

单分散键合型含钬聚苯乙烯微球的 制备与荧光传感性能

张春燕^{1,2}, 罗建新², 李文军², 欧丽娟², 喻桂朋¹, 潘春跃¹

(1. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083;

2. 湖南工学院材料与化学工程学院, 衡阳 421002)

摘要 制备了一种可定性定量检测水溶液中三价铁离子的含钬聚苯乙烯微球, 分别用固体核磁共振(¹³C CP/MAS NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、元素分析、粒度分析和 ζ 电位分析等对其化学组成和结构形貌进行表征. 当钬配合物单体用量低于 2.5% 时, 可以得到稳定的单分散键合型含钬聚苯乙烯微球. 用紫外光激发时, 该含钬聚苯乙烯微球发射钬离子的特征红光. Fe³⁺ 能猝灭该微球的荧光, 酸根离子和其它金属离子对其干扰较少; 猝灭效率与 Fe³⁺ 浓度在 0~300 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内均呈线性关系; 随着钬配合物单体用量的增加, 微球的荧光增强, 其在检测 Fe³⁺ 的荧光时, 猝灭常数(K_{sv}) 增加, 检测限(LOD) 下降. 调节钬配合物单体的用量, 可获得热性能优异、红光发射强度高且稳定性好的单分散聚苯乙烯荧光微球, 对 Fe³⁺ 荧光检测显示出较高的选择性, 在生物检测 and 环境保护等领域具有较高的应用价值.

关键词 聚苯乙烯微球; 钬配合物; 荧光传感; 铁离子

中图分类号 O631; O614.33+8

文献标志码 A

稀土聚合物荧光微球既具备聚合物微球比表面积大、表面易功能化等优点, 又具有稀土荧光 Stoke 位移大、发射谱带窄及荧光寿命长等优点^[1~3]. 目前, 制备稀土聚合物荧光微球的方法主要有包埋法和化学键合法^[4]. 由于稀土配合物与聚合物基质相容性较差, 采用包埋法时, 两者容易发生相分离, 导致稀土配合物在聚合物基体中分散不均, 易产生荧光“浓度猝灭”^[4]. 化学键合法是指将稀土配合物通过共价键连接在微球中, 分散均匀, 稳定性好, 结构性能易于调节. 键合型稀土聚合物微球常采用分散聚合、乳液聚合、无皂乳液聚合和种子聚合等方法^[4~7]. 其中, 无皂乳液聚合不需要乳化剂, 制得微球表面洁净, 粒径及其分布可控, 已成为制备聚合物功能微球的方法之一^[5~8]. 周英杰等^[5] 通过无皂乳液聚合制备了含钬共聚物荧光微球; 由于加入了柔性单体丙烯酸酰胺, 微球出现了一定程度的黏连. Zhu 等^[6,7] 通过两步无皂种子乳液聚合制得核壳型磁性荧光微球, 在光学/磁共振探针方面应用前景巨大, 但在荧光传感检测水溶液中金属离子方面鲜见报道.

铁是生物组织所必需的金属元素, 调节着生物体中氧代谢和转录调控等生物过程^[9,10]. 但铁过量会导致老年痴呆和帕金森症^[11,12]. 因此, 铁离子的荧光检测及其传感材料的设计合成已成为近几年的研究热点^[13~18]. 本课题组通过无皂乳液聚合制备得到含吡啶共聚物微球, 利用其具有较大的比表面积和较强的荧光强度, 用于水溶液中铁离子检测具有较高的选择性和灵敏度^[19]. 但该共聚物微球的荧光为蓝紫光, 用肉眼难以辨识, 作为传感材料有一定的局限性.

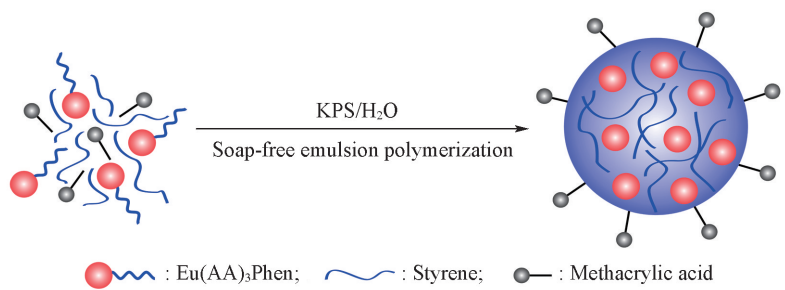
收稿日期: 2018-05-25. 网络出版日期: 2018-12-04.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21376272, 21674129)、国家级大学生创新创业训练计划项目(批准号: 教高司函[2017]40 号)、湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目(批准号: 湘教通[2017]205 号、湘教通[2018]255 号)和湖南省“十二五”重点建设学科(批准号: 湘教发[2011]76 号)资助.

联系人简介: 罗建新, 男, 博士, 副教授, 主要从事荧光功能材料研究. E-mail: luojianxin392@163.com

潘春跃, 男, 博士, 教授, 主要从事多孔材料研究. E-mail: panchunyue@csu.edu.cn

本文采用简单的一步无皂乳液聚合法(Scheme 1)制备了可发射红光的键合型含铕聚苯乙烯荧光微球,并探讨了其在水溶液中 Fe^{3+} 荧光检测方面的应用.



Scheme 1 Preparation of the Eu-containing polystyrene microspheres

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铕配合物单体[Eu(AA)₃Phen]和去离子水,自制;苯乙烯(St),甲基丙烯酸(MAA)和过硫酸钾(KPS),分析纯,阿拉丁试剂公司;氯化钾、氯化钙、氯化镁、氯化铁、氯化钴、氯化镍、氯化铜、氯化锡、氯化汞、氯化铅、氯化锰及硝酸银,天津科密欧化学试剂有限公司.

德国 Bruker 公司 Bruker Avance III HD 400 型核磁共振波谱仪(¹³C CP/MAS NMR);美国 Thermo Scientific 公司 Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱(FTIR)仪, KBr 压片;德国 Elementar 公司 Vario EL 型元素分析仪;美国 Thermo Scientific 公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪;日本日立 S-4800型场发射扫描电子显微镜(SEM),加速电压 20 kV;日本日立 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM),加速电压 200 kV;英国马尔文公司 Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒径及 zeta 电位分析仪;美国 TA 公司 Q20 型示差扫描量热分析(DSC)仪;美国 TA 公司 Q50 型热重分析(TGA)仪,氮气保护,升温速率为 10 ℃/min;日本岛津公司 UV-2700 型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计;美国安捷伦公司 F-2500 型荧光分光光度计.

1.2 含铕聚苯乙烯微球的制备

参考文献[19]方法,采用无皂乳液聚合制备含铕聚苯乙烯微球. 首先将 80 mL 蒸馏水加入 250 mL 三口烧瓶中,通入 N₂ 气,并于 70 ℃ 搅拌 30 min,除去反应体系中的 O₂. 将 8 g 苯乙烯(St)、1 g 甲基丙烯酸(MAA)和一定量的 Eu(AA)₃Phen 加入反应瓶;搅拌 15 min 后,再将过硫酸钾(KPS)溶液(0.1 g KPS 溶于 10 mL 蒸馏水)加入反应瓶中,于 70 ℃ 恒温搅拌反应 24 h. 反应产物经过离心分离,并用蒸馏水和乙醇交替洗涤 3 次. 固体产物 60 ℃ 真空干燥 24 h,得到的含铕聚苯乙烯微球分别标记为 *n*-PSEu-0~*n*-PSEu-5,单体投料比和产物性能列于表 1.

Table 1 Composition, yield, stability and particle size of the Eu-containing polystyrene microspheres

Microsphere	Mass fraction of Eu-complex(%)		<i>C</i> _{COOH} ^c (%)	Stability	Yield(%)	<i>d</i> ^d /nm	PDI ^d	<i>ζ</i> ^d /mV
	Theoretical ^a	Actual ^b						
<i>n</i> -PSEu-0	0	0	37	Stable	91	208	0.055	-26.9
<i>n</i> -PSEu-1	0.25	0.24	35	Stable	86	287	0.057	-26.5
<i>n</i> -PSEu-2	0.63	0.60	33	Stable	84	342	0.064	-25.8
<i>n</i> -PSEu-3	1.25	1.19	32	Stable	81	384	0.069	-25.7
<i>n</i> -PSEu-4	2.50	2.38	31	Stable	78	451	0.081	-23.9
<i>n</i> -PSEu-5	3.75	3.59	24	Unstable	69	526	0.232	-17.6

a. Calculated according to feed composition based on the amount of styrene; *b.* calculated according to elemental analyses; *c.* determined by acid-base titration analysis; *d.* determined by Malvern particle size and *ζ* potentiometer.

1.3 测试与表征

采用称重法测量微球的产率;参照文献[20]方法,采用酸-碱滴定分析测试微球表面羧基含量:称取一定量的微球于锥形瓶中,加入甲醇,超声分散 10 min,加入 0.1~0.15 mL 0.1%的酚酞溶液作指示

剂,用 KOH 标准溶液滴定至浅粉红色(15~30 s 内不褪色);用相同的方法对甲醇进行空白滴定,按下式计算微球表面的羧基含量[$C_{\text{COOH}}(\%)$]:

$$C_{\text{COOH}} = \frac{c(v - v_0)}{N_0} \times 100\%$$

(1)

式中: v 和 $v_0(\text{L})$ 分别为滴定样品和空白样品所消耗的 KOH 标准溶液的体积, $c(\text{mol/L})$ 为 KOH 标准溶液的浓度, $N_0(\text{mol})$ 为根据配方计算所得相应 MAA 中羧基摩尔量.

含铈聚苯乙烯微球水分散液对金属离子的传感实验:在室温条件下,向含铈聚苯乙烯微球水分散液中连续滴加金属离子溶液,然后立即测定体系的荧光光谱.

2 结果与讨论

2.1 含铈聚苯乙烯微球的制备与表征

以水为介质,苯乙烯为基体单体,甲基丙烯酸为水溶性单体,铈配合物[$\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$]为功能单体和交联单体,用过硫酸钾引发无皂乳液聚合制得含铈聚苯乙烯微球(Scheme 1).由于 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 的位阻效应,微球中的铈配合物的实际含量低于理论含量(表 1).随着 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 用量的增加,实际含量与理论值的差值越来越大,且微球的产率亦下降;同时,微球表面的羧基含量(C_{COOH})下降,导致其表面 ζ 电位下降,无皂乳液聚合的稳定性下降,微球容易聚集形成大粒子^[5].因此,微球的粒径增大并且粒径分布(PDI)变宽.当 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 用量控制在质量分数为 2.5% 以内,可得到稳定的、单分散、键合型含铈聚苯乙烯微球(图 1).

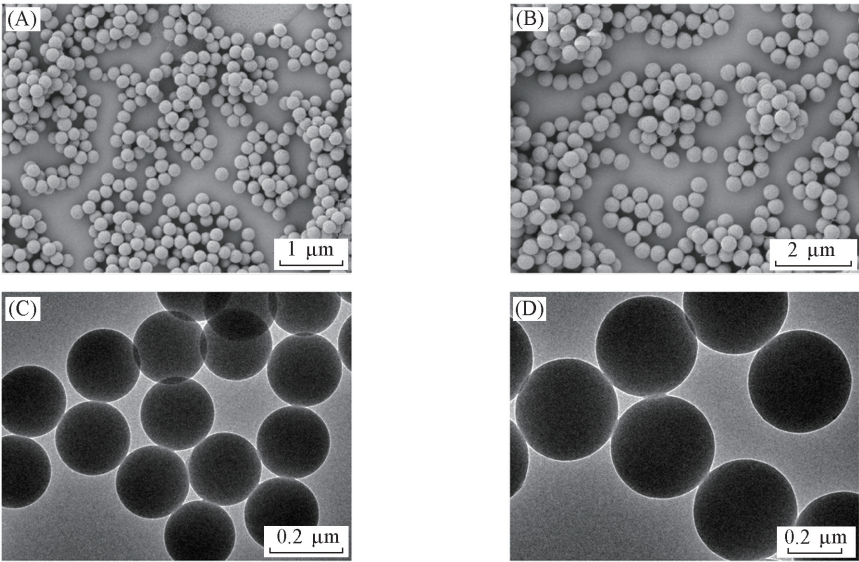


Fig.1 SEM(A, B) and TEM(C, D) images of *n*-PSEu-0(A, C) and *n*-PSEu-4(B, D)

图 2(A) 给出 *n*-PSEu-0 和 *n*-PSEu-4 的 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图. 可见 2 种微球在 δ 18, 30 和 178 处都分别出现了一 CH_3 (f), 一 CH_2 (b)和一 COOH (g)的碳峰. 由于取代基(苯基、羧基)的不同, 一 CH 的特征峰分别出现在 δ 39(a)和 44(e, h). 由于铈配合物的含量较低, 其特征峰较弱, 且易被苯基特征峰掩盖. 尽管如此, *n*-PSEu-4 在 δ 137 处仍然可见 Phen 中 Cl 的特征峰. 图 2(B) 为铈配合物单体和含铈聚苯乙烯微球的 FTIR 图谱. 可见 2 种含铈聚苯乙烯微球在 1703 和 3470 cm^{-1} 处都出现了 MAA 单元的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 振动峰; 在 $1450\sim 1600$ 和 $700\sim 755\text{ cm}^{-1}$ 处出现了芳基中的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰; 在 3000 cm^{-1} 附近出现了一 CH_3 和一 CH_2 的特征峰. 与 *n*-PSEu-0 不同, *n*-PSEu-4 在 418 cm^{-1} 处还出现了 $\text{Eu}-\text{O}$ 和 $\text{Eu}-\text{N}$ 的特征峰, 与 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 相似. 在 XPS 谱图[图 2(C)~(E)] 中, *n*-PSEu-0 和 *n*-PSEu-4 均在 285 和 532 eV 处出现 C_{1s} 和 O_{1s} 的特征峰; 并且, *n*-PSEu-4 在 399 和 1140 eV 处分别出现了 N_{1s} 和 Eu_{3d} 的特征峰. 结果表明, 得到目标含铈聚苯乙烯微球[图 2(A)插图].

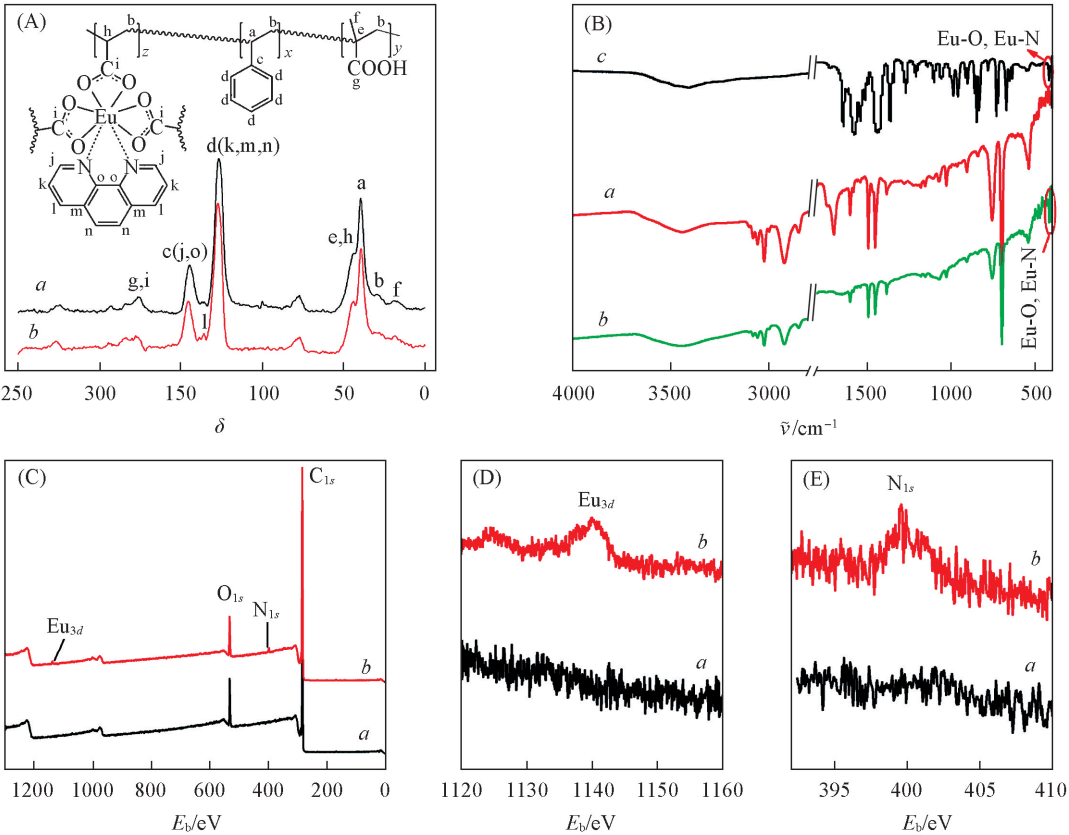


Fig.2 ^{13}C CP/MAS NMR spectra(A) , FTIR spectra(B) , XPS scan survey(C) , Eu_{3d} (D) and N_{1s} (E) XPS spectra of the Eu-containing polystyrene microspheres

Inset: chemical structural formula of the Eu-containing polystyrene microspheres. *a.* *n*-PSEu-0; *b.* *n*-PSEu-4; *c.* $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$.

2.2 热性能

含铈聚苯乙烯微球的 DSC 曲线如图 S1(见本文支持信息)所示. 随着铈配合物单体用量从 0 增加到 2.5%, 含铈聚苯乙烯微球的玻璃化转变温度(T_g)从 103 ℃ 逐渐增加到 117 ℃(表 2). 这是因为刚性的铈配合物大体积单元的引入, 增加了链段运动的位阻, 使含铈聚苯乙烯微球的玻璃化转变温度升高. 由于铈配合物的含量较低, 各含铈聚苯乙烯微球的 TGA 曲线和 DTG 曲线几乎重叠(图 S2, 见本文支持信息). 随着 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 用量的增加, 热分解起始温度(T_d)和峰值温度(T_p)逐渐降低(表 2). 说明铈配合物的引入在一定程度上降低了含铈聚苯乙烯微球的热稳定性. 但含铈聚苯乙烯微球的热性能仍然优于铈配合物单体(图 S3, 见本文支持信息). 当 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 用量控制在 2.5% 以内, 其 T_g , T_d 和 T_p 分别超过 106, 333 和 424 ℃, 表明其热性能完全能满足其在光电显示和荧光传感等多领域的应用要求.

Table 2 Thermal, luminescence and sensing properties of the Eu-containing polystyrene microspheres

Microsphere	$T_g^a/\text{℃}$	$T_d^b/\text{℃}$	$T_p^c/\text{℃}$	$I^d/\text{a.u.}$	$10^{-3}K_{SV}^e/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{LOD}^f/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
<i>n</i> -PSEu-0	103	351	446	—	—	—
<i>n</i> -PSEu-1	106	360	442	14	5.93	5.1
<i>n</i> -PSEu-2	110	352	439	45	6.21	3.9
<i>n</i> -PSEu-3	114	351	436	85	7.45	3.2
<i>n</i> -PSEu-4	117	333	424	115	8.37	2.6
<i>n</i> -PSEu-5	—	249	416	119	8.71	2.7

a. Determined by DSC; *b.* the temperature at which 5% mass loss of the microspheres was reached from TGA; *c.* the temperature at the maximum decomposition rate of the microspheres; *d.* the intensity of the emission peaks located at 616 nm, $\lambda_{ex}=300$ nm; *e.* determined by Stern-Volmer equation; *f.* limit of detection calculated according to equation: $\text{LOD}=3S_d/m$.

2.3 发光性能

图 3(A) 给出含铈聚苯乙烯微球的激发光谱. 含铈聚苯乙烯微球在 300 nm 附近出现了较强的激发峰, 与铈配合物单体相似(图 S4, 见本文支持信息), 归属于配体的激发; 同时, 在 450 nm 处也出现 Eu^{3+} 的特征激发峰, 但该峰较弱, 说明 Eu^{3+} 的发光主要源于配体的敏化, 也即配体到 Eu^{3+} 的能量传递. 图 3(B) 给出用 300 nm 的紫外光激发时其发射光谱. 在 591 和 616 nm 处分别出现 Eu^{3+} 的磁偶极跃迁峰 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) 和受迫电偶跃迁峰 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$); 其中, 616 nm 处的峰强度明显大于 591 nm 处的跃迁, 说明 Eu^{3+} 处在非对称化学环境中^[5]. 该微球的发射光谱与铈配合物单体相似(图 S4), 说明共聚形成微球后, 铈配合物的配位结构没有发生变化. 随着铈配合物含量的增加, 含铈聚苯乙烯微球的发光逐渐增强(表 2). 用 254 nm 的紫外光照射, 微球乳液显示红色荧光, 且随铈配合物含量的增加而增强[图 3(B)插图]. 此外, 含铈聚苯乙烯微球水分散液的发光强度几乎不随时间变化(图 S5, 见本文支持信息), 说明其在水中的发光稳定性高.

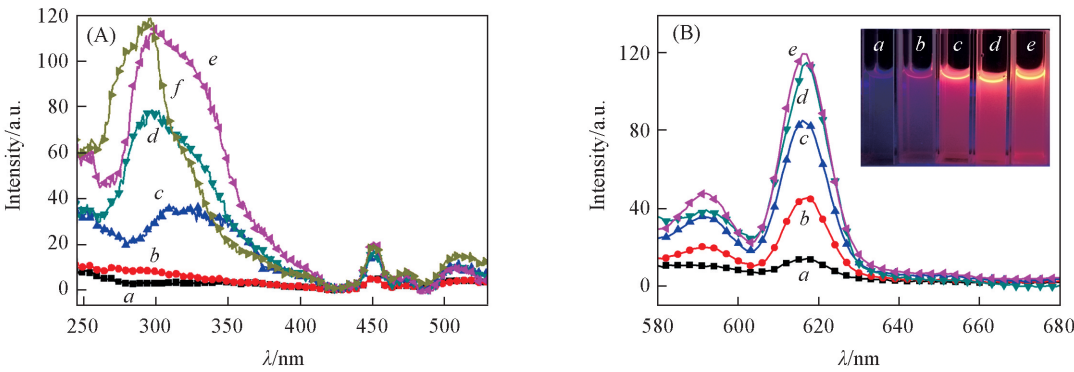


Fig.3 PL excitation(A) and emission(B) spectra of the water-dispersed Eu-containing polystyrene microspheres

$\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$. Inset of (B): the fluorescence photographs of the water-dispersed Eu-containing polystyrene microspheres(0.5 mg/mL) under UV-light irradiation. (A) a. *n*-PSEu-0; b. *n*-PSEu-1; c. *n*-PSEu-2; d. *n*-PSEu-3; e. *n*-PSEu-4; f. *n*-PSEu-5. (B) a. *n*-PSEu-1; b. *n*-PSEu-2; c. *n*-PSEu-3; d. *n*-PSEu-4; e. *n*-PSEu-5.

2.4 荧光传感性能

由于 *n*-PSEu-4 的粒径均一、荧光强度较高且发光稳定性好, 以其为例探讨含铈聚苯乙烯微球对各种金属离子的荧光响应. 将各种金属盐溶液加入 *n*-PSEu-4 的水分散液中, 测定其荧光强度变化. 由图 4 可见, Fe^{3+} 能有效猝灭 *n*-PSEu-4 的发光, 猝灭效率 $[(I_0 - I)/I_0]$ 达到了 85%; 而其它金属离子对 *n*-PSEu-4 的猝灭效率均低于 15%. 在不同酸根离子 (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^-) 或其它金属离子存在下, Fe^{3+} 对 *n*-PSEu-4 的荧光猝灭效率均可以达到 85% 左右. 研究发现, 含铈聚苯乙烯微球对 Fe^{3+} 的荧光检测具有较高的选择性, 这可能是由于 Fe^{3+} 与 N 和 O 的结合能力较强, 容易与配体发生配位作用, 从而导致铈配合物的配位结构发生了一定改变^[16,17].

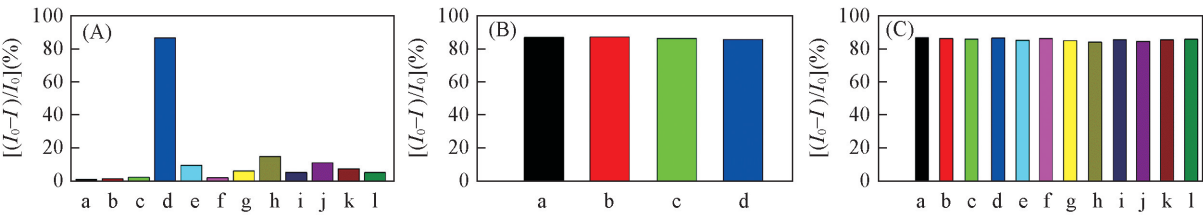


Fig.4 Fluorescence response profiles of *n*-PSEu-4 in aqueous solutions(0.5 mg/mL) upon addition of different metal ions(A) , ferric salts(B) and the mixture of Fe^{3+} and different other metal ions(C)

All of the added ion concentrations are 1500 $\mu\text{mol/L}$. (A) a. K^+ ; b. Ca^{2+} ; c. Mg^{2+} ; d. Fe^{3+} ; e. Co^{2+} ; f. Ni^{2+} ; g. Cu^{2+} ; h. Sn^{2+} ; i. Hg^{2+} ; j. Pb^{2+} ; k. Mn^{2+} ; l. Ag^+ . (B) a. Cl^- ; b. SO_4^{2-} ; c. NO_3^- ; d. CH_3COO^- . (C) a. None; b. K^+ ; c. Ca^{2+} ; d. Mg^{2+} ; e. Co^{2+} ; f. Ni^{2+} ; g. Cu^{2+} ; h. Sn^{2+} ; i. Hg^{2+} ; j. Pb^{2+} ; k. Mn^{2+} ; l. Ag^+ .

将 Fe^{3+} 溶液滴加到 $n\text{-PSEu-4}$ 的水分散液中, 检测其荧光光谱的变化(图 5). 随着 Fe^{3+} 浓度的增加 ($0 \sim 1500 \mu\text{mol/L}$), 荧光强度逐渐下降. 当 Fe^{3+} 浓度为 $1500 \mu\text{mol/L}$ 时, 荧光几乎完全猝灭. 设 $n\text{-PSEu-4}$ 水分散液的荧光强度为 I_0 , 滴加 Fe^{3+} 后 $n\text{-PSEu-4}$ 水分散液的荧光强度为 I , 其比值(I_0/I)与 Fe^{3+} 浓度在 $0 \sim 300 \mu\text{mol/L}$ 浓度范围内满足 Stern-Volmer(SV) 方程: $I_0/I = 1 + K_{\text{SV}}[\text{Fe}^{3+}]$, 并呈线性关系 ($R^2 = 0.9946$, 图 5 插图). 根据线性拟合得到 K_{SV} 为 $8.37 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$; 根据 IUPAC ($\text{LOD} = 3S_d/m$) 计算得到检测限 LOD 为 $2.6 \mu\text{mol/L}$, 与文献[13,14]报道的 Fe^{3+} 荧光传感材料相当, 并低于美国环境保护署和世界卫生组织对饮用水中 Fe^{3+} 的限制含量 ($5.4 \mu\text{mol/L}$)^[14]. 随着铈配合物含量的增加, 含铈聚苯乙烯微球的荧光强度增强, 其对 Fe^{3+} 的荧光检测的 K_{SV} 增加, 而 LOD 下降(表 2). 由此可见, 通过调控铈配合物单体的用量, 获得单分散的含铈聚苯乙烯荧光微球, 可高效检测水中 Fe^{3+} 的含量.

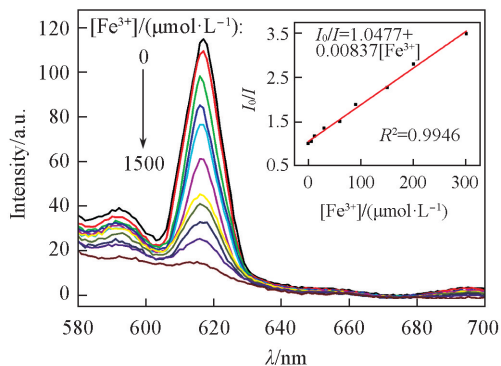


Fig.5 Fluorescence response of $n\text{-PSEu-4}$ in aqueous solutions (0.5 mg/mL) upon addition of Fe^{3+}

Inset of the graph illustrates Stern-Volmer graph of $n\text{-PSEu-4}$.

综上所述, 以水为反应介质, 采用简单的、环境友好的一步无皂乳液聚合方法制备了键合型含铈聚苯乙烯荧光微球, 并研究了铈配合物单体用量对含铈聚苯乙烯微球的结构形貌、化学组成、热性能、发光性能和传感性能的影响. 通过调控铈配合物单体的用量可以获得粒径及其分布可控、热性能优异、荧光强度高、发光稳定性好、对铁离子检测选择性高的单分散键合型含铈聚苯乙烯微球. 同时, 本研究为高选择性高灵敏度的聚合物微球金属离子荧光传感器的设计制备提供了理论依据.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20180383>.

参 考 文 献

- [1] Wolfbeis O. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 4743—4768
- [2] Wang X. H., Chang H. J., Xie J., Zhao B. Z., Liu B. T., Xu S. L., Pei W. B., Ren N., Huang L., Huang W., *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, (273/274), 201—212
- [3] Bünzli J. C. G., *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, (293/294), 19—47
- [4] Yan C. H., Zhang C., Li Y., Zhang M., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2016**, 32(1), 13—18(严长浩, 张超, 李云, 张明. 高分子材料科学与工程, **2016**, 32(1), 13—18)
- [5] Zhou Y. J., Zhu H. E., Zhang J., Yi C. F., Xu Z. S., *Acta Polym. Sin.*, **2012**, (9), 923—928(周英杰, 朱海娥, 张俊, 易昌凤, 徐祖顺. 高分子学报, **2012**, (9), 923—928)
- [6] Zhu H. E., Shang Y. L., Wang W. H., Zhou Y. J., Li P. H., Yan K., Wu S. L., Yeung K. W. K., Xu Z. S., Xu H. B., Chu P. K., *Small*, **2013**, 9(17), 2991—3000
- [7] Zhu H. E., Tao J., Wang W. H., Zhou Y. J., Li P. H., Li Z., Yan K., Wu S. L., Yeung K. W. K., Xu Z. S., Xu H. B., Chu P. K., *Biomaterials*, **2013**, 34, 2296—2306
- [8] Liu R. Q., Liang S., Jiang C., Xu Z. S., Xu H. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(1), 155—160(刘瑞清, 梁爽, 江存, 徐祖顺, 徐海波. 高等学校化学学报, **2016**, 37(1), 155—160)
- [9] Beutler E., *Science*, **2004**, 306, 2051—2053
- [10] Kaplan C. D., Kaplan J., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 4536—4552
- [11] Dornelles A. S., Garcia V. A., Lima M. N. M. D., Vedana G., Alcalde L. A., Bogo M. R., Schreder K. N., *Neurochem. Res.*, **2010**, 35, 564—571
- [12] Gaeta A., Hider R. C., *Br. J. Pharmacol.*, **2009**, 146, 1041—1059
- [13] Zhan Y., Liu Y. L., Liu Q. Q., Liu Z. M., Yang H. Y., Lei B. F., Zhuang J. L., Hu C. F., *Sens. Actuators B*, **2018**, 255, 290—298
- [14] Baral A., Basu K., Roy S., Banerjee A., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 1628—1637
- [15] Xiang Z. H., Fang C. Q., Leng S. H., Cao D. P., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 7662—7665

- [16] Song Y., Fan R. Q., Du X., Xing K., Dong Y. W., Wang P., Yang Y. L., *RSC Adv.*, **2016**, 6, 110182—110189
- [17] Li R., Qu X. L., Zhang Y. H., Han H. L., Li X., *Cryst. Eng. Comm.*, **2016**, 18, 5890—5900
- [18] Zhan Y., Zu H. R., Huang D., Liu Y. L., Hu C. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(9), 1556—1562(战岩, 俎鸿儒, 黄隼, 刘应亮, 胡超凡. 高等学校化学学报, **2017**, 38(9), 1556—1562)
- [19] Zhang C. Y., Luo J. X., Ou L. J., Lun Y. H., Cai S. T., Hu B. N., Yu G. P., Pan C. Y., *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 3030—3037
- [20] Liang Y., Abdelrahman A. I., Baranov V., Winnik M. A., *Polymer*, **2011**, 52, 5040—5052

Preparation and Sensing Properties of Covalent-linked Europium Complex Monodisperse Polystyrene Microspheres[†]

ZHANG Chunyan^{1,2}, LUO Jianxin^{2*}, LI Wenjun², OU Lijuan²,
YU Guipeng¹, PAN Chunyue^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

Abstract Covalent-linked Eu-complex monodisperse polystyrene microspheres were prepared by a simple environment-friendly one-step soap-free emulsion polymerization. Styrene(St), Eu-complex monomer [Eu(AA)₃Phen] and methacrylic acid (MAA) were separately selected as matrix monomer, fluorescent monomer, and water-soluble monomer. Meanwhile, Eu-complex monomer was also acted as cross-linked monomer. The chemical composition and morphology of the copolymer microspheres were characterized by ¹³C CP/MAS NMR, Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), particle size analysis and zeta potential analysis. With the increase of Eu-complex content, the stability of the emulsion decreased, and the particle size and its distribution of the polystyrene microspheres increased; meanwhile, the thermal stability of the polystyrene microspheres was also decreased. Through regulating Eu-complex monomer content (0.25%—2.5%, mass fraction), the polystyrene microspheres feature a stable spherical morphology with a narrow size distribution. Excited by ultraviolet light, the polystyrene microspheres can emit the characteristic red light of europium ion. The luminescence of the polystyrene microspheres originates mainly from the sensitization of ligands to europium ions, that is, the energy transfer from ligands to europium ions. Due to the strong binding ability of Fe³⁺ to N and O atoms, the coordination structure of Eu-complex has changed after adding iron ions. As a result, the luminescence of the polystyrene microspheres can be quenched by Fe³⁺, and the common anions and other metal ions have little interference. The quenching efficiency are linearly related to the concentration of Fe³⁺ ranged from 0 to 300 μmol/L. With the increase of the content of the europium complex monomer, the fluorescence intensity of the polystyrene microspheres is enhanced, and the fluorescence detection K_{SV} of Fe³⁺ is increased, while limit of detection (LOD) is decreased. Regulating the content of the europium complex, the monodisperse copolymer fluorescent microspheres exhibit excellent thermal stability, strong red light emission, and high selectivity for Fe³⁺ fluorescence detection, which have high application value in biological detection and environmental protection.

Keywords Polymer microsphere; Europium complex; Fluorescence sensor; Iron ion

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21376272, 21674129), the National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program Project, China (Jiao Gao Si No.[2017]40), Hunan Province College Students' Research Learning and Innovative Experiment Project, China (Xiang Jiao Tong Nos.[2017]205, [2018]255), and the Construct Program of the Key Discipline in Hunan Province, China (Xiang Jiao Fa No.[2011]76).