

分类号: TQ619

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210630147

题 目 负载荧光染料的晶态复合材料构筑及其传感性
能研究

题 目 Construction of crystalline composites loaded with
fluorescent dyes and their sensing properties

学生姓名: 沈业鑫

指导教师: 朱贤东、桂大祥

校外导师: 殷汪林

专 业: 材料与化工

研究方向: 化学工程

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：沈业鑫

日期：2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：沈业鑫

日期：2024 年 5 月 29 日

指导教师签名：朱晓东

日期：2024 年 5 月 29 日

负载荧光染料的晶态复合材料构筑及其传感性能研究

摘要

荧光传感检测具有灵敏度高、选择性好、不受外界磁场影响等优点，已经广泛应用于生物、化学、医学、环境等领域。相较于其他种类传感检测材料，晶态荧光材料不仅具有原子尺度上的精确结构信息，同时还具有丰富的结构可调性，即通过结构主体框架结构与客体分子的调节，可以获得优异的发光性能。本研究基于主客体协同作用将二维层状稀土氢氧化物(LYH)和金属有机骨架(MOF)等晶体材料作为结构主体，通过引入发光客体分子，提高了晶态发光材料的选择性与可设计性，增强晶体材料荧光传感性能，进一步拓展了晶态荧光传感器的研究范围。

(1) 方便、快速、准确地检测硝基芳香族有机毒素和有害物质具有重要的研究意义。本研究以 LYH 为离子交换基质材料，通过简单有效的“即插即用”策略，将阴离子荧光染料客体分子 8-羟基芘-1,3,6-三磺酸三钠盐(HPTS)原位引入到 LYH 结构中，实现了对硝基苯、对硝基甲苯和对硝基苯酚的灵敏荧光传感检测。结合理论计算，详细阐述了 LYH-HPTS 对硝基芳烃的荧光猝灭响应机理。此外，我们还构建了荧光纸传感器，有效地将 LYH-HPTS 从理论检测转变为设备应用。

(2) 微量水不仅影响化学药品的产量，而且影响其活性和应用。一种简单、快速、准确定量有机溶剂中水分的分析方法对制药和一些

化工产品具有重要意义。通过利用 HPTS 质子化和去质子化荧光颜色的不同，在紫外灯照射条件下，HPTS 发生激发态质子转移，有机溶剂中的水作为质子受体与质子结合，部分 HPTS 去质子化导致 LYH-HPTS 产生荧光颜色变化，来达到检测有机溶剂中的水这一目的。同时，引入智能手机色彩识别功能，排除肉眼误差，以此达到精准检测的效果。为常见有机溶剂中的水检测，提供了一种快速、准确的检测方法。

(3) 相较于 LYH 材料的结构较为固定，结构骨架调控较为困难，金属有机骨架(MOFs)作为一种具有高度可控孔隙结构和表面功能化的多孔材料，更容易进行性能调控，因此在环境中抗生素含量检测方面具有独特的优势。本研究通过原位负载荧光染料客体分子，成功调控了 MOF-808 的发光特性，并在水环境($\text{LOD} = 79.9 \text{ ppb}$)中实现了对四环素类抗生素的优异发光传感检测性能。此外，构建一种便捷的发光检测试纸传感器，为抗生素的快速、可循环检测和监测提供了新的途径和方法。

关键词：层状稀土氢氧化物，金属有机骨架，荧光染料，荧光传感器

Construction of crystalline composites loaded with fluorescent dyes and their sensing properties

ABSTRACT

Fluorescence sensing detection has the advantages of high sensitivity, good selectivity, and is not affected by external magnetic fields, and has been widely used in biology, chemistry, medicine, environment and other fields. Compared with other types of sensing materials, crystalline fluorescent materials not only have accurate structural information at the atomic scale, but also have rich structural tunability, that is, excellent luminescence performance can be obtained through the adjustment of the structure of the main structure and the guest molecule. In this study, based on the synergistic effect of host and guest, crystalline materials such as two-dimensional layered rare earth hydroxide (LYH) and metal-organic framework (MOF) were used as the main body of the structure, and the selectivity and designability of crystalline luminescent materials were improved by introducing light-emitting guest molecules, and the fluorescence sensing performance of crystalline materials was enhanced, which further expanded the research scope of crystalline fluorescence sensors.

(1) It is of great research significance to conveniently, quickly and accurately detect nitroaromatic organic toxins and harmful substances. In this study, LYH was used as the ion-exchange matrix material, and the anionic fluorescent dye guest molecule 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonic acid trisodium salt (HPTS) was introduced into the LYH structure in situ through a simple and effective "plug and play" strategy, and the ultra-

sensitive fluorescence sensing detection of p-nitrobenzene, p-nitrotoluene and p-nitrophenol was realized. Combined with theoretical calculations, the response mechanism of LYH-HPTS to the fluorescence quenching of nitroaromatic hydrocarbons was elaborated in detail. In addition, we have built a fluorescent paper sensor that effectively transforms LYH-HPTS from a theoretical detection to a device application.

(2) Trace amounts of water affect not only the yield of chemicals, but also their activity and application. A simple, rapid, and accurate analytical method for quantifying moisture in organic solvents is of great significance for pharmaceuticals and some chemical products. By taking advantage of the difference in the fluorescence color of HPTS protonation and deprotonation, under the condition of ultraviolet lamp irradiation, the excited state proton transfer occurs in HPTS, and the water in the organic solvent binds to the proton as a proton acceptor, and part of the HPTS deprotonation leads to the fluorescence color change of LYH-HPTS, so as to achieve the purpose of detecting water in the organic solvent. At the same time, the color recognition function of smart phones is introduced to eliminate the naked eye error, so as to achieve the effect of accurate detection. It provides a fast and accurate detection method for water detection in common organic solvents.

(3) Compared with LYH materials, which have a fixed structure and difficult to control the structural framework, metal-organic frameworks (MOFs), as a porous material with a highly controllable pore structure and surface functionalization, are easier to control their properties, so they have unique advantages in the detection of antibiotic content in the environment. In this study, the luminescence properties of MOF-808 were successfully regulated by in-situ loading of fluorescent dye guest molecules, and excellent luminescence sensing performance of tetracycline antibiotics was

achieved in an aqueous environment (LOD = 79.9 ppb). In addition, the construction of a convenient luminescent test strip sensor provides a new way and method for the rapid and cyclic detection and monitoring of antibiotics.

Author: Yexin Shen (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by: Xiandong Zhu and Daxiang Gui

KEY WORDS: Layered rare earth hydroxides, metal-organic frameworks, fluorescent dyes, fluorescent sensors

目录

摘要	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 荧光传感器	1
1.2.1 荧光传感器的主要机制	1
1.2.2 荧光传感器的常见应用	4
1.3 基于主客体协同作用的晶态发光材料	8
1.3.1 层状稀土氢氧化物(LRHs)材料	8
1.3.2 金属有机骨架(MOFs)材料	9
1.4 本论文的研究意义与内容	12
第二章 晶态 LYH-HPTS 材料对硝基芳香化合物的灵敏检测	14
2.1 引言	14
2.2 实验部分	15
2.2.1 实验试剂	15
2.2.2 实验仪器	16
2.2.3 $Y_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ (LYH)晶体的制备	17
2.2.4 LYH-HPTS 的制备	17
2.2.5 LYH-HPTS 对硝基芳香族化合物的荧光检测性能测试	17
2.2.6 荧光试纸传感器的制备	18
2.2.7 LYH-HPTS 荧光稳定性测试	18

2.2.8 理论计算	18
2.3. 结果与讨论	19
2.3.1 LYH 的结构信息	19
2.3.2 LYH-HPTS 的荧光性能表征	21
2.3.3 LYH-HPTS 对硝基芳香族化合物的荧光传感性能	23
2.3.4 基于 LYH-HPTS 的荧光试纸荧光检测性能	26
2.3.5 LYH-HPTS 检测硝基芳香族化合物的机理研究	28
2.4 本章小结	29
第三章 晶态 LYH-HPTS 材料对常见有机试剂中水的灵敏检测	30
3.1 引言	30
3.2 实验部分	31
3.2.1 实验试剂	31
3.2.2 实验仪器	32
3.2.3 LYH 对 HPTS 的吸附性能测试	32
3.2.4 化合物 LYH 和 LYH-HPTS 的制备	33
3.2.5 LYH-HPTS 的荧光测试	33
3.2.6 LYH-HPTS 的荧光稳定性及溶液稳定性测试	33
3.2.7 荧光试纸传感器的制备	33
3.3 结果与讨论	34
3.3.1 LYH 对 HPTS 的吸附性能	34
3.3.2 LYH-HPTS 对常见有机溶剂中水的荧光传感性能	35
3.3.4 LYH-HPTS 的结构稳定性	38
3.3.5 基于 LYH-HPTS 的水检测荧光试纸	38

3.3.6 LYH-HPTS 检测水的机理研究	39
3.4 本章小结	40
第四章 晶态 6-FAM@MOF-808 材料实现对抗生素的灵敏检测	41
4.1 引言	41
4.2 实验部分	42
4.2.1 实验试剂	42
4.2.2 实验仪器	42
4.2.3 MOF-808 及 6-FAM@MOF-808 的合成	42
4.2.4 荧光试纸传感器的制备	43
4.3 结果与讨论	43
4.3.1 6-FAM@MOF-808 的表征	43
4.3.2 6-FAM@MOF-808 对四环素的荧光传感性能	45
4.3.3 基于 6-FAM@MOF-808 的四环素检测荧光试纸	47
4.4 本章小结	48
第五章 总结与展望	49
5.1 总结	49
5.2 展望	49
参考文献	51
攻读学位期间发表的学术论文目录	67
致谢	68

第一章 绪论

1.1 引言

发光材料是一种具有特殊性质的材料,能够在受到激发或激光照射时发出可见光。这种材料在各种领域都有着重要的应用,包括传感^[1]、显示^[2]、防伪^[3]、照明^[4]、信息存储^[5]、生物成像^[6]等。发光材料的研究和开发已经成为材料科学领域的热点之一。常见的发光材料包括有机小分子发光材料、荧光染料、有机高分子发光材料、碳量子点以及晶体发光材料等。新型的发光材料中,晶态自组装材料以其本征的原子尺度精确结构信息而著称。这类材料通常具有可调节的化学结构和独特的光学性能,通过调整金属中心、配体和客体分子等结构组成因素,可以设计出性能优异的发光材料^[1,3,7-13]。本节将简要介绍目前荧光传感器的常见机理和应用,同时探讨基于主客体协同作用的晶态材料在荧光传感构建方面的研究以及其潜在应用。

1.2 荧光传感器

在众多发光材料的应用方向之中,发光材料在荧光传感检测领域的应用日益广泛。荧光传感检测是一种基于发光材料的技术,利用材料的发光特性来检测目标物质的存在或浓度。荧光传感检测具有高灵敏度、快速响应、非破坏性和实时监测等优点。这种技术在环境监测、医学诊断、食品安全等领域具有重要的应用意义。通常化合物中含有结合位点、荧光基团以及两个位点之间的通讯机制,被称为荧光传感器。首个荧光传感检测器是由 F. Goppelsroder 于 1867 年报道的,其通过形成强烈荧光的桑嘌呤螯合物来检测铝离子(Al^{3+})^[14]。

1.2.1 荧光传感器的主要机制

荧光传感检测的原理基于荧光分子的特性。当发光材料接受到激发光源的刺激时,会释放特定波长的荧光信号,其强度与目标物质的浓度成正比。通过测量荧光信号的强度,可以确定目标物质的存在和浓度。荧光传感检测可以利用荧光标记的生物分子、荧光染料或荧光量子点等作为传感器,实现对不同目标物质的

检测。目前，荧光传感器的机制主要包括分子内电荷转移(ICT)、光致电子转移(PET)、激发态分子内质子转移(ESIPT)和荧光共振能量转移(FRET)四种类型^[15]。

(1) 分子内电荷转移(ICT)如图 1-1 a 所示是指分子在激发态时发生分子内电荷转移，造成正负电荷分离，形成分子内电荷转移态，分子内电荷转移荧光探针通常是荧光发射基团上同时具有供电子基团(电子给体，Donor)和吸电子基团(电子受体，Acceptor)，通过 π 键提供电子转移通道，形成强共轭体系，其供电子基团和吸电子基团本身作为识别基团的一部分，当识别基团与被分析物质结合后，供电子基团的给电子能力或吸电子基团的接收电子能力发生改变，从电子给体到电子受体的电荷转移增加或减少，使整个共轭体系的电子结构重新分布，从而导致吸收和发射光谱发生变化，主要是光谱红移或者蓝移^[15, 16]。Byeong M 等人开发了有机化学传感器 4-(2-(3-(二氰基亚甲基)-5,5-二甲基环己-1-烯-1-基)乙烯基)-N,N-二乙基苯氯化物(DEAH)荧光传感器，通过利用胺触发 DEAH 分子内电荷转移表现出快速的颜色变化行为，有效地检测胺^[17]。

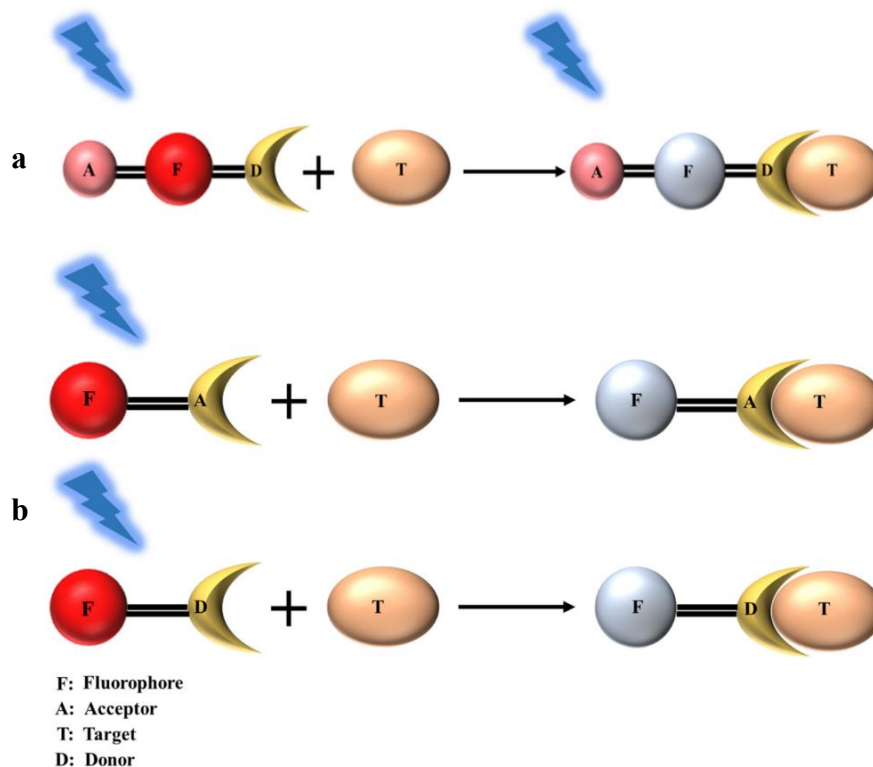


图 1-1 分子内电荷转移(a)和光致电子转移(b)的传感机制示意图^[15]

Figure 1-1 Schematic diagram of (a) intramolecular charge transfer and (b) photoinduced electron transfer^[15]

(2) 光致电子转移(PET)如图 1-1 b 所示是指电子给体或电子受体受光激发后, 激发态的电子给体与电子受体之间发生电子转移的过程, 当电子受体或电子供体被特定的光激发时, 电子从供体转移到被激发的荧光团。识别基团与被分析物结合之前, 激发态电子不能返回基态电子轨道, 使得荧光基团的荧光发生猝灭, 在识别基团与被分析物结合后, PET 过程受阻, 荧光基团的荧光恢复^[18]。何华瑞等人基于光诱导电子转移机制设计合成了 4-[4'-[4"-C-(氮杂-15-冠-5)-3"-甲氧基苯乙基氨基]-1',8'-萘亚胺基甲基]苯甲酸, 适用于实际测量血清和全血样品中钠^[19]。

(3) 荧光共振能量转移(FRET)是指一个荧光体系中含有两个荧光基团, 如图 1-2 a 所示, 一个充当能量供体, 另一个作为能量受体, 当供体荧光基团的发射光谱与受体荧光基团的吸收光谱重叠, 且两个荧光基团的处于合适的距离(一般小于 10 nm), 当用供体去激发荧光体系时, 就可以发生从能量供体到能量受体的非辐射能量转移, 从而发射出受体荧光基团的荧光^[20]。Jaba Saha 等人利用吡啶黄充当能量供体, 罗丹明 B 充当能量受体, 实现了对砷(V)的高灵敏检测^[21]。

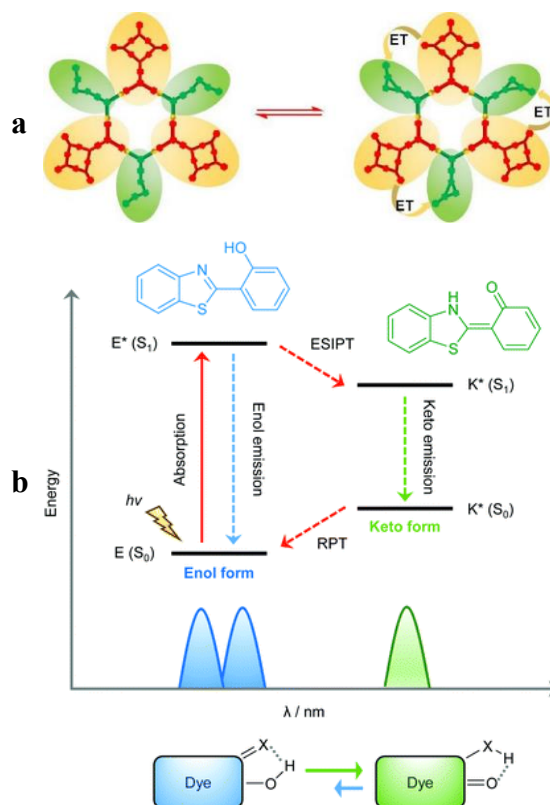


图 1-2 (a)荧光共振能量转移^[22]和(b)激发态分子内质子转移^[23]的传感示意图

Figure 1-2 Schematic diagram of (a) fluorescence resonance energy transfer^[22]and (b) excited state intramolecular proton transfer^[23]

(4) 激发态分子内质子转移(ESIPT)是指荧光探针受到光激发后,激发态时分子内氢质子供体和受体之间发生质子的转移,如图 1-2 b 所示,即通过氢键转移到临近的 O、N 和 S 等原子上,实现分子结构由烯醇式-酮式转换,整个过程是完全可逆的^[24]。Weller 在 20 世纪 50 年代首次报道了水杨酸的激发态分子内质子转移(ESIPT)过程。

1.2.2 荧光传感器的常见应用

荧光传感器广泛应用于对生物与环境重要的阳离子、阴离子、小中性分子以及生物大分子的检测,因此具有广阔的发展前景。

(1) 荧光传感器检测阳离子。有许多金属离子在我们的日常生理生活中起着至关重要的作用,它们的失衡会造成严重的健康和环境问题。

钾离子(K^+)失衡与阿尔茨海默病、厌食症、心脏病、糖尿病等多种疾病密切相关^[25]。目前,最好的 K^+ 选择性螯合剂是 2-三氮杂环丁烷[2,2,3]-1-(2-甲氧基乙氧基)苯(TAC)基团。何华瑞他们首次报道了将乙烯基团将 TAC 加入到基于 4-氨基酞亚胺的聚合物中,结构如图 1-3 a,获得了基于 PET 机制可以快速且可逆得用于检测全血样本中钾浓度的变化的荧光传感器,同时不会受到 Ca^{2+} 、 Na^+ 或 pH 的干扰^[26]。这种钾传感器目前用于罗氏 OPTI CCA 用作全血分析仪。虽然基于 TAC 的化学传感器对 K^+ 具有很高的选择性和灵敏度,但它们的合成需要漫长的合成路线和苛刻的反应条件。因此,开发与 TAC 具有相同性质却更容易获得的荧光传感器仍需要更深入的研究。

镁离子(Mg^{2+})异常浓度会导致许多疾病,如偏头痛、糖尿病、高血压和帕金森病等^[25]。Farruggia 等人报道了两种基于 8-羟基喹啉对镁离子的具有较好的选择性的荧光传感器(图 1-3 b),由于分子间光诱导质子转移和光致电子转移过程,导致荧光很弱,但在与 Mg^{2+} 结合后,分子间光诱导质子转移和光致电子转移过程被阻断,使得荧光强度显著增加^[27]。

钙离子(Ca^{2+})作为人体内最丰富的金属元素, Ca^{2+} 的失衡与神经退行性疾病,心脏病和骨骼肌缺陷等很多疾病有关^[25]。诺贝尔奖获得者 Roger Y. Tsien 于 1980 年开发出两种基于 1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸(BAPTA)的 Ca^{2+} 荧光化学传感器,结构如图 1-3 c,这种化学传感器对 Ca^{2+} 的选择性和敏感性都

优于 Mg^{2+} ^[28]。它们在体内的应用开辟了一个新的领域，彻底改变了人们对细胞内生化过程的理解。

铜离子(Cu^{2+})体内平衡的丧失与 Menkes(铜缺乏)、Wilson(铜超载)、阿尔茨海默病、朊病毒疾病、神经变性和癌症等疾病有关^[25]。Anthony W. Czarnik 等人于 1997 年报道了罗丹明-B 衍生物通过与 Cu^{2+} 选择性水解生成荧光罗丹明 B 用于检测 Cu^{2+} ^[29]，检测机理如图 1-3 d 所示。

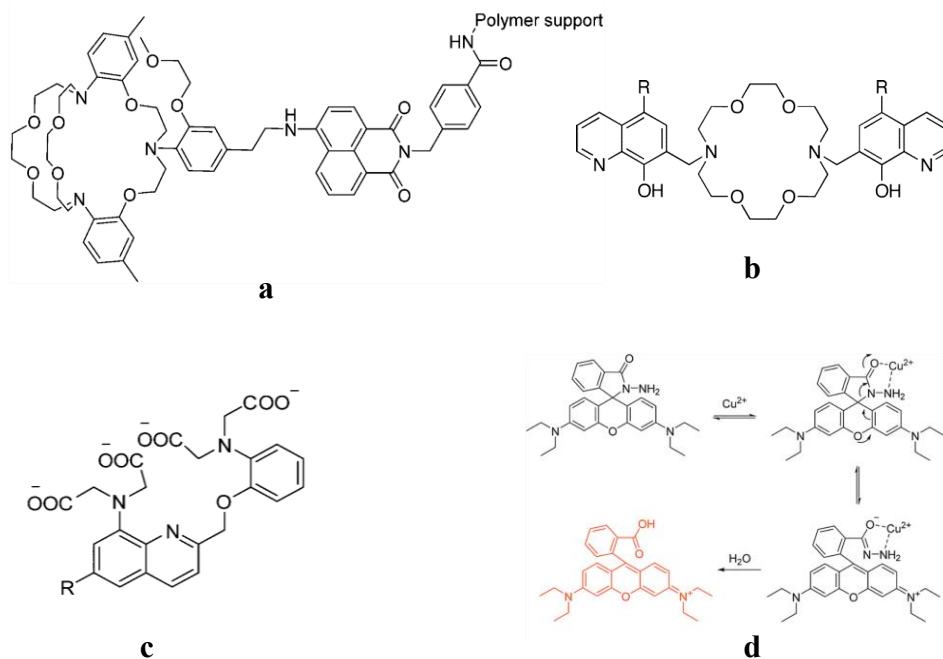


图 1-3 常见的(a)钾离子^[26]、(b)镁离子^[27]、(c)钙离子^[28]、(d)铜离子^[29]荧光传感器的结构

Figure 1-3 The structure of a fluorescent sensor for (a) K^{+} ^[26], (b) Mg^{2+} ^[27], (c) Ca^{2+} ^[28], and (d) Cu^{2+} ^[29]

(2) 荧光传感器检测阴离子。阴离子的检测由于其在生物和化学过程中的广泛作用以及对健康和环境的影响而受到广泛关注。磷酸盐(PO_4^{3-})在水和生物系统中起着至关重要的作用。马宇等人利用卟啉金属-有机骨架(PCN-224)，如图 1-4 a 所示，产生了卟啉配体的双发射荧光，作为比例荧光探针，对 PO_4^{3-} 具有高选择性和敏感性^[30]。

氰化物(CN^-)是一种众所周知的对人体健康有害的物质。李佳珞等人成功地将荧光团和识别片段组装到 PCN-700 上检测 CN^- ，如图 1-4 b 所示，荧光团和识别片段分别为一种基于蒽的荧光基团和一种含半菁的 CN^- 响应基团。能量从蒽基团转移到含半菁基团，可以被 CN^- 的存在截获，导致荧光开启^[31]。

碘离子(I⁻)广泛分布于各种组织器官中。李子豪等人开发了一种基于碘化物离子与 DNA-Au/AgNCs 之间独特的相互作用，在添加碘离子后显示出明显的荧光猝灭，实现了对碘离子的选择性检测^[32]。

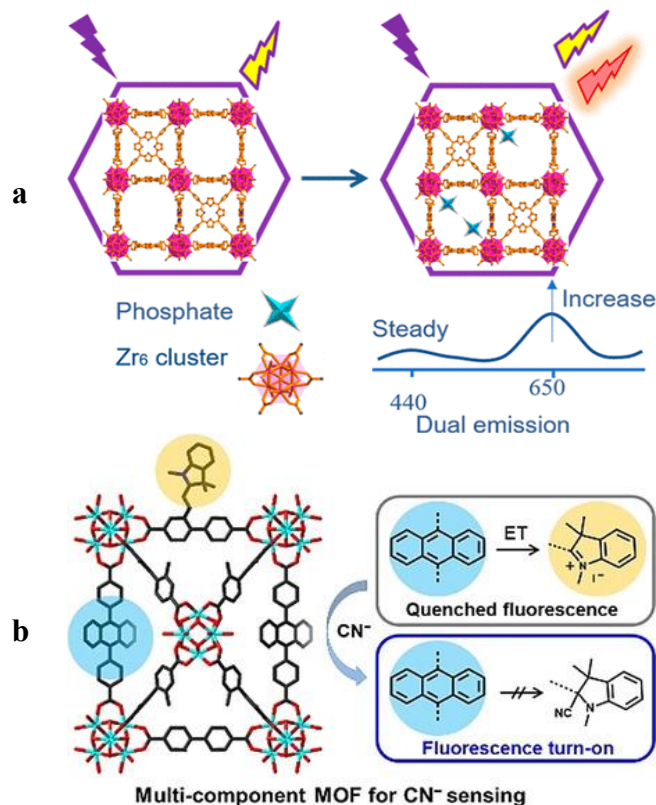


图 1-4 (a)基于配体双发射荧光的单组分荧光纳米探针的比例检测机理^[30]和(b)基于 PCN-700 材料对 CN⁻的检测机理示意图^[31]

Figure 1-4 (a) proportional detection mechanism of one-component fluorescent nanoprobes based on ligand dual-emission fluorescence^[30] and (b) schematic diagram of the detection mechanism of CN⁻ based on PCN-700 ^[31]

(3) 荧光传感器检测其他分子。小的中性分子如氧气、二氧化碳、氨基酸等对我们的生存至关重要，它们在一系列生理和病理过程中起着至关重要的作用，还有一些小的中性分子，如硝基芳烃(炸药)等对公众健康和安全构成威胁。因此对这些中性小分子检测十分重要。

O₂ 传感在生物学、医学、化学和工业等许多领域都是必不可少的，空气中氧气含量更是对人体的健康具有很大影响。Ag₁₂bpy 作为超快速双功能开关，其绿色发射被 O₂ 猝灭，董习燕等人在硫化银团簇金属-有机骨架的连接处引入-NH₂ 基团生成 Ag₁₂bhy-NH₂，如图 1-5 所示，它可以定量检测缺氧时的氧气，检测限低

至 0.11 ppm, 响应时间为 0.3 s^[33]。

1,3,5-三硝基氢-1,3,5 三嗪(RDX)、苦味酸(PA)和 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)等化学爆炸物对公众健康和安全构成威胁^[15]。Pavel Anzenbacher, Jr.等人报道了一系列基于苊检测 1,3,5-三硝基氢-1,3,5 三嗪的荧光传感器, 基于不同机制对 RDX 具有“turn-on” 荧光响应^[34]。

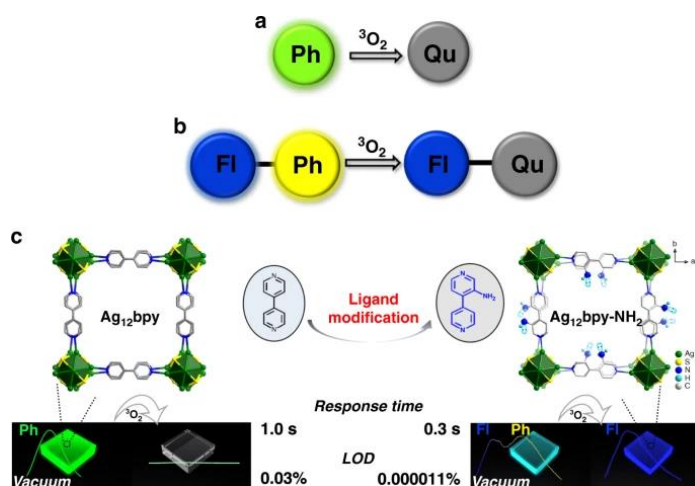


图 1-5 SCC-MOFs 的发光氧传感和配体修饰示意图^[33]

Figure 1-5 Schematic diagram of fluorescent oxygen sensing of SCC-MOFs ^[33]

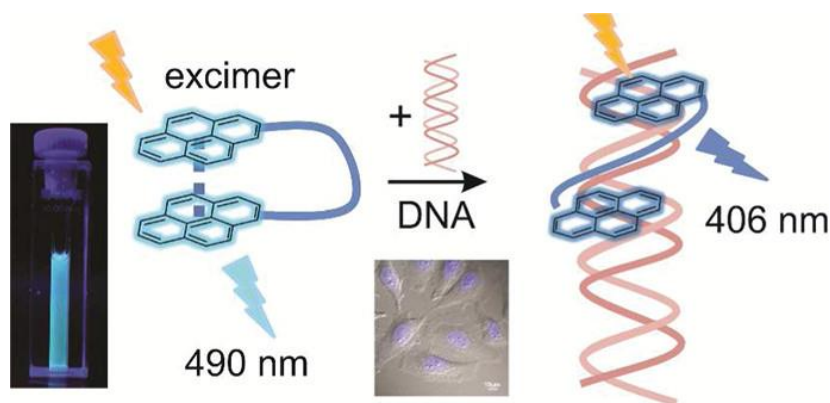


图 1-6 肽荧光传感器机理示意图^[35]

Figure 1-6 Schematic diagram of the peptide fluorescence sensor mechanism ^[35]

生物大分子对生物系统的功能至关重要, 这些生物大分子的异常表达往往会带来巨大的后果, 荧光成像技术具有优异的时空分辨率和高度的分子特异性, 为研究这些生物大分子和充分了解它们在这些复杂生物系统中的作用提供了有力的工具, 它们已经被证明是生物成像和疾病调查不可或缺的^[25]。Carsten Schmuck 等人报道了一种基于苊的肽荧光传感器, 如图 1-6 所示, 它在溶液中的折叠构象

表现出典型的准分子发射，当与 DNA 结合时化学传感器会发生构象变化，变为未折叠的形式，构象的改变导致荧光从准分子(490 nm)到单体发射(406 nm)的比例变化^[35]。

1.3 基于主客体协同作用的晶态发光材料

近年来，层状稀土氢氧化物(LRHs)、金属有机骨架(MOFs)和其他类型的晶体发光材料已成为极具发展前景的荧光传感检测材料^[8, 10, 13, 36-39]。这些材料具有明显的优点，如多孔性、结构可调性和易于功能化修饰的活性位点^[40-44]。通过引入功能化客体分子，可以获得一系列荧光传感器。荧光染料其灵敏度高、操作简便等优点得到了广泛的研究，主要应用于荧光成像和荧光探针^[24]。碳量子点(CDs)作为一类新型的零维球形纳米材料，具有优异的荧光性能，具有低毒性和良好的生物相容性，但是与大多数传统的荧光染料一样都有聚集引起的猝灭(ACQ)这一缺陷，阻碍了它们的进一步应用。而 LRH 和 MOF 作为具有高比表面积材料是封装常规荧光染料的合适载体，可以达到避免聚集猝灭(ACQ)的目的^[3]。对于聚集诱导发光(AIE)荧光染料，LRH/MOFs 同样可以提供限制 AIE 分子运动的笼来提高其荧光性能^[45]。Dyes/CDs@LRH/MOFs 结构可以保持荧光染料与碳量子点等材料优良的荧光特性，同时由于 LRH/MOFs 的吸附性能从而提高荧光传感的灵敏度和检出限。

1.3.1 层状稀土氢氧化物(LRHs)材料

层状稀土氢氧化物(LRHs)自 2006 年问世以来^[46]，因其丰富的层间化学性质和离子交换剂、传感器、催化剂、光化学材料等多种用途而受到广泛关注^[47]。人们对其合成、结构表征、阴离子交换和剥离等方面进行了广泛的研究。 $\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{A}^{x-})_{1/x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m=1$, $n=1-2$, 通常 $n \approx 1.5$; 被称为 251-LRH 相)^[46, 48, 49]和 $\text{Ln}_2(\text{OH})_4(\text{A}^{x-})_{2/x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m=2$, $n=0-2$; 被称为 241-LRH 相)^[50, 51](Ln: 三价稀土离子; A: 插层阴离子)是 LRHs 家族的两个重要群体。 $n \approx 1.5$ 的 251-LRH 相中的阴离子(如 NO_3^- 、 Cl^- 和 Br^-)经常以自由离子的形式存在于层间(不与 Ln^{3+} 中心配合)，因此易于与各种羧酸盐和磺酸盐阴离子交换^[52-56]，交换可以简单地通过将原始晶体浸入含有所需阴离子的过量钠盐的水溶液

中来实现。而 241-LRH 相由层间阴离子(典型的 SO_4^{2-})刚性支撑^[50, 51], 不具有阴离子交换性。因此, 本课题研究成果主要集中在 251-LRH 相上。

制备 251-LRHs 的主要方法为均相沉淀法、水热反应法和滴定法。251-LRH 的晶体结构中存在两种 Ln 环境, 即 8 配位 $[\text{Ln}(\text{OH})_7\text{H}_2\text{O}]$ 多面体和 9 配位 $[\text{Ln}(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}]$ 多面体, 每个 LnO_8 多面体通过边共享与另外两个 LnO_8 多面体和四个 LnO_9 多面体连接, 连接的多面体单元形成平行于 ab 平面的二维主层^[46]。层间阴离子如 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 SO_4^{2-} 等主要位于层间空间, 支撑各层, 配位水分子的损失将导致层间距变小^[52-56]。中间层中阴离子的几何尺寸/取向以及静电吸引和氢键的宿主-阴离子相互作用导致了原始产物与阴离子交换产物之间层间距变化^[57]。

层状稀土氢氧化物(LRHs)具有独特的层状结构、较大的比表面积和丰富的表面活性位点, 使其在传感过程中表现出快速响应、高吸附能力和高选择性。其次, 通过调整材料的厚度、组成和结构, 可以精确控制其发光性能, 以满足不同的检测要求^[58, 59]。更重要的是, 二维晶体材料通常在高温、高湿、光照等恶劣环境下表现出更好的稳定性, 使其在实际应用中更加可靠和耐用^[60, 61]。

由于无机大分子的寄主层的保护, 可以增强层间有机发光物质的化学稳定性, 同时与无机 LRH 层结合时, 有机物的结构稳定性普遍增强, 并且由于宿主层与有机物的协同作用, 可以提高荧光性能^[62-64]。Byeon 的团队开发了一种内部过滤效应(IFE), 使 LYH:xTb (层状氢氧化铈)作为荧光传感器检测 Cr(VI) ^[65]。他们还使用有机间隔剂修饰的 LGdH:Eu 来识别钒酸盐阴离子^[66]。这些识别效果是通过 RE^{3+} 而不是有机物的发光变化来实现的。开发具有可控荧光特性的二维晶体发光材料用于荧光传感, 目前还没有得到充分的研究。同时, 如何通过调整材料的结构和化学成分来实现荧光传感的高效性能, 深入揭示荧光传感背后的识别和检测机制, 为新型高效荧光传感材料的优化设计提供理论指导, 是一个重要的研究课题。

1.3.2 金属有机骨架(MOFs)材料

金属有机骨架(MOFs)作为一种由金属中心离子和有机配体组成的具有周期性网状结构的新型功能晶体材料, 因其结构可调、性质多样而受到广泛关注^[1, 3, 8]。

^{11, 12, 67-69]}。MOF 具有比表面积大、孔径可调、独特的光、电、磁性能等一系列优异特性,已应用于吸附分离^[70, 71]、储能^[72]、催化^[73, 74]、发光^[1, 3, 5, 8, 11]、电池^[75]等领域,其中 MOF 作为荧光传感器材料是其重要的研究方向之一。MOFs 的荧光传感器的主要合成策略包括构建纯荧光 MOFs 和封装荧光物质(例如荧光染料、碳量子点等等),建立 Guest@MOFs 体系,达到对被检测物质具有特定选择性的荧光检测效果。MOF 的常见合成方法如溶剂热方法、水热方法、电沉积法、共沉淀法、界面自组装法、超声法、微波法、油浴回流法以及模板法等。

目前被用来将功能分子或纳米级物体固定在金属有机框架内的方法可以简单分为两种:一步合成法和两步合成法。一步合成法是指将功能分子如有机荧光染料,碳量子点等与 MOF 前驱体混合,在 MOF 合成过程中不影响或者作为模板参与 MOF 的合成,得到引入了客体分子的 MOF 基晶体材料^[11]。例如,当 ZIF-8 作为基体时,室温下 ZIF-8 可以在 CDs 周围结晶生长,从而在不破坏 CDs 原有骨架结构的情况下将 CDs 嵌入 ZIF-8 衬底中^[76, 77]。此外,适当的表面修饰 CDs 可以作为 ZIF-8 结晶的模板,促进 ZIF-8 在水溶液中的生长,从而避免了 ZIF-8 合成过程中使用有机溶剂^[78]。两步合成法是指预先合成好 MOF,然后通过物理吸附^[79]、化学沉积^[80]、高温煅烧^[81]、配体以及金属后修饰^[82]等方式引入客体分子,来获得 MOF 基晶体材料。例如,以甲醇为溶剂,在室温下搅拌硝酸锌和二甲基咪唑,形成纳米晶体,然后在 200 °C 下煅烧,合成 CNDs@ZIF-8 复合材料。有机配体(2-甲基咪唑)热解形成 CDs,嵌入 ZIF-8 的中断纳米空间而不堵塞孔隙^[81]。

荧光染料其灵敏度高、操作简便等优点得到了广泛的研究,主要应用于荧光成像和荧光探针^[24]。但是大多数传统的荧光染料具有聚集引起的猝灭(ACQ)的缺陷,阻碍了它们的进一步应用。MOF 作为一种多孔材料是封装常规荧光染料的合适载体,可以达到避免聚集猝灭(ACQ)的目的。邢洪珠等人开发了一系列一步法负载了中性曙红(EY)的锆基金属有机骨架(Zr-MOFs),如图 1-7 a 所示,作为双发射荧光传感器检测农药,其中荧光发射源由 Zr-MOFs 和中性曙红组成^[83]。夏志国等人采用两步合成工艺成功地将荧光染料封装到多孔 MOF 中,从而可以减

弱荧光染料的聚集致猝灭(ACQ), 如图 1-7 b 所示, 为 MOF 封装染料作为荧光传感器提供了良好的前提^[84]。

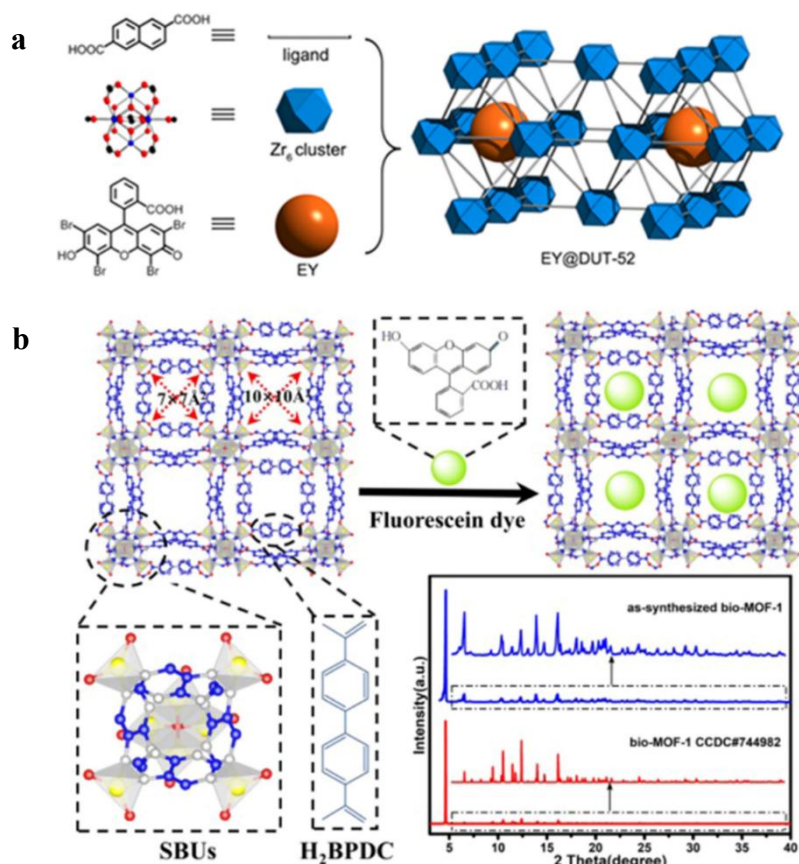


图 1-7 Dye@MOF 荧光传感器的制备方法(a)一步法^[83]; (b)两步合成法^[84]

Figure 1-7 Preparation method for the Dye@MOF fluorescence sensor (a) one-step method ^[83];

(b) Two-step synthesis ^[84]

作为结构主体, MOF 的结构可调, 性能多样, 可以通过调整 MOF 的金属中心离子、有机配体、功能化客体以及通过控制孔径和晶体形貌来改善 MOF 材料的发光性能^[85, 86], 选择性制造出针对金属离子、阴离子、小分子等特定目标的荧光传感器, 而且 MOF 具有较大的比表面积和多个结合位点, 对目标粒子具有显著的吸附作用, 可以提高荧光传感器的灵敏度; 同时 MOF 的刚性框架可以通过减少非辐射弛豫性来增强荧光发射, MOF 对 ACQ 分子的包封分散避免了它们的聚集, 从而保持了更好的荧光发射^[3, 11, 87], MOF 对 AIE 分子的限制削弱了 AIE 分子的旋转和振动, 从而导致更强的荧光发射^[45]。因此 MOF 作为荧光传感材料

具有广阔的发展前景。基于 MOFs 的荧光传感器具有很大的潜力，是一种有前途的分析荧光探针。

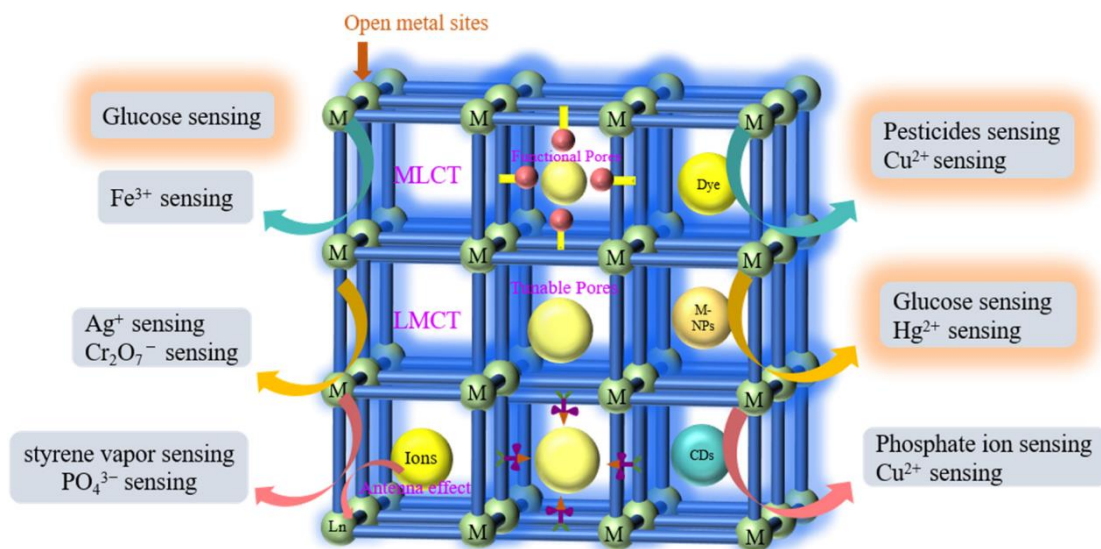


图 1-8 负载不同分子构件的 MOF 实现了对特定分子的传感^[15]

Figure 1-8 MOFs loaded with different molecular building blocks enable the sensing of specific molecules ^[15]

1.4 本论文的研究意义与内容

近年来，将常见荧光染料与 LRH 或者 MOF 等晶体材料相结合是一个有趣的研究课题。通过将常见荧光染料作为客体引入 LRH 或者 MOF 等晶体，不仅可以克服常见荧光染料的聚集猝灭问题，还可以通过主客体协同效应增强现有性能或引入其他新功能来扩展应用范围。LRH 或者 MOF 等晶体材料具有高比表面积和孔隙体积。一方面，常见荧光染料可以很好地分散和稳定在具有纳米级孔隙度的材料中，可以表现出常见荧光染料的特性。另一方面，LRH 或者 MOF 等晶体材料的吸附性能能够富集分析物，提高检测灵敏度，同时起到了保护客体分子的作用。

本文研究了基于主客体协同作用的晶体在荧光传感器方面的应用，通过在常见的结构稳定但没有荧光的 LYH 和 MOF-808 中，引入荧光染料分子，获得了具有优异的荧光传感性能的晶态材料，第二第三章介绍以 LYH 为离子交换基质材料，将阴离子荧光染料客体分子 8-羟基苊-1,3,6-三磺酸三钠盐(HPTS)原位引入到 LYH 结构中，实现了对硝基苯、对硝基甲苯和对硝基苯酚以及常见有机溶剂

中的水的超灵敏荧光传感检测，并且对其传感机制进行了解释，同时将这些晶态材料制作成荧光检测试纸，并引入智能手机色彩识别功能，为晶态的主客体协同作用提供有力依据，也为后面研究荧光传感器提供了新思路。由于 LYH 的结构较为简单，因此在第四章使用了主体结构更复杂且通过调整金属中心、配体、客体分子等可以实现更多性能调控的 MOF 材料，通过在 MOF-808 中引入荧光染料 6-羧基荧光素(6-FAM)实现了对抗生素的有效检测。

第二章 晶态 LYH-HPTS 材料对硝基芳香化合物的灵敏检测

2.1 引言

随着环境污染问题的日益严重，对快速、准确、高灵敏度的污染物检测方法的需求越来越迫切。硝基芳香族化合物作为一种典型的含硝基芳香族化合物，在医药、化工、染料等领域有着广泛的应用。然而，由于硝基芳烃的毒性、可燃性和致癌性，其生产和使用也带来了不可忽视的环境和健康风险^[88-90]。因此，快速准确地测定硝基芳烃不仅有助于监测和控制环境污染，保护环境健康，而且对确保产品质量和维护公共安全具有重要意义^[90-102]。目前常用的检测硝基芳烃的方法主要有气相色谱法、红外光谱法、高效液相色谱法和电化学法^[103-106]。然而，这些方法都有一定的局限性和不足。例如，气相色谱法需要专门的仪器和操作技术，同时价格昂贵，并且需要样品处理和预处理。红外光谱对样品的分子结构和环境有一定的要求，对于复杂的样品可能存在误差。高效液相色谱法检测灵敏度低，可能无法检测低浓度的硝基芳烃。电化学方法对操作技术、仪器的稳定性和精度都有很高的要求。因此，开发一种简便、快速、准确、灵敏的测定硝基芳烃的方法具有重要的研究意义。与传统检测方法相比，荧光传感检测方法具有灵敏度高、选择性强、适用范围广、无损、实时监测等优点，得到了广泛的研究和应用^[36-39, 96, 107-112]。

本研究基于层状稀土氢氧化物(LYHs)独特的层状结构和优异的吸附性能，采用了一种方便的“即插即用”策略。通过简单的一步离子交换法，将阴离子荧光染料分子(8-羟基芘-1,3,6-三磺酸，HPTS)成功插入到 LYHs 结构的中间层中，HPTS 分子的引入不仅优化和调节了其发光波长、发光强度和光稳定性，并且在硝基芳香族化合物的荧光传感检测中表现出显著的优势。此外，基于 LYH-HPTS 材料构建的荧光试纸检测平台显示出稳定的荧光猝灭效率和实时快速的“off-on”荧光切换过程，成功实现了从理论认识到实际设备应用的转变。同时，在理论计算的基础上，深入研究了 LRH-HPTS 的荧光猝灭机理和传感特性。

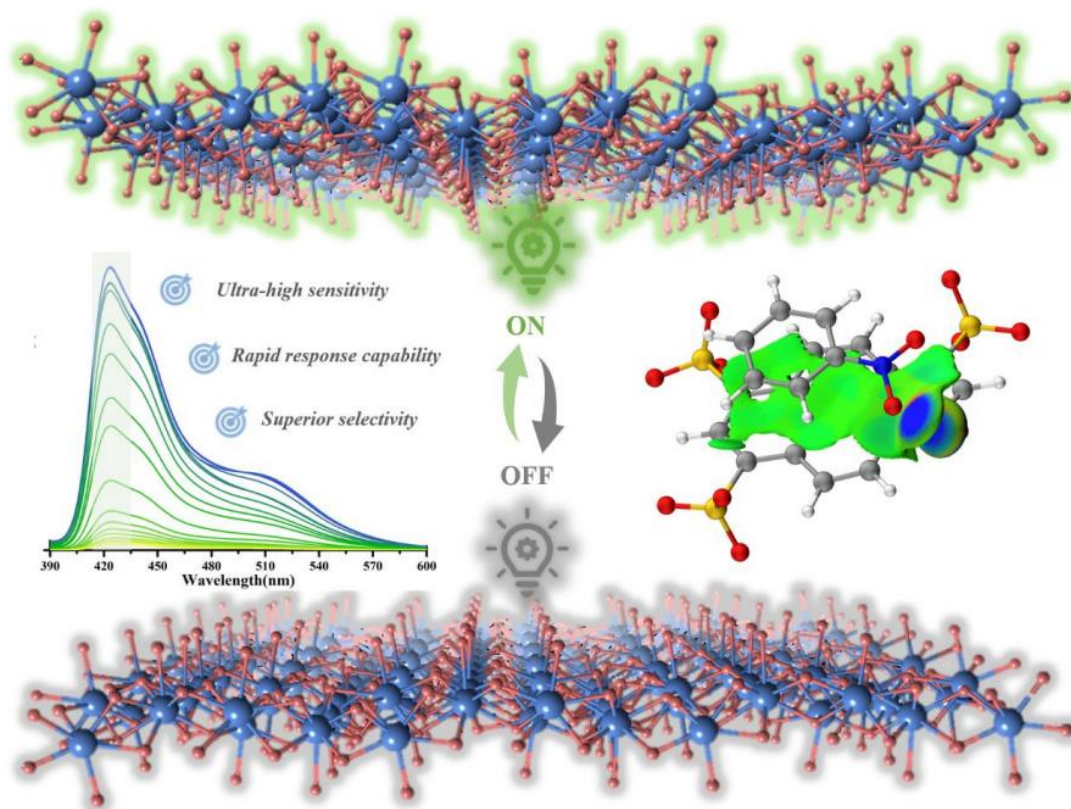


图 2-1 LYH-HPTS 检测硝基芳烃示意图

Figure 2-1 Schematic diagram of the detection of nitroaromatic hydrocarbons by LYH-HPTS

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂

表 2-1 主要的实验药品和试剂

药品名称	纯度	生产厂家
氯化钪六水化合物	99.99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
氢氧化钠	97 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
氯化钠	99.5 %	阿拉丁试剂(上海)有限公司
8-羟基苊-1,3,6-三磺酸 三钠盐	98 %	阿拉丁试剂(上海)有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	99.8 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
乙醇	99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
N,N-二甲基乙酰胺	99.8 %	上海麦克林生化科技股份有限公司

续表 2-1

甲醇	99.8 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
丙酮	AR	国药集团化学试剂有限公司
N-甲基吡咯烷酮	99.0 %	阿拉丁试剂(上海)有限公司
乙酸乙酯	99.8 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
苯酚	≥99.6 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
苯胺	≥99.9 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
甲苯	≥99.5 %	国药集团化学试剂有限公司
氯仿	≥99.0 %	国药集团化学试剂有限公司
苯甲酸	≥99.9 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
苯甲醚	≥99.9 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
苯甲醛	≥99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司

2.2.2 实验仪器

表 2-2 主要的实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
X 射线衍射仪	D8FOUS	德国布鲁克公司
荧光分光光度计	日立 F7100	日本日立公司
台式高速离心机	CenLee16K	湖南湘立科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036Y	上海精宏实验设备有限公司
JSZ6 系列连续变倍 体视显微镜	SE2200	南京江南永新光学有限公司
超声波清洗机	KH3200 型	昆山禾创超声仪器有限公司
电子天平	PR124ZH/E	奥豪斯仪器(常州)有限公司
手提式紫外分析仪	ZF-5	上海力辰邦西仪器科技有限公司
水浴恒温振荡器	SHA-B	天津市赛得利斯实验分析仪器制 造厂
玛瑙研钵	YXY-C	锦州市钰祥源玛瑙制品有限公司
实验室纯水系统	Basic-Q15	上海和泰仪器有限公司
磁力搅拌器	SN-MS-1	上海尚普仪器设备有限公司

2.2.3 $Y_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ (LYH)晶体的制备

采用水热法制备了 $Y_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 。所用药品和试剂如表 2-1 所示。将溶解于 1 g $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 中的 7.5 mL 水加入到含有 0.21 g NaOH 和 0.21 g NaCl 的 2.5 mL 水中。白色凝胶状沉淀物瞬间形成，所得到的混合物被添加到水热反应器中并在 150 °C 下进行水热处理 12 小时。所得产物经离心收集，用水和乙醇各洗涤三次，然后在 80 °C 的风干箱内干燥。

2.2.4 LYH-HPTS 的制备

首先配置 8-羟基芘-1,3,6-三磺酸三钠盐(HPTS)溶液。配制 10 mM/L HPTS 溶液，称取 0.26 g HPTS 并用少量去离子水完全溶解于烧杯中，然后转移至 50 mL 容量瓶中至 50 mL，得到 10 mM/L HPTS 溶液。根据稀释方程 $C_1V_1=C_2V_2$ 。

表 2-3 HPTS 溶液的目标浓度的配制表

HPTS 溶液的 目标浓度(mM)	HPTS 溶液 浓度(mM)	HPTS 溶液 体积(mL)	水体积(mL)
1	10	0.9	8.1
0.5	10	0.45	8.55
0.1	10	0.09	8.91
0.05	0.1	4.5	4.5
0.01	0.1	0.9	8.1
0.005	0.1	0.45	8.55
0.001	0.1	0.09	8.91

用移液枪移液，如表 2-3 所示，充分震荡混合，将 10 mM/L HPTS 溶液以 1 mM/L、0.5 mM/L、0.1 mM/L、0.05 mM/L、0.01 mM/L、0.005 mM/L 和 0.001 mM/L 为目标浓度逐渐稀释。

LYH-HPTS 通过离子交换法制备。10 mL 离心管中加入 0.1 g $Y_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ ，加入浓度分别为 1 mM/L、0.5 mM/L、0.1 mM/L、0.05 mM/L、0.01 mM/L、0.005 mM/L、0.001 mM/L 的 HPTS 水溶液 9 mL，摇匀分散后，用水浴恒温摇床在 30 °C 下震荡 24 小时，离心收集固体，用去离子水和乙醇洗涤各 3 次。然后在 80 °C 的风干箱内干燥 4 小时。

2.2.5 LYH-HPTS 对硝基芳香族化合物的荧光检测性能测试

为了检测不同的硝基芳香族化合物，将 LYH-HPTS 的甲醇溶液置于 2 mL 石

英试管中。然后，将硝基芳香族分析物逐渐加入 LYH-HPTS 溶液中，超声处理 2 小时，得到均匀的悬浊液。随后，立即记录混合溶液的荧光光谱。分析物的浓度根据总体积计算，范围为 1.6 μM ~ 1.625 mM。

为测试 LYH-HPTS 对硝基芳香族化合物检测的选择性，在 LYH-HPTS 悬浊液中加入乙酸乙酯、氯仿、DMF、丙酮、甲苯、甲醇、苯甲酸、苯胺、苯酚、苯醚、苯甲醛等溶剂，进一步测试其对不同溶剂的荧光诱导能力。每个样品测量 5 次，取平均值。

2.2.6 荧光试纸传感器的制备

称取 LYH-HPTS 0.2 g 和 PVDF 0.05 g，充分研磨，混合搅拌均匀后，加入 N-甲基吡咯烷酮 1 mL，搅拌均匀，形成绿色粘稠液体，均匀涂抹在滤纸上，放入干燥箱，80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 小时。在紫外灯照射下，将干燥后的滤纸浸泡在甲醇中，甲醇溶液浸入浓度为 1.625 mM 的硝基苯中，然后取出后浸入甲醇中，循环 10 次。测定了滤纸浸泡溶液的荧光吸收和紫外吸收。

2.2.7 LYH-HPTS 荧光稳定性测试

称取 LYH-HPTS 0.1 g 与 9 mL 0.01 mM 的 HPTS 溶液一起放在自然光与 20 W 365 nm 紫外灯下照射一周，分别在照射 1 h、2 h、4 h、8 h、12 h 后，测试溶液环境下 HPTS 与 LYH-HPTS 荧光强度，对比不同环境下 HPTS 的光稳定性。将 LYH-HPTS 0.1 g 浸泡在 5 mL 的甲醇、硝基苯溶液中，同时用锡纸包裹，避光保持，分别在浸泡 0 h、1 h、3 h、6 h、12 h、24 h、36 h 后测试荧光强度变化。同时将 LYH-HPTS 浸泡在水、甲醇、硝基苯中 36 小时后，对其进行 X 射线衍射测试。

2.2.8 理论计算

基于 B3LYP-D3BJ/6311G**^[113, 114]在基准测试中良好的鲁棒性和性能，我们在 Gaussian16 内进行结构优化和荧光发射光谱计算，使用 IEFPCM^[114]溶剂模型(水)来反映实际的溶剂化环境。所有分子都被优化到其势能表面的最小点，没有任何虚频率。

2.3. 结果与讨论

2.3.1 LYH 的结构信息

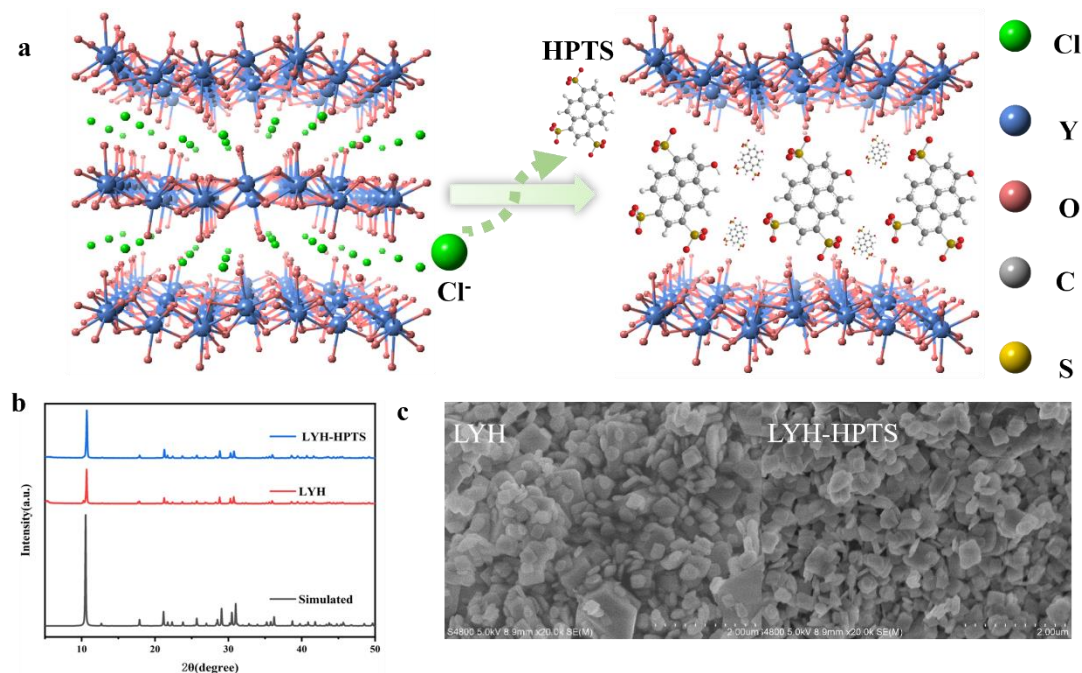


图 2-2 (a)LYH 的结构，以及如何将 HPTS 引入 LYH 层间空间示意图；(b)LYH 及将 HPTS 引入 LYH 层间后 PXRD 图；(c)LYH 与 LYH-HPTS 的 SEM 图

Figure 2-2 (a) Schematic diagram of the structure of LYH and how HPTS can be introduced into the LYH interlayer space; (b) PXRD of LYH and LYH-HPTS; (c) SEM of LYH and LYH-HPTS

利用水热法成功地合成了高度结晶的层状稀土氢氧化物 $Y_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ (LYH)^[114]。实验粉末 X 射线衍射(PXRD)图与理论模拟结果(图 2-2 b)一致，证实纯相材料制备成功。根据单晶结构信息，可以清楚地观察到 LYH 具有典型的二维层状结构，类似于层状双氢氧化物(LDH)(图 2-2 a)。两个晶体学上独立的钇原子存在于这个结构中：一个 8 配位的方形反棱柱和一个 9 配位的三角形三角棱柱。每个氢氧根以 μ_3 配位方式连接到三个钇原子。 $Y_2(OH)_5(H_2O)]^+$ 层的层间距为 8.37 Å，氯离子则填充在层间以平衡电荷。每个 $[Y_2(OH)_5(H_2O)]^+$ 阳离子层通过范德华力、库仑相互作用和弱氢键相互作用。这种独特的层状结构使 LYHs 具有良好的结构可控性和可调性，以及较高的层间距和比表面积。大量的实验证据令人信服地表明，LYHs 的高比表面积和丰富的活性位点使它们能够有效地清除水中的有害阴离子。在此基础上，我们成功地吸附和固定化了阴离子荧光染料。HPTS

阴离子通过离子交换进入 LYH 的中间层。HPTS 阴离子通过静电相互作用、氢键和范德华力与 LYH 结构建立相互作用(图 2-2 a)通过对扫描电镜(SEM)和 PXRD 测试数据的检查,我们发现 LYH 化合物离子交换前后保持了形态完整性,而且在骨架结构方面保持了优异的稳定性的(图 2-2 b, c),同时通过 EDS Mapping 数据图中也可以看出离子交换前后氯元素含量降低,出现硫元素,这是由于部分层间 Cl⁻被 HPTS 替换,也证实了 HPTS 的成功引入 LYH 的层间(图 2-3)。

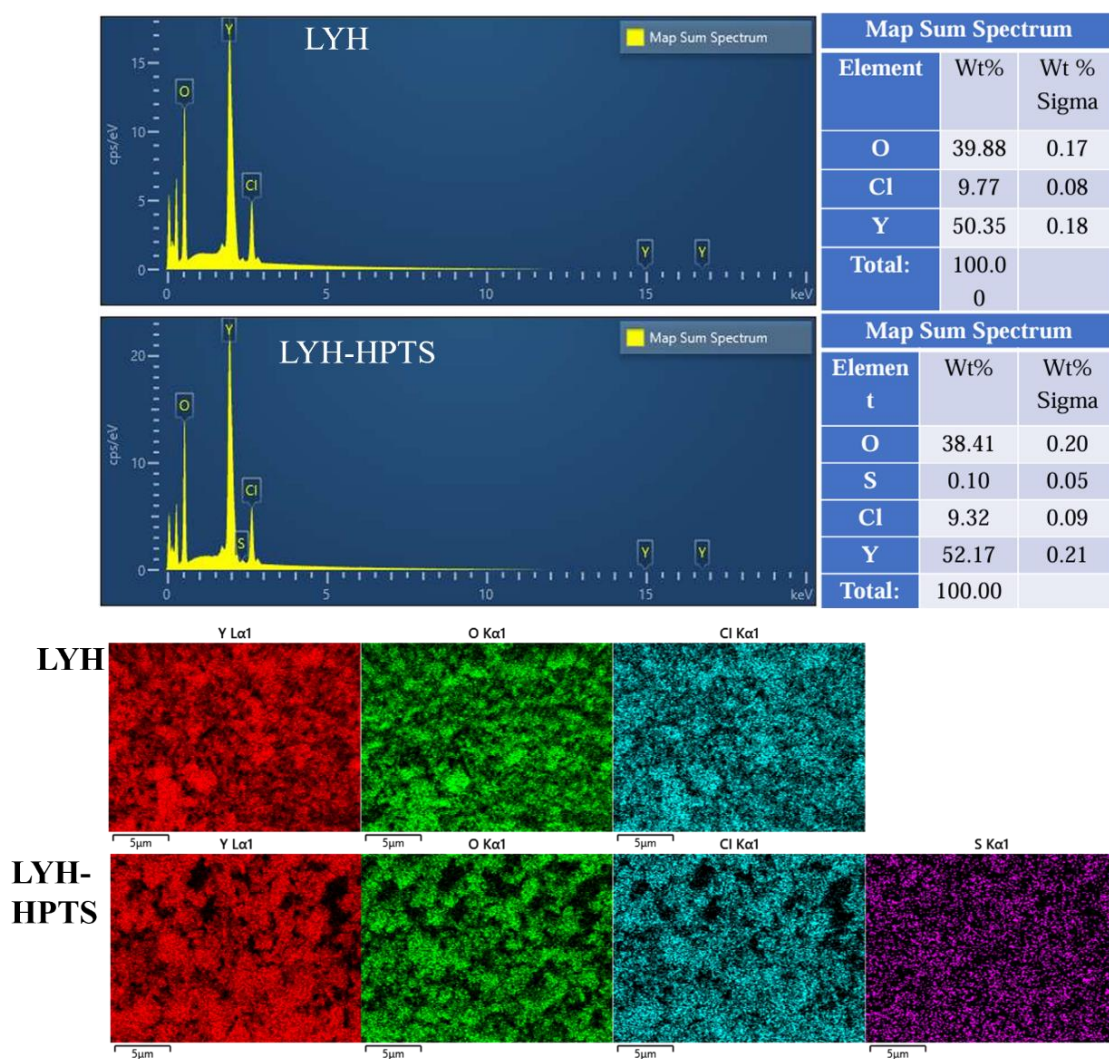


图 2-3 LYH 与 LYH-HPTS 的 EDS 及 Mapping 图

Figure 2-3 EDS Mapping of LYH and LYH-HPTS

2.3.2 LYH-HPTS 的荧光性能表征

HPTS 是一种常见的有机荧光染料,广泛应用于生物分析和成像等各个领域。然而,传统的有机荧光染料仅在稀溶液中表现出荧光,在浓溶液或固体状态下,由于分子间的短程相互作用,例如分子骨架平面 π - π 堆叠,引起了显著的荧光猝灭效应^[24, 115, 116]。因此,在制备具有优异光学性能的固态荧光材料时,避免耦合和发射猝灭至关重要。

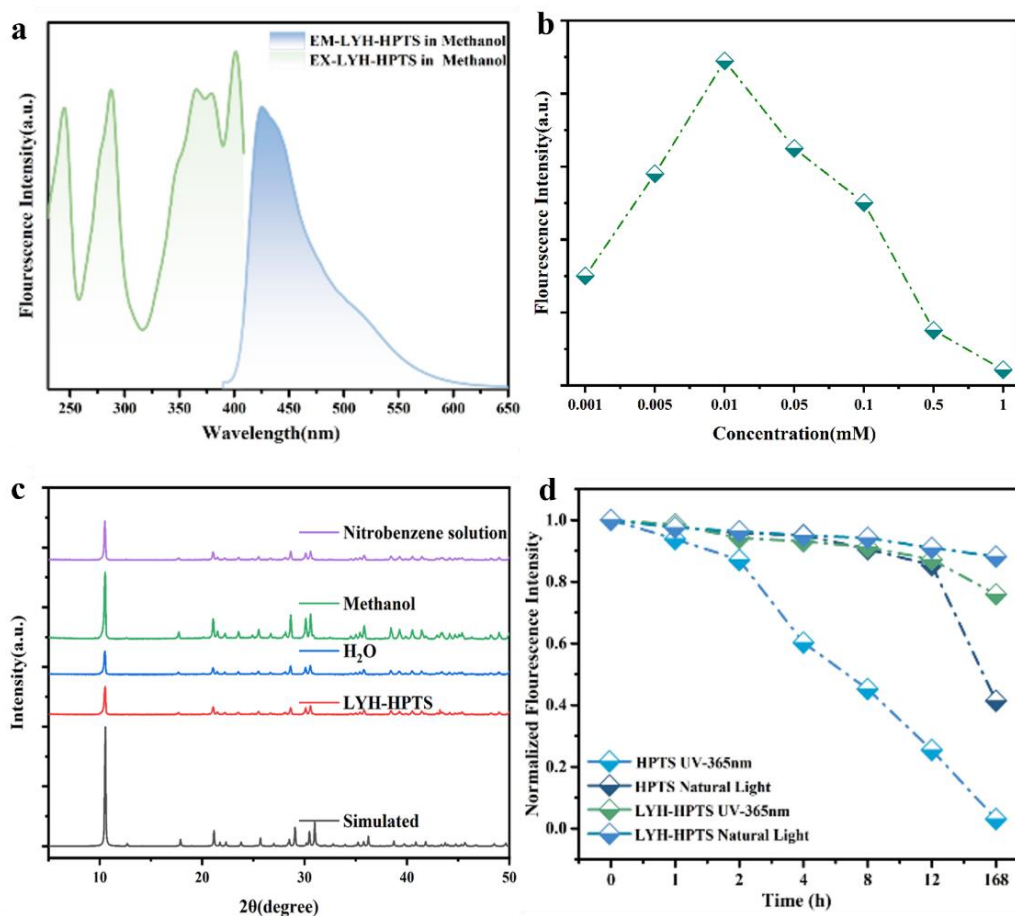


图 2-4 (a)LYH-HPTS 固态光致发光特性的激发和发射光谱; (b)LYH-HPTS 的荧光强度与 HPTS 浓度的关系; (c)LYH 晶体拟合数据与 LYH-HPTS 样品以及在不同环境中浸泡后 PXRD 图谱; (d)原始染料 HPTS 和化合物 LYH-HPTS 长时间光照下的耐受性实验

Figure 2-4 (a) fluorescence intensity of LYH-HPTS as a function of HPTS concentration; (b) Fluorescence intensity of LYH-HPTS as a function of HPTS concentration; (c) LYH crystal fitting data with LYH-HPTS samples and PXRD spectra after immersion in different environments; (d) resistance test of the original dye HPTS and compound LYH-HPTS under long-term light exposure

基于上述背景，本研究实施了“即插即用”策略，即使用一步离子交换法将染料分子直接纳入 LYH 的层间，而无需进行任何补充优化或调整。随后的荧光测试表明，通过该方法合成的 LYH-HPTS 材料不仅有效地解决了上述问题，而且使原始的非光致发光 LYH 材料具有显著的黄绿色荧光特性，同时测试了 LYH-HPTS 在甲醇溶液中荧光，最优激发波长为 390 nm，发射峰波长为 423 nm(图 2-4 a)。需要强调的是，LYH-HPTS 成功地解决了荧光聚集猝灭的问题(图 2-4 b)。同时 LYH-HPTS 材料在水、甲醇、硝基苯溶液中浸泡 36 小时 PXRD 数据仍然保持稳定(图 2-4 c)，为稳定有效检测甲醇中硝基苯奠定了基础。荧光材料的光稳定性在决定其实用性方面起着重要作用。传统的有机荧光染料在暴露于光下时容易发生光解反应。这导致分子结构的变化和荧光强度的永久降低。因此，在使用有机荧光染料时，必须避免长时间暴露在光线下。值得注意的是，本研究采用原位离子交换法将 HPTS 荧光染料引入到 LYH 结构的中间层中，使荧光染料的光稳定性显著增强。长期光暴露实验表明，水溶液中原始 HPTS 染料分子在自然光下暴露 168 小时后荧光下降 60 %以上，在 20 w, 365 nm 紫外光照射下暴露 12 小时后荧光下降 80 %以上。相比之下，吸附并固定在 LYH 中间层的 HPTS，无论是在自然光下还是在 20 w, 365 nm 紫外光照射下，荧光性能的衰减都小于 20 % (图 2-4 d)。这些发现清楚地表明，HPTS 的光漂白耐受性显著提高。通过以上研究，我们发现通过离子交换将 HPTS 插入到 LYH 的中间层中，形成分子内电荷转移态(TICT)，使光漂白引起染料荧光猝灭并得到有效抑制，从而获得具有高荧光强度和光稳定性的 LYH-HPTS 固态荧光材料。

更有趣的是，化合物 LYH-HPTS 不仅具有优异的荧光性质，而且其荧光信号强度与硝基芳香化合物浓度之间存在很强的相关性。此外，该材料表现出优异的灵敏度、选择性、快速响应和可重复循环行为。为了深入研究 LYH-HPTS 对微量硝基芳香化合物的传感能力，我们将分析物引入 LYH-HPTS，确保其在甲醇中的均匀分布，并进行了系统的荧光猝灭滴定实验。

2.3.3 LYH-HPTS 对硝基芳香族化合物的荧光传感性能

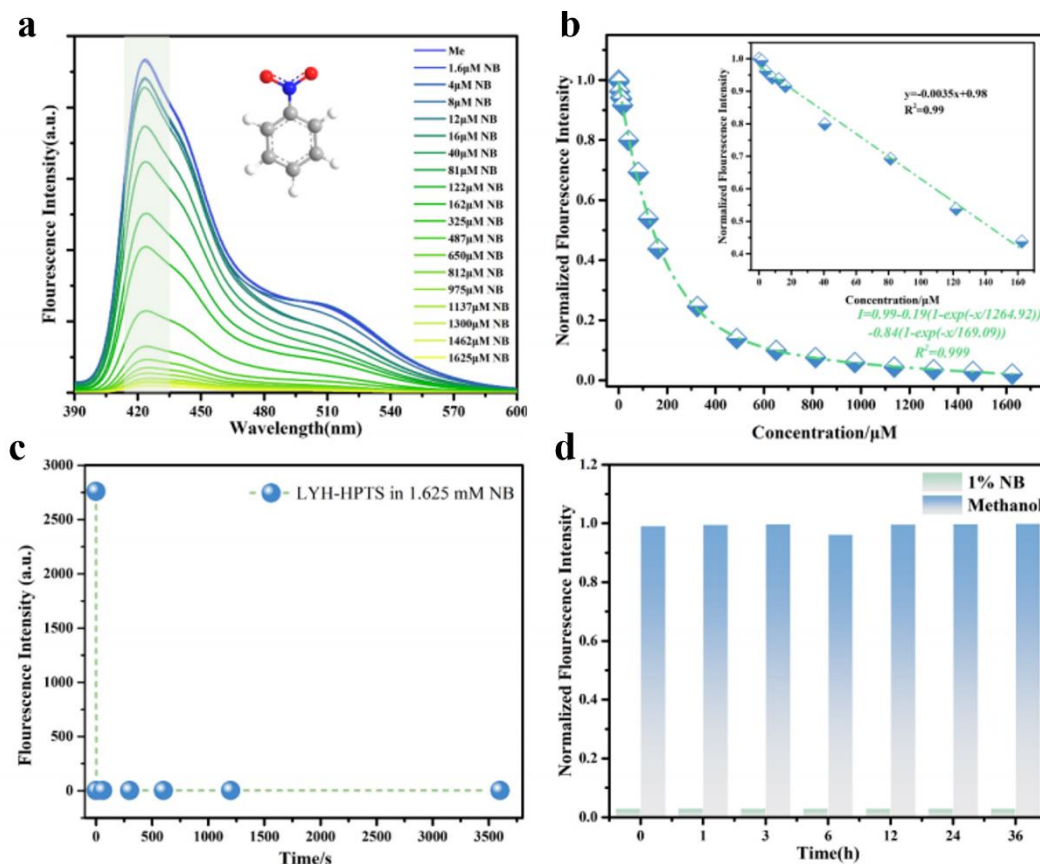


图 2-5 (a)不同浓度 NB 甲醇溶液中 LYH-HPTS 的荧光发射光谱; (b)NB 浓度与猝灭效率的相关性。插入: 拟合线性关系(0-160 μM); (c)LYH-HPTS 对 NB 的快速响应曲线; (d)LYH-HPTS 在甲醇和 1.625 mM 硝基苯环境中的荧光强度稳定性

Figure 2-5 (a) Fluorescence emission spectra of LYH-HPTS in methanol at different concentrations of NB; (b) Correlation between NB concentration and quenching efficiency.

Insertion: Fit linear relationship (0-160 μM); (c) Rapid response curves of LYH-HPTS to NB; (d) Fluorescence intensity stability of LYHHPTS in methanol and 1.625 mM nitrobenzene

首先, 检测灵敏度是荧光传感器的关键指标之一。如图 2-5 a 所示, 随着硝基苯(NB)用量的增加化合物 LYH-HPTS 的发光强度表现出肉眼可见的荧光猝灭现象。在 NB 浓度为 1.625 mM 时, 材料的荧光强度几乎被完全抑制(基于 423 nm 处的发射峰)。即使在低至 162.5 μM 的 NB 浓度下, 检测到的荧光猝灭效率仍高达 60 %。为了确定检测下限(LOD), 我们使用超低浓度的 NB 进行滴定实验, 并进行线性拟合分析, 以评估荧光强度变化与 NB 浓度之间的关系。荧光猝灭效率可以用 Stern-Volmer (S-V)方程定量描述: $I_0/I = 1 + K_{sv}[Q]$, 其中 I_0 和 I 分别表示化

合物 LYH-HPTS 加入 NB 前后在 423 nm 处的荧光强度, $[Q]$ 表示 NB 浓度, K_{sv} 表示猝灭常数^[117]。如图 2-5 b 所示, 在极低浓度的 NB 下, 呈现出极好的线性拟合。基于这一结果, 可以有效地得出 LYH-HPTS 对 NB 的理论 LOD 达到了惊人的 7.87 μM (349 ppb), 这是文献中最低的 LOD 之一。此外, 如图 2-5 c 所示, 在加入 1.625 mM NB 后, LYH-HPTS 的荧光强度在不到 1 秒的时间内迅速猝灭, 此后荧光强度保持不变。

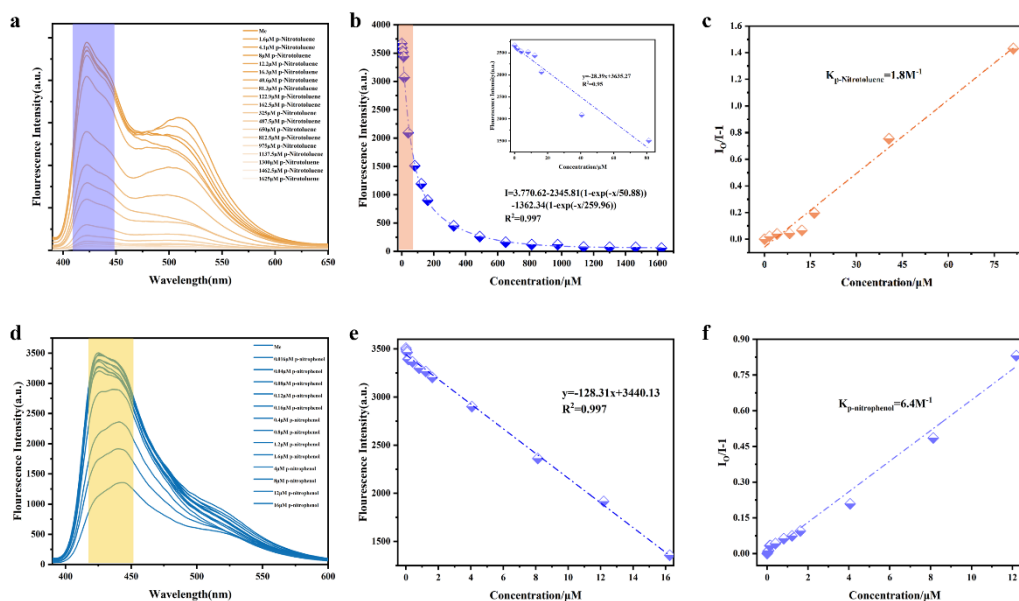


图 2-6 不同浓度对硝基甲苯(a)对硝基苯酚(b)甲醇溶液的荧光发射光谱不同对硝基甲苯(b)对硝基苯酚(e)浓度下 LYH-HPTS 发射强度的拟合曲线; 对硝基甲苯(c)对硝基苯酚(f)的 Stern-Volmer 猝灭常数

Figure 2-6 Fluorescence emission spectra of p-nitrotoluene (a) p-nitrophenol (b) methanol solution at different concentrations, fitting curves of LYH-HPTS emission intensities at different concentrations of p-nitrotoluene (b) p-nitrophenol (e); Stern-Volmer quenching constant of p-nitrotoluene (c) p-nitrophenol (f)

这表明 LYH-HPTS 不仅具有优异的检测灵敏度, 而且具有超快速响应检测能力。此外, LYH-HPTS 对典型的硝基芳香族化合物对硝基酚和对硝基甲苯也表现出优异的荧光猝灭效果。如图 2-6 所示, 对硝基苯酚和对硝基甲苯的 LOD 分别达到了令人印象深刻的 0.51 μM (22 ppb) 和 2.3 μM (98 ppb)。这是因为层状稀土氢氧化物材料层间空隙多, 比表面积大, 表面活性位点丰富, 能有效吸附、富

集并与硝基芳香族化合物分子紧密接触。

这些特点保证了 LYH-HPTS 对硝基芳香族化合物具有优异的检测灵敏度和超快的响应速度。此外, LYH-HPTS 化合物在甲醇和硝基芳香族化合物溶液中分别表现出优异的发光稳定性和猝灭稳定性。从图 2-5 d 可以看出, LYH-HPTS 在甲醇溶液中分散长达 36 小时后, 其荧光强度基本保持不变, 仍然保持 99 % 以上的初始强度。在含有 1.625 mM NB 的甲醇溶液中, LYH-HPTS 的荧光猝灭效果可以持续 36 小时以上而不产生荧光恢复。荧光传感检测除了要求优异的光稳定性和高灵敏度外, 还要求特异性和高选择性。为了进一步了解硝基芳香族化合物分子在其他分析物存在下的选择性检测能力, 我们进行了荧光干涉实验。初步选用了乙醇、水、丙酮、乙酸乙酯、氯仿等常用试剂。如图 2-7 所示, 这些有机溶剂的存在对 LYH-HPTS 甲醇溶液的荧光强度没有明显的干扰。此外, 与芳香族化合物(如苯、甲苯、苯甲酸、苯胺、苯酚、苯甲醚和苯甲醛)的竞争实验清楚地证明了 LYH-HPTS 对硝基芳香族分子的检测具有良好的选择性。

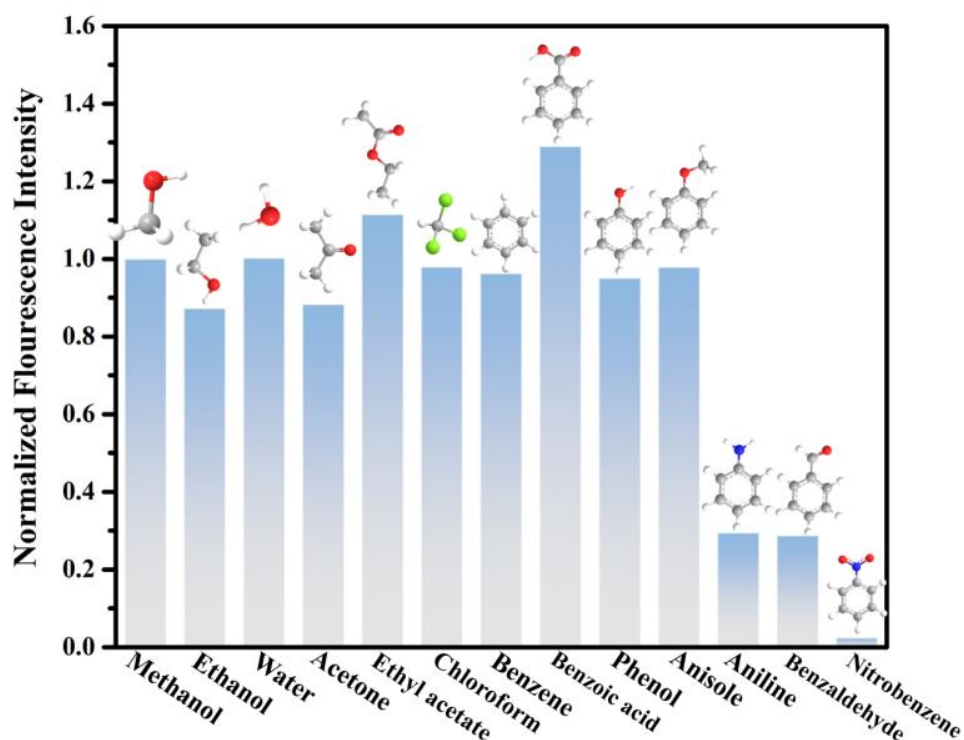


图 2-7 不同有机小分子 LYH-HPTS 甲醇溶液在 423 nm 激发波长下的荧光强度

Figure 2-7 Fluorescence intensities of different small organic molecule LYH-HPTS methanol solutions at an excitation wavelength of 423 nm

2.3.4 基于 LYH-HPTS 的荧光试纸荧光检测性能

值得注意的是，荧光传感材料的便利性和可回收性在实际应用中是不可或缺的。然而，颗粒状的呈现晶体荧光材料往往面临分离、纯化和可回收性困难的问题，这不仅限制了其可持续性，而且大大增加了合成和使用成本。鉴于此，我们开发了一种便携式和可持续的荧光纸基传感器(图 2-9 a、b)。与粉末状 LYH-HPTS 相比，基于试纸的荧光检测器的再循环不需要离心等分离过程，有效降低了使用成本，更适合于实际应用。如图 2-8 所示，荧光纸传感器的横截面和正面的 SEM 可以看出，LYH-HPTS 成功被均匀负载到试纸上，同时形貌保持稳。如图 2-9 c 所示，对荧光传感试纸的检测周期稳定性进行了系统测试。在荧光纸上加入 1.625 mM 的 NB 甲醇溶液后，荧光立即消失;然而，当纸张中加入甲醇后，纸张的原始荧光在很短的时间内恢复，表明荧光纸具有稳定的猝灭效率和方便快速的“off-on” 荧光开关过程。

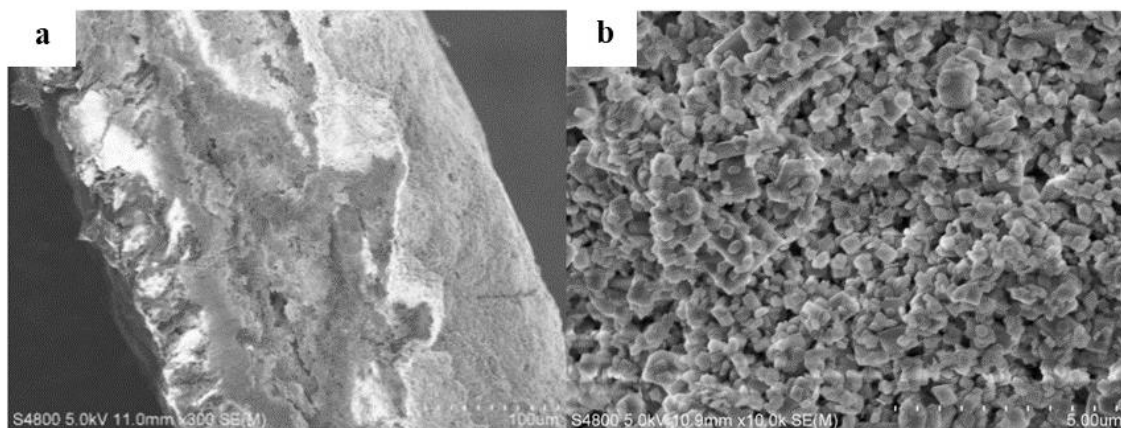


图 2-8 荧光纸传感器的横截面(a)和正面(b)SEM 图像

Figure 2-8 SEM images of cross-sectional (a) and frontal (b) fluorescent paper sensors

从图 2-9 c 可以看出，即使经过 20 次循环测试，荧光纸的荧光稳定性仍然很好，荧光强度与初始强度相比仍保持在 90 %以上。由于 HPTS 易溶于甲醇，同时测试在检测过程 LYH-HPTS 结构的稳定，因此，在 1.625 mM 硝基苯甲醇溶液和甲醇溶液中经过 20 次循环实验后，用荧光分光光度计和紫外分光光度计测试其荧光光谱和紫外吸收光谱，与 5 ppb HPTS 溶液进行对比，均未检测到 HPTS 的浸出，进一步证明了 LYH-HPTS 的稳定性和荧光试纸的耐久性(图 2-9, 2-10)。

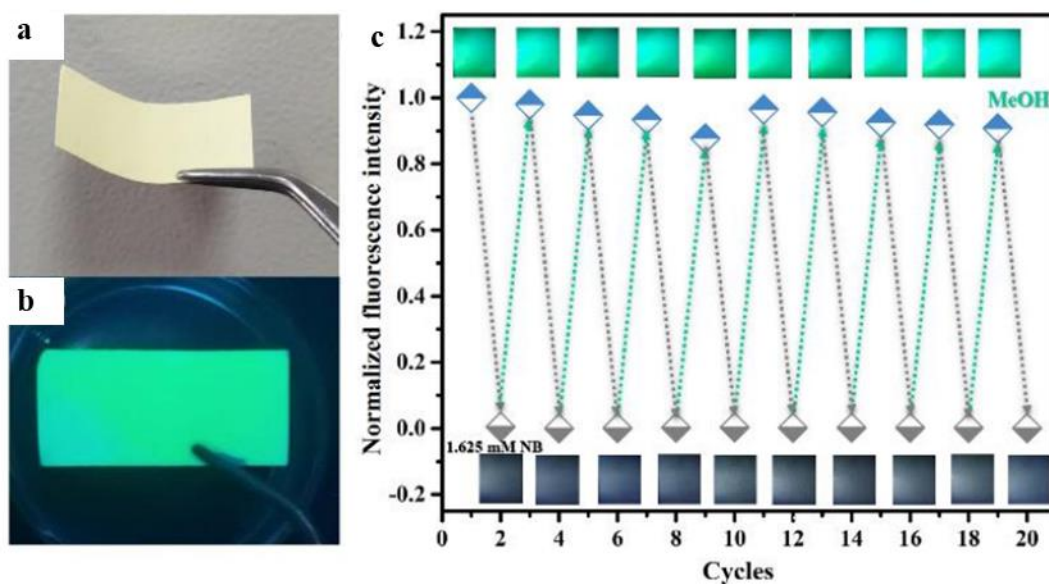


图 2-9 (a-b)自然光和 365 nm 光下荧光纸的照片；(c)LYH-HPTS 荧光纸传感器试验的可逆性

Figure 2-9 (a-b) Photograph of fluorescent paper under natural light and 365 nm light; (c) Reversibility of the LYH-HPTS fluorescent paper sensor test

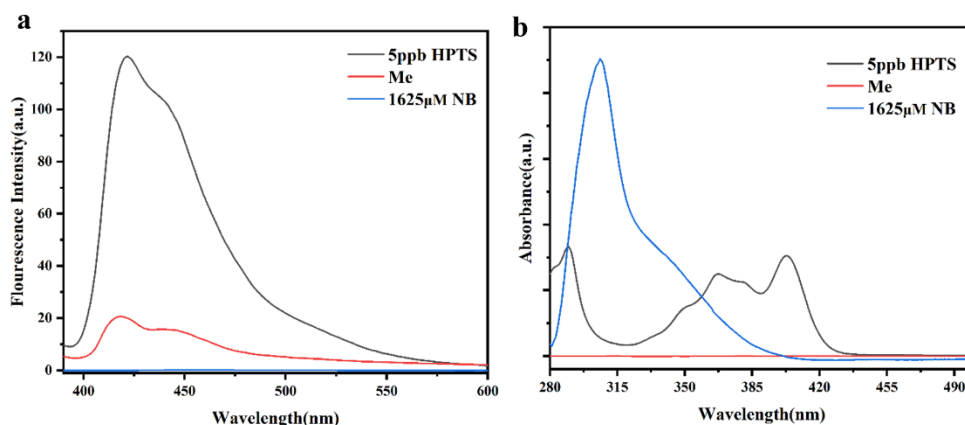


图 2-10 (a)1625 μM NB 溶液和甲醇溶液经过 20 个循环实验后的荧光光谱，以及 5 ppb HPTS 溶液的荧光光谱比较；(b)1625 μM NB 溶液和甲醇溶液经过 20 个循环实验后的吸收光谱和 5 ppb HPTS 溶液的吸收光谱比较

Figure 2-10 (a) Comparison of fluorescence spectra of 1625 μM NB and methanol after 20 cycles and 5 ppb HPTS solution. (b) Comparison of the absorption spectra of 1625 μM NB and methanol after 20 cycles and 5 ppb HPTS

2.3.5 LYH-HPTS 检测硝基芳香族化合物的机理研究

此外，我们还对化合物 LYH-HPTS 荧光猝灭检测硝基芳烃的机理进行了全面的研究。众所周知，HPTS 的分子结构包含一个茚环，8 位羟基(-OH)和三个磺酸基。通常，通过吸收光子，HPTS 分子内的电子被提升到更高的分子轨道，形成所谓的激发态。当处于激发态时，HPTS 分子内的电子经历能量转移和荧光发射等过程，产生良好的荧光特性。羟基的存在在这个过程中起着至关重要的作用。首先，羟基被认为是一个典型的氧化色素基团。通过与其他分子的相互作用，可以有效地改变 HPTS 的发光特性^[24]。

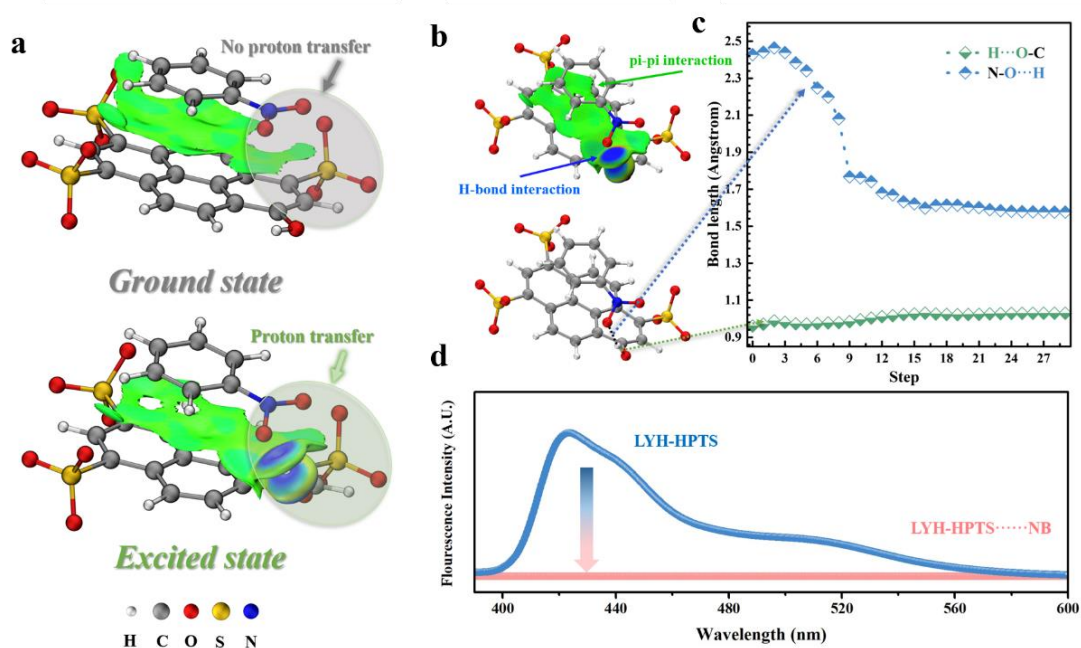


图 2-11 (a)HPTS 与 NB 分子间激发态质子转移示意图；(b)HPTS 与 NB 分子间激发态质子转移的 DFT 研究；(c)N-O...H 和 C-O...H 键在接近驻点时的变化；(d)在激发态质子转移机制下，LYH-HPTS 的荧光猝灭光谱

Figure 2-11 (a) Schematic diagram of proton transfer in excited states between HPTS and NB molecules; (b) DFT study of proton transfer in excited states between HPTS and NB molecules; (c) N-O...H and C-O...H the change of the H bond as it approaches the station; (d) Fluorescence quenching spectra of LYH-HPTS under the excited proton transfer mechanism

图 2-11 b 所示的理论计算结果清楚地证明了 HPTS 分子与 NB 分子之间存在氢键和 π - π 堆叠相互作用。值得注意的是，NB 中的硝基和 HPTS 中的羟基之间发生分子间氢键，而 NB 和 HPTS 的芳香环之间发生 π - π 堆叠相互作用。这些相

互作用显著地影响了它们的稳定性和性能。如图 2-11 c 所示, 计算模拟结果为这些相互作用的强度和动力学过程提供了清晰的证据。在这种情况下, HPTS 分子上的羟基和 NB 的硝基表现出明显的激发态分子内质子转移(ESPT)现象。硝基上的氧原子与羟基上的氢原子($\text{N-O}\cdots\text{H-O}$)之间的距离从 2.4 Å 到 1.7 Å, 属于典型的氢键范围。正是这种特殊的质子转移过程, 使得 HPTS 荧光分子的激发态能量向质子受体 NB 分子转移, 导致 HPTS 荧光具有明显的荧光猝灭效应(图 2-11 d)。换句话说, ESPT 改变了 HPTS 分子的电子结构, 使荧光分子不能保持在激发态, 从而导致 HPTS 荧光猝灭效应^[118, 119]。基于 ESPT 荧光猝灭机制, LYH-HPTS 化合物即使在极低浓度下也能与硝基芳香族分子有效相互作用。这种相互作用引起快速反应效应, 从而产生显著的检出率和效率。

2.4 本章小结

综上所述, 本研究构建了一个简单有效的“即插即用”策略。通过一步离子交换法成功地将 HPTS 荧光染料分子引入到 LYH 的二维结构中。该方法不仅有效地解决了 HPTS 染料的光漂白问题, 而且也赋予了 LYH 以超灵敏和选择性的方式通过荧光检测硝基芳烃的能力, 具有良好的应用前景。这种“即插即用”策略具有操作方便、稳定性好、可重复性好等特点, 极大地拓展了 LYH 材料的功能性和实用效果。通过荧光传感试纸的制备, 建立了基于器件的传感平台, 实现了方便、快速、可逆、实时有效的硝基芳香族分子传感。此外, 理论计算表明, LYH-HPTS 通过 HPTS 分子中的羟基与硝基之间存在显著的 ESPT 现象, 实现了对硝基芳香族的有效检测。LYH-HPTS 优异的硝基芳香族荧光传感检测性能和明确的荧光猝灭机理, 这为设计更高效的荧光传感检测材料、提高检测精度和灵敏度提供了重要的理论支持, 并有望在环境监测、化学分析、食品安全等领域得到进一步应用。

第三章 晶态 LYH-HPTS 材料对常见有机试剂中水的灵敏检测

3.1 引言

水在人类日常生活中是最重要和最基本的物质之一。作为有机溶剂中最常见的杂质，水的检测和定量在化学反应和工业应用中都至关重要，但是有些化学反应对无水条件的要求是非常严格的，其在有水的情况下不能进行或产生不需要的产物。目前，测定各种样品含水量的分析方法有卡尔费歇尔滴定法^[120]、热重分析法^[121]、电化学法^[122]、气相色谱法^[123]、核磁共振法等^[124]。但是都存在检测时间长、无法实时监测、价格昂贵、对仪器和专业技术要求高等缺点。荧光传感器由于其高灵敏度和选择性、低成本高效益以及操作简单、检测速度快等优点，已广泛应用于食品安全^[125]、环境监测^[126]、生命科学^[127]等领域。特别是荧光传感器具有可视化效果，在分析物的鉴别和测定中受到广泛应用^[128]。当荧光探针检测不同浓度的分析物时，荧光峰的波长或强度会发生变化，从而导致荧光颜色的变化。通过荧光颜色变化的判断，可以用肉眼实现对分析物的目视定量分析^[129]。由于人的肉眼对不同颜色的变化比单一颜色发光强弱敏感得多，因此开发可响应不同浓度分析物的色彩丰富的荧光探针成为研究热点^[130]。此外，用肉眼进行评估不可避免地存在个体差异的风险^[131]。因此智能手机色彩识别功能可以提高视觉分析的准确性排除个体差异^[132]。

HPTS 是一种含羟基的芳基磺酸盐，HPTS 分子中的羟基基团的质子化(ROH)和去质子化(RO⁻)状态直接影响其在吸收和发射不同波长时的性能。本文通过在 LYH 中引入受质子化影响而发生荧光颜色改变的 HPTS，以此达到检测常见有机溶剂中的水含量的目的。实验结果表明，随着有机溶剂中水含量的增加，LYH-HPTS 化合物的荧光颜色逐渐从蓝色转变为绿色。利用智能手机色彩识别技术，可以便捷地区分荧光颜色，并与事先准备的标准色卡进行比对，从而实现精准识别水含量的目标。

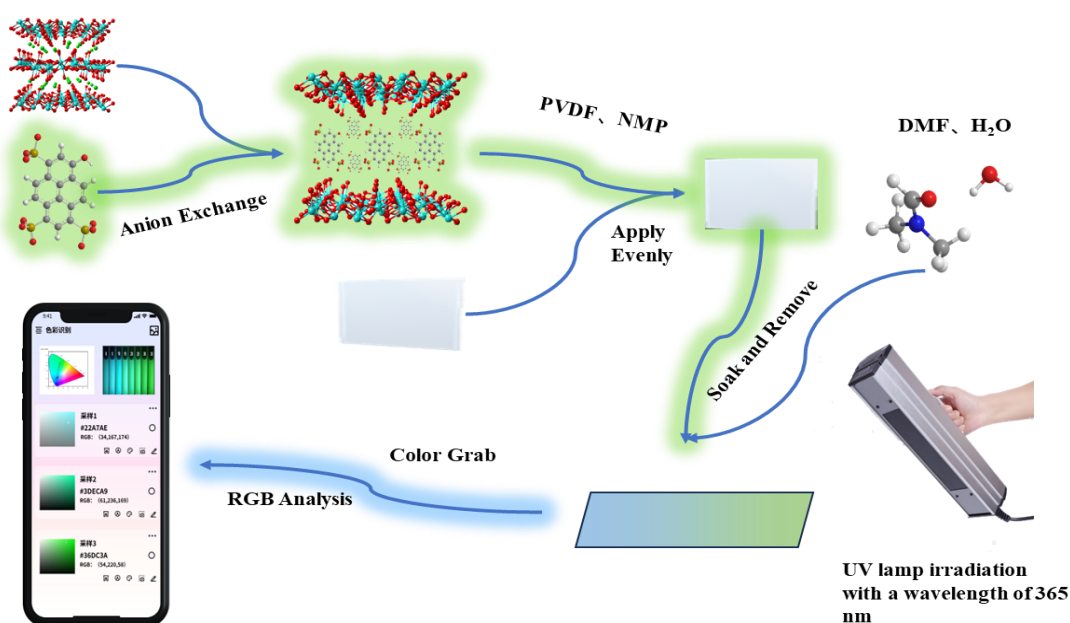


图 3-1 LYH-HPTS 合成及荧光滤纸传感器制作及实用方案示意图

Figure 3-1 Schematic diagram of LYH-HPTS synthesis and fluorescent filter paper sensor
fabrication and practical solution

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

表 3-1 主要的实验药品和试剂

药品名称	纯度	生产厂家
氯化钼六水化合物	99.99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
氢氧化钠	97 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
氯化钠	99.5 %	阿拉丁试剂(上海)有限公司
8-羟基苊-1,3,6-三磺酸 三钠盐	>98 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	99.8 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
N,N-二甲基乙酰胺	99.8 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
甲醇	99.8 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
乙醇	≥99.5%	上海麦克林生化科技股份有限公司

续表 3-1

丙酮	AR	国药集团化学试剂有限公司
N-甲基吡咯烷酮	99.0 %	上海麦克林生化科技股份有限公司

3.2.2 实验仪器

表 3-2 主要的实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
X 射线衍射仪	D8FOUS	德国布鲁克公司
荧光分光光度计	日立 F7100	日本日立公司
台式高速离心机	CenLee16K	湖南湘立科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036Y	上海精宏实验设备有限公司
JSZ6 系列连续变倍体视显微镜	SE2200	南京江南永新光学有限公司
超声波清洗机	KH3200 型	昆山禾创超声仪器有限公司
电子天平	PR124ZH/E	奥豪斯仪器(常州)有限公司
手提式紫外分析仪	ZF-5	上海力辰邦西仪器科技有限公司
水浴恒温振荡器	SHA-B	天津市赛得利斯实验分析仪器制造厂
玛瑙研钵	YXY-C	锦州市钰祥源玛瑙制品有限公司
实验室纯水系统	Basic-Q15	上海和泰仪器有限公司
磁力搅拌器	SN-MS-1	上海尚普仪器设备有限公司

3.2.3 LYH 对 HPTS 的吸附性能测试

绘制 HPTS 紫外吸收标准曲线。配制浓度为 0.01 mM、0.0125 mM、0.02 mM、0.025 mM、0.04 mM、0.05 mM 的 HPTS 溶液，测试紫外吸收光谱，并绘制标准曲线。

LYH 对 HPTS 的饱和吸附量测试。将 0.5 g LYH 样品加入到浓度为 0.01 mM、0.02 mM、0.025 mM、0.04 mM、0.05 mM、0.1 mM、1 mM、2.5 mM、5 mM、7.5 mM、8.5 mM、9.5 mM、10 mM 体积为 45 mL 的 HPTS 溶液中，在温度 25 °C 转速为 150 rpm 水浴恒温振荡器中进行吸附实验，对吸附后的混合液进行在 10000 rpm 下离心 5 min，取上清液并稀释一定倍数后测量其吸光度值，根据 HPTS 标准曲线获得吸附后溶液的 HPTS 浓度，每个样品进行 3 组重复平行吸附实验取平均值，得不同浓度溶液下 LYH 对 HPTS 吸附量变化，得到最大饱和吸附量。

3.2.4 化合物 LYH 和 LYH-HPTS 的制备

制备方法同第二章。所用药品和试剂如表 3-1 所示。

3.2.5 LYH-HPTS 的荧光测试

为了检测常见有机溶剂(如 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、甲醇、乙醇、丙酮)中的水含量,将不同体积的超纯水(0 ml、0.004 ml、0.02 ml、0.03 ml、0.04 ml、0.05 ml、0.25 ml、0.5 ml、0.75 ml、1 ml、1.25 ml、1.5 ml、1.75 ml、2 ml、2.5 ml、3 ml、4、5 ml)分别加入 10 ml 离心管中,分别用无水 DMF、DMA、甲醇、乙醇、丙酮稀释至 5.0 mL。然后,超声处理 2.0 小时,得到均匀的悬浊液。在 365 nm 激发波长下测定各溶液的荧光光谱。每个样品测量 5 次,取平均值。利用 435 nm 和 523 nm 处荧光强度比与含水量(v/v, %)的关系,建立了检测水分的校准曲线。

3.2.6 LYH-HPTS 的荧光稳定性及溶液稳定性测试

将 LYH-HPTS 0.1 g 浸泡在 5 mL 的甲醇、硝基苯溶液中,同时用锡纸包裹,避光保持,分别在浸泡 0 h、1 h、3 h、6 h、12 h、24 h、36 h 后测试荧光强度变化。

LYH-HPTS 粉末在水、DMF、DMA、甲醇、乙醇、丙酮浸泡一个月后,用针式过滤器过滤掉固体粉末,对溶液进行荧光发射光谱测试、紫外吸光度测试和固体在烘干后进行粉末 X 射线衍射测试。

3.2.7 荧光试纸传感器的制备

称取 LYH-HPTS 0.2 g 和 PVDF 0.05 g,充分研磨,混合搅拌均匀后,加入 N-甲基吡咯烷酮 1 mL,搅拌均匀,形成绿色粘稠液体,均匀涂抹在滤纸上,放入干燥箱,80 °C 烘干 2 小时。在紫外灯照射下,将干燥后的滤纸浸泡在水中,然后取出烘干后分别浸入无水 DMF、DMA、甲醇、乙醇、丙酮中,循环 10 次。测定了滤纸浸泡溶液的荧光吸收和紫外吸收。

3.3 结果与讨论

3.3.1 LYH 对 HPTS 的吸附性能

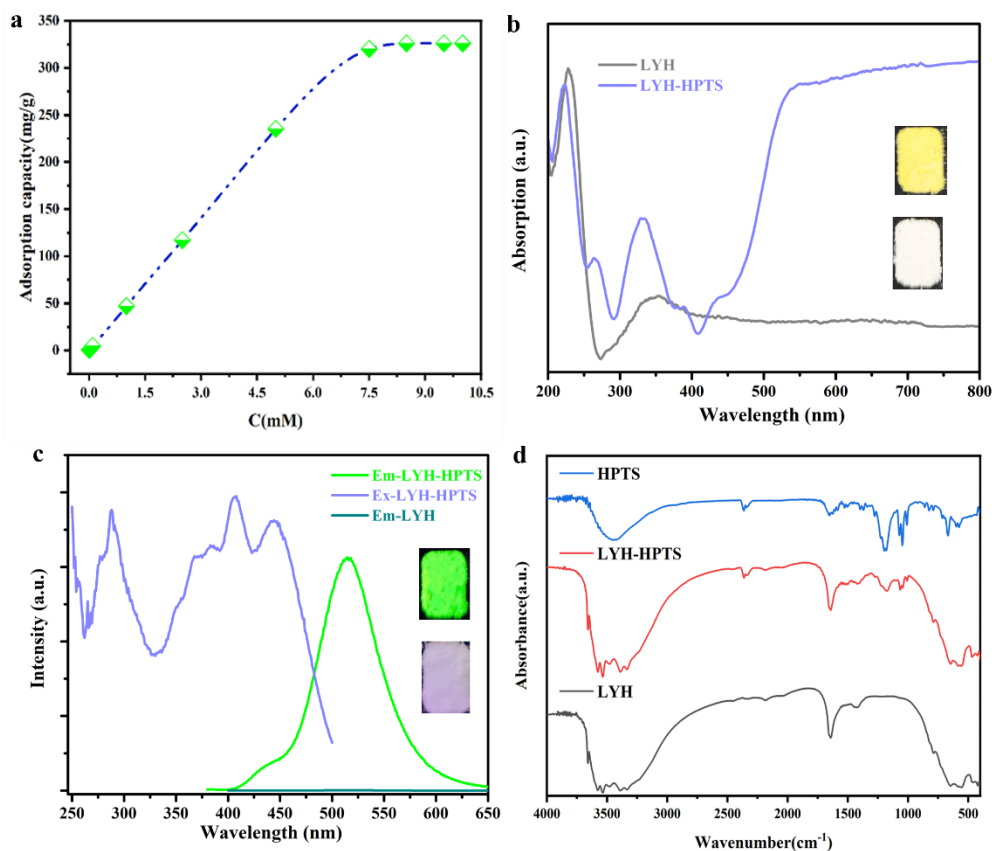


图 3-2 (a)LYH 对 HPTS 最大饱和吸附量图; LYH 及 LYH-HPTS 的(b)紫外可见光吸收光谱; (c)荧光光谱及(d)TFIR 图

Figure 3-2 (a) Maximum saturation adsorption capacity of LYH for HPTS; (b) UV-Vis absorption spectra of LYH and LYH-HPTS; (c) Fluorescence spectra and (d) TFIR plots

LYHs 其结构与层状复合金属氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs)类似, 在 2.3.1 有详细介绍, 由带正电荷的氢氧化物主体层板和层间客体阴离子构成, 阴离子染料 HPTS 通过与层间氯离子交换, 通过调整 HPTS 溶液浓度, 测试得到 LYH 对 HPTS 的最大饱和吸附量为 326 mg/g(图 3-2 a), 证明了 HPTS 可以被 LYH 固定。同时, LYHs 的光学性能得到明显改善, 所得杂化材料兼有层状主体与阴离子染料客体的特性, 并能通过二者的功能复合, 实现性能的互补与优化。

3.3.2 LYH-HPTS 对常见有机溶剂中水的荧光传感性能

使用一步离子交换法将染料分子 HPTS 直接引入 LYH 的层间, LYH-HPTS 粉末呈淡黄色固体(图 3-2 b), 固体粉末为黄绿色荧光, 发射波长为 524 nm, 最优激发波长为 390 nm(图 3-2 c), 通过 TFIR 测试中 LYH-HPTS 可以明显观察到 HPTS 的特征峰, 再次证明了 HPTS 成功引入 LYH 的层间(图 3-2 d)。

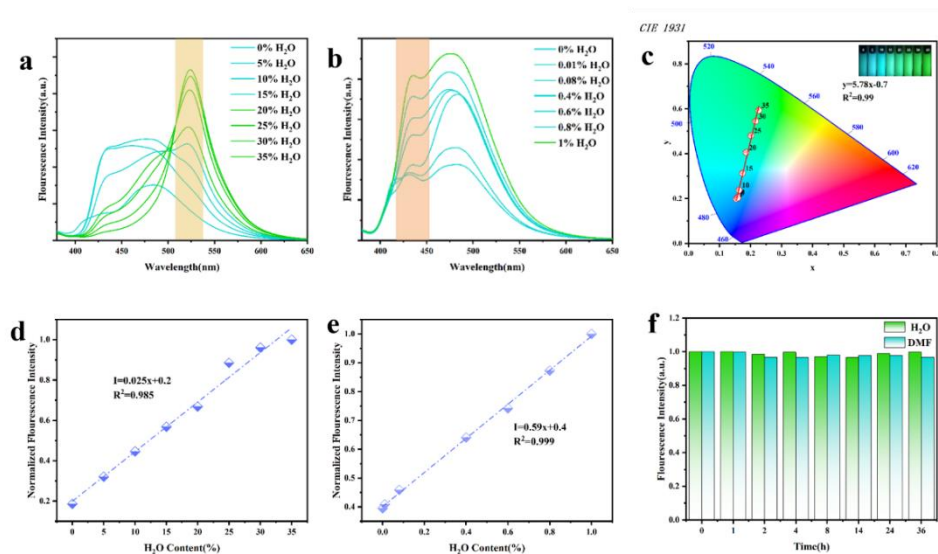


图 3-3. LYH-HPTS 在较高含水量(a)较低含水量(b)DMF 溶液中荧光发射图; (c)LYH-HPTS 在较高含水量 DMF 中荧光发射的 CIE 图; 对 LYH-HPTS 在 524 nm(d)和 435 nm(e)处检测 DMF 中水分的校准曲线; (f)LYH-HPTS 在水和 DMF 中的荧光稳定性图

Figure 3-3. Fluorescence emission pattern of LYH-HPTS in higher water content (a) lower water content (b) DMF solution. (c) CIE plot of fluorescence emission of LYH-HPTS in DMF with higher water content, and calibration curve of LYH-HPTS for the detection of moisture in DMF at 524 nm (d) and 435 nm (e). (f) Fluorescence stability map of LYH-HPTS in water and DMF

在常温常压湿度为 40 %检测条件下, 研究了水的荧光检测的线性关系和检出限。如图 3-3 a、b 所示, 在不同含水量的 DMF 溶液中表现出肉眼可见的荧光颜色变化, 随着水含量的增加, 溶液荧光明显由蓝色逐渐转变为绿色, 在较高水含量(1%~35%)的 DMF 中 LYH-HPTS 在 524 nm 处发射强度则明显增强, 在 435 nm 处的发射强度则明显下降。在低高水含量(0%~1%)的 DMF 中, 在 435 nm 处的发射强度则明显增强, 在 524 nm 处发射强度则明显下降。如图 3-3 d、e 所示, 在 0%~1%范围内 $I = 0.59x + 0.4$, $R^2 = 0.999$; 在 1%~35%范围内 $I = 0.025x +$

0.2, $R^2 = 0.985$; LOD 为 0.023 % ($3\sigma/S$)。

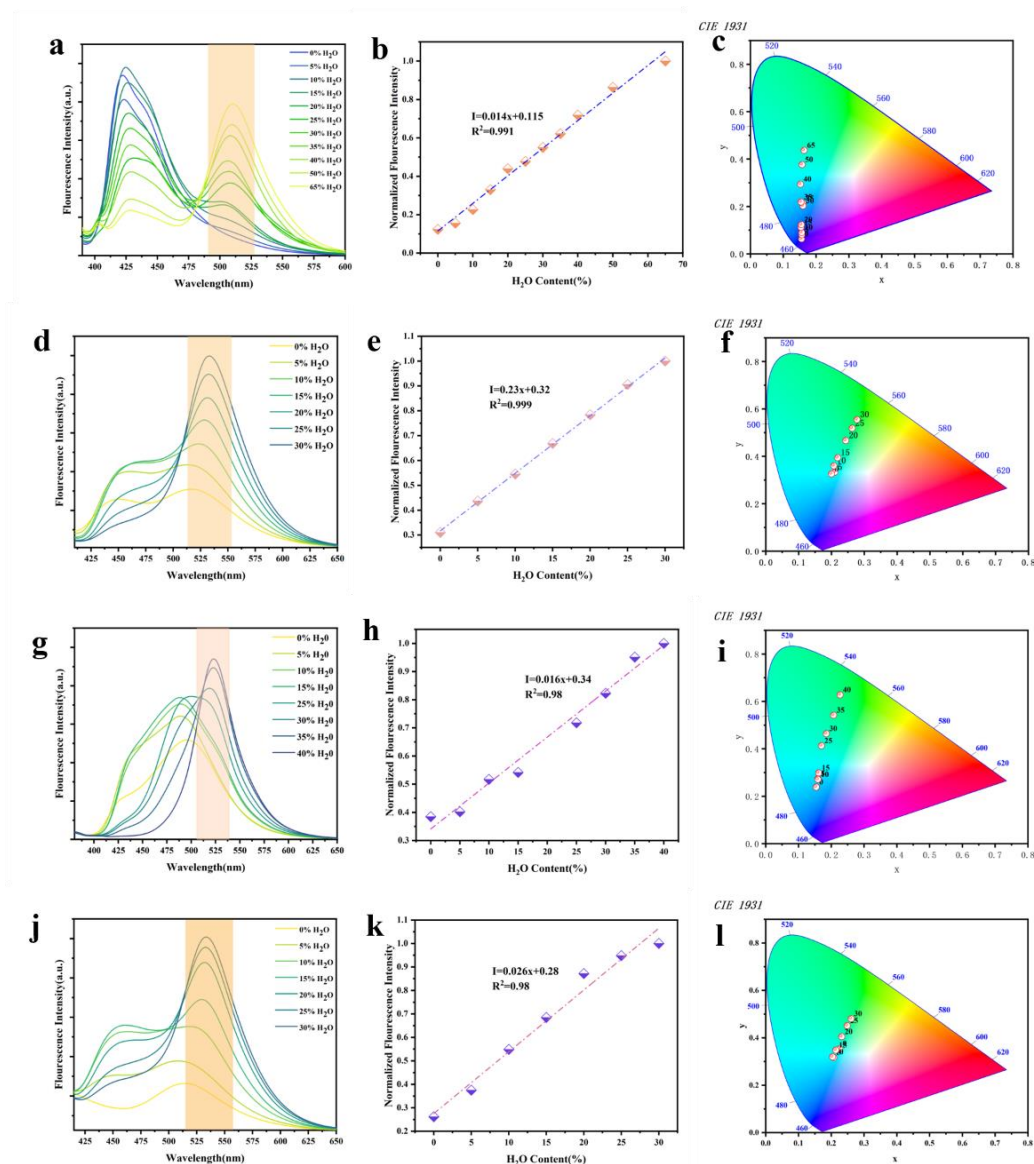


图 3-4 LYH-HPTS 在不同含水量的甲醇(a)、乙醇(d)、DMA(g)、丙酮(j)溶液荧光发射光谱图；LYH-HPTS 在不同含水量的甲醇(b)、乙醇(e)、DMA(h)、丙酮(k)的 523 nm 处荧光强度随水含量变化拟合曲线；LYH-HPTS 在不同含水量的甲醇(c)、乙醇(f)、DMA(i)、丙酮(l)的 CIE 拟合图

Fig. 3-4 Fluorescence emission spectra of LYH-HPTS in methanol (a)、ethanol (d)、DMA (g) and acetone (j) with different water contents, and the fluorescence intensity of LYH-HPTS at 523 nm with different water contents of methanol (b)、ethanol (e)、DMA (h) and acetone (k); with different water contents, CIE fitting of LYH-HPTS with methanol (c)、ethanol (f)、DMA (i) and acetone (l) with different water contents were fitted with water content

在测试完 LYH-HPTS 对 DMF 中的水含量检测, 为了研究 LYH-HPTS 对常见有机溶剂水含量测试的适用性, 将 DMF 溶剂换成甲醇、乙醇、DMA、丙酮等, 如图 3-4 所示, LYH-HPTS 适用于甲醇(a)、乙醇(d)、DMA(g)、丙酮(j)这些常见有机溶剂的水含量检测, 在 524 nm 处发射强度则明显增强, 在 435 nm 处的发射强度则明显下降。随着水含量的增加甲醇(a)、乙醇(f)、DMA(i)、丙酮(l)溶液中 LYH-HPTS 均具有肉眼可见的荧光颜色变化, 如图 3-4 b 所示 LYH-HPTS 在甲醇水含量为 1 %~65 %范围内 $I = 0.014x + 0.115$, $R^2 = 0.991$ 。LOD = 0.7 % ($3\sigma/S$)。如图 3-4 e 所示 LYH-HPTS 在乙醇水含量为 1 %~30 %范围内 $I = 0.23x + 0.32$, $R^2 = 0.999$ 。LOD = 0.4 % ($3\sigma/S$)。如图 3-4 h 所示 LYH-HPTS 在 DMA 水含量为 1 %~40 %范围内 $I = 0.016x + 0.34$, $R^2 = 0.98$ 。LOD = 0.75 % ($3\sigma/S$)。如图 3-4 k 所示 LYH-HPTS 在丙酮水含量为 1 %~30 %范围内 $I = 0.026x + 0.28$, $R^2 = 0.98$, LOD = 0.9 % ($3\sigma/S$)。

如图 3-5 a 所示, 液滴在滴到材料表面后, 不到 1 秒时间完全浸润材料, 这是由于 LYH-HPTS 材料亲水性强, 层间空隙多, 比表面积大, 表面活性位点丰富, 能有效吸附、富集并与水分子紧密接触。同时 LYH-HPTS 材料浸泡在常见有机溶液中一个月后, 经过 PXRD 测试如图 3-5 b 发现材料结构依然保持稳定。

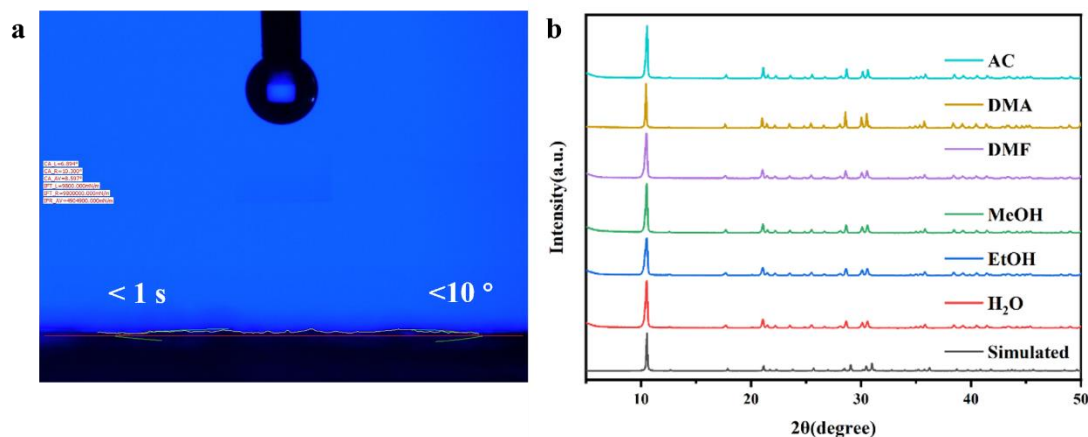


图 3-5 (a)LYH-HPTS 的水接触角测试; (b)在不同溶液中浸泡一个月后 PXRD 图谱

Figure 3-5 (a) Hydrophilicity test of LYH-HPTS; (b) PXRD profile of LYH-HPTS after one month of immersion in different solutions

3.3.4 LYH-HPTS 的结构稳定性

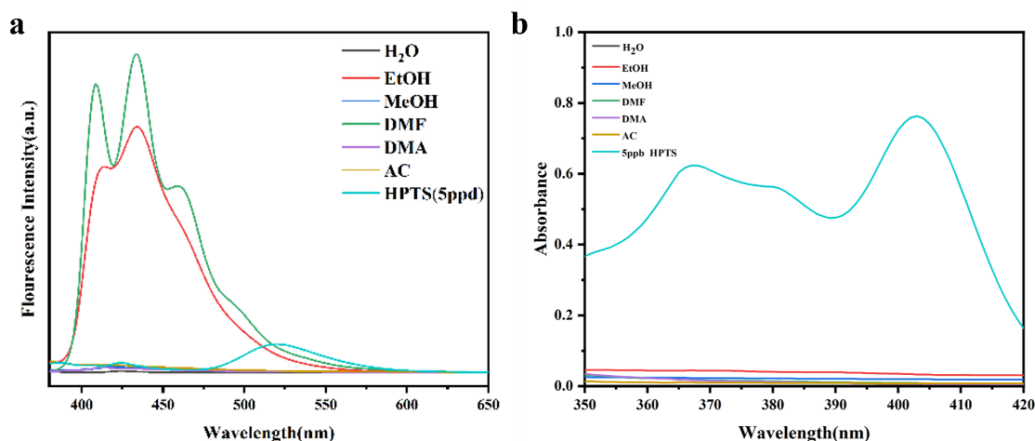


图 3-6 不同溶剂浸泡 LYH-HPTS 一个月后(a)荧光发射光谱以及(b)紫外可见吸收光谱

Figure 3-6 Fluorescence emission spectra (a) and ultraviolet absorption spectra (b) after immersion in LYH-HPTS with different solvents for one month

荧光传感材料的稳定性是重要的性能之一，如图 3-5 b 以及图 3-6 所示，材料在溶液中能够长时间保持稳定，将浸泡 LYH-HPTS 材料一个月后溶液与 5 ppb HPTS 溶液的紫外可见光吸收光谱、荧光光谱进行对比，证明 LYH-HPTS 在检测过程结构保持稳定，几乎没有 HPTS 的流出，这同时也说明了该材料在实际应用方面的可能性。

3.3.5 基于 LYH-HPTS 的水检测荧光试纸

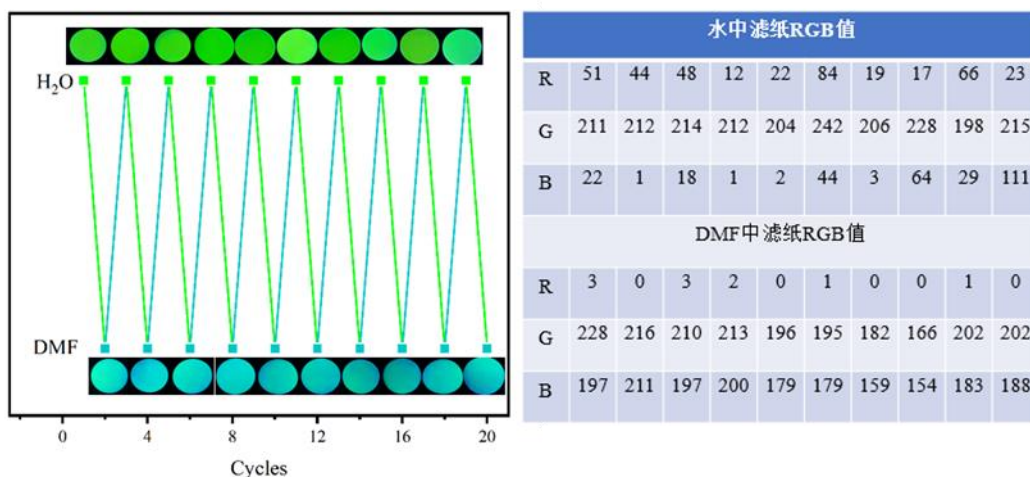


图 3-7 基于 LYH-HPTS 的水检测荧光试纸循环测试以及循环 20 次试纸荧光 RGB 值

Figure 3-7 Cyclic test of fluorescent test strip for water detection based on LYH-HPTS and fluorescence RGB values of the test strip were cycled 20 times

由于荧光检测试纸的优越性，对基于 LYH-HPTS 的水检测荧光试纸进行了 20 次荧光循环测试，并通过手机软件拍照识别出其 RGB 值，如图 3-7 所示，试纸在经过 20 次循环之后荧光几乎没有发生明显改变，RGB 值变化不大，仍然保持检测明显的效果。

3.3.6 LYH-HPTS 检测水的机理研究

有机客体尤其是带有发色团的客体主要负责光学性质，而无机宿主基质保护有机成分，从而为杂化材料提供了足够的稳定性。

HPTS 是一种含羟基的芳基磺酸盐，HPTS 的质子化(ROH)和去质子化(RO⁻)状态吸收和发射不同的波长，Förster 循环(图 3-8)描述了 ROH 和 RO⁻之间的能量转换，即酸碱平衡，以及它们在基态和激发态的不同性质。S₀→S₁ 跃迁能在 ROH 和 RO⁻之间变化，导致两种状态的 HPTS 有不同的吸收和发射波长^[24]。质子化态的发射峰的位置分别为~445 nm，而去质子化态发射峰的位置为~510 nm。HPTS 被称为光酸，这意味着除了 HPTS 作为质子供体外，我们还需要一个质子受体，在大多数情况下，受体是水。HPTS 与水作为质子受体的光解循环证明了 HPTS 作为水荧光探针的可能。在常见无水有机溶剂中 HPTS 在光照条件下，由于没有质子受体无法发生质子转移，HPTS 保持质子化状态，发射波长为~445 nm，随着水含量的增加，部分 HPTS 失去质子，因此溶液荧光发射改变，在 524 nm 处发射强度则明显增强，在 435 nm 处的发射强度则明显下降，借此到达检测有机溶剂中水含量的目的。

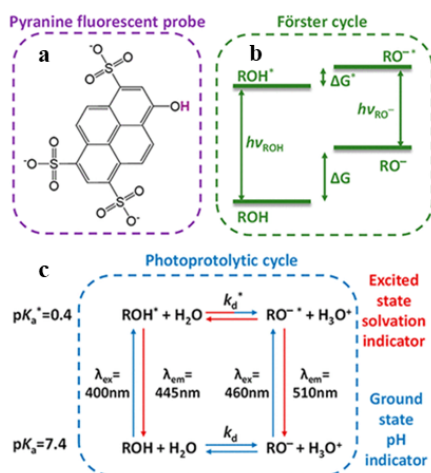


图 3-8 (a)HPTS 的化学结构；(b)Förster 循环；(c)HPTS 的光解循环^[24]

Figure 3-8 (a) Chemical structure of HPTS, (b) Förster cycle, (c) Photolysis cycle of HPTS ^[24]

3.4 本章小结

综上所述,本研究基于 HPTS 质子化(ROH)和去质子化(RO⁻)状态吸收和发射不同的波长这一特性,将 HPTS 引入 LYH 层间,消除了 HPTS 光分解、聚集猝灭效应以及对溶剂污染等问题,建立了一种直观、便捷的水含量检测方法。LYH-HPTS 水检测滤纸具有更好的可视化效果。这种“即插即用”策略具有方便操作、高稳定性等特点,不仅没有影响 HPTS 的激发态质子转移特性,还赋予了 LYH 材料的更多的功能性和实用效果。同时,通过荧光传感试纸的制备,建立了基于器件的传感平台,实现了方便、快速、实时有效的常见有机溶液中水分子传感,结合智能手机的色彩识别应用,通过简单读出荧光颜色的 RGB 值,与不同浓度标准颜色 RGB 值进行对比实现水检测效果。智能手机的 RGB 方法的引入,消除了个人视觉误差,实现了水的现场视觉检测,为荧光检测材料的实用化提供了新思路。

第四章 晶态 6-FAM@MOF-808 材料实现对抗生素的灵敏检测

4.1 引言

随着抗生素的广泛使用，它们在环境中的存在已成为一个令人高度关注的问题。环境中的抗生素残留不仅会影响水、土壤和空气的质量，还可能导致细菌耐药性增加，从而对人类健康和生态系统构成潜在威胁^[133]。因此，研究开发水环境中抗生素检测的分析检测技术是一个非常重要而紧迫的课题。

前面章节介绍了在 LYH 材料中引入 HPTS 实现了对硝基芳香化合物以及常见有机溶剂中水的检测，由于 LYH 结构较为简单，对其结构的调整方式有限，因此本章我们采用结构更容易调控的金属有机骨架(MOFs)作为主体结构。金属有机骨架(MOFs)作为一种新型的功能材料，可以通过调整金属中心、配体以及孔道中客体分子等方面来获得多种多样的结构和性能，在吸附、分离、催化等方面有着广泛的应用前景。近年来，人们发现 MOF 在检测环境中的抗生素方面具有独特的优势^[134, 135]，MOF 具有高度可控的孔隙结构，可以对分子进行选择性吸附，这使得 MOF 可以用于抗生素的富集和分离，从而提高了检测的灵敏度和准确性^[107]。此外，MOF 具有良好的化学稳定性和可控的表面功能化性质，可实现对抗生素的高效识别和检测^[9]。

由于 MOF-808 具有优异的结构稳定性，本研究选择 MOF-808 作为基体材料。通过将荧光染料 6-羧基荧光素(6-FAM)原位包封在 MOF-808 的结构孔中，成功地实现了对 MOF-808 发光性能的有效调控。研究表明，在水环境下，6-FAM@MOF-808 对广谱抗生素四环素具有优异的荧光识别和检测性能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂

表 4-1 主要的实验药品和试剂

药品名称	纯度	生产厂家
1,3,5 苯三甲酸	98 %	阿拉丁试剂(上海)有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	99.8 %	阿拉丁试剂(上海)有限公司
甲酸	≥99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
氧氯化锆,八水合物	99.9 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
6-羧基荧光素	95 %	阿拉丁试剂(上海)有限公司
乙醇	≥99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
N-甲基吡咯烷酮	99.0 %	上海麦克林生化科技股份有限公司

4.2.2 实验仪器

表 4-2 主要的实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
X 射线(粉末)衍射仪	D8 FOCUS	德国布鲁克公司
荧光分光光度计	日立 F7100	日本日立公司
台式高速离心机	CenLee16K	湖南湘立科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036Y	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗机	KH3200 型	昆山禾创超声仪器有限公司
电子天平	PR124ZH/E	奥豪斯仪器(常州)有限公司
水浴恒温振荡器	SHA-B	天津市赛得利斯实验分析仪器制造厂
手提式紫外分析仪	ZF-5	上海力辰邦西仪器科技有限公司
玛瑙研钵	YXY-C	锦州市钰祥源玛瑙制品有限公司
实验室纯水系统	Basic-Q15	上海和泰仪器有限公司
磁力搅拌器	SN-MS-1	上海尚普仪器设备有限公司

4.2.3 MOF-808 及 6-FAM@MOF-808 的合成

参考文献合成 MOF-808，实验药品及试剂见表 4-1。将 1,3,5 苯三甲酸

(H₃BTC)(1.49 g)溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(128 mL)中。随后加入ZrOCl₂·8H₂O (2.16 g)和甲酸(133 mL)中, 室温下搅拌 20 min 后在 110 °C 加热搅拌 48 h, 离心出白色固体, 加入到 DMF(250 mL) 中在 100 °C 下搅拌过夜, 再次离心出白色固体, 加入到丙酮(250 mL)中在 60 °C 下搅拌过夜。离心收集白色固体, 并在 80 °C 的鼓风干燥箱中烘干^[136]。

在 10 ml 离心管中, 加入 0.1 g 活化的 MOF-808 化合物。然后分别加入浓度为 1 mmol/L、0.75 mmol/L、0.5 mmol/L、0.25 mmol/L、0.1 mmol/L、0.075 mmol/L、0.05 mmol/L、0.025 mmol/L 和 0.01 mmol/L 的 6-羧基荧光素水溶液 9 mL。充分振荡混合物后, 在 30 °C 的水浴恒温振荡器中振荡 24 小时。然后通过离心收集固体, 并分别用去离子水和乙醇洗涤三次。最后, 在 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 4 h, 得到负载不同含量 6-FAM 染料的 6-FAM@MOF-808 化合物。本文中用于四环素荧光检测的材料是基于 6-FAM@MOF-808 制备的, 浓度为 0.05 mmol/L。

4.2.4 荧光试纸传感器的制备

称取 6-FAM@MOF-808 0.2 g 和 PVDF 0.05 g, 充分研磨, 混合搅拌均匀后, 加入 N-甲基吡咯烷酮 1 mL, 搅拌均匀, 形成黄绿色粘稠液体, 均匀涂抹在滤纸上, 放入干燥箱, 80 °C 烘干 2 小时。在紫外灯照射下, 将干燥后的滤纸浸泡在水中, 然后取出烘干后浸入 2 mM 四环素溶液中, 循环 10 次。

4.3 结果与讨论

4.3.1 6-FAM@MOF-808 的表征

参考文献合成了 MOF-808, 实验粉末 X 射线衍射(PXRD)图与理论模拟结果(图 4-2 c)一致, 证明 MOF-808 材料制备成功。MOF-808 是在立方空间群 Fd3m 中结晶, 晶格参数 $a=35.076 \text{ \AA}$, 氧化锆二次构建单元(SBUs)与 6 个 BTC 连接, 每个 BTC 与 3 个 SBUs 连接。甲酸阴离子被发现与 Zr 原子配位, 并无序为单齿和双齿配体。这解释了电荷平衡。MOF-808 具有 6,3 连接的三维框架, 形成内孔径为 $4.8 \text{ \AA}$ 的四面体笼, 无机 SBU 位于顶点, BTC 位于四面体的面, 四面体骨架以这样一种方式共享顶点, MOF-808 的整体连通性可以简化为一个增强的钻石网。形成一个大的金刚烷笼, 内部孔径为 $18.4 \text{ \AA}$ 。这为 MOF-808 封包有机荧

光染料 6-FAM 提供了足够的空间。

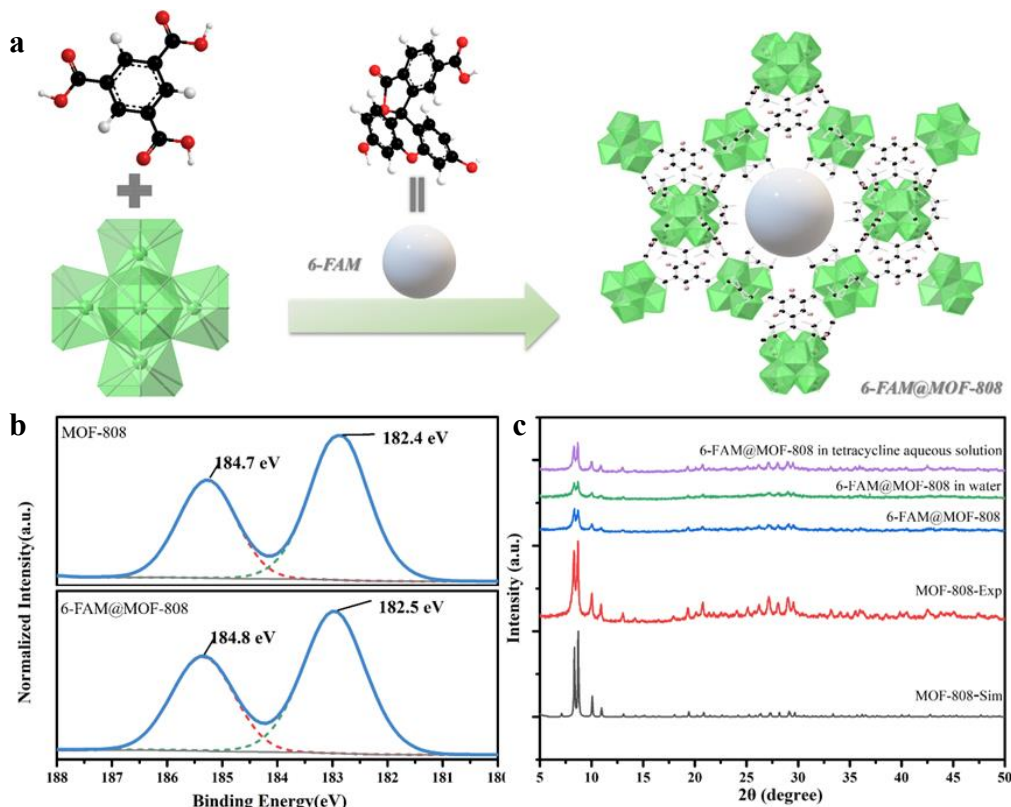


图 4-1 (a)6-FAM@MOF-808 组成示意图; (b)MOF-808 和 6-FAM@MOF-808 的 XPS 光谱(Zr 3d); (c)合成 MOF-808 和 6-FAM@MOF-808 的 PXRD 图谱

Figure 4-1 (a) 6-FAM@MOF-808 Composition diagram; (b) XPS spectra of MOF-808 and 6-FAM@MOF-808 (Zr 3d); (c) PXRD profiles of synthetic MOF-808 and 6-FAM@MOF-808

众所周知，传统的有机荧光染料 6-FAM 只有在稀释溶液中才会显示荧光。在浓溶液或固体状态下，分子的接近会导致聚集诱导猝灭(ACQ)效应，这主要是由分子框架的平面 π - π 堆叠等相互作用引起的。因此，在制造具有特殊光学特性的固态荧光材料时，防止耦合和发射猝灭变得至关重要。由于 MOF 独特的孔/通道结构可以为客体分子染料的排列和分离提供了有利的空间限制，从而减轻了有机分子之间的相互作用^[7, 8, 11, 62]。在此基础上，我们采用原位包封策略，直接将 6-FAM 原有染料分子包封到 MOF-808 的孔隙中，无需任何辅助优化或调整(图 4-1 a)。此外，Zr 3d 的高分辨率 XPS 光谱表明，MOF-808 和 6-FAM@MOF-808 均存在 Zr^{4+} 态，其中 182.4/182.5 eV 和 184.7/184.8 eV 两个峰分别对应 Zr 3d_{5/2} 和 Zr 3d_{3/2} (图 4-1 b)。这些结果与粉末 X 射线衍射(PXRD)的测试数据相结合，清

楚地表明 MOF-808 在染料分子加载前后都保持了结构的完整性和稳定性(图 4-1 c)。

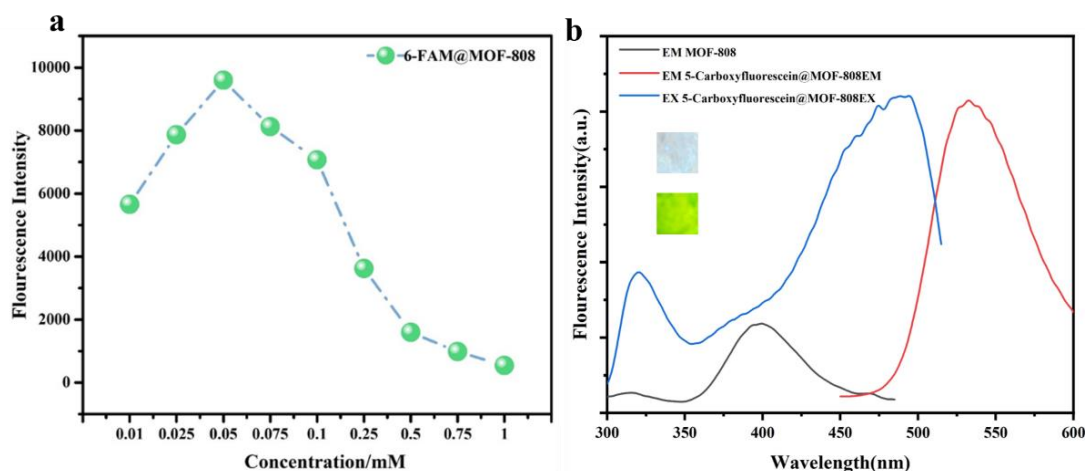


图 4-2 (a)负载不同含量 6-FAM 染料 6-FAM@MOF-808 的荧光强度图; (b)6-FAM@MOF-808 固态光致发光特性的激发和发射光谱 (365 nm 激发的发光图像)

Figure 4-2 (a) Fluorescence intensity of 6-FAM@MOF-808 loaded with different amounts of 6-FAM; (b) Excitation and emission spectra of 6-FAM@MOF-808 solid-state photoluminescence properties (luminescence image with 365 nm excitation)

荧光测试也表明, 通过该方法合成的 6-FAM@MOF-808 材料不仅有效地解决了 6-FAM 聚集诱导淬灭的问题(图 4-2 a), 而且使原本无荧光的 MOF-808 材料具有了显著的绿色荧光特性。化合物 6-FAM@MOF-808 的最大发射波长为 535 nm (图 4-2 b)。

4.3.2 6-FAM@MOF-808 对四环素的荧光传感性能

化合物 6-FAM@MOF-808 的荧光信号强度与四环素的浓度有很强的相关性。由图 4-3 a 可知, 在水溶液环境中, 随着四环素添加量的增加, 6-FAM@MOF-808 的发光强度会发生肉眼可见的明显荧光猝灭。当四环素浓度降至 2 mM 时, 材料的荧光强度几乎被完全抑制。为了进一步确定检测下限(LOD), 我们使用超低浓度的四环素进行滴定, 并对荧光强度变化与四环素浓度的相关性进行线性拟合。荧光猝灭效率可以用 Stern-Volmer(S-V)方程来定量描述: $I_0/I=1+K_{sv}[Q]$ ^[117]。如图 4-3 b、c 所示, 6-FAM@MOF-808 对四环素的理论 LOD 达到 79.9 ppb, 说明化合物 6-FAM@MOF-808 对四环素的检测具有优异的灵敏度。此外, 6-FAM@MOF-

808 的荧光强度在加入 2 mM 四环素溶液后不到 1 秒就完全猝灭，剩余时间基本保持不变(图 4-4 a)。这充分说明 6-FAM@MOF-808 不仅具有超高的检测灵敏度，而且具有快速响应的检测能力。

6-FAM@MOF-808 化合物在纯水和四环素水溶液中均表现出优异的发光稳定性。从图 4-3 d 可以看出，6-FAM@MOF-808 化合物在水溶液中分散 36 h 后，其荧光强度基本保持不变，而 6-FAM@MOF-808 在含 20 mM 四环素的水溶液中，其荧光猝灭作用也持续了 36 h 以上，没有出现反弹。

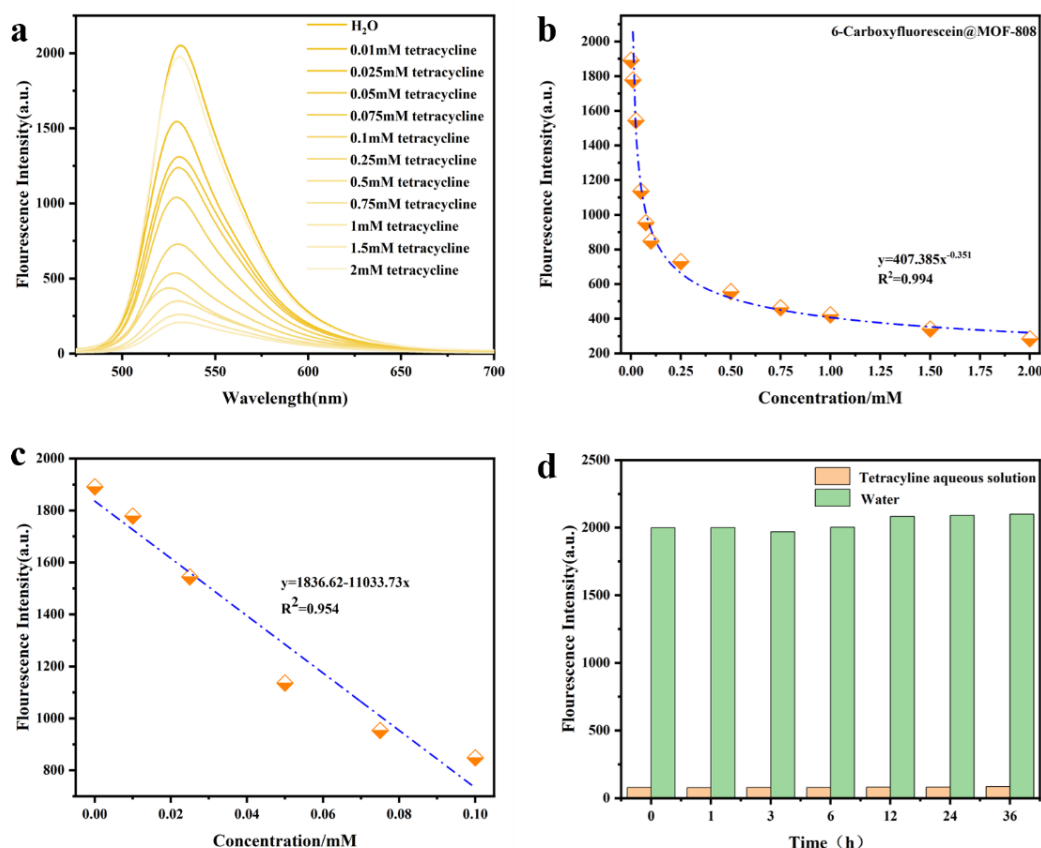


图 4-3 (a)含不同浓度四环素水溶液的荧光发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$); (b、c)不同四环素浓度下 6-FAM@MOF-808 排放强度拟合曲线; (d) 6-FAM@MOF-808 在水中和 20 mM 四环素环境中荧光强度的稳定性

Figure 4-3 (a) Fluorescence emission spectra of aqueous solutions with different concentrations of tetracycline ($\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$); (b, c) Fitting curves of 6-FAM@MOF-808 emission intensity at different tetracycline concentrations; (d) Stability of the fluorescence intensity of 6-FAM@MOF-808 in water and in a 20 mM tetracycline environment

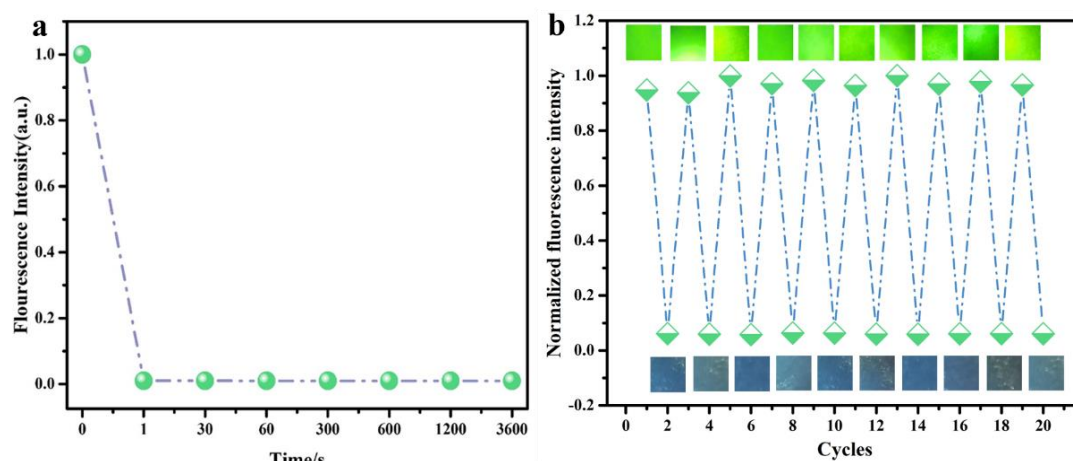


图 4-4 (a) 6-FAM@MOF-808 对四环素的快速反应曲线；(b) FAM@MOF-808 荧光试纸传感器的可逆性测试，以及 365 nm 光下荧光纸的照片

Figure 4-4 (a) 6-FAM@MOF-808 Rapid response curve to tetracycline; 6-FAM@MOF-808 (b) reversibility test of fluorescent paper sensor and photograph of fluorescent paper under 365 nm light

4.3.3 基于 6-FAM@MOF-808 的四环素检测荧光试纸

荧光传感检测材料的便利性和可回收性在实际应用中至关重要。然而，晶体荧光材料通常以颗粒形式呈现，使得检测后难以分离和重复使用。这限制了它们的可持续性，并导致合成和使用成本的显著增加。在此基础上，我们进一步制备了 6-FAM@MOF-808 化合物作为便携式可重复使用的荧光试纸传感器。与粉末状 MOF-808 材料相比，荧光纸基荧光检测器可重复循环，无需离心或其他分离过程，有效降低使用成本，更适合实际应用。如图 4-4 b 所示，我们系统地测试了荧光纸的循环检测稳定性。将 20 mM 四环素水溶液加入荧光纸中，荧光立即消失。然而，当纸张在去离子水中浸泡时，纸张的原始荧光在短时间内恢复，证明了荧光试纸稳定的猝灭效率和方便快速的“off-on”荧光开关过程。此外，该纸对四环素的猝灭效率在 20 次循环内保持相对稳定，在 20 次循环测试后，荧光强度没有明显下降。这进一步支持了 6-FAM@MOF-808 的荧光稳定性和荧光检测纸的真正耐久性。

4.4 本章小结

通过将荧光染料分子原位掺入 MOF-808 结构中，成功设计并合成了一种用于水相微量抗生素检测的新型荧光传感材料。传感材料既继承了 MOF-808 材料优异的稳定性，又继承了荧光染料优异的发光性能。对于水环境中四环素类抗生素的荧光检测，该材料不仅具有优异的长期循环稳定性，而且具有即时、准确和超灵敏的检测效果。本研究为抗生素检测提供了更准确、可靠、经济、可持续的解决方案。

第五章 总结与展望

5.1 总结

晶态材料 LRHs 和 MOFs 的可调结构和高比表面积使其易于设计,同时由于主体结构其吸附性能提高了检测灵敏度,是一类很有前景的荧光传感器。研究的主要结论如下:

(1) 经过与阴离子荧光染料组装,LYH 的光学性能得到明显改善,所得晶体材料兼有层状主体与有机荧光染料客体的特性,并能通过二者的功能复合,实现性能的互补与优化,在避免了 HPTS 分子聚集猝灭的同时提高 HPTS 分子的稳定性,并且使得 LYH-HPTS 实现了对硝基芳烃的超敏检测。其优异荧光传感检测性能和明确的荧光猝灭机理,这为设计更高效的荧光传感检测材料、提高检测精度和灵敏度提供了重要的理论支持,并有望在环境监测、化学分析、食品安全等领域得到进一步应用。

(2) 根据 HPTS 分子质子化与去质子化后荧光差异,建立了检测常见有机溶剂中的水含量的荧光传感器(LYH-HPTS),解决了有机染料原位荧光检测会造成污染等问题,并由于荧光检测试纸的组装以及智能手机色彩识别软件的引入,实现了快速且精准检测的效果。为设计更快速便捷的荧光传感器提供了重要思路。

(3) 通过原位封装合成方法成功制备了新型荧光探针 6-FAM@MOF-808。对水中的抗生素具有选择性地检测。表现出“on-off”的荧光响应。同时,6-FAM@MOF-808 具有灵敏度高、抗干扰能力强、响应速度快、检测限低等优点,具有很高的实用价值,为基于 MOF 的荧光传感器提高灵敏度降低检测下限提供新思路。

5.2 展望

尽管以荧光传感器为目的对具有晶体结构的发光材料进行了广泛的研究,但要将这些材料有效地应用于实际环境中,仍有几个障碍需要克服。

(1) 由于大多数检测是在水环境中进行的,基于 MOFs 的荧光传感器的水稳定性有待进一步提高;

(2) 荧光传感器在各种复杂系统中应保持优异的检测能力，需要避免温度等各种干扰因素；

(3) 晶体材料荧光传感器的可回收性需要进一步提高，并使其更便宜。

同时，社会的发展科技的进步以及人们美好生活的向往，将会对环境的要求越来越高，目前的荧光传感器可能会逐渐达不到在特定实际应用中所需的选择性或灵敏度，因此要求我们研究更稳定更方便更灵敏更便宜的荧光传感器来应对这些挑战。对如何进一步增强基于主客体协同作用的晶体发光材料的结构稳定、荧光强度、调制其发光性能、改善其生物相容性等，并在此基础上进一步提高荧光检测灵敏度和降低检测检测下限是当前基于主客体协同作用晶体材料发光研究中的重要问题。

参考文献

- [1] TAN F, ZHA L, ZHOU Q. Assembly of AIEgen-Based Fluorescent Metal-Organic Framework Nanosheets and Seaweed Cellulose Nanofibrils for Humidity Sensing and UV-Shielding [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(28): 2201470.
- [2] ZHANG Q, CHEN Z, CHEN S, et al. Angiographic contrast mechanism comparison between Simultaneous Non-contrast Angiography and intraPlaque hemorrhage (SNAP) sequence and Time of Flight (TOF) sequence for intracranial artery [J]. *Magnetic Resonance Imaging*, 2020, 66: 199-207.
- [3] LI M, REN G, YANG W, et al. Modulation of the Host-Guest-Guest Interactions in a Metal-Organic Framework for Multiple Anticounterfeiting Applications [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(1): 456-63.
- [4] BAI J, CAI Y, FENG P, et al. Ultrasmall, Ultracompact and Ultrahigh Efficient InGaN Micro Light Emitting Diodes (muLEDs) with Narrow Spectral Line Width [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 6906-11.
- [5] ZHU C N, BAI T, WANG H, et al. Dual-Encryption in a Shape-Memory Hydrogel with Tunable Fluorescence and Reconfigurable Architecture [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(29): 2102023.
- [6] SEMENIAK D, CRUZ D F, CHILKOTI A, et al. Plasmonic Fluorescence Enhancement in Diagnostics for Clinical Tests at Point-of-Care: A Review of Recent Technologies [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(34): 2107986.
- [7] CAO W, CUI Y, YANG Y, et al. Dyes Encapsulated Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Multimode Temperature Sensing with High Spatial Resolution [J]. *ACS Materials Letters*, 2021, 3(9): 1426-32.
- [8] LI J, DAI Y, CUI J, et al. Dye-encapsulated Zr-based MOFs composites as a sensitive platform for ratiometric luminescent sensing of antibiotics in water [J]. *Talanta*, 2023, 251: 123817.
- [9] SHU Y, YE Q, DAI T, et al. Encapsulation of Luminescent Guests to Construct

- Luminescent Metal-Organic Frameworks for Chemical Sensing [J]. ACS Sensors, 2021, 6(3): 641-58.
- [10] WANG K, ZHU Y L, ZHENG T F, et al. Highly pH-Responsive Sensor Based on a Eu(III) Metal-Organic Framework with Efficient Recognition of Arginine and Lysine in Living Cells [J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(11): 4992-4999.
- [11] ZHANG C, YAN Z P, DONG X Y, et al. Enantiomeric MOF Crystals Using Helical Channels as Palettes with Bright White Circularly Polarized Luminescence [J]. Advanced Materials, 2020, 32(38): 2002914.
- [12] LI W B, WU Y, ZHONG X F, et al. Fluorescence Enhancement of a Metal-Organic Framework for Ultra-Efficient Detection of Trace Benzene Vapor [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(24): 202303500.
- [13] YIN H Q, YIN X B. Metal-Organic Frameworks with Multiple Luminescence Emissions: Designs and Applications [J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(2): 485-95.
- [14] CZARNIK A W J I S, TECHNOLOGY. Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition [J]. Chemical Sensors, 1993, 22(4): 405-6.
- [15] YANG J, NI W, RUAN B, et al. Review—Design and Synthesis of Fluorescence Sensing Metal-Organic Frameworks [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021, 10(5): 056003.
- [16] HAO M, CHI W, WANG C, et al. Molecular Origins of Photoinduced Backward Intramolecular Charge Transfer [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(31): 16820-6.
- [17] OH B M, CHO N Y, LEE E H, et al. Colorimetric and fluorometric bimodal amine chemosensor based on deprotonation-induced intramolecular charge transfer: Application to food spoilage detection [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133150.
- [18] GUI B, MENG Y, XIE Y, et al. Tuning the Photoinduced Electron Transfer in a Zr-MOF: Toward Solid-State Fluorescent Molecular Switch and Turn-On

- Sensor [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(34): 1802329.
- [19] HUARUI HE M A M, MARC J. P. LEINER, SUSANNE T. YOUNG, ROBERT J. FRAATZ, AND JAMES K. TUSA. A Fluorescent Chemosensor for Sodium Based on Photoinduced Electron Transfer [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75: 549-555.
- [20] SEKAR R B, PERIASAMY A. Fluorescence resonance energy transfer (FRET) microscopy imaging of live cell protein localizations [J]. *Journal of Cell Biology*, 2003, 160(5): 629-33.
- [21] SAHA J, ROY A D, DEY D, et al. Development of arsenic(v) sensor based on Fluorescence Resonance Energy Transfer [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 241: 1014-23.
- [22] LING Q, CHENG T, TAN S, et al. Fluorescence-resonance energy transfer (FRET) within the fluorescent metallacycles [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(11): 2884-90.
- [23] SEDGWICK A C, WU L, HAN H H, et al. Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(23): 8842-80.
- [24] NANDI R, AMDURSKY N. The Dual Use of the Pyranine (HPTS) Fluorescent Probe: A Ground-State pH Indicator and an Excited-State Proton Transfer Probe [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(18): 2728-39.
- [25] WU D, SEDGWICK A C, GUNNLAUGSSON T, et al. Fluorescent chemosensors: the past, present and future [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(23): 7105-23.
- [26] HE H, MORTELLARO M A, LEINER M J P, et al. A fluorescent sensor with high selectivity and sensitivity for potassium in water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(6): 1468-9.
- [27] FARRUGGIA G, IOTTI S, PRODI L, et al. 8-Hydroxyquinoline Derivatives as Fluorescent Sensors for Magnesium in Living Cells [J]. *Journal of the American*

- Chemical Society, 2006, 128(1): 344-50.
- [28] TSIEH, ROGER Y. New calcium indicators and buffers with high selectivity against magnesium and protons: design, synthesis, and properties of prototype structures [J]. *Biochemistry*, 1980, 19(11): 2396.
- [29] VIRGINIE DUJOLS F F, AND ANTHONY W. CZARNIK. A Long-Wavelength Fluorescent Chemodosimeter Selective for Cu(II) Ion in Water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(31): 7386-7.
- [30] MA Y, ZHANG Y, LI X, et al. Linker-Eliminated Nano Metal-Organic Framework Fluorescent Probe for Highly Selective and Sensitive Phosphate Ratiometric Detection in Water and Body Fluids [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(5): 3722-7.
- [31] LI J, YUAN S, QIN J S, et al. Stepwise Assembly of Turn-on Fluorescence Sensors in Multicomponent Metal-Organic Frameworks for inVtro Cyanide Detection [J]. *Advanced Materials*, 2020, 59(24): 9319-23.
- [32] LI Z, LIU R, XING G, et al. A novel fluorometric and colorimetric sensor for iodide determination using DNA-templated gold/silver nanoclusters [J]. *Biosens Bioelectron*, 2017, 96: 44-8.
- [33] DONG X Y, SI Y, YANG J S, et al. Ligand engineering to achieve enhanced ratiometric oxygen sensing in a silver cluster-based metal-organic framework [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3678.
- [34] MOSCA L, BEHZAD S K, ANZENBACHER P J J O T A C S. Small-Molecule Turn-On Fluorescent Probes for RDX [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(25): 7967-9.
- [35] WU J, ZOU Y, LI C, et al. A Molecular Peptide Beacon for the Ratiometric Sensing of Nucleic Acids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(4): 1958-61.
- [36] WANG L B, WANG J J, YUE E L, et al. Information encryption, highly sensitive detection of nitrobenzene, tetracycline based on a stable luminescent

- Cd-MOF [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 269: 120752.
- [37] WEI F, BAI C, HU H-M, et al. Novel luminescent europium-centered hybrid material covalently grafted with organically modified titania via 2-substituted imidazophenanthroline for fluorescence sensing [J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(6): 666-73.
- [38] ZHANG H, WANG Z-X, LUO Y-H, et al. Co^{2+} and nitrobenzene sensing using indium-based metal-organic framework [J]. *Polyhedron*, 2022, 224: 116016.
- [39] TAI M, WANG J, YU Z, et al. A multifunctional Tb-MOF luminescent sensor for nitrobenzene, Fe^{3+} , and ascorbic acid: synthesis, characterization, mechanism exploration and fabrication of on-site detection device [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 193: 109182.
- [40] ZHENG H-Q, CUI Y, QIAN G. Guest Encapsulation in Metal–Organic Frameworks for Photonics [J]. *Accounts of Materials Research*, 2023, 4(11): 982-94.
- [41] WU S, MIN H, SHI W, et al. Multicenter Metal-Organic Framework-Based Ratiometric Fluorescent Sensors [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(3): 1805871.
- [42] ZHANG R, ZHU L, YUE B. Luminescent properties and recent progress in applications of lanthanide metal-organic frameworks [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(2): 108009.
- [43] GUTIERREZ M, ZHANG Y, TAN J C. Confinement of Luminescent Guests in Metal-Organic Frameworks: Understanding Pathways from Synthesis and Multimodal Characterization to Potential Applications of LG@MOF Systems [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(11): 10438-83.
- [44] WANG L, CHEN W, SONG W, et al. Rational design of an AIE-active metal-organic framework for highly sensitive and portable sensing nitroaromatic explosives [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(3): 107291.
- [45] LU Z, WU M, WU S, et al. Modulating the optical properties of the AIE

- fluophor confined within UiO-66's nanochannels for chemical sensing [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(40): 17489-95.
- [46] GANDARA F, PERLES J, SNEJKO N, et al. Layered rare-earth hydroxides: a class of pillared crystalline compounds for intercalation chemistry [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(47): 7998-8001.
- [47] PAUL J. SIDERIS U G N, ZHEHONG GAN AND CLARE P. GREY. Mg/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy [J]. *Science*, 2008, 321: 113-7.
- [48] FENGXIA GENG Y M, RENZHI MA, HAO XIN, MASAHIKO TANAKA, FUJIO IZUMI, NOBUO IYI, AND TAKAYOSHI SASAKI. General Synthesis and Structural Evolution of a Layered Family of $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln) Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y) [J]. *American Chemical Society*, 2008, 130: 16344-50.
- [49] ZHU Q, LI J-G, ZHI C, et al. Layered Rare-Earth Hydroxides (LRHs) of $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$): Structural Variations by Eu^{3+} Doping, Phase Conversion to Oxides, and the Correlation of Photoluminescence Behaviors [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(14): 4204-13.
- [50] LIANG J, MA R, GENG F, et al. $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr to Tb; $n \sim 2$): A New Family of Layered Rare-Earth Hydroxides Rigidly Pillared by Sulfate Ions [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(21): 6001-7.
- [51] WANG X, LI J-G, MOLOKEEV M S, et al. Layered hydroxyl sulfate: Controlled crystallization, structure analysis, and green derivation of multi-color luminescent $(\text{La,RE})_2\text{O}_2\text{SO}_4$ and $(\text{La,RE})_2\text{O}_2\text{S}$ phosphors (RE=Pr, Sm, Eu, Tb, and Dy) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 577-86.
- [52] GENG F, XIN H, MATSUSHITA Y, et al. New layered rare-earth hydroxides with anion-exchange properties [J]. *Chemistry*, 2008, 14(30): 9255-60.
- [53] GENG F, MATSUSHITA Y, MA R, et al. Synthesis and properties of well-crystallized layered rare-earth hydroxide nitrates from homogeneous

- p>precipitation [J].
- Inorganic Chemistry*
- , 2009, 48(14): 6724-30.
- [54] LAURA J. MCINTYRE L K J, AND ANDREW M. FOGG. $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}$, Gd-Lu): A Novel Family of Anion Exchange Intercalation Hosts [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 335-40.
- [55] MCINTYRE L J, PRIOR T J, FOGG A M. Observation and Isolation of Layered and Framework Ytterbium Hydroxide Phases Using In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(8): 2635-45.
- [56] WANG X, LI J G, ZHU Q, et al. Direct Crystallization of Sulfate-Type Layered Hydroxide, Derivation of (Gd, Tb) $_2\text{O}_3$ Green Phosphor, and Photoluminescence [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(10): 3236-42.
- [57] WU X, LI J-G, ZHU Q, et al. One-step freezing temperature crystallization of layered rare-earth hydroxide ($\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nanosheets for a wide spectrum of Ln ($\text{Ln} = \text{Pr-Er}$, and Y), anion exchange with fluorine and sulfate, and microscopic coordination probed via photoluminescence [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(14): 3428-37.
- [58] ZHENG Y, SUN F Z, HAN X, et al. Recent Progress in 2D Metal-Organic Frameworks for Optical Applications [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(13): 2000110.
- [59] XU X, LOU Z, CHENG S, et al. Van der Waals organic/inorganic heterostructures in the two-dimensional limit [J]. *Chem*, 2021, 7(11): 2989-3026.
- [60] LIU Y, REN J, WANG Y, et al. A Stable Luminescent Covalent Organic Framework Nanosheet for Sensitive Molecular Recognition [J]. *CCS Chemistry*, 2023, 5(9): 2033-45.
- [61] MEI Q, LIU B, HAN G, et al. Graphene Oxide: From Tunable Structures to Diverse Luminescence Behaviors [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(14): 1900855.
- [62] SU F, LIU C, YANG Y, et al. Tunable and purified luminescence via energy transfer and delamination of LRH ($\text{R}=\text{Tb}$, Y) composites with 8-

- hydroxypyrene-1,3,6-trisulphonate [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 496: 353-63.
- [63] GU Q, SU F, MA S, et al. Controllable luminescence of layered rare-earth hydroxide composites with a fluorescent molecule: blue emission by delamination in formamide [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(13): 2514-7.
- [64] SU F, GU Q, MA S, et al. Delaminated layered rare-earth hydroxide composites with ortho-coumaric acid: color-tunable luminescence and blue emission due to energy transfer [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(27): 7143-52.
- [65] KIM H, LEE B I, BYEON S H. The inner filter effect of Cr(VI) on Tb-doped layered rare earth hydroxychlorides: new fluorescent adsorbents for the simple detection of Cr(VI) [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(4): 725-8.
- [66] JEONG H, LEE B I, BYEON S H. Antenna Effect on the Organic Spacer-Modified Eu-Doped Layered Gadolinium Hydroxide for the Detection of Vanadate Ions over a Wide pH Range [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(17): 10946-53.
- [67] KUPPLER R J, TIMMONS D J, FANG Q-R, et al. Potential applications of metal-organic frameworks [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 253(23-24): 3042-66.
- [68] STOCK N, BISWAS S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 933-69.
- [69] CUI Y, LI B, HE H, et al. Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(3): 483-93.
- [70] ZHAN X Q, TSAI F C, XIE L, et al. Ligands-Coordinated Zr-Based MOF for Wastewater Treatment [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(9): 655.
- [71] PUKKAO J, PISITSAK P, INPRASIT W, et al. Characterization of UiO-67 Decoration onto UV-crosslinked-poly(vinyl alcohol) Nanofibers for Adsorption

- Application [J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 23(1): 58-67.
- [72] CHEN Y, NI D, YANG X, et al. Microwave-assisted synthesis of honeycomblake hierarchical spherical Zn-doped Ni-MOF as a high-performance battery-type supercapacitor electrode material [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 278: 114-23.
- [73] GONG X, SHU Y, JIANG Z, et al. Metal-Organic Frameworks for the Exploitation of Distance between Active Sites in Efficient Photocatalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(13): 5326-31.
- [74] LAN G, QUAN Y, WANG M, et al. Metal-Organic Layers as Multifunctional Two-Dimensional Nanomaterials for Enhanced Photoredox Catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(40): 15767-72.
- [75] WANG K, LI Q, REN Z, et al. 2D Metal-Organic Frameworks (MOFs) for High-Performance BatCap Hybrid Devices [J]. *Small*, 2020, 16(30): 2001987.
- [76] HE L, WANG T, AN J, et al. Carbon nanodots@zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles for simultaneous pH-responsive drug delivery and fluorescence imaging [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(16): 3259-3263.
- [77] XU L, FANG G, LIU J, et al. One-pot synthesis of nanoscale carbon dots-embedded metal-organic frameworks at room temperature for enhanced chemical sensing [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(41): 15880-7.
- [78] LI G, WANG X, ZHANG J. Carbon dots for promoting the growth of ZIF-8 crystals to obtain fluorescent powders and their application for latent fingerprint imaging [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(34): 5056-60.
- [79] FAN W, WANG X, XU B, et al. Amino-functionalized MOFs with high physicochemical stability for efficient gas storage/separation, dye adsorption and catalytic performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(47): 24486-95.
- [80] WANG Y, WANG Y, XU R. Photochemical Deposition of Pt on CdS for H₂ Evolution from Water: Markedly Enhanced Activity by Controlling Pt

- Reduction Environment [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(2): 783-90.
- [81] WANG Y, WANG B, SHI H, et al. Carbon nanodots in ZIF-8: synthesis, tunable luminescence and temperature sensing [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(11): 2739-45.
- [82] JIN S, SON H J, FARHA O K, et al. Energy transfer from quantum dots to metal-organic frameworks for enhanced light harvesting [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(3): 955-8.
- [83] WEI Z, CHEN D, GUO Z, et al. Eosin Y-Embedded Zirconium-Based Metal-Organic Framework as a Dual-Emitting Built-In Self-Calibrating Platform for Pesticide Detection [J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(8): 5386-93.
- [84] NINGZI, ZHANG, DIWEI, et al. Fabrication of a dual-emitting dye-encapsulated metal-organic framework as a stable fluorescent sensor for metal ion detection [J]. Dalton transactions, 2019, 48: 6794-9.
- [85] LIU R-L, LI J, ZHAO Y-L, et al. Two-in-one: Proton-conductive and luminescence properties of one strontium(II)-organic framework bearing imidazole dicarboxylate [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2024, 332: 124557.
- [86] ZHAO J, LIU X, WU Y, et al. Surfactants as promising media in the field of metal-organic frameworks [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 391: 30-43.
- [87] YANG J, RUAN B, NI W, et al. UiO-66-(OH)₂ Derived Porous Fluorescence Tunable Materials by Doping with Carbon Dots [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021, 10(10): 106011.
- [88] GHASEMI F, HORMOZI-NEZHAD M R. Determination and identification of nitroaromatic explosives by a double-emitter sensor array [J]. Talanta, 2019, 201: 230-6.
- [89] TIWARI J, TARALE P, SIVANESAN S, et al. Environmental persistence,

- p hazard, and mitigation challenges of nitroaromatic compounds [J].
-
- Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(28): 28650-67.
- [90] WANG Y M, XU Y, YANG Z R, et al. Multi-functional lanthanide coordination polymers for multi-modal detection of nitroaromatics and trace water in organic solvents [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 598: 474-82.
- [91] HUANG S, WANG E, TONG J, et al. Rational design of AIE-active biodegradable polycarbonates for high-performance WLED and selective detection of nitroaromatic explosives [J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(8).
- [92] NAGARKAR S S, JOARDER B, CHAUDHARI A K, et al. Highly Selective Detection of Nitro Explosives by a Luminescent Metal-Organic Framework [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(10): 2881-5.
- [93] ZHENG H, DENG Y-K, YE M-Y, et al. Lanthanide-Titanium Oxo Clusters as the Luminescence Sensor for Nitrobenzene Detection [J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(17): 12404-9.
- [94] LI T-T, LIU L, GAO M-L, et al. A highly stable nanofibrous Eu-MOF membrane as a convenient fluorescent test paper for rapid and cyclic detection of nitrobenzene [J]. Chemical Communications, 2019, 55(34): 4941-4.
- [95] PAN T, WU P, ZHANG W, et al. Multi-responsive luminescent coordination polymer nanosheets for selective detection of nitroaromatics [J]. Chemical Communications, 2022, 58(56): 7809-12.
- [96] QUAN X, XU X, YAN B. Facile fabrication of Tb³⁺-functionalized COF mixed-matrix membrane as a highly sensitive platform for the sequential detection of oxolinic acid and nitrobenzene [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 427: 127869.
- [97] XU H, ZHONG F, CHEN F, et al. A Zr-MOF nanoflower sensor and its mixed-matrix membrane for the highly sensitive detection of nitroaromatics [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(19): 7469-75.
- [98] YADAV S, CHOUDHARY N, DASH M R, et al. High surface area dendritic

- silica pairing with anthraquinone derivative: A promising single platform for dual applications of detection and remediation of nitroaromatics and copper ion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138042.
- [99] YU P, CHEN L, ZHANG Y, et al. Single-Molecule Tunneling Sensors for Nitrobenzene Explosives [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(35): 12042-50.
- [100] GOSWAMI K J, SULTANA N, SEN SARMA N. Dual phase selective inner filter effect-based luminescent sensing for the detection of para-nitrophenol and picric acid [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2023, 374: 132778.
- [101] ZHAO J-Q, MAO L-L, ZHANG G-H, et al. A polycatenated hydrogen-bonded organic framework based on embraced macrocyclic building blocks for fluorescence detection of nitrobenzene in water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(9): 4672-8.
- [102] SONG J H, KANG D W. Hazardous nitroaromatic explosives detection by emerging porous solid sensors [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 492: 215279.
- [103] LI S-S, FANG J-H, LI L, et al. An ultra-sensitive electrochemical sensor of Ni/Fe-LDH toward nitrobenzene with the assistance of surface functionalization engineering [J]. *Talanta*, 2021, 225: 122087.
- [104] SUN B, TAO T, LIU L, et al. Electron Transfer Facilitated by π - π Stacking during the Nitrobenzene Recognition Process of an MOF Sensor [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(22): 12433-40.
- [105] NAGARKAR S S, DESAI A V, GHOSH S K. Engineering metal-organic frameworks for aqueous phase 2,4,6-trinitrophenol (TNP) sensing [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(17): 2994-3007.
- [106] MA Y, WANG S, WANG L. Nanomaterials for luminescence detection of nitroaromatic explosives [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 65: 13-21.
- [107] MARIMUTHU M, ARUMUGAM S S, SABARINATHAN D, et al. Metal

- organic framework based fluorescence sensor for detection of antibiotics [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 116: 1002-28.
- [108] LIANG H, LI Y, LIN B, et al. Multicolor fluorescent probe for visual point-of-care detection of water via a smartphone [J]. Microchemical Journal, 2022, 175: 107221.
- [109] MA X, ZHANG X, HAO Z, et al. A multiple selective chemosensor based on triazine nitrogen-rich derivative with Sequential“off-on-off”Fluorescence response to Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, toluene, xylene, nitrobenzene and its application in water sample, vegetables and oil product [J]. Microchemical Journal, 2021, 168: 106492.
- [110] TIAN X, PENG H, LI Y, et al. Highly sensitive and selective paper sensor based on carbon quantum dots for visual detection of TNT residues in groundwater [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 243: 1002-9.
- [111] GUO H, WU N, XUE R, et al. Multifunctional Ln-MOF luminescent probe displaying superior capabilities for highly selective sensing of Fe^{3+} and Al^{3+} ions and nitrotoluene [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 585: 124094.
- [112] ZHANG X, LIU L, WANG R, et al. PEI-capped $\text{KMgF}_3\text{:Eu}^{2+}$ nanoparticles for fluorescence detection of nitroaromatics in municipal wastewater [J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2021, 197: 111379.
- [113] LAURENT A D, JACQUEMIN D. TD-DFT benchmarks: A review [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2013, 113(17): 2019-39.
- [114] JORGENSEN J T-R A W L. Performance of B_3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008, 4: 297-306.
- [115] LI H, SU X, BAI C, et al. Detection of carbon dioxide with a novel HPTS/ NiFe-LDH nanocomposite [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 225: 109-14.

- [116] ZEYREK ONGUN M. Tuning CO₂ sensitivity of HPTS by ZnO and ZnO@Ag nanoparticles [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020, 400: 112664.
- [117] SAMUEL W. THOMAS III G D J, AND TIMOTHY M. SWAGER. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers [J]. Chemical Reviews, 2007, 107: 1339-86.
- [118] LIU K, ZHANG J, SHI Q, et al. Precise Manipulation of Excited-State Intramolecular Proton Transfer via Incorporating Charge Transfer toward High-Performance Film-Based Fluorescence Sensing [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(13): 7408-15.
- [119] ZHOU P, HAN K. Unraveling the Detailed Mechanism of Excited-State Proton Transfer [J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(7): 1681-90.
- [120] FISCHER D K. Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern [J]. Angewandte Chemie, 1935, 48(26): 394-6.
- [121] VUATAZ G, MEUNIER V, ANDRIEUX J C. TG-DTA approach for designing reference methods for moisture content determination in food powders [J]. Food Chemistry, 2010, 122(2): 436-42.
- [122] YANLAN HUI E L K C, LOUISA PEI-LYN CHUA, WAN ZHEN LIU, AND RICHARD D. WEBSTER. Voltammetric Method for Determining the Trace Moisture Content of Organic Solvents Based on Hydrogen-Bonding Interactions with Quinones [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82: 1928-34.
- [123] FRINK L A, ARMSTRONG D W. Determination of Trace Water Content in Petroleum and Petroleum Products [J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(16): 8194-201.
- [124] HOULLEBERGHS M, HOFFMANN A, DOM D, et al. Absolute Quantification of Water in Microporous Solids with (1)H Magic Angle Spinning NMR and Standard Addition [J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(13): 6940-3.

- [125] LIU X, MA Q, FENG X, et al. A recycled Tb-MOF fluorescent sensing material for highly sensitive and selective detection of tetracycline in milk [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 170: 106714.
- [126] PANG X, LI L, WANG P, et al. Adenine-derived carbon dots for the chemosensing of hypochlorite based on fluorescence enhancement [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 168: 106400.
- [127] CHUNG S, REVIA R A, ZHANG M. Graphene Quantum Dots and Their Applications in Bioimaging, Biosensing, and Therapy [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(22): 1904362.
- [128] YANG Q, LI C, LI J, et al. Multi-emitting fluorescence sensor of MnO₂-OPD-QD for the multiplex and visual detection of ascorbic acid and alkaline phosphatase [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(16): 5554-61.
- [129] YANG Q, LI C, LI J, et al. Rational construction of a triple emission molecular imprinting sensor for accurate naked-eye detection of folic acid [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(11): 6529-36.
- [130] PENG B, FAN M, XU J, et al. Dual-emission ratio fluorescent probes based on carbon dots and gold nanoclusters for visual and fluorescent detection of copper ions [J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(12): 660.
- [131] JIANG R, LIN D, ZHANG Q, et al. Multiplex chroma-response based fluorescent smartphone sensing platform for rapid and visual quantitative determination of antibiotic residues [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 350: 130902.
- [132] ARABI M, OSTOVAN A, LI J, et al. Molecular Imprinting: Green Perspectives and Strategies [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(30): 2100543.
- [133] GRENNI P, ANCONA V, BARRA CARACCILOLO A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 136: 25-39.
- [134] RAJA LAKSHMI P, NANJAN P, KANNAN S, et al. Recent advances in

- luminescent metal–organic frameworks (LMOFs) based fluorescent sensors for antibiotics [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 435: 213793.
- [135] LI C, ZENG C, CHEN Z, et al. Luminescent lanthanide metal-organic framework test strip for immediate detection of tetracycline antibiotics in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121498.
- [136] FURUKAWA H, GANDARA F, ZHANG Y B, et al. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4369-81.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] **Yexin Shen**, Jiaye Li, Zhihui Chen, Cong Wang, Shantao Li, Daxiang Gui, Xiandong Zhu. Dye-encapsulated metal–organic frameworks as highly sensitive fluorescent sensors for tetracycline antibiotics in water. *Materials Letters*, 2024, 363, 136243.
- [2] Cong Wang, **Yexin Shen**, Xiuyuan Wang, Yugang Zhang, Chengzhen Wang, Qin Wang, Hui Li, Shuao Wang, and Daxiang Gui. Imparting Stable and Ultra-high Proton Conductivity to a Layered Rare Earth Hydroxide via Ion Exchange. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2024, 16, 17, 22648–22656
- [3] **Yexin Shen**, Ran Hong, Xin He, Cong Wang, Xiuyuan Wang, Shantao Li, Xiandong Zhu, and Daxiang Gui. Utilizing excited-state proton transfer fluorescence quenching mechanism, layered rare earth hydroxides enable ultra-sensitive detection of nitroaromatic. Submitted.
- [4] Cong Wang, **Yexin Shen**, Shantao Lia, Chengfan Li, Hui Lib and Daxiang Gui. Controlling the proton conductivity in metal-organic frameworks via in-situ post-synthetically modified metal nodes. Submitted.
- [5] 朱贤东, 周玉龙, **沈业鑫**, 刘荣梅, 李瑞, 周钰. 一种基于 Ni-HITP 的无酶抗坏血酸电化学传感电极及其应用[P]. 中国专利 (受理).

致谢

三年光阴，倏忽而过，以此篇论文作结。回首往昔，感慨良多。母校栽培之恩，导师教诲之情，同窗共学之谊，家人支持之力，皆铭记于心，谨此致谢。

涓涓师恩，铭铭于心。我首先要感谢我的导师，朱贤东教授，我时常回想起三年前的那个春天，参加完学校复试的我收到了朱教授您的一句欢迎加入，给了我接触科研的机会，让我们的师生缘紧紧地结在了一起。您总能在繁忙的工作中抽出时间，关心我的科研与生活。得师如此，何幸！

学贵得师，亦贵得友。我要感谢我另一位导师，桂大祥副教授，与君初相识，犹如故人归。第一次见您，是在实验室的门口，年轻的模样一度让我误认成师兄，在此后的俩年半年里，从课程学习、选题开题、到实验指导、论文撰写各个方面，您都不辞辛劳、细致入微地教导我，从未嫌弃我愚拙。我每次在实验中的困惑疑问，总能获得满笔记本的研究思路。哪怕是节假日里，您也会耐心细致地回复我每一条消息。回首一条条消息和语音，这些点点滴滴都记录着您对我付出的心血。得幸相识，不枉此生！祝愿两位导师身体健康，桃李满天下。

慈母手中线，游子身上衣。我要感谢的家人在生活上对我的照顾，让我能够安心学习，感谢你们一直以来的支持、鼓励与陪伴。家永远是我温暖的港湾、坚实的后盾、前进的动力。希望父母长乐久安。

山水一程，三生有幸。感谢课题组与实验室全体同学与室友，同窗数载，情谊难忘。感谢三年来的帮助与陪伴。愿诸位前程似锦，未来可期。

所爱隔山海，山海亦可平。感谢我的女朋友，人潮汹涌，感谢遇见你，感谢我们没有错过彼此，感谢你在我遇到困难时为我排忧解难，感谢你的每一张笑脸，感谢你的每一句晚安。初见乍惊欢，久处仍怦然。愿我们携手共进。

最后所有的相遇，来日方长。