文章编号:1674-2869(2025)04-0393-06

铕金属有机框架材料的制备与荧光检测MnO_4^-的研究

郭舒婷,张 寒,郑华明,郭俊芳*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:高锰酸钾($KMnO_4$)作为一种强氧化剂,其不当排放会对生态系统和人类健康造成严重威胁。本研究以5-(4-羧基苯氧基)间苯二甲酸(H_3cpia)为有机配体,以稀土Eu^{3+}为金属中心离子,采用水热合成法成功制备了铕基金属有机框架材料$[Eu(cpia)(H_2O)_2]_n\cdot nH_2O$。该材料展现出优异的荧光性能,最大发射峰位于616 nm($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$跃迁)。以该材料作为荧光探针,通过选择性、滴定和抗干扰实验发现,$[Eu(cpia)(H_2O)_2]_n\cdot nH_2O$对$MnO_4^-$离子具有特异性识别能力,在0~100 μmol/L浓度范围内呈现良好的线性关系(R^2=0.999),检测限低至0.142 μmol/L,猝灭常数高达8.96×10^3 L/mol。此外,该探针对常见共存离子(包括F^-、CO_3^{2-}、PO_4^{3-}等)表现出良好的抗干扰能力。紫外-可见吸收光谱证实,MnO_4^-在300~400 nm处的宽吸收带与$[Eu(cpia)(H_2O)_2]_n\cdot nH_2O$的激发光谱(200~400 nm)高度重叠,导致内滤效应的发生,这是荧光猝灭的主要原因。$[Eu(cpia)(H_2O)_2]_n\cdot nH_2O$是一种高效、可靠的$MnO_4^-$荧光探针,有望应用在水环境监测领域。

关键词:金属有机框架材料;荧光探针;Eu^{3+};MnO_4^-检测;内滤效应
中图分类号:O661 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202503025

Synthesis of a europium-based metal-organic framework material for fluorescence sensing of MnO_4^-

*GUO Shuting, ZHANG Han, ZHENG Huaming, GUO Junfang**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Potassium permanganate ($KMnO_4$), a strong oxidizing agent, poses significant threats to ecosystems and human health when improperly discharged. Using 5-(4-carboxyphenoxy) isophthalic acid (H_3cpia) as organic ligand and rare earth Eu^{3+} as metal center ion, we successfully synthesized europium-based metal-organic framework material, $[Eu(cpia)(H_2O)_2]_n\cdot nH_2O$, via the hydrothermal method. This material exhibited excellent fluorescence properties with a maximum emission peak at 616 nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ transition). Employing this material as a fluorescent probe, selectivity experiments, titration analyses, and anti-interference tests revealed that $[Eu(cpia)(H_2O)_2]_n\cdot nH_2O$ has specific recognition capabilities for MnO_4^- ions, showing a linear relationship (R^2 = 0.999) within the concentration range of 0−100 μmol/L, with a low detection limit of 0.142 μmol/L and a high quenching constant of 8.96×10^3 L/mol. Notably, the probe displays outstanding anti-interference performance against common coexisting ions (including F^-, CO_3^{2-}, and PO_4^{3-}, etc.). Ultraviolet-visible absorption spectra confirmed that the broad absorption band of MnO_4^- in the 300−400 nm region significantly overlaps with the excitation spectrum (200−400 nm) of $[Eu(cpia)(H_2O)_2]_n\cdot nH_2O$, inducing an

收稿日期:2025-03-31
基金项目:国家自然科学基金(21001085)
作者简介:郭舒婷,硕士研究生。Email:1509784787@qq.com
***通信作者**:郭俊芳,博士,教授。Email:junfangguo@aliyun.com
引文格式:郭舒婷,张寒,郑华明,等.铕金属有机框架材料的制备与荧光检测MnO_4^-的研究[J].武汉工程大学学报,2025,47(4):393-398,404.

inner filter effect, which is identified as the primary mechanism for fluorescence quenching. These findings demonstrated that $[Eu(cpia)(H_2O)_2]_n \cdot nH_2O$ serves as a highly efficient and reliable fluorescent probe for MnO_4^- detection, showing promising potential for water environment monitoring applications.

Keywords: metal-organic framework material; fluorescent probe; Eu^{3+}; MnO_4^- detection; inner filter effect

高锰酸钾(potassium permanganate, $KMnO_4$)是一种强氧化剂,在材料、化工和医药等领域得到广泛应用[1]。例如,在安息香酸、异烟肼的制备过程中,被用作氧化剂;在医药领域,$KMnO_4$是一种常用的外用消毒剂,其稀释溶液可用于治疗体表或泌尿生殖道感染。近年来,石墨烯制备工艺采用$KMnO_4$作为强氧化剂,通过氧化和剥离石墨来制备氧化石墨烯[2]。然而,在这些领域中大量使用的$KMnO_4$,若未经妥善处理而直接排放至环境中,由于地表土壤和岩石对MnO_4^-的吸附能力极弱,该阴离子会迅速迁移至水圈和生物圈,进而对生物体、生态系统及人类健康构成严重威胁[3]。此外,研究表明过量的MnO_4^-也能损害器官、造成生物机体精神紊乱进而诱发各种疾病[4]。因此,快速、准确分析检测MnO_4^-,就显得尤为重要。

在各类检测MnO_4^-离子的方法中,荧光检测技术因其方法简便、灵敏度高、选择性好、检测限低、响应时间短等优点[5-6],受到科研工作者的青睐。荧光检测技术是利用荧光探针与目标分析物之间产生的物理或化学相互作用,通过荧光强度、波长等物理量的改变进行分析测量的方法[7]。目前用作荧光检测MnO_4^-离子的探针材料主要有共轭聚合物[8]、量子点[9]、金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)等[10]。其中,MOFs凭借其可设计的框架结构、高比表面积及与分析物的高效相互作用等优势[11],在荧光传感领域展现出显著的应用潜力。作为MOFs的重要分支,镧系金属有机框架材料(lanthanide metal-organic frameworks, Ln-MOFs)兼具MOFs的结构可调性和镧系离子独特的发光特性(如大斯托克斯位移、尖锐发射峰及长荧光寿命),在荧光检测领域展现出优异的性能[12-13]。然而,相较于MOFs材料用于检测其他污染物,Ln-MOFs在MnO_4^-检测方面的研究仍相对有限,其在该领域的应用潜力有待进一步挖掘。

本研究中,以5-(4-羧基苯氧基)间苯二甲酸(5-(4-carboxyphenoxy)isophthalic acid, H_3cpia)为有机配体,以稀土Eu^{3+}为金属中心离子,成功制备了铕金属有机框架材料($[Eu(cpia)(H_2O)_2]_n \cdot nH_2O$, Eu-MOF)。以Eu-MOF为荧光探针,选择性检测水体中的MnO_4^-离子,并探究其荧光检测机制。

1 实验部分

1.1 试 剂

六水合硝酸铕($Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司),H_3cpia(分析纯,济南恒化科技有限公司)。二乙胺($C_4H_{11}N$, DEA)、$KMnO_4$,以及氯化钠、硫酸钾、碳酸钾、碘化钾等无机盐(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 Eu-MOF的制备

Eu-MOF采用水热合成法制得。首先,称取0.223 g $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,溶解在10 mL蒸馏水中;搅拌下加入0.120 g H_3cpia和0.2 mL DEA,搅拌30 min混合充分,转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,120 ℃反应72 h。冷却到室温,抽滤、洗涤,收集得到无色晶体Eu-MOF。

1.3 材料表征

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析使用Nicolet is10红外光谱仪,在4 000~400 cm^{-1}波数范围内测定样品的特征吸收峰;使用varian cary FL0910M014光谱仪记录荧光激发和发射光谱。紫外-可见吸收光谱(ultraviolet-visible absorption spectrum, UV-Vis)测试在Agilent 8453(USA)紫外光谱仪上进行。X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析采用布鲁克D8型衍射仪,扫描范围为5°~40°,扫描速率为10 (°)/min。热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)在Perkin-Elmer TG-7分析仪上进行,测试条件为氮气气氛,温度范围为50~900 ℃,升温速率为5 ℃/min。

1.4 荧光传感测量实验

首先将3 mg Eu-MOF粉末样品均匀分散于10 mL去离子水中,经超声处理20 min后得到稳定的探针分散液。同时配制两种浓度(0.01 mol/L和0.10 mol/L)的阴离子标准溶液,包括MnO_4^-、F^-、Cl^-、Br^-、I^-、NO_2^-、NO_3^-、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、HCO_3^-、HPO_4^{2-}和PO_4^{3-}等钠盐或钾盐溶液。使用荧光光谱仪记录探针分散液的荧光发射光谱,激发波长为310 nm,波长范围为550~750 nm,所有实验均重复3次,取平均值。

在选择性实验中,取2 mL Eu-MOF探针分散液置于比色皿中,分别加入20 μL 0.10 mol/L不同

阴离子的标准溶液，测定其发射光谱。根据616 nm处特征峰的荧光强度变化，按照式(1)，计算荧光猝灭效率(Q)。

$$Q=(I_0-I)/I_0\times100\% \quad (1)$$

式(1)中，I_0和I分别为616 nm处空白和加入阴离子后的荧光强度。

采用1 mmol/L MnO_4^-溶液进行滴定实验，在2 mL Eu-MOF分散液中依次加入20 μL MnO_4^-溶液，16次累计加入320 μL。每次滴加后混匀并记录荧光发射光谱，观察MnO_4^-浓度变化对Eu-MOF荧光特性的影响。

抗干扰实验分为两部分：首先，以F^-/MnO_4^-体系为例，在2 mL Eu-MOF分散液中交替加入20 μL 0.01 mol/L的$KMnO_4$和NaF溶液，累计加入200 μL，考察竞争性阴离子的干扰作用；其次，在Eu-MOF分散液中依次加入20 μL 0.01 mol/L其他阴离子溶液和MnO_4^-溶液，通过比较荧光发射光谱变化评估探针对MnO_4^-的选择性识别能力。所有荧光光谱测试均在相同条件下进行，确保数据的可比性。

2　结果与讨论

2.1　Eu-MOF的结构与表征

图1给出了Eu-MOF的模拟和样品实测的XRD图谱。对比图1可知，Eu-MOF的实测XRD图谱与单晶模拟的XRD图谱一致，表明Eu-MOF成功合成，且具有高结晶度。基于Eu-MOF的单晶数据，给出了Eu-MOF的结构如图2所示。Eu-MOF具有3D网状结构，其孔道平行于b轴，晶系为三斜晶系，空间群为$P\bar{1}$。晶体结构分析表明，Eu-MOF的结构单元包含1个晶体学上独立的Eu^{3+}离子、1个cpia离子、2个配位水分子和1个晶格水分子。

图3(a)为Eu-MOF的FTIR谱图。从图3(a)中可以看出，3 400 cm^{-1}处的宽峰归属于水分子中O—H的伸缩振动，表明配合物中含有配位的水分子。3 020 cm^{-1}处的弱峰对应为配体苯环上C—H的伸缩振动，证实有机配体的存在；1 560和1 400 cm^{-1}处分别对应羧基的不对称和对称伸缩振动，为羧基与Eu^{3+}配位提供了证据；503 cm^{-1}处的峰进一步证实了Eu—O键的形成。图3(b)是Eu-MOF的TGA曲线，可以看出，Eu-MOF的失重可以分为2个阶段。从室温到180 ℃失重11.10%，对应于晶格水和配位水的损失。高于500 ℃的第二阶段失重，归因于有机配体的分解，表明Eu-MOF的框架结构具有优异的稳定性。图3(c)中Eu-MOF在室温下的激发光谱显示，在280 nm处出现1个宽的吸收带，对应于芳香有机配体的吸收。有机配体吸收能量，基于“天线效应”[14]，将能量传递给Eu^{3+}；受激发的高能态电子跃迁回基态，释放出荧光。Eu-MOF的发射光谱有4个发射峰，依次位于592、616、652和700 nm处[图3(c)]，分别对应$^5D_0\rightarrow{}^7F_J$(J=1，2，3，4)的跃迁；并且在616 nm处峰的荧光强度最高，表现为Eu^{3+}离子的特征红光发射，表明有机配体和铕中心离子能够有效进行能量传递。

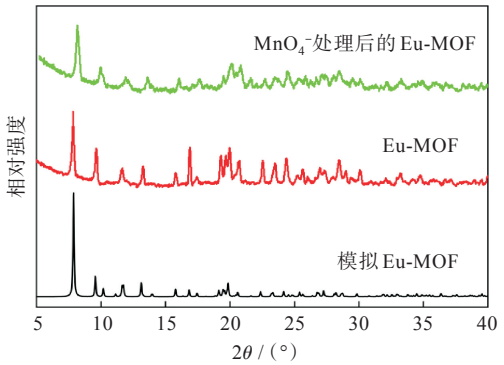


图1　模拟Eu-MOF、Eu-MOF和MnO_4^-处理后的Eu-MOF的XRD图谱

Fig. 1　XRD patterns of simulated Eu-MOF, Eu-MOF, and MnO_4^--treated Eu-MOF

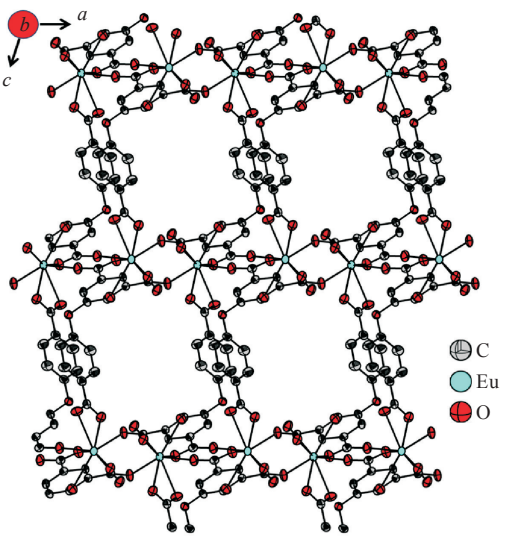


图2　Eu-MOF平行于b轴的3D网络结构

Fig. 2　Three-dimensional network structure of Eu-MOF viewed along the b-axis

2.2　荧光检测水体中的MnO_4^-

基于Eu-MOF在水相中的强红光发射特性，研究了其作为荧光探针对阴离子的识别性能。从Eu-MOF的激发光谱可知，其最大激发波长为310 nm[图3(c)]；在310 nm激发波长下，Eu-MOF表现出最优的荧光发射性能，该特性有助于提升荧光检测的灵敏度，故在荧光传感实验中，选定310 nm为

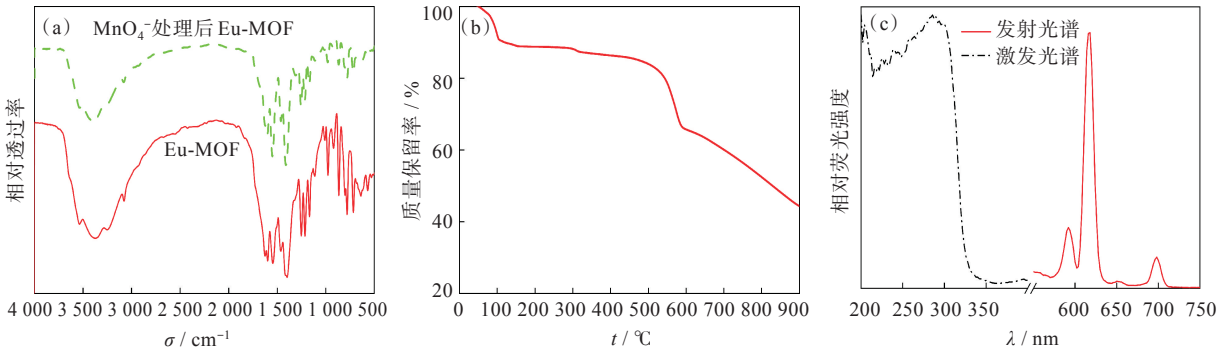


图3 (a)Eu-MOF检测MnO_4^-前后的FTIR谱图;(b)Eu-MOF的TGA曲线;(c)Eu-MOF的激发(λ_{em}=616 nm)和发射光谱(λ_{ex}=310 nm)

Fig. 3 (a) FTIR spectra of Eu-MOF before and after MnO_4^- detection; (b) TGA curve of Eu-MOF; (c) Excitation spectra (λ_{em}=616 nm) and emission spectra (λ_{ex}=310 nm) of Eu-MOF

激发波长。图4(a)展示了Eu-MOF分散液与不同阴离子(0.1 mol/L,20 μL)作用后的荧光发射光谱。如图4(a)所示,所有测试体系均保留了Eu^{3+}离子的4个发射峰。其中,616 nm处的红光发射峰表现出显著的选择性响应:加入MnO_4^-后该峰荧光强度明显降低,而其他阴离子(F^-、Cl^-、Br^-、I^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}、NO_3^-、NO_2^-、PO_4^{3-}、HPO_4^{2-})对此峰几乎无影响。因此,选择616 nm处的荧光强度变化作为定量指标,根据式(1),计算出不同阴离子的猝灭效率[图4(b)]。结果表明,MnO_4^-的猝灭效率达70.1%,显著高于其他阴离子,充分证实了Eu-MOF对MnO_4^-具有优异的选择性识别能力。

为了进一步探究Eu-MOF对MnO_4^-离子的传感行为,进行了MnO_4^-离子的滴定实验,以评估其灵敏度。如图4(c)所示,随着MnO_4^-含量的增加,荧光探针的发光强度呈下降趋势。荧光猝灭效应可以使用斯顿-伏尔莫(Stern-Volmer)公式[式(2)]进行定量分析:

$$I_0/I = K_{sv}c+1 \quad (2)$$

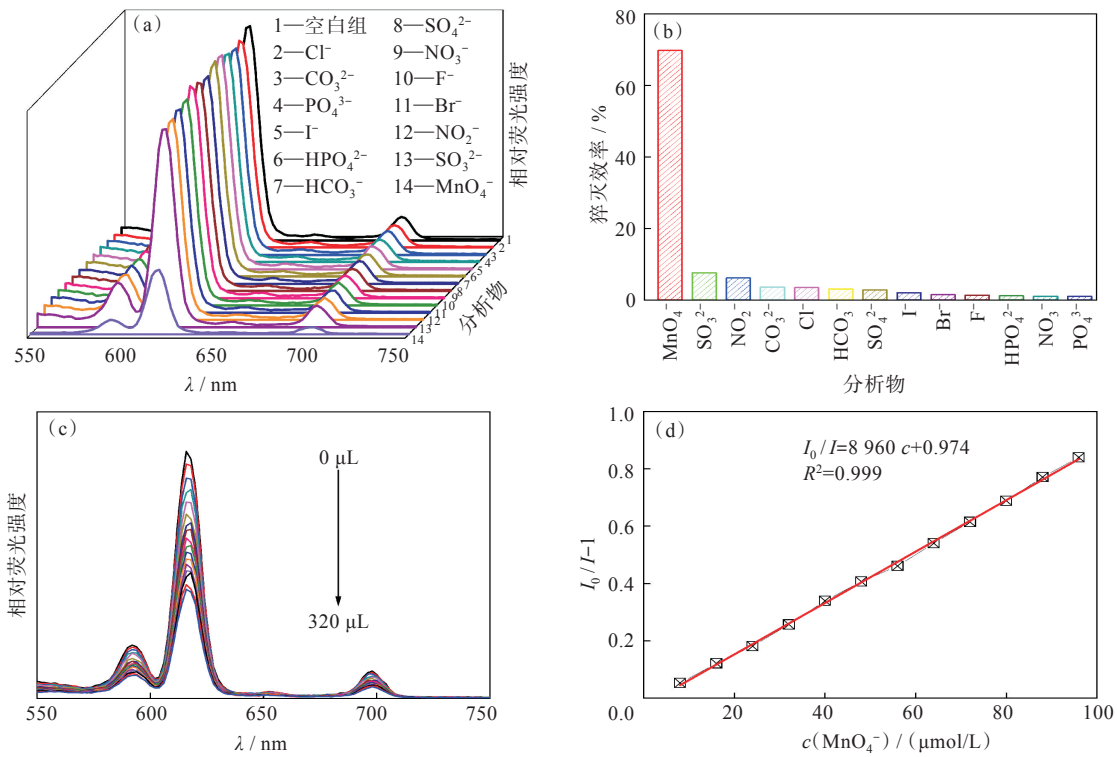


图4 Eu-MOF对不同阴离子的选择性荧光响应(a)及猝灭效率(b);(c)MnO_4^-滴定Eu-MOF的发射光谱;(d)I_0/I与MnO_4^-浓度的斯顿-伏尔莫线性关系

Fig. 4 Selective fluorescence response (a) and quenching efficiency (b) of Eu-MOF to different anions; (c) Emission spectral changes upon MnO_4^- titration; (d) Stern-Volmer linear relationship between I_0/I and MnO_4^- concentration

式(2)中：I_0 和 I 分别为 616 nm 处空白和加入 MnO_4^- 后的荧光强度，K_{sv} 是猝灭常数(L/mol)，c 是分析物 MnO_4^- 的浓度。

猝灭效率与 MnO_4^- 的浓度之间存在良好的线性相关性(R^2=0.999)，K_{sv} 为 8.96×10^3 L/mol，如图 4(d)所示。根据 $L=3\sigma/K$(L 为检测限，σ 为空白测定的标准偏差，K 为发射强度比于相应分析物浓度之间的斜率)计算得到该 Eu-MOF 荧光探针对 MnO_4^- 的检测限为 0.142 μmol/L。Eu-MOF 探针的检测限值与文献[15-17]报道的值相当，表明该探针在水环境中对 MnO_4^- 的检测具有良好的灵敏度。

选取 F^-、CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 等 3 种阴离子作为干扰离子，考察 Eu-MOF 荧光探针的抗干扰性能。如图 5(a)所示，首先将体系的初始荧光强度归一化处理，然后比较加入各阴离子前后荧光强度的变化比值(I/I_0)。实验结果表明：当加入 F^-(CO_3^{2-} 或 PO_4^{3-})时，I/I_0 未发生明显变化；而加入 MnO_4^- 后，I/I_0 随 MnO_4^- 浓度增加呈阶梯式降低。即使干扰离子的浓度远高于 MnO_4^-，I/I_0 仍保持稳定。这种仅在 MnO_4^- 存在时出现的阶梯式猝灭现象，证实了 Eu-MOF 对 MnO_4^- 具有特异识别能力。另外，在相同条件下，对检测体系中存在其他阴离子干扰物进行分析，如图 5(b)所示，当加入干扰项阴离子时，分散液的荧光强度基本不变，只有加入 MnO_4^- 才能显著猝灭荧光强度。Eu-MOF 作为荧光探针用于水体中 MnO_4^- 的检测，不仅具有高灵敏度和高选择性，还表现出优异的抗干扰性能。

2.3　荧光猝灭机制探讨

通常，MOFs 材料的荧光猝灭通常由以下 3 种机制引起：(1)MOFs 框架的破坏；(2)福斯特共振能量转移；(3)内滤效应[18-20]。首先考察了材料的结构稳定性，加入 MnO_4^- 后的 XRD 图谱和 FTIR 图谱均与原始样品基本一致[图 1 和图 3(a)]，表明 Eu-MOF 的骨架结构在检测过程中保持完整，因此荧光猝灭不是由框架的坍塌引起的。其次荧光猝灭机制分析表明，当猝灭剂的 UV-vis 吸收光谱与荧光探针的发射光谱存在重叠时，可能发生福斯特共振能量转移。图 6(a)为 Eu-MOF 的激发/发射光谱和水中阴离子的 UV-vis 吸收光谱，可以看出，Eu-MOF 的发射光谱与 MnO_4^- 的 UV-vis 吸收光谱无显著重叠，排除了福斯特共振能量转移机制的可能性。在 310 nm 激发波长附近，MnO_4^- 表现出

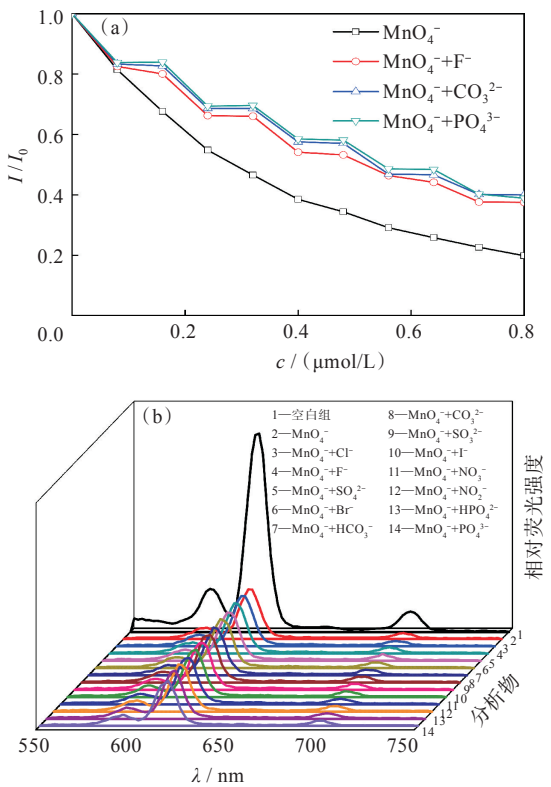


图 5　(a)Eu-MOF 对 MnO_4^- 的选择性检测(共存离子：F^-，CO_3^{2-} 或 PO_4^{3-})；(b)干扰离子存在下，加入 MnO_4^- 后分散液的发射光谱

Fig. 5　(a) Selective detection of MnO_4^- by Eu-MOF(with coexisting ions: F^-, CO_3^{2-} or PO_4^{3-}); (b) Fluorescence spectra after addition of MnO_4^- in the presence of interfering ions

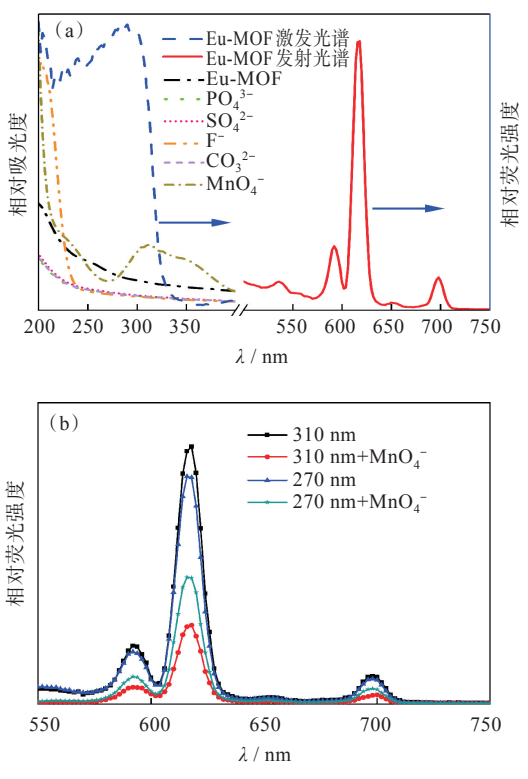


图 6　(a)Eu-MOF 的荧光激发/发射光谱与阴离子的 UV-vis 光谱；(b)310 nm/270 nm 激发下 Eu-MOF 对 MnO_4^- 的荧光响应

Fig. 6　(a) Excitation/emission spectra of Eu-MOF and UV-vis absorption spectra of anions; (b) Fluorescence response of Eu-MOF to MnO_4^- under 310 nm/270 nm excitation

强吸收特性，而其他阴离子在此波段的吸收较弱；同时，Eu-MOF的激发光谱与MnO_4^-在280~310 nm范围内的UV-vis吸收光谱高度重叠，表明两者存在对激发光的竞争性吸收，即存在内滤效应。故MnO_4^-可以有效猝灭Eu-MOF的荧光。此外，当激发波长为270 nm时，MnO_4^-对Eu-MOF的猝灭效应减弱[图6(b)]，这是由于在270 nm处，MnO_4^-的紫外吸收较弱，与Eu-MOF的激发光谱重叠较少，猝灭效率较310 nm激发波长下小，进一步证实了内滤效应是荧光猝灭的根本原因。

3 结 论

以H_3cpia为有机配体，采用水热法成功制备了铕金属有机框架材料Eu-MOF，材料发光性能优异，热稳定性好。以Eu-MOF为荧光探针，选择激发波长为310 nm，以Eu^{3+}在616 nm处的特征发射为响应信号，建立了高选择性MnO_4^-检测体系。该荧光探针能选择性识别水体中的MnO_4^-，灵敏度高、抗干扰性能好。在0~100 μmol/L浓度范围内呈现良好的线性响应(R^2=0.999)，检测限为0.142 μmol/L；在高浓度干扰离子(F^-、CO_3^{2-}、PO_4^{3-}等)存在下，荧光猝灭效率仍保持稳定。猝灭机理研究表明，Eu-MOF的荧光猝灭主要由MnO_4^-与Eu-MOF之间的内滤效应引起。该研究为水体中MnO_4^-的监测提供了一种荧光探针，有望在环境检测领域得到应用。

参考文献

[1] LI X, ZENG J, YU X. Potassium permanganate as a promising pre-oxidant to treat low-viability cyanobacteria and associated removal of cyanotoxins and extracellular organic matters [J]. Water Research, 2021, 202: 117353.

[2] KASHIF M, JAAFAR E, BHADJA P, et al. Effect of potassium permanganate on morphological, structural and electro-optical properties of graphene oxide thin films [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(2): 102953.

[3] PIEZER K, LI L, JEON Y, et al. The application of potassium permanganate to treat cyanobacteria-laden water: a review[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 148: 400-414.

[4] YADAV S, CHOUDHARY N, BHAI S, et al. Recyclable functionalized material for sensitive detection and exceptional sorption of hexavalent chromium and permanganate ions with biosensing applications [J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(8): 6430-6440.

[5] LI L, LYU X, LIANG S B, et al. Application of fluorescence sensing technology in trace detection of explosives [J]. Dyes and Pigments, 2023, 220: 111651.

[6] 南齐钰，熊知萌，梁文杰，等. 商业化试剂构建荧光探针用于肼的检测及防伪识别[J]. 武汉工程大学学报，2023，45(5)：490-495.

[7] CHAIVISUTHANGKURA T, BOOSAMUND N, ASAWUTMANGKUL N, et al. Colorimetric and fluorescence detection of Pb^{2+} by fluorescein derivative [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2025, 327: 125373.

[8] ZHANG X D, ZHAO Y, CHEN K, et al. Water-stable coordination polymers as dual fluorescent sensors for highly oxidizing anions $Cr_2O_7^{2-}$ and MnO_4^- [J]. Chemistry: An Asian Journal, 2019, 14(20): 3620-3626.

[9] AMINA, MUNIR R, JAHAN N, et al. A review on quantum dots: revolutionizing waste water cleaning [J]. Chemistry Africa, 2024, 7(9): 5009-5023.

[10] CHU Z X, SONG Q, ZHANG Y Q, et al. Recent progress in the development of organic small-molecule and functional material fluorescent probes for formaldehyde detection and imaging [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 495: 215338.

[11] YANG G L, JIANG X L, XU H, et al. Applications of MOFs as luminescent sensors for environmental pollutants [J]. Small, 2021, 17(22): 2005327.

[12] CAO Q W, XIE Z B, DONG Q W, et al. Studied on highly sensitive fluorescent sensors for Fe^{3+}, nitrobenzene and dye adsorption properties of Ln-MOFs based on benzimidazole carboxylic acid ligand [J]. Journal of Molecular Structure, 2023, 1293: 136246.

[13] YU L, FENG L X, WEI Z Y, et al. Tunable fluorescent artificial receptor biosensor based on programmable lanthanide metal-organic framework for highly selective neurotransmitter detection [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(22): 2300309.

[14] SI Y M, LI Y L, GUO J L, et al. Combined fabrication of zeolitic imidazolate framework-8 and lanthanide towards coordination polymers: a dual-signal fluorescent probe for sensing Cu^{2+} based on synergistic effect of aggregation-induced emission and antenna effect [J]. Talanta, 2024, 273: 125941.

[15] 张越诚，王清清，马静，等. 环境水样中S^{2-}的CQDs双发射比率荧光测定[J]. 发光学报，2023，44(4)：729-738.

(下转第404页)