

基于 UiO-66-NH₂@Eu-MOFs 比率荧光探针的构建及其对 PO₄³⁻ 检测

郑佳红, 周 艳

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

摘 要: 以发射蓝色荧光的 UiO-66-NH₂ 和发射红色荧光的 Eu-MOFs 为荧光基团, 构建了比率荧光探针 (UiO-66-NH₂@Eu-MOFs), 成功应用于环境水样中的微量 PO₄³⁻ 的检测。将发射蓝色荧光 UiO-66-NH₂ 与发射红色荧光 Eu-MOF 结合, 构建了测定环境水样中的微量 PO₄³⁻ 的比率荧光探针。结果表明: 当 PO₄³⁻ 存在时, 由于配体-金属电荷转移 (LMCT) 效应的减弱, 导致 UiO-66-NH₂ 的荧光增强; 另一方面, PO₄³⁻ 和 Eu³⁺ 的强配位作用将阻止配体-金属的能量转移 (LMET), 破坏了“天线”效应并导致 Eu-MOF 的荧光猝灭, 在最优条件下, F_{445}/F_{633} 与 PO₄³⁻ 在 1~12 μmol/L 浓度范围内呈现良好的线性关系, 表明该传感器对检测 PO₄³⁻ 有较好的选择性和灵敏性, 为 PO₄³⁻ 的快速检测提供了一种新思路。

关键词: 荧光; 磷酸根离子; 配体-金属电荷转移; 配体-金属能量转移; 天线效应

中图分类号: R318.08 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0796-07

网络出版时间: 2023-02-07

PO₄³⁻ Ions Detection Based on UiO-66-NH₂@Eu-MOFs Ratio Fluorescent Probes

ZHENG Jiahong, ZHOU Yan

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: Using blue-emitting UiO-66-NH₂ with red-emitting Eu-MOF as fluorescence groups, a ratio fluorescence probe (UiO-66-NH₂@Eu-MOF) was constructed and successfully applied to the determination of trace PO₄³⁻ ions in environmental water samples. A ratiometric fluorescent probe for the determination of trace PO₄³⁻ ions in environmental water samples was constructed via combining blue-emitting UiO-66-NH₂ with red-emitting Eu-MOF. As PO₄³⁻ ions concentration increases, the coupling of PO₄³⁻ ions with Zr⁴⁺ ions in UiO-66-NH₂ leads to a weakened ligand-metal charge transfer effect, effectively restoring the luminescence of UiO-66-NH₂. Also, an intense coordination of Eu³⁺ ions with PO₄³⁻ ions can hinder the ligand-metal energy transfer, destroy the "antenna" effect, and lead to the quenching of Eu-MOF fluorescence. Under optimal conditions, a ratio of the fluorescence intensity at 445 nm to the fluorescence intensity at 633 nm is linearly related to PO₄³⁻ ions concentration in the range of 1~12 μmol/L. The sensor constructed has a good selectivity and accuracy, thus providing an effective way for the rapid detection of PO₄³⁻ ions.

Keywords: fluorescence; phosphate; ligand-metal charge transfer; ligand-metal energy transfer; antenna effect

磷以磷酸盐的形式在自然环境中广泛存在, 与人们的生活密切相关, 在天然水、河流和工业排出的废水中都有其存在形式, 而且被广泛用于化肥、农药以及食品添加剂中^[1]。它也是植物和生物有机体所必需的营养元素之一^[2], 但是水中过量的磷会导致严重的环境污染。磷酸盐作为关键的生物目标阴离子, 与大量重要的生理和病理过程紧密相关,

而且也是环境水系统富营养化的重要来源^[3-5], 此外, 当水中总磷酸盐[P(V)]含量超过 0.02 mg/L 时, 会出现细菌和水生植物的生长导致溶解氧不足、生物多样性减少、水质恶化和浮游植物过度繁殖等^[6-8]问题, 水生生态将被破坏。因此, 对水中 PO₄³⁻ 进行高效高选择性的检测, 对预防水体富营养化和保障人类健康生活具有重要意义。目前有关报道的 PO₄³⁻

收稿日期: 2022-09-27。 修订日期: 2022-11-05。

基金项目: 陕西省自然科学基金(2020JM-221); 陕西省重点研发项目(2022GY-358); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102310203, 300102311405, 300102312406, 300102312405); 大学生创新创业训练计划(S202210710247)。

第一作者: 郑佳红(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-09-27. Revised date: 2022-11-05.

First author: ZHENG Jiahong (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jhzheng@chd.edu.cn

测定方法主要有光谱分析法、电化学分析法、色谱分析法、酶生物传感法^[9]等以及各种联用分析技术等^[10-13],但是,目前已有报道的大多数检测方法都存在一定的局限性,比如操作步骤复杂、检测周期长、需要大型且昂贵的仪器、难以满足大规模快速筛查等缺点。因此,建立简单、快速、灵敏的 PO₄³⁻测定方法具有重要的应用价值和实际意义。

相比于其它检测方法,利用荧光探针来检测分析痕量有害物质是一种非常有效的光学分析方法,具有较大优势,如操作流程简单、检查结果准确、多样性强、反映时限短、适应性强等。但此类检测 PO₄³⁻的荧光分析方法仍存在一些技术上的挑战和不可避免的缺点。如单发射荧光法检测结果往往容易受到背景信号、荧光物质浓度、周围环境等与检测环境无关因素的干扰。针对这一问题,研发者提出了一种新的荧光分析策略,即比率荧光分析法^[14]。比率荧光分析法通过双荧光信号实现了分析信号的自校准,因而相比单发射信号的荧光法能更容易获得更准确的检测结果,为目标物的分析检测提供了一种新的思路。在比率荧光分析法检测过程中,目标物会触发 2 个荧光发射信号,可以更加准确地测出 PO₄³⁻的含量。此外,作为备受关注的热门材料,MOFs 具有比表面积大、孔道较多和结构与功能多样化的优点,其框架表面有许多位置可以用来结合其它分子量小的化合物,比如官能团和一些特定分子,而且-NH₂官能团的引入可以提高 MOFs 的水稳定性,同时,提供有效的吸附位点,有利于 PO₄³⁻的灵敏性和选择性检测。基于此,可以利用 MOFs 的独特优势设计以 MOFs 为基本骨架的比率荧光探针。

本工作以 UiO-66-NH₂ 和 Eu-MOF 构建了一种新型的比率型荧光传感器,用于检测 PO₄³⁻,当 PO₄³⁻浓度变化时,体系中 UiO-66-NH₂ 的蓝色荧光和 Eu-MOF 的红光荧光呈相反变化趋势,从而可利用比率荧光信号(F_{445}/F_{633})实现对 PO₄³⁻更为准确与灵敏地测定。且对一些可能共存的物质做了相关的干扰探究,最后进行了自来水样品的检测,证明了该方法在实际检测中的可行性。

1 实验

1.1 比率荧光探针的制备

以分析纯 1,3,5 苯三甲酸、2-氨基对苯二甲酸、六水合硝酸铕、四氯化锆、无水乙酸钠、乙酸、二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、磷酸三钠、氢氧化钠、4-羟乙基哌嗪乙磺酸、葡萄糖(Glu)、尿酸(UA)、

甘氨酸(Gly)、多巴胺(DA)、半胱氨酸(Cys)、硝酸钠、硝酸铝、硝酸钴、硝酸钙、硝酸钾和硝酸铜为原料。首先,用电子分析天平精确称量 700 mg 的 2-氨基对苯二甲酸置于 100 mL 的 DMF 中,超声处理 30 min,记为溶液 A;称取 230 mg 的四氯化锆、量取 67.5 mL 的乙酸和 330 mL DMF,置于 500 mL 的烧杯中,超声处理 30 min,记为溶液 B。将溶液 A 和溶液 B 混合之后置于 120 °C 鼓风干燥箱中反应 36 h,随后自然冷却至室温,干燥即获得粉末状浅黄色固体 UiO-66-NH₂,以备后续使用。

随后,将 410 mg 的 Eu(NO₃)₃·6H₂O、150 mg 的无水乙酸钠、100 mg 的 UiO-66-NH₂ 超声溶解于 45 mL 的去离子水中,得到溶液 C。再将 200 mg 的 1,3,5-苯三甲酸(H₃BTC)和 45 mL 无水乙醇混合,超声溶解 10 min,得到溶液 D。此后,将溶液 C 和溶液 D 混合并剧烈搅拌 60 min,离心收集沉淀物,置于 60 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h。Eu-MOF 的制备方法与上述步骤相同,只是不添加 UiO-66-NH₂。UiO-66-NH₂@Eu-MOFs 探针的合成过程如图 1 所示。

1.2 PO₄³⁻检测

取 3 mL 的比率荧光探针溶液加入到 5 mL 的比色皿中,然后分别与不同浓度的 PO₄³⁻溶液混合,加去离子水定容至 5 mL,稳定一段时间后用中国棱光 F97pro 型荧光分光光度计进行荧光测试。荧光测试条件:激发波长设为 315 nm,检测波长范围为 380~700 nm,光电倍增管电压为 750 V,发射和激发的狭缝宽度为 10 nm。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 2 为样品的 XRD 谱和 FT-IR 光谱。由图 2a 可见,UiO-66-NH₂ 的 XRD 衍射谱中主要存在尖锐的衍射峰,但在 10°~20°处出现了馒头峰,说明 UiO-66-NH₂ 存在非晶相和晶相 2 种,非晶相在温度升高时结核形成了晶相。UiO-66-NH₂@Eu-MOFs 在 10.41°、12.83°、16.45°和 18.14°处的特征衍射峰归属于 Eu-MOF 的(002)、(112)和(013)晶面^[15],在 7.36°、8.48°、25.68°和 31.12°处的衍射峰分别代表 UiO-66-NH₂ 的(111)、(200)、(224)和(137)晶面^[16],这表明 UiO-66-NH₂@Eu-MOFs 的特征衍射峰与 UiO-66-NH₂、Eu-MOFs 基本一致,说明 UiO-66-NH₂ 与 Eu-MOFs 的框架结构均得到了良好的保持。然而,由于 Eu-MOF 的加入,UiO-66-NH₂@Eu-MOFs 中(224)和(137)晶面完全消失,可能是由于

Eu^{3+} 与 $-\text{NH}_2$ 之间的相互作用,在一定程度上影响 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的结构,同时 $\text{Eu}-\text{MOF}$ 的加入使 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 结构规律发生了轻微的变化;不同的实验条件也会影响 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的稳定性,如合成温度和溶剂、制备方法等。由图 2b 可见, $\text{UiO}-66-\text{NH}_2@-\text{Eu}-\text{MOFs}$ 中与 $(-\text{COO}^-)$ 相关的的拉伸振动峰仅在 $1570\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ 和 $1427\sim 1376\text{ cm}^{-1}$ 时被检测到,而不是特征区域 $1800\sim 1680\text{ cm}^{-1}$,这表明有机

配体和 Zr^{4+} 之间的饱和配位导致了 $-\text{COOH}$ (2-氨基对苯二甲酸) 的完全去质子化^[17-18]。此外,在 1646 、 3369 和 3471 cm^{-1} 处出现的峰分别对应于 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 芳香胺上 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰, $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动峰, $-\text{NH}_2$ 的对称伸缩振动峰^[19],引入 Eu^{3+} 后,相应的 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰明显从 1646 cm^{-1} 移至 1607 cm^{-1} ,进一步表明, $\text{Eu}-\text{MOFs}$ 中的 Eu^{3+} 和羧基配体 $(-\text{COO}^-)$ 产生了明显的配位作用^[20]。

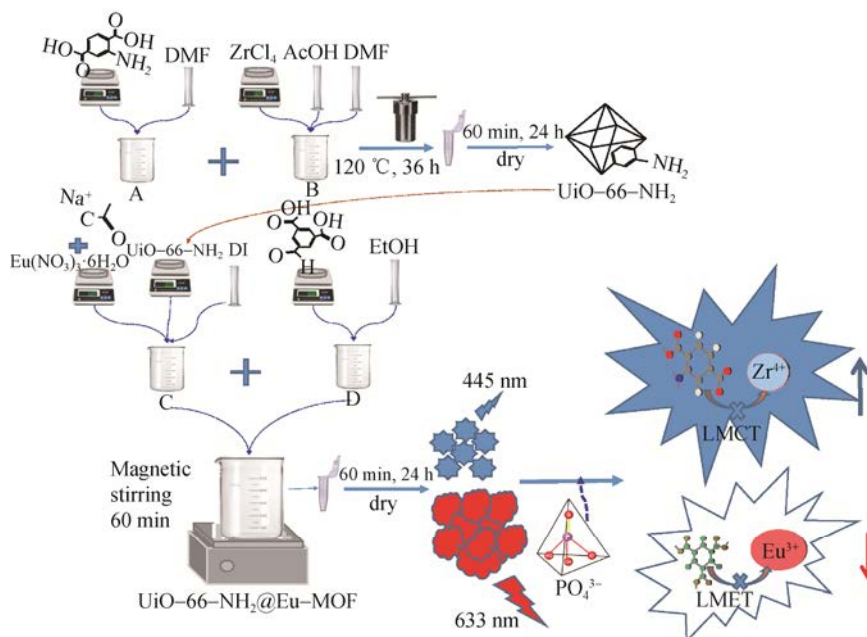
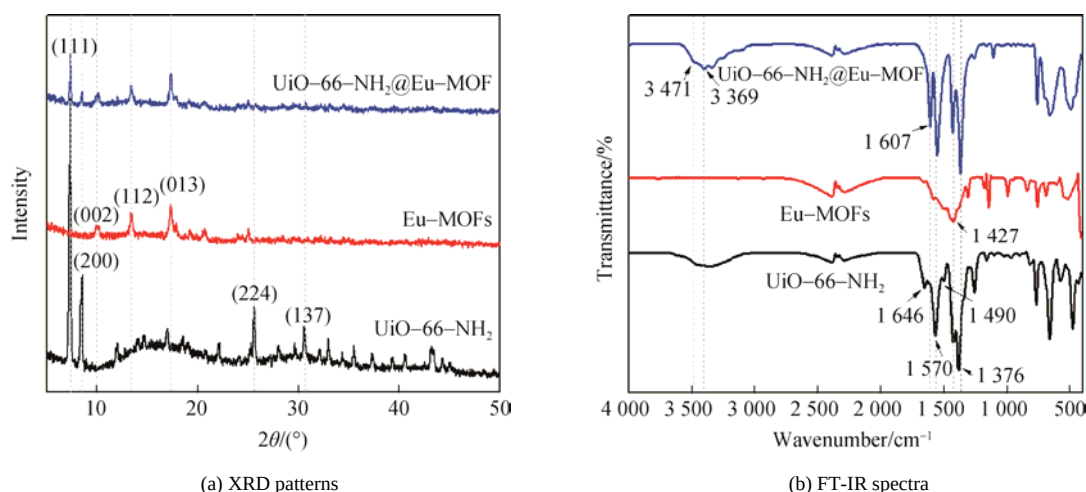


图 1 比率荧光探针的制备工艺及其对 PO_4^{3-} 的荧光检测

Fig. 1 Process for the preparation of specific rate fluorescent probe and its fluorescence detection of PO_4^{3-}



(a) XRD patterns

(b) FT-IR spectra

图 2 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 、 $\text{Eu}-\text{MOF}$ 和 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2@-\text{Eu}-\text{MOF}$ 的 XRD 表征和 FT-IR 光谱分析

Fig. 2 XRD patterns and FT-IR spectra of $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$, $\text{Eu}-\text{MOF}$, and $\text{UiO}-66-\text{NH}_2@-\text{Eu}-\text{MOF}$

图 3 为 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 、 $\text{Eu}-\text{MOF}$ 和 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2@-\text{Eu}-\text{MOF}$ 的 SEM 和 TEM 照片。由图 3a 可见, $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 晶体具有良好的分散性,形状类似八面体,且大小均匀,直径约为 100 nm 。由图

3b 可见,合成的 $\text{Eu}-\text{MOF}$ 基本形状是细的微棒形状,并组成的稻草束状结构,其大小为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{mol/L}$,直径为 $200\sim 250\text{ nm}$ 。由图 3c 可见, $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 均匀附着在细棒状的 $\text{Eu}-\text{MOF}$ 上,表明 2 种材料

的成功复合,并在没有其它生成物的情况下,UiO-66-NH₂的结构并不会受到破坏。复合材料表面呈“苦瓜状”,这可能是因为 Eu³⁺和对苯二甲酸也会发生反应,同时由于 Eu³⁺和 Zr⁴⁺与对苯二甲酸的配位方式不同,两者结合必然会导致配位缺陷的产生,从而暴露出更多的吸附位点,该点有利于 PO₄³⁻的吸附,这与 XRD 表征结果相同。由

图 3d 可见,UiO-66-NH₂分散性较好,形状为八面体结构且比较规则,内部可以清晰看到锥体结构,直径约为 100 nm。由图 3f 和图 3g 可见,Eu-MOFs 与 SEM 照片所显示的区别不大,呈现出稻草束状,由许多细棒组成,其长为 2~3 μmol/L、直径为 200~250 nm。由图 3i 可见,UiO-66-NH₂均匀附着在 Eu-MOFs 上。

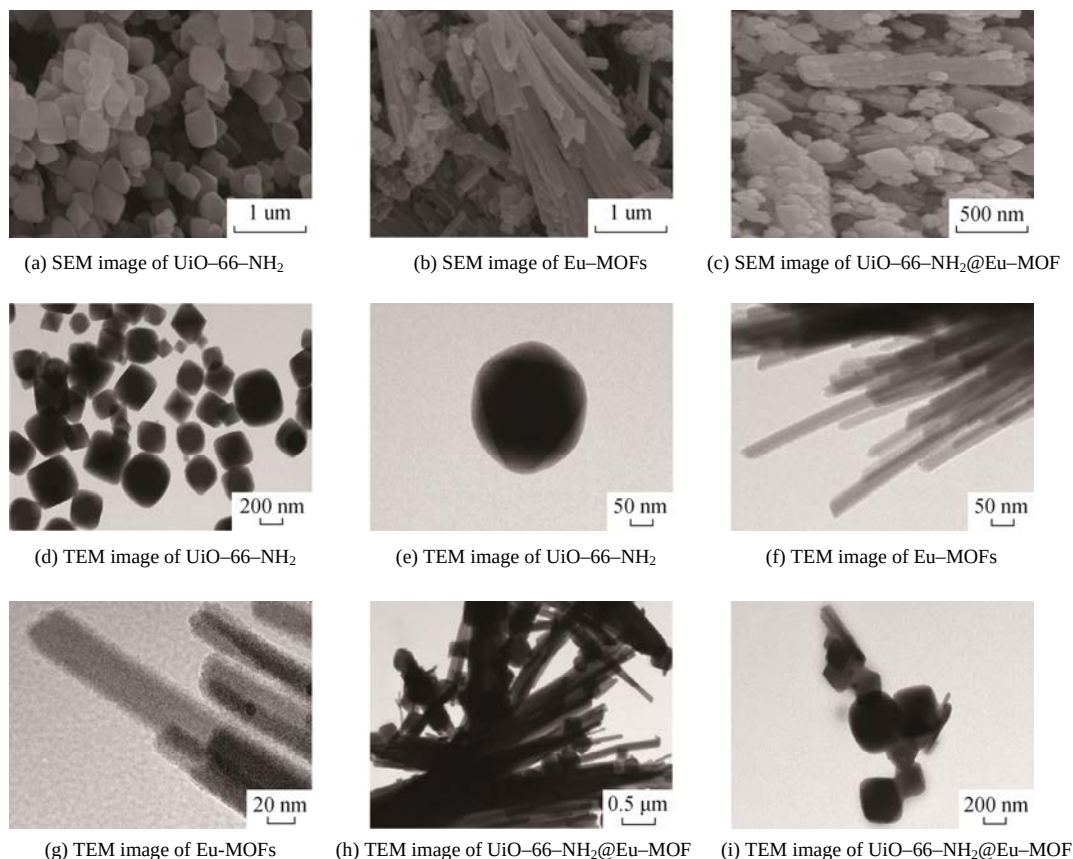


图 3 UiO-66-NH₂、Eu-MOF 和 UiO-66-NH₂@Eu-MOF 的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 3 SEM and TEM images of UiO-66-NH₂, Eu-MOFs, UiO-66-NH₂@Eu-MOF

2.2 PO₄³⁻检测的优化

图 4 为检测时间,溶液 pH 对比率探针荧光响应的影响。由图 4a 可见,在 pH=5~9 的范围内, F_{445}/F_{633} 变化幅度很小,pH=8.4 时, F_{445}/F_{633} 达到最大值,所以后续实验均在 pH=8.4 条件下进行。由图 4b 可见,比率荧光探针的荧光强度比 F_{445}/F_{633} 在 15~60 min 基本不变,15 min 前比值不断增加,因此以下选择 15 min 作为荧光检测时间点。

2.3 PO₄³⁻的比率荧光检测

图 5 为该比率荧光探针对于 PO₄³⁻的荧光响应图谱。由图 5a 可见,随着 PO₄³⁻浓度的增加,445 nm 处的荧光发射峰的强度不断增大,而由于 Eu-MOF 引发的发射峰在 633 nm 处的荧光强度不断降低。这可能是 PO₄³⁻和 UiO-66-NH₂中的 Zr-O 团簇之间产

生配位作用,这造成了 LMCT 效应的减弱,从而有效地恢复了配体的发光,导致 UiO-66-NH₂的荧光增强^[21];另一方面,PO₄³⁻和 Eu-MOF 中 Eu³⁺的强配位作用将阻止 LMCT 效应,这破坏了“天线”效应并导致 Eu-MOF 的荧光猝灭^[22-23]。由图 5b 可见,PO₄³⁻在 1~12 μmol/L 浓度范围内, F_{445}/F_{633} 与 PO₄³⁻浓度呈良好的线性关系,线性方程为: $F_{445}/F_{633}=0.16759x+0.12112$ (x 代表 PO₄³⁻浓度)、 $R^2=0.98934$,经计算最低检测限值为 0.67 μmol/L($S/N=3$)。

表 1 为不同荧光和比色传感器对 PO₄³⁻的检测结果。由表 1 可见,本工作为 PO₄³⁻的检测提供了更低的检测限,优于现有报道的研究结果。进一步证明了 UiO-66-NH₂@Eu-MOFs 比率荧光传感器在检测 PO₄³⁻方面具有良好的应用前景。

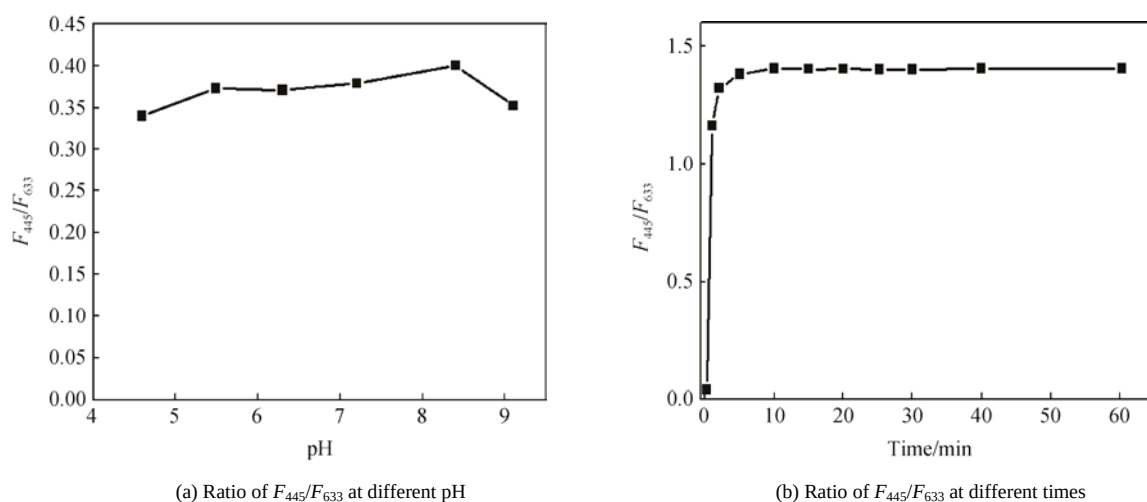
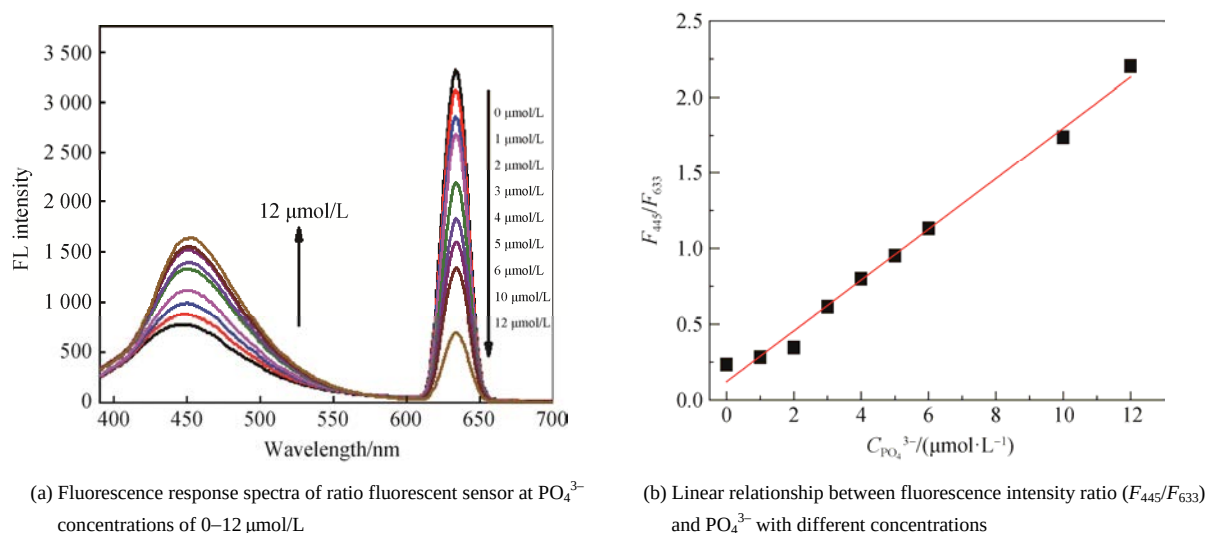


图 4 不同反应条件下 F_{445}/F_{633} 的值
Fig. 4 Values of F_{445}/F_{633} under different reaction conditions



FL—Fluorescence; C—Concentration.

图 5 荧光传感器的响应图谱及线性关系曲线
Fig. 5 Fluorescence response spectra and linearity of ratio fluorescent sensor

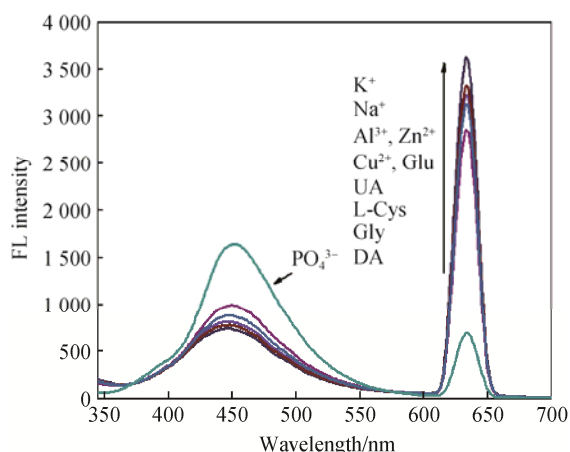
表 1 与其它报告的结果相比当前传感器的 PO_4^{3-} 检测限值
Table 1 PO_4^{3-} detection limit of the present sensor in comparison with other reported results

Sensing method	Sensing probe	Linear range/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Reference
Luminescence	(PAA)–Ca (Eu)	23–1 000	23	[25]
Colorimetric	MB@ZrHCF	10–100	2.25	[26]
Fluorescence	CDs/QDs– Pb^{2+}	0.8–50.0	0.8	[27]
Fluorescence	UiO–66– NH_2 @Eu–MOF	0.67–12.00	0.67	This work

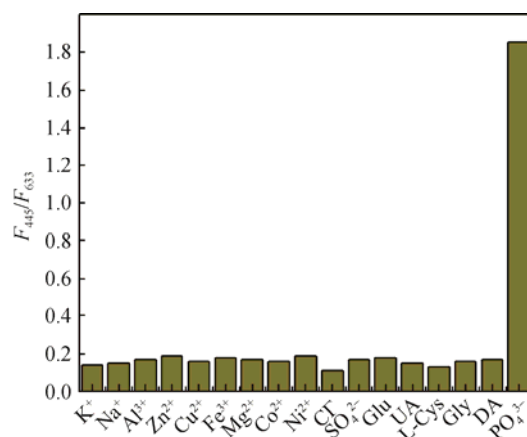
2.4 PO_4^{3-} 测定的选择性和抗干扰性

图 6 为检测 PO_4^{3-} 选择性和抗干扰性的比例荧光传感器荧光响应谱。由图 6a 可见, 对于 10 $\mu\text{mol/L}$ 的葡萄糖(Glu)、尿酸(UA)、甘氨酸(Gly)、多巴胺

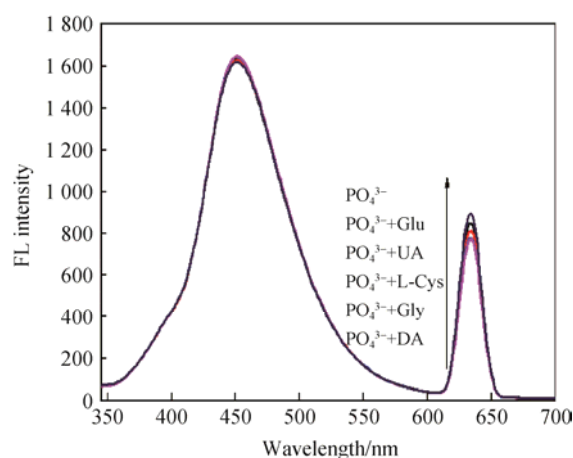
(DA)、L-半胱氨酸(L-Cys), 以及浓度为 1 mmol/L 的常见金属离子, 如 Na^+ 、 K^+ 、 Cu^{2+} 等, 比率荧光探针响应较弱, 对 PO_4^{3-} 的响应最强。由图 6b 可见, 比率荧光值 F_{445}/F_{633} 在检测 PO_4^{3-} 达到 1.84, 而对于其它抗生素或普通离子小于 0.2, 表明传感器对 PO_4^{3-} 具有强的选择性。将干扰物质和 PO_4^{3-} 与比率荧光探针同时混合后, 结果见图 6c。由图 6c 可见, 当 PO_4^{3-} 和干扰物质同时存在时, 荧光强度比基本没有变化。图 6d 为比率荧光探针针对不同干扰物的荧光响应强度比(F_{445}/F_{633})柱状图, 如图 6d 所示。由图 6d 可见, 荧光 F_{445}/F_{633} 的强度比均保持在 1.85 左右, 该比例荧光探针具有较好的抗干扰性。综合图 6 结果表明, 该比率荧光探针对于 PO_4^{3-} 具有优良的选择性以及良好的抗干扰能力。



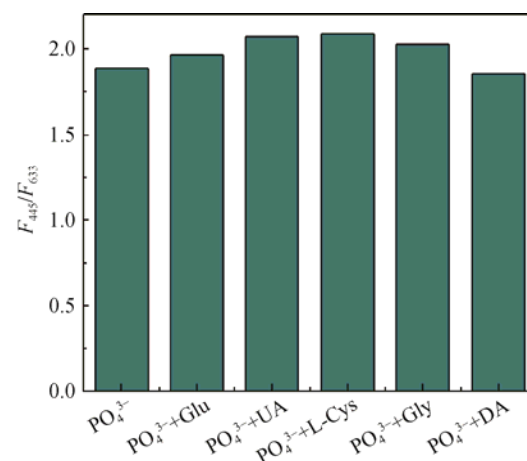
(a) Fluorescence spectra of different antibiotics and common metal ions by ratio fluorescence sensor



(b) Fluorescence response intensity ratio F_{445}/F_{633} of ratio fluorescence sensor for different antibiotics



(c) Fluorescence spectra between fluorescence ratio probes and different interferences



(d) Fluorescence response intensity ratio F_{445}/F_{633} of ratio fluorescence sensor for different antibiotics mixed with PO₄³⁻

图 6 比率荧光探针与不同抗生素、干扰物之间的荧光图谱

Fig. 6 Fluorescence spectra between fluorescence ratio probe and different antibiotics, interferences

2.5 实际样品中 PO₄³⁻的测定

为了进一步验证该比率荧光探针在实际水样中的应用,选取了自来水作为待检测水样,通过标准加入法向 10 mL 的自来水中依次加入 PO₄³⁻,得到不同 PO₄³⁻浓度(1, 3, 5 μmol/L)的溶液。然后,利用比率荧光探针测定水样中的 PO₄³⁻含量。测试结果如表 2 所示,把所测得的荧光强度代入式(1)中,得出浓度的值,然后和理论浓度的比值就是加标回收率,可以得到 3 个样品的 PO₄³⁻检测回收

表 2 实际样品中 PO₄³⁻的测定

Table 2 The determination of PO₄³⁻ in actual sample

Samples	Spiked/(μmol·L ⁻¹)	Found/(μmol·L ⁻¹)	Recovery/%	RSD/%
Water 1	1	1.02±0.01	102.3±0.03	0.53
Water 2	3	3.15±0.03	105.5±0.03	0.36
Water 3	5	5.18±0.04	103.7±0.04	0.24

RSD is relative standard deviation.

率范围在 102.3%~105.5%, 相对标准偏差范围为 0.24%~0.30%。

3 结论

利用了 UiO-66-NH₂ 和 Eu-MOF 构建了比率荧光探针,用于 PO₄³⁻的检测。研究了 pH 值对比率荧光探针的影响,并探索了该比率荧光探针的稳定性以及最佳的 PO₄³⁻检测时间。PO₄³⁻和 UiO-66-NH₂ 中的 Zr—O 团簇之间产生配位作用,造成了 LMCT 效应的减弱,从而有效地恢复了配体的发光,导致 UiO-66-NH₂ 的荧光增强;另一方面, PO₄³⁻和 Eu-MOF 中 Eu³⁺的强配位作用将阻止 LMCT 效应,这破坏了“天线”效应并导致 Eu-MOF 的荧光猝灭,从而使 445 nm 与 633 nm 处的荧光强度发生变化达到检测的目的。

综上所述, 以稳定性良好和高比表面积 of 金属有机骨架材料为基体材料成功制备出 MOFs@MOFs 复合材料, 基于和能量转移和天线效应成功地开发了一种高选择性的 PO_4^{3-} 检测方法。该比率荧光探针可用于 PO_4^{3-} 的快速检测, 与 PO_4^{3-} 浓度存在良好的线性检测关系, 最低检测限为 $0.67 \mu\text{mol/L}$, 并且有着很好的抗干扰能力, 更重要的是, 该传感器还可用于真实样本中 PO_4^{3-} 的检测, 重复性较好。

参考文献:

- [1] 王洋洋, 刘庆旺, 范振忠. 磷酸根离子检测的研究方法[J]. 化学工程师, 2021, 35(12): 57–60.
WANG Yangyang, LIU Qingwang, FAN Zhenzhong. Chem Eng, 2021, 35(12): 57–60.
- [2] 金烁, 操家顺, 罗景阳. 铜改性材料对水中磷酸盐去除的研究进展[J]. 净水技术, 2020, 39(2): 11–11.
JIN Shuo, CAO Jiaoshun, LUO Jingyang. Water Purification Technol (in Chinese), 2020, 39(2): 11–11.
- [3] DWIVEDI A K, SAIKIA G, IYER P K. Aqueous polyfluorene probe for the detection and estimation of Fe^{3+} and inorganic phosphate in blood serum[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 2502–2507.
- [4] WYGLADACZ K, QIN Y, WROBLEWSKI W, et al. Phosphate-selective fluorescent sensing microspheres based on uranyl salophene ionophores[J]. Anal Chim Acta, 2008, 614: 77–84.
- [5] LIN B, XU J, LIN K, et al. Low-cost automatic sensor for *in situ* colorimetric detection of phosphate and nitrite in agricultural water[J]. ACS Sens, 2018(3): 2541–2549.
- [6] YIN H, DU Y, KONG M, et al. Interactions of riverine suspended particulate matter with phosphorus inactivation agents across sediment-water interface and the implications for eutrophic lake restoration[J]. Chem Eng J, 2017, 327: 150–161.
- [7] AWUAL M R, URATA S, JYO A, et al. Arsenate removal from water by a weak-base anion exchange fibrous adsorbent[J]. Water Res, 2008, 42(3): 689–696.
- [8] BLANEY L M, CINAR S, SENGUPTA A K. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater[J]. Water Res, 2007, 41(7): 1603–1613.
- [9] RAHMAN M A, PARK D S, CHANG S C, et al. The biosensor based on the pyruvate oxidase modified conducting polymer for phosphate ions determinations[J]. Biosens Bioelectron, 2006, 21(7): 1116–1124.
- [10] EI-SAYED A Y, HUSSEIN Y Z, MOHAMMED M A. Simultaneous determination of phosphate and silicate by first-derivative spectrophotometry[J]. Anal sci, 2001, 17(12): 1461–1464.
- [11] COSNIER S, GONDRAN C, WATELET J C, et al. A bienzyme electrode (alkaline phosphatase-polyphenol oxidase) for the amperometric determination of phosphate[J]. Anal Chem, 1998, 70(18): 3952–3956.
- [12] YOKOYAMA Y, DANNO T, HAGINOYA M, et al. Simultaneous determination of silicate and phosphate in environmental waters using pre-column derivatization ion-pair liquid chromatography[J]. Talanta, 2009, 79(2): 308–313.
- [13] GUO Z X, YANG Z. Determination of glyphosate and phosphate in water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry detection[J]. J Chromatogr A, 2005, 1100(2): 160–167.
- [14] LIN Z, LI M, LV S, et al. *In situ* synthesis of fluorescent polydopamine nanoparticles coupled with enzyme-controlled dissolution of MnO_2 nanoflakes for a sensitive immunoassay of cancer biomarkers[J]. J Mater Chem B, 2017, 43(5): 8506–8513.
- [15] 吴星. 改性 UiO-66 和氢氧化锆对磷酸根去除性能研究[D]. 南昌航空大学, 2018.
WU Xing. Study on phosphate removal performance of modified UiO-66 and zirconium hydroxide (in Chinese, dissertation). Nanchang: Nanchang Aeronautical University, 2018.
- [16] 张蒙蒙. UiO-66- NH_2 基金属有机骨架复合材料的制备及吸附性能研究[D]. 辽宁大学, 2020.
ZHANG Mengmeng. Preparation and adsorption properties of UiO-66- NH_2 -based metal-organic framework composites (in Chinese, dissertation). Shenyang: Liaoning University, 2020.
- [17] FAYYAZI M, SOLAIMANY NAZAR A R, FARHADIAN M, et al. Adsorptive removal of ibuprofen to binary and amine-functionalized UiO-66 in the aquatic environment: Synergistic/antagonistic evaluation[J]. Environ Sci Pollut Res, 2022: 1–15.
- [18] WU Y, XIAO Y, YUAN H, et al. Imidazolium ionic liquid functionalized UiO-66- NH_2 as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO_2 into cyclic carbonates[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2021, 310: 110578.
- [19] ZHANG L, WANG J, REN X, et al. Internally extended growth of core-shell NH_2 -MIL-101 (Al)/ZIF-8 nanoflowers for the simultaneous detection and removal of Cu (ii)[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(42): 21029–21038.
- [20] 伊魁宇. 功能化 MOF 基荧光探针的构筑及其对痕量有毒有害物质的荧光传感研究[D]. 辽宁大学, 2021.
YI Kuiyu. Construction of functionalized MOF-based fluorescent probes and their fluorescence sensing for trace toxic and harmful substances (in Chinese, dissertation). Shenyang: Liaoning University, 2021.
- [21] WANG K, GU J, YIN N. Efficient removal of Pb (II) and Cd (II) using NH_2 -functionalized Zr-MOFs via rapid microwave-promoted synthesis[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(7): 1880–1887.
- [22] YANG J, DAI Y, ZHU X, et al. Metal-organic frameworks with inherent recognition sites for selective phosphate sensing through their coordination-induced fluorescence enhancement effect[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(14): 7445–7452.
- [23] QIN S J, YAN B. Dual-emissive ratiometric fluorescent probe based on $\text{Eu}^{3+}/\text{C-dots@MOF}$ hybrids for the biomarker diaminotoluene sensing[J]. Sens Actuators B, 2018, 272: 510–517.
- [24] MARTINEZ-MANEZ R, SANCENON F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions[J]. Chem Rev, 2003, 103(11): 4419–4476.
- [25] SONG C, SONG Q, DING Z, et al. Polyacrylic acid-Ca (Eu) nanoclusters as a luminescence sensor of phosphate ion[J]. Nanomater, 2022, 12(14): 2398.
- [26] CHEN B B, LI R S, LIU M L, et al. Highly selective detection of phosphate ion based on a single-layered graphene quantum dots- Al^{3+} strategy[J]. Talanta, 2018, 178: 172–177.
- [27] YI K, ZHANG L. Embedding dual fluoroprobe in metal-organic frameworks for continuous visual recognition of Pb^{2+} and PO_4^{3-} via fluorescence turn-off-on response: agar test paper and fingerprint[J]. J Hazard Mater, 2020, 389: 122141.