189.
- [53] NIU C P, ZHANG C R, CUI W R, *et al.* A conveniently synthesized redox-active fluorescent covalent organic framework for selective detection and adsorption of uranium [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 425: 127951.
- [54] ZHANG Y, HUANG Z, RUAN B, *et al.* Design and synthesis of polyimide covalent organic frameworks [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2020, 41(22): 2000402.
- [55] FANG Q R, ZHUANG Z B, GU S, *et al.* Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1): 4503.
- [56] ZADEHNAZARI A, KHOSROPOUR A, ALTAF A A, *et al.* Pyrene-based polyimide covalent organic framework with temperature-dependent fluorescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(14): 2300412.
- [57] KIM T, LEE D Y, CHOI E, *et al.* Simultaneous photocatalytic hydrogen peroxide production and pollutant degradation via bipyridine-based polyimide covalent organic framework [J]. *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, 2024, 357: 124264.
- [58] JENA H S, KRISHNARAJ C, WANG G B, *et al.* Acetylacetone covalent triazine framework: an efficient carbon capture and storage material and a highly stable heterogeneous catalyst [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(12): 4102-4111.
- [59] KRISHNARAJ C, JENA H S, LEUS K, *et al.* An aliphatic hexene-covalent triazine framework for selective acetylene/methane and ethylene/methane separation [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(21): 13188-13196.
- [60] KONG F, ZHANG S T, DING S N. Surface-enhanced Raman scattering of carbazole-based covalent triazine framework [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2024, 141(10): e55060.
- [61] HONG H T, WU N, HAN M X, *et al.* An anthracene based conjugated triazine framework as a luminescent probe for selective sensing of p-nitroaniline and Fe(III) ions [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(17): 6568-6574.
- [62] CUI W R, ZHANG C R, JIANG W, *et al.* Regenerable and stable sp^2 carbon-conjugated covalent organic frameworks for selective detection and extraction of uranium [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 436.
- [63] HUANG Y, FAN X B, XU Y L, *et al.* Sensitive and rapid fluorescent detection of metronidazole based on stable light-emitting vinylene-linked covalent organic framework [J]. *Food Chem.*, 2025, 467: 142284.
- [64] ZHOU Q Q, YANG N, LI Y Z, *et al.* Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017 [J]. *Glob. Ecol. Conserv.*, 2020, 22: e00925.
- [65] CHEN W, XIE H J, JIANG N, *et al.* Synthesis of magnetic sodium lignosulfonate hydrogel(Fe_3O_4 @LS) and its adsorption behavior for Cd^{2+} in wastewater [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, 245: 125498.
- [66] SHARMA J K, KUMAR N, SINGH N P, *et al.* Phytoremediation technologies and their mechanism for removal of heavy metal from contaminated soil: an approach for a sustainable environment [J]. *Front. Plant Sci.*, 2023, 14: 1076876.
- [67] MAN Y, WANG B, WANG J X, *et al.* Use of biochar to reduce mercury accumulation in *Oryza sativa* L: a trial for sustainable management of historically polluted farmlands [J]. *Environ. Int.*, 2021, 153: 106527.
- [68] CHEN G, LAN H H, CAI S L, *et al.* Stable hydrazone-linked covalent organic frameworks containing O,N,O'-chelating sites for Fe(III) detection in water [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(13): 12830-12837.
- [69] LI Z P, ZHANG Y W, XIA H, *et al.* A robust and luminescent covalent organic framework as a highly sensitive and selective sensor for the detection of Cu^{2+} ions [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(39): 6613-6616.
- [70] CUI W R, CHEN Y R, XU W, *et al.* A three-dimensional luminescent covalent organic framework for rapid, selective, and reversible uranium detection and extraction [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2023, 306: 122726.

- [71] ZHANG Y, YUAN X Y, ZHU X C, *et al.* Dandelion-like covalent organic frameworks with high-efficiency fluorescence for ratiometric sensing and visual tracking-by-detection of Fe^{3+} [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2023, 1239: 340671.
- [72] YOU J, KONG Q Q, ZHANG C L, *et al.* Designed synthesis of an sp^2 carbon-conjugated fluorescent covalent organic framework for selective detection of Fe^{3+} [J]. *Anal. Methods*, 2022, 14(24): 2389-2395.
- [73] ZHANG H Y, ALI Z, HU W Z, *et al.* Thiophene-containing covalent organic framework as “turn-on” fluorescence sensor for sensitive detection of Pb^{2+} in the practical water and tobacco samples [J]. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2025, 709: 136065.
- [74] SONG Y H, GUO L L, DU Y, *et al.* Dual emission N-doped carbon dot@benzotrithiophene tricarbaldehyde-terephthalic dihydrazide covalent organic framework [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(94): 14913-14916.
- [75] WANG X Q, ZHANG L L, YANG J, *et al.* Lanthanide metal-organic frameworks containing a novel flexible ligand for luminescence sensing of small organic molecules and selective adsorption [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(24): 12777-12785.
- [76] YANG Y, CHEN L, JIANG F L, *et al.* A water-stable 3D Eu-MOF based on a metallacyclodimeric secondary building unit for sensitive fluorescent detection of acetone molecules [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(2): 321-328.
- [77] LI J, ZHANG C Y, YIN M Y, *et al.* Surfactant-sensitized covalent organic frameworks-functionalized lanthanide-doped nanocrystals: an ultrasensitive sensing platform for perfluorooctane sulfonate [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(14): 15947-15955.
- [78] CHEN D, JIA X, ZUO J R, *et al.* Construction of luminescent three-dimensional covalent organic frameworks for molecular decoding of wide organic compounds [J]. *Chem. Asian J.*, 2025, 20(7): e202401423.
- [79] YUAN X, WU N, GUO Z Y, *et al.* An emerging enol-based 1D covalent organic framework for trace water detection [J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2023, 355: 112573.
- [80] 秦世丽, 由星宇, 苏立强, 等. 一种亚胺类 COF 荧光探针测定有机溶剂中水的含量 [J]. *现代化工*, 2023, 43(5): 225-229.
- QIN S L, YOU X Y, SU L Q, *et al.* Determination of water content in organic solvents by an imine COF fluorescent probe [J]. *Mod. Chem. Ind.*, 2023, 43(5): 225-229. (in Chinese)
- [81] QIAN H L, DAI C, YANG C X, *et al.* High-crystallinity covalent organic framework with dual fluorescence emissions and its ratiometric sensing application [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(29): 24999-25005.
- [82] CHEN Y J, ZHANG C Y, XIE J Y, *et al.* Covalent organic frameworks as a sensing platform for water in organic solvent over a broad concentration range [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2020, 1109: 114-121.
- [83] MA W Y, JIANG S, ZHANG W, *et al.* Covalent organic frameworks with electron-rich and electron-deficient structures as water sensing scaffolds [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2020, 41(24): 2000003.
- [84] WANG J, CAO Q, CHENG X F, *et al.* Moisture-insensitive and highly selective detection of NO_2 by ion-in-conjugation covalent organic frameworks [J]. *ACS Sens.*, 2022, 7(12): 3782-3789.
- [85] ZHAO G J, WANG C H, KANG M, *et al.* Construction of magnetic azo-linked porous polymer for highly-efficient enrichment and separation of phenolic endocrine disruptors from environmental water and fish [J]. *Food Chem.*, 2024, 445: 138698.
- [86] HAN L J, LI Y, CHANG Q Y, *et al.* Determination of endocrine disrupting compounds in fish samples by hyper cross-linked polymers based solid phase extraction combined with high-performance liquid chromatography [J]. *J. Food Compos. Anal.*, 2024, 135: 106625.
- [87] LI M Y, GUO L L, CHEN L L, *et al.* A novel imine-linked covalent organic framework for rapid detection of methyl paraxon [J]. *Anal. Methods*, 2021, 13(47): 5727-5734.
- [88] QIN S L, YOU X Y, GUO X Y, *et al.* A chiral fluorescent COF prepared by post-synthesis modification for optosensing of imazamox enantiomers [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2023, 291: 122370.
- [89] ZHAO Y X, SUI Z Y, CHANG Z S, *et al.* A trifluoromethyl-grafted ultra-stable fluorescent covalent organic framework for adsorption and detection of pesticides [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(47): 25156-25164.
- [90] GENG Y Y, GUO M L, TAN J A, *et al.* A fluorescent molecularly imprinted polymer using aptamer as a functional monomer for sensing of kanamycin [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2018, 268: 47-54.
- [91] LI W Y, ZHU J C, XIE G C, *et al.* Ratiometric system based on graphene quantum dots and Eu^{3+} for selective detection

- of tetracyclines [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2018, 1022: 131-137.
- [92] KHOSHBIN Z, VERDIAN A, HOUSAINDOKHT M R, *et al.* Aptasensors as the future of antibiotics test kits—a case study of the aptamer application in the chloramphenicol detection [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2018, 122: 263-283.
- [93] LI J N, LIU A N, JI M Y, *et al.* Fluorescent detection of nitrofurans antibiotics with a recordly brilliant covalent organic framework [J]. *Microchem. J.*, 2024, 204: 111049.
- [94] LIU Y S, GUO H, WU N, *et al.* Eu³⁺-functionalized nanoporous covalent organic frameworks for fluorescence detection and removal of tetracycline [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(8): 6627-6636.
- [95] CHEN T T, JI M Y, LIU A N, *et al.* Fluorescent selenium covalent organic framework sensor of ofloxacin antibiotics [J]. *Talanta*, 2025, 291: 127884.
- [96] MA R M, OTA S, LI Y M, *et al.* Explosives detection in a lasing plasmon nanocavity [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(8): 600-604.
- [97] WANG S T, LI H T, HUANG H N, *et al.* Porous organic polymers as a platform for sensing applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, 51(6): 2031-2080.
- [98] SHANMUGARAJU S, MUKHERJEE P S. Self-assembled discrete molecules for sensing nitroaromatics [J]. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21(18): 6656-6666.
- [99] NAGARKAR S S, DESAI A V, GHOSH S K. Engineering metal-organic frameworks for aqueous phase 2,4,6-trinitrophenol (TNP) sensing [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(17): 2994-3007.
- [100] WALSH M E. Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector [J]. *Talanta*, 2001, 54(3): 427-438.
- [101] ZHANG G Q, GAO L J, CHAI H M, *et al.* Novel multifunctional samarium-organic framework for fluorescence sensing of Ag⁺, MnO₄⁻, and cimetidine and electrochemical sensing of *o*-nitrophenol in aqueous solutions [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(10): 6810-6816.
- [102] SKORJANC T, SHETTY D, VALANT M. Covalent organic polymers and frameworks for fluorescence-based sensors [J]. *ACS Sens.*, 2021, 6(4): 1461-1481.
- [103] FAHEEM M, AZIZ S, JING X F, *et al.* Dual luminescent covalent organic frameworks for nitro-explosive detection [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(47): 27148-27155.
- [104] ZHANG C L, ZHANG S M, YAN Y H, *et al.* Highly fluorescent polyimide covalent organic nanosheets as sensing probes for the detection of 2,4,6-trinitrophenol [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(15): 13415-13421.
- [105] DAS G, BISWAL B P, KANDAMBETH S, *et al.* Chemical sensing in two dimensional porous covalent organic nanosheets [J]. *Chem. Sci.*, 2015, 6(7): 3931-3939.
- [106] ZHANG Y, WANG G. A hydroxyl-rich covalent organic framework for the precisely selective fluorescence sensing of explosives with high sensitivity [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2024, 318: 124483.



任海龙(1994-),男,甘肃渭源人,硕士,2020年于石河子大学获得硕士学位,主要从事电化学传感器的研究。
E-mail: 1846620949@qq.com



陶涛(1988-),男,安徽马鞍山人,博士,教授,2014年于南京大学获得博士学位,主要从事光功能材料的研究。
E-mail: taotao@nuist.edu.cn