



钴基金属有机框架材料的化学传感性能在食品、药品、环境领域的应用

傅叔传, 张月, 王鹏, 单葆坤, 陈学国*, 李宏达*

中国刑事警察学院刑事科学技术学院, 沈阳 110854

*通讯作者, E-mail: chenxueguo@cipuc.edu.cn; lhd870821@163.com

收稿日期: 2026-04-22; 接受日期: 2026-06-28; 网络版发表日期: 2026-09-01

辽宁省教育厅项目(编号: C2024007)、中国刑事警察学院预研项目(编号: Y2024061)、中国刑事警察学院科研重点攻关项目(编号: D2025011)、辽宁省科学技术计划(编号: 2025080101-JH2/1013)和公安部科技计划(编号: 2025JSM11, 2025JSYJC16)资助

摘要 针对食品、药品、环境领域痕量污染物现场快速检测需求, 金属有机框架(MOFs)成为高性能传感材料研究热点. 钴基金属有机框架(Co-MOFs)凭借 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原对的优异电催化活性、顺磁性带来的独特光电响应及有机配体的结构功能化和可调控孔道结构, 突破传统MOFs传感局限. 鉴于光学传感和电化学传感在当前研究和应用中占据主导地位, 本文将重点围绕这两类传感技术展开讨论, 并综述Co-MOFs在食品安全(抗生素、添加剂、农残、腐败气体)、生物医药(药物活性成分、生物标志物)、环境监测(重金属、甲醛)的应用进展, 剖析导电性差、化学稳定性不足、抗基质干扰弱等瓶颈, 提出比率型传感、本征导电设计、机器学习辅助智能解析等优化方向, 为构建适配复杂真实基质的高效传感平台提供理论与技术支撑.

关键词 钴基金属有机框架, 化学传感, 食品安全, 药物监测, 环境污染物

1 引言

随着全球化的快速推进, “食物-药品-环境纽带”已然变成构建全球健康与环境安全的核心支柱. 工业化与集约化农业的发展势头如奔腾不息的洪流, 促使非法食品添加剂、痕量农兽药残留^[1]、药物活性成分(APIs)滥用, 各类环境污染物通过复杂的食物链与水循环在人体内间接性、隐蔽性富集^[2]. 这类痕量污染物通常具备种类繁多、基质复杂且毒性潜伏期长的特征性表现. 传统的色谱-质谱联用等大型仪器虽然能够提供精准的定量分析, 但其严重依赖昂贵设备、繁琐

前处理及专业人员, 从而在时效性上不足以满足大规模、现场化“即时检测(POCT)”与过程预警的迫切现实需要^[3]. 因此, 开发具有高选择性、超高灵敏度且易于便携化的先进传感材料, 是破解当前全球在食品、药品与环境领域监管难题、突破发展瓶颈的关键所在^[4,5]. 在诸多前沿材料中, 金属有机框架(MOFs)由于极高的比表面积、可调的孔道微环境以及丰富的活性位点, 在构建新一代高性能传感平台中展现出显著优势^[6-8]. 其中, 钴基金属有机骨架材料(Co-MOFs)在传感领域得到了广泛的关注. 传统经典MOFs (如基于 d_{10} 闭壳层电子构型的Zn-MOFs或 d_0 构型的Zr-MOFs)虽具

引用格式: Fu S, Zhang Y, Wang P, Shan B, Chen X, Li H. Application of chemical sensing properties of cobalt-based metal-organic frameworks in food, pharmaceutical and environmental fields. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 2854–2872, doi: 10.1360/SSC-2026-0092

备极佳的骨架稳定性, 却由于其中心金属通常是氧化还原惰性的, 从而制约了其在电催化领域的进一步应用. 除此之外, 其光学响应普遍仅依赖配体本身.

化学传感主要有光学传感、电化学传感、质量传感、气体传感四种形式. Co-MOFs依托自身出色的电催化性能、独特的光电协同响应机制、高度可定制的拓扑结构以及有机配体的结构功能化, 在能源、环境与生物医药等交叉学科领域, 展现出突出的化学传感应用潜力. 因此, 本文系统综述了Co-MOFs在食品安全管控、药品质量检测以及环境污染物监测三大核心领域的最新研究进展, 深入剖析了借助钴元素本征特性形成的核心传感机理, 并全面总结了用于弥补材料本征短板的各类性能优化策略, 期待为构建适配复杂真实基质的新一代高效传感分析平台提供前瞻性的理论依据与扎实的技术支撑.

2 化学传感机制

区别于传统聚合物或无机纳米材料, Co-MOFs的化学传感本质上依赖主客体相互作用诱导的能量流或电子流的重新分布. 在实际应用中, 化学传感性能离不开晶体结构特征、钴金属节点(氧化还原与电子构型)以及有机配体结构功能化的影响(图1).

2.1 拓扑结构特征对化学传感性能的影响

得益于高度有序的多级拓扑结构与可精准定制化的孔道微环境, 该框架被赋予了卓越的分子筛分能力与空间限域效应. 这种物理限域强制客体分子在极短距离上逼近荧光发射配体或 Co^{2+} 猝灭节点, 极大地提升了能量转移(FRET)或光诱导电子转移(PET)的碰撞耦合概率, 从而将微弱的主客体相互作用转化为成倍放大的光学响应信号^[9]. 与此同时, 将传统三维体相转化为二维(2D)超薄Co-MOFs纳米片层, 能够彻底消除目标分子向孔道深处扩散的传质阻力. 这种拓扑维度的降级使得表面配位不饱和的钴位点几乎全部暴露, 令分析物能瞬间与表面活性位点发生光化学互动, 极大地缩短了传感响应时间^[10]. 并且骨架内密布着未饱和的开放金属位点, 这些位点能与客体分子发生强烈的化学吸附, 使得Co-MOFs在构建质量传感器(如石英晶体微天平, QCM)时, 能够将极其微弱的主客体结合过程转化为显著的质量负载效应, 提供超越传统密实型

材料的极限检测能力.

在界面动力学层面, 维度的降低往往能带来显著的电催化增益^[11], 可以构建二维超薄Co-MOF, 利用延展的纳米片层特征, 极大地暴露了表面配位不饱和的钴中心^[12]. 这种开放的微观形态大幅缩短了电活性物质的渗透路径, 显著加速了目标物(如呋喃西林)在电极界面的电子转移. 相对而言, 三维Co-MOFs^[13,14]则通过定制化的孔径实现对客体分子的尺寸排阻与紧密限域. 事实上, 无论是2D的表面暴露还是3D的内部限域, 骨架中广泛存在的开放金属位点始终是化学传感的核心, 目标物一旦与开放金属位点发生配位锚定, 便会诱发 Co^{2+} 配位几何构型的转变与d轨道能级重排.

2.2 钴金属节点对化学传感的决定性作用

得益于丰富的氧化还原对($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), 该框架具有了优异的电催化活性, 能够极大地降低目标分子在电极界面的氧化还原活化能, 为高效的电子转移提供强有力的支撑, 因此在骨架整体导电性受限的情况下, 广泛分布的钴金属节点成为了驱动电信号转导的核心引擎. Co-MOFs电化学传感的内在驱动力源自 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 在施加电位下的价态循环^[15]. 这一过程对如抗生素、亚硝酸盐等具有电活性的分子表现出极为突出的电催化放大作用. 当目标物与开放金属位点发生配位锚定后, 会直接诱发 Co^{2+} 配位几何构型的转变和d轨道能级重排. 这种金属节点丰富的价态循环与电子构型演变, 能够极大地降低目标分子在电极界面的氧化还原活化能, 从而通过强烈的电催化作用弥补材料本征导电率的不足, 实现微弱电信号的显著放大.

并且由于钴离子的d轨道常常存在未成对电子(如 Co^{2+} 典型的高自旋 d^7 构型), 此种优异且独特的顺磁性特性, 使得Co-MOFs在构建特异性的荧光猝灭机制(如PET、FRET)或磁响应传感体系时, 能够提供超越传统材料的信号转导维度与极高的传感灵敏度^[16-18]. 目标分析物一旦与上述开放金属位点发生配位锚定, 能直接造成 Co^{2+} 配位几何构型的物理改变(如从四面体转变为八面体), 从而引起其d轨道能级的分裂与重排^[19]. 更为关键的是, 受到 Co^{2+} 具有顺磁特性的影响, 未配位的Co-MOFs通常能作为强大的能量受体表现出本征的“荧光静默”或微弱发光. 当特定分析物(如谷胱甘肽或有机磷农药)通过氢键或配位键锚定在节点上时, 原有的无辐射跃迁途径(如PET)被阻断, 便会触发极其灵

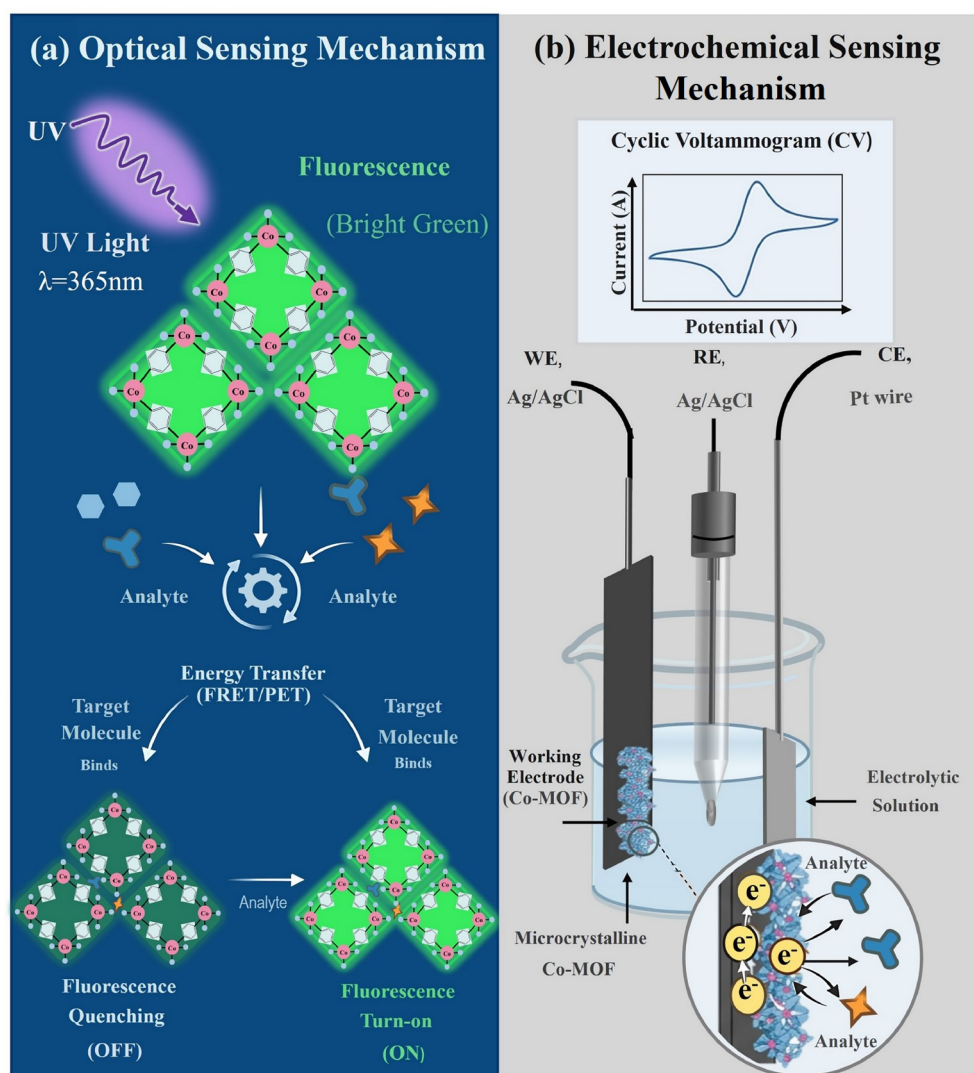


图 1 (网络版彩图) Co-MOFs化学传感机制图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the chemical sensing mechanism of Co-MOFs.

敏的荧光“开启”效应。与之相反,倘若分析物的最低未占分子轨道(LUMO)能级与配体/钴节点的能带结构能够完美匹配,那么会引发剧烈的竞争吸收(CA)或内滤效应(IFE),导致急剧的荧光猝灭(turn-off)^[20,21]。基于此种原子级配位场改变的光学响应,Co-MOFs被赋予了极为出色的检测灵敏度。

2.3 有机配体结构功能化对化学传感的影响

得益于有机配体高度的可设计性与结构功能化,材料被赋予了打破本征物理瓶颈与实现特异性靶向识别的能力。一方面,通过引入大 π 共轭体系或桥接导

电聚合物,可从根本上克服常规配体的绝缘瓶颈,重塑极速电子传输网络。由于常规多羧酸配体的本征绝缘性,当前研究通过配体工程衍生出三大导电优化策略。(1) 碳基复合策略:将Co-MOFs与具有高导电率的碳纳米管、石墨烯或碳纤维进行原位复合,利用碳网络构建高速电子传输通道^[22]。(2) 利用导电聚合物集成:引入聚苯胺、聚吡咯等导电聚合物链,不仅能填充MOFs晶体间的绝缘缝隙,还能防止MOFs在长期电解循环中的结构坍塌^[23]。(3) 构筑二维导电Co-MOFs:这成为近年来前沿突破的热点,通过选用具有大 π 共轭体系的平面配体(如六羟基苯、卟啉衍生物),直接合

成具有金属或半导体导电特性的二维超薄Co-MOFs, 便可以从根本上实现活性位点暴露与极致高效电子传输的统一^[24].

另一方面, 通过调控配体的电子态(实现电荷供需匹配)或预留功能化基团(如作为亲核靶点的胺基), 能够利用席夫碱缩合等特定化学反应实现对目标分子的专一性捕获, 配体骨架上预留的功能化基团则充当了分子级的进攻靶点. 正如Mondal课题组^[25]在开发甲醛(FA)特异性探针时, 精心设计了胺基模板化的[Co(phen)(5-aipa)]材料, 在该体系中, 未参与金属配位的胺基被均匀且刚性地锚定在微孔壁上, 专门作为甲醛的亲核进攻靶点. 一旦发生席夫碱缩合反应, 便会精准触发显著的分子内电荷转移, 引发强烈的荧光开启响应. 这种基于配体化学修饰与孔道尺寸排阻的协同效应, 使材料完美规避了其他醛类同系物的交叉干扰, 助力Co-MOFs迈向多模态、高特异性的智能识别新阶段.

3 多领域应用分析

3.1 食品领域的应用

食品安全关乎人类健康与公共卫生, 是尚待完善保障的核心议题. Co-MOFs材料在食品安全检测中应用广泛, 主要用于检测抗生素残留、食品添加剂、腐败气体及农药残留等物质, 这些物质统统是食品安全的主要隐患, 会引发耐药性、健康损伤等问题^[26], Co-MOFs凭借其独特且显著的竞争优势能够实现高灵敏度、高选择性快速检测, 并及时排查隐患, 为监管提供技术支持, 从源头降低安全风险并保障消费者健康, 在食品安全检测领域具有难以取代的重要价值. 本节主要介绍Co-MOFs在食品检测领域的常见传感应用, 具体包括: 基于荧光或可视化比色的光学传感; 常规非酶修饰、自立式无黏结剂以及电化学适体的电化学传感; 基于石英晶体微天平的质量传感.

3.1.1 硝基呋喃类抗生素残留检测

硝基呋喃类(NFs, 包括呋喃西林、呋喃妥因等)曾依托其广谱杀菌特性在畜牧业中盛行一时, 但其代谢产物具有极强的致突变性和致癌性风险, 导致目前全球多数国家已经禁止其在动物源性食品中使用. 尽管如此, 非法滥用的现象依旧时有发生, 所以如何在成

分复杂的食品基质或生物体液中实现对痕量NFs的快速、精准侦测, 已经逐渐成为摆在全球食品安全与公共卫生领域面前的一道巨大技术难题.

在复杂的生物与食品基质中定量检测NFs时, 电化学传感技术因其本身具有独树一帜的抗基质干扰能力备受行业青睐. 即便如此, 在实际的电极界面测试中, NFs分子在常规裸电极上反应异常迟缓, 电子转移不顺畅, 导致检测灵敏度陷入瓶颈. 为了有效突破这一动力学瓶颈, Leelasreea和Aggarwal课题组^[12]给出了有效的解决方案, 利用具有高比表面积和丰富配位不饱和和位点的2D-Co-MOF构建了高效的电化学传感平台. 此种二维超薄结构, 犹如一张充分延展铺开的纳米网, 不仅提供了极高的比表面积, 还将大量的配位不饱和和位点暴露出来, 再结合中心钴离子优异的电催化氧化还原活性, 修饰电极实质上为呋喃西林(NFZ)的电子转移开辟了一条“快车道”(图2a). 该传感器不仅拥有极低的检测限(0.04 μM), 还在与浓度高出百倍的无机盐、氨基酸及尿酸等复杂干扰物共存条件下, 展现出卓越的选择性与长达7天的稳定性, 成功实现了牛奶和尿液真实样本中NFZ的高效回收(96%~99%).

电化学方法虽然在单点定量精度上表现突出, 但当检测重点聚焦于海量一线样本的快速排查时, 它固有的局限性便暴露无遗, 繁琐的电极修饰步骤难以保证极致的重现性, 且面对多种结构类似的非法添加物, 单一电信号往往不足以完成高通量、多组分的可视化同步筛查. 而光学传感在解决单一传感平台难以同时识别多种结构类似物的难题上却有显著优势, 汝晶课题组^[13,14]将研究视角转移到Co-MOF材料的荧光传感检测方面, 并构建了两基于荧光猝灭机制的三维反铁磁性Co-MOFs (CoMOF-1和CoMOF-s1). 研究显示, 通过挑选富电子的芳香配体构建的Co-MOFs不仅具备特定的孔道限域效应, 还能与缺电子的NFs分子发生强烈的分子间相互作用(图2b), 结合密度泛函理论(DFT)计算, 这种高效的识别性能并非偶然, 而是由PET与竞争激发(CA)两大机制在微观层面共同主导的结果. 这一荧光平台成功实现了对呋喃西林、呋喃妥因等多种类似抗生素的亚微摩尔级灵敏响应, 为抗生素的多组分联合同步筛查提供了新的材料学思路.

总体来看, 无论是利用Co中心的电催化特性来增强电化学信号, 还是通过电子的能级跃迁触发PET荧光猝灭, Co-MOFs都表现出了对NFs类抗生素出色的

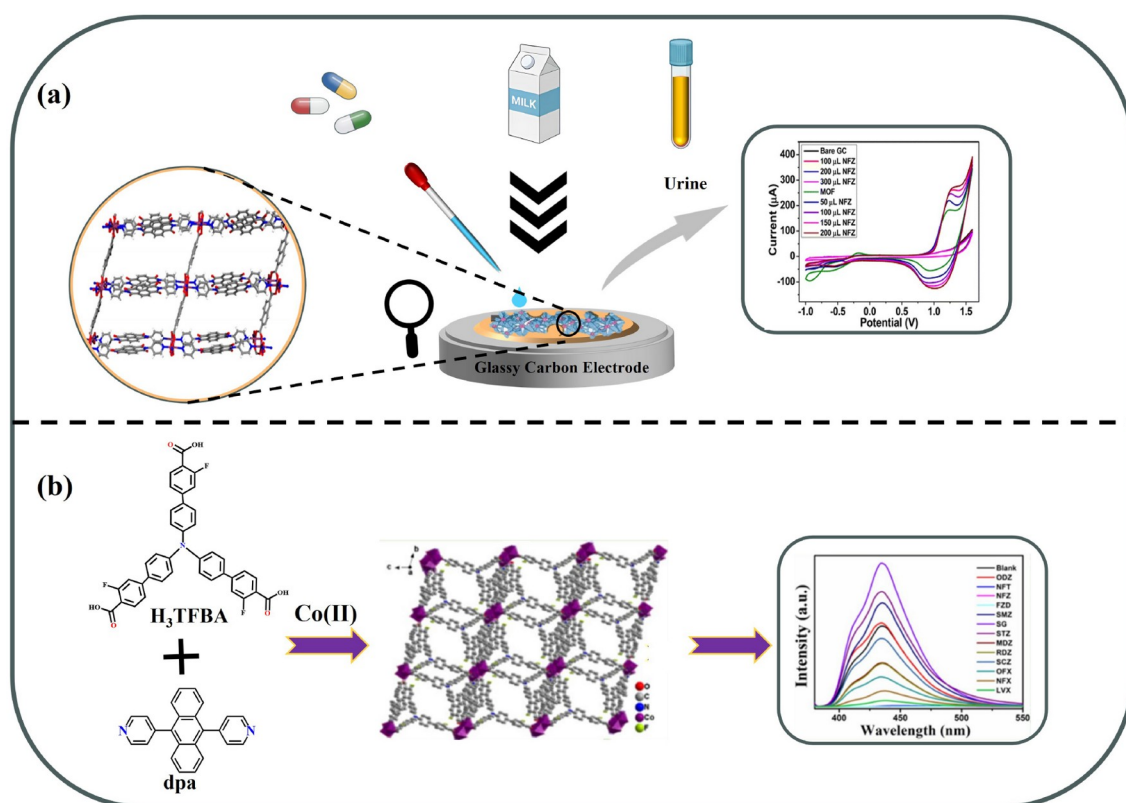


图 2 (网络版彩图) (a) 2D-Co-MOF检测牛奶和尿液真实样品中的NFZ示意图^[12]. (b) CoMOF-1制备及检测流程示意图^[13]

Figure 2 (Color online) (a) Schematic illustration of 2D-Co-MOF for the detection of NFZ in real milk and urine samples. Adapted with permission from Ref. [12], copyright by The Royal Society of Chemistry (2025). (b) Schematic illustration of the preparation and detection process of CoMOF-1. Adapted with permission from Ref. [13], copyright by Springer (2023).

识别能力。现有研究的绝大多数性能测试都是在温和的中性缓冲体系(如pH 7.0的磷酸盐缓冲溶液(PBS))中进行,但在实际食品安全监管中,NFs的提取往往依赖强酸水解和强有机溶剂萃取,而目前多数常规Co-MOFs在配位键层面上难以耐受此类极端化学环境,易发生骨架坍塌。

3.1.2 食品添加剂检测

随着全球食品加工工业的持续快速发展,食品添加剂的滥用与超标添加已然成为诱发“食源性疾病”并威胁公共健康的主要因素。香草醛(vanillin)作为全球应用最广泛的合成香料之一,在长期或高剂量暴露下,已经被证实可能引发人体的神经行为和肝肾功能潜在的毒理学风险;而防腐剂(如亚硝酸盐和亚硫酸盐)的过量摄入则极易诱发高铁血红蛋白血症,并在体内转化为强致癌物亚硝胺^[27]。故而,实现对香草醛、亚硝

酸盐的痕量、快速侦测,对完善现代食品安全监管体系具有决定性意义。

光学传感在香草醛的实时监测方面颇具代表性。王静课题组^[28]通过巧妙地引入钼酸铵作为结构导向剂,调节晶体生长动力学,成功将[Co₂(Bpy)(Oba)₂]的形貌从不规则的晶体精准调控为规则的二维纳米片(图3a)。该种形貌工程(morphology engineering)不仅赋予了材料优异的荧光稳定性,还极大地缩短了分析物到达表面活性位点的时间,使其在水溶液中对香草醛的响应时间显著下降至20 s以内。尤其值得关注的是,该研究在pH 3.0~11.0的宽范围内,仍保持了传感器的结构稳定性,并在婴幼儿配方奶粉的实际基质中实现了99.89%~100.06%的高回收率。

与香草醛的光学检测不同,针对亚硝酸盐等小分子无机电话性添加剂,电化学传感因其易于微型化和高灵敏度的优势,仍是主流选择,但将原始Co-MOFs

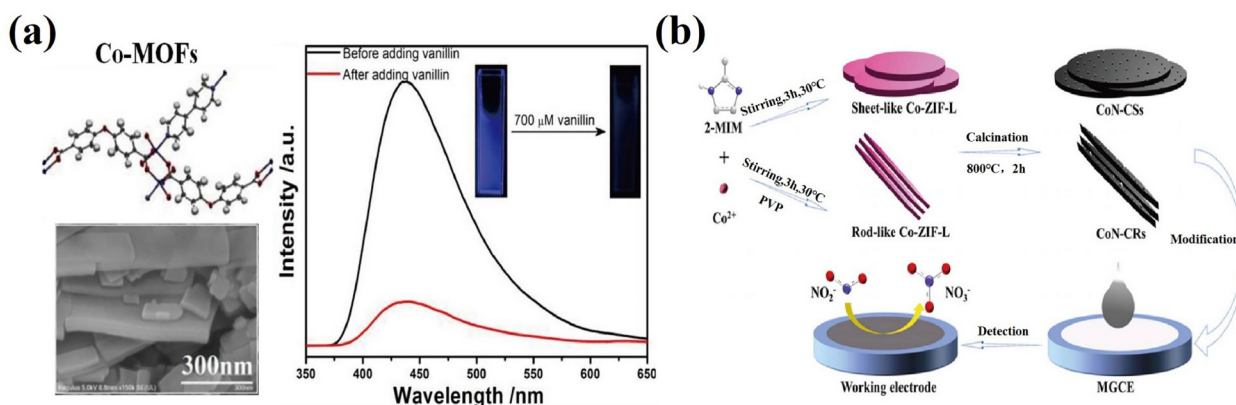


图 3 (网络版彩图) (a) $[\text{Co}_2(\text{Bpy})(\text{Oba})_2]$ 的形貌特征及香草醛荧光检测效果示意图^[28]. (b) Co@N 掺杂碳纳米棒的制备流程示意图^[30]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic illustration of the morphological characteristics of $[\text{Co}_2(\text{Bpy})(\text{Oba})_2]$ and its fluorescence detection performance toward vanillin. Adapted with permission from Ref. [28], copyright by Elsevier (2020). (b) Schematic illustration of the preparation process of Co@N-doped carbon nanorods. Adapted with permission from Ref. [30], copyright by Elsevier (2022).

直接应用于电化学传感, 常面临“催化机制不明确”以及“本征导电性差”的双重局限. 为了从催化本源上打破理论壁垒, Bai等^[29]提出了一种由DFT指导的理性设计方案, 并合成了具有特定形貌的二维Co-TCPP MOFs. 通过DFT计算深刻揭示了其卓越的电催化活性源于Co位点与亚硝酸盐分子间优化的电子转移能垒, 借助这种优化的催化界面, 该二维MOF传感器在3 s内即可达到稳态电流, 展现出0.1~375 μM 的宽线性范围和低至0.03 μM 的超低检测限(LOD). 在含有丰富蛋白质和脂质的香肠和纯牛奶等复杂样本中依然实现了精准检测, 其回收率稳定在97.2%至103.5%之间(相对标准偏差(RSD)<4.1%), 成功实现了理论计算与复杂基质实测的完美契合.

同样是电化学传感检测, 为进一步提升MOF框架的电子传输速率, Yang等^[30]开发了“MOFs热解衍生化”策略, 他们以棒状Co-ZIF-L为前驱体, 通过高温煅烧剥离出高度石墨化的Co@N掺杂碳纳米棒(CoN-CRs). 这种碳基底不仅构筑了极佳的电子传输网络, 其限域包覆的钴纳米颗粒还作为高活性中心赋予传感器对亚硝酸盐的敏锐安培响应(图3b), 电化学测试表明该衍生碳材料在0.5~8000 μM 的超大动态浓度区间内呈现出双段线性响应(低浓度区灵敏度高达1.03 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), 检测限为0.17 μM . 此外, 牺牲MOF晶体换取的高度石墨化结构赋予了电极卓越的化学稳定性, 其在长达25 d的存储后仍能保留91.3%的

初始信号, 并在自来水与香肠实测中实现了93.52%~104.90%的理想回收率.

虽然通过二维形貌调控或高温衍生化策略使得Co-MOFs材料的检测效率与灵敏度均获得了显著跃升, 但同时引入了新的物理化学局限: 超薄二维MOF纳米片在复杂水相流体中存在极高的表面能, 极易发生不可逆的层叠团聚, 从而掩蔽活性位点; 而高温热解策略虽然彻底解决了导电性问题并极大地延长了电极使用寿命, 却不可避免地摧毁了MOF原始的高度有序孔道结构, 在面对结构类似物时削弱了其基于孔径尺寸排阻的选择性. 此外, 现阶段大多数Co-MOFs在针对复杂食品基质的检测时遇到的共性问题在于高度依赖繁琐的前处理步骤. 未来的研究重点在于如何通过Co-MOFs表面修饰防污涂层, 实现食品真实样本的免前处理、原位直接检测, 这将是推动其实用化的关键.

3.1.3 农药残留及黄曲霉毒素残留检测

有机磷与新烟碱类农药因高效广谱的杀虫效能能在全球农业生产中占据核心地位, 但这类化合物能够不可逆地抑制哺乳动物的神经传导甚至破坏生殖系统, 给全球食品安全及生态环境带来了严峻的公共卫生挑战^[31]. 除了化学农药, 食品中天然滋生的生物毒素, 如黄曲霉毒素B1 (AFB1), 因其极强的肝毒性和致癌性, 其检测需求已从“快速筛查”上升至“痕量超灵敏监测”

的高度(图4d)^[32,33], 开发一种快速、便携、具备抗基质干扰能力且超灵敏的传感平台已经成为该领域迫切需要解决的技术难题。

光学传感的理想载体是发光金属有机框架材料(LMOFs), 因其独特的信号放大效应而在众多传感材料中备受关注^[34], 然而构建基于钴离子的LMOFs存在一个固有的物理化学瓶颈, 即 Co^{2+} 高自旋 d^7 电子构型表现出的强顺磁性通常会通过非辐射跃迁途径严重猝灭有机配体的荧光(即“顺磁猝灭效应”)。为从根本上克服这一材料缺陷, 倪永红团队^[35]提出了一种巧妙的发光配体共配位策略。通过在常规的Co-MOF体系中掺杂具有强发光特性的2-氨基对苯二甲酸(NH_2 -BDC)合成新型Co-MOF [$\text{Co}(\text{OBA})(2,2'\text{-BPY})$]。这种混合配体策略(图4a)成功打破了钴离子造成的荧光“静默”状态并赋予该探针显著的初始光学信号。研究团队通过目标分子与探针在激发波长处的竞争吸收效应, 实现了对含对硝基苯基团的有机磷化合物(如硝基苯磷酸二钠(PNPP))的快速响应, 并在纯水体系中把响应时间缩短至25 s, 检测限达到352 nM。

尽管光学传感在理想的水相环境中展现出极快的响应速度, 但在对果汁样本的实际检测中却暴露出IFE机制的固有缺陷: 存在于西瓜和苹果等鲜榨果汁中的天然色素和复杂有机质对IFE的光学通路造成了严重的背景干扰, 并直接导致回收率出现极大的正偏差(最高达134.1%)。电化学分析因不受样品光学特性的限制而成为规避上述比色干扰的理想替代方案, 但是传统电化学传感器多采用粉末涂覆法进行制备, 且需引入绝缘性聚合物黏结剂(如Nafion), 这会严重阻碍电子传输并降低MOF的本征催化活性^[36-38]。为同时克服光学背景污染与界面电荷阻抗的双重障碍, Dey等^[39]提出了一种新的电极工程技术“自立式无黏结剂(free-standing and binder-free)”策略。利用溶剂热法将吡啶-3,5-二甲酸(PZDA)构筑的块状Co-MOF晶体原位、致密地生长在导电石墨棒(GR)表面, 这种独特的设计摒弃了绝缘黏结剂, 从而大幅度降低了界面电荷转移阻抗(R_{ct} 从130 Ω 骤降至54 Ω)。电化学动力学研究表明该Co(PZDA)MOF//GR平台能够高效催化吡虫啉分子中的硝基向羟胺基还原转化(典型的四电子-四质子转移过程)。得益于MOF多孔结构的富集效应与石墨棒的优异导电性, 这款非酶式电化学传感器不仅实现了低至4.8 nM的极低检测限与0.01~100 μM 超宽的线性范围,

还能在存储60 d后仍保持93.8%的响应活性。更为突出的是, 即便葡萄糖、无机盐及其他农药(如毒死蜱、草甘膦)浓度达到目标物10倍, 测得的电流响应偏差依然可以控制在1.38%以下, 而且该电极在黑色葡萄汁和绿色卷心菜提取物中展现出极强的抗背景干扰能力, 加标回收率稳定在98.3%~104.7%之间, 完美弥补了光学传感器在深色复杂基质中极易产生假阳性信号的短板(图4b)。

同样通过电化学方法传感, AFB1的极低限量标准要求传感器必须具备出色的电荷转移速率和极致的信号放大能力, 针对这一严苛挑战, 索志光团队^[40]研发了一种基于金纳米颗粒/钴基金属有机框架(AuNPs/Co-MOF)纳米复合材料的电化学适体传感器。在该材料中, Co-MOF不仅是具有高比表面积为载体, 其与AuNPs的原位复合更产生了显著的电子传输协同效应。电化学阻抗谱与伏安测试证实, AuNPs/Co-MOF修饰电极的峰值电流可达295.2 μA , 远高于裸电极(134.5 μA)与纯Co-MOF电极(187.3 μA)。在目标物AFB1浓度为50 ng mL^{-1} 时, 该复合材料底座带来的电化学信号增幅高达48.35%。为了突破痕量检测的极限, 研究者进一步引入了无酶杂交链式反应(HCR)以及负载硫堇(THi)的高催化活性Au@PtNPs作为信号放大标签(图4c), 依托AuNPs/Co-MOF优异的本征导电性与HCR的信号放大作用, 该传感器在0.001~500 ng mL^{-1} 的超宽动态范围内实现了对AFB1的准确定量, 其检测限下探至 $1.2 \times 10^{-2} \text{ pg mL}^{-1}$, 并在结构类似物(如黄曲霉毒素G1、赭曲霉毒素A等)共存时表现出近乎完美的特异性。此外, 在成分复杂的大豆、花生和玉米粉等真实粮食萃取基质中, 该平台的加标回收率稳定在95.64%~104%之间(RSD<10%), 以极其坚实的数据确立了多级复合Co-MOFs在粮油黄曲霉毒素超灵敏检测中的前沿优势。

综合上述研究发现, 无论是依赖电子能级跃迁的光学传感还是基于界面电子转移的电化学催化, Co-MOFs在农残识别领域都展现出了良好的应用价值和推广前景。与此同时, 不同的传感机制也伴随着不同的物理化学局限, 光学IFE机制过度依赖目标分子的特定发色团, 导致其在面对那些缺乏此类官能团的广谱型农药(如草甘膦)时会产生响应空白区, 且无法独立消除样本颜色的背景波动。尽管电化学Co-MOFs传感器成功克服了颜色干扰问题, 但其催化机制往往高度依

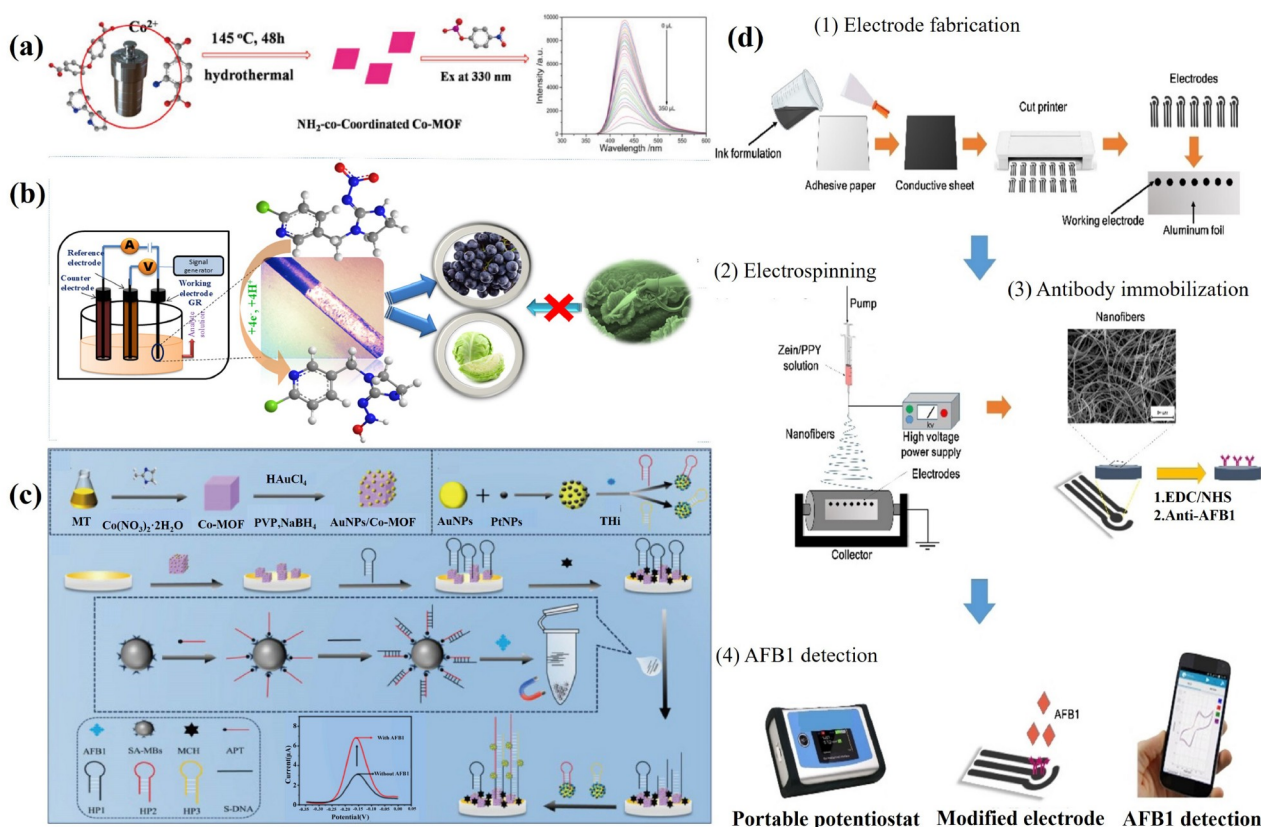


图 4 (网络版彩图) (a) $[\text{Co}(\text{OBA})(2,2'\text{-BPY})]$ 的合成过程及其进一步荧光检测 PNPP^[35]. (b) $\text{Co}(\text{PZDA})\text{MOF}/\text{GR}$ 平台制备及 MOF 改良石墨棒电极工作原理的示意图^[39]. (c) 基于无酶扩增及金纳米颗粒/Co-MOF 电化学适配传感器示意图^[40]. (d) 先进纳米纤维电化学免疫传感器构建^[33]

Figure 4 (Color online) (a) The synthesis process of $[\text{Co}(\text{OBA})(2,2'\text{-BPY})]$ and its subsequent fluorescence detection of PNPP. Adapted with permission from Ref. [35], copyright by Elsevier (2021). (b) Schematic illustration of the preparation of the $\text{Co}(\text{PZDA})\text{MOF}/\text{GR}$ platform and the working mechanism of the MOF-modified graphite rod electrode. Adapted with permission from Ref. [39], copyright by Taylor & Francis (2025). (c) Schematic illustration of an electrochemical aptasensor based on enzyme-free amplification and Au nanoparticles/Co-MOF. Adapted with permission from Ref. [40], copyright by Elsevier (2024). (d) Construction of an electrochemical immunosensor based on nanofibers. Adapted with permission from Ref. [33], copyright by Wiley-VCH (2023).

赖质子耦合电子转移(PCET)过程. 从热力学与动力学角度来看, 这意味着传感器只能在中性缓冲环境(如 pH 7.0)中发挥出最佳的电子-质子协同催化活性. 然而真实的鲜榨果汁普遍呈显著的酸性, 使得现有的电化学测试体系仍需依靠加入氨水等手段进行繁琐的前处理, 未能真正实现免预处理的原位检测. 对于基于生物识别的毒素检测平台, 虽然AuNPs的引入突破了导电性瓶颈, 但在高浓度蛋白质和脂质共存的谷物或油料样本中, 生物大分子的非特异性吸附也极易引起电极表面的生物污损, 导致信号衰减.

3.1.4 食品中腐败气体的检测

在生鲜食品(尤其是水产品与肉类)的储存与冷链

运输过程中, 蛋白质微生物降解所释放的总挥发性碱性氮(TVB-N, 如三甲胺、二甲胺及氨气等)是诱发食源性疾病并造成全球严重食物浪费的核心因素^[41]. 而基于MOFs的比色传感器因其丰富的孔隙结构和可调节的光学特性, 在挥发性胺类的肉眼可视化检测中呈现出巨大应用潜力.

电化学气体传感器虽然性能出色, 但很容易受到温度和其他气体的干扰, 而光学传感在痕量组分定量分析上也有一定局限, 于是为了突破电化学传感器以及光学传感器等传统方法的局限性, 基于质量敏感效应的QCM传感技术被引入该领域, 然而, 简单将常规单金属MOFs涂敷于QCM芯片的方法常常因表面配位不饱和位点(CUS)匮乏而导致气体吸附容量受限, 为

了打破这一吸附壁垒, 陈伟团队^[42]提出了一种双金属节点掺杂策略, 并在室温下精准合成了具有内部中空结构的 $_{0.5}\text{Co-Mn-BTC}$ MOF纳米材料(图5). 与单金属节点相比, Co与Mn的异金属协同作用在晶体骨架中诱发了丰富的拓扑缺陷, 而恰巧这些缺陷极大地暴露出更多可与目标气体发生强相互作用的活性吸附位点. 电声学测试表明, 由该双金属MOF修饰的QCM传感器不仅能在极短的室温恢复时间内实现对混合气体的连续监测, 还能对三甲胺(TMA)、二甲胺(DMA)、甲胺(MA)和氨气表现出亚微摩尔级的超低检测限(表1). 在冷鲜鲑鱼肉的实际应用测试中, 该QCM频率偏移量与国标微扩散法测得的TVB-N含量呈现出极佳的线性相关性: 当4℃储存下的鲑鱼TVB-N值处于极度新鲜状态($<0.15\text{ mg g}^{-1}$)时, 传感器的频率偏移被精准锚定在85 Hz以内且成功实现了从宏观肉质变化到微观质量响应的实时定量转化.

综合上述研究, 从基于MOFs的可视化比色阵列到

超灵敏的双金属QCM传感器, 食品腐败气体的侦测技术在定性预警与精准定量两个方面均取得了显著进步.

3.2 生物医药领域的应用

在精准医疗(precision medicine)与个体化治疗快速发展的全球背景下, 治疗药物监测(therapeutic drug monitoring, TDM)及内源性生物标志物的实时量化已成为现代临床药代动力学和疾病早期诊断的核心支柱^[43]. 由于许多具有狭窄治疗窗的活性药物成分在体液中的浓度极低且生物基质成分极其复杂, 传统的光谱或色谱技术在POCT和临床诊断中面临设备昂贵、耗时较长等严峻挑战, Co-MOFs因其卓越的催化活性和高度可定制的孔道环境, 为构建新一代超灵敏临床传感平台提供了极具前景的材料学范式. 本节主要介绍Co-MOFs在生物医药领域的常见传感应用, 具体包括: 基于靶向荧光增强或智能手机辅助可视化比色的

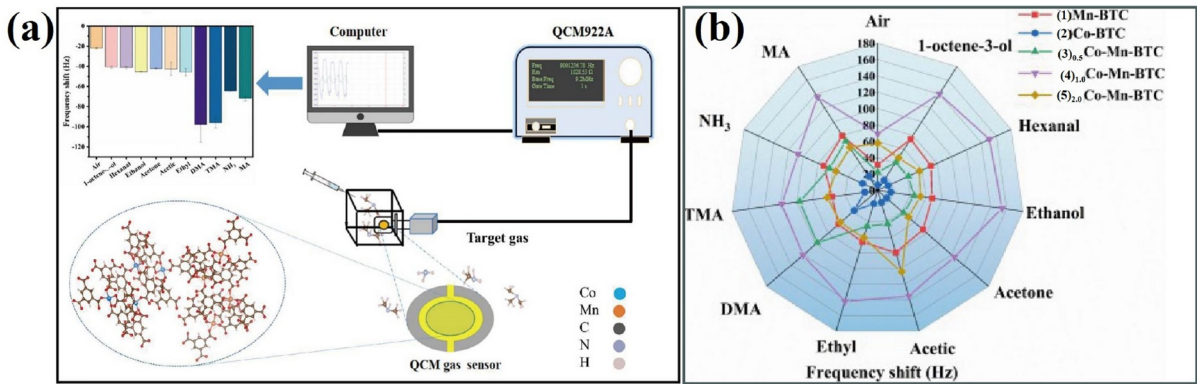


图 5 (网络版彩图) (a) $_{0.5}\text{Co-Mn-BTC}$ MOF修饰的QCM传感器工作流程示意图. (b) 采用不同比例Co-Mn改性材料对干扰气体和目标气体进行选择性测试^[14]

Figure 5 (Color online) (a) Schematic illustration of the working mechanism of a QCM sensor modified with $_{0.5}\text{Co-Mn-BTC}$ MOF. (b) Selectivity tests of interfering gases and target gas were carried out using Co-Mn-modified materials with different ratios. Adapted with permission from Ref. [14], copyright by Elsevier (2025).

表 1 QCM传感器在灵敏度、相关系数、检测限及TMA、DMA、MA和氨蒸气回收时间方面的传感性能

Table 1 The QCM sensor sensing performances in terms of sensitivities, correlation coefficients, LOD and recovery times for TMA, DMA, MA, and NH_3 vapors

分析物	灵敏度 ($\text{Hz } \mu\text{M}^{-1}$)	相关系数	LOD (μM)	回收时间 (s)
TMA	1.72	0.99	0.92	25
DMA	1.11	0.98	1.43	40
MA	1.09	0.99	0.42	25
NH_3	0.78	0.97	0.26	30

光学传感; 基底自支撑无黏结剂多金属修饰、集成导电MOFs的柔性微电极可穿戴微流控电化学传感.

3.2.1 药物活性成分检测

非甾体类抗雄激素类药物, 如尼鲁他胺(Nilutamide, NLM)在全球晚期前列腺癌的临床治疗中发挥着关键作用. 然而, NLM具有极强的剂量依赖性毒性, 且过量蓄积会引发包括暴发性肝衰竭、血尿及间质性肺炎在内的严重甚至致命的不良反应^[44-46]. 因此, 在复杂的血液流体中实现对痕量NLM的快速、精准定量对临床用药安全至关重要.

电化学传感器因其易于微型化和高灵敏度的优点而被广泛应用于药物监测^[47-51], 但将传统的单金属Co-MOFs直接应用于电化学药物传感时, 常常面临有机配体的绝缘屏蔽效应, 导致本征电子传导率极低, 且单一的金属节点限制了催化氧化还原的活性位点密度, 导致传感器在复杂血清基质中的电流响应微弱^[52]. 为彻底突破这一电子传输障碍, Akhter课题组^[53]提出了一种“多金属异质掺杂与基底自支撑”的协同工程策略, 该团队摒弃了传统的粉末涂覆法, 并通过溶剂热法在三维泡沫镍导电骨架上原位生长了三金属协同的Co-Ni-Cu-MOF, 这一设计的核心优势在于Ni和Cu原子的引入打破了单一钴节点的晶格对称性, 异种金属间的强电子耦合作用产生了显著的晶格应变与电子结构重排, 从而极大地降低了电荷转移势垒. 同时泡沫镍的三维大孔结构不仅能作为无黏结剂(binder-free)的高导电集流体, 还有效防止了MOF晶体的层叠团聚. 电化学动力学研究表明, 该三金属传感界面对NLM的电催化还原展现出惊人的动力学速率, 得益于这种多金属协同放大效应, 该传感器在0.5~900 μM的极宽动态范围内实现了线性响应, 灵敏度高达10.712 μA μM⁻¹ cm⁻²且LOD下探至极低的0.48 nM. 在人体血清真实样本和市售药片基质的评估中, 该传感器的加标回收率稳定在99%~101.5% (RSD<2%), 完美克服

了血清中抗坏血酸、尿酸及诸多无机盐的共存干扰, 同时证实了其在复杂临床基质中的卓越特异性(表2).

综合来看, 通过多金属节点协同来调节Co-MOFs的电子能带结构确实为提升电化学药物传感器的本征活性开辟了一条高效路径, 但此类多金属MOF传感器从实验室迈向真正临床商业化应用仍面临不容忽视的材料学与界面化学难题: 首先, 在三金属共结晶的动力学过程中, 如何确保Co、Ni、Cu元素在宏观晶体甚至微观原子层面的均匀分布, 是一大热力学难题, 这种元素分布的不均一性极易导致不同批次传感器之间的电化学重现性出现波动; 其次, 一个更为致命的临床瓶颈在于蛋白质污染导致电极失活, 尽管该电极在稀释的血清样本中表现优异, 但在面对未经高度处理的全血或高浓度血清时, 血液中极其丰富的非特异性蛋白质(如白蛋白、纤维蛋白原)会迅速在多孔MOF及泡沫镍表面发生不可逆的物理吸附与钝化, 从而在极短时间内“扼杀”电极的催化活性. 因此, 未来的研究不应仅停留在增加金属种类以追求更低的检测限, 还需融合先进的界面抗污工程, 唯有彻底攻克真实体液基质在长期连续监测下的电极污染难题, 此类高性能的多金属MOF平台才能真正植入可穿戴设备或体内监测终端, 实现精准医疗宏伟蓝图.

3.2.2 临床生物分子监测

在现代精准医学和临床诊断体系里, 动态监测内源性生物标志物的浓度水平对于疾病早期筛查乃至病理机制研究起到至关重要的作用. 谷胱甘肽(GSH)作为细胞含量最高的非蛋白类生物硫醇(正常生理浓度维持在1~10 mM), 在解毒、蛋白质合成、酶活性的调节和代谢过程中都发挥着关键作用^[25,54], 且其内部稳态的失衡与恶性肿瘤、阿尔茨海默病以及代谢综合征等多种重症疾病的发病机制紧密相关^[55-57].

光学传感技术在面对成分极其复杂的生物体液时, 极易因为背景吸收、光散射或者非特异性蛋白质

表 2 在pH 7条件下, 采用Co-Ni-Cu-MOF/NF测定人血清样本中NLM的含量
Table 2 Determination of NLM in human blood serum specimen at Co-Ni-Cu-MOF/NF at pH 7

样品	添加量 (μL)	检出量 (μL)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
人血清	1.00	0.99	99.0	0.85
	2.00	2.03	101.5	2.28
	5.00	4.98	99.6	1.05

吸附等干扰而产生严重的“假阳性”信号。为了从根本上克服光学传感假阳性问题并推动POCT技术的发展, Mondal团队^[25]提出了一种新思路: 把靶向“增强”响应和便携化计算技术这两者相融合, 他们团队精心设计了一种胺模板化的Co(II)-MOF材料并借助强烈的MOF...GSH氢键网络特异性识别作用, 使该传感器对GSH展现出高度选择性的荧光增强(turn-on)响应。为了打破实验室光谱仪和临床现场监测设备之间的壁垒, 他们还创新性地引入了智能手机辅助的图像处理平台(图6c), 通过精准提取多重响应微孔板中的RGB(红、绿、蓝)灰度值数据, 成功地构建出了一个线性度很高的可视化校准模型, 更具前瞻性的是该平台基于光谱响应的差异构建了一个5输入、4输出的复杂分子逻辑门, 将生化识别过程直接转化为高阶二进制代码(0,1)输出, 为未来生物分子计算与智能化诊断奠定了坚实基础。

电化学传感技术在临床生物分子监测方面表现突

出。尽管上述基于光学机制的离体检测取得了长足进步, 但其通常依赖侵入性的体液抽提(如静脉采血), 仅提供单次、静态的病理快照, 无法满足对痛风、代谢紊乱等相关标志物进行无创、实时、连续追踪的临床诉求。为实现从“离体静态筛查”向“在体连续监测”的技术跨越, 可穿戴微流控电化学传感技术成为破局的关键。然而, 传统Co-MOFs极差的本征导电性以及柔性基底上易脱落的物理缺陷, 严重限制了其在可穿戴设备中的应用。针对这一挑战, Xiao等^[58]创新性地开发了一种基于双金属氧化还原位点的导电MOFs柔性微电极传感平台, 用于汗液和尿液中尿酸(UA)和酪氨酸(Tyr)的连续监测。该团队在氮、硼共掺杂的柔性石墨烯纤维(N,B-GF)上(图6b), 原位构筑了原子级精确的酞菁基导电MOF Co-HHTP (NiPc-O-Co)。这一材料工程的精妙之处在于: Co和Ni节点的协同作用为电催化提供了高密度的双氧化还原活性中心(图6a), 而其大 π 共轭体系赋予了材料优异的本征电导率。集成

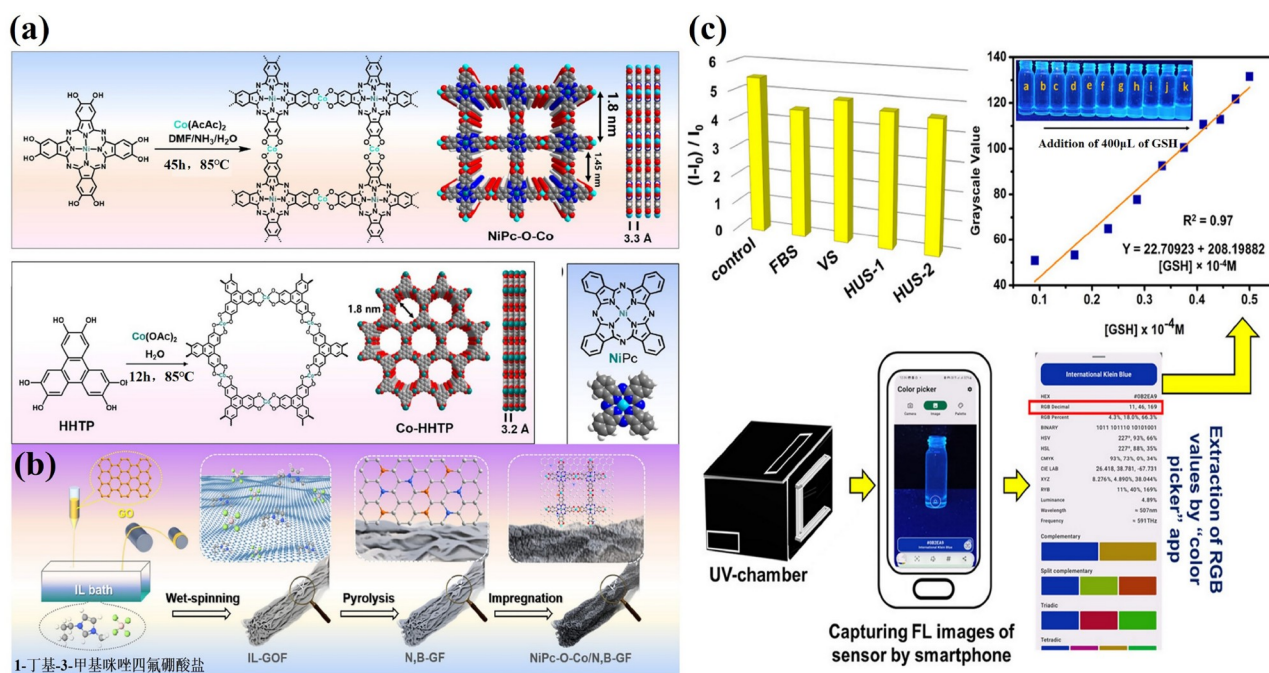


图 6 (网络版彩图) (a) Co-HHTP合成路线示意图及NiPc-O-Co的俯视图与侧视图。(b) NiPc-O-Co/N,B-GF制备工艺示意图^[58]。(c) 基于[Co(phen)(5-aipa)]_∞对含GSH真实样本(100 μL, 10⁻⁴ M)(包括血清、植物和人尿)的相对荧光开启响应; 基于RGB的智能手机辅助平台用于检测未知GSH浓度^[25]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic illustration of the synthetic route for Co-HHTP, and top and side views of NiPc-O-Co. (b) Schematic illustration of the preparation process of NiPc-O-Co/N,B-GF. Adapted with permission from Ref. [58], copyright by WILEY-VCH (2025). (c) Based on the relative fluorescence turn-on response of [Co(phen)(5-aipa)]_∞ toward real samples containing GSH (100 μL, 10⁻⁴ M), including serum, plant extracts, and human urine, an RGB-based smartphone-assisted platform for the detection of unknown GSH concentrations. Adapted with permission from Ref. [25], copyright by WILEY-VCH (2025).

于微流控芯片后, 该自支撑微电极不仅展现出极高的时空分辨率(图7b, c), 更对UA和Tyr实现了极高的传感灵敏度(分别高达165.7和148.9 mA M⁻¹ cm⁻²), 有效克服了传统可穿戴传感器在形变下极易产生信号失真和痕量分析精度低下的固有短板(图7d).

诚然, 这套基于Co-MOF的“智能手机-逻辑门”联用系统在概念上极具开创性, 但严苛的真实样本测试数据依然暴露出当前技术在临床应用转化时所存在的显著局限性. 研究显示, 该传感器在胎牛血清和人体尿液等复杂生物基质中的加标回收率仅为81%~89%, 这种略显不足的回收效率有力地证明了大量存在于复杂的生物基质中的结构类似物(如半胱氨酸、同型半胱氨酸以及高浓度背景蛋白)依旧在与目标分子激烈地争夺结合位点. 此外, 基于智能手机提取RGB值的比色策略存在固有的物理脆弱性, 其读数极易受外部环境光源色温、拍摄角度以及不同型号手机摄像头白平衡算法的干扰, 导致跨平台重现性较差; 另一方面, 对于连续监测的可穿戴电化学Co-MOFs传感器而言, 长期暴露于富含非特异性蛋白质与脂质的真实体液中, 极易在微电极表面引发严重的生物污垢, 导致催化位点钝化; 且在人体剧烈运动的机械应变下, 晶体MOFs与柔性碳基底的界面结合力仍面临长效稳定性的严峻考验(图7a). 由此可见, 未来的研究不应仅停留在单波长的荧光强度响应上, 而应致力于设计具有内参比信号的比率型Co-MOFs探针; 同时在界面工程层面引入超薄两性离子防污刷以抵御生物污染, 并在信号解析端

引入先进的机器学习算法以自主校准环境光干扰和基质效应. 唯有从材料设计的自校准、界面的抗污损与数据处理的智能化多管齐下, 此类Co-MOFs传感平台方能真正突破复杂体液环境的桎梏, 成为临床诊断中可靠的分析利器.

3.3 环境污染检测

伴随现代工业化的快速发展, 全球工业化与城市化进程的不断加剧, 水体环境遭受了严重的复合污染, 污染物涵盖了重金属离子、广谱抗生素及挥发性有机物(VOCs)等^[59]. 这些无处不在的污染物具有极强的隐蔽性与生物富集性, 对全球生态系统的平衡及人类健康构成了严峻威胁. 通过精准设计其拓扑结构及表面活性位点, Co-MOFs能够实现对目标污染物的高选择性光学捕获, 这为复杂环境水样的即时预警提供了强有力的技术支撑. 本节主要介绍Co-MOFs在环境污染检测领域的常见传感应用, 具体包括: 基于靶向基团修饰诱发荧光猝灭/增强的光学传感和纳米酶级双模态传感(电化学/比色结合).

3.3.1 重金属及有毒氧阴离子检测

利用光学传感技术对重金属及有毒氧阴离子进行甄别与定量, 已成为当前环境监测领域的常规分析手段. 水环境中的重金属阳离子(如Hg²⁺、Pb²⁺)与剧毒含氧阴离子(如CrO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻)因其极强的致癌性和不可降解性已经被列为全球优先控制的污染物. 然而, 开

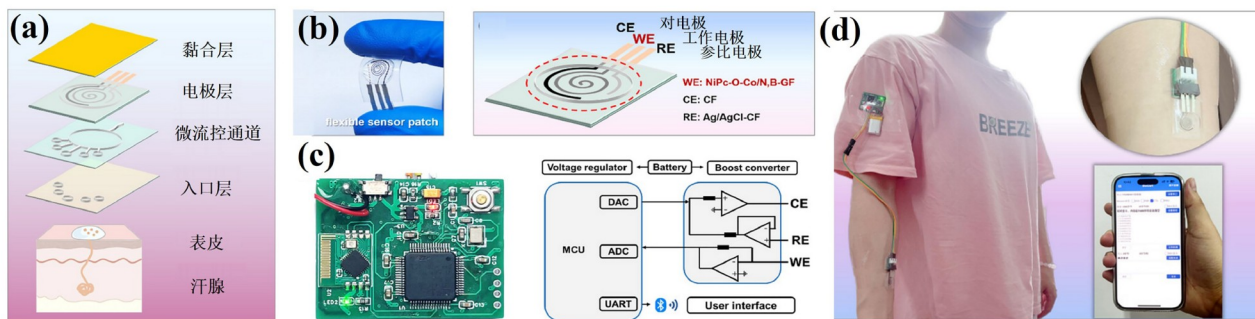


图7 (网络版彩图) (a) 基于二维导电的Co-HHTP材料, 用于实时监测汗液和唾液中的尿酸和酪氨酸的可穿戴电化学传感器的设计与制造. (b) 柔性传感器贴片照片和柔性电化学传感器贴片示意图. (c) 定制PCB的照片和电子模块的框图. (d) 健康志愿者佩戴传感器于前臂时的照片^[58]

Figure 7 (Color online) (a) Based on two-dimensional conductive Co-HHTP material, design and fabrication of a wearable electrochemical sensor for real-time monitoring of uric acid (UA) and tyrosine (Tyr) in sweat and saliva. (b) Photograph of the flexible sensor patch and schematic illustration of the flexible electrochemical sensor patch. (c) Photograph of the customized PCB and block diagram of the electronic module. (d) Photograph of the sensor worn on the forearm by a healthy volunteer. Adapted with permission from Ref. [58], copyright by WILEY-VCH (2025).

发基于Co-MOFs的荧光传感器面临着一个固有的物理化学难题, 即 Co^{2+} 的高自旋构型很容易引发顺磁猝灭效应, 从而导致材料本征荧光信号极其微弱. 为了在保留Co-MOF结构优势的同时赋予其强大的荧光传感能力, 研究人员率先引入了一种“富含路易斯碱性位点”的混合配体策略. 陈文涛等^[2]巧妙地将间苯二甲酸与富含氮原子的1,3,5-三(1-咪唑基)苯(TIB)结合, 成功合成了一种新型二维Co-MOF材料, 这种设计的精妙之处在于骨架中大量未参与配位的咪唑基团和开放金属位点充当了特异性的抓手, 它们能够通过强烈的配位相互作用或氢键网络精准捕获目标离子, 该探针针对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 Fe^{3+} 表现出极高灵敏度的荧光猝灭响应, 检测限更是低至 10^{-4} M的级别.

具有固定维度的MOF能够提供特定的活性位点, 但固化的孔道尺寸往往难以兼容半径各异的多种重金属离子^[60]. 为了打破这一拓扑结构局限, 杨庆芸等^[61]采用了一种“辅助配体介导的结构拓扑调控”策略, 他们以4,4',4''-次氨基三苯甲酸(H_3NTB)为主配体, 仅仅通过替换含有不同空间构型的辅助含氮配体(1,4-二(1*H*-咪唑-1-基)丁烷(DIMB)、1,4-二(1*H*-2-甲基咪唑-1-基)丁烷(DMIMB)、9,10-二(4-吡啶基)蒽(dpa))便成功诱导Co-MOF发生了拓扑重构(图8a), 实现了从二维网络向三维多孔框架结构的转变. 这种对孔道微环境的精准调控, 极大地拓宽了材料的识别范围, 使其作为多响应发光传感器, 成功实现了对水溶液中 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的选择性检测.

上述策略大多数依赖目标分析物触发的“荧光猝

灭”机制, 但在复杂水体中诸多顺磁性杂质离子也能引发类似的猝灭现象, 从而极易产生假阳性信号. 因此针对重金属 Hg^{2+} 开发一种罕见的“荧光增强”型传感器成为突破抗干扰瓶颈的关键所在. 为实现这一目标, 孙茜课题组^[62]创新性地运用了“特定功能基团预修饰”策略, 将具有强吸电子效应的硝基($-\text{NO}_2$)通过共价链接到配体上, 从而构建了一种双互穿结构的Co(II)-MOF. 这些被限制于狭窄孔道内的硝基功能位点不仅能够通过IFE对 MnO_4^- 产生高选择性的猝灭($\text{LOD}=1.5 \mu\text{M}$), 还能在特异性结合 Hg^{2+} 后, 使得其分子内电荷转移(ICT)过程受到阻断, 进而引发了显著的荧光增强响应($\text{LOD}=4.1 \mu\text{M}$). 这种高对比度的双模态响应机制, 使得研究人员在紫外灯照射下即可用肉眼直观辨识目标污染物, 极大地提升了临床与环境筛查的抗干扰可靠性(图8b).

尽管“荧光增强”策略能有效规避背景假阳性, 但光学传感始终难以摆脱对紫外光源或精密光谱仪器的依赖, 这在资源匮乏的户外现场即时检测中成为了难以逾越的应用壁垒. 此外, 为了赋予MOF针对特定重金属 Hg^{2+} 的极致选择性, 传统策略常需偶联昂贵且极易降解的富胸腺嘧啶(T-rich)长链DNA适体. 为同时打破“仪器依赖”与“长链适体脆弱性”的双重桎梏, 凌桂霞团队^[63]开发了一种基于可调节Co-MOF活性位点的“血糖仪(PGM)”双模态便携传感策略(图9a), 该研究巧妙地摒弃了脆弱的传统长链DNA, 转而采用单核苷酸(胸腺嘧啶-1-乙酸)对Co-MOF的表面进行靶向功能化修饰(图9b); DFT计算深刻揭示, 当目标物 Hg^{2+} 通过经

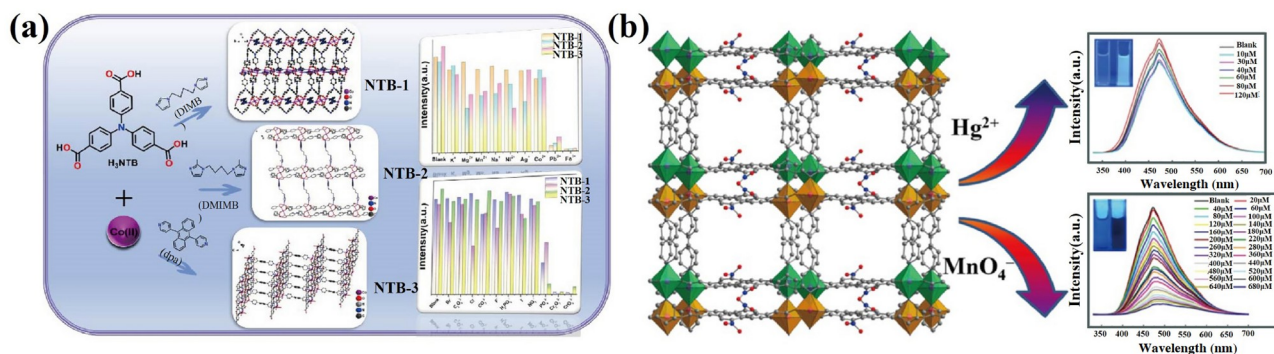


图8 (网络版彩图) (a) NTB-1~3的合成及荧光识别 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。^[61] (b) $[\text{Co}(\text{NPDC})(\text{bpee})] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 特异性识别 Hg^{2+} 和 MnO_4^- 。^[62]

Figure 8 (Color online) (a) Synthesis of NTB-1~3 and fluorescence recognition of Pb^{2+} , Fe^{3+} , CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Adapted with permission from Ref. [61], copyright by Elsevier (2025). (b) Specific recognition of Hg^{2+} and MnO_4^- by $[\text{Co}(\text{NPDC})(\text{bpee})] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Adapted with permission from Ref. [62], copyright by Elsevier (2018).

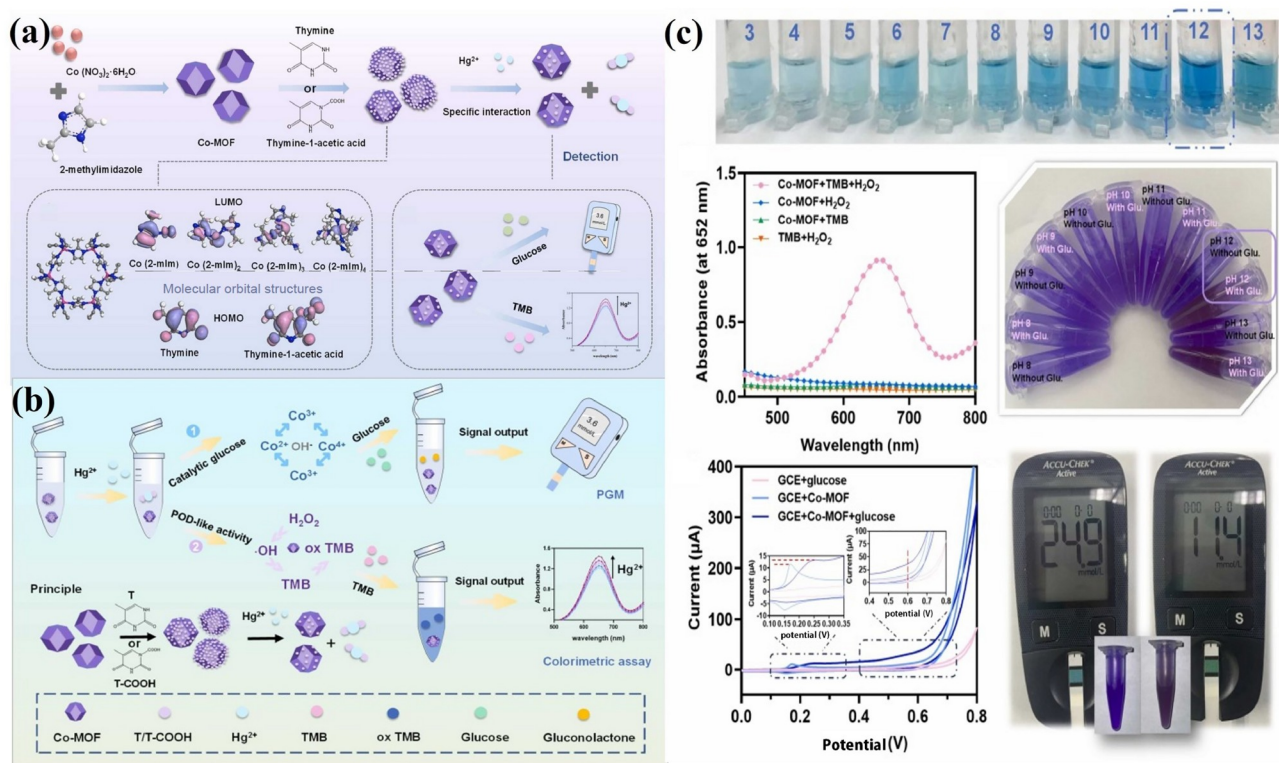


图9 (网络版彩图)基于PGM与比色法的双模式检测。(a) 采用单核苷酸(胸腺嘧啶-1-乙酸)进行靶向功能化修饰的Co-MOF材料制备。(b) 基于可调节Co-MOF材料活性位点的双模式传感策略用于 Hg^{2+} 检测。(c) Co-MOF的催化能力测试^[63]

Figure 9 (Color online) PGM and colorimetric dual-mode detection. (a) Preparation of Co-MOF modified by targeted functionalization with a single nucleotide (thymine-1-acetic acid). (b) Dual-mode sensing strategy for Hg^{2+} detection based on adjustable active sites in cobalt-based metal-organic frameworks. (c) Catalytic performance of Co-MOF. Adapted with permission from Ref. [63], copyright by Elsevier (2024).

典的 $\text{T-Hg}^{2+}\text{-T}$ 特异性配位作用被捕获时, 会引起Co-MOF局域电子结构的重排, 从而精准调控其本征的类过氧化物酶催化活性。这种基于活性位点可调节的催化放大机制, 不仅可以通过底物的显色反应实现肉眼可视化的定性筛查, 更能将 Hg^{2+} 的浓度信号转化为市售便携式血糖仪的数字电信号进行精准定量(图9c)。这种化繁为简的单核苷酸修饰与便携式电子终端联用策略, 为重金属的无损、低成本现场监测提供了一种极具通用潜力的范式。

结合上述研究成果来看, 从引入未配位咪唑基团, 到调控辅助配体, 再到硝基靶向预修饰以及单核苷酸介导的纳米酶活性调控, 结合现有研究数据分析可见, Co-MOFs的光学传感性能与特异性已经实现了指数级的提升。尽管如此, 我们仍需客观审视该领域的发展现状——受限于当前的表征手段, 目前该领域的研究仍高度局限于实验室内的原理性验证阶段。上述所提

及的那些优异的检测限和选择性数据, 几乎全是在由分析纯试剂和超纯水配制的理想体系中获得的, 而在真实的生态水体(如工业废水、富营养化湖水)中, 往往存在着极高浓度的碱金属/碱土金属(Na^+ 、 Ca^{2+})、天然腐殖质以及大量悬浮微粒。这些复杂的环境基质不仅会与目标重金属发生强烈的竞争性吸附, 其大分子有机物还会迅速堵塞MOFs的微孔, 并引发严重的背景光散射与非特异性猝灭。

因此, 未来Co-MOFs传感研究若要打破僵局, 不应仅停留在合成更多结构新颖的粉末晶体上, 还应转向开发超疏水-亲金属的半透膜包裹材料以适应真实的生态水体。

3.3.2 挥发性有机物——FA的精准监测

FA作为最基础却极具反应活性的羰基物种(reactive carbonyl species, RCS), 不仅是室内空气与工业排

放中普遍存在的挥发性环境污染物,亦是生物体内DNA/RNA组蛋白去甲基化过程中的关键内源性代谢产物。长期或高剂量的FA暴露会引发严重的细胞氧化应激与神经元退行性病变,被世界卫生组织(WHO)明确列为致癌物^[64,65]。鉴于其极高的挥发性和毒性,开发能够在其暴露限值内实现极速、高特异性响应的传感平台成为环境分析与毒理学监测的迫切需求^[66,67]。

有别于传统的依赖气-固界面物理吸附的化学电阻型气体传感,本研究完全基于主客体相互作用诱导的光学信号转导,实现了对溶液体系中FA的特异性侦测。传统的FA荧光探针主要基于亲核加成机制^[68],但这类传统有机探针在水相环境中极易发生聚集诱导猝灭(ACQ)现象且缺乏刚性的空间限域效应,导致其在面对具有相似化学性质的醛类同系物时往往表现出严重的交叉反应,无法实现高选择性识别。Mondal课题组^[25]提出了一种“受限孔道内的靶向亲核加成”策略,并通过溶剂热法成功合成了一种胺基模板化的双靶点探针 $[\text{Co}(\text{phen})(5\text{-aipa})]_n$ 。该方案的核心优势是未参与金属配位的胺基($-\text{NH}_2$)被均匀且刚性地锚定在MOF

的微孔壁上作为FA特异性结合的受点。在水相分散液中,该Co-MOF初始受制于配体内电荷转移而处于荧光“关闭”状态(图10),当FA分子进入孔道并与受点发生席夫碱缩合反应后,不仅改变了局域电子云分布还触发了显著的分子内电荷转移,导致探针的荧光发射强度剧增(约3.95倍)并伴随10 nm的光谱红移,得益于这种荧光增强机制与MOF孔道的分子筛分效应,该传感器完美排除了苯甲醛、戊二醛等较大体积同系物的干扰,实现了高达 $9.77\ \mu\text{M}$ 的极低检测限,远优于WHO设定的安全标准。

综合评估,通过在Co-MOF中引入亲核反应位点来实现靶向荧光增强响应,无疑为羰基污染物的特异性识别提供了一种高效的分子工程范式。然而,从环境分析化学的实用化视角审视,当前基于该策略的研究仍存在一个待跨越的相态转化鸿沟。Mondal等^[25]的探针评估以及绝大多数现有的荧光滴定实验,均是在液相悬浮体中进行的。但作为典型的挥发性有机物,FA在实际环境(如刚装修的室内、工业车间)中主要以气态形式存在。液相检测不仅需要繁琐的采样与气体

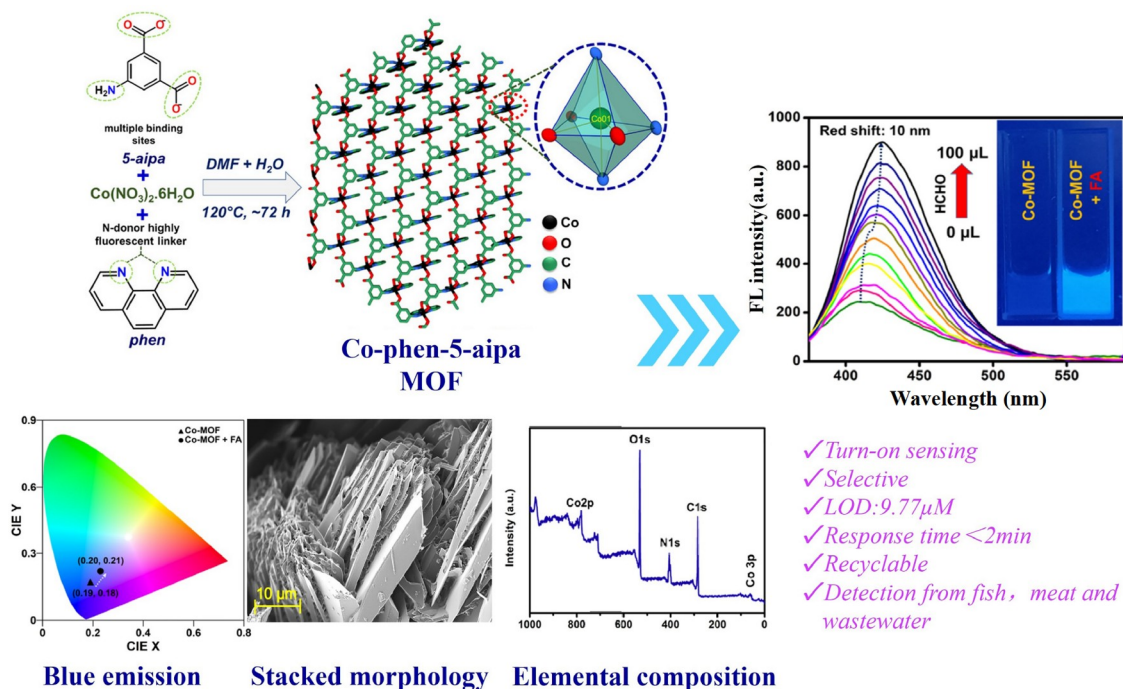


图10 (网络版彩图) $[\text{Co}(\text{phen})(5\text{-aipa})]_n$ 的合成方案、MOF晶粒表面形貌、向MOF悬浮液中逐步添加FA时的发光增强现象(插图: 紫外照射下的开启响应)^[25]

Figure 10 (Color online) Synthetic scheme of $[\text{Co}(\text{phen})(5\text{-aipa})]_n$, surface morphology of MOF crystal grains, and luminescence enhancement of the MOF suspension upon gradual addition of FA in water (inset: turn-on response under UV irradiation). Adapted with permission from Ref. [25], copyright by WILEY-VCH (2025).

吸收转化步骤, 更容易受到水溶液中其他亲核/亲电物种的基质干扰. 因此, 未来的突破焦点不应仅局限于在液相中追求更低的检测限, 还应致力于“气-固”界面传感器的开发.

4 总结与展望

Co-MOFs凭借其高度可定制的孔道拓扑结构、极其丰富的开放金属位点以及 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 卓越的氧化还原电催化活性, 在应对全球“食物-药品-环境”纽带带来的复杂污染挑战中展现出无可替代的传感潜力. 本文系统梳理了Co-MOFs在食品、药物与生物标志物定量、重金属离子预警等领域的最新进展, 并深刻揭示了其基于配位场微调触发的光学响应与基于界面电子传输的电化学放大机制.

尽管基于Co-MOFs的传感平台在概念验证阶段取得了令人瞩目的成果, 但从理想的实验室溶液迈向真实、极端的现场POCT的路径上, 仍横亘着坚固的物理化学壁垒^[69]. 未来的研究破局应聚焦于以下三大关键维度: (1) 从“被动抗干扰”向“主动自校准”的机制跃迁. 当前多数Co-MOFs光学传感器高度依赖目标物引发的“荧光猝灭”机制, 但在面对富含天然色素、自发光蛋白及腐殖酸的复杂流体时极易因光学散射产生严重的假阳性信号. 虽然部分研究引入了特定的靶向受点以实现“点亮”响应, 但单波长发射仍易受探针浓度与环境光源波动的干扰. 因此, 未来的设计范式应向构建双发射比率型Co-MOFs或集成光电双模态交叉验证系统的方向演进, 利用内参比信号从根本上

消除基质效应的系统误差^[70]. (2) 打破“活性”与“稳定性/导电性”的本征互斥瓶颈. 在电化学传感中, 绝缘的有机配体严重阻碍了体相电子传输, 现有研究多采用高温热解衍生化或碳基复合物策略来提升导电性, 但这往往以不可逆地牺牲MOF原始的高度有序微孔和特异性分子筛分能力为巨大代价; 此外, 高孔隙率的Co-MOFs在强酸/碱或富含强竞争性配位体的真实萃取基质中易发生拓扑坍塌或金属离子(Co^{2+})浸出. 因此, 亟需通过晶体工程开发基于共轭平面配体的本征二维导电Co-MOFs并结合表面防污工程, 在维持活性位点100%暴露的同时赋予界面卓越的抗生物污损与化学耐受能力. (3) 除此之外, 最重要的是要拥抱“数据驱动”与“机器学习”的智能化范式^[71]; 面对庞大的Co-MOFs结构空间, 传统的“经验直觉-试错验证”研发模式已显现出极大的滞后性, 随着计算材料学的崛起, 引入机器学习算法正在重塑先进传感材料的设计逻辑^[72], 未来的发展不仅在于利用高通量筛选结合DFT, 精准预测并反向设计能够完美匹配目标分析物能级的最佳配体组合, 更在于信号解析终端的智能化——利用主成分分析(PCA)或深度神经网络算法, 解析多组分复杂基质中的交叉响应信号, 构建能够同时执行“高通量识别-智能计算-毒性预警”的微流控集成逻辑芯片^[73].

综上所述, 随着合成化学、界面工程与人工智能的深度交叉融合, Co-MOFs传感平台必将跨越材料本身的物理化学极限, 为构建全球化、智能化、全天候的生命健康与生态安全监测网络提供不可或缺的核心技术引擎.

参考文献

- Zhang Y, Li LW, Wang YF, Zhao PC, Lv XS, Zhang ZY. *Acta Mater Compos Sin*, 2026, 43: 2917–2931 (in Chinese) [张月, 李林威, 王逸飞, 赵鹏程, 吕晓森, 张振宇. 复合材料学报, 2026, 43: 2917–2931]
- Li ZC, Shang Q, Wang ZB. *Chin Food Saf Mag*, 2025, 19: 14–16 (in Chinese) [李治成, 尚琪, 王智斌. 食品安全导刊, 2025, 19: 14–16]
- Zhou Y, Chen XG, Ming Z, Liang JY. *Chem Res Appl*, 2023, 35: 737–744 (in Chinese) [周艳, 陈学国, 明珠, 梁俊阳. 化学研究与应用, 2023, 35: 737–744]
- Lv X, Zhang Y. *InOrg Chem Commun*, 2026, 188: 116421
- Wang Z, Zhang Y, Zhao P, Zhang Z, Wang Y, Li Y. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 3030–3041 (in Chinese) [王宗兴, 张月, 赵鹏程, 张振宇, 王逸飞, 李扬动. 中国科学: 化学, 2025, 55: 3030–3041]
- Chen WT, Zhuang XY, An HY, Lai ZJ, Wang AR, Luo YN, Shi ZF, Li JM. *J Synth Cryst*, 2025, 54: 1642–1653 (in Chinese) [陈文涛, 庄杏宜, 安航宜, 来中杰, 王爱荣, 罗亚妮, 史忠丰, 李家明. 人工晶体学报, 2025, 54: 1642–1653]
- Liu YM, Zhang Y, Li HD, You X. *New Chem Mater*, 2025, 53: 1–6 (in Chinese) [刘雨穆, 张月, 李宏达, 由岫. 化工新型材料, 2025, 53: 1–6]

- 8 Wang YF, Zhang Y, Zhao PC, You X. *Mater Rep*, 2025, 39: 24060108–24060112 (in Chinese) [王逸飞, 张月, 赵鹏程, 由岫. 材料导报, 2025, 39: 24060108–24060112]
- 9 Guo Z, Zeng H, Dong Y, Mu X, Li J, Dai Z. *Anal Chem*, 2026, 98: 2613–2632
- 10 Qiao Y, Hou H. *J Mater Chem B*, 2026, 14: 5136–5183
- 11 Lin Y, Li L, Shi Z, Zhang L, Li K, Chen J, Wang H, Lee JM. *Small*, 2024, 20: e2309841
- 12 Leelasree T, Aggarwal H. *Mater Adv*, 2025, 6: 1423–1430
- 13 Ru J, Shi YX, Wang YX, Guo Q, Ma XX, Li LL, Wang YL, Ma CL. *J Clust Sci*, 2023, 34: 1989–1997
- 14 Ru J, Shi YX, Fu SC, Cao F, Guo Q, Wang YL. *Inorg Chim Acta*, 2024, 561: 121849
- 15 Zou J, Liu J, Jiang J, Chen S, Wang L, Zhao G, Lu L. *Chem Eng J*, 2025, 526: 170880
- 16 Liu YM, Zhang Y, Li HD, Wang YF, Yang ZC, Feng RT, Zhang ZY. *Acta Mater Compos Sin*, 2026, 43: 2690–2705 (in Chinese) [刘雨穆, 张月, 李宏达, 王逸飞, 杨智超, 冯瑞婷, 张振宇. 复合材料学报, 2026, 43: 2690–2705]
- 17 Li H, Gao G. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1772–1786 (in Chinese) [李宏达, 高国恒. 中国科学: 化学, 2022, 52: 1772–1786]
- 18 Wang C, Jiang H, Li H, Xu X, Yue W. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2940–2954 (in Chinese) [王聪聪, 蒋浩天, 李宏达, 许晓德, 岳伟. 中国科学: 化学, 2025, 55: 2940–2954]
- 19 Ma N, Chen Y. *Ceram Int*, 2026, 52: 7884–7897
- 20 Sharma I, Arya K, Kaur J, Sahoo SC, Mehta SK, Kataria R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 70248–70265
- 21 Jiang Y, Lv S, Zhou Z, Kong W, Liu J, Zhang Y, Zhu M, Sun Y, Wu S. *Coord Chem Rev*, 2026, 547: 217124
- 22 Jafari S, Pourmortazavi SM, Ehsani A, Mirsadeghi S. *Anal Biochem*, 2023, 681: 115334
- 23 Tsai HY, Shen CH, Tsai MD, Chang YN, Liang YC, Wu KC, Kung CW. *ACS Appl Nano Mater*, 2025, 8: 19433–19443
- 24 Ambrogi EK, Mirica KA. *Anal Chem*, 2025, 97: 4253–4274
- 25 Mondal U, Pal R, Goswami B, Banerjee P. *Anal Sens*, 2025, 5: 2400116
- 26 Marimuthu M, Arumugam SS, Jiao T, Sabarinathan D, Li H, Chen Q. *TrAC Trends Anal Chem*, 2022, 154: 116642
- 27 Lv ZY, Li HD, Zou N, Zhang S, Zhu Y. *J Crim. Invest Police Univ China*, 2016, 1: 77–80 (in Chinese) [吕勇智, 李宏达, 邹宁, 张硕, 朱昱. 中国刑警学院学报, 2016, 1: 77–80]
- 28 Wang J, Ni Y. *Mater Res Bull*, 2020, 123: 110721
- 29 Bai W, Li Y, Liang P, Zhang Z, Xu Y, Yang Z, Yang K, Lv J, Xie H, Cao W, Zheng J. *J Food Composition Anal*, 2023, 121: 105385
- 30 Yang Z, Zhou X, Yin Y, Xue H, Fang W. *J Alloys Compd*, 2022, 911: 164915
- 31 Gunnell D, Eddleston M, Phillips MR, Konradsen F. *BMC Public Health*, 2007, 7: 357
- 32 Wei P, Han W, Xie L, Zhu L, He B, Cao X. *Chem Eng J*, 2025, 509: 160902
- 33 Dos Santos DM, Migliorini FL, Soares AC, Mattoso LHC, Oliveira Jr. ON, Correa DS. *Electroanalysis*, 2023, 35: e202100672
- 34 Jia CZ, Chen XG, Wang Y, Chen GL, Zhong T. *Fujian Anal Test*, 2025, 34: 19–24 (in Chinese) [贾长政, 陈学国, 王洋, 陈桂淋, 钟婷. 福建分析测试, 2025, 34: 19–24]
- 35 Bai W, Qin G, Wang J, Li L, Ni Y. *Dyes Pigments*, 2021, 193: 109473
- 36 Balilty R, Liberman I, Shimoni R, Hod I. *Langmuir*, 2025, 41: 34522–34532
- 37 Ogunbanjo O, Rodríguez P, Anderson P. *Mater Chem Front*, 2025, 9: 1650–1680
- 38 Saghatforoush L, Mahmoudi T, Khorablou Z, Nasiri H, Bakhtiari A, Sajadi SAA. *Sci Rep*, 2023, 13: 16803
- 39 Dey B, Kushwaha KS, Singh R, Al-Humaidi JY, Albishri A, Hossain SS, Mukherjee SK, Rahman MM, Choudhury A. *J MacroMol Sci Part A*, 2025, 62: 172–186
- 40 Yu T, Suo Z, Zhang X, Shen H, Wei M, Jin H, He B, Ren W, Xu Y. *Chem Eng J*, 2024, 495: 153596
- 41 Zhou ZX, Yang YA, Ren SX, Li S, Gao ZX. *J Food Saf Qual*, 2023, 14: 31–39 (in Chinese) [周子萱, 杨迎澳, 任舒悦, 李双, 高志贤. 食品安全质量检测学报, 2023, 14: 31–39]
- 42 Cheng G, Liu C, Chen S, Li Y, Gao L, Ren L, Chen W, Wang Z. *MicroChem J*, 2025, 217: 114992
- 43 Wu TT, Yu ZC. *Chin J Hosp Pharm*, 2026, 46: 1332–1337 (in Chinese) [吴婷婷, 余自成. 中国医院药学杂志, 2026, 46: 1332–1337]
- 44 Sun W, Huo Y, Feng X, Wei L, Lu X, Liu S, Gao Z. *Coord Chem Rev*, 2025, 535: 216638
- 45 Elanthamilan E, Wang SF. *Chemosensors*, 2023, 11: 544
- 46 Akhter S, Basirun WJ, Shalauddin M, Johan MR, Bagheri S, Akbarzadeh O, Anuar NS. *Mater Chem Phys*, 2020, 253: 123393

- 47 Sundaresan P, Yamuna A, Chen SM. *Ultrasons SonoChem*, 2020, 67: 105146
- 48 Khezerloo E, Hekmat F, Irajizad A, Shahrokhian S. *ACS Appl Nano Mater*, 2025, 8: 7736–7746
- 49 Shalauddin M, Akhter S, Basirun WJ, Bagheri S, Anuar NS, Johan MR. *Electrochim Acta*, 2019, 304: 323–333
- 50 Akhter S, Basirun WJ, Alias Y, Johan MR, Bagheri S, Shalauddin M, Ladan M, Anuar NS. *Anal Biochem*, 2018, 551: 29–36
- 51 Anuar NS, Basirun WJ, Shalauddin M, Akhter S. *RSC Adv*, 2020, 10: 17336–17344
- 52 Wang ZX, Zhang Y, Zhao PC, Wang YF, Nan C, Zhang ZY. *Prog Chem*, 2025, 37: 612–620 (in Chinese) [王宗兴, 张月, 赵鹏程, 王逸飞, 南策, 张祉悦. 化学进展, 2025, 37: 612–620]
- 53 Akhter S, Mohd Zain NK, Shalauddin M, Singh VK, Misnon II, Sharma RK, Das S, Basirun WJ, Johan MR, Jose R. *Sens Actuat A-Phys*, 2021, 325: 112711
- 54 Kayani KF, Mohammed SJ, Ghafoor D, Rahim MK, Ahmed HR. *Mater Adv*, 2024, 5: 4618–4633
- 55 Knudsen E, Tadge J, Coggins C, Venketaraman V. *Front Pharmacol*, 2026, 16: 1737199
- 56 Zhu J, Xia T, Cui Y, Yang Y, Qian G. *J Solid State Chem*, 2019, 270: 317–323
- 57 Lai X, Shen Y, Gao S, Chen Y, Cui Y, Ning D, Ji X, Liu Z, Wang L. *Biosens Bioelectron*, 2022, 213: 114446
- 58 Huang W, Xu Y, Yang Y, Sun J, Hu M, Hao F, Xiao F. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2424018
- 59 Gao QY, Hou YW, Li SS. *Ecol Environ Prot Restor*, 2026, 39: 30–32 (in Chinese) [高青原, 侯云雯, 李珊珊. 生态环境保护与修复, 2026, 39: 30–32]
- 60 Zhou YJ, Li HD. *Guangdong Chem Ind*, 2020, 47: 106–108 (in Chinese) [周莹健, 李宏达. 广东化工, 2020, 47: 106–108]
- 61 Yang QY, Fu SC, Shi YX, Li T, Ru J, Wang HY, Guo Q. *J Mol Structure*, 2025, 1319: 139631
- 62 Li F, Hong YS, Zuo KX, Sun Q, Gao EQ. *J Solid State Chem*, 2018, 270: 509–515
- 63 Xu J, Zhang Y, Zhu X, Ling G, Zhang P. *J Hazard Mater*, 2024, 465: 133424
- 64 Zhang Y, Yan B. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 5652–5657
- 65 Nandi S, Sharma E, Trivedi V, Biswas S. *Inorg Chem*, 2018, 57: 15149–15157
- 66 Wei YB, Wang MJ, Luo D, Huang YL, Xie M, Lu W, Shu X, Li D. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 2416–2424
- 67 Che H, Li Y, Tian X, Yang C, Lu L, Nie Y. *J Hazard Mater*, 2021, 410: 124624
- 68 Zhao Y, Zhang T. *Acta Laser Biol Sin*, 2022, 31: 193–201 (in Chinese) [赵予, 张涛. 激光生物学报, 2022, 31: 193–201]
- 69 Khan IM, Khan SU, Khan S, Alissa M, Alhegaili AS, Almotiry S, Wang Z. *Coord Chem Rev*, 2026, 558: 217740
- 70 Lv W, Song N, Shao YD, Zhai QG. *Inorg Chem*, 2025, 64: 19812–19821
- 71 Qiu Y, Chen W, Ma L, Huang C. *Coord Chem Rev*, 2026, 552: 217506
- 72 Benedetto G, Damacet P, Shehayeb EO, Fabusola G, Simon CM, Mirica KA. *ACS Sens*, 2025, 10: 7787–7798
- 73 Park J, Kim H, Kang Y, Lim Y, Kim J. *JACS Au*, 2024, 4: 3727–3743

Application of chemical sensing properties of cobalt-based metal-organic frameworks in food, pharmaceutical and environmental fields

Shuchuan Fu, Yue Zhang, Peng Wang, Baokun Shan, Xueguo Chen^{*}, Hongda Li^{*}

College of Criminal Science and Technology, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110854, China

**Corresponding authors (email: chenxueguo@cipuc.edu.cn; lhd870821@163.com)*

Abstract: In response to the demand for on-site rapid detection of trace pollutants in the food, pharmaceutical, and environmental fields, metal-organic frameworks (MOFs) have become a research hotspot for high-performance sensing materials. Cobalt-based metal-organic frameworks (Co-MOFs), relying on the excellent electrocatalytic activity of the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redox couple, the unique photoelectric response induced by paramagnetism, along with functionally versatile organic ligands and tunable pore structures, have effectively overcome the sensing limitations of traditional MOFs. Considering the dominant role of optical and electrochemical sensing in current research, this review centrally focuses on discussing these two major sensing paradigms. This review systematically elaborates on the two core sensing mechanisms of Co-MOFs: optical sensing based on coordination field regulation and electrochemical sensing that overcomes the insulation bottleneck. It summarizes the application progress of Co-MOFs in food safety (antibiotics, additives, pesticide residues, and spoilage gases), biomedicine (pharmaceutically active ingredients, biomarkers), and environmental monitoring (heavy metals, formaldehyde). Meanwhile, the bottlenecks such as poor electrical conductivity, insufficient chemical stability, and weak anti-matrix interference ability are analyzed. Finally, optimization directions including ratiometric sensing, intrinsic conductive design, and machine learning-assisted intelligent analysis are proposed, which provide theoretical and technical support for constructing efficient sensing platforms suitable for complex real matrices.

Keywords: cobalt-based metal-organic frameworks, chemical sensing, food safety, drug monitoring, environmental pollutants

doi: [10.1360/SSC-2026-0092](https://doi.org/10.1360/SSC-2026-0092)