

多酸 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 可逆变色/荧光开关性质对维生素 C 的光谱检测

王 斌^{*,1} 王晓红¹ 乌英嘎¹ 郑金慧¹ 刘宗瑞¹ 毕立华² 吴立新²

(¹ 内蒙古民族大学化学化工学院, 通辽 028043)

(² 吉林大学化学学院, 超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 将 VC 等量加入 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 被还原由浅黄色变为蓝色, 同时 Eu^{3+} 的荧光淬灭。利用 UV-Vis、PL 光谱法分别测定不同 VC 浓度下 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的紫外可见光谱、荧光光谱, 以 700 nm 处的吸光度对 VC 浓度作图, 得到 VC 的线性检测范围为 0~0.40 mmol·L⁻¹、检出限为 0.025 8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 以 591 nm 处的荧光强度对 VC 浓度作图, 获得 VC 的线性检测范围为 0~0.64 mmol·L⁻¹、检出限为 0.036 1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。最后, 在 VC 还原和 H_2O_2 氧化下, 研究了 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 变色/荧光开关性质的可逆性以及 VC 检测的可重复使用性。

关键词: 多金属氧酸盐; 化学响应; 荧光开关; 维生素 C; 光谱检测

中图分类号: O611.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)06-0994-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.122

Spectroscopy of Vitamin C Based on the Reversible Color Change and Luminescence Switching Properties of $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$

WANG Bin^{*,1} WANG Xiao-Hong¹ WU Ying-Ga¹ ZHENG Jin-Hui¹

LIU Zong-Rui¹ BI Li-Hua² WU Li-Xin²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao, Inner Mongolia 028043, China)

(² State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The color of $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ solution changed from light yellow to blue and the luminescence of Eu^{3+} was quenched when a certain amount of Vitamin C was added. Meanwhile, the UV-Vis spectra and PL spectra of $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ solution with varied Vitamin C concentrations were measured. The absorbance at 700 nm to Vitamin C concentrations is linear in the range from 0 to 0.40 mmol·L⁻¹ with a detection limit of 0.025 8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the luminescence intensity at 591 nm to Vitamin C concentration is linear in the range from 0 to 0.64 mmol·L⁻¹ with a detection limit of 0.036 1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. More importantly, the $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ solution displayed reversible color change and luminescence switching bi-functional properties under the oxidation of H_2O_2 and reduction of Vitamin C.

Keywords: polyoxometalates; chemical response; luminescence switch; vitamin C; spectroscopy

维生素 C (Vitamin C, 简称 VC) 又称 L-抗坏血酸, 是一种抗氧化剂, 在人类及动植物新陈代谢过程

中起着非常重要的作用, 维生素含量的高低常作为营养分析及疾病诊断的重要指标, 因此开发新的

收稿日期: 2015-11-09。收修改稿日期: 2016-01-09。

国家自然科学基金(No.21501102), 内蒙古自治区自然科学基金(No.2015BS0207), 内蒙古民族大学科学研究基金(No.NMDGP1501), 内蒙古民族大学博士科研启动基金(No.BS338)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jluwangbin09@163.com, binwang09@mails.jlu.edu.cn

VC 检测方法受到广大学者的普遍关注^[1-2]。多金属氧酸盐(简称多酸,POM)是由前过渡金属 W、Mo、V、Nb、Ta 等元素的酸式盐脱水缩合而成的金属-氧簇合物,具有组成元素丰富、结构多样、纳米尺度以及可逆的氧化还原、光、电、磁等优良特性,在催化、能源、材料、生物、医药等领域有重要的应用前景^[3-5]。多酸在还原剂、紫外光照、电化学还原等外界刺激下,金属中心得到电子被还原($d^0 \rightarrow d^1$),多酸由无色变为蓝色,还原产物通称为杂多蓝;相反,多酸在氧化剂、可见光照射、电化学氧化等作用下,处于 d^1 电子组态的金属中心重新失去电子被氧化,多酸蓝色褪去,呈现出可逆的变色性质。由于杂多蓝在可见区有宽的吸收峰,归属于 $\text{M}^{5+} \rightarrow \text{M}^{6+}$ 分子内价电子转移吸收(IVCT),可以作为能量受体(Accept,A)被用于荧光开关的设计^[6-7]。荧光开关是指发光分子在外界刺激下荧光信号发生可逆的发光与淬灭的过程,在可逆荧光成像^[8-9]、光学信息存储^[10-11]、生物及化学传感^[12-13]等领域有潜在的应用价值。

目前,基于多酸变色性质的荧光开关主要有光致变色荧光开关与电致变色荧光开关。2009年,Yao等在紫外/可见光照射下,实现了自支持薄膜 Agarose- $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]$ ^[13]可逆的光致变色/荧光开关性质,荧光开关的机理归属于发光基团 Eu^{3+} 与变色基团 $[\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39}]^{8-}$ 分子内荧光共振能量转移(LRET)^[14];2010年,Liu等基于功能互补原理制备了变色多酸 $\text{K}_{12.5}\text{Na}_{1.5}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ 与发光量子点 QDs 杂化 LBL 薄膜,并对发光薄膜的光致变色/荧光开关性质进行了研究^[15]。2010年,Bi等在外加氧化还原电位 $-0.85/0.85\text{ V}$ 下,对薄膜 $[\text{PEI}/\text{EuGeW}_{11}\text{O}_{39}]_n$ 的电致变色/荧光开关性能进行了调控,该电致变色/荧光开关器件具有抗电疲劳性强、可控性好、耗能低、环境友好等优良性质^[16-19]。近年来,基于多酸变色/荧光开关在生物传感领域的研究已逐渐开展起来。2011年,Bi等在还原电位 -0.9 V 及氧化剂 H_2O_2 作用下,对 $\text{EuGeW}_{11}\text{O}_{39}$ 的可逆变色/荧光开关性质进行研究,并实现了对 H_2O_2 浓度的紫外可见、荧光双光谱检测^[20]。2013年,Dong等在外加氧化电位及还原剂谷胱甘肽(GSH)的作用下,对多酸红光薄膜 $[\text{PAH}/\text{UCNPs}@\text{POMs}/\text{PDDA}]_n$ 的荧光开关性质进行研究,其荧光强度的对数随着 GSH 浓度的增加线性降低^[21]。

本文基于功能互补及分子间能量转移基本原理,将多酸 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 可逆的氧化还原及变色性质与

Eu^{3+} 的发光性质相结合,设计了基于多酸 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 变色/荧光开关性质对维生素 C 定量分析的紫外可见、荧光探针。考察 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液在不同浓度维生素 C 下的紫外可见光谱、荧光光谱以及反应动力学曲线。通过分析溶液的吸光度、荧光强度随维生素 C 浓度的变化关系,获得 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 对维生素 C 浓度定量检测的线性方程、线性检测范围、检出限。同时,在维生素 C 还原/ H_2O_2 氧化的条件下,对 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 紫外可见、荧光探针的可重复使用性进行研究。上述研究将对多酸基变色/荧光开关器件的开发以及维生素 C 等生物分子的定量分析具有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)、磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, AR)、抗坏血酸(Ascorbic acid, 99.99%)购买于上海阿拉丁试剂有限公司;其他化学药品购买于国药化学试剂公司,均为分析纯。实验过程中使用的二次水由 Millipore Milli-Q 净化水系统处理(18.2 M Ω)。

XRD 衍射仪(D8 Focus, 德国布鲁克)辐射源 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\text{ nm}$),电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围 $3^\circ \sim 80^\circ$ 。傅立叶红外光谱仪(AVATAR360);电化学工作站(CHI660c,上海辰华),采用三电极体系(玻碳为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,铂丝为对电极);紫外可见光谱仪(Varian Cary 50,美国瓦里安),紫外可见光谱利用 Scan 方法测得,紫外可见动力学曲线通过 Kinetics 方法获得,比色皿厚度为 1 cm;荧光光谱仪(FL3-TCSPC,法国 HORIBA),比色皿厚度为 1 cm,狭缝大小均为 5 nm。

1.2 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的制备

将 4 g $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 水中,然后将 2 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入上述溶液中搅拌均匀,电荷高、半径大的 Eu^{3+} 与 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 通过静电相互作用形成 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$;上述溶液在空气中放置 3 d,有亮黄色块状晶体析出,过滤、收集晶体 2.46 g,产率约 57%(以 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 计算)。

1.3 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的结构表征

利用粉末 XRD 与红外光谱对化合物的结构进行了表征。在 XRD 图的广角区, $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 出现了与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 类似的衍射峰,表明 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 同构(见图 1a);同时在 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的红

外光谱中出现了与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 类似的吸收峰, 进一步说明化合物 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中存在 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 结构单元(见图 1b)。

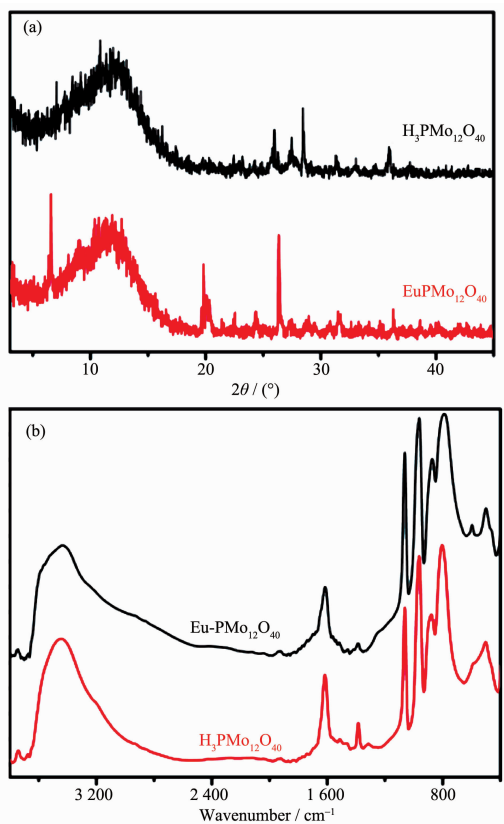


图 1 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的 XRD 图 (a) 和红外光谱图 (b)

Fig.1 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$

1.4 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的循环伏安曲线

图 2 为 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 在溶液中的循环伏安曲线,

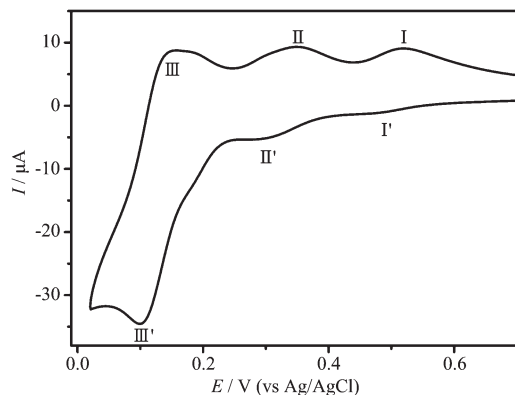


图 2 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=1.0$) 溶液中的循环伏安曲线

Fig.2 CVs of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ solution ($\text{pH}=1.0$) at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

在 $E_{1/2}$ 等于 $0.51 \text{ V}(\text{I}-\text{I}')$ 、 $0.33 \text{ V}(\text{II}-\text{II}')$ 、 $0.12 \text{ V}(\text{III}-\text{III}')$ 出现了 3 对 Keggin 型多酸的特征氧化还原峰, 分别对应 1e^- 、 1e^- 、 2e^- 可逆氧化还原过程^[22]。

1.5 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的荧光光谱

图 3 为多酸 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的荧光发射光谱, 在 556 、 592 、 614 、 650 、 697 nm 处出现了 Eu^{3+} 离子的五个特征发射峰^[23]。

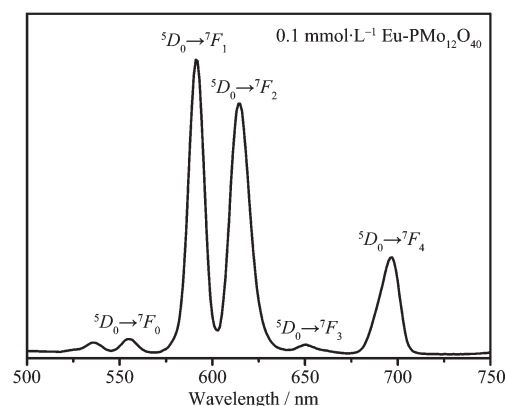


图 3 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液的荧光光谱图($\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$)

Fig.3 Fluorescence spectra of $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ aqueous solution ($\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$)

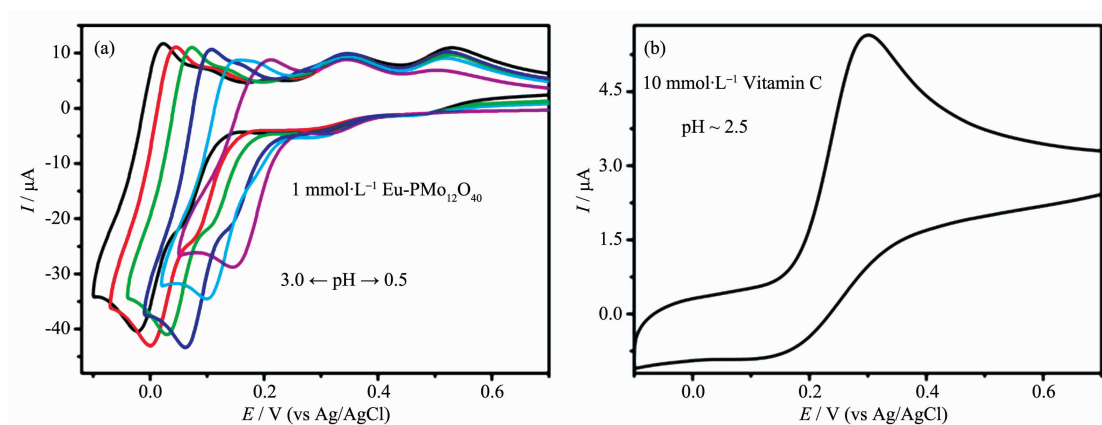
2 结果与讨论

2.1 pH 对多酸氧化还原性质的影响

图 4a 为 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 在不同 pH 值的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 缓冲溶液中的循环伏安曲线, 均呈现出 3 对可逆的氧化还原峰, 表明该多酸可以在 pH 值为 $0.5 \sim 3.0$ 的酸性介质中稳定存在; 随着溶液 pH 值的增加, 还原峰向低电位方向移动, 表明 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的氧化能力随着溶液 pH 值的降低而逐渐增强。图 4b 为维生素 C 的循环伏安曲线, 在 $E=0.29 \text{ V}$ 处出现了一个不可逆氧化峰。根据 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的还原电位与维生素 C 的氧化电位, 得到 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 与维生素 C 反应的电动势 $E=0.18 \text{ V}$, 表明 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 与维生素 C 可以发生氧化还原反应。

2.2 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 与维生素 C 反应的紫外可见动力学曲线

利用紫外动力学方法对 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 与维生素 C 的反应过程进行研究。在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中分别加入 0.05 、 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30 、 $0.35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的维生素 C, 溶液在 700 nm 处的吸光度随反应时间的延长逐渐增大; 同时, 随着维生素 C 浓度的增大, 反应的平衡时间逐渐延长、吸光度逐渐增大, 不同浓度的维生素 C 与

图4 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (a) 和维生素 C (b) 的循环伏安曲线Fig.4 CVs of $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (a) and Vitamin C (b) in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{NaSO}_4$ at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 反应均可在 1.5 h 内完成(见图 5a)。图 5b 为不同浓度维生素 C 与 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 反应的实物照片,随着维生素 C 浓度的增大,溶液的颜色逐渐变深。

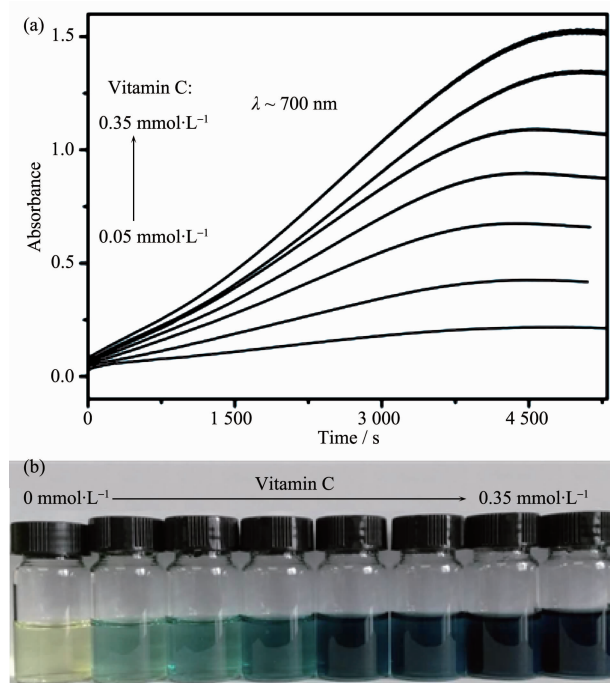
图5 不同浓度维生素 C 下, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液的紫外可见光谱 (a) 和对应的实物照片 (b)

Fig.5 UV-Vis kinetics spectra of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ solution with different vitamin C containing (a) and the corresponding photo images (b)

2.3 紫外可见光谱法检测维生素 C

利用 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液对维生素 C 的浓度进行紫外可见光谱分析。将 0.04、0.08、0.12、0.16、0.20、0.24、0.28、0.32、0.36、0.40 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的维

生素 C 分别加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中,在密闭条件下放置 1.5 h 反应达到平衡。图 6a 为不同浓度维生素 C 存在下 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液在可见区 400~800 nm 范围的吸收光谱,发现随着维生素 C 浓度的增大, $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液吸收峰逐渐增强。图 6b 中以 700 nm 处的吸光度对维生素 C 的浓度作图,得到吸光度(A)对维生素 C 浓度(c)的线性检测方程 $A = 3\ 905.5c + 0.012\ 1$ (线性相关系数 $r = 99.9\%$),该紫外可见光谱法对维生素 C 浓度检测的线性范围为 0~0.40 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,检出限 $C_L = kS_N/m = 0.028\ 5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (其中 C_L : 检出限; m : 标准曲线在低浓度范围内的斜率, $3\ 905.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; S_N : 空白的标准偏差, 3.36×10^{-5} ; k : 置信因子, 3)。此外,在维生素 C 还原/ H_2O_2 氧化的条件下,利用紫外可见光谱对维生素 C 的可重复检测进行研究。在维生素 C 还原下, $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液在可见区 700 nm 处有强的吸收峰(图 6c); 相反,在外加氧化剂 H_2O_2 时, $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液在可见区 700 nm 处的吸收峰降低(图 6c),在维生素 C 还原/ H_2O_2 氧化条件下循环 5 次, $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液在 700 nm 处的吸光度没有明显变化,表明该紫外可见探针可以重复使用。

2.4 荧光光谱法检测维生素 C

利用 $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液对维生素 C 浓度进行荧光光谱检测。图 7a 为 0.08、0.16、0.24、0.32、0.40、0.48、0.56、0.64 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的维生素 C 分别与 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液反应 1.5 h 后的荧光光谱, $\text{Eu-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液在 591 nm 处的荧光强度随着还原剂维生素 C 浓度的增大成指数降低(插图); 图 7b 中以 591 nm 处荧光强度的对数($\lg I$)对维生素 C 浓度(c)作图得到标准曲线 $\lg I = -2\ 394.4c + 6.283\ 3$ (线

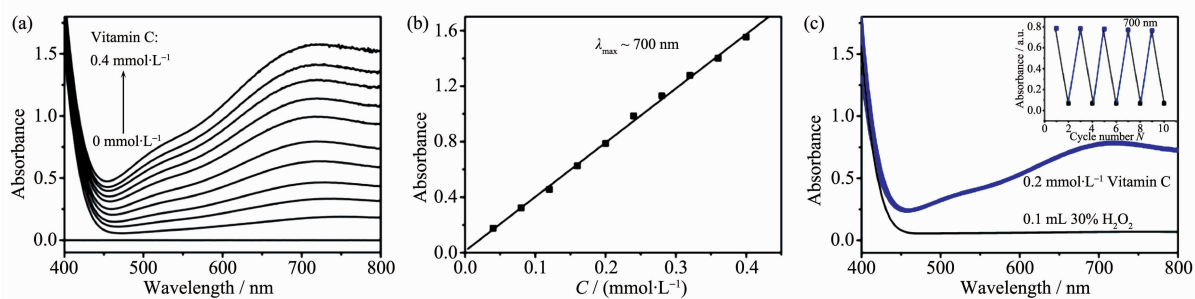


图 6 不同维生素 C 浓度 (a), 700 nm 处吸光度对维生素 C 浓度 (b), 维生素 C 还原/ H_2O_2 氧化 (c) 下 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 的紫外可见光谱

Fig.6 UV-Vis spectra of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ and Vitamin C (0.04 to $0.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) mixture solution (a), the absorbance at 700 nm as a function of Vitamin C concentration (b) and UV-Vis spectra of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ under vitamin C reduction and H_2O_2 oxidation, the insert shows the absorbance at 700 nm with different cycle number (c)

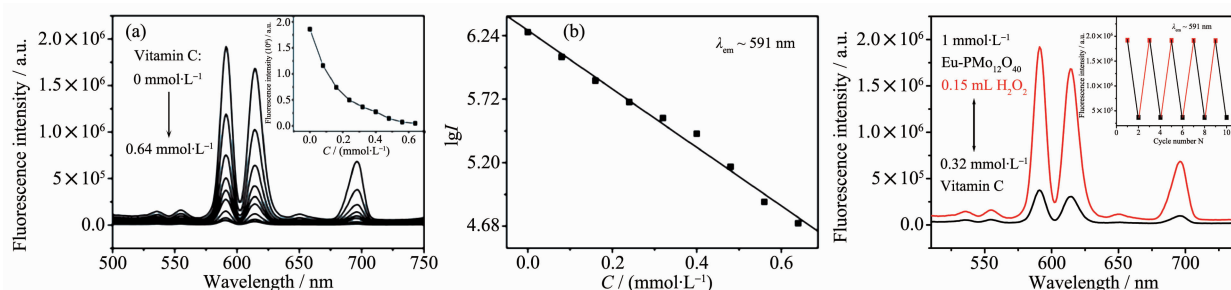


图 7 不同维生素 C 浓度 (a), 591 nm 处荧光强度的对数对维生素 C 浓度 (b), 维生素 C 还原/ H_2O_2 氧化 (c) 下 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 的荧光光谱

Fig.7 Fluorescence spectra of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ with different Vitamin C concentration (a), the logarithm of fluorescence intensity at 591 nm as a function of Vitamin C concentration (b), and UV-Vis spectra of Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ under vitamin C reduction and H_2O_2 oxidation, the insert shows the fluorescence intensity at 591 nm with different cycle number (c)

性相关系数 $r=99.5\%$), 该荧光光谱法对维生素 C 浓度的线性检测范围为 $0 \sim 0.64 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限 $C_L = kS_N/m = 3.61 \times 10^{-2} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (其中 C_L : 检出限; m : 标准曲线在低浓度范围内的斜率, $-2394.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; S_N : 空白的标准偏差, 2.88×10^{-5} ; k : 置信因子, 3)。此外, 在维生素 C 还原/ H_2O_2 氧化条件下, 利用荧光光谱对维生素 C 的可重复检测进行研究。在维生素 C 还原下, Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液在 591 nm 附近的荧光发射峰降低 (图 7c); 相反, 在外加氧化剂 H_2O_2 时, Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液在 591 nm 附近的荧光发射峰增强 (图 7c), 在维生素 C 还原/ H_2O_2 氧化条件下循环 5 次, Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液在 591 nm 处的荧光强度没有明显变化, 表明该荧光探针可以重复使用。

2.5 维生素 C 检测的抗干扰实验

分别在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中加入 $0.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸、丙氨酸、色氨酸以及维生素 C, 混合溶液密闭放置 1.5 h 后测溶液的紫外可见光谱, 只有维生素 C 与 Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 的混合溶液在 700

nm 处的吸光度发生明显的增大, 表明草酸、丙氨酸、色氨酸对维生素 C 的紫外可见光谱检测干扰较小 (图 8a); 利用同样的方法对 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 与 $0.64 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸、丙氨酸、色氨酸以及维生素 C 混合溶液的荧光光谱进行检测, 发现只有 Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 与维生素 C 混合溶液的荧光强度发生明显的降低 (图 8b), 结果表明草酸、丙氨酸、色氨酸对维生素 C 的荧光光谱检测干扰较小。

2.6 变色-荧光开关的机理

多酸 Eu- $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 在可见区 $530 \sim 720 \text{ nm}$ 范围内出现 Eu^{3+} 的 5 个特征荧光发射峰 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_i, i=0 \sim 4$) (图 9a, 实线); 在维生素 C 还原下, 多酸在可见区 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 范围内出现宽的紫外可见吸收峰 (图 9a, 虚线), 归属于 $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ 分子内价电子转移吸收 (IVCT); Eu^{3+} 的荧光光谱能够完全被还原态 $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ 的可见吸收光谱所覆盖, 二者能够发生分子间荧光共振能量转移 (FRET) 及内滤波效应 (IFE), 导致 Eu^{3+} 的荧光淬灭^[24]。相反, 在 H_2O_2 氧化下, 还原态 $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}^{(3+n)-}$

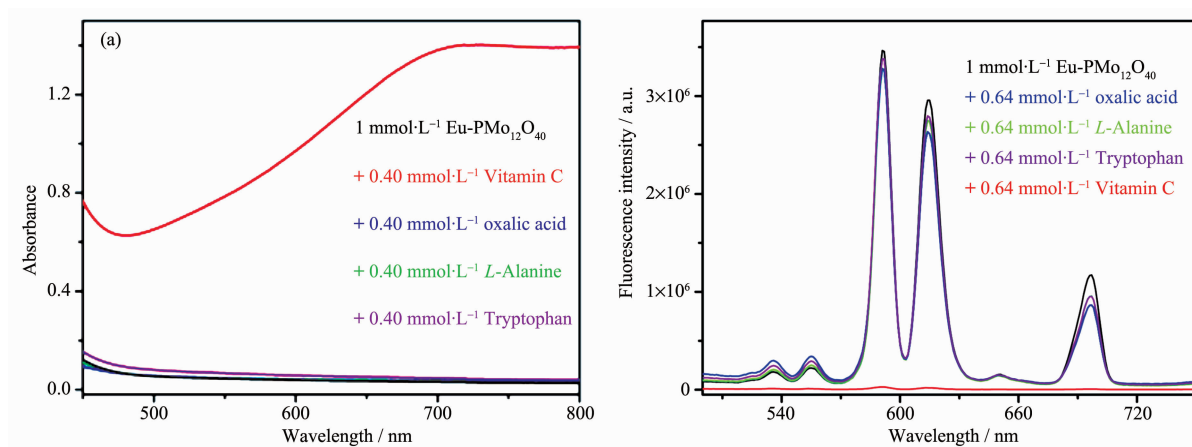


图 8 1 mmol·L⁻¹ Eu-PMo₁₂O₄₀ 与草酸、L-丙氨酸、色氨酸、维生素 C 混合溶液的紫外可见光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

Fig.8 UV-Vis spectra (a) and fluorescence spectra (b) of 1 mmol·L⁻¹ Eu-PMo₁₂O₄₀ solution mixed with oxalic acid, L-Alanine, tryptophan, Vitamin C

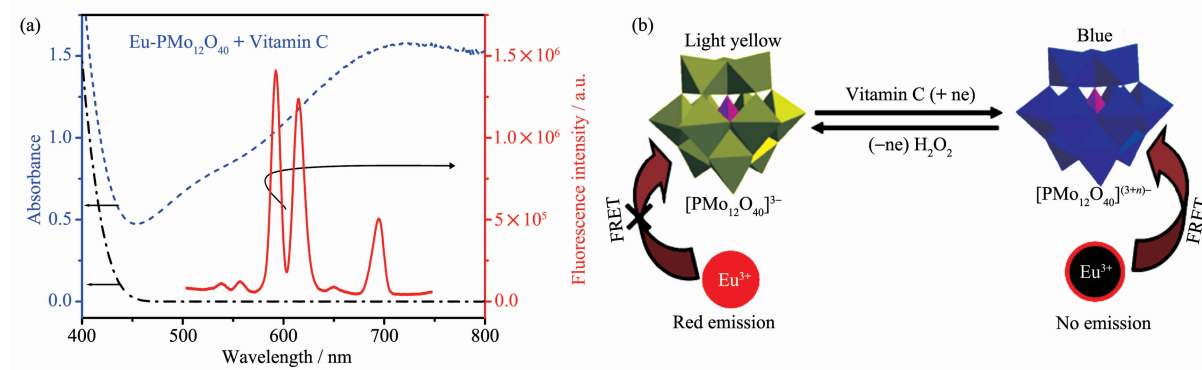


图 9 (a) Eu-PMo₁₂O₄₀ 的紫外可见光谱(氧化态,点段线;还原态,虚线)和荧光光谱(实线)的重叠图;

(b) 变色/荧光开关的机理图

Fig.9 (a) UV-Vis spectra of Eu-PMo₁₂O₄₀ reduced by Vitamin C (dash line), oxidized by H₂O₂ (dot segment line) and the emission spectra (solid line); (b) Mechanism of color change and fluorescence switching process

在可见区的吸收峰消失(图 9a, 点段线), 此时 Eu³⁺ 与氧化态 PMo₁₂O₄₀³⁻ 之间不发生能量转移及内滤波效应, Eu³⁺ 的荧光信号恢复。Eu-PMo₁₂O₄₀ 呈现出可逆的变色/荧光开关性质。图 9b 为发光组分 Eu³⁺ 与变色组分 [PMo₁₂O₄₀]³⁻ 分子间荧光共振能量转移示意图。

3 结 论

通过外加还原剂维生素 C 和氧化剂 H₂O₂, 实现了多酸 Eu-PMo₁₂O₄₀ 可逆化学响应变色/荧光开关双功能性质。基于 Eu-PMo₁₂O₄₀ 可逆的变色/荧光开关性质, 利用紫外可见光谱/荧光光谱对维生素 C 的浓度进行定量分析, 紫外可见光谱法对维生素 C 检测的线性回归方程 $A = 3.9055C + 0.0121$, 线性范围 0~0.40 mmol·L⁻¹, 检出限为 $2.58 \times 10^{-2} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 荧光光谱法对维生素 C 检测的线性回归方程 $\lg I = -2.3944c + 6.2833$, 线性范围 0~0.64 mmol·L⁻¹, 检出

限为 $3.61 \times 10^{-2} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外, 多酸 Eu-PMo₁₂O₄₀ 对维生素 C 进行 5 次循环检测, 700 nm 处的吸光度及 591 nm 处的荧光信号没有明显变化, 表明该紫外可见/荧光探针具有良好的可重复使用性。

参考文献:

- [1] Quievryn G, Messer J, Zhitkovich A, et al. *Biochemistry*, **2002**, *41*(9):3156-3167
- [2] Pan X H, Wang X T, Wang L Y, et al. *Anal. Chem.*, **2015**, *87*(14):7092-7097
- [3] Song Y F, Tsunashima R. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*(22): 7384-7402
- [4] Wang S S, Yang G Y. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*(11):4893-4962
- [5] Dolbecq A, Dumas E, Mayer C R, et al. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*(10):6009-6048
- [6] Liu S P, Xu L, Li F Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*(6):

- 1946-1952
- [7] Yamase T. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**(1):307-326
- [8] Lin W P, Zhao Q, Sun H B, et al. *Adv. Optical Mater.*, **2015**, **3**(3):368-375
- [9] Zhang G Q, Lu J W, Sabat M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(7):2160-2162
- [10] Fukaminato T, Sasaki T, Kawai T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(45):14843-14849
- [11] Sun H B, Liu S J, Lin W P, et al. *Nat. Commun.*, **2014**, **5**:3601-3603
- [12] Grabowski Z R, Rotkiewicz K, Rettig W. *Chem. Rev.*, **2003**, **103**(10):3899-4032
- [13] Lin W P, Tan Q, Liang H, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, **3**(9):1883-1887
- [14] Wang Z L, Ma Y, Zhang R L, et al. *Adv. Mater.*, **2009**, **21**(17):1737-1739
- [15] Qin B, Chen H Y, Liang H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(9):2886-2890
- [16] Wang B, Yin Z D, Bi L H, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**(38):7163-7165
- [17] Wang B, Bi L H, Wu L X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **2**(1):69-71
- [18] Xu L X, Wang B, Gao W M, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, **3**(8):1732-1737
- [19] Wang B, Gao W M, Ma Y Y, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(52):41814-1819
- [20] Wang B, Meng R Q, Bi L H, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, **40**(19):5298-5301
- [21] Zhai Y L, Zhu C Z, Ren J T, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**(24):2400-2402
- [22] Zhang T R, Feng W, Fu Y Q, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**(5):1453-1458
- [23] Wang J P, Yan Q X, Du X D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, **361**(9/10):2701-2706
- [24] Jin L H, Fang Y X, Wen D, et al. *ACS Nano*, **2011**, **5**(6):5249-5253