

• 研究论文 •

DOI: 10.16801/j.issn.1008-7303.2019.0056

基于镧系金属有机框架材料检测水体中酰胺类除草剂残留的可视化技术研究

汪海英¹, 刘 剖², 高立娣^{*3}, 刘维屏^{*1}

(1. 浙江大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310000; 2. 加州理工学院 环境科学与工程系, 美国帕萨迪纳 加州 91126;
 3. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 研发水体中酰胺类农药残留简便快捷的检测技术, 对评估农药造成的水体污染和提出相应的治理对策具有重要意义。以共掺杂镧系金属离子 (Eu^{3+} 和 Tb^{3+}) 作为配位金属离子, 分别利用水热法和微波法制备了镧系金属有机框架材料 (lanthanide metal-organic frameworks, Ln-MOF), 对其结构和性质进行了表征, 并采用所制备的 Ln-MOF 对水体中残留的 5 种常见酰胺类除草剂 (乙草胺、异丙草胺、丙草胺、敌草胺和异丙甲草胺) 进行了定性和定量分析。结果表明: 与水热法相比, 采用微波法制备的 Ln-MOF 样品呈蓬松的簇状、结晶度好, 且具有更高的发光效率, 故选择微波法制备 Ln-MOF。农药残留检测试验结果表明, 不同除草剂对 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的发光会产生差别性猝灭, 并使整体发射光发生变化, 进而实现水体中农药的可视化检测。进一步研究发现, 荧光强度比值 $I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+})$ 与丙草胺浓度在 0.1~1 mmol/L 范围时呈线性相关, 线性相关系数 $R^2 = 0.998$, 检测限 (LOD) 为 0.08 mmol/L。另外, 该材料对于用湖水配制的除草剂溶液也具有一定的定性检测能力。本研究结果展现了 Ln-MOF 用于水体中酰胺类除草剂的定性、定量分析具有良好应用前景。

关键词: 镧系金属离子; 金属有机框架材料; 酰胺类除草剂; 荧光传感; 可视化检测; 定性和定量分析

中图分类号: X502 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2019)04-0461-07

Research on visual detection of the residues of amide herbicides in water using lanthanide metal-organic framework

WANG Haiying¹, LIU Kai², GAO Lidi^{*3}, LIU Weiping^{*1}

(1. College of Environmental and Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310000, Zhejiang Province, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, California Institute of Technology, Pasadena 91126, California, United States; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang Province, China)

Abstract: Convenient detection of amide herbicides in water is essential for assessing the herbicide pollution and proposing the corresponding countermeasures. In this work, Eu^{3+} and Tb^{3+} co-doped lanthanide metal-organic frameworks (Ln-MOF) were prepared using hydrothermal and microwave methods respectively. Their structure and optical properties were also characterized. Then the

收稿日期: 2019-04-12; 录用日期: 2019-05-15.

基金项目: 国家自然科学基金 (21777137).

作者简介: 汪海英, 女, 硕士研究生, E-mail: 21614019@zju.edu.cn; *高立娣, 共同通信作者 (Co-author for correspondence), 女, 副教授, 主要研究环境监测和污染治理, E-mail: gaolidi@163.com; *刘维屏, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 教授, 主要研究有机污染物的环境化学和毒理学, E-mail: wliu@zju.edu.cn

synthesized material was applied to the analysis of five amide herbicides (acetochlor, propisochlor, pretilachlor, napropamide and metolachlor) in water qualitatively and quantitatively. Results showed that the Ln-MOF prepared by microwave synthesis method was fluffy clusters with good crystallinity and high luminous efficiency. Therefore, the microwave synthesis method was selected. Test results show that diverse herbicides quench the fluorescence of Tb^{3+} and Eu^{3+} differently, which can change the color of emission light, then realizing the visual detection of amide herbicides in water. Further, when the concentration of pretilachlor is between 0.1 to 1 mmol/L, the emission intensity ratio of $I(Tb^{3+})/I(Eu^{3+})$ increased with increase of the concentration of pretilachlor, with a correlation coefficient of $R^2 = 0.998$. The limit of detection is 0.08 mmol/L. Moreover, Ln-MOF can also be used for the qualitative analysis of the herbicide in lake water. These results indicated potential application of Ln-MOF for the qualitative and quantitative analysis of amide herbicides in water.

Keywords: lanthanide ions; metal organic-framework material; amide herbicides; fluorescence sensing; visual detection; qualitative and quantitative analysis

酰胺类除草剂在农田化学除草剂中占有重要地位，仅次于有机磷除草剂^[1]。目前广泛使用的酰胺类除草剂共 15 种，包括乙草胺、异丙草胺、丙草胺、敌草胺和异丙甲草胺等，主要用于去除水稻、玉米和大豆等农作物田的杂草^[2]。化学除草剂在给农作物产量带来巨大提升的同时，残留的除草剂也会对水体、土壤及大气环境造成污染，进而危害人类健康^[3]。

目前针对酰胺类除草剂残留的检测技术主要包括色谱法^[4-5]和色谱-质谱联用法^[6-7]。色谱法属于初筛方法，干扰较多，容易出现假阳性结果，需要进一步确认。相对色谱法而言，色谱-质谱联用法具有检测限低、灵敏度高和线性范围宽等优点，但需要固相萃取、分散液液微萃取等复杂的前处理过程，测试仪器及人力成本均较高，且不易现场检测。因此，方便、快捷且灵敏度高的农药检测技术成为目前农药检测的一项重要需求。

光传感技术是指分析对象被识别时，发光中心的光物理特性会被影响，例如发射峰位置发生偏移、荧光强度发生变化以及新峰的出现等，从而将识别信息转化为光学信号，达到传感的目的。该技术具有操作简单、反应灵敏度高等特点，在阴阳离子以及小分子检测上已展现出巨大的应用潜力^[8]。本研究拟设计一种基于金属有机框架材料 (MOF) 的光传感技术来实现水体中残留酰胺类除草剂的可视化检测。

MOF 也被称为多孔配位聚合物，指的是一类以金属离子或金属簇为节点，通过配位方式与有机配体连接构建而成的新型多孔晶体材料^[9]，具有特殊的拓扑结构、规则的基元排列和高度的结构

可设计性^[10]。MOF 中金属中心的选择具有多样性，几乎覆盖了元素周期表中所有金属离子，包括主族金属离子、过渡金属离子和镧系金属离子等，其中镧系金属离子由于其独特的 4f 电子层结构，不仅具有发光效率高、荧光寿命长、斯托克斯位移大以及发光颜色纯度高等光学特性^[11]，而且还具有发光丰富的特点，其发射峰包含紫外、可见和近红外波段^[12]，因此选择不同镧系金属离子作为 MOF 材料的节点时，可以得到具有不同发光特征峰的镧系金属有机框架材料 (Ln-MOF)。镧系金属离子铽 (Tb^{3+}) 和铕 (Eu^{3+}) 除了上述光学性质外，还具有对环境敏感的特性，其发光强度会受配位原子和配位环境的影响^[13]，因而常常被用于光传感技术。

目前以单一镧系金属离子 Tb^{3+} 或 Eu^{3+} 作为节点的 MOF，已被制备并成功应用于 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等金属离子^[14-15] 和丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇等挥发性有机小分子^[16-17] 的检测中，其主要原理是：金属离子和小分子的存在会增强或猝灭有机配体与镧系金属离子之间能量的传递，从而导致镧系金属离子发光强度和荧光寿命发生改变。但该类单掺杂镧系金属的发光强度和荧光寿命往往受检测环境的影响，准确度不高^[18]，而双掺杂镧系金属离子的 MOF 可以通过不同发光中心之间的荧光强度比值实现自我矫正，从而减小单镧系金属离子掺杂发光的不稳定性，提高检测准确度^[19]。本研究拟在已有研究 $Tb(BTC)(H_2O)_{1.5} \cdot (DMF)$ (MOF-76，其中 BTC 为均苯三甲酸，1, 3, 5-benzene-tricarboxylate)^[20] 的基础上，掺入对环境敏感的 Eu^{3+} 离子，得到 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子双掺杂的 Ln-MOF，

并用于光传感检测水体中酰胺类除草剂残留。该 Ln-MOF 在光传感的应用上具有以下优势: 一是 MOF 中镧系离子被 BTC 中的羧酸固定在特殊的位置, 形成具有永久孔隙率的刚性结构^[20], 可以在水中稳定存在, 而且去除客体分子后, 不会破坏材料的结构, 能够重复使用; 二是 MOF 的多孔性结构可以增加农药与 MOF 中金属位点或有机配体的结合几率^[21], 提高检测灵敏度; 三是配体 BTC 具有大的共轭 π 键, 在紫外光下具有大的摩尔吸光系数, 对激发光的吸收强, 而且还可以通过“天线作用”将吸收的光传递给镧系离子, 进一步提高镧系离子的发光效率^[22], 增强检测效果。

本研究采用 2 种方法制备 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子共掺杂的 Ln-MOF, 通过比较其结构和性质确定最优的合成方法; 采用所制备的 Ln-MOF 对水体中残留的 5 种酰胺类除草剂进行检测, 初步探索了可视化定性检测农药残留的可行性; 通过进一步的浓度梯度试验, 探索了定量检测农药浓度的可能性; 最后通过对用湖水配制的酰胺类除草剂进行检测, 验证该方法在实际水体中检测除草剂残留的可行性。

1 材料与方法

1.1 药剂与仪器

95.1% 乙草胺 (acetochlor) 原药、95.0% 异丙草胺 (propisochlor) 原药和 95.5% 丙草胺 (pretilachlor) 原药, 山东侨昌化学有限公司; 95.0% 敌草胺 (napropamide) 原药和 97.0% 异丙甲草胺 (metolachlor) 原药, 武汉远成科技发展有限公司, 各农药信息见表 1。六水合硝酸铽和六水合硝酸铕, 纯度 99.9%, 美国 Strem 化学有限公司; 配体均苯三甲酸 (BTC), 纯度为 99%, 百灵威科技有限公司。 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF), 色谱级 ($\geq 99.9\%$) 和无水甲醇, 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司, 所有试剂均未经进一步提纯, 直接使用。

FP-8500 荧光光谱仪 (JASCO 日本分光公司); SU-8010 冷场发射扫描电子显微镜 (日本日立公司); XRD-7000 X 射线衍射仪 (日本岛津公司); VO200 真空干燥箱 (德国 Memmert)。

1.2 Ln-MOF 的合成和表征

1.2.1 Ln-MOF 的合成 分别用水热法^[19] 和微波法^[23] 制备 Ln-MOF。

1.2.1.1 水热法 分别准确称取六水合硝酸铽 0.119 8 g、六水合硝酸铕 0.006 9 g 和有机配体均苯

表 1 供试除草剂的基本信息

Table 1 Information about the test herbicides

编号 No.	农药 Pesticide	分子式 Molecular formula	结构式 Structural formula
1	乙草胺 acetochlor	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	
2	异丙草胺 propisochlor	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	
3	丙草胺 pretilachlor	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	
4	敌草胺 napropamide	$C_{15}H_{19}N_3O_3$	
5	异丙甲草胺 metolachlor	$C_{15}H_{19}N_3O_4$	

三甲酸 0.08 g 于 50 mL 离心管中, 加入 6.4 mL 超纯水溶解后, 加入 8 mL 乙醇和 8 mL DMF, 混合均匀后转移至 35 mL 水热反应釜中, 60 °C 下反应 2 d。将反应产物转移至 50 mL 离心管中, 8 000 r/min 离心, 去除上清液, 固体用 20 mL DMF 和甲醇溶液各洗涤 3 次, 氮吹后于 150 °C 下真空 (2×10^3 Pa) 干燥 24 h。

1.2.1.2 微波法 分别准确称取六水合硝酸铽 0.082 4 g、六水合硝酸铕 0.008 4 g 和有机配体均苯三甲酸 0.04 g 于 35 mL 的微波反应管中, 加入 20 mL DMF, 超声处理使试剂完全溶解后放入微波合成仪中, 在微波功率 150 W、温度 150 °C 条件下反应 15 min。洗涤、干燥步骤与水热法一致。

1.2.2 Ln-MOF 表征 采用扫描电子显微镜对 Ln-MOF 的表面形貌以及微区成分进行表征, 获得扫描电镜 (SEM) 结果; 利用 X 射线衍射仪, 以 $Cu K\alpha$ 为射线源 [$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ($0.154 06 \text{ nm}$)], 测试了 X 射线衍射谱 (XRD), 扫描范围为 5° ~ 45° ; 在激发光源为 290 nm 下, 用荧光光谱仪测试其发射光谱。

1.3 供试除草剂可视化检测试验

1.3.1 定性检测试验 1 mmol/L 除草剂水溶液的配制: 分别称取 0.05 mmol 的供试除草剂于 50 mL 比色管中, 加入 3 mL 甲醇作为助溶剂, 涡旋, 待

农药溶解后用超纯水定容至 50 mL。用锡箔纸包裹，现配现用，以防止发生光降解。

在 50 mL 锥形瓶中，加入 5 mg Ln-MOF 样品和 25 mL、1 mmol/L 的各除草剂水溶液，涡旋后，静置 2 h。抽滤，与农药结合后的 Ln-MOF 将保留在滤纸上，将滤纸在真空条件 (2×10^3 Pa) 下 100 °C 干燥 12 h。于 254 nm 紫外灯下照射观察其颜色变化，根据不同的发光颜色定性检测不同的除草剂。收集滤纸上与农药结合后的 Ln-MOF 并测定其荧光光谱，进一步比较 5 种除草剂农药对 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 发光强度的猝灭程度，分析不同农药对发光中心的差异性影响，按(1)式计算。

$$I = (R - R_0) / R_0 \quad (1)$$

式中： I 表示农药对 Ln-MOF 中发光镧系中心 Tb^{3+} (547 nm) 和 Eu^{3+} (619 nm) 离子的影响； R 为有农药存在时混合镧系金属框架材料中发光镧系中心 Tb^{3+} (547 nm) 和 Eu^{3+} (619 nm) 离子的荧光强度比值 $I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+})$ ； R_0 为 Ln-MOF 在水体中的荧光强度比值。

1.3.2 定量检测试验 按照 1.3.1 节中定性检测试验方法，首先配制浓度分别为 0.1 和 0.5 mmol/L 的 5 种供试除草剂水溶液，接着与合成的 Ln-MOF 反应；最后通过抽滤的方法收集与农药结合后的 Ln-MOF 用于荧光光谱测定。根据 $I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+})$ 与农药浓度的关系研究其定量检测的可能性。对于具有线性关系的农药，再计算农药浓度分别为 0.2、0.7 和 0.9 mmol/L 时的 $I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+})$ ，并根据该比值与农药浓度的关系确定定量检测农药的方法。

1.4 实际样品检测试验

以用浙江大学启真湖湖水配制的 5 种供试除草剂溶液 (1 mmol/L) 为研究对象，采用所合成的 Ln-MOF 对湖水中酰胺类除草剂残留进行定性检测。为避免水中悬浮物、泥沙等对检测结果的影响，先用水系 (0.22 μm) 滤膜对湖水进行过滤，再用于除草剂溶液配制。

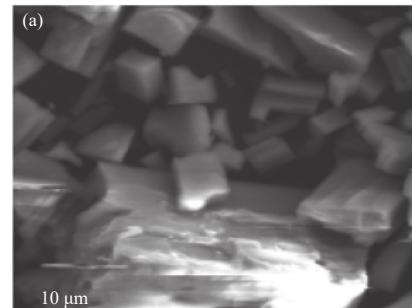
1.5 数据处理

所得数据采用 Microsoft Office Excel (2007) 进行数据统计，用 Origin8.5 作图以及误差分析。

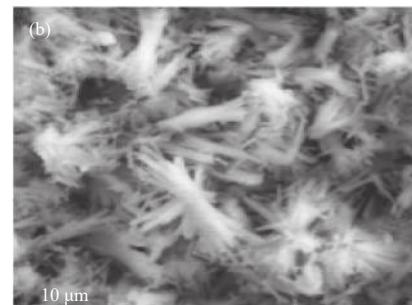
2 结果与分析

2.1 合成方法的选择

图 1 是采用水热法和微波法合成所得 Ln-MOF 的 SEM 图，其中水热法合成样品为紧密的块状 (图 1a)；而微波法合成样品呈簇状，比较蓬松 (图 1b)。



(a) 水热法
(a) Hydrothermal



(b) 微波法
(b) Microwave

图 1 不同方法合成 Ln-MOF 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Ln-MOF prepared by different synthesis methods

从图 2 结果可以看出：水热法和微波法合成的样品衍射峰位置相差不大，均与单晶模拟谱图匹配较好，表明两种方法合成所得样品均具有较好的结晶度和物相纯度。由于水热法需要反应时间较长，而微波合成法只需要 15 min，因此微波法合成 Ln-MOF 更便捷。

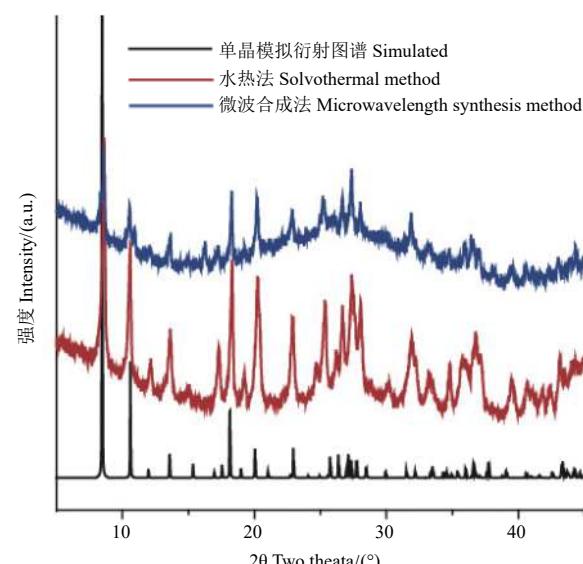


图 2 采用不同合成方法所得 Ln-MOF 的 XRD 图

Fig. 2 XRD of Ln-MOF prepared by different synthesis methods

荧光光谱检测结果(图3)表明:在290 nm的激发光下,两种合成方法所得的Ln-MOF表现出相同的发射峰,分别是489、547、592和619 nm。其中489 nm和547 nm对应的是Tb³⁺离子的发射峰,592 nm和619 nm对应的是Eu³⁺离子的发射峰,但微波法合成所得Ln-MOF的发光强度比水热法的强1.3倍。

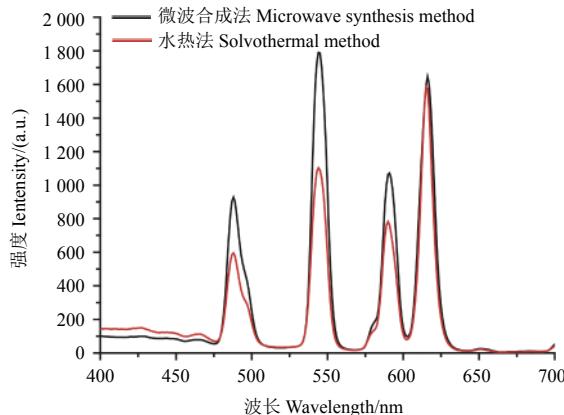


图3 290 nm 激发下 Ln-MOF 的发射光谱图

Fig. 3 The emission spectra of Ln-MOF under 290 nm excitation

综合Ln-MOF制备方法的便捷度及其光谱性质,最终选择微波法合成Ln-MOF,并采用该材料进行水体中酰胺类除草剂的残留分析。

2.2 可视化残留分析检测结果

2.2.1 定性分析 Ln-MOF与不同酰胺类除草剂混合后的发射光谱、荧光比值变化以及在254 nm紫外灯照射下的光学照片结果见图4。

从图4a可以看出,与超纯水混合的Ln-MOF样品整体发光强度变弱,通过对荧光光谱计算发现水对两发光中心的荧光强度比值 $I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+})$ 影响不大,由原来的0.80变为0.78,这可能是由水中O-H键振动对镧系金属离子发光的猝灭作用引起的^[24]。而Ln-MOF与除草剂水溶液混合后,不同种类的除草剂会对Tb³⁺和Eu³⁺的发光产生不同的抑制作用。根据公式(1)计算不同农药对发光中心的差异性影响,结果如图4b所示,图中位于负半轴的比值表明该农药对Tb³⁺离子发射峰的抑制作用更强,而位于正半轴的比值表明对Eu³⁺离子的抑制作用更强,绝对值越大影响越大。可以看出,乙草胺对Eu³⁺的抑制作用最大,而异

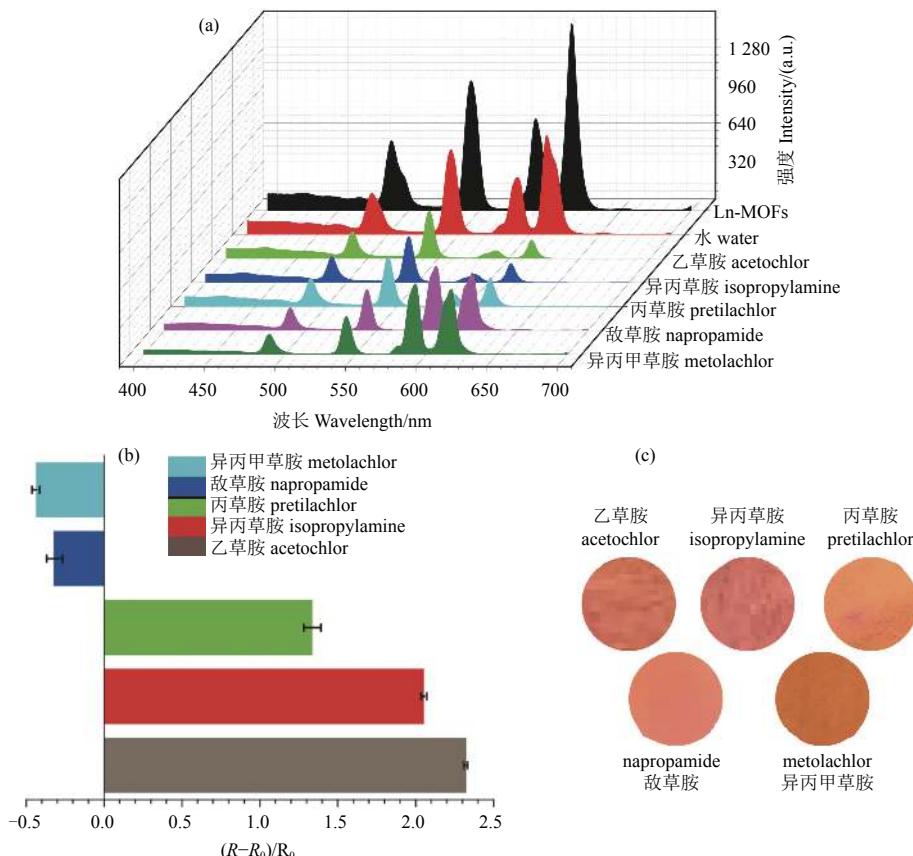


图4 Ln-MOF与不同除草剂反应后发射光谱(a)、荧光比值变化(b)和光学照片(c)

Fig. 4 The emission spectra (a), the change of emission intensity ratio (b) and optical photographs (c) of Ln-MOF in the presence of different herbicides

丙甲草胺对 Tb^{3+} 离子的抑制作用最大。这可能是因为不同农药具有不同的结构和官能团，因而会与 Ln-MOF 产生不同的氢键结合及静电反应等，最终影响配体与镧系金属离子以及镧系金属离子之间的能量传递^[25]。由于不同农药对发光中心 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 会产生不同的抑制作用，致使 Tb^{3+} (绿光) 和 Eu^{3+} (红光) 发光强度比值发生变化，在紫外光照射下，整个体系的发射光会呈现出不同的颜色(图 4c)，最终实现对水体中 5 种酰胺类除草剂的可视化检测。

2.2.2 定量分析

为了实现定量检测农药的目的，研究了农药浓度与荧光强度比值之间的相关性。在农药浓度为 1 mmol/L 时不同农药对 Ln-MOF 荧光强度比值影响的基础上，研究了农药浓度分别为 0.1 和 0.5 mmol/L 时农药对 Ln-MOF 荧光强度比值的影响，结果如图 5 所示。在农药浓度分别为 0.1 和 0.5 mmol/L 时，不同农药对 Ln-MOF 的荧光强度比值也具有不同影响。随着丙草胺浓度的增加，荧光强度比值逐渐变大，这表明丙草胺浓度越大对 Eu^{3+} 的抑制作用越明显，而其他除草剂的浓度与荧光强度比值之间没有相关性。

为了进一步探究定量检测水体中丙草胺的可能性，在 0.1、0.5 和 1 mmol/L 3 个检测浓度的基础上，增加了丙草胺浓度分别为 0.2、0.7 和 0.9 mmol/L 时其对 Ln-MOF 中双发光中心荧光强度比值 $I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+})$ 的影响，结果见图 6。可以看出，当丙草胺的浓度为 0.1~1 mmol/L 时，其浓度与荧光强度比值呈较好的线性相关，线性回归方程为： $I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+}) = 0.8888c + 0.9642$, $R^2 = 0.998$ ，检测限为 0.08 mmol/L，展现了利用该 Ln-

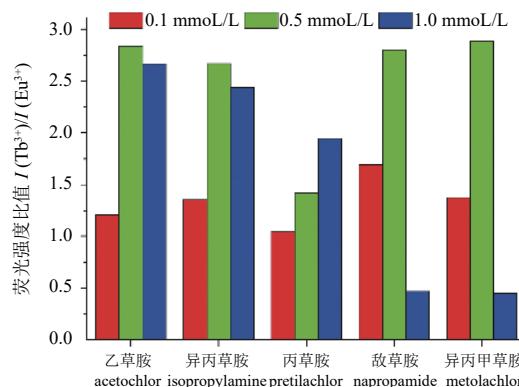


图 5 不同浓度的 5 种除草剂对 Ln-MOF 荧光强度比值的影响

Fig. 5 The influence of five herbicides with different concentrations on the emission intensity ratios of Ln-MOF

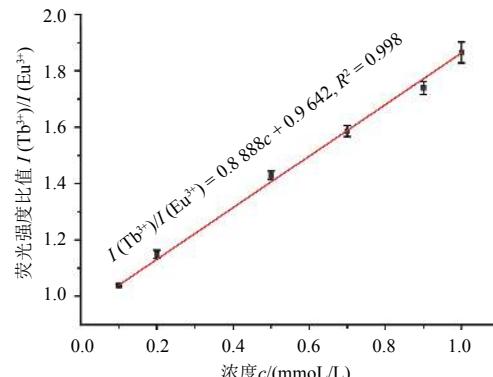


图 6 在不同浓度的丙草胺溶液中 Ln-MOF 的荧光强度比值

Fig. 6 Emission intensity ratio of Ln-MOF in the presence of pretilachlor of different concentrations

MOF 作为丙草胺定量检测的可行性。

2.3 实际样品检测结果

图 7 为与用湖水配制的不同酰胺类除草剂混合后材料的发射光谱及荧光比值变化结果。可以

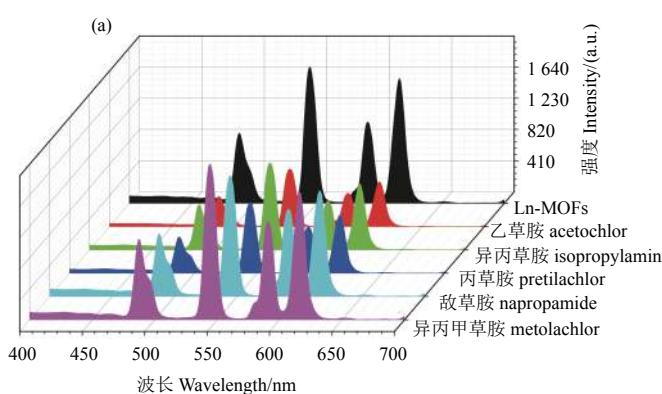
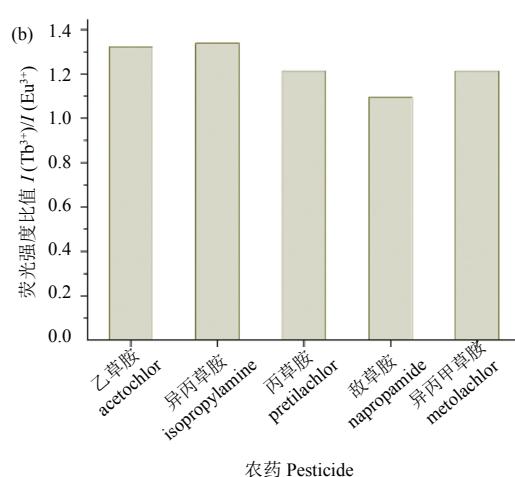


图 7 Ln-MOF 与湖水中不同除草剂反应后发射光谱 (a) 和荧光比值变化图 (b)

Fig. 7 The emission spectra (a) and emission intensity ratio (b) of Ln-MOF in the presence of different herbicides in lake water



看出, 在用湖水配制的溶液中, 不同种类的除草剂会对 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的发光产生不同的抑制作用, 最终导致 Ln-MOF 中金属中心 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的发光强度比值具有差异性变化, 说明该材料对用实际水体配制的酰胺类除草剂也具有一定的定性检测能力。

3 结论

相较于水热合成方法, 简便的微波法更适用于合成用于光传感的双掺杂镧系金属 (Tb^{3+} 和 Eu^{3+}) 有机框架材料 (Ln-MOF)。本研究首次将双掺杂 Ln-MOF 用于水体中农药的检测, 实现了水体中乙草胺、异丙草胺、丙草胺、敌草胺和异丙甲草胺共 5 种酰胺类除草剂的可视化检测; 该方法尤其适合水体中丙草胺的残留检测, 当丙草胺的浓度在 0.1~1 mmol/L 范围内时, 其浓度与 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 发光中心的荧光强度比值 $I(Tb^{3+})/I(Eu^{3+})$ 呈很好的线性关系, $I(Tb^{3+})/I(Eu^{3+}) = 0.8888c + 0.9642$, $R^2 = 0.998$, 检测限为 0.08 mmol/L, 故该双掺杂 Ln-MOF 可以实现水体中丙草胺浓度的定量检测; 此外, Ln-MOF 对于用实际水样配制的除草剂也具有定性检测的能力。

本研究主要探究了共掺杂镧系金属有机框架材料 (Ln-MOF) 应用于水体中酰胺类除草剂残留可视化检测的可行性, 有关除草剂与 Ln-MOF 材料结合后对发光强度产生差异性影响的理论研究还有待进一步探索。

参考文献 (References):

- [1] 苏少泉. 酰胺类除草剂评述[J]. *农药*, 2002, 41(11): 1-5.
SU S Q. Review of amide herbicides[J]. *Chin J Pestic*, 2002, 41(11): 1-5.
- [2] VASILAKOGLOU I B, ELEFTHEROORHINOS I G, DHIMA K B. Activity, adsorption and mobility of three acetanilide and two new amide herbicides[J]. *Weed Res*, 2001, 41(6): 535-546.
- [3] ZHAO R S, DIAO C P, WANG X, et al. Rapid determination of amide herbicides in environmental water samples with dispersive liquid-liquid microextraction prior to gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 391(8): 2915-2921.
- [4] XUE N D, LI F S, HOU H, et al. Occurrence of endocrine-disrupting pesticide residues in wetland sediments from Beijing, China[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2008, 27(5): 1055-1062.
- [5] 李建中, 储晓刚, 蔡会霞, 等. 高效液相色谱法同时测定大豆中 12 种酰胺类除草剂的残留量[J]. *色谱*, 2006, 24(6): 585-588.
LI J Z, CHU X G, CAI H X, et al. Simultaneous determination of residues of 12 amide herbicides in soybeans by high performance liquid chromatography[J]. *Chin J Chromatogr*, 2006, 24(6): 585-588.
- [6] 沈伟健, 徐锦忠, 杨雯筌, 等. 两种离子源技术气相色谱-质谱法检测茶叶中酰胺类除草剂的残留量[J]. *色谱*, 2007, 25(5): 753-757.
SHEN W J, XU J Z, YANG W Q, et al. Determination of acetanilide herbicide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry with two different ionization techniques[J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25(5): 753-757.
- [7] 吴春英, 白鹭, 谷风, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定地表水中的 18 种酰胺类除草剂[J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, 52(5): 602-606.
WU C Y, BAI L, GU F, et al. Simultaneous determination of 18 amide herbicides in surface water by SPE-UPLC-MS/MS[J]. *Phys Test Chem Anal (Part B Chem Anal)*, 2016, 52(5): 602-606.
- [8] CADIAU A, BRITES C D S, COSTA P M F J, et al. Ratiometric nanothermometer based on an emissive Ln^{3+} -organic framework[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 7213-7218.
- [9] LONG J R, YAGHI O M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1213-1214.
- [10] LI B, WEN H M, CUI Y J, et al. Multifunctional lanthanide coordination polymers[J]. *Prog Polym Sci*, 2015(48): 40-84.
- [11] MOORE E G, SAMUEL A P S, RAYMOND K N. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence[J]. *Accounts Chem Res*, 2009, 42(4): 542-552.
- [12] CUI Y J, CHEN B L, QIAN G D. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications[J]. *Coord Chem Rev*, 2014(273-274): 76-86.
- [13] DANG S, ZHANG J H, SUN Z M, et al. Luminescent lanthanide metal-organic frameworks with a large SHG response[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(90): 11139-11141.
- [14] LU W G, JIANG L, FENG X L, et al. Three-dimensional lanthanide anionic metal-organic frameworks with tunable luminescent properties induced by cation exchange[J]. *Inorg Chem*, 2009, 48(15): 6997-6999.
- [15] XIAO Y Q, CUI Y J, ZHENG Q, et al. A microporous luminescent metal-organic framework for highly selective and sensitive sensing of Cu^{2+} in aqueous solution[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(30): 5503-5505.
- [16] MA D Y, WANG W X, LI Y W, et al. In situ 2, 5-pyrazinedicarboxylate and oxalate ligands synthesis leading to a microporous europium-organic framework capable of selective sensing of small molecules[J]. *CrystEngComm*, 2010, 12(12): 4372-4377.
- [17] XIAO Y Q, WANG L B, CUI Y J, et al. Molecular sensing with lanthanide luminescence in a 3D porous metal-organic framework[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 484(1-2): 601-604.
- [18] CUI Y J, ZOU W F, SONG R J, et al. A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(6): 719-721.
- [19] ZHAN C, OU S, ZOU C, et al. A luminescent mixed-lanthanide-organic framework sensor for decoding different volatile organic molecules[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(13): 6648-6653.
- [20] ROSI N L, KIM J, EDDAOUDI M, et al. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(5): 1504-1518.
- [21] HU Z C, DEIBERT B J, LI J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 5815-5840.
- [22] BUNZLI J C G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging[J]. *Chem Rev*, 2010, 110(5): 2729-2755.
- [23] YANG W T, FENG J, SONG S Y, et al. Microwave-assisted modular fabrication of nanoscale luminescent metal-organic framework for molecular sensing[J]. *ChemPhysChem*, 2012, 13(11): 2734-2738.
- [24] XU H, CAO C S, KANG X M, et al. Lanthanide-based metal-organic frameworks as luminescent probes[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(45): 18003-18017.
- [25] GAO Y X, YU G, LIU K, et al. Luminescent mixed-crystal Ln-MOF thin film for the recognition and detection of pharmaceuticals[J]. *Sens Actuator B-Chem*, 2018, 257: 931-935.