

文章编号 1672-6634(2024)04-0064-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023110011

LiLu(MoO₄)₂:Eu³⁺的制备及其对Fe³⁺离子的荧光检测研究

杨杰¹, 蒋玥², 杨骏¹, 胡珊珊¹

(1. 西南大学 化学化工学院, 重庆 400715; 2. 重庆市南岸区生态环境监测站, 重庆 401336)

摘要 Fe³⁺在生命过程中扮演着重要的角色,开发一种能够快速定量检测Fe³⁺离子的荧光探针有着重要意义。采用溶胶-凝胶法成功制备了四方相白钨矿结构的LiLu(MoO₄)₂:Eu³⁺荧光粉,粒径为1~2 μm;通过荧光光谱研究了所得荧光粉的光学性质,确定了Eu³⁺的最佳发光掺杂摩尔浓度为15%。所得LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺对Fe³⁺离子的检测下限为14.4 μmol/L,并且具有高选择性和抗干扰性。

关键词 双钼酸盐;稀土离子;荧光探针;检测Fe³⁺

中图分类号 O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation of LiLu(MoO₄)₂:Eu³⁺ and Its Fluorescence Detection for Fe³⁺ Ions

YANG Jie¹, JIANG Yue², YANG Jun¹, HU Shanshan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Nan'an District Ecological Environment Monitoring Station, Chongqing 401336, China)

Abstract Fe³⁺ plays an important role in the process of life. It is of great significance to develop a fluorescent probe that can rapidly and quantitatively detect Fe³⁺ ions. In this work, tetragonal scheelite-structure LiLu(MoO₄)₂:Eu³⁺ phosphor with particle size of 1~2 μm was successfully prepared by a sol-gel method. The fluorescence spectrometry was used to test the optical properties of the samples, and the optimum luminescent doping molar concentration of Eu³⁺ was determined to be 15%. The lower limit of detection of the obtained LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺ was 14.4 μmol/L, and it also showed high selectivity and anti-interference.

Key words bis-molybdate; rare earth ions; fluorescent probe; detection of Fe³⁺

0 引言

三价铁离子(Fe³⁺)广泛存在于生物体内,是维持生命活动的必须微量元素之一。Fe³⁺不仅是形成细胞

收稿日期:2023-11-23

基金项目:国家自然科学基金项目(52172154)资助

通信作者:胡珊珊,女,汉族,博士,副教授,研究方向:稀土荧光材料,E-mail:hushan3@swu.edu.cn.

色素和蛋白酶的重要物质,同时也参与许多生命活动的调控,如氧化、酶促反应和细胞代谢、酸碱平衡等过程^[1-3]。其含量需要维持在一定范围内,才能保证生命活动的正常运作,缺乏或过量的Fe³⁺离子都可能导致一系列严重的健康问题,如缺铁性贫血、癌症和器官疾病等^[4-7]。因此,设计出具有高灵敏度、高选择性和抗干扰能力强的荧光传感器,并且能有效检测Fe³⁺具有重要现实意义。

目前,可以通过紫外可见分光光度法、电感耦合等离子体-质谱法和原子吸收光谱法等方法^[8-10]定量测定Fe³⁺。然而,这些技术往往需要昂贵的仪器设备,并且存在耗时长及原位分析不灵活等不足。荧光检测技术是目前检测各种金属阳离子、有机污染物、叶绿素和阴离子等物质中应用最为广泛的检测技术之一,其具有灵敏度高、操作简单方便、响应快速和检测限低等优点。其中,稀土掺杂的发光材料,由于镧系离子独特的电子结构和丰富的能级跃迁,在发光方面的应用具有天然的优势^[11,12]。除去发光中心,发光基质材料的选择也非常重要。氟化物由于声子能量低,非辐射跃迁小和发光效率高而得到广泛研究^[13-15],但其物理化学稳定性较差,且具有一定毒性,使得其在实际应用方面具有一定的局限性。因此迫切需要寻求综合性能更优的发光基质材料。在其它无机材料中,钼酸盐由于其声子能量较低,同时具有化学稳定性好、耐高温、环境友好及合成方法简单等特点^[16],被认为是优良的发光基质材料。其中,双钼酸盐具有稳定的白钨矿结构,一个Mo原子和四个O原子形成一个四面体结构,Mo⁶⁺位于中心,得到的MoO₄²⁻阴离子在近紫外区有一个宽而强的电荷转移带^[17]吸收。因此,双钼酸盐是一种优良的发光基质材料,目前关于双钼酸盐中含有Li⁺的研究较少,而Eu³⁺在LiLu(MoO₄)₂基质中的发光行为几乎没有相关报道。

基于此,我们通过溶胶-凝胶法合成了一系列掺杂不同摩尔浓度Eu³⁺离子的LiLu(MoO₄)₂发光材料。研究了材料的物相和发光性能,确定了Eu³⁺离子的最佳掺杂浓度,并研究了LiLu(MoO₄)₂:Eu³⁺对Fe³⁺离子的荧光响应和选择性检测分析。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧化镨(Lu₂O₃)和氧化铕(Eu₂O₃)纯度为99.99%,购自赣州广力高新技术材料有限公司。硝酸(HNO₃)、氨水(NH₃·H₂O)、柠檬酸(CA)来自川东化学试剂公司(中国)。碳酸锂(Li₂CO₃)、钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)购自阿拉丁工业公司(中国)。所有试剂均为分析纯。

1.2 实验步骤

1.2.1 LiLu(MoO₄)₂:Eu³⁺的制备。通过溶胶-凝胶法合成了一系列掺杂不同摩尔浓度(*x*%)Eu³⁺离子的LiLu(MoO₄)₂发光材料,记为LiLu(MoO₄)₂:*x*%Eu³⁺。LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺的制备过程如下:将0.425 mmol Lu₂O₃和0.075 mmol Eu₂O₃溶于稀硝酸中,得到相应的稀土硝酸盐。继续加入0.5 mmol Li₂CO₃搅拌使其溶解。充分混合均匀后,先后缓慢滴加含有0.286 mmol (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和含有2 mmol 柠檬酸的水溶液。待全部加入后,搅拌10 min使其彻底混匀,使用NH₃·H₂O调节溶液的pH为6。随后在80℃条件下搅拌蒸发至黄色溶胶凝胶状,将所得凝胶转移至烘箱中,120℃保持12 h。取出固化的凝胶,在玛瑙研钵中研磨成均匀的细粉,使用马弗炉在700℃条件下煅烧5 h,待其自然冷却,得到白色样品粉末。

1.2.2 检测溶液的配制。将8 mg LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺荧光粉均匀分散在4 mL去离子水中,并超声处理10 min,得到检测所需的悬浮液(2 mg/mL),现制现用。

1.2.3 待测离子溶液的配制。称取对应量的金属氯化物盐(CuCl₂·2H₂O, FeCl₃, MnCl₂·4H₂O, MgCl₂·6H₂O, CdCl₂·5/2 H₂O, CaCl₂, CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, PbCl₂, CrCl₃·6H₂O, AlCl₃·6H₂O和ZnCl₂·4H₂O)分别溶于50 mL超纯水中,得到0.01 mol/L的相应金属盐溶液。

1.3 性能表征

物相纯度和晶体结构通过X-射线衍射仪(北京谱析通用仪器公司,MSALXD3),在15°~65°范围内扫描速度为8°/min下获得,相关参数:电流20 mA、电压36 kV, Cu-Kα靶, λ=0.154 06 nm。通过场发射扫描

电子显微镜(SEM,日本日立公司,Hitachi S-4800)测试样品的微观形貌,工作电压为 10 kV。样品的激发和发射光谱采用爱丁堡 FS5 荧光光谱仪测试。紫外-可见光谱采用日本岛津公司的 UV-2700 紫外-可见分光光度计获得。

2 结果与讨论

2.1 结构和物相

通过改变合成过程中 Eu_2O_3 的添加量,制备了一系列 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,其 XRD 图谱见图 1(a)。引入 Eu^{3+} 后,衍射峰与 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2$ 的标准卡片(PDF# 23-1192)一一对应,这表明 Eu^{3+} 成功进入 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2$ 晶格中,并且产品的衍射峰尖锐,没有杂相峰出现,说明样品的具有高的结晶度和相纯度高。还可以明显观察到随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加,衍射峰向小角度发生偏移,如图 1(a)黄色虚线框中所示,这是由于 Eu^{3+} 的半径比 Lu^{3+} 大,符合衍射原理,这也进一步说明 Eu^{3+} 成功掺杂。通过 SEM 对 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的形貌进行了研究[图 1(b)],发现其呈现出尺寸约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的晶体颗粒,表面光滑,并且有一定程度的聚集。通过能谱分析(EDS)进行元素分析(图 2),其结果说明 Eu^{3+} 离子在材料中均匀分布。

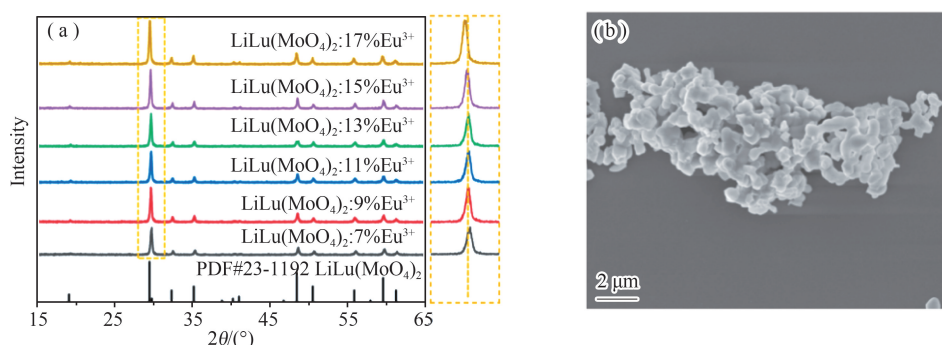


图 1 通过溶胶-凝胶法制备的(a) $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=7, 9, 11, 13, 15, 17$)的 XRD 图谱;
(b) $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=7, 9, 11, 13, 15, 17$) prepared by sol-gel method;
(b) SEM image of $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$

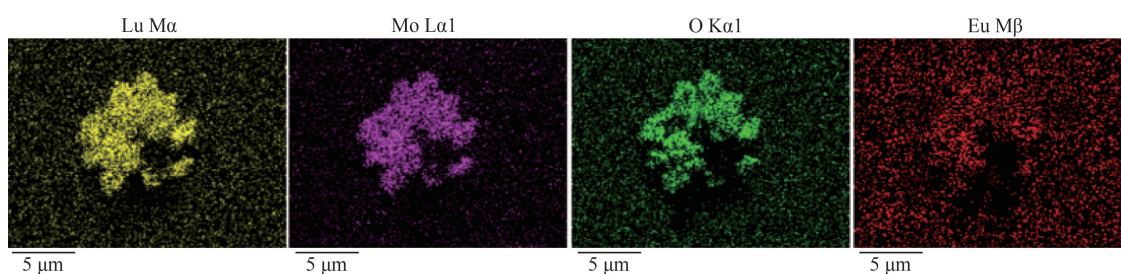


图 2 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 的 EDS 图谱

Fig. 2 EDS patterns of $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$

2.2 荧光性质

图 3(a)为 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 的激发和发射光谱。采用最强发射峰所在的波长 615 nm 监测其激发光谱,荧光粉在 $200\sim 450\ \text{nm}$ 范围内呈现出 MoO_4^{2-} 位于峰值 288 nm 处的电荷迁移吸收宽带和 Eu^{3+} 位于 393 nm 处的特征激发($\text{Eu}^{3+}:^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{L}_6$)。在 288 nm 激发条件下,监测其对应的发射光谱,在 $450\sim 750\ \text{nm}$ 的可见光范围内,呈现出位于 591、615、656 和 703 nm 的 Eu^{3+} 的特征发射峰,分别归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_3$ 以及 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_4$ 辐射跃迁,说明 MoO_4^{2-} 和 Eu^{3+} 之间存在能量传递现象。 Eu^{3+} 对晶体场环境的对称性极为敏感,在不同的晶体场中,发射峰的相对强度和劈裂程度也不同。一般情况下,在

对称环境中,⁵D₀-⁷F₁电偶极跃迁占主导地位且发射峰呈现单一峰形,劈裂程度小。而在LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺中,⁵D₀-⁷F₂磁偶极跃迁最强且发生明显的峰分裂现象,说明Eu³⁺在晶胞中处于不对称位点。为了得到样品的最佳掺杂浓度,合成了一系列的LiLu(MoO₄)₂:x%Eu³⁺材料,测试其发射光谱[图3(b)],发现在Eu³⁺掺杂浓度为15%mol时,荧光强度达到最大。

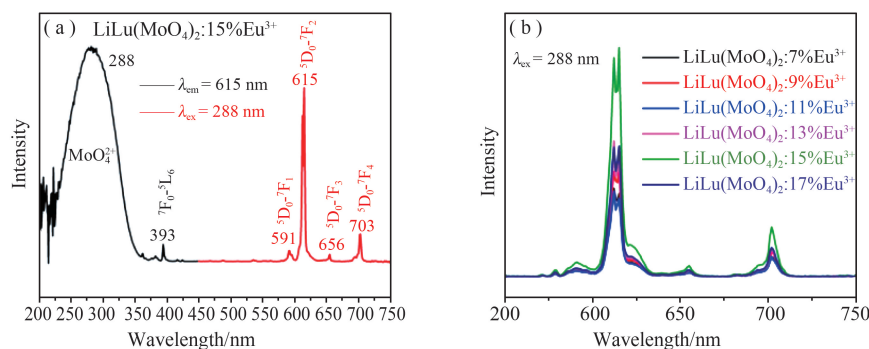


图3 (a) LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺ 荧光粉的激发和发射光谱;(b) LiLu(MoO₄)₂:x%Eu³⁺ (x=7,9,11,13,15,17) 荧光粉的发射光谱

Fig. 3 (a) Excitation and emission spectra of LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺ phosphor; (b) Emission spectra of LiLu(MoO₄)₂:x%Eu³⁺ (x=7, 9, 11, 13, 15, 17) phosphors

2.3 选择性检测

如图4(a)所示,将LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺荧光粉分别与不同阳离子混合,测试其荧光发射光谱。Fe³⁺离子的引入使得荧光粉的荧光发生了明显的猝灭,而其它离子对荧光粉的荧光强度影响较小。图4(b)为检测液在614 nm处的荧光相对强度,相比于其它离子猝灭程度不到20%,Fe³⁺猝灭程度达到了86.8%,更直观的展示了Fe³⁺的特异性响应能力。实验结果表明LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺对Fe³⁺具有优良的选择性,具有成为Fe³⁺荧光探针的潜能。

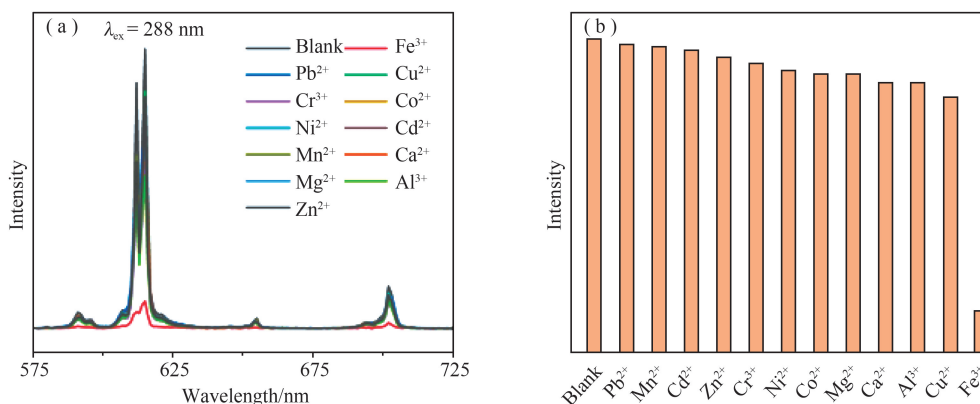


图4 (a) LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺ 在不同金属阳离子溶液中的发射光谱;(b) 在614 nm处的荧光发射相对强度

Fig. 4 (a) Emission spectra of LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺ in different metal cation solutions; (b) relative intensity of fluorescence emission at 614 nm

2.4 Fe³⁺浓度响应

如图5(a)所示,进一步探究了LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺在不同浓度Fe³⁺溶液中的荧光强度。在0~322 μmol/L浓度范围内,随着Fe³⁺浓度的增加,检测液的荧光强度逐渐降低。采用Stern-Volmer方程^[18] $I_0/I = K_{SV}\rho_{Fe} + C$ 来描述这个相对变化过程, I_0 表示检测液自身的荧光强度, I 表示检测液与Fe³⁺共同存在时的荧光强度, ρ_{Fe} 表示Fe³⁺浓度, K_{SV} 表示猝灭常数, C 为常数。如图5(b)所示,在0~322 μmol/L浓度范围内,检测液的相对荧光强度比与Fe³⁺浓度具有良好的线性关系($R^2=0.998$),并且 K_{SV} 为 4.16×10^{-3} L/mol。

用来描述荧光探针灵敏度的检测限(LOD)可以通过公式 $3\sigma/S^{[19]}$ 计算得到,其中 σ 为空白响应值的标准偏差, S 为标准曲线的斜率即 K_{SV} 。经计算,该荧光探针在检测 Fe^{3+} 时的 LOD 为 $14.4 \mu\text{mol/L}$,优于一些可查相关研究的检测结果^[20-22]。

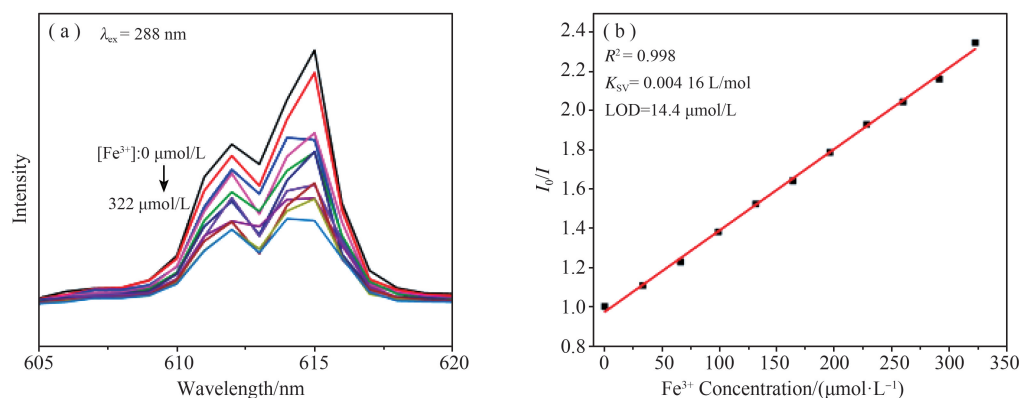


图5 (a) $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 检测液在不同 Fe^{3+} 浓度存在时的发射光谱;(b) $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 检测液在 614 nm 处的相对荧光强度比与 Fe^{3+} 浓度的 Stern-Volmer 拟合曲线

Fig. 5 (a) Emission spectra of $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ detection solution in the presence of different Fe^{3+} concentrations; (b) Stern-Volmer fitting curves of the relative fluorescence intensity ratio at 614 nm versus Fe^{3+} concentrations for the $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ detection solution

2.5 抗干扰识别能力

在检测过程中,被测物并非处于单一的环境,故测试其对同类物质的抗干扰能力尤为重要。如图6所示,将水体中常见离子作为干扰物质,分别与 Fe^{3+} 一同加入待测液中,测试各干扰离子存在时的荧光发射强度。当 Fe^{3+} 和其它干扰离子共存时,其荧光检测结果与 Fe^{3+} 单独存在于待测液时的检测结果保持一致。其它干扰离子不影响所得探针对于 Fe^{3+} 的检测,说明所制备的荧光探针具有良好的抗干扰识别能力。

2.6 检测机理

一般情况下,无机荧光探针的猝灭机理有以下三种可能:1) 被测物与荧光物质产生竞争吸收,导致荧光物质的入射光减少,从而导致发射降低;2) 被测物质与荧光探针产生内滤效应,荧光物质的发射光与待测物的紫外吸收重叠,导致检测到的发射降低;3) 被测物与荧光物质结合后,破坏了荧光材料原有的结构,导致材料的荧光猝灭。我们测试了 Fe^{3+} 的紫外吸收光谱[图7(a)]由于其吸收在 $200\sim 400 \text{ nm}$ 范围内,与 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱重叠较多,故存在能量竞争吸收,排除内滤效应。我们还测试了浸泡在 Fe^{3+} 溶液中 12 h 以后的 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 的XRD[图7(b)],结果显示 Fe^{3+} 并没有破坏荧光探针的结构,也没有结合形成新的物相,说明不是结构变化导致的。综合以上分析, Fe^{3+} 对 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 的荧光猝灭是由于存在能量竞争吸收导致的。

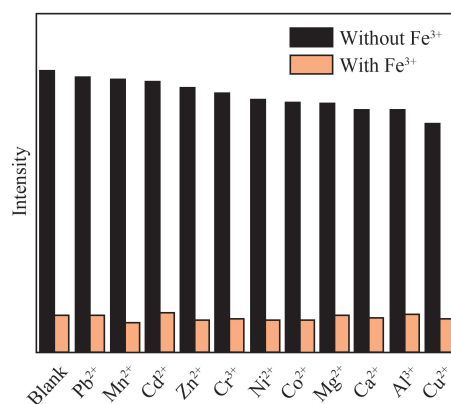


图6 干扰离子与 Fe^{3+} 共同存在时, $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ 检测液在 614 nm 处的荧光发射相对强度

Fig. 6 Relative intensity of fluorescence emission at 614 nm of $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}$ detection solution in the co-presence of interfering ions and Fe^{3+}

3 小结

通过溶胶-凝胶法成功制备了一系列 $\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,采用X-射线粉末衍射和扫描电镜分别分析了样品的晶体结构和形貌, Eu^{3+} 离子掺杂浓度为 $7\%\sim 17\%$ 时,基质材料的结构未发生变化,并且

随着掺杂浓度增加,衍射峰呈现出符合衍射原理的低角度偏移;产品的形貌呈现尺寸为1~2 μm的颗粒,并且有一定的程度的团聚。所得LiLu(MoO₄)₂:x% Eu³⁺荧光粉具有良好发光性质,且Eu³⁺的最佳发光掺杂摩尔浓度为15%。将所得LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺用于Fe³⁺的检测,显示出高选择性和抗干扰性,检测限达到14.4 μmol/L,具有成为Fe³⁺荧光探针的潜力。

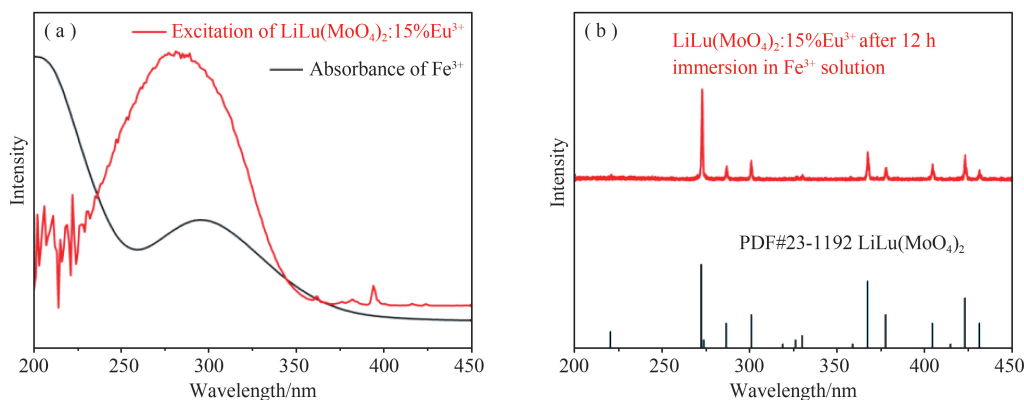


图7 (a) LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺检测液的激发光谱和0.01 mol/L Fe³⁺水溶液的紫外-可见吸收光谱;

(b) 在0.01 mol/L Fe³⁺水溶液中浸泡12 h后的LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺荧光粉的XRD图谱

Fig. 7 (a) Excitation spectra of LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺ detection solution and UV-Vis absorption spectra of 0.01 mol/L Fe³⁺ aqueous solution; (b) XRD pattern of LiLu(MoO₄)₂:15%Eu³⁺ phosphor after 12 h immersion in 0.01 mol/L Fe³⁺ aqueous solution

参 考 文 献

- [1] DWORZAK M R, DEEGAN M M, YAP G P A, et al. Synthesis and characterization of an isorecticular family of calixarene-capped porous coordination cages[J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60(8): 5607-5616.
- [2] HAN H, KAN L, LI P, et al. 4.8 nm Concave {M₇₂} (M=Co, Ni, Fe) metal-organic polyhedra capped by 18 calixarenes[J]. Science China Chemistry, 2021, 64(3): 426-431.
- [3] SHI C, CHEN M, HAN X, et al. Thiacalix[4]arene-supported tetradecanuclear cobalt nanocage cluster as precursor to synthesize CoO/Co₉S₈@CN composite for supercapacitor application[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(6): 1329-1335.
- [4] 李久兰. 缺铁、贫血与保健[J]. 华人时刊, 2014 (9): 79.
- [5] 韦燕燕, 王松, 顾明华, 等. 不同品种稻米中硒、锌、铁含量比较及其膳食摄入量评估[J]. 食品工业, 2020, 41(11): 217-220.
- [6] TONG H-Y, LIANG J, WU Q-J, et al. Soluble imidazolium-functionalized coordination cages for efficient homogeneous catalysis of CO₂ cycloaddition reactions[J]. Chemical Communications, 2021, 57(17): 2140-2143.
- [7] DAI F-R, WANG Z. Modular Assembly of Metal-Organic Supercontainers Incorporating Sulfonylcalixarenes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(19): 8002-8005.
- [8] 康莲薇, 熊南燕, 李树鱼, 等. 赭石的不同煎出液中Fe²⁺, Fe³⁺含量测定研究[J]. 实验技术与管理, 2011, 28(3): 36-38.
- [9] ALIREZA P, MOHSEN S. Determination of total iron in corn and wheat samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after solid phase preconcentration[J]. Analytical chemistry, an Indian journal, 2016, 16: 658-666.
- [10] HUANG L S, LIN K C. Detection of iron species using inductively coupled plasma mass spectrometry under cold plasma temperature conditions[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2001, 56(1): 123-128.
- [11] MAO Y, WANG Z, YE R, et al. The morphology evolution, tunable down-conversion luminescence, and energy transfer of [CaY]F₂ crystals doped with Li⁺/Ce³⁺/Tb³⁺[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(43): 15433-15442.
- [12] SRIVASTAVA A M, DORENBOS P. Charge transfer transitions and location of the rare earth ion energy levels in Ca-α-SiAlON[J]. Journal of Luminescence, 2009, 129(6): 634-638.
- [13] ZHAO B, SHEN D, YANG J, et al. Lanthanide-doped Sr₂ScF₇ nanocrystals: controllable hydrothermal synthesis, the growth mechanism and tunable up/down conversion luminescence properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(13): 3264-3275.

(下转第88页)

- [26] LIU X, YANG Y, LI H, et al. Visible light degradation of tetracycline using oxygen-rich titanium dioxide nanosheets decorated by carbon quantum dots[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127259.
- [27] YANG J, FENG J, LI W, et al. A resource-utilization way of the waste printed circuit boards to prepare silicon carbide nanoparticles and their photocatalytic application [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 640-648.
- [28] JIA R, GUI Q, SUI L, et al. Active sites provided by the surface autocatalytic effect and quantum confinement for stable and efficient photocatalytic hydrogen generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(26): 14768-14774.
- [29] YU H B, XUE Y A, LIANG S, et al. Preparation of a Z-system photocatalyst (oxygen-doped carbon nitride/nitrogen-doped carbon dots/bismuth tetroxide) and its application in a photocatalytic fuel cell[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, 432: 114077.
- [30] HE Y C, SUN Q, SUN L K, et al. Design and mechanism insight on SiC quantum dots sensitized inverse opal TiO₂ with superior photocatalytic activities under sunlight[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2023, 17(12): 1913-1924.
- [31] FU J, CHANG B, TIAN Y, et al. Novel C₃N₄-CdS composite photocatalysts with organic-inorganic heterojunctions: in situ- synthesis, exceptional activity, high stability and photocatalytic mechanism[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(9): 3083-3090.
- [32] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir, 2009, 25: 10397-401.
- [33] LI X, ZHANG J, HUO Y, et al. Two-dimensional sulfur-and chlorine-codoped g-C₃N₄/CdSe-amine heterostructures nanocomposite with effective interfacial charge transfer and mechanism insight[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119452.
- [34] ZOU J P, WANG L C, LUO J, et al. Synthesis and efficient visible light photocatalytic H₂ evolution of a metal-free g-C₃N₄/graphene quantum dots hybrid photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193: 103-109.
- [35] SUN Q, ZHANG B, HE Y, et al. Design and synthesis of black phosphorus quantum dot sensitized inverse opal TiO₂ photonic-crystal with outstanding photocatalytic activities[J]. Applied Surface Science, 2023, 609: 155442.
- [36] LEI J, CHEN B, LV W J, et al. An inverse opal TiO₂/g-C₃N₄ composite with a heterojunction for enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. Dalton Transactions, 2019, 48(10): 3486-3495.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 69 页)

- [14] TAUSTA S L, BERBASOVA T, PEVERELLI M, et al. The fluoride transporter FLUORIDE EXPORTER (FEX) is the major mechanism of tolerance to fluoride toxicity in plants¹[J]. Plant Physiology, 2021, 186(2): 1143-1158.
- [15] JOHNSTON N R, CLINE G, STROBEL S A. Cells adapt to resist fluoride through metabolic deactivation and intracellular acidification [J]. Chemical Research in Toxicology, 2022, 35(11): 2085-2096.
- [16] MAO Y, JIANG L, XIAN P, et al. Hydrothermal synthesis and tunable up-conversion white luminescence properties of KSc(MoO₄)₂: Ln³⁺ (Ln=Yb, Er, Tm and Ho) crystals[J]. CrystEngComm, 2020, 22(19): 3361-3370.
- [17] NEERAJ S, KIJIMA N, CHEETHAM A K. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system NaM(WO₄)_{2-x}(MoO₄)_x: Eu³⁺ (M=Gd, Y, Bi)[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 387(1-3): 2-6.
- [18] WANG D, LIANG Y, WANG Z, et al. Hydrothermal synthesis of Eu³⁺-doped BaMoO₄ fluorescent probe for the selective detection of Fe³⁺ ions[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(35): 16951-16958.
- [19] SHI P F, HU H C, ZHANG Z Y, et al. Heterometal-organic frameworks as highly sensitive and highly selective luminescent probes to detect I⁻ ions in aqueous solutions[J]. Chemical Communications, 2015, 51(19): 3985-3988.
- [20] MA T, ZHAO X, MATSUO Y, et al. Fluorescein-based fluorescent porous aromatic framework for Fe³⁺ detection with high sensitivity [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(8): 2327-2332.
- [21] 王冬梅, 杨骏, 胡珊珊. TbCl₃ 对水中 Fe³⁺ 的检测[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2022, 35(5): 31-35.
- [22] CHEN Z E, ZANG X F, ZHANG H. An ethyl thioglycolate-based chemosensor: spectrophotometric detection of Fe³⁺ and fluorometric detection of Hg²⁺ with high selectivity[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 260: 119955.

(责任编辑:蒲锡鹏)