



Ln-MOFs 的制备及其对铀酰离子的 吸附和检测

李映梅^{1,2}, 周夏雨^{1,2}, 夏雨欣^{1,2}, 胡 丹^{1,2}, 李哲漪^{1,2}, 张 旭^{1,2}, 李 乐^{1,2}, 戴仲然¹

(1. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 衡阳 421001;

2. 南华大学 公共卫生学院, 衡阳 421001)

摘 要: 采用水热合成法制备一种稀土掺杂的金属有机骨架材料(MOFs) $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ (Ln-MOFs), 采用扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR)和荧光光谱(FL)对材料进行表征分析。结果表明: 在最佳铀吸附条件为 $\text{pH}=7$, 吸附时间为 10 h, 温度为 313 K, U 的初始浓度 60 mg/L 条件下, 吸附剂对铀酰离子的吸附量为 333.13 mg/g; 该材料也可用于荧光检测 U(VI), 最佳激发波长和发射波长分别为 300 nm 和 540 nm, 在 200 $\mu\text{g/L}$ 至 10 mg/L UO_2^{2+} 浓度范围内具有良好的线性关系, 线性相关系数 $r=0.9924$, 检测限(LOD)为 232.7 $\mu\text{g/L}$, 该方法操作简便、选择性强、灵敏度较高。

关键词: 铀; 金属有机骨架材料; 吸附; 荧光识别

文章编号: 1004-0609(2021)-05-1405-08

中图分类号: O615; X131; X591

文献标志码: A

引文格式: 李映梅, 周夏雨, 夏雨欣, 等. Ln-MOFs 的制备及其对铀酰离子的吸附和检测[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1405–1412. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37631

LI Ying-mei, ZHOU Xia-yu, XIA Yu-xin, et al. Synthesis of Ln-MOFs and its adsorption and fluorescence recognition of uranyl ions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1405–1412. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37631

随着核工业的快速发展, 铀作为一种主要的核燃料得到了广泛应用^[1–3]。水溶液中的铀主要以铀酰离子(UO_2^{2+})形态存在。由于兼具化学和放射毒性, 铀进入人体后会提高癌症和肝脏受损的几率^[4–5]。美国环境保护署(USEPA)规定饮用水中 UO_2^{2+} 的含量应低于 30×10^{-9} 。因此, 高效去除和高灵敏检测水体中的铀酰离子对于环境安全具有十分重要意义。

目前, 吸附法凭借操作简单、经济有效和效率高等优点成为人们分离富集重金属离子和放射性核素最常用的方法之一^[6–10]。金属有机骨架材料(MOFs)由于具有孔尺寸可调、拓扑结构丰富、易功能化、可设计性强、合成工艺简单而且无需锻烧处理等优势而成为研究的热点^[11–13]。荧光检测技术具

有响应时间短、灵敏度高、稳定性好、成本低等优点, 近年来引起了人们的广泛关注^[14–15]。发光 MOFs 材料由于其特殊的结构和潜在的应用价值, 其研究正在兴起。到目前为止, 研究热点主要集中在合成新颖的 MOFs, 发掘柔韧灵敏的配合物骨架以及在骨架中引入各种化学基团, 拓展其应用领域等^[16–17]。

目前, 国内外在水体中铀酰离子的吸附和荧光检测领域已经开展了大量相关的研究工作^[18–19]。但是, 同时具备高效吸附和高选择性、高灵敏检测水体中铀酰离子的相关研究还较为少见。因此, 本文设计合成了稀土掺杂的 MOFs 材料 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 并对其吸附和荧光识别 U(VI)的行为和机理进行了研究。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51704170); 湖南省优秀青年科学基金资助项目(2020JJ3028); 湖南省重点研发计划项目(2018SK2029); 湖南省大学生创新创业训练计划项目(S201910555148)

收稿日期: 2019-11-07; **修订日期:** 2021-05-06

通信作者: 戴仲然, 高级实验师, 博士; 电话: 15675479402; E-mail: dzr1122@126.com

1 实验

1.1 试剂与仪器

1,2,4,5-苯四甲酸(BTEC)(CAS: 89-05-4)、六水硝酸铽(III)[$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、氯化锆(ZrCl_4)、丙酮、无水乙醇、偶氮胂III、三氯乙酸、乙酸钠、浓盐酸、氢氧化钠均为分析纯。

RF 4500 型荧光分光光度计; CenPoreUv/UF 型超纯水系统; Research 型移液枪; KQ2200DE 型数控超声波清洗器; AL104 型电子天平; PHSJ-3F 型 pH 计; Z36H K 型台式高速冷冻离心机; DJS-2012R 型叠加式大容量恒温培养摇床; RET basic 型磁力加热搅拌器; DZF-6030A 型真空干燥箱; 岛津 IR Prestige-21 傅立叶变换红外光谱仪; Zeiss Merlin microscope; T6 新世纪型紫外可见分光光度计。

1.2 吸附剂材料的制备与表征

1.2.1 UiO-66-(COOH)_2 的制备

称取 2.15 g 1,2,4,5-苯四甲酸(BTEC)和 1.15 g 氯化锆(ZrCl_4)固体置于锥形瓶中,加入 25 mL 超纯水后得到的溶液在 373 K 下搅拌 9 h,反应结束后得到的白色胶状物用超纯水冲洗,冲洗后得到的固体溶解在超纯水中继续在 100 °C 下搅拌 16 h。得到的产物用丙酮洗涤 3 次,10000 r/min 离心分离 5 min,得到的下层沉淀物 60 °C 真空干燥 24 h 即可得到 UiO-66-(COOH)_2 。

1.2.2 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 的制备

称取 0.5 g UiO-66-(COOH)_2 和 0.5 g $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于锥形瓶中,加入 10 mL 超纯水,60 °C 下搅拌 24 h,得到的产物用无水乙醇洗涤 3 次,10000 r/min 离心分离 5 min,取下层沉淀物 60 °C 真空干燥 20 h 即可得到 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 。

1.2.3 吸附剂材料的表征

采用红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)和荧光光谱(FL)对制备得到的 UiO-66-(COOH)_2 和 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 进行表征分析。

UiO-66-(COOH)_2 的红外光谱采用 KBr 压片法在岛津 IR Prestige-21 傅立叶变换红外光谱仪上测定获得; UiO-66-(COOH)_2 的扫描电镜图谱通过 Zeiss Merlin microscope 扫描获得; UiO-66-(COOH)_2

的荧光激发和发射光谱在 RF 4500 型荧光分光光度计上获得,将配置的样品溶液加入 1 cm 石英比色皿中,缝隙宽度设置为 10 nm,样品在 300 nm 处激发,并在 540 nm 处观察其最佳发射光谱。

1.3 吸附实验

配制 1.0 g/L 铈标准溶液,实验过程中所用到其他浓度的铈溶液根据已经制备的铈标准溶液逐级稀释获得。在静态吸附条件下,研究不同的 pH 值、吸附时间、溶液中铈初始浓度和温度对吸附剂吸附效率的影响。具体步骤如下:取适量的铈溶液于锥形瓶中,再称取定量的吸附剂加入到铈溶液中,将样品放入设置条件为 303 K、180 r/min 的恒温摇床中,吸附一段时间后取出;取上清液用 0.22 μm 滤头过滤后取 1 mL 加入 5.0 mL pH 2.5 的三氯乙酸-乙酸钠缓冲溶液和 1.0 mL 0.5 g/L 的偶氮胂III溶液进行显色,并用超纯水定容,摇匀,显色 10 min。用紫外/可见分光光度计在波长 650 nm 处测定吸光度,通过标准曲线计算铈酰离子浓度。

pH 值对 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 吸附铈影响实验:取若干份 30 mL 初始浓度为 10 mg/L 的铈溶液,将铈溶液的 pH 值分别调为 3、4、5、6、7,然后加入 5 mg $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 在恒温摇床中振荡吸附,设置条件为 303 K,180 r/min。吸附 22 h 后,取上清液测量其吸光度,据标准曲线计算其吸附量。

$\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 吸附铈随时间变化实验:在 pH 为 7、10 mg/L 的铈溶液中,加入 5 mg $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$,在 303 K、180 r/min 恒温摇床中振荡吸附,分别在不同时间点取上清液测量其吸光度,计算吸附率和吸附量。

温度对 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 吸附铈影响实验:在 pH 为 7、10 mg/L 的铈溶液中,加入 5 mg $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$,不同温度下在 180 r/min 恒温摇床中振荡吸附 10 h。冷却后取上清液过滤测量吸光度,并计算吸附率和吸附量。

不同铈初始浓度对 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 吸附铈影响实验:配制 5、10、20、40、60 mg/L 的铈溶液,调节 pH=7,分别加入 5 mg $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$,在 313 K、180 r/min 恒温摇床中振荡吸附 10 h 后取上清液测吸光度,并计算吸附率和吸附量。

1.4 铈浓度的分析

本实验采用偶氮胂III分光光度法分析溶液中的铈浓度。

配置 5 mg/L 的铈标溶液, 分别取 1、2、3、4 mL 于 25 mL 容量瓶中, 然后依次加入 5.0 mL pH 2.5 的三氯乙酸-乙酸钠缓冲溶液和 1.0 mL 0.5 g/L 的偶氮胂III溶液, 最后用超纯水定容至刻度, 静置 10 min 后测其吸光度, 绘制标准曲线。然后根据所测的吸光度值算出所测溶液中的铈含量。

样品浓度测定: 取适量样品铈溶液于 25 mL 容量瓶中, 处理步骤同上。

Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂ 对铈的吸附量和吸附率由下列公式计算:

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e) \cdot V / m \quad (1)$$

$$R = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_0 为初始铈浓度, mg/L; ρ_e 为吸附达到平衡时的铈浓度, mg/L; Q_e 为吸附量, mg/g; R 为吸附率, %; V 为铈溶液的体积, L; m 为吸附剂的投加量, mg。

1.5 痕量 UO_2^{2+} 的荧光光度分析实验

在 2 mL PE 管中, 加入 1 mg Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂ (分析天平最小分度值为 0.0001 g) 和不同浓度的铈标准溶液 (对照管加入相同体积的超纯水), 常温下超声 3 min 使溶液呈均匀混悬液后测定 (激发波长为 300 nm), 分别测定标准液和空白溶液在 540 nm 处的荧光强度 F 、 F_0 , $\Delta F = F_0 - F$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

2.1.1 SEM 和 EDS 分析

UiO-66-(COOH)₂ 和 Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂ 的扫描电镜表征结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 掺杂铈离子的 Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂ 的表面比 UiO-66-(COOH)₂ 更加粗糙, 这种状态有利于吸附过程的进行, 为吸附铈提供了较大的表面积和更多的吸附位点。相比于 UiO-66-(COOH)₂, Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂ 的能谱图上出现了明显的属于 Tb 的特征峰 (见图 2), 说明铈离子成功掺杂到了 UiO-66-(COOH)₂ 中。

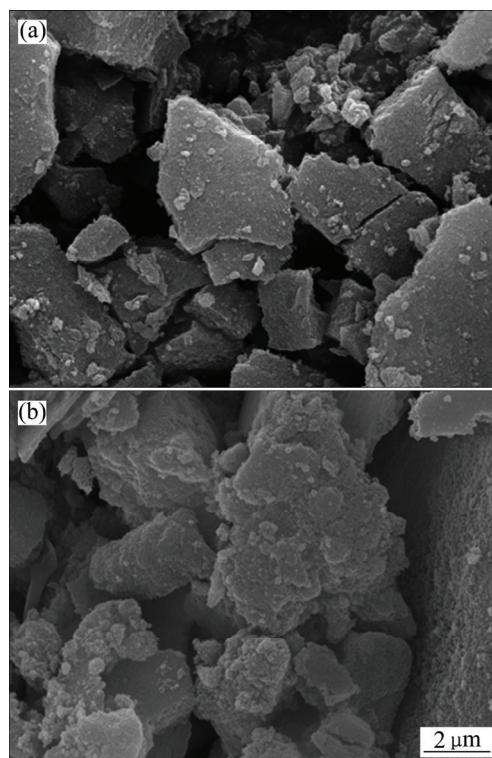


图 1 UiO-66-(COOH)₂ 和 Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂ 的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of UiO-66-(COOH)₂(a) and Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂(b)

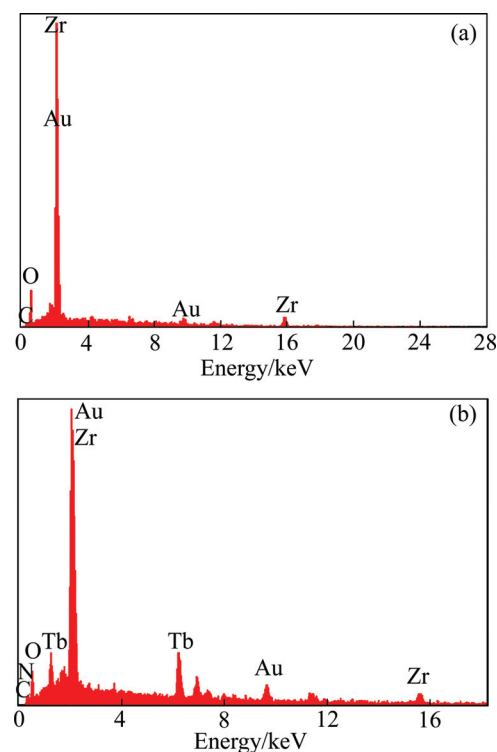


图 2 UiO-66-(COOH)₂ 和 Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂ 的 EDS 谱
Fig. 2 EDS spectra of UiO-66-(COOH)₂(a) and Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂(b)

2.1.2 FT-IR 分析

UiO-66-(COOH)₂ 和 Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 的红外光谱表征如图 3 所示, UiO-66-(COOH)₂ 的红外光谱与之前报道的文献相符合^[20], 说明成功合成了 UiO-66-(COOH)₂。其中, 3369.57 cm⁻¹ 处存在一个强而宽的峰, 该处为 O—H 对应的伸缩振动吸收峰, 1712.57 cm⁻¹ 是 C=O 伸缩振动吸收峰, 1496.99 cm⁻¹ 是 C—O 键的伸缩振动峰。从吸附剂 UiO-66-(COOH)₂ 掺杂铽离子后的 FT-IR 光谱图可以看出, O—H、C=O 和 C—O 伸缩振动峰没有明显变化, 说明铽离子的引入没有破坏 UiO-66-(COOH)₂ 的结构。

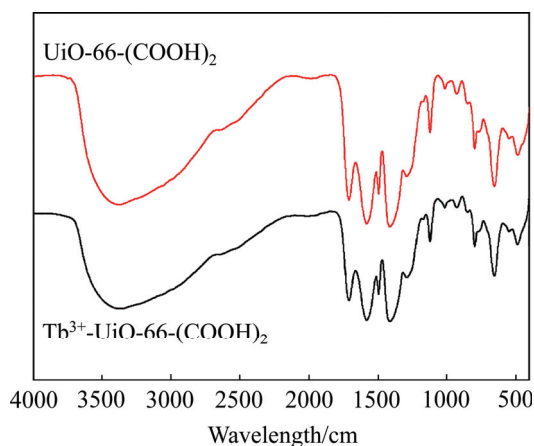


图 3 UiO-66-(COOH)₂ 和 Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of UiO-66-(COOH)₂ and Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂

2.1.3 荧光光谱特征

Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 的荧光光谱如图 4 所示。在最佳激发条件下(激发波长为 300 nm), Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 表现出 Tb³⁺的特征荧光发射峰, 即 ⁵D₄→⁷F_J(J=6, 5, 4)的电子跃迁, 在波长为 486、540、590 nm 处分别发生 ⁵D₄→⁷F₆、⁵D₄→⁷F₅、⁵D₄→⁷F₄ 电子跃迁, 并且以波长 540nm 的 ⁵D₄→⁷F₅ 电子跃迁发出的荧光最强, 所以 Tb³⁺配合物的荧光显示绿色。

2.2 对铈酰离子的吸附性能

2.2.1 吸附实验条件优化

由图 5(a)可知, Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 对 U(VI) 吸附率随 pH 增加而逐渐增高, pH=7 时, 吸附率达到最大值 97.26%, 此时吸附量为 58.36 mg/g。由图

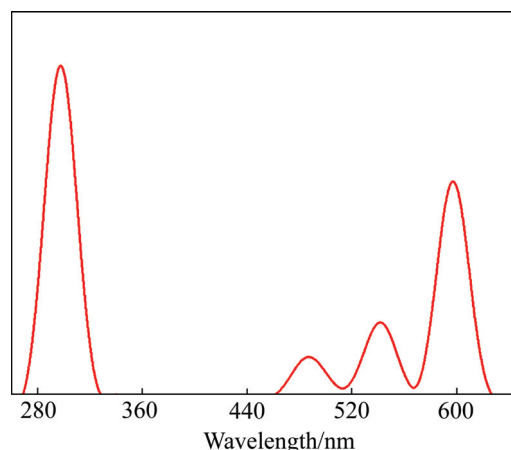


图 4 Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescent spectra of Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂

5(b)可知, 在吸附开始的前 30 min, Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 对铈的吸附率迅速上升, 8 h 后, 吸附率变化趋势减缓, 最后在 10 h 达到吸附平衡, 此时最大的吸附率为 94.34%, 最大吸附量为 56.6 mg/g。由图 5(c)可知, Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 对铈的吸附率随着温度升高而升高。313 K 时达到最大吸附率 96.32%, 吸附量达 57.79 mg/g。由图 5(d)可知, 随初始铈浓度的增加, Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 对铈的吸附率逐渐下降, 吸附量逐渐增加。当温度 313 K, 铈初始浓度 60 mg/L 时, 根据式(1)和(2)计算得, 吸附剂对铈酰离子的吸附量为 333.12 mg/g。

2.2.2 吸附动力学曲线及模型

吸附动力学主要用于研究各因素对反应速率的影响规律, 从而对吸附剂吸附铈酰离子的机理进行研究。本研究根据吸附时间与吸附率的对应关系, 利用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合, 拟合结果如表 1 和图 6 所示。拟合结果如表 1 和图 6 所示。 Q_t 是时间为 t 时的吸附量; k_1 是准一级动力学模型的吸附速率常数; k_2 是准二级动力学模型的吸附速率常数。

由表 1 可知, Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 吸附铈的过程更符合准二级动力学模型, 线性相关系数高达 0.9999, 且根据拟合方程计算所得 Q_e 值为 59.17 mg/g, 接近实验值 59.28 mg/g, 明显优于准一级动力学模型。因此, 准二级动力学模型更适用于描述 Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 对铈的吸附过程, 说明 Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ 对 U 的吸附过程以化学吸附为主。

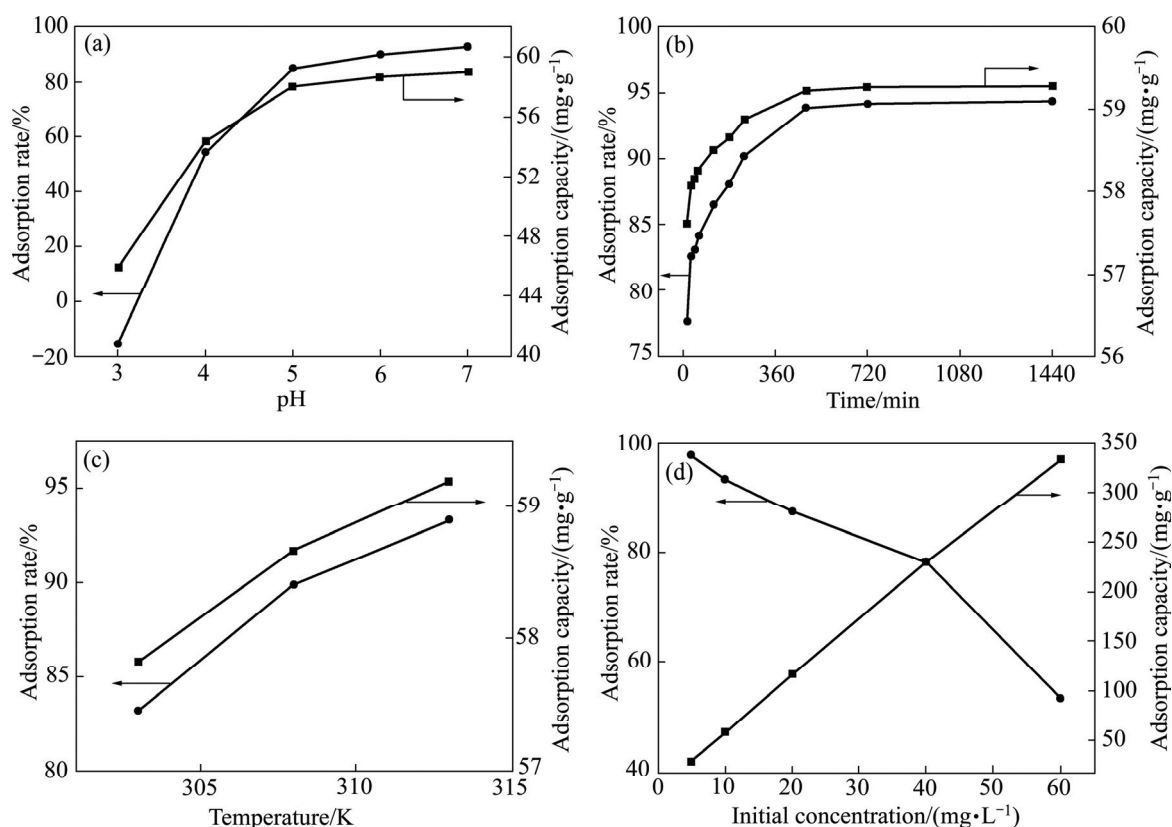


图 5 pH 值、吸附时间、温度以及铀初始浓度对 Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂ 吸附铀的影响

Fig. 5 Effect of pH(a), contact time(b), temperature(c) and concentration(d) on adsorption of U(VI) by Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂

表 1 Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂ 吸附 U(VI) 的动力学参数

Table 1 Kinetic constants for adsorption of U(VI) on Tb^{3+} -UiO-66-(COOH)₂

Quasi first order kinetic model			Quasi second order kinetic model		
K_1/min^{-1}	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R_r^2	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R_r^2
0.0064	1.631	0.9835	0.8622	59.172	0.9999

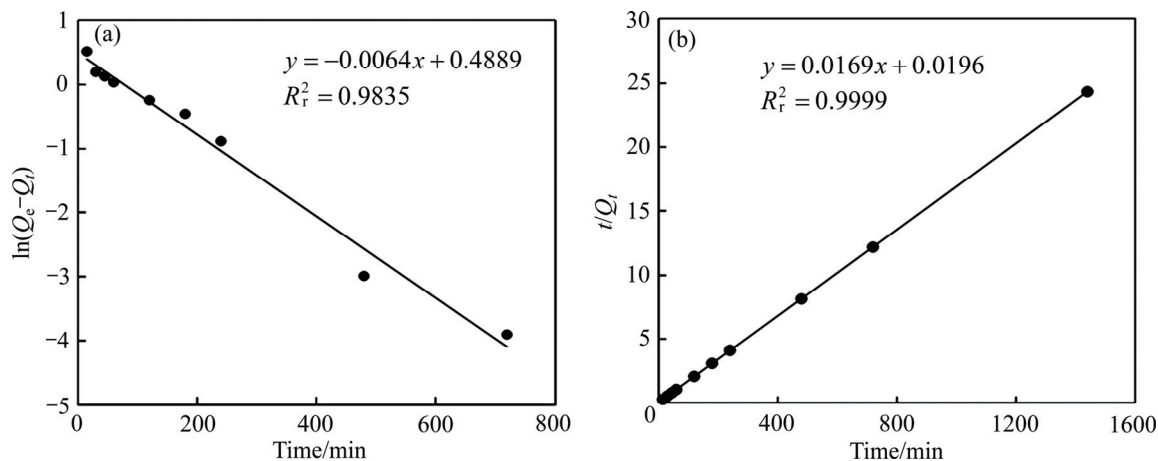


图 6 准一级动力学曲线和准二级动力学曲线

Fig. 6 Pseudo-first-order(a) and pseudo-second-order(b) kinetic curves

2.2.3 吸附等温线及其模型

等温吸附模型是反映在一定温度下，吸附达平衡时，吸附质在液相和固相中的浓度关系。本实验将相同温度下不同浓度铀溶液与吸附剂发生反应后的平衡浓度值 ρ_e 与对应吸附量 Q_e 进行数据处理后分别绘制 Langmuir 和 Freundlich 等温线，拟合结果如表 2 和图 7 所示。拟合结果如表 2 和图 7 所示。 Q_m 是最大吸附量； K_L 是 Langmuir 吸附等温线常数； K_f 是 Freundlich 吸附等温线常数。

由表 2 可知，Freundlich 等温吸附模型能更好地对吸附剂 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 吸附铀的过程进

行拟合， $R^2=0.9951$ ，说明 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 对 U(VI) 的吸附以多层吸附为主。

2.3 MOFs 材料的分析应用——痕量 UO_2^{2+} 的荧光光度分析

MOFs 材料具有开放的金属位点，金属与有机配体间的电子转移迅速，可以快速敏锐地进行荧光响应。而 UO_2^{2+} 可以将 Tb-MOFs 中的 Tb^{3+} 置换出来，使其出现荧光猝灭现象。在一定铀浓度范围内，随着铀浓度的增加，荧光猝灭越明显。可通过测定体系在 540 nm 处荧光强度的变化定量检测铀浓度，

表 2 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 吸附 U(VI) 的等温吸附模型
Table 2 Adsorption isotherm constants of uranium by $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$

Langmuir equation			Freundlich equation		
$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
370.37	54.00	0.9765	1.7	117.00	0.9951

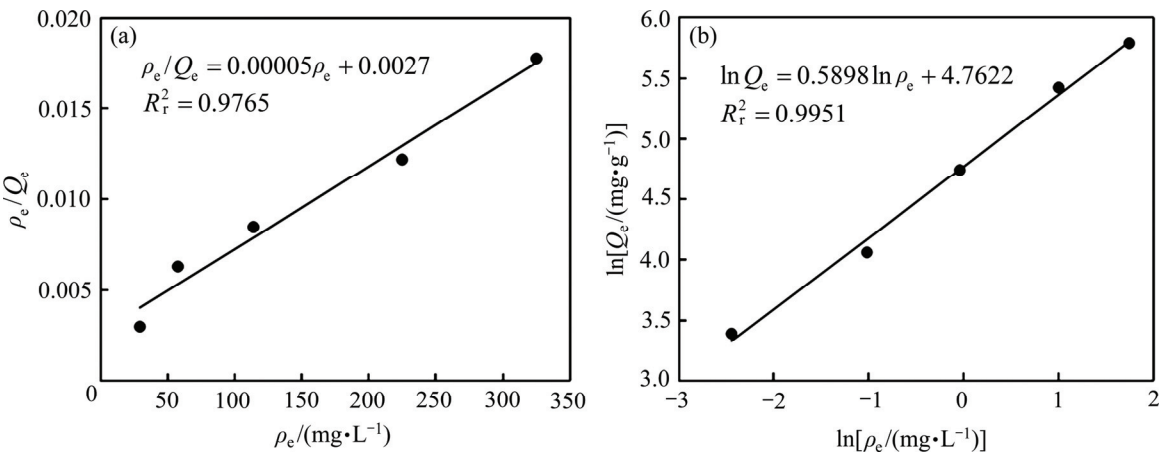


图 7 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 吸附铀的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合曲线
Fig. 7 Langmuir(a) and Freundlich(b) isotherms for adsorption of U(VI) by $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$

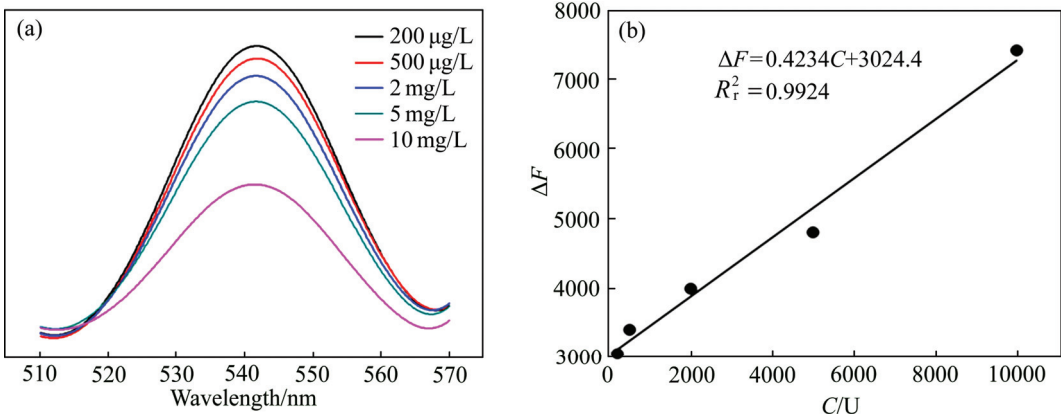


图 8 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 对不同 U(VI) 浓度标样的荧光发射光谱和标准曲线
Fig. 8 Fluorescent emission spectra of $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ toward U(VI) with different concentrations(a) and standard curve of U(VI) recognition by $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ (b)

荧光猝灭的强度与铀浓度之间呈线性相关关系。

由图8可知,在最佳激发和发射波长分别为300 nm 和 540 nm 下,随着铀浓度的增加体系出现荧光猝灭的现象。在优化出的最佳实验条件下,铀酰离子浓度范围为 200 $\mu\text{g/L}$ ~10 mg/L 时,体系的荧光变化值呈现较好的线性关系,线性回归方程为 $\Delta F=0.4234C+3024.4$, 相关系数 $R^2=0.9924$ 。根据空白管的标准偏差 S_b 和标准曲线的斜率 k 算出 LOD 为 232.72 $\mu\text{g/L}$ 。

3 结论

1) 合成得到的 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 对 U(VI) 具有良好吸附和荧光识别性能。 $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 对 10 mg/L 铀溶液的吸附率可达到 97.26%, 其最佳的吸附条件为 pH 为 7、温度 313 K、吸附时间 10 h。

2) $\text{Tb}^{3+}\text{-UiO-66-(COOH)}_2$ 可特异性识别铀酰离子, 据此建立了环境水样中微量铀的检测新方法。新建方法简便实用, 灵敏度和选择性较高, 为铀溶液中铀的高效去除和检测提供了一种新的方法和思路。

REFERENCES

- [1] YANG Q Y, VAESSEN S, RAGON F, et al. A water stable metal-organic framework with optimal features for CO_2 capture[J]. *Agewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(39): 10316–10320.
- [2] ABNEY C W, MAYES R T, SAITO T, et al. Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(23): 13935–14013.
- [3] WU Yi-han, PANG Hong-wei, YAO Wen, et al. Synthesis of rod-like metal-organic framework (MOF-5) nanomaterial for efficient removal of U(VI) : Batch experiments and spectroscopy study[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(13): 831–839.
- [4] 喻清, 丁德馨, 李登科, 等. 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的机理[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 937–945.
YU Qing, DING De-xin, LI Deng-ke, et al. Adsorption mechanism of uranium of immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(4): 937–945.
- [5] GORUR F K, CAMGOZ H. Natural radioactivity in various water samples and radiation dose estimations in Bolu province, Turkey[J]. *Chemosphere*, 2014, 112: 134–140.
- [6] 成彬, 李乐, 丁德馨, 等. 黑曲霉磁性生物吸附剂制备及其吸附低浓度铀性能研究[J]. *应用化工*, 2018, 47(2): 219–223.
CHENG Bin, LI Le, DING De-xin, et al. Preparation of nano- Fe_3O_4 modified *Aspergillus niger* and its properties for adsorption of low concentration uranium(VI)[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(2): 219–223.
- [7] 李乐, 成彬, 廖琪, 等. 吸附法提取低浓度铀的研究进展[J]. *应用化工*, 2017, 46(3): 537–541.
LI Le, CHENG Bin, LIAO Qi, et al. Research advance in adsorption of low concentration uranium-bearing wastewater[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(3): 537–541.
- [8] LI Le, LU Wei, DING De-xin, et al. Adsorption properties of pyrene-functionalized nano- Fe_3O_4 mesoporous materials for uranium[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 270: 666–673.
- [9] ZHANG Hui, DAI Zhong-ran, SUI Yang, et al. Adsorption of U(VI) from aqueous solution by magnetic core dual shell $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA@TiO}_2$ [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 317(1): 613–624.
- [10] TAN Yan, LI Le, ZHANG Hui, et al. Adsorption and recovery of U(VI) from actual acid radioactive wastewater with low uranium concentration using thioacetamide modified activated carbon from liquorice residue[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 317(2): 811–824.
- [11] MELINDA S, NOBUHIRO Y, AH-YOUNG J, et al. Colloidal-sized metal-organic frameworks: Synthesis and applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(2): 459–469.
- [12] WEN Jia, FANG Ying, ZENG Guang-ming. Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metal-organic frameworks: A review of studies from the last decade[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 627–643.
- [13] 张贺, 李国良, 张可刚, 等. 金属有机骨架材料在吸附分离研究中的应用进展[J]. *化学学报*, 2017, 75(9): 841–859.
ZHANG He, LI Guo-liang, ZHANG Ke-gang, et al. Advances of metal-organic frameworks in adsorption and separation applications[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2017, 75(9): 841–859.
- [14] DUEDE K O, FRENCH C E. Two-colour fluorescence

- fluorimetric analysis for direct quantification of bacteria and its application in monitoring bacterial growth in cellulose degradation systems[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2017, 135: 85–92.
- [15] LAGOS M, PAREDES R, RETAMAL C. High precision energy measurements from the analysis of wide spectral features. Application to the fluorescence of YAG:Ce³⁺[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2017, 344: 163–167.
- [16] LIU Di, WAN Jia-wei, PANG Guang-sheng, et al. Hollow metal-organic-framework micro/nanostructures and their derivatives: emerging multifunctional materials[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(38): 1803291.
- [17] STASSEN I, BURTON N, TALIN A, et al. An updated roadmap for the integration of metal-organic frameworks with electronic devices and chemical sensors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3185–3241.
- [18] LIU J, HOU J X, GAO J P, et al. Stable Cd(II)-MOF as a fluorescent sensor for efficient detection of uranyl ions[J]. *Materials Letters*, 2019, 241: 184–186.
- [19] LIU J, HOU J X, GAO J P, et al. Highly selective and sensitive detection of Pb²⁺ and UO₂²⁺ ions based on a carboxyl-functionalized Zn(II)-MOF platform[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 160: 159–164.
- [20] HAO Ji-na, YAN Bing. A water-stable lanthanide-functionalized MOF as a highly selective and sensitive fluorescent probe for Cd²⁺[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(36): 7737–7740.

Synthesis of Ln-MOFs and its adsorption and fluorescence recognition of uranyl ions

LI Ying-mei^{1,2}, ZHOU Xia-yu^{1,2}, XIA Yu-xin^{1,2}, HU Dan^{1,2}, LI Zhe-yi^{1,2},
ZHANG Xu^{1,2}, LI Le^{1,2}, DAI Zhong-ran¹

(1. Key Discipline Laboratory for National Defense for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy,
University of South China, Hengyang 421001, China;

2. College of Public Health, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: A luminescent MOFs material Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂(Ln-MOFs) was prepared by hydrothermal synthesis. The structure of Tb³⁺-UiO-66-(COOH)₂ was characterized by Fourier transform infrared (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectrum (FL). The results show that the best conditions of uranium adsorption are as follows: pH is 7, adsorption time is 10 h, temperature is 313 K, the initial U(VI) concentration is 60 mg/L, the maximum adsorption capacity of U(VI) is 333.13 mg/g. The material can also be used to detect U(VI) with fluorescence at the same time. The optimal excitation and emission wavelengths are 300 and 540 nm, respectively. There is a good linear relationship in the concentration range of 200 µg/L to 10 mg/L UO₂²⁺ with a correlation coefficient of 0.9924. Limit of detection (LOD) is 232.7 µg/L. The proposed method is simple, selective and sensitive.

Key words: uranyl ions; MOFs; adsorption; fluorescence recognition

Foundation item: Project(51704170) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2020JJ3028) supported by the Natural Science Foundation for Outstanding Young Scientists of Hunan Province, China; Project(2018SK2029) supported by the Key Program of Research and Development of Hunan Province, China; Project(S201910555148) supported by the Hunan College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program, China

Received date: 2019-11-07; **Accepted date:** 2021-05-06

Corresponding author: DAI Zhong-ran; Tel: +86-15675479402; E-mail: dzr1122@126.com

(编辑 王超)