

稀土配合物发光特性调控及其在荧光检测中的应用

刘艾静

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年2月6日; 录用日期: 2026年2月28日; 发布日期: 2026年3月16日

摘要

稀土离子(Ln^{3+})因其独特的4f电子结构, 在光谱分辨率、发光寿命及光学稳定性方面具有显著优势, 成为高性能荧光探针与功能材料的重要研究体系。尽管其f-f跃迁吸光能力有限, 但可借助有机配体的“天线效应”实现高效能量传递与敏化发光, 配体能级匹配与结构设计对发光性能起关键作用。基于优异的光物理特性, 稀土发光材料在环境污染物检测、生物成像及比率型传感领域展现出广阔应用前景, 并有望在精准分析与健康监测中发挥重要作用。

关键词

稀土发光材料, 镧系配合物, 天线效应, 荧光传感, 生物与环境检测

Regulation of Luminescent Properties in Rare-Earth Complexes and Their Applications in Fluorescence Detection

Aijing Liu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: February 6, 2026; accepted: February 28, 2026; published: March 16, 2026

Abstract

Rare-earth ions (Ln^{3+}), owing to their unique 4f electronic configuration, exhibit remarkable advantages in terms of spectral resolution, luminescence lifetime, and photostability. This makes them an important research system for high-performance fluorescent probes and functional materials.

Although their f-f transitions have limited light absorption capacity, efficient energy transfer and sensitized luminescence can be achieved via the “antenna effect” of organic ligands. The energy level matching and structural design of the ligands play a crucial role in determining the luminescence performance. Benefiting from these excellent photophysical properties, rare-earth luminescent materials hold great promise in environmental pollutant detection, bioimaging, and ratiometric sensing, and are expected to play a significant role in precise analysis and health monitoring.

Keywords

Rare-Earth Luminescent Materials, Lanthanide Complexes, Antenna Effect, Fluorescence Sensing, Biological and Environmental Detection

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着材料科学、光学工程与生物医学等前沿领域的不断进步，对高性能功能材料的需求日益增长。稀土离子(Ln³⁺)由于其独特的4f电子构型，展现出优异的光、电与磁学特性，使稀土配合物逐渐成为构筑先进功能材料的重要体系[1]。在发光材料领域，稀土配合物凭借其源于未充满4f轨道的特征能级结构，占据着不可替代的研究地位。相较于传统荧光材料(如有机染料与量子点)，稀土配合物在发射谱线纯度、光学稳定性及信号可辨识度等方面具有显著优势，因而成为构建高性能荧光探针与传感平台的理想候选材料[2] [3]。

稀土发光体系的核心优势主要体现在其优异的光谱特性。由于4f电子受到外层5s²5p⁶电子壳层的有效屏蔽，其f-f跃迁产生的发射谱带呈现出尖锐且半峰宽极窄的线状特征，具有极高的色纯度与光谱分辨能力，适用于多通道检测与特异性识别[4]。此外，镧系离子具有毫秒级长荧光寿命，远超纳秒级自发荧光，可结合时间分辨技术消除背景干扰，提升灵敏度与信噪比。其大斯托克斯位移能减少光散射与自吸收，增强信号准确性。且光化学稳定性好、具生物相容性，适于复杂环境应用[5]。稀土发光材料受限于镧系离子f-f跃迁禁阻，摩尔吸光系数低，需借助有机配体的“天线效应”来高效敏化发光。常用配体(如β-二酮类)作为光收集单元，吸收能量后经系间窜越至三重态，再转移给Ln³⁺。其中，配体的三重态能级匹配、分子刚性及配位环境决定发光效率与稳定性，因此合理的配体设计是优化性能的关键[6]。

基于上述光学特性与能量敏化机制，镧系发光材料在分析检测与生物传感领域展现出广阔的应用前景[7]。在环境监测方面，稀土配合物可构建高选择性荧光探针，用于识别水体中的重金属离子、阴离子及抗生素残留，并已拓展至便携式快速检测平台[8]。在生物医学领域，其长寿命发光特性适用于时间分辨荧光成像，有助于降低组织自发荧光干扰并提高成像对比度[9]；近红外发射体系则为深层组织成像与疾病诊疗提供了新的技术路径[10]。在发光测温方面，YV_{1-z}P_xO₄:Eu³⁺，Er³⁺镧系掺杂材料可构建多参数传感的新型发光温度计，用于实现300~873 K宽温区的远程精准温度检测，并已拓展至电子芯片的原位温度监测领域[11]。在气体与化学传感领域，研发Er³⁺-Yb³⁺共混薄膜铌酸锂光子集成波导放大器，实现高效信号净增益，验证制造技术与材料增益适用性，该放大器应用前景佳，可拓展TFLN光子学应用范围[12]。聚集诱导发光(AIE)活性胶束凭借聚集态下发射增强的特性，可解决传统稀土发光材料的浓度淬灭问题，阐述了该胶束的合成、表征与传感应用，凸显其高灵敏检测潜力[13]。此外，通过构筑稀土金属-有机框

架(Ln-MOFs)等有序结构,可进一步提升材料的结构稳定性与传感性能。近年来,基于双发射信号的比率型荧光探针逐渐受到关注,其内置的自校准机制能够有效提高检测结果的准确性与重复性[14]。

综上,稀土发光材料依托其独特的电子结构与“天线效应”所带来的高效能量利用能力,已逐步实现从基础光学特性到多领域应用的转化。从环境污染物痕量检测到生物体系高分辨成像,从实验室溶液分析到可集成便携式传感器器件,镧系荧光材料的应用边界正在不断拓展。随着纳米技术、配位化学与生物医学的深度融合,该类材料有望在精准分析与健康监测等领域发挥更加重要的作用。

2. 镧系配合物在荧光检测领域的应用

2.1. 检测对象

2.1.1. 抗生素检测

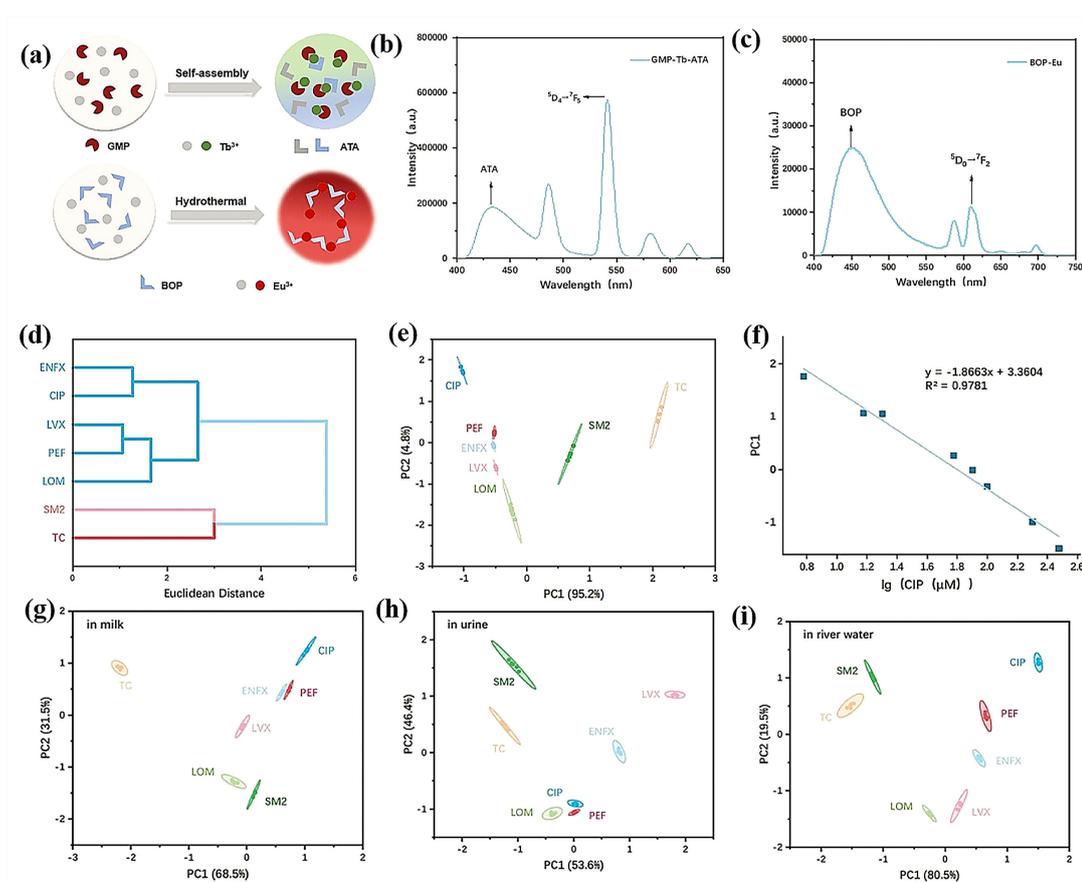


Figure 1. (a) Schematic of the dual-emission-center lanthanide complex fluorescence array sensor array; (b) Photoluminescence (PL) spectrum of GMP-Tb-ATA (probe 1) under 303 nm UV excitation; (c) PL spectrum of BOP-Eu (probe 2) under 327 nm UV excitation; (d) Cluster analysis diagram of fluorescence response signals for 7 antibiotics (100 μM) obtained from the lanthanide sensor array based on F_1/F_2 ; (e) Two-dimensional model score plot of fluorescence response signals for 7 antibiotics (100 μM) obtained from the lanthanide sensor array based on F_1/F_2 ; (f) Linear relationship plot between PC1 and antibiotic concentration; Score plot of lanthanide sensor array fluorescence responses to antibiotics (100 μM) in milk (g), urine (h), and river water (i). Reproduced with permission from [15]. Copyright 2024 Elsevier

图 1. (a) 双发射中心镧系配合物的荧光阵列传感器阵列示意图; (b) 303 nm 紫外光激发下 GMP-Tb-ATA (探针 1) 的光致发光(PL)光谱; (c) 327 nm 紫外光激发下 BOP-Eu (探针 2) 的 PL 光谱; (d) 基于 F_1/F_2 的镧系传感器阵列对 7 种抗生素(100 μM) 荧光响应信号所得到的聚类分析图; (e) 基于 F_1/F_2 的镧系传感器阵列对 7 种抗生素(100 μM) 荧光响应信号所得到的二维模型得分图; (f) PC1 与抗生素浓度的线性关系图; 镧系传感器阵列对牛奶 (g)、尿液 (h) 及河水 (i) 中抗生素(100 μM) 荧光响应的得分图。经许可转载自[15]。版权所有 2024 爱思唯尔

Li 等[15]针对氟喹诺酮类抗生素(FQs)在环境与食品中残留危害问题,设计了基于双发射中心镧系配合物的荧光阵列传感器(图 1(a)),通过自组装法与水热合成法分别制备 GMP-Tb-ATA (探针 1)和 BOP-Eu (探针 2)两种镧系配合物,以两者发射中心的荧光强度比 F_1/F_2 作为检测信号(图 1(b)、图 1(c))。该传感器利用氟喹诺酮类抗生素对镧系配合物不同的敏化作用,结合主成分分析(PCA)、层次聚类分析(HCA)等数据处理方法,可实现 5 种结构相似的氟喹诺酮类抗生素(恩诺沙星 ENFX、环丙沙星 CIP、左氧氟沙星 LVX、培氟沙星 PEF、洛美沙星 LOM)与磺胺二甲嘧啶(SM₂)、四环素(TC)的有效区分(图 1(d)、图 1(e))。在性能表现上,该传感器检测范围宽(6~300 μ M),对 CIP 的检测限低至 3.14 μ M (图 1(f)),且具备良好的抗干扰能力,面对 16 种潜在干扰物(如氨基酸、金属离子)时,仍能精准识别氟喹诺酮类抗生素。同时,其在复杂实际样品中适用性强,对稀释后的牛奶、尿液及河水样品中的抗生素,均能实现有效区分(图 1(g)~(i)),还可准确识别二元抗生素混合体系(如 CIP 与 TC、CIP 与 LVX 混合样品)。该荧光阵列传感器为抗生素残留检测提供了新型技术方案,拓展了镧系配合物在传感器阵列领域的应用,在食品安全监测、环境污染检测等领域具有广阔应用前景。

2.1.2. 阴离子检测

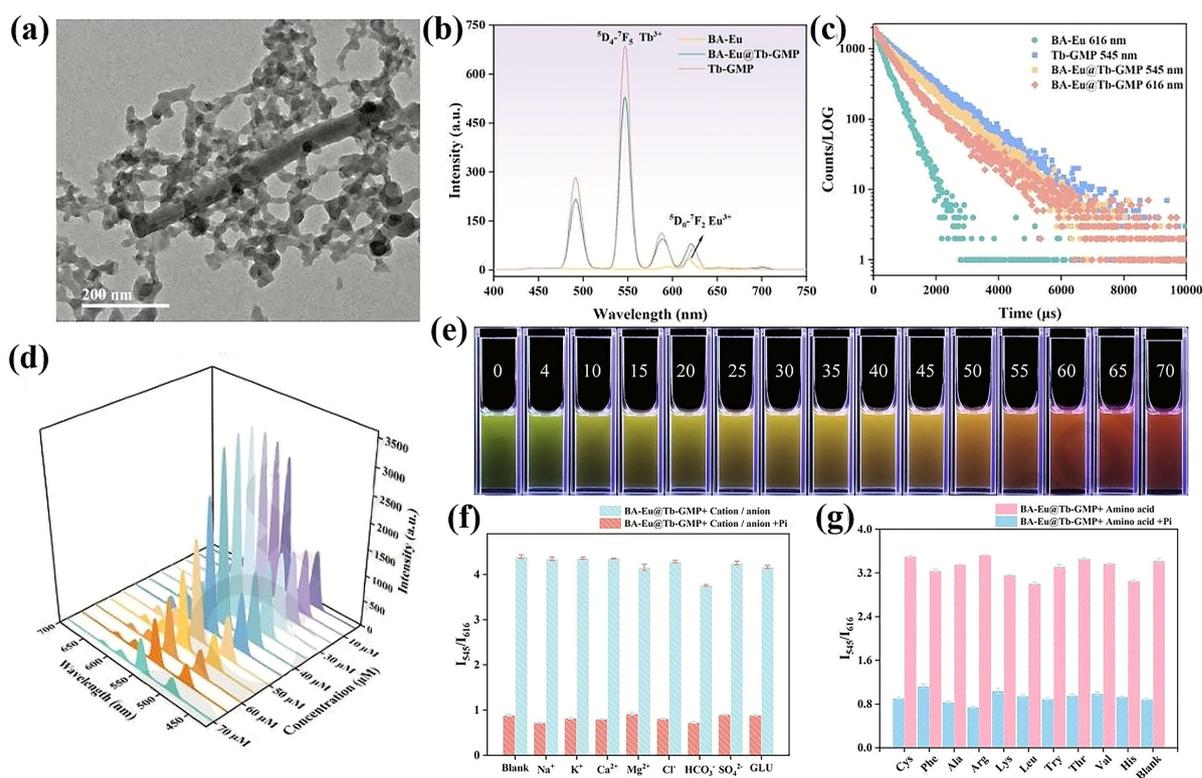


Figure 2. (a) Transmission electron microscopy (TEM) image of BA-Eu@Tb-GMP; (b) Emission spectra of BA-Eu, Tb-GMP, and BA-Eu@Tb-GMP; (c) Fluorescence decay curves of BA-Eu, Tb-GMP, and BA-Eu@Tb-GMP; (d) Response of Tb-GMP fluorescent probe to phosphate (Pi); (e) Effect of phosphate (Pi) concentration on BA-Eu@Tb-GMP fluorescence properties and visual changes; (f) Effect of anionic and cationic interferents on the fluorescence intensity ratio of BA-Eu@Tb-GMP; (g) Effect of amino acid interferents on the fluorescence intensity ratio of BA-Eu@Tb-GMP. Reproduced with permission from [16]. Copyright 2025 Elsevier B.V

图 2. (a) BA-Eu@Tb-GMP 的透射电子显微镜(TEM)图像; (b) BA-Eu、Tb-GMP 及 BA-Eu@Tb-GMP 的发射光谱; (c) BA-Eu、Tb-GMP 及 BA-Eu@Tb-GMP 的荧光衰减曲线; (d) Tb-GMP 荧光探针对磷酸根(Pi)的响应; (e) 磷酸根(Pi)浓度对 BA-Eu@Tb-GMP 荧光特性的影响及可视化变化; (f) 阴、阳离子干扰物对 BA-Eu@Tb-GMP 荧光强度比的影响; (g) 氨基酸干扰物对 BA-Eu@Tb-GMP 荧光强度比的影响。经许可转载自[16]。版权所有 2025 爱思唯尔 B.V

Li 等[16]基于镧系无限配位聚合物(Ln-ICPs),构建了一种比率荧光纳米探针 BA-Eu@Tb-GMP(图 2(a)),通过将 BA-Eu 封装于 Tb-GMP 中,利用 Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 之间的能量转移效应模拟荧光信号的动态调控(图 2(b),图 2(c))。该探针中, Tb-GMP 在 290 nm 激发下产生 545 nm 特征绿光(Tb^{3+} 的 $^5D_4-^7F_5$ 跃迁), BA-Eu 产生 616 nm 特征红光(Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁);当加入磷酸根(Pi)后, Pi 与 Tb^{3+} 的亲合力高于 GMP,竞争结合 Tb^{3+} 并中断 Tb^{3+} -GMP 的“天线效应”,导致绿光淬灭、红光相对增强,实现荧光从绿色到红色的转变(图 2(d),图 2(e))。BA-Eu@Tb-GMP 对 Pi 检测表现出高灵敏度与选择性:在 0~70 μM 浓度范围内,荧光强度比(I_{545}/I_{616})与 Pi 浓度呈良好线性关系($R^2 = 0.9929$),检测限低至 18 nM;且能有效区分 Pi 与 ATP、ADP、AMP 等生理磷酸盐以及常见阴/阳离子及血清氨基酸对检测无明显干扰(图 2(f),图 2(g))。此外,基于该探针制备的功能试纸(图 3),结合智能手机颜色分析 APP,可通过读取试纸的红绿色度比(R/G)实现 Pi 的现场半定量检测,R/G 值与 Pi 浓度线性相关($R^2 = 0.9903$)。在实际血清样品检测中,该探针通过标准加入法测得 Pi 回收率为 98.29%~107.18%,且对 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 同样具有良好响应。如图 3 所示,BA-Eu@Tb-GMP 为血清 Pi 的可视化智能检测提供了新工具,在临床疾病诊断(如甲状旁腺功能异常、肾功能障碍)及相关病理机制研究中具有重要应用潜力,也为镧系配位聚合物在生物传感领域的设计与应用拓展了新思路。

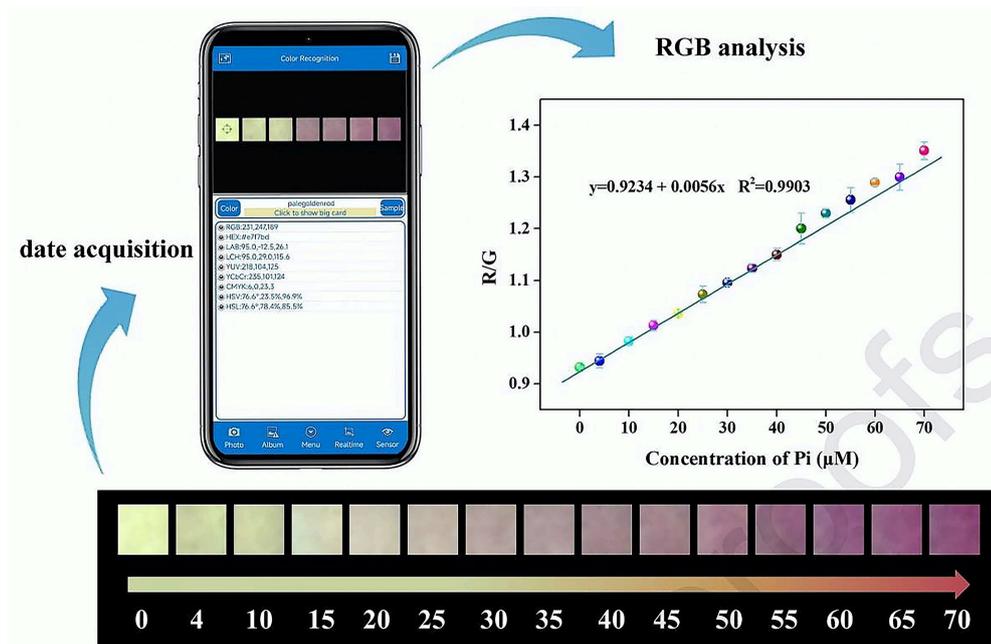


Figure 3. Fluorescence color images of BA-Eu@Tb-GMP test paper under 254 nm UV illumination at different phosphate (Pi) concentrations. Linear relationship between the red-to-green ratio (R/G) obtained via colorimetry and Pi concentration. Reproduced with permission from [16]. Copyright 2025 Elsevier B.V

图 3. 不同磷酸根(Pi)浓度下, BA-Eu@Tb-GMP 试纸在 254 nm 紫外灯照射下的荧光颜色图像。通过色度分析得到红色(R)与绿色(G)的比值(R/G)与 Pi 浓度之间的线性关系。经许可转载自[16]。版权所有 2025 爱思唯尔 B.V

2.2. 材料类型

2.2.1. 配位聚合物

Zaharieva 等[17]设计合成了一种对位取代的 2-苯氧基-1,10-邻菲罗啉配体 2-(4-甲基苯氧基)-1,10-邻菲罗啉(L24),并通过单晶 X 射线衍射、光致发光光谱和 TD-DFT 计算等手段,对其与 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 形成的配合物(配体与金属比例为 2:1)进行了系统分析(图 4(a)~(c))。该配体借助邻菲罗啉氮原子配位,结合对甲基苯氧基带来的空间不对称性,构建出利于电偶极跃迁的低对称性环境(图 4(d))。其中, Eu^{3+} 配

合物的激发态寿命达 2.12 ms、量子产率为 42%，Tb³⁺配合物激发态寿命为 1.12 ms、量子产率达 68%，L24 的三重态能量(22741 cm⁻¹)与 Eu³⁺、Tb³⁺的发射能级高度匹配，符合 Latva 判据。荧光滴定结果表明配合物形成过程存在正协同作用，结合常数介于 0.60~1.67 之间；Stark 分裂现象及高值的 ⁵D₀→⁷F₂/⁷F₁ 强度比(R₂=6.25)，进一步证实了不对称配位场的存在(图 4(e)~(g))。此外，该配体的对位甲基苯氧基取代基可有效降低配位对称性并增强电偶极跃迁，为提升 Eu³⁺、Tb³⁺配合物的光致发光性能提供了可控途径。Sm³⁺、Dy³⁺配合物虽发光强度较低，但在不同溶剂中仍能稳定发光，表明 L24 即便在能量条件较不利的情况下，也能实现配体到金属的能量敏化。这类基于 L24 的镧系配合物在时间分辨生物成像、光学传感及固态照明等光子学领域具有潜在应用价值，为设计高效发光镧系配合物提供了新的思路与参考。

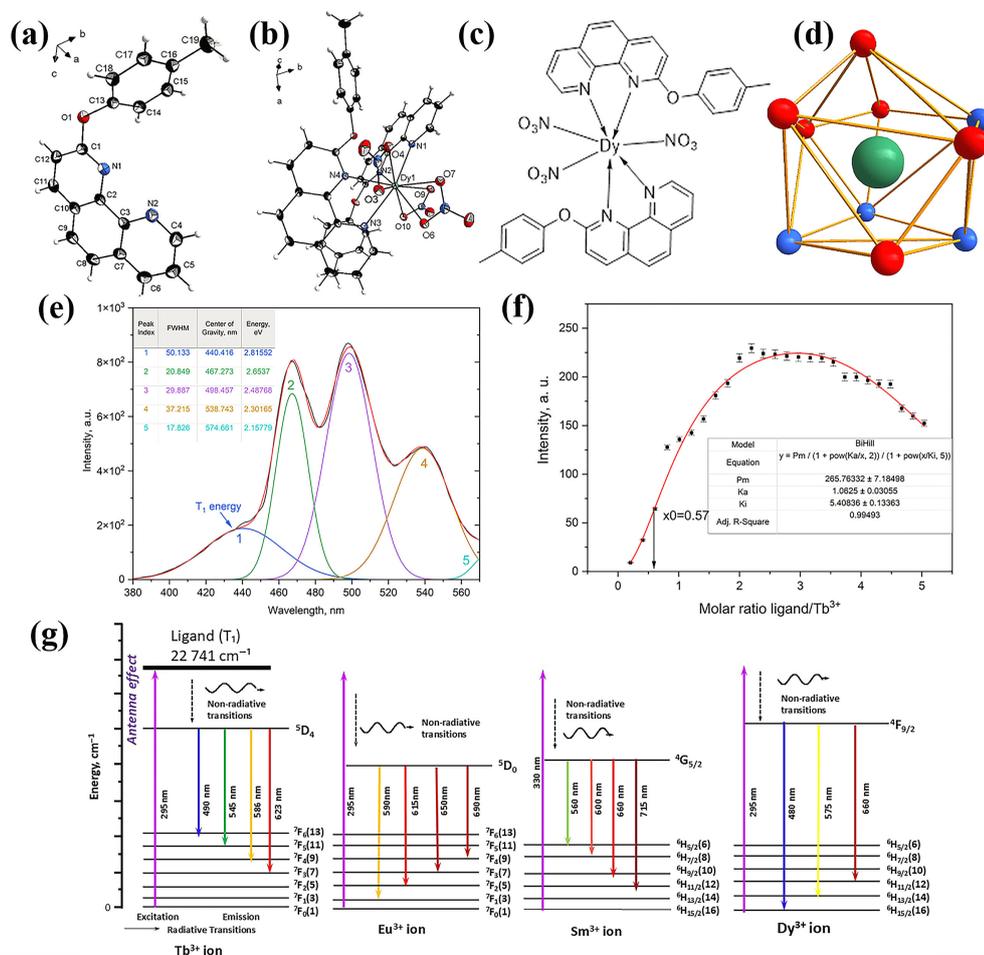


Figure 4. (a) Molecular structure of the ligand; (b) Molecular structure of its dysprosium complex (Dy-complex); (c) Schematic diagram of [Ln(L24)₂(NO₃)₃]-type complexes (Ln = Eu, Tb, Sm, Dy); (d) Coordination polyhedron shape of Dy³⁺; (e) Phosphorescence spectrum of Gd-ligand in acetonitrile at 77 K. The structured spectral band at 467–499 nm, decomposed by five-component Gaussian fitting, corresponds to the triplet-to-ground-state transition (T₁→S₀); (f) Fluorescence titration curve of Tb complexes in acetonitrile; (g) Schematic of energy levels for Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺, and Dy³⁺ complexes in the C_{2v} ligand field, illustrating antenna effects and primary emission transitions. Reproduced with permission from [17]. Copyright 2025 MDPI, Basel, Switzerland

图 4. (a) 配体的分子结构; (b) 其镧配合物(Dy-配合物)的分子结构; (c) [Ln(L24)₂(NO₃)₃]类配合物(Ln = Eu, Tb, Sm, Dy)的示意图; (d) Dy³⁺的配位多面体形状; (e) 77 K 下 Gd-配体在乙腈中的磷光光谱, 467–499 nm 处的结构化谱带经五组分高斯拟合分解后, 对应三重态到基态的跃迁(T₁→S₀跃迁); (f) Tb-配合物在乙腈中的荧光滴定曲线; (g) Eu³⁺、Tb³⁺、Sm³⁺和 Dy³⁺配合物在 C_{2v} 配体场中的能级示意图, 图中展示了天线效应及主要的发射跃迁。经许可转载自[17] 版权所有 2025 瑞士巴塞尔, MDPI, 出版社

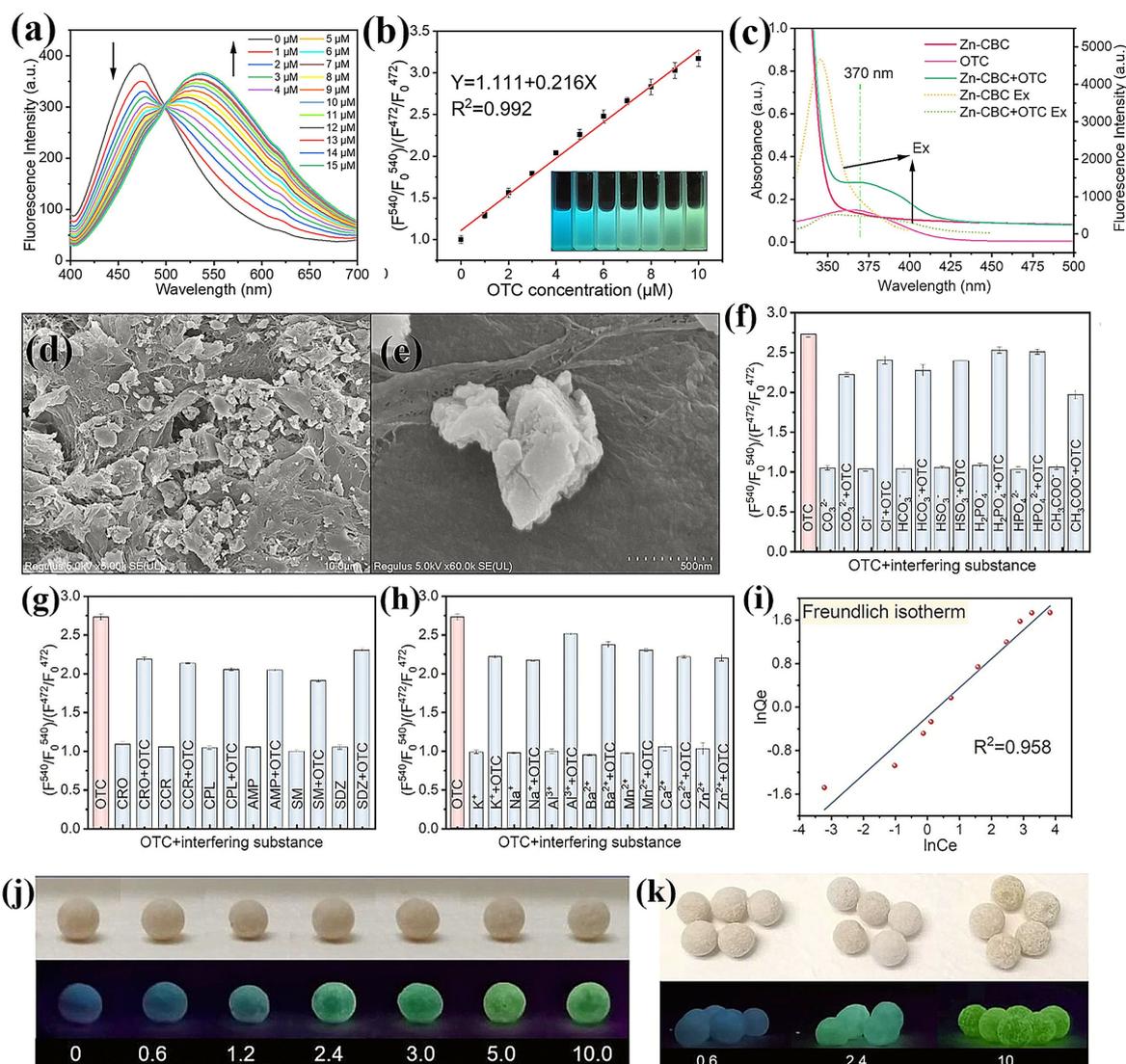


Figure 5. (a) Fluorescence spectra of zinc-metal-organic framework (Zn-CBC) (0.25 mg/mL) in the presence of different concentrations of oxytetracycline (OTC, 0~15 $\mu\text{mol/L}$); (b) Relationship between $(F_{540}/F_{0540})/(F_{472}/F_{0472})$ and oxytetracycline concentration (0~10 mmol/L); (c) UV absorption spectra of OTC, Zn-CBC, and the interaction complex of OTC with Zn-CBC; (d, e) Scanning electron microscopy (SEM) images: Zn-CBC MACPs; (f) Effect of interfering anions, (g) interfering antibiotics, and (h) interfering cations on the fluorescence intensity of the Zn-CBC-OTC system; (i) OTC adsorption by Zn-CBC MACPs: Freundlich-fitted adsorption isotherm; (j) Appearance of Zn-CBC MACPs under natural light after adsorbing OTC at different concentrations (0, 0.6, 1.2, 2.4, 3.0, 5.0, 10.0 mg/L) and under 365 nm UV light after OTC adsorption; (k) Zn-CBC MACPs adsorbed with different concentrations of OTC (concentrations from left to right: 0.6, 2.4, 10 mg/L) under natural light and under UV lamp irradiation after OTC adsorption. Reproduced with permission from [18]. Copyright 2023 Elsevier

图 5. (a) 锌-金属有机框架(Zn-CBC) (浓度为 0.25 mg/mL)在不同浓度土霉素(OTC, 0~15 $\mu\text{mol/L}$)存在下的荧光光谱; (b) 在土霉素浓度为 0~10 mmol/L 时, $(F_{540}/F_{0540})/(F_{472}/F_{0472})$ 与土霉素含量之间的关系; (c) OTC、Zn-CBC 及 OTC 与 Zn-CBC 相互作用后的紫外吸收光谱; (d, e) 扫描电子显微镜(SEM)图像: Zn-CBC MACPs; (f) 干扰阴离子 (g) 干扰抗生素、(h) 干扰阳离子、对 Zn-CBC 与 OTC 体系荧光强度的影响; (i) Zn-CBC MACPs 对 OTC 的吸附: 弗伦德里希(Freundlich)拟合等温线; (j) Zn-CBC MACPs 吸附不同浓度 OTC (浓度分别为 0、0.6、1.2、2.4、3.0、5.0、10.0 mg/L)后在自然光下的状态以及吸附 OTC 后在 365 nm 紫外灯照射下的状态; (k) Zn-CBC MACPs 吸附不同浓度 OTC (从左至右浓度依次为 0.6、2.4、10 mg/L)后在自然光下的状态以及吸附 OTC 后在紫外灯照射下的状态。经许可转载自[18]。版权所有 2023 爱思唯尔

Lu 等[18]以 2-(4-羧基苯基)-1H-苯并[d]咪唑-5-羧酸(CBC)为配体,设计合成了一种新型锌基金属有机

框架(Zn-CBC), 该材料具有较大比表面积、多孔结构及蓝色荧光特性, 可作为双功能平台实现对土霉素(OTC)的可视化检测与去除(图 5(a), 图 5(b))。当 OTC 被 Zn-CBC 表面基团吸附后, 受二者间内滤效应(IFE)影响, Zn-CBC 在 472 nm 处的荧光发射强度显著降低; 同时, OTC 在 Zn-CBC 多孔结构中发生聚集诱导发光(AIE), 在 540 nm 处出现新的荧光发射峰, 构建了蓝至黄绿色的比率荧光体系(图 5(c))。为提升实际应用性能, 研究者创新性制备了 Zn-CBC MOF-海藻酸盐-Ca²⁺-聚丙烯酸聚合物微球(MACPs)(图 5(d), 图 5(e)), 该微球不仅保留了 Zn-CBC 的光学与吸附性能, 还能避免检测过程中二次污染, 且便于材料收集。在性能验证中, Zn-CBC 对 OTC 检测展现出高选择性与抗干扰能力, 即便存在 10 倍浓度的其他抗生素(如头孢曲松钠、克拉霉素等)、金属阳离子(如 K⁺、Na⁺、Al³⁺等)及阴离子(如 CO₃²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻等), 其对 OTC 的荧光响应仍基本不受影响(图 5(f)~(h)); 在 pH=8 的最优条件下, 检测限低至 26.9 nM, 且荧光信号反应迅速、稳定性良好。吸附性能方面, Zn-CBC MACPs 对 OTC 的吸附量达 5.8 mg/g, Freundlich 模型能更好拟合其吸附等温线(R²=0.958)(图 5(i)), 表明吸附过程符合多分子层吸附机制。在实际水样应用中, Zn-CBC MACPs 吸附不同浓度 OTC 后, 在 365 nm 紫外灯照射下, 荧光颜色可从蓝色逐渐变为黄绿色(图 5(j), 图 5(k)), 据此可初步实现 OTC 浓度的可视化半定量分析, 同时能完成对水样中 OTC 的有效去除。该研究制备的 Zn-CBC MACPs 为水体中有害抗生素的检测与去除提供了新型复合材料方案, 也为设计多功能环境治理材料提供了新思路。

2.2.2. 双金属有机框架(MOF)

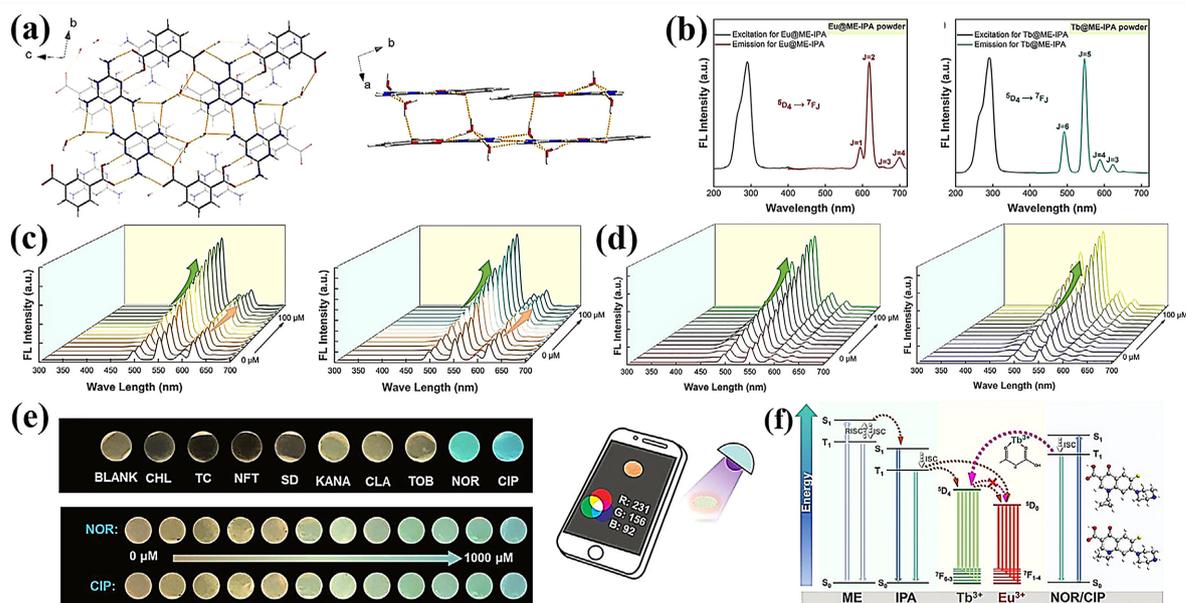


Figure 6. (a) Single crystal structure of ME-IPA observed along the a-axis and c-axis; (b) Fluorescence excitation and emission spectra of Eu@ME-IPA and Tb@ME-IPA; (c) Fluorescence emission spectrum of EuTb@ME-IPA versus NOR and CIP concentrations in ethanol medium; (d) Fluorescence emission spectra of EuTb@ME-IPA versus concentrations of NOR and CIP in aqueous medium; (e) Fluorescence images of EuTb@ME-IPA thin films under the following conditions: presence of different antibiotic solutions; irradiation with a 254 nm UV lamp; varying concentrations of NOR and CIP (C = 0~1000 μ M); schematic of RGB value acquisition using a smartphone; (f) Schematic of the detection mechanism. Reproduced with permission from [19]. Copyright 2025 Elsevier

图 6. (a) ME-IPA 的单晶结构沿 a 轴和 c 轴观察所得; (b) Eu@ME-IPA 和 Tb@ME-IPA 的荧光激发光谱与发射光谱; (c) 乙醇介质中, NOR 和 CIP 的浓度分别与 EuTb@ME-IPA 的荧光发射光谱; (d) 水介质中, NOR 和 CIP 的浓度分别与 EuTb@ME-IPA 的荧光发射光谱; (e) EuTb@ME-IPA 薄膜在以下条件下的荧光图像: 不同抗生素溶液存在时; 254 nm 紫外灯照射下, NOR 与 CIP 浓度不同时(浓度 C = 0~1000 μ M); 利用智能手机获取 RGB 值的示意图; (f) 检测机制示意图。经许可转载自[19]。版权所有 2025 爱思唯尔

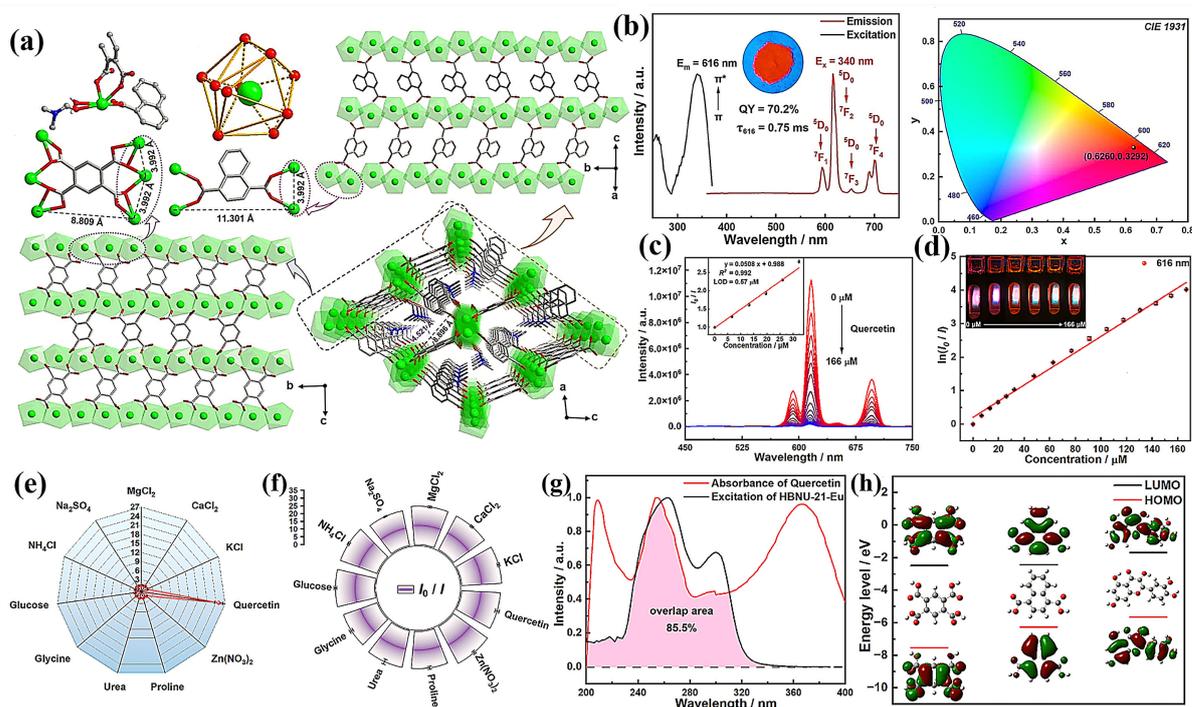


Figure 7. (a) Asymmetric unit of HBNU-21-Eu, coordination configuration of Eu^{3+} ions, coordination modes of BETC^{4-} and NDC^{2-} , two-dimensional structure formed by BETC^{4-} linking infinite one-dimensional chains, two-dimensional structure formed by NDC^{2-} linking, and three-dimensional framework structure of HBNU-21-Eu; (b) Solid-state luminescence spectrum of HBNU-21-Eu; inset: luminescence photograph of HBNU-21-Eu under 310 nm UV illumination; CIE-1931 chromaticity coordinates of HBNU-21-Eu; (c) Luminescence spectra of HBNU-21-Eu aqueous dispersions at varying quercetin concentrations (0 to 166 $\mu\text{M/L}$); inset shows linear Stern-Volmer (S-V) equation at low concentrations; (d) Logarithmic relationship between Stern-Volmer (S-V) curve and quercetin concentration; inset shows photographs of HBNU-21-Eu aqueous dispersion before (left) and after (right) treatment with different quercetin concentrations upon 254 nm light excitation; (e) Luminescence intensity ratio (I_0/I) of HBNU-21-Eu toward different potential interfering substances (1250 $\mu\text{M/L}$) in the presence and absence of quercetin (125 $\mu\text{M/L}$); (f) Luminescence intensity ratio (I_0/I) of HBNU-21-Eu in the presence of quercetin (125 $\mu\text{M/L}$) and selected potential interferents (1250 $\mu\text{M/L}$); (g) Overlay of the excitation spectrum of HBNU-21-Eu and the UV absorption spectrum of quercetin; (h) HOMO-LUMO energy levels of H_4BETC , H_2NDC , and quercetin calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level. Reproduced with permission from [20]. Copyright 2025 American Chemical Society

图 7. (a) HBNU-21-Eu 的不对称单元、 Eu^{3+} 离子的配位构型、 BETC^{4-} 与 NDC^{2-} 的配位方式、通过 BETC^{4-} 连接无限一维链形成的二维结构、通过 NDC^{2-} 连接形成的二维结构以及 HBNU-21-Eu 的三维框架结构; (b) HBNU-21-Eu 的固态发光光谱, 插图为 HBNU-21-Eu 在 310 纳米紫外灯照射下的发光照片; HBNU-21-Eu 的 CIE-1931 色度坐标; (c) HBNU-21-Eu 水分散液在槲皮素不同浓度 (0 至 166 $\mu\text{M/L}$) 下的发光光谱; 插图为低浓度下的线性斯特恩 - 沃尔默 (S-V) 方程; (d) 斯特恩 - 沃尔默 (S-V) 曲线与槲皮素浓度的对数关系, 插图为 HBNU-21-Eu 水分散液在 254 nm 光激发下, 经不同浓度槲皮素处理前 (左) 后 (右) 的照片; (e) 在存在和不存在槲皮素 (125 $\mu\text{M/L}$) 的条件下, HBNU-21-Eu 对不同潜在干扰物质 (1250 $\mu\text{M/L}$) 的发光强度比值 (I_0/I); (f) 在槲皮素 (125 $\mu\text{M/L}$) 与部分潜在干扰物质 (1250 $\mu\text{M/L}$) 共同存在的条件下, HBNU-21-Eu 的发光强度比值 (I_0/I); (g) HBNU-21-Eu 的激发光谱与槲皮素紫外吸收光谱的重叠图; (h) 在 B3LYP/6-31G (d,p) 水平下, H_4BETC 、 H_2NDC 及槲皮素的 HOMO-LUMO 能级。经许可转载自 [20]。版权属于 2025 年美国化学学会

Meng 等 [19] 为解决喹诺酮类抗生素 (如诺氟沙星 NOR、环丙沙星 CIP) 检测的迫切需求, 研发了一种双镧系离子 ($\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) 功能化的氢键有机框架材料 (EuTb@ME-IPA) 荧光传感器 (图 6(a))。该材料通过 ME 与 IPA 配体自组装形成 ME-IPA 框架, 再利用框架中羧基与氨基的配位作用锚定 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} , 借助 HOF 向镧系离子的能量转移及 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 的离子间协同作用, 赋予材料双发射荧光特性 (图 6(b))。在检测性能上, EuTb@ME-IPA 突破传统材料单一介质检测局限, 实现多场景检测: 在乙醇介质中表现出比率荧光响应, 在水介质中呈现荧光“开启”效应, 还可制成荧光薄膜实现可视化检测 (图 6(c)~(e))。三种检测模式均具有超快响应 (秒级)、高灵敏度 (NOR 检测限 0.048 μM , CIP 检测限 0.037 μM) 与优异选择性, 且在实

际水样(实验室自来水、校园湖水、流经医院的河流水)中通过标准添加法检测时,回收率达76.33%~130.89%,展现出良好实用性。机制上,DFT计算与光谱表征证实,NOR/CIP的羧基与 Tb^{3+} 配位触发“天线效应”,促进NOR/CIP向 Tb^{3+} 的能量转移,增强 Tb^{3+} 特征绿色荧光(546 nm),同时抑制 Tb^{3+} 向 Eu^{3+} 的能量传递,使 Eu^{3+} 红色荧光(618 nm)基本稳定,最终产生比率荧光信号变化(图6(f))。该研究不仅为喹诺酮类抗生素的高灵敏、快速检测提供了新方法,还拓展了氢键有机框架材料在荧光传感领域的应用范围,为便携式水质监测传感器的开发提供了新思路。

Ye等[20]通过溶剂热反应,以1,2,4,5-苯四甲酸(H_4BETC)和1,4-萘二甲酸(H_2NDC)为混合配体、 Eu^{3+} 离子为节点,制备出高稳定性镧系有机框架材料 $[Eu_2(BETC)(NDC)(H_2O)(DMF)] \cdot 2.5H_2O$ (HBNU-21-Eu)。该材料结晶于 $P2_1/n$ 空间群, Eu^{3+} 离子与9个氧原子配位形成球状帽方形反棱柱构型,通过配体连接构建出具有一维通道($4.521 \times 8.896 \text{ \AA}$)的三维框架结构(图7(a)),且展现出优异的pH(3~11)、溶剂及热稳定性(420°C 前结构稳定),同时具有强红色发光特性,量子产率达70.2%,CIE1931色度坐标为(0.6260,0.3292)(图7(b))。将HBNU-21-Eu用于槲皮素检测时,在254 nm激发下,其水溶液发光强度可在30 s内随槲皮素浓度增加快速淬灭,且在0~166 μM 浓度范围内, $\ln(I_0/I)$ 与槲皮素浓度呈良好线性关系($R^2 = 0.992$),淬灭常数(K_{sv})达 $5.08 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$,检测限低至0.57 μM (图7(c),图7(d))。此外,该材料对槲皮素具有优异选择性,即使在10倍浓度干扰物质(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、葡萄糖等)存在时,仍能精准检测槲皮素(图7(e),图7(f)),且经4次循环检测-再生后性能稳定。将其应用于自来水和茉莉花茶实际样品检测,槲皮素回收率达92.5%~98.4%。机理研究表明,槲皮素分子可进入HBNU-21-Eu的一维通道,与配体形成弱相互作用(如氢键),且槲皮素紫外吸收光谱与HBNU-21-Eu激发光谱重叠度达85.5%,通过竞争性能量吸收引发动态淬灭(图7(g),图7(h))。HBNU-21-Eu为槲皮素的快速、高灵敏、高选择性检测提供了优质材料,也为镧系有机框架在荧光传感领域的应用开辟了新路径。

本研究综述了六篇基于镧系配合物及MOF的荧光传感器。它们通过“天线效应”敏化发光,利用目标物与传感材料间的相互作用导致荧光猝灭或增强,实现对抗生素及阴离子的高灵敏、高选择性检测,并成功应用于实际样品加标回收,展现了在环境监测领域的应用潜力(表1)。

Table 1. Comparison of detection performance among lanthanide fluorescence sensors in six publications

表 1. 六篇文献中镧系荧光传感器检测性能对比

文献序号	传感器	目标分析物	检测限(LOD)	线性范围	检测机理	实际样品回收率(%)
15	GMP-Tb-ATA (探针 1) BOP-Eu (探针 2)	CIP	3.14 μM	6~300 μM	增强: 天线效应; 减弱: 能量竞争	—
16	BA-Eu@Tb-GMP	磷酸根(Pi)	18 nM	0~70 μM	增强: 天线效应; 减弱: 能量竞争	98.29%~107.18%
17	L24 + Eu^{3+} ; 2:1 型发光配合物	L24	—	—	增强: 天线效应	—
18	Zn-CBC	OTC	26.9 nM	0~10 Mm	减弱: IFE; 增强: AIE	—
19	EuTb@ME-IPA	NOR 和 CIP	NOR: 0.048 μM , CIP: 0.037 μM	0~1000 μM	增强: 天线效应	76.33%~130.89%
20	HBNU-21-Eu	槲皮素	0.57 μM	0~166 μM	减弱: 弱相互作用 + 能量竞争吸收	92.5%~98.4%

3. 结论

稀土发光材料依托其独特的4f电子结构、窄带线状发射、长寿命荧光特性及优异的光化学稳定性,

在荧光传感与生物成像领域展现出不可替代的优势。通过合理设计有机配体并构建高效“天线效应”，可实现对能量转移过程与发光性能的精细调控，显著提升体系的发光效率与功能可靠性。近年来，稀土金属-有机框架(Ln-MOFs)、比率型探针及多功能纳米平台的快速发展，进一步拓展了其在环境监测与生物医学分析中的应用边界。然而，稀土发光材料在实际应用中两个问题比较棘手：一是多数稀土配合物及 MOF 材料在水介质中稳定性较差，遇水易发生配体水解或金属离子脱落，导致荧光猝灭，严重制约其在生理环境及实际水样中的长期应用；二是常用有机配体的激发波长多位于紫外区(250~400 nm)，生物组织穿透深度有限，易引发背景荧光及光损伤，限制了其在生物成像领域的应用。针对上述问题，近年来的研究提出了多种解决思路：在水稳定性方面，可通过引入疏水基团修饰配体、构建刚性三维 MOF 拓扑结构，或采用二氧化硅、聚合物等惰性壳层对纳米探针进行表面包覆，以阻隔水分子侵蚀；在激发波长方面，可设计具有双吸收特性的配体，将激发波长红移至近红外区(700~1100 nm)，或利用上转换发光机制将低能近红外光转换为高能可见光发射，从而显著提升组织穿透深度并降低光毒性。此外，将稀土配合物与量子点、金纳米粒子等功能材料复合，构建能量转移的杂金属体系，也是拓展激发波段、增强传感性能的有效途径。未来，随着配位化学、纳米技术与智能传感技术的深度融合，上述瓶颈有望逐步突破，稀土发光材料将在高灵敏分析、精准诊断与可穿戴监测等领域实现更具突破性的应用。

参考文献

- [1] 姜峰. 基于镧系元素纳米团簇的合成及发光机理的研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2025.
- [2] 李云岚. 基于希夫碱配体构筑的稀土配合物的组装机理与光学传感性能研究[D]: [博士学位论文]. 桂林: 广西师范大学, 2025.
- [3] 余兵. 增强天线效应促进稀土配合物的发光及其生物成像性能研究[D]: [硕士学位论文]. 桂林: 广西师范大学, 2025.
- [4] 赖霖. 新型镧系团簇的合成及其对喹诺酮类抗生素的可视化检测[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 江西师范大学, 2025.
- [5] 李红. 多齿希夫碱配体的设计合成及其配合物结构性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安石油大学, 2024.
- [6] 钟祥. 脲席夫碱/大环六氮杂希夫碱配体稀土配合物的合成、结构及磁性研究[D]: [博士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2024.
- [7] 南迪. 稀土团簇发光材料的研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2024.
- [8] 刘繁, 张润雅. 量子点荧光探针用于环境水样多污染物检测的策略[J]. 自然科学前沿, 2025, 1(3). <https://doi.org/10.63887/fns.2025.1.3.10>
- [9] 闫婉露, 苏伟涛, 陈大钦. 荧光寿命成像技术及其在生物医学领域的应用[J]. 发光学报, 2025, 46(1): 46-59.
- [10] 韦祎, 杜鹏业, 梁源, 等. 稀土近红外二区荧光纳米材料的生物医学应用进展[J]. 中国稀土学报, 2025, 43(3): 471-489.
- [11] Ma, Y., Zhou, X., Wu, J., Dong, Z., Cui, L., Wang, Y., et al. (2025) Luminescence Thermometry via Multiparameter Sensing in $YV_{1-x}P_xO_4:Eu^{3+}, Er^{3+}$. *Journal of the American Chemical Society*, **147**, 12925-12936. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c02306>
- [12] Wang, Y., Wang, B., Shen, B., Lin, Z., Yang, S., Zhou, P., et al. (2025) Recent Advances in Rare-Earth-Doped Integrated Optical Waveguide Amplifiers. *Scientia Sinica Informationis*, **55**, 2133-2152. <https://doi.org/10.1360/ssi-2025-0122>
- [13] Liu, Y., Chen, X., Liu, X., Guan, W. and Lu, C. (2023) Aggregation-Induced Emission-Active Micelles: Synthesis, Characterization, and Applications. *Chemical Society Reviews*, **52**, 1456-1490. <https://doi.org/10.1039/d2cs01021f>
- [14] Zhang, C., Lu, K., Li, L., Lei, W., Xia, M. and Wang, F. (2024) A Water-Stabilized Tb-MOF Can Be Used as a Sensitive and Selective Fluorescence Sensor for the Detection of Oxytetracycline Hydrochloride. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **304**, Article ID: 123379. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123379>
- [15] Li, Y., Shi, X., Min, H., Li, T. and Yan, B. (2024) Fluorescence Array Sensor Based on Lanthanide Complex for Pattern Recognition Detection of Fluoroquinolone Antibiotics. *Talanta*, **280**, Article ID: 126719. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126719>

-
- [16] Li, Y., Zhou, R., Xue, F., Bi, N., Zhang, L., Li, Q., *et al.* (2025) Ratiometric Fluorescent Nanoprobes Based on Lanthanide Coordination Polymers for Visual Intelligent Detection of Phosphate. *Chemical Engineering Journal*, **515**, Article ID: 163463. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163463>
- [17] Zaharieva, J., Videva, V., Kolarski, M., Lyapchev, R., Morgenstern, B. and Tsvetkov, M. (2025) A Para-Substituted 2-Phenoxy-1,10-Phenanthroline Ligand for Lanthanide Sensitization: Asymmetric Coordination and Enhanced Emission from Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} and Dy^{3+} Complexes. *Molecules*, **30**, Article 3548. <https://doi.org/10.3390/molecules30173548>
- [18] Lu, Y., Yu, L., Zhang, S., Su, P., Li, X., Hao, X., *et al.* (2023) Dual-Functional Fluorescent Metal-Organic Framework Based Beads for Visual Detection and Removal of Oxytetracycline in Real Aqueous Solution. *Applied Surface Science*, **625**, Article ID: 157202. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157202>
- [19] Meng, S., Mu, B., Mao, S. and Li, Z. (2025) Dual-Lanthanide Functionalized Hydrogen-Bonded Organic Frameworks for Fluorescent Detection of Quinolone Antibiotics in Multi-Media. *Journal of Hazardous Materials*, **496**, Article ID: 139335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.139335>
- [20] Ye, F., Huang, M., Shi, R., Zhao, N. and Min, H. (2025) A Highly Stable Lanthanide-Organic Framework for Ultrasensitive Dynamic Luminescence Detection of Quercetin. *Inorganic Chemistry*, **64**, 24844-24850. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c04666>