

## 分析测试

## 稀土金属配合物荧光探针的研究进展

李一菲<sup>1,2</sup>, 汪力<sup>1,2\*</sup>, 张雪<sup>1,2</sup>, 黄剑<sup>1,2</sup>, 王文珍<sup>1,2</sup>

(1. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065;

2. 西安石油大学陕西省绿色低碳能源材料与过程工程技术研究中心, 陕西 西安 710065)

**摘要:**介绍了近年来稀土金属配合物荧光探针方面的应用进展, 主要聚焦于检测离子与小分子物质这 2 种类型的稀土配合物荧光探针。相比于其他传统类型荧光探针, 稀土金属配合物荧光探针具有生物相容性好、荧光寿命长、斯托克斯位移大、荧光无极化等优点而被赋予了更大的应用优势, 对于稀土金属的综合利用以及作为荧光探针的研究具有重要的意义。

**关键词:**稀土金属; 荧光探针; 离子检测; 小分子检测

中图分类号: O641.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)09-0242-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.043

## Research progress on rare earth metal complex-based fluorescent probes

LI Yi-fei<sup>1,2</sup>, WANG Li<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Xue<sup>1,2</sup>, HUANG Jian<sup>1,2</sup>, WANG Wen-zhen<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. Shaanxi Provincial Engineering Research Center of Green Low-carbon Energy Materials and Processes, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** This article introduces the application situation of rare earth metal complex-based fluorescent probes in recent years, mainly focusing on the rare earth complex-based fluorescent probes for the detection of ions and small molecule substances. Compared with other traditional fluorescent probes, rare earth metal complex-based fluorescent probes have the advantages such as good biocompatibility, long fluorescence lifespan, large Stokes shift, and non polarized fluorescence, which endow them with greater application superiority. It is of great significance for the comprehensive utilization of rare earth metals and the research in using rare earth metals as fluorescent probes.

**Key words:** rare earth metal; fluorescent probe; detection of ion; detection of small molecules

在迄今已知的各种检测技术中, 光学检测法一直是主要的探索路径, 因为它们具有更便捷、更高选择性以及更高灵敏度的识别特性。现阶段已报道了多种检测方法, 包括原子吸收光谱(AAS)、原子发射光谱(AES)、伏安法、电化学法、生物传感器和纳米传感器等<sup>[1-3]</sup>。然而, 在实际运用中, 这些检测方法或多或少存在合成方案复杂、识别准确率低、响应时间长、样本预处理过程烦琐、需要特殊的技术来操作等问题<sup>[4-6]</sup>。荧光分析是利用荧光探针测量荧光材料的荧光强度、寿命和各向异性变化的方法, 因检测灵敏度高、选择性好、操作简便、响应速度快等优点引起了人们的极大关注。

自 20 世纪 40 年代魏斯曼发现稀土金属具有独特的光学性质以来<sup>[7]</sup>, 因荧光寿命长(ms 级)、斯托克斯位移大(大于 200 nm)、荧光无极化等优点而被广泛用作荧光探针<sup>[8]</sup>。本文中综述了 2 类广泛应用

的稀土金属配合物荧光探针的研究进展, 为以后设计更高效的新型荧光探针提供参考。

## 1 检测离子

## 1.1 检测金属阳离子

如今, 金属阳离子在环境和生物体内起着重要作用, 一方面, 饮用水中重金属离子的过度积累会破坏人体平衡, 从而导致严重的健康问题<sup>[9-11]</sup>, 另一方面, 废水中的重金属离子带来了严重的环境污染, 在水中很难降解。因此人们努力探索用于金属离子检测的高效荧光探针。为了提高检测效率, 找到易于操作、识别快的荧光探针非常重要。

2020 年, Ren 等<sup>[5]</sup>合成了一种原子分散的稀土金属配合物多功能荧光探针, 该探针是将氨基酸基的 NADESs(包括谷氨酸 L-Glu 和甘油 Gly)与稀土金属盐  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  结合, 形成氨基与  $\text{Eu}^{3+}$  配位的

收稿日期: 2024-12-12; 修回日期: 2025-07-22

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划(2024JC-YBMS-127); 西安石油大学研究生创新与实践能力的培养计划(YCS23213095)

作者简介: 李一菲(1999-), 女, 硕士生; 汪力(1989-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为稀土功能配合物, 通讯联系人, lwang2018@xsyu.edu.cn。

荧光中心,在 370 nm 的激发波长下,425、470 nm 处出现双发射峰,并发生高效的共振能量转移,在质量比(13.1~18:1)、温度(30~50℃)、pH(1~14)和储存时间(大于 42 d)等外界因素的影响下表现出稳定的光电特性,在水质监测应用中,Fe<sup>3+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>可以以不同的反应模式与 L-Glu/Gly/EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 发生反应。蓝色荧光被 Fe<sup>3+</sup>猝灭,被 Cu<sup>2+</sup>增强,因此可以证明该探针具有高灵敏度,能够快速清楚地区分金属离子,验证了 L-Glu/Gly/EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 是一种性能优异的荧光探针。根据实验结果与计算,提出了 L-Glu/Gly/EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 荧光探针对 Fe<sup>3+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>检测的荧光机理。

Zhao 等<sup>[12]</sup>制备了一种锚定在稀土金属有机骨架上的 Zr 基金属有机骨架 [UiO-66(OH)<sub>2</sub>@Y-TCPP],用于对 Al<sup>3+</sup>和 pH 进行比率荧光检测(图 1)。在该探针中,UiO-66(OH)<sub>2</sub>具有 Al<sup>3+</sup>的羟基活性位点,导致加入 Al<sup>3+</sup>后荧光强度显著增强,而作为参考的红光 Y-TCPP 发出的信号保持不变。UiO-66(OH)<sub>2</sub>@Y-TCPP 对 Al<sup>3+</sup>传感表现出出色的选择性,线性范围更宽,为 0.1~1 000 μmol/L,检测限为 0.06 μmol/L。该探针在应用于水滑石咀嚼片中 Al<sup>3+</sup>的定量测定取得了满意的结果。水滑石咀嚼片中 Al<sup>3+</sup>的检测结果和智能手机对 pH 试纸的成像证明了该探针的实用性。这项工作为构建多功能应用平台开辟了新的前景,在环境和生物分析任务中具有巨大的应用潜力。

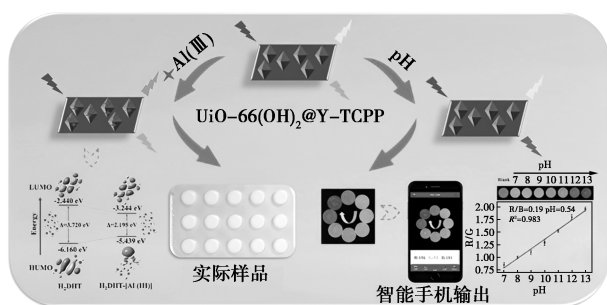


图 1 检测水滑石咀嚼片中 Al<sup>3+</sup>含量及手机中的 pH 成像

2024年,Wei 等<sup>[13]</sup>以配体 4,5-二(3,5-二羧基苯氧基)邻苯二甲酸为原料,采用水热合成了 6 种新型稀土金属配合物 [Ln<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>·4.58n(H<sub>2</sub>O) (1)、[Ln(H<sub>3</sub>L)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>·0.5n(H<sub>2</sub>O) {其中 Ln=Sm (2)、Eu (3)、Gd (4)、Tb (5)}、Eu<sub>0.18</sub>Gd<sub>0.62</sub>Tb<sub>0.20</sub>(6)。单晶 X 射线衍射表明,配合物 3 和 5 分别表现出 Eu(III)和 Tb(III)离子的特征荧光,而配合物 4 则

根据配体表现出蓝绿色发光。其中,三元 Eu/Gd/Tb 配合物 6 呈现白光发射,其 CIE 色品坐标为 (0.330,0.339),接近于纯白光发射。此外,配合物 3 和 5 对 Pb<sup>2+</sup>离子表现出特殊的荧光增强检测性能:Pb<sup>2+</sup>离子与配体之间的相互作用增强了配体与 Eu<sup>3+</sup>和 Tb<sup>3+</sup>离子之间的电荷转移效率,导致配合物 3 和 5 的荧光增强。更重要的是,在现有的复合荧光探针中,配合物 3 对 Pb<sup>2+</sup>离子的最低检测限为 4.72 nmol/L。此外,配合物 3 和 5 均表现出良好的回收性能以及对实际水样中 Pb<sup>2+</sup>的检测性能。

## 1.2 检测阴离子

不仅针对检测金属阳离子,对于检测某些特定的阴离子,也同样有表现优异的稀土金属配合物荧光探针。

2020年,由于氟化物对人体的危害,高效测定氟离子是一个重要目标。Wang 等<sup>[14]</sup>成功设计并制备了一种具有纳米板形貌的稀土金属有机骨架 (RE-MOF)。以 4,4,4,4-(吡啶-5,10,15,20-四基)四(苯甲酸) (称为“TCPP”)作为吡啶基平面配体,以 Y<sup>3+</sup>作为金属中心,通过配位螯合形成 Y-TCPP MOF 纳米板 (YTMN)。利用 YTMN 与 F<sup>-</sup>(或 OH<sup>-</sup>)之间的相互作用,研制了一种具有多信号输出的多用途荧光传感器。pH 为 6 时,F<sup>-</sup>与 YTMN 发生反应,使 YTMN 发出荧光。YTMN 被用作高灵敏度和选择性 F<sup>-</sup>检测的荧光纳米探针。此外,还发现碱性介质 (pH>7)也会诱导 YTMN 的强荧光。这 2 种现象发生在不同的 pH 范围。因此,利用 YTMN 纳米探针可以同时实现 F<sup>-</sup>检测和 pH 传感。更重要的是,制备了 YTMN 试纸用于 pH 的可视化传感。利用视觉芯片智能识别系统 (HSVC) 进一步分析 YTMN 试纸的检测结果,以数字输出监测 pH。荧光识别图如图 2<sup>[14]</sup>。

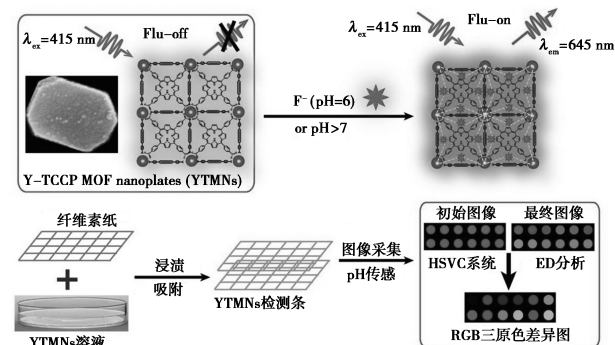


图 2 YTMN 与 F<sup>-</sup>的荧光识别过程及 YTMN 试纸用于 pH 的可视化传感过程

2023 年, Chen 等<sup>[15]</sup> 针对人们日益增长的环境污染问题, 采用—NH<sub>2</sub> 修饰配体 H<sub>3</sub>L 合成了 2 种稀土金属化合物 { [Ln(L)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O }<sub>n</sub> (其中 Ln = Tb 和 Gd, H<sub>3</sub>L = 1-氨基-2,4,6-苯三甲酸), 并进行了系统表征。这 2 种化合物都表现出显著的荧光响应、对 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子的吸附和光催化降解特性, 以及优异的酸碱和热稳定性。值得注意的是, pH 依赖性的 1-Tb 作为荧光探针在检测水溶液中的 Fe<sup>3+</sup> 和 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 离子时表现出卓越的性能, 同时还可作为比率荧光探针检测 Cr<sup>3+</sup>, 在应用中具有响应迅速、灵敏度高、选择性和可回收性强等优点。1-Tb 表现出优异的检测能力, 对 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子表现出有效的吸附, 最大吸附容量为 230.71 mg/g。另一方面, 1-Gd 在抗生素光催化降解中表现出比 1-Tb 更好的性能<sup>[16]</sup>。

## 2 检测小分子物质

### 2.1 检测抗生素

除了各种离子, 许多小分子物质也一样需要被检测<sup>[17-18]</sup>。许多常用的非处方抗生素, 因强大的抗菌特性而受到重视。然而, 不当和过量使用会导致药物在环境和人体内蓄积, 对生态系统和人类健康造成严重危害<sup>[19-20]</sup>。因此, 开发一种快速灵敏的检测方法具有重要意义。

2023 年, Zhang 等<sup>[21]</sup> 发现镧系金属有机骨架 (Ln-MOF) 可以利用天线效应有效激发镧系金属发射一种长寿命、窄而稳定的荧光, 但其在荧光传感中的应用却鲜有报道。在本工作中, 稀土金属 Tb 为发光中心, 采用简便的溶剂热法合成了强荧光材料 Tb-MOF。Tb-MOF 在水中是一种稳定的材料, 在 0~70 μmol/L 的浓度范围内与 OTC 表现出良好的线性, 检测限低 (0.12 μmol/L), 检测过程中发光颜色从亮绿色转变为深绿色。分析表明, OTC 对 Tb-MOF 的荧光猝灭是由静态猝灭中的内滤效应引起的。利用 Tb-MOF 成功制备了用于 OTC 检测的测试条。这些试纸不仅成本低廉、易于制备, 而且还可以用作便携式传感设备, 在 OTC 测试过程中可以用肉眼轻松区分。

环境中四环素 (TC) 的长期排放对细菌产生选择压力, 增加敏感细菌的耐药性, 对公众健康构成严重威胁。因此, 发展四环素的实时检测至关重要。2024 年, Yuan 等<sup>[22]</sup> 报道了一种新型稀土荧光纳米传感器 FITC-GMP-Eu, 该传感器基于鸟苷-5'-单磷酸二钠盐 (GMP) 和异硫氰酸荧光素 (FITC) 形成,

可实时识别环境中的四环素。当环境样品中不含 TC 时, 由于水分子对 Eu<sup>3+</sup> 的荧光猝灭作用, FITC-GMP-Eu 纳米传感器显示 FITC 的绿色荧光。当环境样品中含有 TC 时, 由于四环素分子中的二酮结构可以敏化 Eu<sup>3+</sup> 的红色荧光, 从而实现肉眼可视化识别 TC, 过程如图 3。该纳米传感器对 TC 具有较高的灵敏度 (检测限为 19 nmol/L) 和较宽的检测范围 (0~30 μmol/L)。同时, 由于 FITC 和 Eu 配合物的荧光强度都比较强, 该传感器具有良好的可视化和抗干扰能力。为了提高检测的实用性, 本研究还制备了纸基和海藻酸钠凝胶化的低背景荧光检测平台。结合常用的颜色分析方法, 本研究采用荧光法对 TC 进行检测, 结果表明, 该传感器具有较高的灵敏度和抗干扰能力。

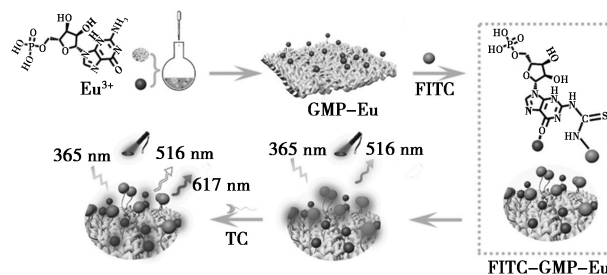


图 3 稀土荧光纳米传感器 FITC-GMP-Eu 检测 TC 的过程

### 2.2 检测芳烃爆炸物

随着化学工业的蓬勃发展, 工厂排放的污染物日益增多, 污染物中的硝基芳烃爆炸物对生态环境和公共安全构成威胁, 引起了人们的广泛关注<sup>[23-25]</sup>。硝基芳烃爆炸物 (NAEs) (三硝基苯酚、对硝基苯酚、对硝基苯) 是一种剧毒化学品, 存在于染料、医药、炸药、涂料等工业生产中, 对眼、呼吸道和皮肤有刺激作用, 威胁人们的生命健康。此外, NAEs 是强氧化剂, 与还原剂剧烈反应, 易引起爆炸, 对社会危害极大。因此, 有效检测 NAEs 对人们的生产生活具有重要意义。

2024 年, Rong 等<sup>[26]</sup> 通过溶剂热反应制备了 2 种同构稀土金属有机骨架配合物, 即 [Re<sub>2</sub>(BBTC)(DMF)<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]·2DMF·H<sub>2</sub>O [BBTC<sub>4</sub> = 1,1'-丁二炔苯-3,3',5,5'-四羧酸盐, Re = Y(1) 和 Ho(2)]。进一步研究表明, 配合物可作为荧光传感器高灵敏、高选择性地检测 MeCN 溶液中的 Fe<sup>3+</sup> 和 2,4,6-三硝基苯酚 (TNP), 其猝灭常数 (K<sub>sv</sub>) 对 Fe<sup>3+</sup> 为 1.45×10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>, 对 TNP 为 4.08×10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>, 检测限 (LOD) 对 Fe<sup>3+</sup> 为 0.12 μmol/L, 对 TNP 为 0.52 μmol/L。

### 2.3 检测 RNA

传统的单分子荧光原位杂交 (smFISH) RNA 检测方法由于探针的荧光强度低而经常面临灵敏度挑战。此外,短暂的自发荧光使从组织切片中获得清晰的信号变得复杂。针对这一问题, Su 等<sup>[27]</sup> 开发了一种使用高度嫁接稀土金属化合物的 smFISH 探针如图 4, 以解决浓度猝灭和自发荧光背景问题。方法涉及一种结合叠氮化物-dUTP 的寡核苷酸 PCR, 从而能够与镧系元素复合物结合。这种方法已被证明是稳定、方便且经济高效的。值得注意的是, 对于 SKBR3 细胞中的 mRNA 检测, 与 Cy3 组相比, 镧系元素探针组的发光强度高出 2.5 倍, 检测到的细胞信号点多出 3 倍。此外, 该团队成功地将该探针应用于乳腺癌 FFPE 组织切片中的 HER2 mRNA 分子成像, 与基于 Cy3 的探针相比, 灵敏度提高了 2.7 倍。这个结果强调了时间分辨 smFISH 作为一种高灵敏度核酸检测方法的潜力, 且不受背景荧光干扰。

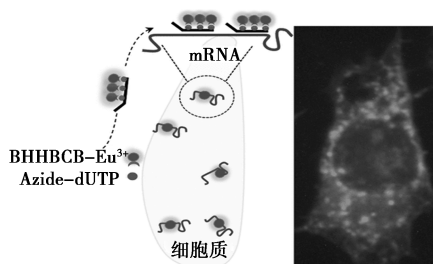


图 4 smFISH 探针通过特异性反应偶联多个高染色的 BHHBCB·Eu<sup>3+</sup> 复合物

### 2.4 检测苯胺

苯胺是一种具有致癌、致畸性质的有机污染物, 当它释放到环境中时会对人体健康造成威胁。2024 年, Li 等<sup>[28]</sup> 设计了一种能同时检测苯胺、F<sup>-</sup>、Hg<sup>2+</sup> 3 类污染物的材料, 他们通过溶剂热法首次合成了一种基于 1-甲基咪唑-4,5-二羧酸的三维结构新型稀土金属有机骨架材料 (Eu-MOF), 具有优异的发光性能, 可作为基于光诱导电子转移、能量竞争吸收和离子交换机制的多功能荧光探针检测苯胺、F<sup>-</sup> 和 Hg<sup>2+</sup>, 检测限分别为  $1.79 \times 10^{-8}$ 、 $8.13 \times 10^{-8}$ 、 $8.83 \times 10^{-7}$  mol/L。

### 2.5 检测叶酸

叶酸 (FA) 又称蝶酰谷氨酸 (PGA), 只能从饮食和药物中获取, 可以促进骨髓细胞的成熟, 在生命中起着不可或缺的作用。然而, 过量的叶酸会干扰身体对锌的吸收能力, 从而导致胎儿发育缓慢。2024

年, Wang 等<sup>[29]</sup> 合成并充分表征了 4 种新型同结构稀土金属有机骨架 (RE-MOF), RE = Eu (JXUST-34)、Gd (JXUST-35)、Tb (JXUST-36) 和 Dy (JXUST-37)。单晶结构分析表明, JXUST-34-37 为链状三维结构。重要的是, JXUST-34 表现出优异的水、有机溶剂和酸碱稳定性, 可用作叶酸和 Al<sup>3+</sup> 的荧光传感器, 检测限为 0.02、0.05  $\mu\text{mol/L}$ 。

## 3 结论与展望

综述了近年来稀土金属配合物荧光探针方面的应用进展。主要聚焦于检测离子与小分子物质这 2 种类型的荧光探针。新型稀土金属配合物荧光探针的开发对于检测物质方面具有重要意义, 其中荧光探针易合成、反应迅速、光稳定性好, 而稀土金属的加入使其具有生物相容性好、荧光寿命长、斯托克斯位移大、荧光无极化等优点而被赋予了更大的应用优势。当前该类探针的制备方法与应用依旧相对传统, 在稀土金属加入后, 通过精心设计与合理调控, 可以设计具备更加独特的结构以及灵活的结合位点, 使得该类荧光探针在检测应用方面表现良好, 但仍有一些需要克服的困难与阻碍。例如, 检测方式复杂、检测灵敏度低、生物相容性差等。另外, 总结发现不论是荧光探针检测的目标物, 还是稀土金属探针自身的结构类型, 在未来都有创新与探索的空间。而探针除了常见的稀土金属框架结构还有将稀土金属与有机凝胶掺杂形成探针测抗生素。因此, 有必要探索并开发更加便捷多效、性能优异的稀土金属荧光探针, 填补相应学科的空白。随着合成技术的进步, 稀土金属配合物荧光探针的发展与应用有望会得到更大的提升与更多的探索。

### 参考文献

- [1] Lutfi Y M, Atar N. A review: Molecularly imprinted electrochemical sensors for determination of biomolecules/drug [J]. *Curr Anal Chem*, 2017, 13(1): 13-17.
- [2] Ejeian F, Etedali P, Mansouri-Tehrani H A, et al. Biosensors for wastewater monitoring: A review [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 118: 66-79.
- [3] Da Silva L F, Barbosa A D, De Paula H M, et al. Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water [J]. *Water Res*, 2016, 101: 467-475.
- [4] Bansod B K, Kumar T, Thakur R, et al. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms [J]. *Biosens Bioelectron*, 2017, 94: 443-455.
- [5] Ren H W, Wang X, Gong R Q, et al. Atomically dispersed Eu<sup>3+</sup>

- sites in natural deep eutectic solvents based fluorescent probe efficient identification of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in wastewater[J]. *Spectrochim Acta, Pt. A: Mol Biomol Spectrosc*, 2020, 229: 117874.
- [6] Paderni D, Giorgi L, Fusi V, *et al.* Chemical sensors for rare earth metal ions[J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 429: 213639.
- [7] Weissman S I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium[J]. *J Chem Phys*, 1942, 10(4): 214–217.
- [8] Wedal J C, Evans W J. A rare-earth metal retrospective to stimulate all fields[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(44): 18354–18367.
- [9] Liu J, Zhao C, Yang J, *et al.* A novel hybrid lanthanide metal-organic frameworks based on porphyrin for rapid detection of iron ions[J]. *Anal Chim Acta*, 2024, 1319: 342961.
- [10] Kegl T, Kořak A, Lobnik A, *et al.* Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 386: 121632.
- [11] Xi Z H, Sun Y, Wang X, *et al.* Rare earth metal complexes based on a tripodal ligand and their application as highly selective “turn-on” fluorescent probe for  $\text{Fe}^{3+}$  ion[J]. *Inorg Chem Commun*, 2020, 118: 108046.
- [12] Zhao R R, Lu W J, Chai X J, *et al.* Design of a dual-mode ratiometric fluorescent probe via MOF-on-MOF strategy for  $\text{Al}(\text{III})$  and pH detection[J]. *Anal Chim Acta*, 2024, 1298: 342403.
- [13] Wei W W, Wang A, Lu L P, *et al.* Luminescent lanthanide complexes based on 4,5-di(3,5-dicarboxylphenoxy) phthalic acid as enhanced fluorescence probes for highly selective detection of lead (II) ions in water[J]. *DTr*, 2024, 53(8): 3825–3835.
- [14] Wang X F, Chu C X, Wu Y W, *et al.* Synthesis of yttrium (III)-based rare-earth metal-organic framework nanoplates and its applications for sensing of fluoride ions and pH[J]. *Sensors Actuators B: Chem*, 2020, 321: 128455.
- [15] Chen X Y, Feng X, Zhang Z X, *et al.* Multifunctional lanthanide metal-organic frameworks based on- $\text{NH}_2$  modified ligand: Fluorescent ratio probe,  $\text{CrO}_4^{2-}$  ions adsorption, and photocatalytic property[J]. *Inorg Chem*, 2023, 62(39): 16170–16181.
- [16] Shen G L, Zhong L L, Liu G Z, *et al.* Synthesis of rare-earth metal-organic frameworks to construct high-resolution sensing array for multiplex anions detection, cell imaging and blood phosphorus monitoring[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 652: 1925–1936.
- [17] Zhao Y F, Wan M Y, Bai J P, *et al.* pH-modulated luminescence switching in a Eu-MOF: Rapid detection of acidic amino acids[J]. *J Mater Chem*, 2019, 7(18): 11127–11133.
- [18] Zhao J, Wang Y N, Dong W W, *et al.* A robust luminescent Tb (III)-MOF with Lewis basic pyridyl sites for the highly sensitive detection of metal ions and small molecules[J]. *Inorg Chem*, 2016, 55(7): 3265–3271.
- [19] Gan Z Y, Hu X T, Xu X C, *et al.* A portable test strip based on fluorescent europium-based metal-organic framework for rapid and visual detection of tetracycline in food samples[J]. *Food Chem*, 2021, 354: 129501.
- [20] Wang C Y, Wang C C, Zhang X W, *et al.* A new Eu-MOF for ratiometrically fluorescent detection toward quinolone antibiotics and selective detection toward tetracycline antibiotics[J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(3): 1353–1357.
- [21] Zhang C Y, Lu K R, Li L R, *et al.* A water-stabilized Tb-MOF can be used as a sensitive and selective fluorescence sensor for the detection of oxytetracycline hydrochloride[J]. *Spectrochim Acta, Pt. A: Mol Biomol Spectrosc*, 2024, 304: 123379.
- [22] Yuan Y J, Chen X Z, Jia L, *et al.* Intelligent detection of tetracycline by a rare earth multicolor fluorescent probe based on guanosine-5'-monophosphate[J]. *Colloids Surf Physicochem Eng Aspects*, 2024, 688: 133613.
- [23] Yao W H, Mu X G, He C Y, *et al.* Metal organic frameworks based on mixed ligands: Syntheses, structures and selective detection of nitro explosive TNP, metal ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$ [J]. *J Mol Struct*, 2023, 1289: 135886.
- [24] Jorret M V, Martin M C, Gimenez S C, *et al.* Zinc (II) picolinate-based coordination polymers as luminescent sensors of  $\text{Fe}^{3+}$  ions and nitroaromatic compounds[J]. *Inorg Chim Acta*, 2022, 538: 120993.
- [25] Li B Y, Li R, Gao J, *et al.* Bim-based coordination polymer: A bifunctional fluorescent sensor for  $\text{Fe}^{3+}$  and nitroaromatic molecular detection[J]. *Inorg Chem Commun*, 2022, 137: 109227.
- [26] Rong J W, Li L L, Wang L D, *et al.* Bifunctional luminescent rare earth metal-organic frameworks for highly sensing  $\text{Fe}^{3+}$  ions and TNP[J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2024, 34: 2676–2687.
- [27] Su F, Chen S Y, Liu Y H, *et al.* Lanthanide complex for single-molecule fluorescent in situ hybridization and background-free imaging[J]. *Anal Chem*, 2024, 96(11): 4430–4436.
- [28] Li W Q, Zhang J Y, Fan L H, *et al.* Construction of a novel Eu-MOF material based on different detection mechanisms and its application in sensing pollutants aniline,  $\text{F}^-$  and  $\text{Hg}^{2+}$ [J]. *Spectrochim Acta, Pt. A: Mol Biomol Spectrosc, Spectroscopy*, 2024, 314: 124223.
- [29] Wang K, Li Z Y, Peng Y, *et al.* Highly stable rare earth metal-organic frameworks for fluorescence recognition of folic acid, proton conduction, and magnetic refrigeration[J]. *Inorg Chem*, 2023, 62(43): 17993–18001. ■