

分析测试

铽-金属有机骨架对色氨酸的
荧光识别与检测尚可霞^{1,2*}, 王国云¹, 邵元萍¹, 张文超¹, 何文涛^{1,2}(1. 河西学院医学院, 甘肃 张掖 734000;
2. 甘肃省河西走廊特色资源利用重点实验室, 甘肃 张掖 734000)

摘要: 采用水热法制备了铽-金属有机骨架 (Tb-MOF), 并用于常见氨基酸的识别和检测。探究了 pH、有机溶剂、干扰氨基酸对 Tb-MOF 荧光强度的影响。结果表明, 该固态 Tb-MOF 作为荧光传感器可在水溶液中稳定存在, 具有优良的 pH 稳定性、溶剂稳定性和发光稳定性。荧光传感测试结果表明, 在所研究的 13 种常见氨基酸中, 色氨酸能使 Tb-MOF 的荧光信号发生荧光猝灭且猝灭效果最佳, 猝灭百分数达 79.0%, 比荧光猝灭效果次之的甲硫氨酸 (猝灭百分数为 48.0%) 高出 30% 以上。色氨酸的荧光猝灭系数 $K_{sv} = 4.73 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 。Tb-MOF 对色氨酸的检出限为 $0.1008 \mu\text{mol/L}$, 可抵御多种氨基酸的干扰。Tb-MOF 可以通过肉眼实现色氨酸的有效识别, 且对色氨酸的检测具有低的检测限和良好的抗干扰能力。

关键词: 铽-金属有机骨架; 色氨酸; 荧光识别; 检测

中图分类号: O62

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)08-0232-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.043

Fluorescence identification and detection of tryptophan by
terbium-metal organic frameworkSHANG Ke-xia^{1,2*}, WANG Guo-yun¹, SHAO Yuan-ping¹, ZHANG Wen-chao¹, HE Wen-tao^{1,2}(1. Medical College, Hexi University, Zhangye 734000, China; 2. Gansu Provincial Key Laboratory of
Characteristic Resources Utilization in Hexi Corridor, Zhangye 734000, China)

Abstract: A terbium-metal organic framework (Tb-MOF) is prepared via hydrothermal method, and applied for the recognition and detection of common amino acids. The effects of pH, organic solvent and interfering amino acids on the fluorescence intensity of Tb-MOF are investigated. It is shown that this solid Tb-MOF can stably exist in aqueous solution, and has excellent pH stability, solvent stability and luminescence stability. It is indicated from the fluorescence sensing test results that tryptophan can quench the fluorescence signal of Tb-MOF, and deliver the best quenching effect among thirteen kinds of common amino acids studied, with a quenching percentage of 79.0%, which is more than 30% higher than methionine (48.0%) that has the second fluorescence quenching effect among amino acids studied. The fluorescence quenching coefficient of tryptophan K_{sv} is $4.73 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. The detection limit of Tb-MOF for tryptophan is $0.1008 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, which can resist the interference of various other amino acids. Tryptophan can be recognized effectively by the naked eye by means of Tb-MOF, and the detection of tryptophan by Tb-MOF has low detection limit and good anti-interference ability.

Key words: Tb-MOF; tryptophan; fluorescent recognition; detection

氨基酸是一种含有双性基团的化学物质, 同时包含了氨基和羧基^[1], 它的含量高低与多种疾病息息相关。而在人体内, 全谱氨基酸是一个相对平衡的状态, 这一状态的失衡是众多疾病的诱因或表现形式^[2]。目前已经发现了 20 多种氨基酸参与组成人体的蛋白质^[3], 人体内的氨基酸不应过量, 如若过量, 就会加强肝肾的负担或造成炎性肠病^[4]。同样, 人体缺少氨基酸也会使机体生理功能紊乱, 影响

机体的正常功能而引起疾病的发生^[5]。色氨酸是人体内的必须氨基酸之一, 同时也是合成烟酸的重要物质^[6]。色氨酸的摄入能够提高人体的抗氧化能力, 从而提高睡眠质量^[7]; 色氨酸还可以补充营养、降低痛觉、缓解焦虑以及减少紧张情绪^[8]。因此, 检测常见的氨基酸含量, 可以为预防早期疾病、改善身体营养状态提供一定的参考指标。目前检测氨基酸的方法主要有电化学分析法、氨基酸自

收稿日期: 2023-11-22; 修回日期: 2024-05-29

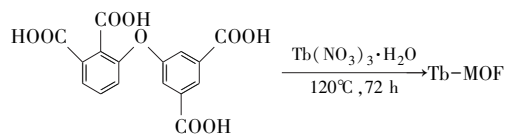
基金项目: 甘肃省高校教师创新基金项目 (2023B-178, 2024B-158); 国家大学生创新创业训练计划项目 (202210740062); 河西学院博士科研启动基金 (KYQD2020014)

作者简介: 尚可霞 (1984-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为稀土发光金属有机骨架的设计及性能研究, 通讯联系人, zyyzht@163.com。

动分析仪法、薄层色谱法、液相色谱法、分光光度法^[9]等,但是这些检测方法存在成本高、仪器操作复杂、维修成本高、灵敏性低等缺点。与其相比荧光分光光度法具有可移植性强、检出限低、选择性高、灵敏度高、操作简便、反应迅速等优点^[10]。发光检测因操作简单、响应速度快、选择性高而备受关注。

金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)又称多孔配位聚合物,是一类具有无限网络结构的多孔材料,是由无机金属离子和有机配体通过水热合成法等方法自组装而成的一种有机与无机相结合的杂化多孔材料^[11]。MOFs因为具有多孔性、比表面积大^[12]、柔性可调的孔道结构^[13]、大孔隙率等优点,使得近几年来在发光传感器上的应用越来越受人们的关注。同时稀土金属有机骨架也在光的催化降解、气体存储分离、药物传输、磁性材料、荧光传感器、发光材料^[14-16]等领域被人们关注和研究。另外,MOFs是一种以荧光猝灭和增强为机理的新型发光材料,因此可以利用这一原理来检测和识别氨基酸。与传统的检测氨基酸的方法相比,MOF荧光生物传感器具有操作简便、成本较低、便于观察等显著优势,而某些氨基酸分子具有特殊结构和性质,故该荧光材料有望成为检测和识别氨基酸的发光传感器。鉴于此,本工作通过水热法合成了荧光传感材料Tb-MOF,并成功应用于常见氨基酸的荧光识别和检测。

本文中Tb-MOF的合成路线如下所示:



1 仪器及试剂

1.1 仪器

紫外-可见分光光度计,UV-2600型,日本岛津公司 Shimadzu Corporation 生产;粉末 X 射线衍射仪,PANalytical X'Pert³型,荷兰帕纳科公司生产;同步热分析仪,STA 449 F3Jupiter@型,德国耐驰生产;傅里叶红外光谱仪,Nicolet iS 50型,美国 Thermo Scientific 生产;超声波清洗器,KQ5200型,昆山舒美超声仪器有限公司生产;荧光分光光度计,F98型,上海棱光技术有限公司生产;体视显微镜,N-117M型,宁波永新光学股份有限公司生产;电热恒温干燥箱,DHG-9036A型,上海精宏实验设备有限公司生

产;三用紫外分析仪,ZF-I型,上海骥辉分析仪器有限公司生产。

1.2 试剂

异亮氨酸、甘氨酸、天门冬氨酸、丝氨酸、色氨酸,北京索莱宝科技有限公司生产;谷胱甘肽、亮氨酸、半胱氨酸、丙氨酸、苏氨酸、脯氨酸、甲硫氨酸,上海中泰化学试剂有限公司生产;缬氨酸,天津市大茂化学试剂厂生产;六水合硝酸铽、3-(3',5'-二羧基苯氧基)邻苯二甲酸,上海麦克林生化科技有限公司生产;无水乙醇,烟台市双双化工有限公司生产;乙腈,天津市致远化学试剂有限公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺,天津市百世化工有限公司生产;*N,N*-二甲基乙酰胺,国药集团化学试剂有限公司生产;丙酮,茂名市雄大化工有限公司生产;纯化水,青海西宁娃哈哈启力有限公司生产;所用试剂均为分析纯。

2 实验方法

2.1 实验条件

荧光光谱测定:测试条件为,激发波长 λ_{ex} = 337 nm,扫描范围 400 ~ 650 nm、发射波长 λ_{em} = 546 nm,扫描范围 200 ~ 400 nm、扫描速率 1 000 nm/min、激发狭缝宽度 10 nm。

热重分析测定:升温速率 20°C/min,全程由氮气(N_2)保护,测试温度范围 25 ~ 800°C。

X 射线粉末衍射测定:铜靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 12.5(°)/min,扫描范围 5° ~ 90°。

红外光谱的测定:ATR 附件,扫描范围 600 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率 4.0。

2.2 样品的制备

参考文献方法^[12]合成 Tb-MOF,精密称取 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (45.3 mg, 0.1 mmol) 和 3-(3',5'-二羧基苯氧基)邻苯二甲酸 (34.6 mg, 0.1 mmol),加入 8 mL 水,室温下搅拌 30 min 混合均匀,然后装入 10 mL 玻璃小瓶中,密封到 25 mL 内衬有聚四氟乙烯的耐高压不锈钢反应釜中,在 120°C 下反应 72 h,然后 2°C/h 降至室温,用纯化水洗涤数次,过滤收集产物于室温下自然晾干,产率为 35% (以 Tb 计算)。IR [ATR 附件, cm^{-1} ; 图 1(a): 3 641(w), 3 341(m), 1 662(s), 1 580(s), 1 472(w), 1 395(s), 1 293(m), 1 220(m), 998(m), 861(m), 767(m), 686(s), 636(m)]。

2.3 发光传感测试

精密称取 32.0 mg 研细的 Tb-MOF 粉末,加入

到 32 mL 的纯化水中,得到 1 mg/mL 的 Tb-MOF 分散悬浮液,超声约 30 min,最后在荧光分光光度计上测量空白样品溶液的荧光强度 I_0 和加入分析物后的荧光强度 I 。

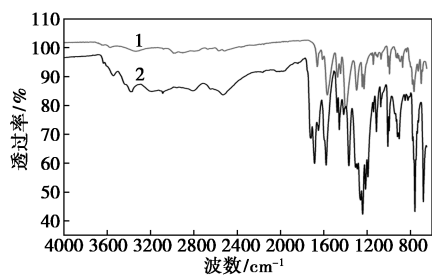
2.4 氨基酸选择性识别测试

取 13 种常见氨基酸溶液,加入到制备好的 Tb-MOF 悬浮液中,检测加入氨基酸分析物前后 Tb-MOF 的荧光强度。通过荧光强度的变化来筛选氨基酸对 Tb-MOF 的荧光猝灭或者增强行为。

3 结果与分析

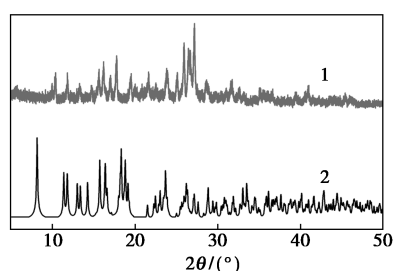
3.1 结构表征

为了确定组成和结构,对 Tb-MOF 进行红外光谱、热重分析、PXRD 测试,结果如图 1 所示。由图 1 (a)可知,配体与 Tb-MOF 的红外光谱的峰位置明显不同,说明它们的结构和成键方式不同。Tb-MOF 在 $1\ 648\sim 1\ 725\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰表明配体与铽离子发生了配位反应,归属于配体的羧基氧原子与



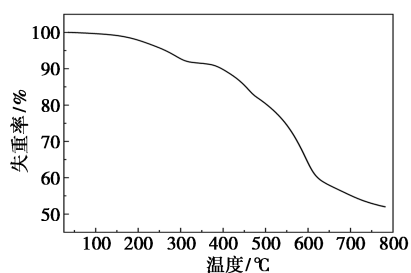
1—Tb-MOF;2—配体

(a) Tb-MOF 和配体的红外光谱图



1—实验值;2—模拟值

(b) Tb-MOF 的 PXRD 谱图



(c) Tb-MOF 的热重曲线图

图 1 Tb-MOF 的红外光谱、PXRD 和热重曲线图

铽离子进行配位的峰;而 $3\ 400\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰归因于配位水中羟基的特征峰;在 $2\ 096\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰归因于配体中未完全脱离的羧基质子的特征峰。这与文献报道^[12]结果相一致。

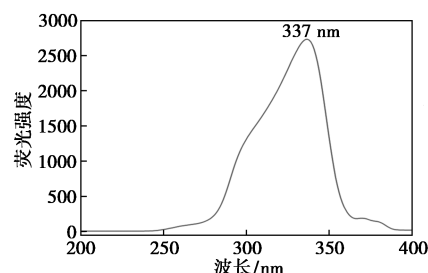
Tb-MOF 的 PXRD 图谱如图 1(b)所示,发现合成样品在 2θ 为 $10^\circ\sim 20^\circ$ 处的衍射峰和 Tb-MOF 单晶的模拟值衍射峰基本保持一致,峰形较尖锐,表明此次实验合成的 Tb-MOF 的晶体结构比较稳定;在 2θ 为 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间的衍射峰与 Tb-MOF 单晶的模拟值在 26° 、 27° 、 28° 处均有较明显的特征衍射峰,说明合成的样品的结晶性良好且相纯度相对较高,杂质较少。

Tb-MOF 的热失重曲线如图 1(c)所示,样品在 $130\sim 345^\circ\text{C}$ 温度范围内重量损失为 11.6%,可以归为 Tb-MOF 中结晶水和配位水分子的离去。样品在 $20\sim 360^\circ\text{C}$ 之间未见明显分解,说明配合物在使用过程中能够保持稳定,这对该样品在较高温度下的应用奠定了良好的基础。当温度升高到 360°C 以后明显失重,配体开始分解,骨架开始坍塌,说明其具有良好的热稳定性。

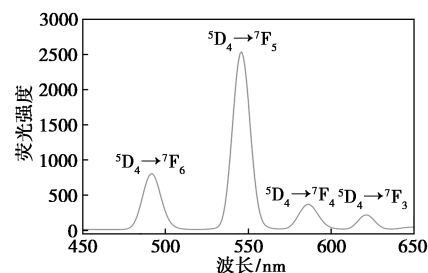
3.2 Tb-MOF 的光致发光性能研究

3.2.1 Tb-MOF 的固态荧光测试

对 Tb-MOF 进行固态荧光测试,如图 2 所示。Tb-MOF 的最大激发波长为 337 nm [图 2(a)],在此激发波长下,测得 Tb-MOF 在 492、546、586、621 nm 处有 4 个明显的特征发射峰 [图 2(b)],分别归属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_4$ 和



(a) $\lambda_{em} = 546\text{ nm}$



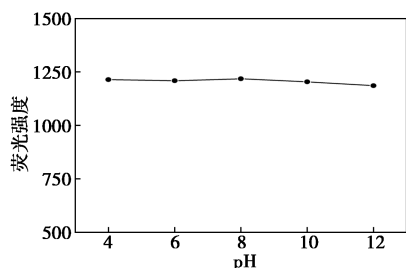
(b) $\lambda_{ex} = 337\text{ nm}$

图 2 Tb-MOF 的荧光激发光谱和发射光谱

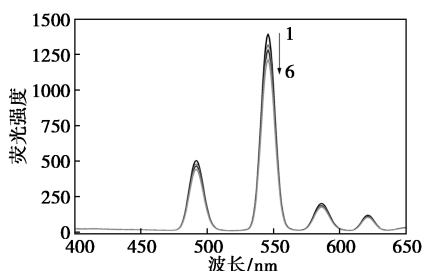
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 特征跃迁, 其中 546 nm 处的荧光强度最大, 发出亮眼的绿色荧光。因此, 选择波长为 546 nm 处为最大发射波长进行稳定性测试和荧光传感测试。

3.2.2 Tb-MOF 的稳定性分析

Tb-MOF 在不同的 pH 溶液和溶剂中稳定性测试如图 3 所示, 结果表明 Tb-MOF 在 pH 为 4、6、8、10、12 的溶液中荧光强度几乎都保持不变, 说明其有很好的酸碱稳定性。同时 Tb-MOF 在乙腈、纯化水、无水乙醇、丙酮、DMA、DMF 6 种溶剂中都有较好的发光稳定性, 尤其是在纯化水中的稳定性更好, 故选择纯化水作为溶剂进行传感性能测试。



(a) Tb-MOF 在不同 pH 条件下的荧光强度变化



1—纯化水; 2—乙腈; 3—无水乙醇; 4—DMF; 5—丙酮; 6—DMA

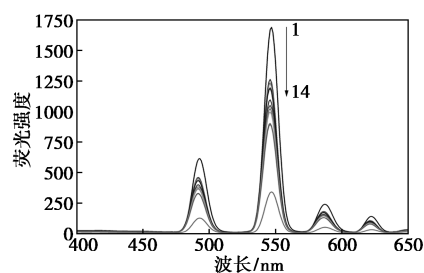
(b) Tb-MOF 在不同溶剂中的荧光强度变化

图 3 Tb-MOF 在不同 pH、溶剂中的荧光强度变化

3.2.3 Tb-MOF 对氨基酸的识别分析

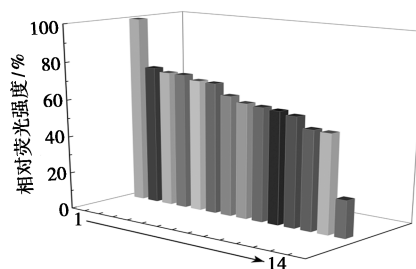
为了研究 Tb-MOF 对氨基酸的选择性识别性能, 选择 13 种常见的氨基酸进行识别分析。如图 4 所示, 发现氨基酸分析物中只有色氨酸对 Tb-MOF 发光的猝灭效果最明显。

如图 4(a) 所示, 在 Tb-MOF 的分散悬浮液中加入异亮氨酸、甘氨酸、谷胱甘肽、天门冬氨酸、亮氨酸、缬氨酸、半胱氨酸、丝氨酸、丙氨酸、苏氨酸、脯氨酸、甲硫氨酸、色氨酸后, Tb-MOF 对分析物均有差异性荧光响应现象, 其中色氨酸的猝灭效果最为明显; 由图 4(b) 的相对荧光强度可知, 异亮氨酸、甘氨酸、谷胱甘肽、天门冬氨酸、亮氨酸、缬氨酸、半胱氨酸、丝氨酸、丙氨酸、苏氨酸、脯氨酸、甲硫氨酸、色氨酸对 Tb-MOF 的荧光猝灭效率分别是 26%、27%、



1—空白; 2—异亮氨酸; 3—甘氨酸; 4—谷胱甘肽;
5—天门冬氨酸; 6—亮氨酸; 7—缬氨酸; 8—半胱氨酸;
9—丝氨酸; 10—丙氨酸; 11—苏氨酸; 12—脯氨酸;
13—甲硫氨酸; 14—色氨酸

(a) 337 nm 激发波长下 Tb-MOF 在不同氨基酸溶液的荧光光谱



(b) 337 nm 激发波长下 Tb-MOF 在不同氨基酸溶液的

相对荧光强度



(c) Tb-MOF 在 365 nm 紫外灯下加入不同氨基酸的
荧光猝灭程度

图 4 Tb-MOF 对各种氨基酸的选择性识别能力

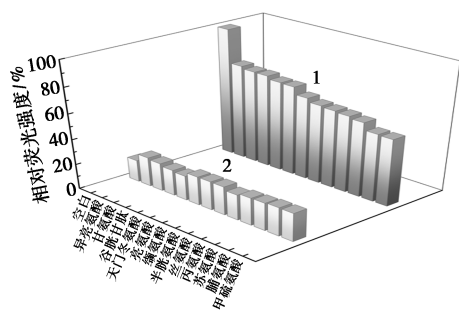
28%、30%、30%、36%、38%、39%、40%、41%、47%、48%、79%。说明上述氨基酸分析物均对 Tb-MOF 有着不同程度的荧光猝灭效果, 特别是色氨酸的荧光猝灭效率最高达到了 79%, 这与图 4(c) 中波长为 365 nm 的 UV 灯下, 用肉眼观察到的加入色氨酸后 Tb-MOF 的绿色荧光变为几乎无色的荧光猝灭效果一致, 说明可以用 Tb-MOF 的荧光传感功能来检测色氨酸。

3.2.4 Tb-MOF 的抗干扰性能分析

考虑到实际环境中色氨酸常与其他氨基酸共存, 对其抗干扰能力进行了检测。如图 5 所示, 检测了波长在 546 nm 处 12 种其他氨基酸溶液的荧光强度, 当向每组分析物溶液中加入等量的色氨酸时, Tb-MOF 悬浊液的荧光强度均发生了显著的下降。进一步反映样品具有良好选择性的同时, 也体现了样品具有良好的抗干扰性能。

3.2.5 Tb-MOF 的荧光滴定分析

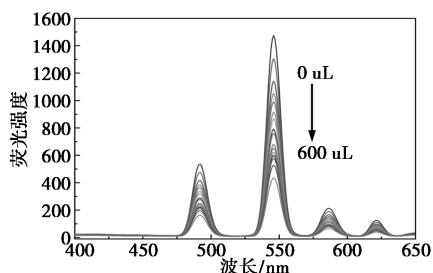
为了研究不同浓度色氨酸对 Tb-MOF 的猝灭



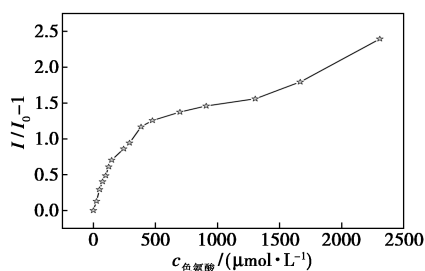
1—加入色氨酸前;2—加入色氨酸后

图 5 加入色氨酸前后 Tb-MOF 氨基酸体系的相对荧光强度变化

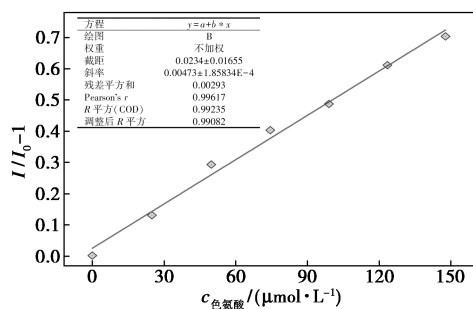
能力,向 Tb-MOF 分散悬浮液中逐步加入色氨酸溶液,进行荧光滴定分析。不同浓度色氨酸存在时 Tb-MOF 的荧光强度如图 6 所示。随色氨酸的浓度逐渐增加 Tb-MOF 的荧光猝灭率也逐步增加[图 6(a)], I/I_0-1 随着色氨酸浓度的增加而升高[图 6(b)],



(a) Tb-MOF 在不同浓度色氨酸存在下的荧光发射光谱图



(b) 色氨酸浓度与 I/I_0-1 的关系



(c) 低浓度下的色氨酸溶液浓度和 I/I_0-1 的线性拟合曲线

图 6 加入不同浓度色氨酸溶液 Tb-MOF 的荧光强度变化图谱、低浓度下的色氨酸溶液浓度和 I/I_0-1 的线性拟合图谱

在 24~164 $\mu\text{mol/L}$ 的低浓度水平范围内, I/I_0-1 与色氨酸溶液的浓度呈良好的线性关系 ($R^2 = 0.9924$), 通过 Stern-Volmer 方程 $I/I_0 = 1 + K_{sv} \times [C]$, (式中 I 为加入氨基酸后的 Tb-MOF 在 546 nm 处的荧光强度, I_0 为 Tb-MOF 的荧光强度空白值, K_{sv} 为猝灭速率常数, $[C]$ 为色氨酸的浓度) 计算出猝灭常数 K_{sv} 为 $4.73 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, 表明 Tb-MOF 对色氨酸具有选择性发光检测的能力[图 6(c)]。按照 2.2.1 的仪器实验条件重新多次测量 Tb-MOF 的荧光强度空白值 I_0 , 计算多次测量值的标准偏差 (S), 通过公式 (1) (式中 S 代表 13 次空白组测量值的标准方差) 计算样品对色氨酸的检测限 (limit of detection, LOD)。经过测定计算得到 LOD 为 $0.1008 \mu\text{mol/L}$, 与其他 Tb-MOF 材料相比^[17-19] Tb-MOF 具有较低检测限(见表 1)。

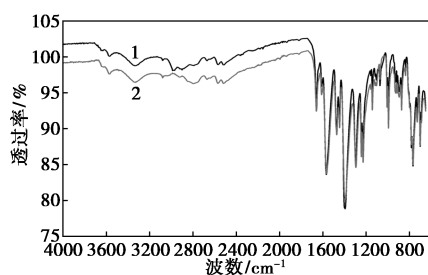
$$LOD = 3S/K \quad (1)$$

表 1 Tb-MOF 材料对色氨酸发光识别检测限

荧光体系	检测限/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	溶剂体系
$\text{Tb}^{3+} @ \text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$ ^[17]	5.53	HEPES (pH=7.4)
$[\text{Tb}_2(\text{H}_3\text{L})-(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[18]	25.2	H_2O
$\text{Tb}(\text{ppda})(\text{npdc})_{0.5}$ ^[19]	69.9	H_2O
$[\text{Tb}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (本研究)	0.1008	H_2O

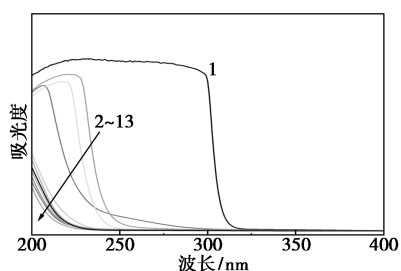
3.3 检测机理分析

Tb^{3+} 的荧光特性主要来自于有机配体与 Tb^{3+} 之间的能量传递和非辐射跃迁过程, 为了探索 Tb-MOF 对氨基酸的识别行为, 对可能的识别机理进行了探究。红外光谱测试发现 Tb-MOF@色氨酸与 Tb-MOF 的红外光谱图几乎完全重合, 没有太大的偏差, 说明 Tb-MOF 的荧光猝灭不是骨架结构的改变所引起的, 从而排除了晶体骨架坍塌所引起的猝灭行为[图 7(a)]。根据文献报道^[12, 19-20], 待测分子的紫外吸收光谱和荧光材料的发射或激发光谱的重叠会使材料的荧光发生明显猝灭, 可以从光谱重



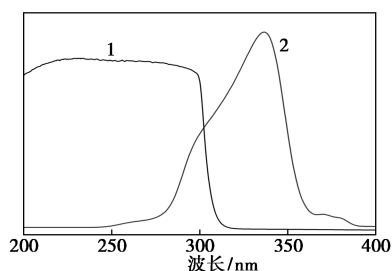
1—Tb-MOF; 2—Tb-MOF@色氨酸

(a) 红外光谱图



1—色氨酸;2~13—其余 12 种氨基酸

(b) 紫外吸收光谱



1—色氨酸紫外吸收光谱;2—Tb-MOF 固态激发光谱

(c) 光谱重叠图

图 7 Tb-MOF 和 Tb-MOF@色氨酸固体的红外光谱、13 种常见氨基酸的紫外吸收光谱和 Tb-MOF 固态激发光谱与色氨酸紫外吸收光谱重叠图

叠的角度对猝灭机理进行探索。13 种常见氨基酸中只有色氨酸的紫外吸收光谱与 Tb-MOF 的激发光谱在 275~320 nm 范围内有部分重叠,说明这可能是 Tb-MOF 与色氨酸对紫外光的竞争吸收所引起的猝灭[图 7(b)、(c)]。

4 结论

(1) 合成的 Tb-MOF 材料具有良好的发光特征,同时具有良好的水稳定性、pH 稳定性和热稳定性。

(2) Tb-MOF 材料对色氨酸有一定的选择识别作用,能在水体环境下快速、高效地检测色氨酸,且具有良好的抗干扰性能和低检测限($0.1008 \mu\text{mol/L}$)。

(3) 该检测方法简单、快速,为稀土 MOFs 材料跟踪和快速检测色氨酸提供了探索基础,对人体疾病的及时预防和早期诊断具有重要研究意义。

参考文献

- [1] 朱禹豪,杨亚非,曹东丽,等.金属有机骨架衍生氧化物材料作为 MALDI-TOF MS 基质用于氨基酸分析[J].食品工业科技,2022,43(15):298-306.
- [2] 肖咪,李环,韦梅峻,等.一种新型离子型氨基酸金属-有机骨架对有机染料的光催化降解研究[J].离子交换与吸附,2021,37(1):42-50.
- [3] 梅佩,张媛媛,冯霄.氨基酸功能化晶态多孔聚合物的研究进展[J].化学学报,2020,78(10):1041-1053.
- [4] 冯萌萌.氨基酸检测方法的构建及在炎症性肠病中补充规律研究[D].长春:吉林大学,2021.
- [5] 霍燕芳,刘莉,张娜娜,等.氨基卟啉对酸性氨基酸的识别研究[J].广东化工,2020,47(18):19-21.
- [6] Fukuwatari T, Shibata K. Nutritional aspect of tryptophan metabolism [J]. International Journal of Tryptophan Research, 2013,6(1):3-8.
- [7] 任祎,武娇.中国裸燕麦品种色氨酸含量的荧光检测与评价[J].中国粮油学报,2016,31(3):129-132,138.
- [8] 种瑶,刘金彦,王佳,等.稀土 Tb^{3+} 为荧光探针定量分析色氨酸[J].内蒙古科技大学学报,2022,41(4):313-316.
- [9] 蒋道法,杨希楠,金艳梅,等.一种新型主客体荧光探针对人体氨基酸的识别研究[J].化学通报,2020,83(9):813-820.
- [10] Yang W, Du X, Zhao J, et al. Hydrated eutectic electrolytes with ligand-oriented solvation shells for long-cycling zinc-organic batteries [J]. Joule, 2020,4(7):1557-1574.
- [11] Kirchon A, Feng L, Drake H F, et al. From fundamentals to applications: A toolbox for robust and multifunctional MOF materials [J]. Chemical Society Reviews, 2018,47(23):8611-8638.
- [12] Shang K X, Sun J, Hu D C, et al. Six Ln(III) coordination polymers with a semirigid tetracarboxylic acid ligand: Bifunctional luminescence sensing, NIR-luminescent emission, and magnetic properties [J]. Crystal Growth & Design, 2018,18(4):2112-2120.
- [13] Orellana-Tavra C, Köppen M, Li A, et al. Biocompatible, crystalline, and amorphous bismuth-based metal-organic frameworks for drug delivery [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020,12(5):5633-5641.
- [14] 岳华东,杭梦婷,郑梦绮,等.新型的氨基稀土金属有机骨架材料的制备及光催化降解有机染料研究[J].化工新型材料,2022,50(6):146-150.
- [15] 赵小杨,王佳,杨启山.铈金属-有机框架材料在荧光传感中的研究进展[J].现代化工,2022,42(7):239-244.
- [16] 李运涛,郝瑾,高春焕,等.稀土钆铈双核有机配合物结构和发光性能研究[J].现代化工,2021,41(7):133-137,143.
- [17] 高新丽,裴雷,赵旭东,等. Tb^{3+} 修饰的 MOF 荧光探针的制备及 L-色氨酸识别性能[J].材料工程,2021,49(6):148-155.
- [18] Jiao C, Sun M, Liu F, et al. Terbium oxalato-phosphonate as efficient multiresponsive luminescent sensors for chromate anions and tryptophan molecules [J]. ACS Omega, 2018,3(12):16735-16742.
- [19] Li Z, Zhan Z, Hu M. A. Luminescent terbium coordination polymer as a multifunctional water-stable sensor for detection of Pb^{2+} ions, PO_4^{3-} ions, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions, and some amino acids [J]. CrystEngComm, 2020,22(40):6727-6737.
- [20] Li L, Shen S, Ai W, et al. Facilely synthesized Eu^{3+} post-functionalized UiO-66-type metal-organic framework for rapid and highly selective detection of Fe^{3+} in aqueous solution [J]. Sensors and Actuators B, 2018,267:542-548. ■