

R6G@ γ -CD-MOFs复合物的制备及其在Fe³⁺离子传感中的应用

沈燕琼 耿云超 王健波 范 雪 李启彭*

(昭通学院化学化工学院, 昭通 657000)

摘要: 利用 γ -环糊精(γ -CD)、氢氧化钾、甲醇和水, 制备了 γ -CD-MOFs, 并使用X射线粉末衍射、热重分析和扫描电镜对其结构、稳定性和形貌进行表征。由于 γ -CD-MOFs的结构中含有一维孔道, 在其孔道中引入黄光发射的罗丹明6G(R6G)染料, 获得了荧光复合材料R6G@ γ -CD-MOFs, 并探索了其对不同金属离子的荧光响应情况。实验结果表明, R6G@ γ -CD-MOFs能够从12种金属离子中选择性传感Fe³⁺离子, 在 $2\times10^{-4}\sim2.0\times10^{-2}$ mol·L⁻¹范围内其荧光猝灭常数(K_{sv})为 1.03×10^4 L·mol⁻¹。

关键词: R6G@ γ -CD-MOFs; 荧光复合材料; Fe³⁺离子; 荧光传感

中图分类号: O614.113; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2022)05-0800-05

DOI: 10.11862/CJIC.2022.100

Preparation of R6G@ γ -CD-MOFs Composites with Application in Sensing of Fe³⁺ Ion

SHEN Yan-Qiong GENG Yun-Chao WANG Jian-Bo FAN Xue LI Qi-Peng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaotong University, Zhaotong, Yunnan 657000, China)

Abstract: γ -CD-MOFs were synthesized with γ -cyclodextrin (γ -CD), potassium hydroxide, methanol, and water, whose structure, stability, and morphology were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscope. Due to γ -CD-MOFs having a 1D channel, rhodamine 6G (R6G) with yellow light emission was introduced into the channel, to obtain a fluorescent composite R6G@ γ -CD-MOFs and its fluorescence response to different metal ions was explored. The experimental results show that R6G@ γ -CD-MOFs can selectively sense Fe³⁺ ions from 12 kinds of metal ions, and its fluorescence quenching constant (K_{sv}) was 1.03×10^4 L·mol⁻¹ in a range of $2\times10^{-4}\sim2.0\times10^{-2}$ mol·L⁻¹.

Keywords: R6G@ γ -CD-MOFs; fluorescent composite; Fe³⁺ ion; fluorescence sensing

铁是人体必需的微量元素, 本身没有毒性, 但过量摄入或缺乏都会引发疾病, 其中Fe³⁺离子在体内不能正常代谢, 必须转化为Fe²⁺离子之后, 才能被人体吸收和利用, 而Fe³⁺离子转化为Fe²⁺离子须在维生素C丰富的情况下。体内大量Fe²⁺离子被氧化成Fe³⁺离子, 会引起高铁血红蛋白血症等疾病^[1-3]。目前, Fe³⁺离子的检测方法主要有紫外分光光度法、原子吸收法、原子荧光法和电感耦合等离子光谱法和

荧光传感法等, 但每种方法都有不同的优点和缺点, 其中荧光传感法具有灵敏度高、操作简单、高选择性等优点^[4-6]。目前, 已有大量的荧光金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)材料被应用于Fe³⁺离子检测, 但具有高选择性和高灵敏检测能力的荧光MOFs基复合材料还很少^[7-10]。

γ -环糊精(γ -cyclodextrin, γ -CD)是葡萄糖单元数目为8的碳水化合物, 孔隙结构较大。已有研究表

收稿日期: 2021-07-02。收修改稿日期: 2022-03-09。

国家自然科学基金项目(No.21861044)、云南省高层次人才培养支持计划“青年拔尖人才”项目(2020)、云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目(No.202105AC160060)、国家级大学生创新训练项目(No.201910683001)和云南省地方本科高校基础研究联合专项资金项目(No.202101BA070001-042, 202101BA070001-031)资助。

*通信联系人。E-mail: qpli@ztu.edu.cn

明将可食用的 γ -环糊精作为配体与碱金属制备 γ -CD-MOFs,符合“绿色化学”发展理念^[11-14]。罗丹明6G(R6G)溶于水呈猩红色带绿色荧光,而溶于醇呈红色带黄色荧光或黄红色带绿色荧光,可以用于光度法测定金属、吸附指示剂和生物染色剂等。我们利用 γ -CD、氢氧化钾、R6G、甲醇和水,制备了R6G@ γ -CD-MOFs复合材料,并探索其作为Fe³⁺离子探针的可能性。

1 实验部分

1.1 试剂或材料

γ -CD(AR)购于恒化。R6G(AR)购于阿拉丁。KOH(AR)、甲醇(AR)购于国药集团。 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 AgNO_3 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯,购自阿拉丁。

1.2 仪器和表征方法

粉末X射线衍射(XRD)采用Ultima-IV型X射线衍射仪(日本理学株式会社)进行,工作条件: $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\text{ nm}$, $U=40\text{ kV}$, $I=25\text{ mA}$, $2\theta=5^\circ\sim50^\circ$ 。热重分析在热重分析仪(瑞士梅特勒-托利多集团)上进行,条件:N₂气氛,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $25\sim800\text{ }^\circ\text{C}$ 。用JSM-7100F场发射扫描电镜(SEM,日本电子株式会社,加速电压 20 kV)观察样品形貌。N₂吸附-脱附等温线通过ASAP2010比表面积及孔径分析仪(麦克公司),以氮气为吸附质,在液氮温度为 77 K 的条件下获得。其他仪器还有FLS980紫外-近红外稳态荧光光谱仪(英国爱丁堡公司)和LS55型荧光分光光度计(美国珀金埃尔默仪器有限公司)。

1.3 实验步骤和方法

1.3.1 γ -CD-MOFs和R6G@ γ -CD-MOFs的制备

将 γ -CD(0.65 g)和KOH(0.225 g)溶解于10.00 mL蒸馏水中,磁力搅拌反应1 h。然后过滤,将滤液置于含有50 mL甲醇的大烧杯中,密封后进行扩散反应。大约3 d后得到无色立方晶体,过滤并用甲醇洗涤3次,在空气中干燥,得到 γ -CD-MOFs。

将 γ -CD(0.65 g)、KOH(0.225 g)和R6G(5 mg)溶解于10.00 mL蒸馏水中,其余步骤与 γ -CD-MOFs的制备相同,得到黄色立方晶体,即为R6G@ γ -CD-MOFs荧光复合材料。

1.3.2 γ -CD-MOFs和R6G@ γ -CD-MOFs的固体荧光测试及其荧光传感测试

将50 mg R6G和R6G@ γ -CD-MOFs研磨碎后测定其激发波长和发射波长。将20 mg R6G@ γ -CD-MOFs加入3 mL不同的金属盐水溶液中($c=1\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),测定其荧光光谱。此外,将20 mg R6G@ γ -CD-MOFs加入3 mL不同浓度的Fe³⁺水溶液中,在相同条件下测定其荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 材料制备、结构表征及其结构分析

γ -CD-MOFs的制备过程非常简单,在将氢氧化钾和 γ -CD溶于蒸馏水并过滤后,使甲醇挥发进入水相,3 d以后就可以析出无色透明的晶体。在制备 γ -CD-MOFs的过程中,添加R6G染料,可以获得R6G@ γ -CD-MOFs荧光复合材料的黄色晶体(图1)。

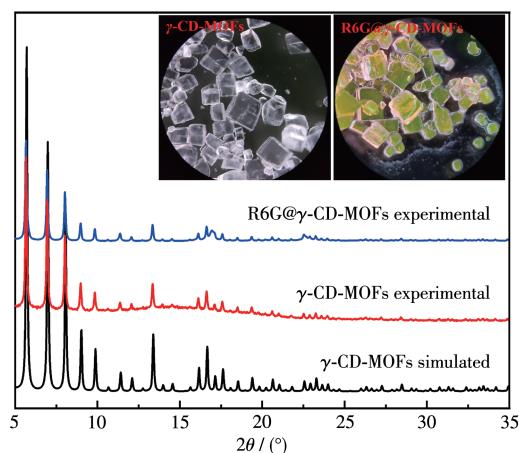


图1 γ -CD-MOFs和R6G@ γ -CD-MOFs的XRD图和晶体形貌(插图)

Fig.1 XRD patterns and crystal morphology (Inset) of γ -CD-MOFs and R6G@ γ -CD-MOFs

单晶X射线衍射揭示, γ -CD-MOFs中钾离子是八配位的,有助于组装成 $(\gamma\text{-CD})_6$ 立方体,其中6个环糊精分子占据立方体的6个面,形成一个空腔,这些六面体中的环糊精以2种方式与钾离子螯合,产生三维交联结构(图S1, Supporting information),进而形成体心立方堆积,形成更多小的孔径^[11-14]。

对制备的 γ -CD-MOFs和R6G@ γ -CD-MOFs进行了XRD测试。实验结果表明:在 $5^\circ\sim35^\circ$ 范围内,实验所得的衍射峰和模拟的衍射峰几乎完全重合,且 $5^\circ\sim10^\circ$ 范围内有几处明显的尖锐衍射峰,表明已经成功制备出 γ -CD-MOFs且所制备的 γ -CD-MOFs为纯相,而在R6G@ γ -CD-MOFs中,R6G染料可能包裹在 γ -CD-MOFs的孔道中(图1)。热重测试结果表明,

γ -CD-MOFs在210 ℃之前,主要脱去客体溶剂分子,而R6G@ γ -CD-MOFs在250 ℃之前,主要失去客体溶剂分子和R6G染料分子(图S3)。

γ -CD-MOFs和R6G@ γ -CD-MOFs经活化后,在77 K获得了N₂吸附-脱附等温线。用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算的比表面积分别为1 043和268 m²·g⁻¹,Langmuir比表面积分别为1 252和329 m²·g⁻¹,N₂最大吸附量分别为284.3和82.9 cm³·g⁻¹且属于I类型,说明吸附R6G前后 γ -CD-MOFs的比表面积和吸附量有明显变化,R6G染料可能包裹在 γ -CD-MOFs的孔道中(图S4)。R6G染料分子的大小为1.6 nm×1.1 nm,而 γ -CD-MOFs的一维孔道的孔径大约为1.7 nm(图S1和S2)。通过结构分析、比表面积、热重和能量色散谱(图S5)等测试并与相关文献对比^[15-17],可以推断R6G染料分子能够被包裹进 γ -CD-MOFs的纳米孔道中,形成R6G@ γ -CD-MOFs,其中R6G的含量为0.006 54%。

2.2 R6G和R6G@ γ -CD-MOFs的固态荧光性能

在室温下,测试了R6G和R6G@ γ -CD-MOFs的固态荧光发射波长。在340 nm激发下,R6G在557.5 nm处有最大发射峰;当 λ_{ex} =353 nm时,R6G@ γ -CD-MOFs在552 nm处有最大发射峰,这主要归因于R6G的特征发射峰,其量子产率为14.95%(图2)。

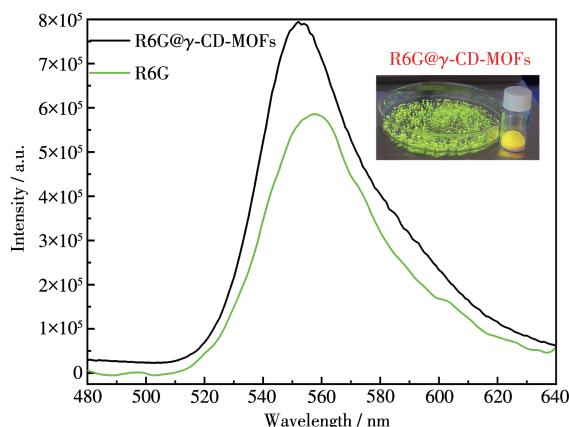


图2 R6G和R6G@ γ -CD-MOFs的荧光发射光谱

Fig.2 Fluorescent emission spectra of R6G and R6G@ γ -CD-MOFs

2.3 金属离子对R6G@ γ -CD-MOFs的荧光影响

R6G@ γ -CD-MOFs显示明亮的黄光发射,因此探索其对12种重金属离子(Cr³⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Ag⁺、Pb²⁺、Al³⁺和In³⁺)的荧光响应情况。把20 mg R6G@ γ -CD-MOFs加入3 mL不同的金属盐溶液($c=1\times10^{-2}$ mol·L⁻¹)中,在 λ_{ex} =353 nm时测

定其荧光光谱。实验结果表明所有金属离子对R6G@ γ -CD-MOFs荧光具有不同程度的猝灭效应,其溶液颜色在紫外灯下也有明显变化,与其他文献^[18-23]相似。猝灭程度排列如下:Fe³⁺>Ag⁺>Cu²⁺>Mn²⁺>Cd²⁺>Cr³⁺>Pb²⁺>In³⁺>Al³⁺>Ni²⁺>Co²⁺>Zn²⁺。Fe³⁺离子对R6G@ γ -CD-MOFs的荧光猝灭效应最强,表明R6G@ γ -CD-MOFs对Fe³⁺离子具有良好的选择性荧光传感性能(图3)。

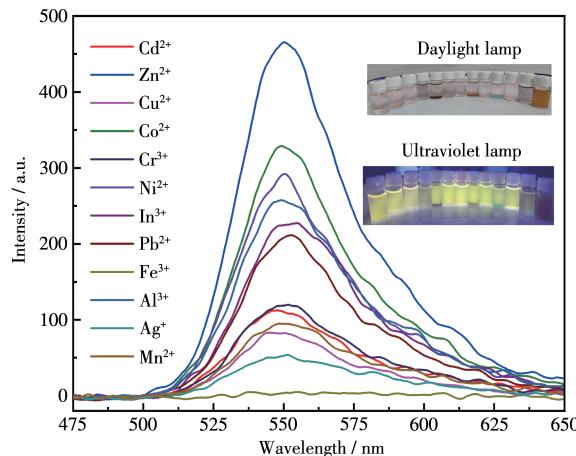


图3 十二种金属离子对R6G@ γ -CD-MOFs的荧光强度影响

Fig.3 Effect of 12 metal ions on fluorescence intensity of R6G@ γ -CD-MOFs

2.4 不同浓度的Fe³⁺离子对R6G@ γ -CD-MOFs的荧光强度影响

为了探索R6G@ γ -CD-MOFs作为Fe³⁺离子荧光探针的检测限,把20 mg R6G@ γ -CD-MOFs加入3

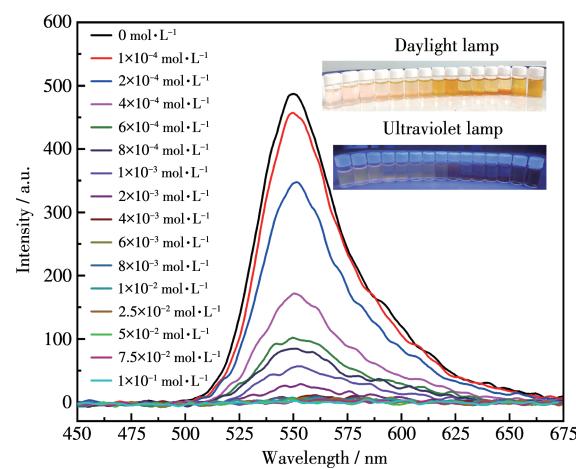


图4 不同浓度的Fe³⁺离子对R6G@ γ -CD-MOFs的荧光强度影响

Fig.4 Effect of Fe³⁺ ions with different concentrations on fluorescence intensity of R6G@ γ -CD-MOFs

mL不同浓度的Fe³⁺离子溶液中,在λ_{ex}=353 nm处和相同测试参数下,测定其荧光光谱。如图4所示,随着Fe³⁺离子的浓度增大,R6G@γ-CD-MOFs的荧光强度逐渐减弱,表明Fe³⁺的荧光猝灭效应逐渐明显。根据Stern-Volmer方程,在2×10⁻⁴~2.0×10⁻² mol·L⁻¹范围内其猝灭常数(K_{sv})为1.03×10⁴ L·mol⁻¹,与其它材料相比,R6G@γ-CD-MOFs对Fe³⁺离子具有高的检测性能^[24-32]。因此,R6G@γ-CD-MOFs具有作为Fe³⁺离子荧光探针的潜力。

3 结 论

利用溶剂热法,制备了γ-CD-MOFs和R6G@γ-CD-MOFs,并对其结构、稳定性和形貌进行表征。荧光测试表明,R6G@γ-CD-MOFs能够从12种金属中选择性传感Fe³⁺离子,且Fe³⁺离子对其荧光具有强的猝灭效应。因此,R6G@γ-CD-MOFs复合材料可以作为高选择性检测Fe³⁺离子的荧光探针,具有潜在的应用前景。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参 考 文 献:

- [1]Amirzehni M, Hassanzadeh J, Vahid B. Surface Imprinted CoZn-Bimetallic MOFs as Selective Colorimetric Probe: Application for Detection of Dimethoate. *Sens. Actuators B*, **2020**,*325*:128768
- [2]Lv R, Li H, Su J, Fu X, Yang B Y, Liu X. Zinc Metal-Organic Framework for Selective Detection and Differentiation of Fe(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) Ions in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.*, **2017**,*56*(20):12348-12356
- [3]Li Y W, Li J, Wan X Y, Sheng D F, Yan H, Zhang S S, Ma Y H, Wang S N, Li D C. Nanocage-Based N-Rich Metal-Organic Framework for Luminescence Sensing toward Fe³⁺ and Cu²⁺ Ions. *Inorg. Chem.*, **2021**,*60*(2):671-681
- [4]Chen Y, Zhao J, Zhang J H, Li J, Du P Y, Lu X Q. Integration of Rhodamine B into Zirconium-Based Metal-Organic Framework for Selective Detection of Ferric Ion. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2021**,*49*(4):642-651
- [5]Luo Y H, Xie A D, Hu M G, Wu J, Zhang E D, Lan Y Q. Assembly of Two Mesoporous Anionic Metal-Organic Frameworks for Fluorescent Sensing of Metal Ions and Organic Dyes Separation. *Inorg. Chem.*, **2021**,*60*(1):167-174
- [6]Deng L M, Zhang Y W, Zhang D, Jiao S S, Xu J X, Liu K, Wang L. Two Exceptionally Stable Luminescent MOFs for the Selective and Sensitive Detection of Fe³⁺ Ions in Aqueous Solution. *CrystEngComm*, **2019**,*21*:6056-6062
- [7]Wang J H, Fan Y D, Lee H W, Yi C Q, Cheng C M, Zhao X, Yang M. Ultrasmall Metal-Organic Framework Zn-MOF-74 Nanodots: Size- Controlled Synthesis and Application for Highly Selective Colorimetric Sensing of Iron(Ⅲ) in Aqueous Solution. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**,*1*(7):3747-3753
- [8]Zhang Q S, Wang J, Kirillov A M, Dou W, Xu C, Xu C L, Yang L Z, Fang R, Liu W S. Multifunctional Ln-MOF Luminescent Probe for Efficient Sensing of Fe³⁺, Ce³⁺, and Acetone. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,*10*(28):23976-23986
- [9]Zhang B, Zhang S H, Liu B, Yue F K, Hou L, Wang Y Y. Stable Indium-Pyridylcarboxylate Framework: Selective Gas Capture and Sensing of Fe³⁺ Ion in Water. *Inorg. Chem.*, **2018**,*57*(24):15262-15269
- [10]Xue Z Z, Guan Q W, Xu L, Meng X D, Pan J. A Zn(Ⅱ)-Based Coordination Polymer Featuring Selective Detection of Fe³⁺ and Efficient Capture of Anionic Dyes. *Cryst. Growth Des.*, **2020**,*20*(11):7477-7483
- [11]Smaldone R A, Forgan R S, Furukawa H, Gassensmith J J, Slawin A M Z, Yaghi O M, Stoddart J F. Metal-Organic Frameworks from Edible Natural Products. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,*49*(46):8630-8634
- [12]Furukawa Y, Ishiwata T, Sugikawa K, Kokado K, Sada K. Nano- and Microsized Cubic Gel Particles from Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,*124*(42):10718-10721
- [13]Forgan R S, Smaldone R A, Gassensmith J J, Furukawa H, Cordes D B, Li Q W, Wilmer C E, Botros Y Y, Snurr R Q, Slawin A M Z, Stoddart J F. Nanoporous Carbohydrate Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,*134*(1):406-417
- [14]Hartlieb K J, Holcroft J M, Moghadam P Z, Vermeulen N A, Algaradah M M, Nassar M S, Botros Y Y, Snurr R Q, Stoddart J F. CD-MOF: A Versatile Separation Medium. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,*138*(7):2292-2301
- [15]Wang W L, Wang Z F, Liu J J, Peng Y K, Yu X Y, Wang W X, Zhang Z G, Sun L Y. One-Pot Facile Synthesis of Graphene Quantum Dots from Rice Husks for Fe³⁺ Sensing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**,*57*(28):9144-9150
- [16]Chen Y F, Yu B, Cui Y D, Xu S J, Gong J B. Core-Shell Structured Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks with Hierarchical Dye Encapsulation for Tunable Light Emission. *Chem. Mater.*, **2019**,*31*(4):1289-1295
- [17]Liu X Y, Xing K, Li Y, Tsung C K, Li J. Three Models to Encapsulate Multicomponent Dyes into Nanocrystal Pores: A New Strategy for Generating High-Quality White Light. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**,*141*(37):14807-14813
- [18]Yang L, Dou Y, Qin L, Chen L L, Xu M Z, Kong C, Zhang D P, Zhou Z, Wang S N. A Lanthanide-Containing Coordination Polymer Using Tetraphenylethene-Based Linkers with Selective Fe³⁺ Sensing and Efficient Iodine Adsorption Activities. *Inorg. Chem.*, **2020**,*59*(22):16644-16653
- [19]Hou B L, Tian D, Liu J, Dong L Z, Li S L, Li D S, Yan L Q. A Water-Stable Metal-Organic Framework for Highly Sensitive and Selective Sensing of Fe³⁺ Ion. *Inorg. Chem.*, **2016**,*55*(20):10580-10586
- [20]Yu H H, Fan M Y, Liu Q, Su Z M, Li X, Pan Q Q, Hu X L. Two Highly Water-Stable Imidazole-Based Ln-MOFs for Sensing Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻/CrO₄²⁻ in a Water Environment. *Inorg. Chem.*, **2020**,*59*(3):

2005-2010

- [21]Wang F Q, Zhang F X, Zhao Z R, Sun Z Y, Pu Y Y, Wang Y J, Wang X Q. Multifunctional MOF-Based Probes for Efficient Detection and Discrimination of Pb^{2+} , Fe^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$. *Dalton Trans.*, **2021**,*50*:12197-12207
- [22]Guo L, Liu Y, Kong R M, Chen G, Liu Z, Qu F L, Xia L, Tan W H. A Metal - Organic Framework as Selectivity Regulator for Fe^{3+} and Ascorbic Acid Detection. *Anal. Chem.*, **2019**,*91*(19):12453-12460
- [23]Zhong F Y, Zhang X, Zheng C Q, Xu H, Gao J K, Xu S Q. A Fluorescent Titanium-Based Metal-Organic Framework Sensor for Nitroaromatics and Nanomolar Fe^{3+} Detection. *J. Solid State Chem.*, **2020**,*288*:121391
- [24]Wu N, Guo H, Wang X Q, Sun L, Zhang T T, Peng L P, Yang W. A Water-Stable Lanthanide-MOF as a Highly Sensitive and Selective Luminescence Sensor for Detection of Fe^{3+} and Benzaldehyde. *Colloids Surf. A*, **2021**,*616*:126093
- [25]Li X, Tang J X, Liu H, Gao K, Meng X R, Wu J, Hou H W. A Highly Sensitive and Recyclable Ln-MOF Luminescent Sensor for the Efficient Detection of Fe^{3+} and Cr^{VI} Anions. *Chem. Asian J.*, **2019**,*14*(20):3721-3727
- [26]Zhang Y M, Yang X Y, Zhou H C. Direct Synthesis of Functionalized PCN - 333 via Linker Design for Fe^{3+} Detection in Aqueous Media. *Dalton Trans.*, **2018**,*47*:11806-11811
- [27]Li L N, Shen S S, Ai W P, Song S Y, Bai Y, Liu H W. Facilely Synthesized Eu^{3+} Post - functionalized UiO - 66 - Type Metal - Organic Framework for Rapid and Highly Selective Detection of Fe^{3+} in Aqueous Solution. *Sens. Actuators B*, **2018**,*267*:542-548
- [28]Ruan B, Yang J, Zhang Y J, Ma N, Shi D A, Jiang T, Tsai F C. UiO-66 Derivate as a Fluorescent Probe for Fe^{3+} Detection. *Talanta*, **2020**,*218*:121207
- [29]Yu H H, Liu Q, Li J, Su Z M, Li X, Wang X L, Sun J, Zhou C, Hu X L. A Dual-Emitting Mixed-Lanthanide MOF with High Water-Stability for Ratiometric Fluorescence Sensing of Fe^{3+} and Ascorbic Acid. *J. Mater. Chem. C*, **2021**,*9*:562-568
- [30]Zhao Y M, Liu J H, Wang S, Zhai X, Shao L, Liu Y L, Zhang X M, Chen J Y, Meng F B, Fu Y. A Dual-Emissive Europium-Based Metal-Organic Framework for Selective and Sensitive Detection of Fe^{3+} and Fe^{2+} . *Dalton Trans.*, **2021**,*50*:13823-13829
- [31]Guo X P, Pan Q W, Song X Q, Guo Q Y, Zhou S X, Qiu J R, Dong G P. Embedding Carbon Dots in Eu^{3+} -Doped Metal-Organic Framework for Label - Free Ratiometric Fluorescence Detection of Fe^{3+} Ions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2021**,*104*(2):886-895
- [32]Xu H, Gao J K, Qian X F, Wang J P, He H J, Cui Y J, Yang Y, Wang Z Y, Qian G D. Metal - Organic Framework Nanosheets for Fast - Response and Highly Sensitive Luminescent Sensing of Fe^{3+} . *J. Mater. Chem. A*, **2016**,*4*:10900-10905