

$P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 溶液电致变色/荧光开关性质的 可逆调控及对 H_2O_2 的光谱检测

王 斌^{*,1,2} 郑金慧¹ 刘哲林³ 王晓红¹ 段莉梅¹ 白锁柱¹ 许 良^{1,2} 刘宗瑞^{*,1}

(¹ 内蒙古民族大学化学化工学院, 通辽 028043)

(² 天然产物化学及功能分子合成自治区重点实验室, 通辽 028000)

(³ 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

摘要: 基于功能互补原理, 将 Dawson 型多阴离子 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 可逆的电致变色性质与 Tb^{3+} 优异的发光性质相结合, 在外加氧化还原电位下实现了 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 混合溶液可逆的电致变色及荧光开关性能, 考察外加还原电位对电致变色响应时间及荧光开关能量转移效率的影响, 在 -0.38 、 -0.69 、 -0.85 V 下混合溶液的能量转移效率分别为 85.97%、87.53%、93.42%。在此基础上, 将电化学还原与化学氧化相结合实现了 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 混合溶液对 H_2O_2 紫外可见、荧光双光谱检测, 紫外可见、荧光光谱法对 H_2O_2 的检出限分别为 1.76×10^{-2} 、 $3.04 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词: 多金属氧酸盐; 电化学; 电致变色; 荧光开关; 荧光光谱

中图分类号: O611.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)03-0385-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.054

Reversible Electrochromic/Luminescent Switching Behaviors and Spectroscopy for H_2O_2 Based on $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ Mixed Solution

WANG Bin^{*,1,2} ZHENG Jin-Hui¹ LIU Zhe-Lin³ WANG Xiao-Hong¹

DUAN Li-Mei¹ BAI Suo-Zhu¹ XU Liang^{1,2} LIU Zong-Rui^{*,1}

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

(² Key Laboratory of the Natural Products Chemistry and Functional Molecular Synthesis of
Autonomous Region, Tongliao, Inner Mongolia 028000, China)

(³ School of Chemistry & Environment Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Based on the functional complementarity between the reversible electrochromic property of the Dawson type polyanions $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ and the excellent luminescent property of Tb^{3+} , the reversible electrochromic and luminescent switching properties of $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ mixed solution were achieved under redox potential stimulation. The effects of applied reduction potential on electrochromic response time and the energy transfer efficiency of luminescent switch were investigated. And the energy transfer efficiency of the mixed solution $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ were 85.97%, 87.53% and 93.42% when applied different reduction potential -0.38 , -0.69 and -0.85 V, respectively. On this basis, the UV-Vis and fluorescence spectroscopy bi-functional detection for H_2O_2 were realized by combining electrochemical reduction with chemical oxidation methods. The detection limits for H_2O_2 were 1.76×10^{-2} and $3.04 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ by the UV-Vis and fluorescence spectroscopy, respectively.

Keywords: polyoxometalates; electrochemistry; electrochromism; fluorescence switch; fluorescence spectroscopy

收稿日期: 2018-10-17。收修稿日期: 2019-01-04。

国家自然科学基金(No.21501102, 21661026)、内蒙古自治区自然科学基金(No.2015BS0207)、内蒙古自治区高等学校“青年科技英才支持计划”(No.NJYT-18-B22)和天然产物化学及功能分子合成自治区重点实验室开放课题(No.MDK2016010)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jluwangbin09@163.com, liuzr716@163.com

0 引言

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过程,在荧光成像、光学信息存储、生物及化学传感等领域有潜在的应用价值^[1-2]。多金属氧酸盐(简称多酸)是由前过渡金属元素 W、Mo、V、Nb、Ta 的酸式盐脱水缩合而成的金属-氧簇合物,具有组成丰富、结构多样、纳米尺度可调控、可逆的氧化还原以及光、电、磁等性质,在催化、能源、材料、生物等领域有重要的应用前景^[3-4]。在紫外/可见光照、电化学氧化/还原、化学氧化/还原等作用下,多酸会发生可逆的氧化还原反应并伴随着可逆的变色性质,还原态多酸在可见区有宽的吸收峰,可以作为能量受体被用于荧光开关的设计^[5-7]。

目前,基于稀土多酸荧光开关的研究主要集中在化学响应、光调控、电化学调控荧光开关。在化学响应荧光开关方面,Liu 等^[8]通过 Langmuir-Blodgett (LB)技术构筑了多酸红光薄膜 4-hexadecylaniline/ EuW_{10} ,在 HCl 与 NH_3 刺激下实现了红光薄膜可逆的荧光开关性质,荧光开关的机理归属于 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的激发态电子与 H^+ 之间的电子转移;Song 等^[9]利用旋涂法构筑了聚丙烯腈(PAN)、 EuW_{10} 杂化自支持薄膜 PAN- EuW_{10} ,在 HCl、 H_2S 、 SO_2 刺激下薄膜的荧光淬灭,在 NH_3 刺激下薄膜的荧光恢复,同时实现了对 H_2S 、 SO_2 等气体分子的荧光光谱检测;Wan 等^[10]利用自组装技术制备了稀土多酸/嵌段共聚物 poly(ethylene oxide-*b*-*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate)(PEO-*b*-PDMAEMA) 杂化超分子复合物 DyW_{10} /PEO-*b*-PDMAEMA,在 CO_2 /Ar 的刺激下,该稀土多酸复合物呈现出可逆的化学响应荧光开关性能,同时实现了对 CO_2 分子的荧光光谱检测;Wang 等^[11]在维生素 C/ H_2O_2 的作用下,对稀土多酸 $\text{Eu-PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 可逆的化学响应变色/荧光开关性质进行研究,实现了该稀土多酸对维生素 C 的紫外可见、荧光双光谱可逆检测。在光调控荧光开关方面,Yao 等^[12]利用 Casting 技术制备了 $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]^{13-}$ /Agarose 杂化自支持红光薄膜,在紫外、可见光刺激下,实现了稀土多酸红光薄膜可逆的荧光开关性质,光调控荧光开关的机理归属于分子内荧光共振能量转移。在电化学调控荧光开关方面,Bi 等^[13]利用 Layer-By-Layer (LBL)技术制备了聚乙烯亚胺(PEI)、稀土多酸杂化红光薄膜 $[\text{PEI}/\text{EuGeW}_{11}]_{34}$,在外加氧化还原电位 $-0.85/0.85 \text{ V}$ 下实现了多酸红光薄膜可逆的电致变色/荧光开关性质;随后,该课题组通过 LBL 技术构筑了

一系列 PEI、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)与稀土多酸的发光薄膜 $[\text{PEI}/\text{DyPW}_{11}]_{41}$ 、 $[\text{PDDA}/\text{SmPW}_{11}]_n$,在外加氧化还原电位下实现了橙光及白光薄膜多色可调控荧光开关性能^[14-15];Dong 等^[16]基于多酸(Na-POM)/稀土上转换纳米粒子 (UCNPS) 复合物 UCNPS@Na-POM 可逆的电致变色/荧光开关性质,实现了对抗氧化剂谷胱甘肽的荧光光谱检测;Wu 等^[17]将电化学还原与化学氧化法相结合实现了稀土多酸 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_{2.5}\text{H}_{7.5}[\text{Eu}(\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})_2)_2]$ 可逆的变色/荧光开关性质,同时实现了稀土多酸对 H_2O_2 的紫外可见、荧光双光谱检测。

我们基于分子设计思想及分子间荧光共振能量转移,以可逆电致变色性质的多酸阴离子 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 为能量受体(receptor),以优异绿光性质的 Tb^{3+} 为能量给体(donor),在外加氧化还原电位下对 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}@\text{Tb}^{3+}$ 绿光体系电致变色/荧光开关性能进行调控;考察不同氧化还原电位对混合溶液着色程度及荧光开关能量转移效率的影响,获得多酸还原电子数与荧光开关能量转移效率的内在联系。在此基础上,基于还原态多酸与 H_2O_2 的氧化还原反应,利用电化学还原态多酸 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{12-}@\text{Tb}^{3+}$ 溶液对 H_2O_2 进行紫外可见、荧光双光谱检测。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铽($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)购买于江西赣州稀土集团有限公司;钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.5%)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%)等试剂购买于国药集团化学试剂有限公司,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($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

X 射线衍射仪 (D8 Focus, 德国布鲁克有限公司),测试电压 40 kV,电流 40 mA,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$)测试范围 $3^\circ \sim 80^\circ$;傅立叶红外光谱仪(Nicolet-5700,美国尼高力公司);电化学工作站(CHI660e,上海辰华仪器有限公司),采用三电极体系 (1 cm $\times$ 1 cm 的铂片为工作电极和对电极,Ag/AgCl 为参比电极),电解液为 pH=1 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 (用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的 pH 调节到 pH=1);紫外可见光谱仪(UV-670,上海美普达仪器有限公司),紫外可见光谱与动力学曲线分别通过 Scan、Kinetics 方法测得,比色皿厚度为 1 cm;荧光光谱仪(F-4600,日本日立公司),比色皿厚度为 1 cm,狭缝大小均为 10

nm, 激发波长 $\lambda_{ex} \approx 377$ nm。

1.2 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 的合成与结构

根据文献方法合成了 Dawson 型多酸 $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$ (简称为 P_2W_{18})^[18]。在 Dawson 型多酸阴离子 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 中存在 4 种不同配位氧原子, 即中心氧

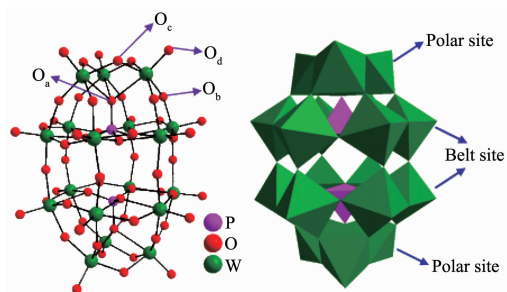


图1 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 多酸阴离子的球棍模型 (左) 和多面体结构 (右)

Fig.1 Ball-stick representation (left) and polyhedral structure of the polyoxoanion $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ (right)

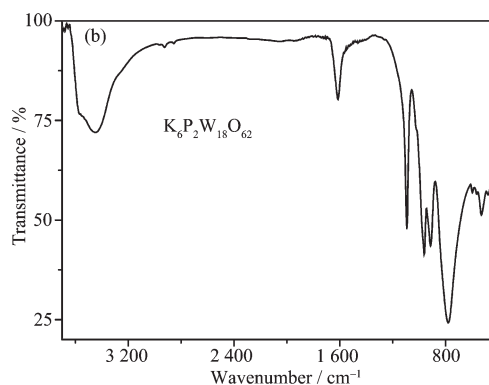
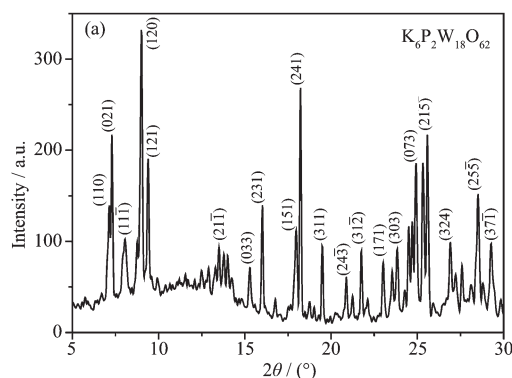


图2 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 的 XRD (a) 和红外光谱图 (b)

Fig.2 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of $K_6P_2W_{18}O_{62}$

1.4 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 溶液的循环伏安曲线

图3为 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 在 $\text{pH}=1$ 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, 半波电位 $E_{1/2}=(E_a+E_c)/2$ (其中 E_a 为阳极峰电位, E_c 为阴极峰电位) 在 -0.04 (I-I'), -0.22 (II-II'), -0.53 (III-III'), -0.75 V (IV-IV') 处出现了 4 对 Dawson 型多酸的特征氧化还原峰, 分别对应于 $1e$ 、 $1e$ 、 $2e$ 、 $2e$ 可逆的氧化还原过程^[21]; 通过对不同扫描速度 50 、 100 、 150 、 200 、 250 、 $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下循环伏安曲线的比较, 发现氧化峰 II、还原峰 II' 的峰电流与扫描速度的平方根成正比, 表明多酸在溶液中的电化学行为属于扩散控制过程^[22]。

1.5 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 溶液的紫外可见光谱

图4为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 溶液的紫外可见吸收光谱, 在紫外区 $190 \sim 380 \text{ nm}$ 范围内出现了

(O_a)、共点相连桥氧(O_b)共边相连桥氧(O_c)、端氧(O_d), 其中极位上的 3 个 WO_6 八面体共边相连形成三金属簇 W_3O_{10} , 而赤道位上的 6 个 WO_6 八面体通过共点、共边交替连接形成六元环, 极位三金属簇与赤道位六元环通过 PO_4 四面体共点相连形成 $PW_9O_{34}^{9-}$, 上下 2 个 $PW_9O_{34}^{9-}$ 共点相连形成了 Dawson 型多酸阴离子 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ (图 1)。

1.3 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 的结构表征

利用粉末 X 射线衍射与红外光谱对 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 的结构进行表征。在 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 的 XRD 图中出现了一系列 Dawson 型多酸的特征衍射峰, 与文献报道基本一致^[19] (图 2a); 在红外光谱中, 波数为 1085 、 961 、 910 、 777 cm^{-1} 处出现了 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 的特征吸收峰, 分别归属于 $P-O_a$ 、 $W-O_d$ 、 $W-O_c$ 、 $W-O_b$ 的对称或不对称伸缩振动^[20], 结果表明已成功合成了 Dawson 型多酸 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ (图 2b)。

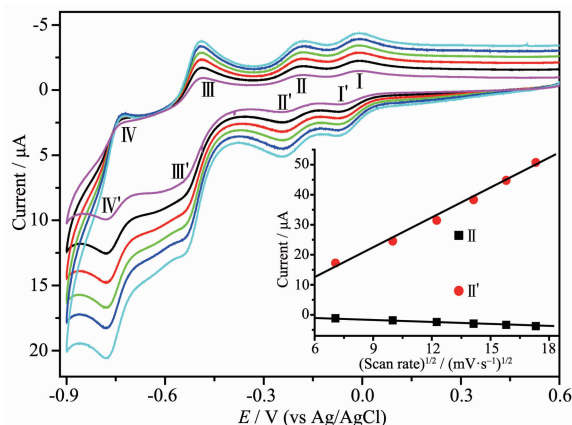


图3 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 溶液在扫描速度为 50 、 100 、 150 、 200 、 250 和 $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammetry curves of $K_6P_2W_{18}O_{62}$ solution with the scan rate 50 , 100 , 150 , 200 , 250 and $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Dawson 型多酸的特征吸收峰, 分别归属于 $O_d \rightarrow W$ (196 nm)、 $O_l/O_c \rightarrow W$ (250、300 nm) 配体到金属的电荷

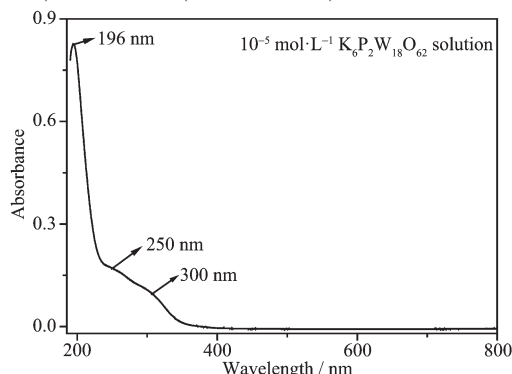


图 4 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 溶液的紫外可见光谱图

Fig.4 UV-Vis spectra of $K_6P_2W_{18}O_{62}$ aqueous solution

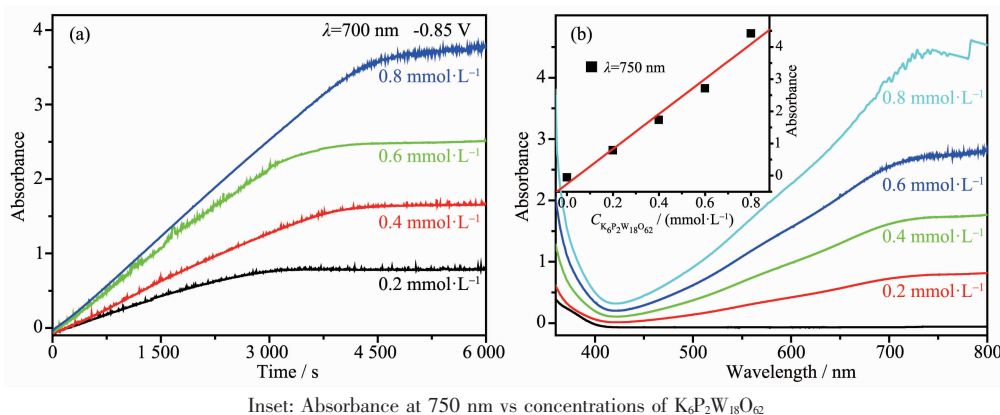


图 5 外加还原电位 -0.85 V 下, 不同浓度 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 溶液在 700 nm 处的吸光度随时间的变化曲线 (a) 及着色平衡时的紫外可见光谱 (b)

Fig.5 Curves of the absorbance at 700 nm versus time (a) and the corresponding absorption spectra at coloring equilibrium (b) of $K_6P_2W_{18}O_{62}$ solution with different concentrations when applied a reduction potential -0.85 V

图 6a 为 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ 与 10 、 20 、 30 、 40 、 50 、 60 、 70 、 80 、 90 、 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $Tb(NO_3)_3$ 混合溶液 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 的荧光光谱, 在 491 、 547 、 588 、 624 nm 处出现了一系列 Tb^{3+} 的特征发射峰, 分

别归属于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的轨道能级跃迁^[25]; 同时随着 Tb^{3+} 浓度的增大, 547 nm 处的荧光发射峰线性增强(图 6b)。

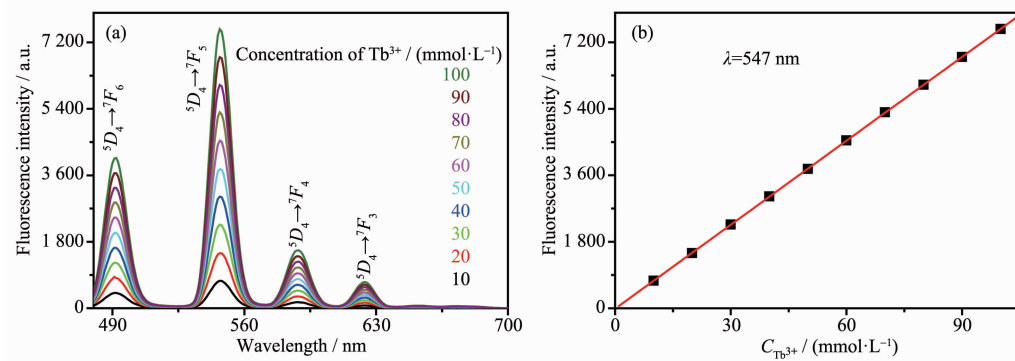


图 6 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 混合溶液的荧光光谱 (a) 及 547 nm 处的荧光强度对 Tb^{3+} 浓度作图 (b)

Fig.6 Fluorescence spectra of the mixed solution $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ (a) and the fluorescence intensity at 547 nm with different Tb^{3+} concentrations (b)

2.2 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 可逆电致变色及荧光开关性能

在外加氧化还原电位 $-0.85/0.85$ V 下, 对 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} K_6P_2W_{18}O_{62}$ 与 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} Tb(NO_3)_3$ 混合溶液的电致变色及电化学调控荧光开关性能进行研究。在外加还原电位 -0.85 V 下, 随着还原时间的延长, 750 nm 处的吸光度逐渐增大, 在可见区 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 范围内出现宽的吸收峰; 而在外加氧化电位 0.85 V 下, 随着氧化时间的延长 750 nm 处的吸光度逐渐降低, 在可见区 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 范围内的吸收

峰消失, 溶液呈现出可逆的电致变色性质(图 7(a, b))。与此同时, 在外加还原电位 -0.85 V 下, 随着还原时间的延长 547 nm 处的荧光强度逐渐降低, 在 $460 \sim 700 \text{ nm}$ 范围内的荧光发射峰减弱, 荧光淬灭; 而在外加氧化电位 0.85 V 下, 随着氧化时间的延长 547 nm 处的荧光强度逐渐增强, 在 $460 \sim 700 \text{ nm}$ 范围内的荧光发射峰恢复, 溶液呈现出可逆的电化学调控荧光开关性质(图 7(c, d))。

将 Tb^{3+} 离子的荧光发射光谱与多酸阴离子的可见吸收光谱重叠, 在外加还原电位 -0.85 V 下,

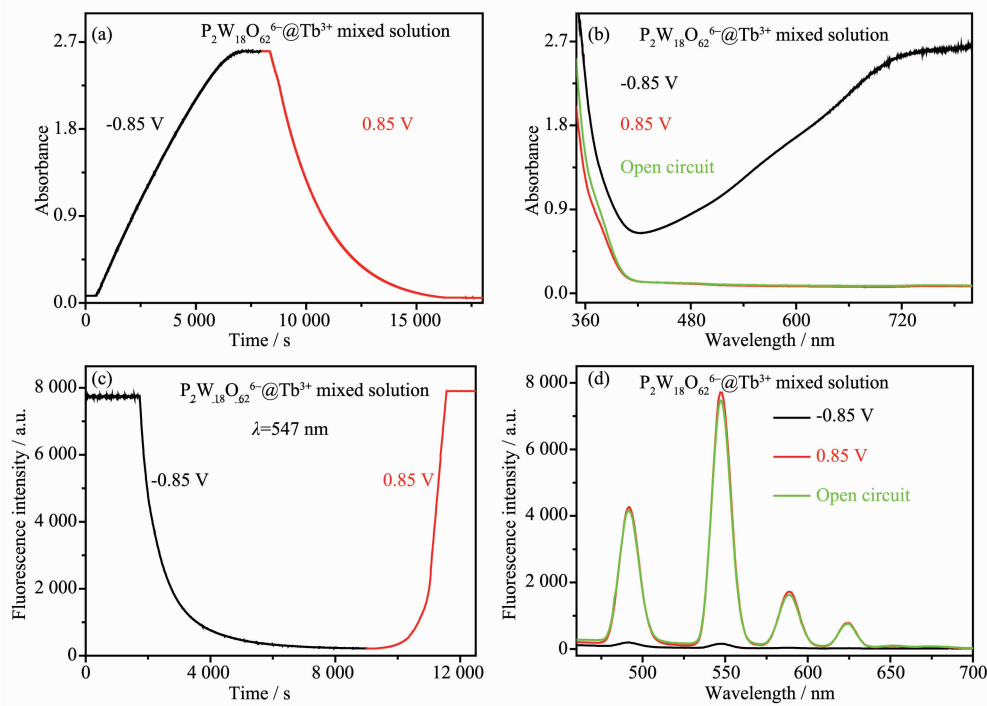


图7 在 $-0.85/0.85$ V 下, 混合溶液 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 的紫外可见动力学曲线 (a)、紫外可见光谱 (b)、荧光动力学曲线 (c) 和荧光光谱 (d)

Fig.7 UV-Vis kinetic curves (a), UV-Vis absorption spectra (b), fluorescence kinetic curves (c) and fluorescence spectra (d) of the mixed solution $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ when applied redox potential $-0.85/0.85$ V

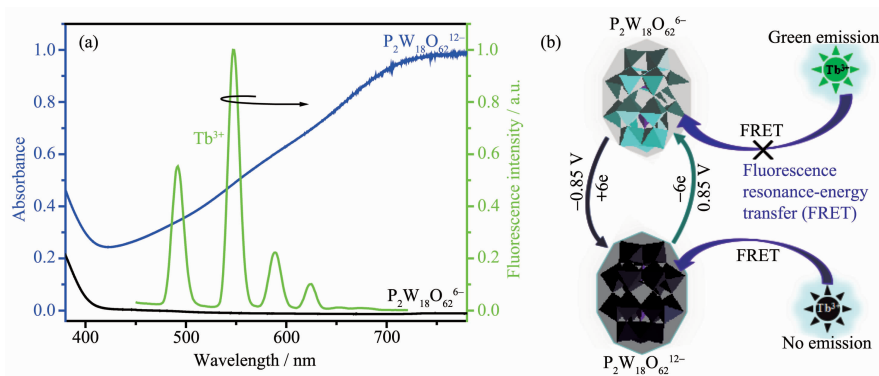


图8 多酸阴离子 $P_2W_{18}O_{62}^{12-}$ 、 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 的紫外可见吸收光谱与 Tb^{3+} 的荧光光谱 (a) 及电致变色/荧光开关过程的机理示意图 (b)

Fig.8 UV-Vis spectra, fluorescence spectra of Tb^{3+} (a) and the mechanism of electrochromic and luminescent switching process (b) of the polyanions $P_2W_{18}O_{62}^{12-}$ and $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$

多酸阴离子 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 得到 6 个电子被还原成 $P_2W_{18}O_{62}^{12-}$, 同时在可见区出现宽的吸收峰(图 8a, 蓝线), 而 Tb^{3+} 的荧光发射峰完全被 $P_2W_{18}O_{62}^{12-}$ 的吸收光谱所覆盖(图 8a, 绿线), 二者可以发生分子间荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)^[26], 能量给体 Tb^{3+} 将辐射出的能量转移给能量受体 $P_2W_{18}O_{62}^{12-}$, 进而导致 Tb^{3+} 的荧光淬灭; 而在外加氧化电位 0.85 V 下, 电化学还原态多酸阴离子 $P_2W_{18}O_{62}^{12-}$ 失去 6 个电子重新被氧化成 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$, 可见区的吸收峰消失(图 8a, 黑线), 此时 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 不能吸收 Tb^{3+} 所辐射的能量, Tb^{3+} 的荧光恢复, 溶液 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 呈现出可逆的电致变色及电化学调控荧光开关效应。图 8b 为 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 混合体系电致变色/荧光开关能量转移过程示意图, 在外加还原电位 -0.85 V 下, 多酸得到电子被还原成 $P_2W_{18}O_{62}^{12-}$, 由无色变为蓝色, 能够吸收 Tb^{3+} 发射出来的绿光, 导致 Tb^{3+} 的荧光淬灭; 而在外加氧化电位 0.85 V 下, $P_2W_{18}O_{62}^{12-}$ 失去电子被氧化成 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$, 由蓝色变为无色, 此时 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 与 Tb^{3+} 之间不发生能量转移,

Tb^{3+} 的荧光恢复。

2.3 氧化还原电位对电致变色及荧光开关性能的影响

在外加不同氧化还原电位 ± 0.38 、 ± 0.69 、 ± 0.85 V 下, 对 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 混合溶液的电致变色及电化学调控荧光开关性质进行研究。利用紫外可见动力学方法对溶液的电致变色响应速度进行考察, 随着还原电位的减小 (-0.38 、 -0.69 、 -0.85 V), 多酸阴离子 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 得电子数增大, 分别获得 2e、4e、6e 的还原产物, 溶液着色平衡所需的时间逐渐缩短(图 9a), 着色平衡时 750 nm 处的吸光度逐渐增强; 随着氧化电位的增大, 溶液褪色过程所需的时间逐渐缩短(图 9b)。同时, 随着还原电位的减小, 着色平衡后溶液的蓝色逐渐加深, 在可见区 400~800 nm 区间内的吸收峰逐渐增强(图 9c); 而随着还原电位的减小, 溶液在 460~700 nm 区间的荧光发射峰逐渐降低, 荧光淬灭程度逐渐增大(图 9d), 在还原电位 -0.38 、 -0.69 、 -0.85 V 下溶液的荧光开关能量转移效率分别为 85.97%、87.53%、93.42%。

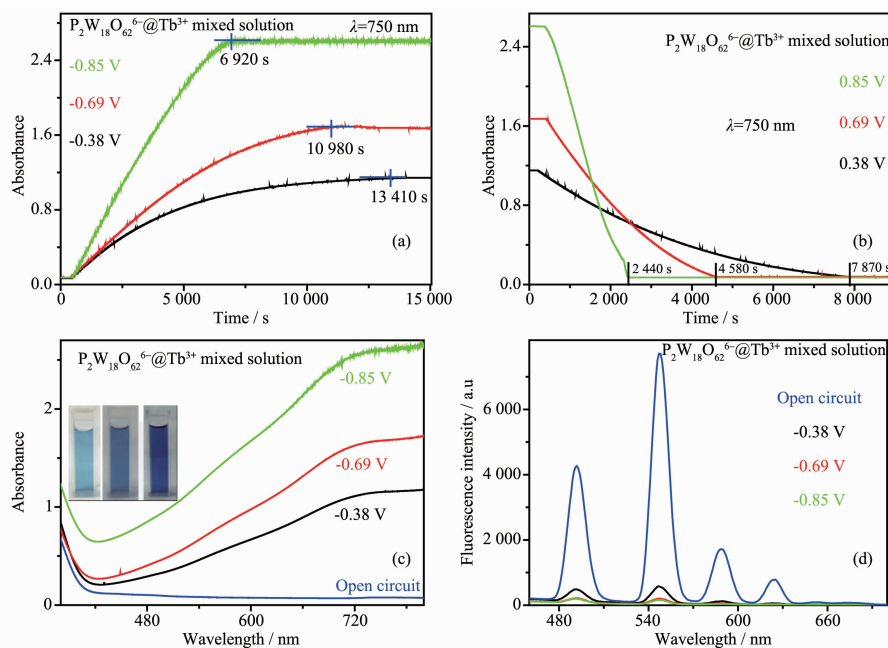


图 9 混合溶液 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 在不同还原电位 (a)、氧化电位 (b) 下的紫外可见动力学曲线; 混合溶液 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 在不同还原电位下的紫外可见光谱 (c)、荧光光谱 (d)

Fig.9 UV-Vis kinetic curves of $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ mixed solution at different reduction potentials (a) and oxidation potentials (b); Corresponding UV-Vis spectra (c) and fluorescence spectra (d) of $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ mixed solution at different reduction potentials

2.4 基于 $P_2W_{18}O_{62}^{12-}@Tb^{3+}$ 溶液电致变色-荧光开关性质对 H_2O_2 的光谱检测

将电化学还原与 H_2O_2 氧化法相结合, 基于

$P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 溶液可逆变色-荧光开关性质实现了对 H_2O_2 紫外可见、荧光双光谱检测(图 10)。在外加还原电位 -0.85 V 下, $P_2W_{18}O_{62}^{12-}@Tb^{3+}$ 溶液在可见区

400~800 nm 范围内出现宽的吸收峰(图 10a);与此同时溶液在 460~700 nm 范围内的荧光发射峰降低,荧光淬灭(图 10c)。而在 0.04、0.08、0.12、0.16、0.20、0.24、0.28 mmol·L⁻¹ 的 H_2O_2 作用下, $P_2W_{18}O_{62}^{12-}$ 被氧化成 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$,溶液的蓝色逐渐消失,随着 H_2O_2 浓度的增大可见区的吸收峰逐渐降低,以 750 nm 处的吸光度对 H_2O_2 的浓度作图,得到吸光度(A)对 H_2O_2 浓度(C)的线性检测方程 $A = -8\,956.5C + 2.636\,8$ (线性相关系数 $r=99.4\%$),该紫外可见光谱法对 H_2O_2 浓度检测的线性范围为 $1.76 \times 10^{-5} \sim 0.28$ mmol·L⁻¹,检出限 $C_L = kS_N/m = 1.76 \times 10^{-2}$ μmol·L⁻¹ (其中

m 为标准曲线的斜率,值为 $-8\,956.5$ L·mol⁻¹; S_N 为标准偏差,值为 5.42×10^{-5} ; k 为置信因子,值为 3)(图 10b);与此同时,随着 H_2O_2 浓度的增大溶液在 460~700 nm 范围内的荧光发射峰逐渐增强、荧光恢复,以 547 nm 处荧光强度的对数对 H_2O_2 浓度作图,获得荧光检测的线性方程 $\ln I = 12\,849.9C + 4.955\,1$ (线性相关系数 $r=96.5\%$),该荧光光谱法对维生素 C 浓度的线性检测范围为 $3.04 \times 10^{-3} \sim 0.28$ mmol·L⁻¹,检出限 $C_L = kS_N/m = 3.04$ μmol·L⁻¹ (其中 $m = 12\,849.9$ L·mol⁻¹; $S_N = 1.30 \times 10^{-2}$; $k = 3$)(图 10d)。

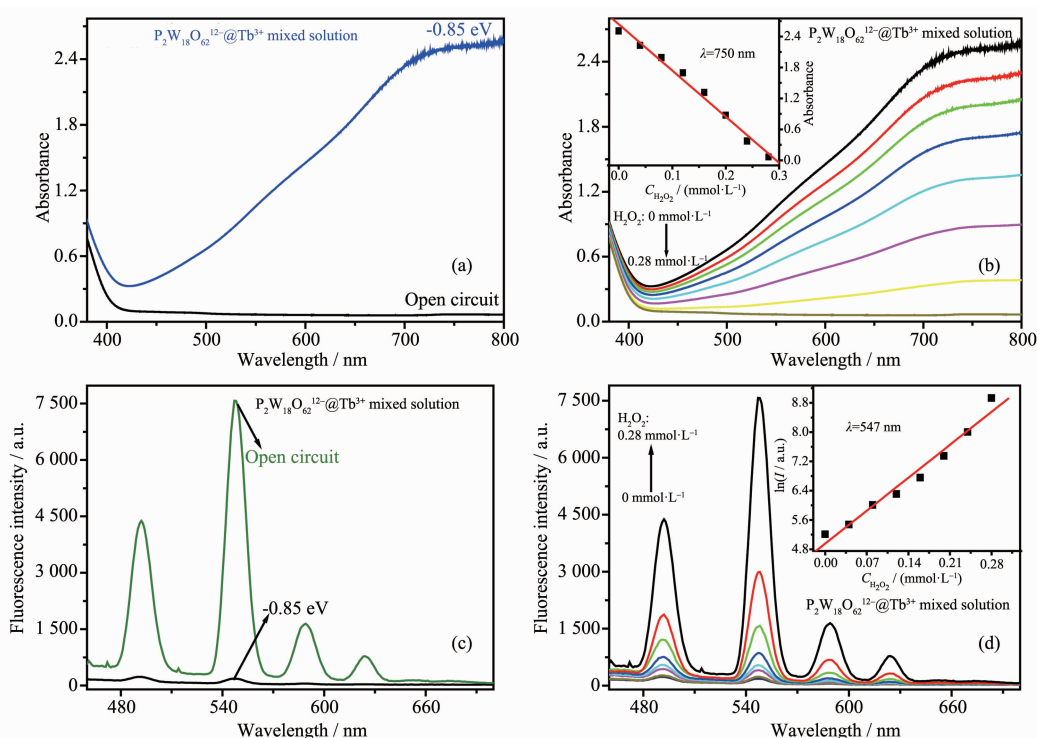


图 10 在 -0.85 V 下 $P_2W_{18}O_{62}^{12-}@Tb^{3+}$ 溶液的紫外可见光谱 (a) 及荧光光谱 (c), 在不同浓度 H_2O_2 下溶液的紫外可见光谱 (b) 及荧光光谱 (d)

Fig.10 UV-Vis spectra (a) and fluorescence spectra (b) of $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ mixed solution when applied a reduction potential -0.85 V; UV-Vis spectra (c) and fluorescence spectra (d) of $P_2W_{18}O_{62}^{12-}@Tb^{3+}$ mixed solution with different H_2O_2 concentrations

3 结 论

在外加氧化还原电位 ± 0.85 V 下, 实现了 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 混合溶液可逆的电致变色及荧光开关双功能性质, 荧光开关的机理归属于变色多酸 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 与绿光 Tb^{3+} 分子间荧光共振能量转移。通过控制还原电位 -0.38 、 -0.69 、 -0.85 V 分别获得多酸阴离子 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 的 $2e$ 、 $4e$ 、 $6e$ 还原产物, 随着还原电子数的增加 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}@Tb^{3+}$ 混合溶液电致变色

着色能力增强、响应速率加快;同时,溶液的荧光淬灭程度逐渐增大,荧光开关能量转移效率分别为 85.97% 、 87.53% 、 93.42% 。最后利用电化学还原态 $P_2W_{18}O_{62}^{12-}@Tb^{3+}$ 溶液对 H_2O_2 紫外可见、荧光双光谱检测,紫外可见光谱法对 H_2O_2 检测的线性方程为 $A = -8\,956.5C + 2.636\,8$, 线性检测范围为 $1.76 \times 10^{-5} \sim 0.28$ mmol·L⁻¹, 检出限为 1.76×10^{-2} μmol·L⁻¹; 荧光光谱法对 H_2O_2 检测的线性方程为 $\ln I = 12\,849.9C + 4.955\,1$, 线性检测范围为 $3.04 \times 10^{-3} \sim 0.28$ mmol·L⁻¹,

检出限为 $3.04 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该研究对多酸基变色/荧光开关体系的设计及其在生化传感领域的应用具有一定的理论及实际意义。

参考文献:

- [1] Qi Q K, Li C, Liu X G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139** (45):16036-16039
- [2] Teunissen A J, Pérez-Medina C, Meijerinkb A. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, **47**(18):7027-7044
- [3] Dolbecq A, Dumas E, Mayer C R, et al. *Chem. Rev.*, **2010**, **110**(10):6009-6048
- [4] Song Y F, Tsunashima R. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, **41** (22): 7384-7402
- [5] Liu S Q, Tang Z Y. *Nano Today*, **2010**, **5**(4):267-281
- [6] Qin B, Chen H Y, Liang H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(9):2886-2888
- [7] Wang B, Ma Y Y, Wang S, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, **2** (22):4423-4427
- [8] Jiang M, Liu M H. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **316**(1):100-106
- [9] Wang X T, Wang J Q, Tsunashima R, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, **52**(7):2598-2602
- [10] Wei H B, Zhang J L, Shi N, et al. *Chem. Sci.*, **2015**, **6**(12): 7201-7205
- [11] WANG Bin(王斌), WANG Xiao-Hong(王晓红), WU Ying-Ga(乌英嘎), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(6):994-1000
- [12] Wang Z L, Ma Y, Zhang R L, et al. *Adv. Mater.*, **2009**, **21** (17):1737-1739
- [13] Wang B, Yin Z D, Bi L H, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46** (38):7163-7165
- [14] Gao W M, Yu T, Wu L X, et al. *Chem. Commun.*, **2016**, **52** (68):10403-10406
- [15] Gao W M, Yu T, Du Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, **8**(18):11621-11628
- [16] Zhai Y L, Zhu C Z, Ren J T, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**(24):2400-2402
- [17] Wang B, Meng R Q, Bi L H, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, **40** (19):5298-5301
- [18] Finke R G, Droegge M W, Domaille P J, et al. *Inorg. Chem.*, **1987**, **26**(23):3886-3896
- [19] Lü Y, Xiao L N, Hao X Y, et al. *Dalton Trans.*, **2017**, **46** (41):14393-14405
- [20] Wang G N, Chen T T, Li S B, et al. *Dalton Trans.*, **2017**, **46** (40):13897-13902
- [21] Zhang Z M, Zhang T, Wang C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(9):3197-3200
- [22] Liu S P, Xu L, Li F Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(6): 1946-1952
- [23] Yamase T. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**(1):307-326
- [24] Chong D D, Wan X H, Zhang J. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, **5** (26):6442-6449
- [25] Ritchie C, Moore E G, Speldrich M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**(42):7702-7705
- [26] Gu H X, Bi L H, Fu Y, et al. *Chem. Sci.*, **2013**, **4**(12):4371-4377