

有机荧光探针在铀酰离子检测方面的研究进展

胡家宁, 林娜, 高博, 付军, 罗文华*

中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 江油 621700

摘要: 荧光分析法是检测铀酰离子最主要的方法之一, 它具有设备简单、高灵敏度和高选择性等优点。本文主要阐述了近几年来有机荧光分子在铀酰离子检测领域的研究进展, 主要包括有机荧光染料、含氧酸等天然荧光/药物分子, 以及利用席夫碱、卟啉、偕氨肟等官能团构筑的有机荧光分子和 AIE 型荧光分子等。这为后续性能优异的有机荧光探针的分子设计和铀酰离子检测等研究工作提供了借鉴。

关键词: 有机荧光探针; 铀酰离子; 离子检测; 聚集诱导发光

中图分类号: TL221.7; O657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)06-0337-12

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2018036

Progress of Organic Fluorescent Probes in Uranyl Ion Detection

HU Jia-ning, LIN Na, GAO Bo, FU Jun, LUO Wen-hua*

Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jianguo 621700, China

Abstract: The fluorescence analysis method is one of the most important methods for uranyl ion detection with the advantages of simple equipment, high sensitivity and high selectivity. In this paper, the important research results of organic fluorescent molecules for uranyl ion detection in recent years are reviewed, mainly including sensing application of natural fluorescences such as organic fluorescent dyes and drug molecules, and novel organic fluorescent developed with schiff base, porphyrin, amidoxime and AIE molecule. This will provide a facile approach for rational design of new materials with better performance and application of uranyl ion detection.

Key words: organic fluorescent probes; uranyl ion; ion detection; aggregation-induced emission

随着核工业的发展和对核能需求的不断增长, 铀的消耗量在全球范围内持续增长^[1], 从铀矿开采到放射性废物的处理等任何环节均会使铀不

可避免的流入环境中。作为一种重金属元素, 铀同时具有放射性和化学毒性, 不但会对生态系统造成影响^[2-4], 还可以通过饮用水和食物链进入人

收稿日期: 2018-05-18; **修订日期:** 2018-07-02

基金项目: 科技部磁约束聚变能研究专项(2015GB109003); 中国工程物理研究院统筹授权项目(TCSQ20160215); 特聘人才专项基金资助项目(TP02201711)

作者简介: 胡家宁(1992—), 男, 四川巴中人, 硕士研究生, 核技术及应用专业, E-mail: hujianing2012@163.com

* **通信联系人:** 罗文华(1970—), 男, 湖南耒阳人, 博士, 研究员, 从事核材料相容性研究, E-mail: luowenhua@caep.cn

网络出版时间: 2018-09-29; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180928.1408.002.html>

体,造成肾脏、泌尿系统以及遗传等方面的疾病,威胁人类健康^[5-7]。我国河流中天然铀的径流量加权质量浓度为 $1.77 \mu\text{g/L}$ ^[8],铀矿和铀加工废水中的铀质量浓度一般在 mg/L 量级甚至更高^[9-10],而《铀矿冶辐射防护和环境保护规定》^[11]指出,在没有受纳水体时,铀的允许排放质量浓度限值为 0.05 mg/L 。世界卫生组织《饮用水水质准则》^[12]建议饮用水中总 α 活度不超过 0.5 Bq/L (放射性),铀的质量浓度不超过 $30 \mu\text{g/L}$ (化学毒性),以确保不明显增加健康风险。因此在核能与核技术的发展过程中,放射性废液中铀的检测与安全有效处置是目前环境领域中重要的研究方向。

环境中铀存在多种氧化态形式(+2、+3、+4、+5 和 +6 价),在水体中主要以正六价铀酰离子(UO_2^{2+})的形式存在。目前检测铀酰离子的方法主要有放射性测量法^[13]、荧光法^[14]、分光光度法^[15]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法^[16]、离子色谱法^[17]、电感耦合等离子体质谱法^[18]、表面增强拉曼光谱法^[19]等。相比较而言,荧光法不需要使用昂贵复杂的仪器设备,操作简单快捷,灵敏度和选择性较好,是目前检测水体中铀酰离子浓度最主要的测试方法之一。

虽然铀酰离子自身具有荧光特性(λ_{ex} : $260 \sim 350 \text{ nm}$ / λ_{em} : $450 \sim 600 \text{ nm}$)^[20],但是在实际应用中,溶液体系中多组分的存在会使铀酰离子发生荧光淬灭从而大大减弱其荧光强度^[21],因此需要加入其它化学试剂(荧光增强剂或荧光探针)来增强荧光,以实现铀酰离子浓度的检测。目前常用的荧光试剂按其性质主要分为无机酸/盐类、有机荧光分子类和生物分子类等。

无机荧光探针目前常用的有 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HClO_4 等及其相应的盐^[22-23]。它们主要是利用这些无机酸根离子与铀酰离子形成络合物以减少溶液多组分对荧光的淬灭影响,在一定范围内利用稳定的荧光强度与铀酰离子浓度的函数关系计算出体系中铀酰离子的浓度。如 2012 年, Ganesh 等^[24]报道使用磷酸钠作为荧光增强剂测量 PUREX 流程废液中的 UO_2^{2+} ,检测限可达 $0.2 \mu\text{g/L}$,检测范围在 $0 \sim 40 \mu\text{g/L}$,但当存在钍离子时会严重影响 UO_2^{2+} 的检测。随后, Maji 等^[25]提出使用 $1 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$ 和 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合液以避免钍离子的影响,当钍离子质量浓度为 10 mg/L 时对 UO_2^{2+} 的检测限达 $20 \mu\text{g/L}$,由于 H_2SO_4 的竞争配位作用以及钍离子对荧光的淬

灭作用,使得该方法的检测限变高。

生物探针主要是在生物分子(如 DNA、酶蛋白等)上修饰具有发光性质的荧光基团和能对铀酰离子选择性配位的识别基团,带荧光基团的 DNA 单独存在时荧光信号很弱,与铀酰离子特异性识别后,铀酰离子剪切 DNA 的底物链,释放出荧光基团,荧光信号得以恢复,恢复程度与铀酰离子浓度相关。如 2007 年, Liu 等^[26]报道了一种利用荧光剂 FAM 和淬灭剂 Black Hole 标记 DNA 的传感器,检测限为 45 pmol/L ,检测范围为 $0 \sim 400 \text{ nmol/L}$ 。2015 年, Xiao 等^[27]利用四个鸟嘌呤淬灭 DNAzyme 底端 TAMRA 基团的荧光特性,构建的荧光探针检测限为 0.41 nmol/L ,可用于矿石和天然水样中微量 UO_2^{2+} 检测。

目前无机酸/盐类探针可以达到较低的检测限,但是选择性和抗干扰能力不佳,检测范围还有待提高;生物探针的灵敏度、检测限等均较好,但是生物分离和活体维持等的成本较高,制备方法和实验设备较为复杂,不利于快速现场检测。

比较而言,有机荧光分子制备简单、结构易修饰,无需复杂的实验设备,具有良好的选择性和灵敏度,是一种良好的荧光探针材料。近年来,有机荧光分子在铀酰探针的设计、新型传感体系的构筑以及实际应用等方面取得了重大成果。本文将对近几年来,用于铀酰离子检测的有机荧光探针的主要研究进展进行介绍,并对未来新型有机荧光探针的发展进行展望。

1 天然荧光/药物分子的传感应用

由于铀酰离子属硬酸,根据软硬酸碱理论,一些含氧原子或氮原子的硬碱配体适于与铀酰离子配位。研究者们发现一些含氧、氮的天然荧光/药物分子就可以与铀酰离子配位并用于其荧光检测。当荧光分子与铀酰离子作用时,分子内的孤对电子(N、O 等)与铀酰离子选择性配位形成铀酰-配体化合物,从而使整个体系的立体结构和电子分布发生变化(图 1^[28]),进而引起其荧光谱的改变。根据其变化量在一定范围内确定铀酰离子的浓度,其灵敏度与化合物自身荧光性能、与铀酰离子结合能力以及配位环境相关^[29]。

1.1 天然荧光染料

研究发现,某些天然荧光染料分子对铀酰离子具有配位识别能力。早期研究中常使用高量子

产率的天然荧光染料作为铀酰离子的荧光探针,

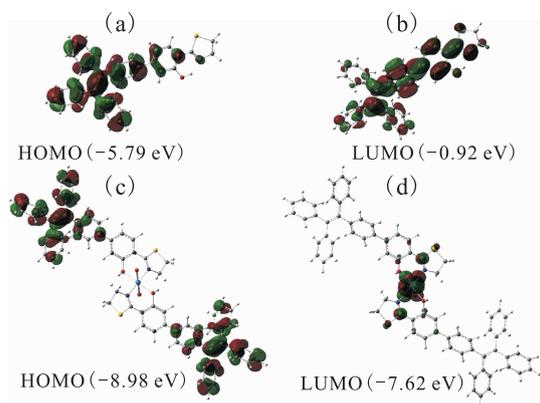


图1 配体(a,b)和铀酰-配体(c,d)配合物的分子轨道^[28]

Fig. 1 Molecular orbitals of free ligand(a, b) and ligand-uranyl complex(c, d)^[28]

利用探针的强发光性质可在一定浓度范围内得到浓度传感结果。

2002年 Nivens 等^[30]报道了利用钙黄绿素(calcein)(图2, C1)的荧光淬灭和光致催化氧化来检测 UO_2^{2+} 。 UO_2^{2+} 与 calcein 形成配合物后造成 calcein 的荧光淬灭,在一定范围内荧光强度的减弱与 UO_2^{2+} 浓度成线性关系,可以用于 UO_2^{2+} 检测。但 Fe^{3+} 和铬酸盐也能使 calcein 荧光淬灭,对 UO_2^{2+} 检测造成干扰。而采用光致催化氧化,用 425 nm 的光激发 calcein- UO_2^{2+} 配合物,激发态的 UO_2^{2+} 催化 calcein 进行光化学反应产生高荧光产物,使得体系荧光增加,而 Fe^{3+} 和铬酸盐在此波长激发下不会发生催化反应,进而有效避免 Fe^{3+} 和铬酸盐的干扰。荧光淬灭的检测限为 60 nmol/L,而光致催化的检测限为 40 nmol/L。

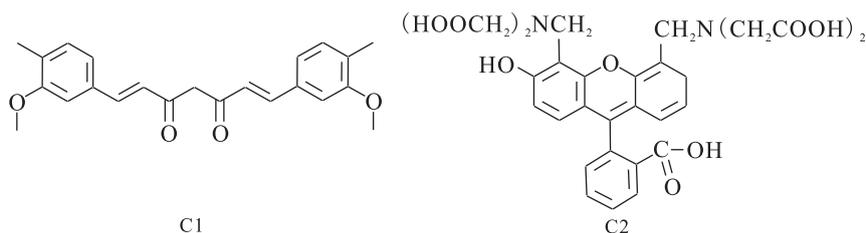


图2 有机荧光染料的分子结构^[30-31]

Fig. 2 Molecular structure of organic fluorescent dyes^[30-31]

2016年,Zhu 等^[31]报道了利用天然色素姜黄素(curcumin)(图2,C2)用于 UO_2^{2+} 检测,姜黄素自身的荧光量子产率不高,在加入 Triton X-100 微胶粒后可以极大地增强姜黄素的荧光强度。微胶包覆的姜黄素可与 UO_2^{2+} 结合形成 1:2 的配合物,荧光强度显著减弱,并出现微弱红移(从亮黄色到橙色的颜色变化)。在 $3.7 \times 10^{-6} \sim 1.4 \times 10^{-5}$ mol/L 的范围内荧光强度的衰减与 UO_2^{2+} 的浓度呈正相关。但当姜黄素自身的浓度超过 2.8×10^{-5} mol/L 时,由于浓度淬灭效应,出现荧光减弱。目前,新型荧光染料分子的设计是铀酰离子传感体系的一个研

究方向,抑制非辐射跃迁、增大荧光对浓度响应幅度、提高检测灵敏度是主要研究内容。

1.2 有机芳酸类分子

研究发现含羟基、羧基、氨基等基团的有机芳酸类分子,由于羟基、氨基中孤对电子能与铀酰离子选择性配位,故也较早用于铀酰离子的检测。

2009年,Maji 等^[32]报道了利用 2,6-吡啶二甲酸(PDA)(图3,C3)对 UO_2^{2+} 和镧系元素的检测。PDA 浓度为 10^{-4} mol/L 时,铀酰配合物的荧光强度最大,同时对镧系元素也是最优,故能检测 UO_2^{2+} 和镧系元素。PDA 对 UO_2^{2+} 的检测范围

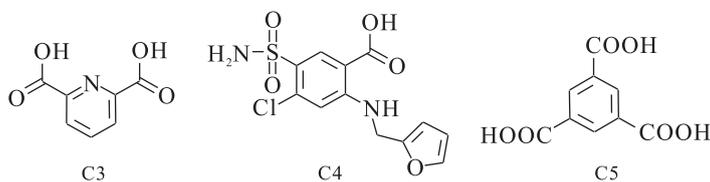


图3 有机酸探针分子结构^[32-33,35]

Fig. 3 Molecular structure of organic acids^[32-33,35]

为 $2.6 \times 10^{-7} \sim 8.8 \times 10^{-6}$ mol/L, 检测限为 2.2×10^{-7} mol/L, 对 Tb^{3+} 的检测限为 1×10^{-8} mol/L, 对 Eu^{3+} 的检测限为 5×10^{-9} mol/L。

2016年, Elabd等^[33]利用具有共轭双键的呋喃苯胺酸(Furosemide)(图3, C4)用于 UO_2^{2+} 检测, Furosemide中氨基N原子和羟基O原子形成的分子空腔, 适于与 UO_2^{2+} 配位形成1:1的配合物, 会使Furosemide的荧光增强, 且荧光增强量与 UO_2^{2+} 浓度呈线性关系。检测限为 $7.0 \times 10^{-7} \sim 4.0 \times 10^{-6}$ mol/L, 在环己二胺四乙酸(CyDTA)作为掩蔽剂下, 能大大减弱 Th^{4+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 La^{3+} 等离子的干扰。

这些有机芳酸探针由于简单的苯环结构, 其量子产率较低, 荧光较弱, 限制了检测限, 不利于实现低浓度铀酰离子的精确测量。为了解决这一问题, 研究者们发展了共荧光法传感体系。共荧光法是利用一种荧光金属-配体配合物作为受体, 另一种过量的非/低荧光金属-配体配合物作为供体, 能量传递发生在供体和受体之间, 使荧光配合物的荧光强度增强^[34]。

2011年, Maji研究组^[35]报道了一种均苯三甲酸(TMA)-金属配合物共荧光检测 UO_2^{2+} (图3, C5), 得到了较低检测限。在向荧光探针TMA中加入 UO_2^{2+} 后, TMA- UO_2^{2+} 络合物荧光发射峰为499 nm, 吸收峰为306 nm, 随后加入 Y^{3+} 后, 形成了 UO_2^{2+} -TMA- Y^{3+} 络合物, 荧光发射峰从499 nm红移到501 nm, 并且荧光强度增加了2个数量级。这使得TMA探针对铀酰离子的检测限降低到 10^{-9} ng/mL。

1.3 药物分子

其他具有荧光性质的药物分子也常用于铀酰离子检测。如2015年, Elabd等^[36]报道了一种利用三甲氧苄嗪(Trimetazidine)(图4, C6)检测 UO_2^{2+} 的方法。Trimetazidine与 UO_2^{2+} 形成1:1的配合物后, 其荧光淬灭, 检测范围为 $4.9 \times 10^{-8} \sim$

1.7×10^{-6} mol/L, 检测限达 4.1×10^{-8} mol/L。2016年, Elabd等^[37]报道了另一种利用氯吡格雷(Clopidogrel)(图4, C7)检测 UO_2^{2+} 的方法, 其检测限达 2.6×10^{-10} mol/L, 在环己二胺四乙酸(CyDTA)作为屏蔽剂的情况下, 能降低 Al^{3+} 、 Th^{4+} 、 Fe^{3+} 等其他金属离子的干扰。

为提高荧光探针的检测性能, He等^[38]报道了一种吸附-辅助检测方法。他们在秦皮甲素(esculin)(图4, C8)检测铀酰离子的过程中引入介孔分子筛SBA-15, esculin和 UO_2^{2+} 同时被吸附在SBA-15的表面或孔隙中, 使得esculin的检测灵敏度和选择性得到了极大的提高, 其线性检测范围为 $1.0 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-8}$ mol/L。该方式为测定痕量铀酰离子提供了一种新的方法。

但这些有机荧光分子存在荧光量子产率不高、或对铀酰离子选择性不佳的问题, 为解决这一问题, 研究人员发展设计了新型有机荧光传感体系。

2 新型有机荧光探针的构建

针对有机荧光分子的检测限和选择性问题, 研究人员通过将高量子产率的荧光基团和可与铀酰离子选择性配位的基团结合来构筑铀酰离子荧光探针。通过分子的识别基团对铀酰浓度的响应转化成荧光强度对浓度的响应, 实现铀酰离子浓度检测。根据软硬酸碱理论, 含N、O等硬碱配体适合于铀酰离子配位。目前, 开发的新型有机荧光探针主要包括席夫碱、吡咯、吡啶、偕氨基衍生物等。

2.1 席夫碱衍生物

席夫碱化合物由于 $\text{C}=\text{N}$ 双键中存在的氮孤对电子, 使得其易与金属离子发生配位作用形成稳定的金属-配体配合物, 在金属配位化学领域受到广泛地研究, 经常被用作识别金属离子的探针^[39]。

2014年, Shen等^[40]用3,3',4,5'-四氨基联苯与水杨醛缩合得到席夫碱衍生物bis-salophen(图5, C9), 该席夫碱可以与 UO_2^{2+} 形成1:2的

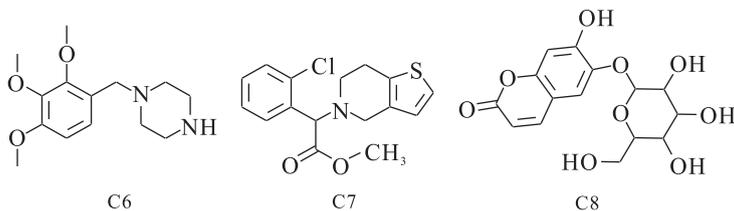
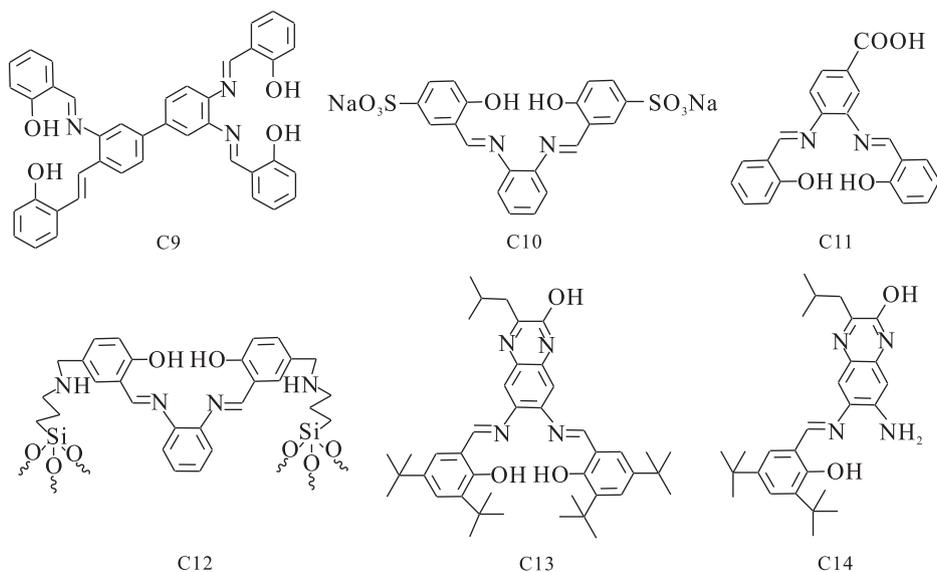


图4 药物分子的分子结构^[36-38]

Fig. 4 Structure of other drug molecules^[36-38]

图5 席夫碱衍生物配体的分子结构^[40-44]Fig. 5 Molecular structure of schiff-base derivatives^[40-44]

配合物,同时荧光强度明显增强,检测限达到 1.7×10^{-9} mol/L,检测范围在 $3.0 \times 10^{-9} \sim 3.5 \times 10^{-7}$ mol/L 之间,并成功应用于环境水样中 UO_2^{2+} 的检测。

2014年,陈琳等^[41]利用磺基水杨醛与邻苯二胺合成了水溶性良好的四齿席夫碱衍生物 Sulfo-Salophe(图5, C10),与 UO_2^{2+} 形成 1:1 的配合物后荧光增强,其检测范围为 $3 \times 10^{-8} \sim 4.0 \times 10^{-6}$ mol/L,检测限为 1.5×10^{-8} mol/L。

2016年, Li 等^[42]合成了一种席夫碱类化合物(图5, C11),与 UO_2^{2+} 形成 1:1 的配合物,可使吡咯红 Y(PRY)荧光减弱,减弱程度与 UO_2^{2+} 浓度呈线性关系,其检测范围为 0.067~6.57 ng/mL。

除了直接利用荧光分子与铀酰离子形成金属-配体配合物外,加入第三种分子辅助铀酰离子检测也是研究人员常用的方法。如2012年, Wu 等^[43]报道一种利用席夫碱类化合物(图5, C12)和寡核苷酸与 UO_2^{2+} 配位,形成三明治超分子,配位反应使得体系的荧光增强,其检测范围为 0.5~30.0 ng/mL,检测限为 0.2 ng/mL。该方法不仅能检测铀酰离子浓度,由于其中一个配体固定在硅胶粒表面,还能萃取浓缩铀酰离子。

2015年,文献^[44]报道一种利用喹啉-席夫碱(quinoxolinol salen)来快速检测铀酰离子(图5, C13, C14)。化合物 C13 能够与 UO_2^{2+} 形成配合物造成荧光淬灭,除 Cu^{2+} 外没有其他金属离子干扰。同时,化合物 C14 能与 Cu^{2+} 选择性配

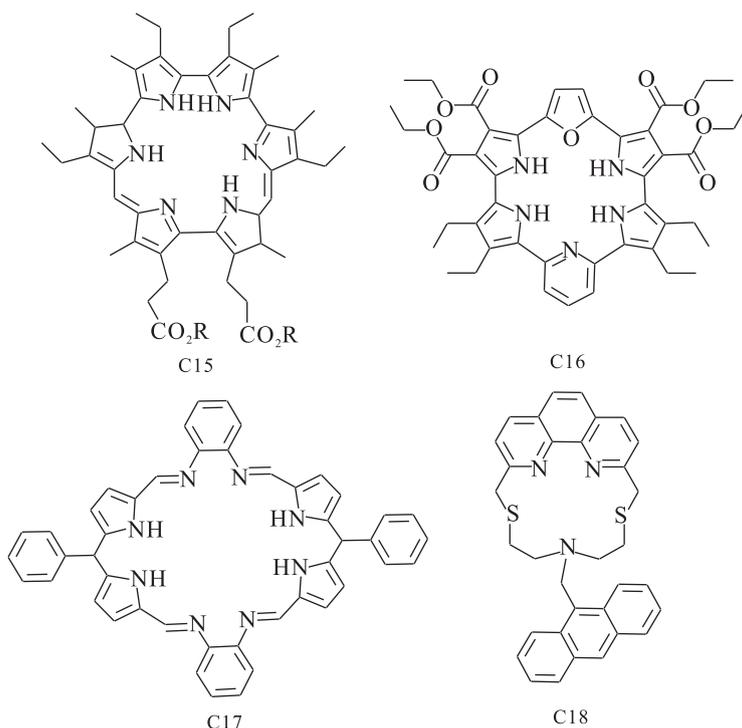
位,而与 UO_2^{2+} 没有作用,所以可以通过一个两配体系统来解决 Cu^{2+} 的干扰问题,即利用化合物 C13 的荧光变化来检测铀酰离子,同时使用化合物 C14 来提取 Cu^{2+} 。

2.2 吡咯/吡啶衍生物

分子中包含吡咯、吡啶基团的化合物,具有仲/叔胺、亚胺等孤对电子,适合于铜系阳离子的吸附和检测^[45]。卟啉类衍生物由于其共轭双键系统和 π 电子的高迁移率,在可见区域内具有较高的发光效率^[46],是对铀酰离子高度敏感的荧光显色剂^[47]。

2007年,文献^[48]报道了一种改变两个吡咯位得到的卟啉类衍生物 Isoamethyrin(图6, C15),在与 UO_2^{2+} 配位后,它的颜色和光谱特性发生了巨大的变化,可用于 UO_2^{2+} 比色识别。2015年, Ho 等^[49]报道了一种卟啉类化合物 F1P1P4(图6, C16),具有高度依赖于配位环境的电子特性,在自由态(无 UO_2^{2+})时是非芳香性的,配体没有荧光信号,但与 UO_2^{2+} 配位后变为芳香性并可产生荧光信号,且在一定范围内与 UO_2^{2+} 浓度呈线性关系,检测限为 6.2 $\mu\text{g/L}$ 。该方法可以用于活体细胞中 UO_2^{2+} 成像。但卟啉类化合物在水介质中溶解度低,极大地限制了它的应用。

此外,为获得荧光效率更高的探针,研究人员发展了利用异双核配合物建立的共振荧光传感体系,即异双核配合物中的两个不同阳离子在固定的近距离下,发生阳离子-阳离子相互作用(cation-cation interactions, CCIs)引起共振能量转移导

图6 吡咯/吡啶衍生物的分子结构^[48-49,51-52]Fig. 6 Molecular structure of pyrrole/pyridine derivatives^[48-49,51-52]

致更强的荧光发射^[50]。例如,2018年Wang等^[51]报道了一种两个四齿配体连接形成的大环化合物C17(图6),C17可以同时螯合 UO_2^{2+} 和 Eu^{3+} 两种阳离子形成异双核配合物。当它仅螯合 UO_2^{2+} 或 Eu^{3+} 时,只产生非常微弱的荧光,但与 UO_2^{2+} 和 Eu^{3+} 形成异双核配合物时产生很强的共振荧光。这一方法检测线性范围为 $8 \times 10^{-9} \sim 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L,检测下限为 2×10^{-9} mol/L,并成功应用于环境水样中 UO_2^{2+} 的痕量检测。

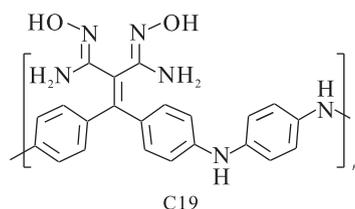
较低的检测限、独特的选择性以及良好的再现性等是荧光探针在铀酰离子实际检测中的重要指标。Shamsipur等^[52]报道的一种含邻二氮杂菲和蒽基团的环状化合物(图6,C18)就具有如此优异的性能。它在乙腈中具有微弱的荧光,和 UO_2^{2+} 形成2:1的配合物后,不仅禁止了从氨基到蒽基的光诱导电子转移(PET),而且增强了化合物的刚性,使其荧光显著增强。其线性范围较宽($1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L),检测限较低(2.7×10^{-11} mol/L),且对 UO_2^{2+} 的选择性很好。此外,该探针分子具有良好的再现性,可用于水体中铀酰离子的荧光检测。

2.3 偕氨基衍生物

偕氨基类材料由于C=N双键中N孤对电

子可与铀酰离子选择性配位,是选择吸附综合性能最为优异的配体结构,备受人们关注。它具有的多种互变异构形式均与铀酰离子表现出一定的配位能力,是海水中吸附和萃取铀酰离子最常用的材料^[53-54]。在偕氨基基团上修饰具有荧光性质的基团是构筑新型荧光传感体系的重要方法之一。

2017年,Ma等^[55]报道了一种带有偕氨基基团的聚合物荧光探针(图7)。该探针的荧光强度随着 UO_2^{2+} 浓度增加成线性减弱,能有效检测 UO_2^{2+} 浓度。其灵敏检测范围是10~150 nmol/L,检测限为10 nmol/L,除 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 有10%的荧光减弱外,其他金属离子对荧光淬灭没有任何影响。该荧光探针的检测限和选择性均较好,但当分子本身的重复单元浓度超过 10^{-5} mol/L时,会

图7 偕氨基荧光聚合物的分子结构^[55]Fig. 7 Molecular structure of amidoximated fluorescent polymer^[55]

出现荧光淬灭。

3 AIE 型有机分子的传感应用

目前,用于铈酰离子检测的有机荧光探针无论是在种类的丰富度,还是检测限、选择性方面都取得了巨大成就,但在实际应用中探针分子的疏水性和聚集往往限制了有机荧光探针的发展。这是因为传统有机荧光分子在浓度较高(或固态)时会发生聚集导致发光淬灭(aggregation-caused quenching, ACQ)现象^[56],只能在较稀溶液中使用。并且在实际检测时基本都是水溶液,而大多数的有机荧光分子都是疏水性的,即使稀浓度探针在水溶液中也不可避免地会发生聚集或沉淀导致 ACQ 效应^[57],降低了体系的灵敏度和检测范围。另外,实际应用中,制成固体或薄膜形式的探针对现场检测更方便,但往往存在 ACQ 效应。

近几十年来,尽管研究人员已经采用物理、化学和工程等手段来抑制有机荧光材料的 ACQ 效应^[58-61],但由于聚集行为是一个自然的过程,所以效果并不理想。例如,Shu 等^[62]提出了一种方法以解决由于疏水性而导致的 ACQ 现象。他们在卟啉环上连接 *N*-异丙基丙烯酰胺基团制备得到

聚合物 TCPP-PNIPAM(图 8),该聚合物中的羧基和可溶性 PNIPAM 聚合物链可以提高 TCPP 在水中的溶解度。TCPP-PNIPAM 在临界温度(32 °C)有亲水性-疏水性的转变,这使得 TCPP-PNIPAM 很容易在临界温度之上被离心浓缩,再冷却到检测温度(25 °C)进行铈酰离子检测,从而大大延长了检测的范围,其检测范围为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L。而对于痕量铈酰离子(如 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ mol/L),可在临界温度之上通过离心浓缩 100 倍后再检测。该方法一定程度上增大了检测范围,但并没有从根本上解决其 ACQ 效应。

2001 年,文献^[63]报道硅杂环戊二烯表现出与 ACQ 完全相反的性能,即溶解时不发光,而聚集后发光显著增强的现象,命名为“聚集诱导发光”(aggregation-induced emission, AIE)。随后十几年中,包含硅杂环戊二烯、四苯乙烯、9,10-二苯乙烯基蒽类等(图 9)多种具有显著 AIE 特性的分子被发现^[64]。由于 AIE 分子不存在浓度淬灭问题,已经广泛地应用于光电材料^[65-66]、化学传感^[67-68]、生物成像^[69-70]和应激反应^[71]等领域,但用于放射性铈酰离子检测方面的研究目前并不多见。

2014 年,Chen 等^[72]报道了利用 4-羟基苯甲醛和联氨合成的化合物 PCSA(图 10)在水/乙醇

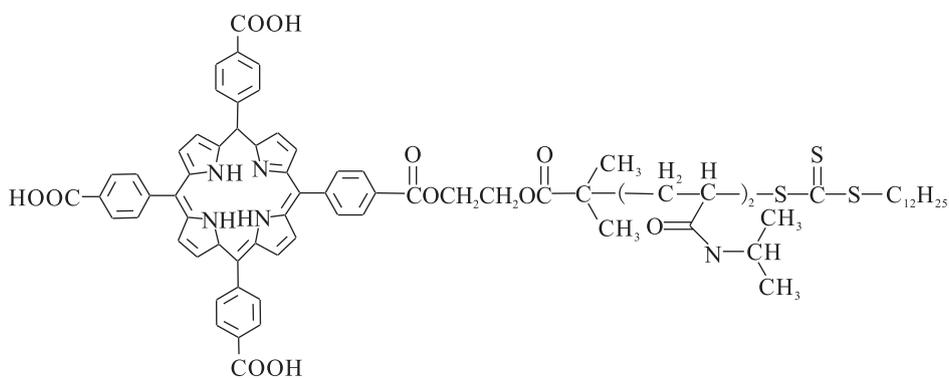


图 8 TCPP-PNIPAM 的分子结构^[62]

Fig. 8 Structure of TCPP-PNIPAM molecule^[62]

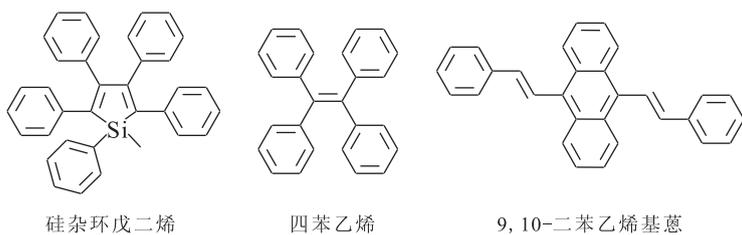
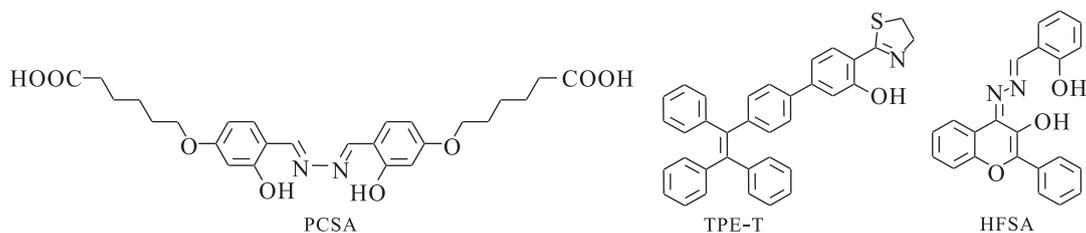


图 9 典型 AIE 荧光分子的结构骨架^[64]

Fig. 9 Structural skeleton of typical AIE fluorescent molecules^[64]

图 10 检测 UO_2^{2+} 的 AIE 型荧光探针的分子结构^[72,28,74]Fig. 10 Structure of AIE fluorescent molecules for UO_2^{2+} detection^[72,28,74]

溶液中具有明显的 AIE 效应。在 $\text{pH} > 10.3$ 时, 由于 PCSA 中的苯酚和羧基的去质子效应, PCSA 的荧光很弱。但加入 UO_2^{2+} 后, PCSA 与 UO_2^{2+} 形成 1 : 1 的配合物, 且配位化合物发生聚集形成了低聚物或聚合物, 抑制了分子内运动从而导致荧光的显著增强, 其检测范围为 1 ~ 25 $\mu\text{g/L}$, 检测限达 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。化合物 PCSA 与 UO_2^{2+} 有很好的配位能力, 除了 Cu^{2+} 有部分荧光淬灭外, 其他金属(如 Th^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+}) 对荧光强度几乎没有影响。但是该荧光分子适用的 pH 范围较窄, 且必须在碱性环境中工作, 需要对被测水样 pH 值进行预处理, 这不利于现场实际检测。

与 PCSA 不同, 2016 年 Wen 等^[28] 报道了一种在四苯基乙烯基上修饰噻唑识别基团的化合物 TPE-T(图 10), 其适用的 pH 范围较宽(3.0 ~ 10.0)。化合物 TPE-T 在水/四氢呋喃(THF)溶液中随着水分增加具有明显的 AIE 效应, 且在水/THF 为 95% 时荧光强度最大。加入 UO_2^{2+} 后, TPE-T 和 UO_2^{2+} 形成了 2 : 1 的配合物, 由于铀的重原子效应, 配位化合物的荧光强度较 TPE-T 弱, 在一定范围内荧光强度随 UO_2^{2+} 浓度呈线性关系。而且, 除 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 外, 其他金属离子如碱金属、过渡金属、铜系和镧系金属离子等对荧光强度基本没有影响, 已成功应用于河水中 UO_2^{2+} 的检测。

近年来, 单波长强度响应荧光探针体系的研究已使铀酰离子的荧光检测灵敏度有所提高, 有些已被应用于环境水样的检测。但这些荧光探针仍存在问题, 例如荧光强度容易受激发光强度、本底和偶然实验误差等影响, 导致检测精确度降低^[73]。为解决这一问题, 研究者们还发展了具有自校准功能的比率荧光探针体系。

如 2017 年, Chen 等^[74] 报道了一种基于 3-羟基黄酮和 2-羟基苯甲醛脎的化合物 HFSA

(图 10) 的比率荧光探针。HFSA 分子在水/乙醇($V/V = 4 : 1$) 的溶液中由于 AIE 效应发射强的 534 nm 荧光, 加入 UO_2^{2+} 后, HFSA 和 UO_2^{2+} 形成 2 : 1 的配合物并出现新的 457 nm 发射峰, 而 534 nm 的发射峰荧光强度几乎没有变化。通过分析两荧光强度比(I_{457}/I_{534}), 可以对 UO_2^{2+} 浓度进行定量检测, 检测范围是 0.5 ~ 20 $\mu\text{g/L}$, 检测限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。此外, HFSA 对 UO_2^{2+} 具有良好的选择性, 在其他金属离子(除 Al^{3+} 外) 浓度是 UO_2^{2+} 浓度的 100 倍共存溶液中, 仍然有良好的抗干扰性能。该工作已成功用于活细胞中 UO_2^{2+} 检测和成像。

4 总结与展望

本文简述了近年来有机荧光探针在铀酰离子检测方面的应用进展, 主要包括有机荧光染料、含氧酸等天然荧光/药物分子, 利用席夫碱、卟啉、偕氨脲等官能团构筑的有机荧光分子和 AIE 型荧光分子等。经过多年的发展, 用于铀酰离子检测的有机荧光探针无论是在种类的丰富度, 还是检测限、选择性方面都取得了巨大的成就。但有机荧光探针对环境水样中铀酰离子的检测还存在某些方面的不足: 1) 通常有机荧光分子在水溶液中的溶解性较差, 由于 ACQ 效应导致其在实际环境样品中的应用受到限制; 2) 环境样品中存在的多种其他金属离子会干扰选择性不佳的有机荧光分子对铀酰离子的检测; 3) 单波长荧光强度响应铀酰离子浓度的荧光探针体系, 容易受到检测条件波动的影响。针对这些问题, 未来可能的几个发展方向为: 1) AIE 型有机荧光分子在水溶液中不存在 ACQ 效应, 对环境水样中的铀酰离子检测具有更强的现实意义; 另外, 相比 AIE 型有机小分子, AIE 型聚合物分子具有良好的成膜性和协同放大效应^[29,75], 从而更能满足铀酰检测多样化的应用需求; 2) 在进

行荧光探针分子结构设计的同时,深入研究识别基团与铀酰离子配位的作用机制,提高荧光探针的选择能力;3)相比单波长荧光响应的探针体系,具有自校准功能的比率荧光探针或将成为高效荧光传感的发展方向。相信随着人们研究的深入,有机荧光材料将会在铀酰离子检测领域具有更广阔的前景。

参考文献:

- [1] Hill D J. Nuclear energy for the future[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(9): 680-682.
- [2] Sheppard S C, Sheppard M I, Gallerand M O, et al. Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium[J]. *J Environ Radioact*, 2005, 79(1): 55-83.
- [3] Singh S, Malhotra R, Bajwa B S. Uranium uptake studies in some plants[J]. *Radiat Meas*, 2005, 40(2-6): 666-669.
- [4] 曾峰,唐永金. 铀胁迫对植物光合特性的影响及植物对铀的吸收转移[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(7): 3075-3082.
- [5] Domingo J L. Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: a review[J]. *Reproductive Toxicology*, 2001, 15(6): 603-609.
- [6] Schnug E, Lottermoser B G. Fertilizer-derived uranium and its threat to human health[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(6): 2433-2434.
- [7] 张珩,李积胜. 铀对人体影响的机制及防治[J]. *环境卫生学杂志*, 2004, 31(2): 80-84.
- [8] 全国环境天然放射性水平调查总结报告编写小组. 全国水体中天然放射性核素浓度调查(1983—1990年)[J]. *辐射防护*, 1992, 12(2): 143-613.
- [9] 魏广芝,徐乐昌. 低浓度含铀废水的处理技术及其研究进展[J]. *铀矿冶*, 2007, 26(2): 90-95.
- [10] 蒋经乾,李玲,占凌之,等. 某尾矿库周边水放射性分布特征及其评价[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015(11): 60-63.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB 23727-2009 铀矿冶辐射防护和环境保护规定[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [12] 世界卫生组织. 饮用水水质准则[M]. 第四版. 上海市供水调度监测中心,上海交通大学,译. 上海:上海交通大学出版社,2014:162-163.
- [13] Hou X, Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 608(2): 105-139.
- [14] Davarani S S, Moazami H R, Keshtkar A R, et al. A selective electromembrane extraction of uranium(VI) prior to its fluoro-metric determination in water[J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 783(11): 74-79.
- [15] Jauberty L, Drogat N, Decossas J L, et al. Optimization of the arsenazo-III method for the determination of uranium in water and plant samples[J]. *Talanta*, 2013, 115(17): 751-754.
- [16] Thangavel S, Dhavile S M, Dash K, et al. Trace level determination of uranium and thorium in ilmenite ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES)[J]. *Atomic Spectroscopy-Norwalk Connecticut*, 2010, 31(3): 92-96.
- [17] Al-Shawi A W, Dahl R. Determination of thorium and uranium in nitrophosphate fertilizer solution by ion chromatography[J]. *J Chromatogr, A*, 1995, 706(1-2): 175-181.
- [18] D'Ilio S, Violante N, Senofonte O, et al. Determination of depleted uranium in human hair by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: method development and validation[J]. *Analytical Methods*, 2010, 2(8): 1184-1190.
- [19] Ruan C, Luo W, Wang W, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for uranium detection and analysis in environmental samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 605(1): 80-86.
- [20] Wang K X, Chen J S. Extended structures and physicochemical properties of uranyl-organic compounds[J]. *Acc Chem Res*, 2011, 44(7): 531-540.
- [21] Matsui T, Fujimori H, Suzuki K. Effects of coexisting ions upon UO_2^{2+} fluorescence in fuel reprocessing solutions[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1988, 25(11): 868-874.
- [22] Moulin C, Decambox P, Trencani L. Direct and fast uranium determination in zirconium by time-resolved laser-induced fluorescence spectrometry[J]. *Anal Chim Acta*, 1996, 321(1): 121-126.
- [23] Meinrath G, Kato Y, Yoshida Z. Spectroscopic study of the uranyl hydrolysis species $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1993, 174(2): 299-314.
- [24] Ganesh S, Khan F, Ahmed M K, et al. Determina-

- tion of ultra traces amount of uranium in raffinates of Purex process by laser fluorimetry[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 292(1): 331-334.
- [25] Maji S, Kumar S, Sankaran K. Fluorimetric estimation of U(VI) in the presence of a large excess of Th(IV)[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 302(3): 1277-1281.
- [26] Liu J, Brown A K, Meng X, et al. A catalytic beacon sensor for uranium with parts-per-trillion sensitivity and millionfold selectivity[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104(7): 2056-2061.
- [27] Xiao S J, Zuo J, Zhu Z Q, et al. Highly sensitive DNAzyme sensor for selective detection of trace uranium in ore and natural water samples[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, 210: 656-660.
- [28] Wen J, Huang Z, Hu S, et al. Aggregation-induced emission active tetraphenylethene-based sensor for uranyl ion detection[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 318: 363-370.
- [29] 胡蓉, 辛德华, 秦安军, 等. 聚集诱导发光聚合物[J]. *高分子学报*, 2018(2): 132-144.
- [30] Nivens D A, Zhang Y, Angel S M. Detection of uranyl ion via fluorescence quenching and photochemical oxidation of calcein[J]. *J Photochem Photobiol, A*, 2002, 152(1-3): 167-173.
- [31] Zhu J H, Zhao X, Yang J, et al. Selective colorimetric and fluorescent quenching determination of uranyl ion via its complexation with curcumin[J]. *Spectrochim Acta, Part A*, 2016, 159(15): 146-150.
- [32] Maji S, Viswanathan K S. Sensitization of uranium fluorescence using 6-pyridinedicarboxylic acid; application for the determination of uranium in the presence of lanthanides[J]. *J Lumin*, 2009, 129(11): 1242-1248.
- [33] Elabd A A, Elhefnawy O A. An efficient and sensitive optical sensor based on furosemide as a new fluoroionophore for determination of uranyl ion[J]. *Journal of Fluorescence*, 2015, 26(1): 1-6.
- [34] Ci Y, Lan Z. Fluorometric determination of samarium and gadolinium by enhancement of fluorescence of samarium-thenoyltrifluoroacetone-1, 10-phenanthroline ternary complex by gadolinium[J]. *Anal Chem*, 1989, 61(10): 1063-1069.
- [35] Maji S, Viswanathan K S. Enhancement of uranyl fluorescence using trimesic acid; ligand sensitization and co-fluorescence[J]. *J Lumin*, 2011, 131(9): 1848-1852.
- [36] Elabd A A, Attia M S. A new thin film optical sensor for assessment of UO_2^{2+} based on the fluorescence quenching of trimetazidine doped in sol gel matrix[J]. *J Lumin*, 2015, 165: 179-184.
- [37] Elabd A A, Attia M S. Spectrofluorimetric assessment of UO_2^{2+} by the quenching of the fluorescence intensity of Clopidogrel embedded in PMMA matrix[J]. *J Lumin*, 2016; 313-318.
- [38] He W, Ma J, Qian J, et al. Adsorption-assisted detection of trace uranyl ion with high sensitivity and selectivity in the presence of SBA-15[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 316(1): 201-207.
- [39] Wezenberg S J, Escuderoadán E C, Benetbuchholz J, et al. Colorimetric discrimination between important alkaloid nuclei mediated by a bis-salphen chromophore[J]. *Organic Letters*, 2008, 10(15): 3311-3314.
- [40] Shen X, Liao L, Chen L, et al. Spectroscopic study on the reactions of bisalophen with uranyl and then with fructose 1, 6-bisphosphate and the analytical application[J]. *Spectrochim Acta, Part A*, 2014, 123(7): 110-116.
- [41] 陈琳, 沈杏, 何云飞, 等. 基于磺基 Salophen 配位反应荧光法测定铀酰[J]. *应用化工*, 2014(5): 936-938.
- [42] Li J, Li G, Han Q. Determination of trace uranium by resonance fluorescence method coupled with photo-catalytic technology and dual cloud point extraction[J]. *Spectrochim Acta, Part A*, 2016, 169(30): 208-215.
- [43] Wu M, Liao L, Zhao M, et al. Separation and determination of trace uranium using a double receptor sandwich supramolecule method based on immobilized salophen and fluorescence labeled oligonucleotide[J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 729(11): 80-84.
- [44] Devore I M A, Kerns S A, Gorden A E V. Characterization of quinoxalinol salenligands as selective ligands for chemo-sensors for uranium[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 2015(34): 5708-5714.
- [45] Sessler J L, Melfi P J, Pantos G D. Uranium complexes of multidentate N-donor ligands[J]. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(7-8): 816-843.
- [46] Yang Y, Jiang J, Shen G, et al. An optical sensor

- for mercury ion based on the fluorescence quenching of tetra (p-dimethylaminophenyl) porphyrin[J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 636(1): 83-88.
- [47] Yang R, Li K, Wang K, et al. Porphyrin assembly on beta-cyclodextrin for selective sensing and detection of a zinc ion based on the dual emission fluorescence ratio[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(3): 612-621.
- [48] Melfi P J, Camiolo S, Lee J T, et al. Immobilization of a hexaphyrin(1.0.1.0.0.0) derivative onto a tentagel-amino resin and its use in uranyl cation detection[J]. *Dalton Transactions*, 2008, 252(12): 1538-1540.
- [49] Ho I T, Sessler J L, Gambhir S S, et al. Parts per billion detection of uranium with aporphyrinoid-containing nanoparticle and *in vivo* photo acoustic imaging[J]. *Analyst*, 2015, 140(11): 3731-3737.
- [50] Volkringer C, Henry N, Grandjean S, et al. Uranyl and/or rare-earth mellitates in extended organic-inorganic networks: a unique case of heterometallic cation-cation interaction with U(VI)=O-Ln(III) bonding (Ln=Ce, Nd)[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(2): 1275-1283.
- [51] Wang J, Xiao X, He B, et al. A novel resonance fluorescence chemosensor based on the formation of heterobinuclear complex with a ditetradentate macrocyclic ligand and europium(III) for the determination of uranium(VI)[J]. *Sens Actuators, B*, 2018, 262(1): 359-364.
- [52] Shamsipur M, Mohammadi M, Taherpour A, et al. Highly selective and sensitive fluorescence optode membrane for uranyl ion based on 5-(9-anthracenylmethyl)-5-aza-2, 8-dithia[9], (2, 9)-1, 10-phenanthroline naphane[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(112): 92061-92070.
- [53] Vukovic S, Watson L A, Kang S O, et al. How amidoximate binds the uranyl cation[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(6): 3855-3859.
- [54] Wei Y, Qian J, Huang L, et al. Bifunctional polymeric microspheres for efficient uranium sorption from aqueous solution: synergistic interaction of positive charge and amidoxime group[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(79): 64286-64292.
- [55] Ma J, He W, Han X, et al. Amidoximated fluorescent polymer based sensor for detection of trace uranyl ion in aqueous solution[J]. *Talanta*, 2017, 168(1): 10-15.
- [56] Bünau G V, Birks J B. *Photophysics of aromatic molecules*[M]. London: Wiley-Interscience, 1970.
- [57] Senge M O, Davis M. Porphyrin(porphine): a neglected parent compound with potential[J]. *J Porphyrins Phthalocyanines*, 2010, 14(7): 557-567.
- [58] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. *J Appl Phys*, 1989, 65(9): 3610-3616.
- [59] Thomas K R J, Lin J T, Tao Y T, et al. Star-shaped thieno-[3, 4-b]-pyrazines: a new class of red-emitting electroluminescent materials[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(11): 822-826.
- [60] He F, Xu H, Yang B, et al. Oligomeric phenylene with cross dipole arrangement and amorphous morphology: enhanced solid-state luminescence efficiency and electroluminescence performance[J]. *Adv Mater*, 2010, 17(22): 2710-2714.
- [61] Figueira-Duarte T M, Del Rosso P G, Trattig R, et al. Designed suppression of aggregation in polypyrene: toward high-performance blue-light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(9): 990-993.
- [62] Shu X, Wang Y, Zhang S, et al. Determination of trace uranyl ion by thermoresponsive porphyrin-terminated polymeric sensor[J]. *Talanta*, 2015, 131(3): 198-204.
- [63] Luo J, Xie Z, Lam J W, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-penta-phenylsilole[J]. *Chem Commun*, 2001, 18(18): 1740-1741.
- [64] 张双, 秦安军, 孙景志, 等. 聚集诱导发光机理研究[J]. *化学进展*, 2011, 23(4): 623-636.
- [65] Zhao Z, Chen S, Lam J W, et al. Creation of highly efficient solid emitter by decorating pyrene core with AIE-active tetraphenylethene peripheries[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(13): 2221-2223.
- [66] Liu Y, Chen S, Lam J W Y, et al. Tuning the electronic nature of aggregation-induced emission luminogens with enhanced hole-transporting property[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(23): 2536-2544.
- [67] Park C, Hong J I. A new fluorescent sensor for the detection of pyrophosphate based on a tetraphenylethylene moiety[J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(15): 1960-1962.
- [68] Wen X, Wang Q, Fan Z. Highly selective turn-on fluorogenic chemosensor for Zn(II) detection based

- on aggregation-induced emission[J]. *J Lumin*, 2018, 194: 366-373.
- [69] Wu W, Chen C, Tian Y, et al. Enhancement of aggregation-induced emission in dye-encapsulating polymeric micelles for bioimaging[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(9): 1413-1423.
- [70] Hong Y, Feng C, Yu Y, et al. Quantitation, visualization, and monitoring of conformational transitions of human serum albumin by a tetraphenylethene derivative with aggregation-induced emission characteristics[J]. *Anal Chem*, 2010, 2(16): 7035-7043.
- [71] Taniguchi R, Yamada T, Sada K, et al. Stimuli-responsive fluorescence of AIEElastomer based on PDMS and tetraphenyl ethene[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(18): 6382-6388.
- [72] Chen X, He L, Wang Y, et al. Trace analysis of uranyl ion (UO_2^{2+}) in aqueous solution by fluorescence turn-on detection via aggregation induced emission enhancement effect[J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 847: 55-60.
- [73] Qiu X, Han S, Hu Y, et al. Ratiometric fluorescent nanosensors for copper(II) based on bis(rhodamine)-derived PMOs with J-type aggregates[J]. *Chem*, 2015, 21(10): 4126-4132.
- [74] Chen X, Peng L, Feng M, et al. An aggregation induced emission enhancement-based ratio-metric fluorescent sensor for detecting trace uranyl ion (UO_2^{2+}) and the application in living cells imaging[J]. *J Lumin*, 2017, 186: 301-306.
- [75] Zou Y, Wan M, Sang G, et al. An alternative copolymer of carbazole and thieno[3,4b]-pyrazine: synthesis and mercury detection[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(18): 2724-2732.