

水热合成巯基乙胺稳定的 CdTe 量子点 用于 Cu²⁺ 检测

甘婷婷 张玉钧* 赵南京 肖 雪 殷高方 石朝毅

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 采用水热合成方法制备出水溶性巯基乙胺(CA)稳定的 CdTe(CA-CdTe)量子点,并研究了该量子点对不同金属离子的荧光响应情况。基于 Cu²⁺ 对该量子点具有选择性荧光猝灭,选择粒径大小分别为 3.27 nm 和 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点对 Cu²⁺ 进行荧光响应分析,实现对 Cu²⁺ 的定量分析与荧光检测。研究结果表明,Cu²⁺ 对 CA-CdTe 量子点的荧光猝灭过程可以很好地用 Stern-Volmer 荧光猝灭方程来描述,当 Cu²⁺ 浓度分别在 $4 \times 10^{-6} \sim 44 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.6 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,两种粒径大小的 CA-CdTe 量子点的荧光强度 F_0/F 与 Cu²⁺ 浓度之间具有较好的线性关系,线性相关系数分别为 0.9876 和 0.9964,检测限分别为 $8.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.08 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,并且 CA-CdTe 量子点粒径大小的不同不会影响其对金属 Cu²⁺ 的检测分析。该量子点荧光分析方法简便快速、灵敏度高、选择性好,能够应用于实际水样中 Cu²⁺ 的分析与检测。

关键词 材料;Cu²⁺ 检测;荧光检测;CdTe 量子点;水热合成

中图分类号 O657.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.1216003

Hydrothermal Synthesis of Mercaptoethylamine Stabilized CdTe Quantum Dots and Its Use for Detection of Cu²⁺

Gan Tingting Zhang Yujun Zhao Nanjing Xiao Xue Yin Gaofang Shi Chaoyi

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Water-soluble mercaptoethylamine (CA) stabilized CdTe (CA-CdTe) quantum dots (QDs) are synthesized by hydrothermal synthesis method, and the fluorescent responses of as-prepared CA-CdTe QDs to different metal ions are studied. Based on the selective fluorescence quenching of Cu²⁺ to CA-CdTe QDs, the fluorescent responses of CA-CdTe QDs with particle sizes of 3.27 nm and 3.60 nm to Cu²⁺ are studied. The study results show that the fluorescence quenching process of Cu²⁺ to CA-CdTe QDs can be described well by Stern-Volmer fluorescence quenching equation. There is a good linear relationship between the fluorescence intensity F_0/F and the concentration of Cu²⁺ when the concentration of Cu²⁺ is in the ranges of $4 \times 10^{-6} \sim 44 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.6 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The linear correlation coefficients are 0.9876 and 0.9964 respectively, and the detection limits are $8.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $5.08 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. The study results also show that the difference of particle sizes of CA-CdTe QDs could not affect the detection and analysis of Cu²⁺. The fluorescence method of detecting Cu²⁺ based on CA-CdTe QDs is simple, rapid and sensitive, which can be used well for analysis and detection of Cu²⁺ in actual water samples.

Key words materials; detection of Cu²⁺; fluorescence detection; CdTe quantum dots; hydrothermal synthesis

OCIS codes 160.2540; 160.4760; 300.2530; 300.6170; 300.6280

收稿日期: 2013-07-22; 收到修改稿日期: 2013-08-20

基金项目: 国家 863 计划(2013AA065502)、安徽省科技计划项目(120c0805012)、安徽省自然科学基金(11040606M26)、安徽省杰出青年科学基金(1108085J19)、中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2012071)

作者简介: 甘婷婷(1986—),女,硕士,研究实习员,主要从事水体荧光检测方面的研究。E-mail: tingtinggan@163.com

*通信联系人。E-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn

1 引 言

铜在人体内的含量为 100~150 mg, 是人体中位居第二的必需微量元素, 对于维持血液、中枢神经和免疫系统的正常功能具有非常重要的作用^[1-2]。但是, 铜离子过量, 也会对人的身体产生不良的影响, 如会导致恶心、呕吐、上腹疼痛、急性溶血和肾小管变形等中毒现象^[3]。过量的铜对水生生物的危害更大, 研究表明当铜离子的浓度达到 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 就会对鱼类产生毒性^[4]。目前, 随着工业废水废气的大量排放, 环境中的重金属污染日益严重。过量的重金属如铜在水体中积累, 就会对生物和人类构成巨大的威胁, 由此可见, 及时、准确、快速检测水环境中的铜离子是非常有必要的。传统检测铜离子的方法有原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等^[5-6], 这些方法都存在前处理比较复杂、仪器价格昂贵等缺点。近些年来发展起来的荧光分析方法, 具有操作简便、快速和灵敏度高等优点, 弥补了传统分析方法的不足, 尤其是量子点(QD)荧光分析方法, 已发展成为检测重金属离子的一种新型并且有效的方法。

量子点作为一种新型的荧光半导体纳米材料, 由于具有极其特殊的光学性质^[7], 如激发光谱宽并且连续分布^[8-9], 发射光谱较窄并且对称, 无拖尾现象^[10], 抗光漂白能力强^[11], 荧光寿命较长^[12], 荧光发射波长具有可调性^[13-14]等特点, 逐渐取代了传统有机荧光染料中的地位。自从 Chen 等^[15]首次提出以 CdS 量子点作为荧光探针选择性检测 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 以来, 很多研究人员都致力于研究量子点与金属离子之间的相互作用, 以实现量子点荧光分析方法在重金属离子检测方面的应用。尤其是以功能化的量子点作为荧光探针检测铜离子, 已有一些相关的研究报告。如 Chen 等^[16]利用合成的 L-半胱氨酸稳定的 CdS 量子点检测 Cu^{2+} , Xie 等^[17]等采用牛血清白蛋白修饰的 CdSe-ZnS 量子点作为 Cu^{2+} 选择性荧光探针来对 Cu^{2+} 进行检测, Liu 等^[18]借助于草甘膦农药, 用 CdTe/CdS 量子点荧光分析方法检测 Cu^{2+} 等。但是上述方法所用的量子点都为水相合成方法直接制得的水溶性量子点, 由于水相合成方法加热温度低, 量子点的成核与生长不能较好地分开, 致使制得的量子点粒径大小不均匀、半峰全宽较宽、荧光量子产率较低, 因而影响量子点荧光分析方法检测铜离子的灵敏度。而量子点的水热合成方法, 是在水相合成方法的基础之上, 采用高温水热环境控制量子点的生长, 具有操作简单、反应时间短等优点,

是一种具有广阔发展前景的量子点制备方法^[19-20]。巯基乙胺(CA)在配位化学的研究领域中是一种非常重要的螯合剂, 以巯基乙胺为稳定剂所制得的量子点, 在多个方面具有较好的应用, 但是在重金属离子检测方面, 尤其是 Cu^{2+} 检测方面研究较少。

本文以巯基乙胺为稳定剂, 采用水热合成方法制备出具有不同粒径大小的性质优良的 CdTe 量子点; 并采用紫外(UV)-可见分光光度计和荧光分光光度计对所制得的巯基乙胺稳定的 CdTe (CA-CdTe)量子点的光谱性质进行表征和研究; 在最优的实验条件下, 分别选用粒径大小为 3.27 nm 和 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点对 Cu^{2+} 进行荧光响应分析, 基于荧光猝灭现象, 实现对 Cu^{2+} 的定量分析与荧光检测, 并研究 CA-CdTe 量子点粒径大小的不同对 Cu^{2+} 荧光检测的影响。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

实验中所用的仪器: 岛津 UV-2550 型紫外-可见分光光度计; Hitachi F-7000 型荧光光谱仪; PHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂); ZNCL-S 智能恒温磁力搅拌器; MTN-28000W 氮吹仪; AL-104101 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司); DHG-9101-2SA 型电热恒温鼓风干燥箱(上海市三发科学仪器有限公司); KH-50 高温加热反应釜(上海鹰迪仪器设备有限公司)。所有光学测试均在室温下进行。

实验中所用到的试剂: 碲粉(Te, 质量分数为 99.9%)、硼氢化钠(NaBH_4 , 质量分数 99%)、氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 99%)均购自天津市光复精细化工研究所; β -巯基乙胺(质量分数 95%, Aladdin); $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液; 不同 pH 值的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc-HAc 缓冲溶液; 不同 pH 值的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液; 不同 pH 值的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 - K_2HPO_4 缓冲溶液; Cu^{2+} 标准溶液, 即 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 使用时用去离子水稀释到所需浓度; 其他金属离子来自于 KCl, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , NaCl, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 均购自天津市光复精细化工研究所; 实验用水为 Molecular 超纯水。

2.2 巯基乙胺稳定的 CdTe 量子点水热合成

取去离子水 3 mL 置于 10 mL 反应瓶中,通 N₂ 除氧一段时间后,向反应瓶中加入一定量的 NaBH₄ 和 Te 粉,在磁力搅拌下,继续通氮气,常温下反应得到淡粉色透明的 NaHTe 水溶液,密封保存备用。

称取 0.4567 g CdCl₂·2.5H₂O 于 250 mL 三口烧瓶中,加入 100 mL 去离子水使其全部溶解,再加入 0.3703 g β-巯基乙胺,完全溶解并且混合均匀后,用 1 mol·L⁻¹ HCl 调节溶液的 pH 值为 5.0 左右,在剧烈搅拌下通 N₂ 脱氧 30 min,然后迅速加入上述新制备的无氧 NaHTe 溶液,混合溶液立即变为红褐色,继续通 N₂,并且不断搅拌,得 CA-CdTe 量子点前驱体溶液(此时得到的前驱体溶液无荧光产生)。将前驱体溶液转移至聚四氟乙烯内衬的水热合成反应釜中,并将反应釜放入 160 °C 烘箱中加热制得透明的 CA-CdTe 量子点溶液。

2.3 反应条件优化实验

根据文献报道,溶液的 pH 值会对量子点的荧光有一定的影响^[21],因此在用 CA-CdTe 量子点检测金属离子之前,选取磷酸氢二钠-柠檬酸、磷酸氢二钠-磷酸二氢钠^[22]、醋酸-醋酸钠三种缓冲溶液作为缓冲体系分别测定 CA-CdTe 量子点的荧光强度。具体实验过程:在 10 mL 比色管中,分别加入 200 μL 浓度为 1×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的 CA-CdTe 量子点溶液和 100 μL 不同 pH 值的上述缓冲溶液,然后用去离子水稀释到刻度。在相同条件下采用荧光分光光度计以 330 nm 为激发波长进行荧光扫描,记录荧光发射峰处的荧光强度。

2.4 不同金属离子对 CA-CdTe 量子点荧光性质影响实验

选取如下常见金属离子: Cu²⁺, Ag⁺, K⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Na⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, NH₄⁺, Fe²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, 分别配制浓度为 0.04 mol·L⁻¹ 的储备液。

在 10 mL 比色管中,依次加入 200 μL 粒径大小为 3.27 nm,浓度为 1×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的 CA-CdTe 量子点溶液,100 μL pH 值为 5.0,浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 的 NaAc-HAc 缓冲溶液,再分别加入 20 μL 浓度为 0.04 mol·L⁻¹ 的不同金属离子溶液,用去离子水稀释到刻度并摇匀,反应 10 min,为待测液。以不加金属离子,直接用去离子水稀释到刻度的 CA-CdTe 量子点缓冲溶液体系作为参比溶液。在荧光分光光度计上以 330 nm 为激发波长,在荧光发射峰 585 nm 处分别记录参比和待测液的

荧光强度。

2.5 不同浓度 Cu²⁺ 对 CA-CdTe 量子点荧光性质影响实验

在 10 mL 比色管中,依次加入 200 μL 粒径大小为 3.27 nm,浓度为 1×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 或粒径大小为 3.60 nm,浓度为 5×10⁻⁶ mol·L⁻¹ 的 CA-CdTe 量子点溶液,100 μL pH 值为 5.0,浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 的 NaAc-HAc 缓冲溶液,再分别加入不同量的 Cu²⁺ 溶液,用去离子水稀释至刻度并摇匀,反应 10 min,为待测液。以不加 Cu²⁺,直接用去离子水稀释到刻度的 CA-CdTe 量子点缓冲溶液体系作为参比溶液。在荧光分光光度计上以 330 nm 为激发波长,发射狭缝宽为 5 nm 对待测液和参比液进行荧光扫描。

3 结果与讨论

3.1 巯基乙胺稳定的 CdTe 量子点的光谱表征

水热合成方法依靠高温加热来控制纳米晶体的生长,通过控制不同的加热时间来控制量子点粒径的大小,在本实验中,采用高温 160 °C 来加热前驱体溶液。图 1 为在加热温度为 160 °C,反应前驱体溶液 pH 值为 5.0,不同加热时间条件下制得的 CA-CdTe 量子点的归一化紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱。从图中可以看出,当加热时间分别为 80、100、120 min 时,紫外-可见吸收光谱的吸收峰波长分别为 553、576、593 nm,相应的荧光发射峰波长分别为 585、615、635 nm,可见随着加热时间的延长,量子点纳米晶体逐渐长大,量子点的吸收峰和荧

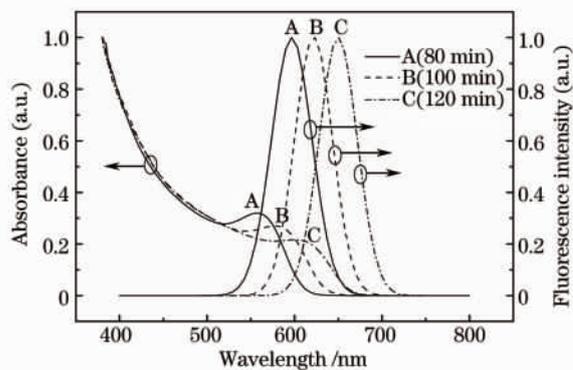


图 1 不同加热时间制得的 CA-CdTe 量子点的归一化紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱(激发波长: 330 nm)
Fig. 1 Normalized UV-visible absorption spectra and fluorescence emission spectra of obtained CA-CdTe QDs with different heating time (excitation wavelength: 330 nm)

光发射峰都向长波长的方向移动,并且吸收光谱和荧光发射光谱都有所展宽,荧光发射光谱呈高斯分布,对称性好,无拖尾现象,说明加热时间越长,CdTe量子点不断生长,粒径越大,同时粒径尺寸分布的范围也逐渐变宽。此外,加热时间分别为80、100、120 min时所制得的CA-CdTe量子点的斯托克斯位移分别为32、39、42 nm,也呈现出随着加热时间的增加,斯托克斯位移变大的规律。

估算CdTe量子点粒径尺寸 D (nm)的经验公式^[23]为

$$D = 9.8127 \times 10^{-7} \lambda^3 - 1.7147 \times 10^{-3} \lambda^2 + 1.0064 \lambda - 194.84, \quad (1)$$

式中 λ 为样品紫外-可见吸收光谱中的第一激子吸收峰的波长(单位:nm)。根据(1)式可得,在图1中加热时间分别为80、100、120 min时所制得的CA-CdTe量子点的粒径大小依次为3.27、3.47、3.60 nm。

3.2 CA-CdTe量子点对金属离子荧光响应实验条件选择研究

不同配体稳定的CdTe量子点,在不同的pH值及不同的缓冲溶液体系中,会表现出不同的荧光变化情况。巯基乙胺稳定的CdTe量子点,自由端的氨基在溶液中通常带正电荷,更容易受到溶液环境中其他离子的影响,因此研究不同的缓冲溶液及缓冲溶液的不同pH值对CA-CdTe量子点荧光性质的影响是非常必要的。实验中分别选择磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液、磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲溶液及醋酸-醋酸钠缓冲溶液为缓冲溶液体系,研究了这三种缓冲溶液及缓冲溶液的不同pH值对CA-CdTe量子点荧光性质的影响,如图2所示。从图中可以看出,CA-CdTe量子点在不同的缓冲溶液中荧光强度变化的趋势是不同的。在 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液体系中,pH值在5.8~6.4范围内时,荧光强度较大,pH值为6.4时CA-CdTe量子点的荧光强度具有最大值,当pH值大于6.4时,荧光强度逐渐降低。在 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-柠檬酸}$ 缓冲溶液体系中,pH值在5.8~6.6范围内时,荧光强度值较大,在pH值为5.8时荧光强度具有最大值,而当pH值小于5.8或大于6.6时,荧光强度逐渐降低,当在pH小于3.4的强酸性条件下,CA-CdTe量子点的荧光强度最弱,接近于无荧光产生。而在NaAc-HAc缓冲溶液体系中,CA-CdTe量子点的荧光强度明显高于在 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-柠檬酸}$ 缓冲溶液体系中CA-CdTe量子点的荧光强度,尤其是在pH值为5.0时,CA-CdTe

量子点的荧光强度具有最大值。在三种缓冲溶液体系中,随着pH值的降低,CA-CdTe量子点的荧光强度都逐渐减弱,在NaAc-HAc缓冲溶液的体系中,荧光强度随pH降低而减弱的速度特别快,在pH值小于3.6时,荧光强度值最低,接近于无荧光产生。量子点的荧光随pH值的降低而减弱,这主要是由于pH值越低,溶液的酸性越强,溶液中 H^+ 的浓度越大,导致量子点表面包覆的配体稳定剂自由端的氨基之间通过氢键作用而相互偶联,从而使量子点发生团聚,改变量子点的结构和光学性能,因此量子点的荧光会随pH值的降低而减弱,甚至会失去荧光。为了提高CA-CdTe量子点对金属离子荧光响应的选择性和灵敏度,在后续实验中采用pH值为5.0的NaAc-HAc缓冲溶液为缓冲体系。

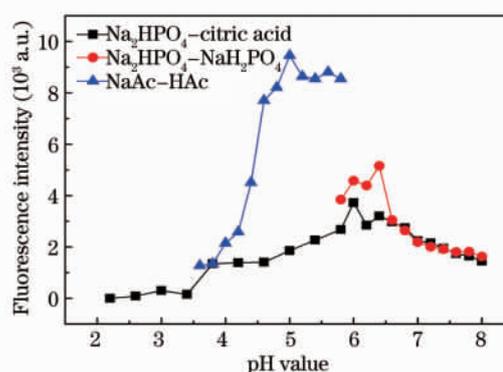


图2 不同缓冲溶液及缓冲溶液的不同pH值对CA-CdTe量子点荧光强度的影响

Fig. 2 Influence of different buffer solutions and different pH values of buffer solutions on the fluorescence intensity of CA-CdTe QDs

3.3 巯基乙胺稳定的CdTe量子点对不同金属离子的荧光响应研究

图3为粒径大小3.27 nm的CA-CdTe量子点对不同金属离子的荧光响应情况。从图3中可以看出,在金属离子的浓度及其他实验条件完全相同的条件下, Cu^{2+} 和 Ag^+ 对CA-CdTe量子点的荧光强度影响最大,分别使CA-CdTe量子点的荧光强度猝灭了94%和94.7%,此外, Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 对CA-CdTe量子点的荧光也具有一定的猝灭作用,而其他金属离子对CA-CdTe量子点荧光强度的影响则较小。由上述分析可知CA-CdTe量子点对 Cu^{2+} 的荧光响应具有一定的选择性,但是 Ag^+ 会对该荧光响应过程产生干扰。而在实际检测应用中,可以通过加入氯离子,形成AgCl沉淀来对 Ag^+ 进行掩蔽从而排除干扰。因此,基于上述研究结果,可以利用水热合成方法制备出的CA-

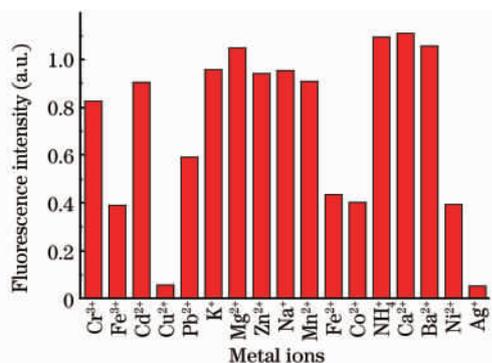


图 3 不同金属离子对 CA-CdTe 量子点荧光强度的影响

Fig. 3 Influence of different metal ions on the fluorescence intensity of CA-CdTe QDs

CdTe 量子点实现对 Cu²⁺ 的选择性分析与检测。

3.4 两种粒径大小不同的巯基乙胺稳定的 CdTe 量子点对 Cu²⁺ 的传感响应

量子点的荧光对于量子点自身的表面结构状态是非常敏感的,当量子点与其他物质发生物理或化学相互作用时,可通过电荷转移、能量转移以及表面吸附分子等作用使量子点的表面结构状态发生改

变,从而量子点的能级状态发生改变,即量子点的电子与空穴的有效再结合发生变化,进而改变整个系统的发光情况。实验过程中选择两种粒径大小分别为 3.27 nm 和 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点来研究它们对 Cu²⁺ 的荧光响应情况,如图 4 所示。F₀ 是没有 Cu²⁺ 存在时量子点的荧光强度, F 为存在 Cu²⁺ 时量子点的荧光强度。由图 4 可以看出,在量子点的浓度一定的情况下,随着 Cu²⁺ 浓度的增加,两种粒径大小的 CA-CdTe 量子点的荧光强度都会逐渐降低,而对于粒径大小为 3.27 nm 的 CA-CdTe 量子点,荧光发射光谱的荧光峰随着 Cu²⁺ 浓度的增加而有少许的红移现象。根据 Zhong 等^[24] 的研究,量子点对金属离子的光学响应与金属离子与量子点之间的作用方式有关,而两者之间的作用方式受量子点表面的功能性配体及表面的悬挂键影响。由实验可见,CA-CdTe 量子点与铜离子之间有较强的亲和力,当 Cu²⁺ 吸附于 CA-CdTe 量子点表面之后,量子点与 Cu²⁺ 之间发生了阳离子交换、电子转移及氧化还原反应,使得 Cu²⁺ 被还原为 Cu⁺, 并且导带中

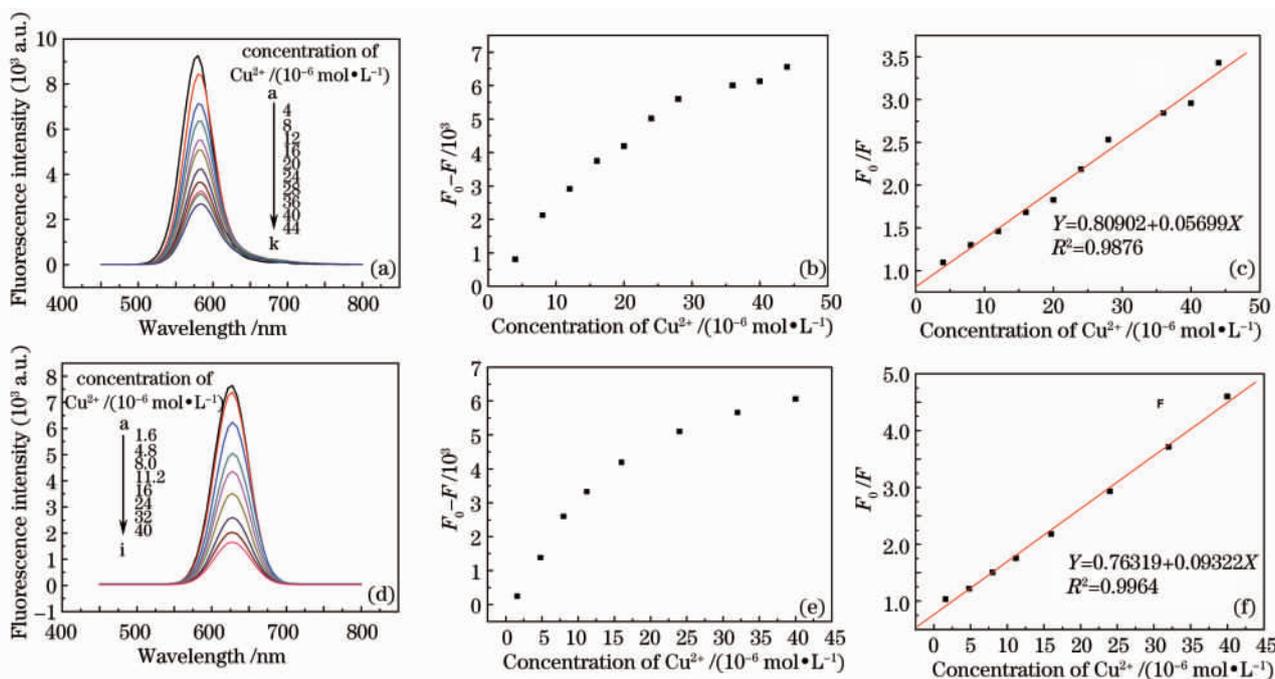


图 4 粒径大小为 3.27 nm 的 CA-CdTe 量子点在不同浓度 Cu²⁺ 存在下的(a)荧光发射光谱,(b)量子点被猝灭的荧光强度 (F₀-F)和(c) Stern-Volmer 荧光猝灭曲线;粒径大小为 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点在不同浓度 Cu²⁺ 存在下的(d)荧光发射光谱,(e)量子点被猝灭的荧光强度 (F₀-F)和(f) Stern-Volmer 荧光猝灭曲线

Fig. 4 (a) Fluorescence emission spectra, (b) quenched fluorescence intensity (F₀-F) and (c) Stern-Volmer fluorescence quenching plot of CA-CdTe QDs with particle size of 3.27 nm in the presence of different concentrations of Cu²⁺; (d) fluorescence emission spectra, (e) quenched fluorescence intensity (F₀-F) and (f) Stern-Volmer fluorescence quenching plot of CA-CdTe QDs with particle size of 3.60 nm in the presence of different concentrations of Cu²⁺

的激态电子与价带中的空穴发生非辐射重组,从而使 CA-CdTe 量子点的荧光发生猝灭。量子点表面氨基基团中的氮原子有孤对电子,而 Cu^+ 离子有空的 d 轨道,因此 CA-CdTe 量子点可以与 Cu^+ 发生配位作用,在量子点的表面形成 CdTe-Cu^+ 复合物,进而发生能量转移。在 CdTe-Cu^+ 体系中,当有新的辐射中心产生时,对小粒径的 CA-CdTe 量子点粒径的影响较大,因此导致红移现象发生^[16]。而粒径大小为 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,荧光发射光谱发射峰红移的现象不明显,这是由于在 CdTe-Cu^+ 体系中,所产生的新的辐射中心对较大粒径的 CA-CdTe 量子点粒径的影响较小。基于上述荧光猝灭现象,选用水热合成方法制备出的 CA-CdTe 量子点来对 Cu^{2+} 进行定量分析与检测研究。

荧光猝灭是指荧光物质与其他物质之间发生物理或化学相互作用,从而导致荧光物质的荧光强度有所降低。与荧光物质相互作用而引起荧光强度下降的物质,称为荧光猝灭剂。猝灭过程可能发生于猝灭剂与荧光物质激发态分子之间的相互作用,通过荧光物质的激发态分子与猝灭剂分子的碰撞作

用,以能量转移或电荷转移的方式,使荧光物质丧失其激发能,从而发生荧光猝灭,这一荧光猝灭过程为动态猝灭,动态猝灭过程中,荧光物质的吸收光谱不会发生改变;荧光猝灭也可能发生于猝灭剂与荧光物质基态分子之间的相互作用,通过发生配合反应,产生不发荧光的配合物,从而产生荧光猝灭效应,这一荧光猝灭过程为静态猝灭^[25],静态猝灭过程中由于形成基态配合物,从而导致荧光物质的吸收光谱发生改变。两种荧光猝灭都符合

$$F_0/F = 1 + K_{sv}(C), \quad (2)$$

式中 F_0 是没有猝灭剂存在时荧光物质的荧光强度, F 是猝灭剂存在时体系的荧光强度,动态猝灭中 K_{sv} 为 Stern-Volmer 猝灭常数,静态猝灭中 K 为配合物形成常数, C 为猝灭剂浓度。当 Stern-Volmer 荧光猝灭常数 K 值大于 $100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,只存在静态猝灭过程,当 K 值小于 $100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,则只存在动态猝灭过程^[26]。根据 Cu^{2+} 对 CA-CdTe 量子点的荧光猝灭效应,建立了 Cu^{2+} 对两种粒径大小分别为 3.27 nm 和 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点的 Stern-Volmer 荧光猝灭方程,如表 1 所示。

表 1 CA-CdTe 量子点检测 Cu^{2+} 的 Stern-Volmer 荧光猝灭方程、线性范围及检测限

Table 1 Stern-Volmer fluorescence quenching equation, linear range and detection limit of CA-CdTe QDs detecting Cu^{2+}

QDs	Particle size /nm	Stern-Volmer equation ($C=10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Linear correlation coefficient R^2	Linear range / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Detection limit / ($10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
CA-CdTe	3.27	$F_0/F=0.80902+0.05699C$	0.9876	$4\times 10^{-6}\sim 44\times 10^{-6}$	8.30
CA-CdTe	3.60	$F_0/F=0.76319+0.09322C$	0.9964	$1.6\times 10^{-6}\sim 40\times 10^{-6}$	5.08

从表 1 中的 Stern-Volmer 荧光猝灭方程可以看出,对于粒径大小为 3.27 nm 的 CA-CdTe 量子点,荧光猝灭常数 K 值为 $5.699\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$,对于粒径大小为 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点,荧光猝灭常数 K 值为 $9.322\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$,均大于 $100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。图 5 和图 6 分别为 Cu^{2+} 溶液的吸收光谱及加入 Cu^{2+} 前后,粒径分别为 3.27 nm 和 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点的吸收光谱,可以看出,在有 Cu^{2+} 存在时,粒径分别为 3.27 nm 和 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点的吸收光谱与没有 Cu^{2+} 存在下的吸收光谱相比都发生了改变,说明 Cu^{2+} 对 CA-CdTe 量子点的荧光猝灭过程为静态猝灭,是由于量子点表面的氨基与 Cu^{2+} 之间发生了配位作用,进而导致 Cu^{2+} 与量子点之间发生电荷转移而发生荧光猝灭。

在优化的实验条件下,粒径大小为 3.27 nm 的 CA-CdTe 量子点, Cu^{2+} 浓度为 $4\times 10^{-6}\sim 44\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,荧光强度 F_0/F 与 Cu^{2+} 浓度之间具有

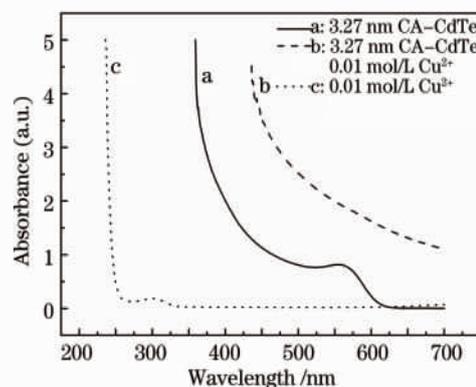


图 5 加入 Cu^{2+} 前后粒径为 3.27 nm 的 CA-CdTe 量子点的吸收光谱及 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 水溶液的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of CA-CdTe QDs with particle size of 3.27 nm without Cu^{2+} and in the presence of Cu^{2+} and absorption spectrum of $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ aqueous solution

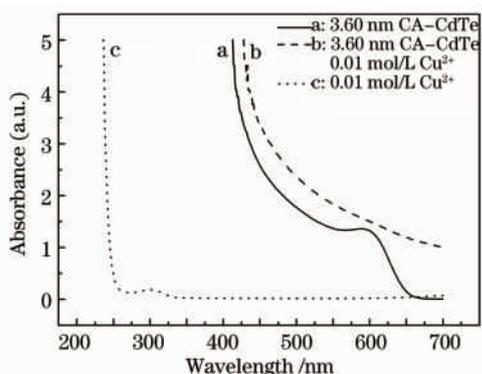


图 6 加入 Cu²⁺ 前后粒径为 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点的吸收光谱及 0.01 mol·L⁻¹ Cu²⁺ 水溶液的吸收光谱

Fig. 6 Absorption spectra of CA-CdTe QDs with particle size of 3.60 nm without Cu²⁺ and in the presence of Cu²⁺ and absorption spectrum of 0.01 mol·L⁻¹ Cu²⁺ aqueous solution

非常好的线性关系,线性相关系数 R^2 为 0.9876,用 3 倍于空白液测量的标准偏差除以标准曲线的斜率,得到本方法的检测限为 $8.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而粒径大小为 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点检测 Cu²⁺ 所获得的结果与 3.27 nm 的 CA-CdTe 量子点的检测结果相接近,线性范围为 $1.6 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,检测限为 $5.08 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用这两种粒径大小不同的 CA-CdTe 量子点检测 Cu²⁺,检测限均低于国家饮用水质标准(GB5749-85)规定的铜的标准限值 1 mg/L($1.56 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),说明 CA-CdTe 量子点能够应用于实际水样中 Cu²⁺ 的检测分析。由此可见,采用水热合成方法制得的 CA-CdTe 量子点对 Cu²⁺ 进行检测,量子点粒径大小的不同不会影响量子点与 Cu²⁺ 之间的作用机理,并且这种检测方法简便、快速、检测限较低、灵敏度也高,可用于实际样品中铜离子的定量分析与选择性检测。

4 结 论

在 pH 值为 5.0 的 NaAc-HAc 缓冲溶液体系中,研究水热合成方法制得的 CA-CdTe 量子点对不同金属离子的荧光响应情况。研究发现 CA-CdTe 量子点对 Cu²⁺ 具有选择性荧光响应,Cu²⁺ 使 CA-CdTe 量子点发生较大程度的荧光猝灭作用。选用粒径大小为 3.27 nm 和 3.60 nm 的 CA-CdTe 量子点分别实现对 Cu²⁺ 的定量分析与检测,猝灭过程可以很好地用 Stern-Volmer 荧光猝灭方程来描述,线性范围分别为 $4 \times 10^{-6} \sim 44 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

和 $1.6 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,检测限分别为 $8.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.08 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,均低于国家饮用水质标准规定的限值。两种粒径大小不同的 CA-CdTe 量子点对 Cu²⁺ 的检测结果比较接近,说明 CA-CdTe 量子点粒径大小的不同不会影响 Cu²⁺ 对其猝灭机理的改变。因此选用水热合成方法制备出的巯基乙胺稳定的 CdTe 量子点能够应用于水环境中 Cu²⁺ 的分析与检测。

参 考 文 献

- Zheng Yuanqing, Li Dan, Kong Han, *et al.*. Experimental study on application of bovine serum albumin modified CdTe quantum dots as detective probe for cupric ions [J]. *Industrial Health and Occupational Diseases*, 2009, 35(4): 193-197.
郑元青,李丹,孔翰,等.牛血清蛋白修饰的 CdTe 量子点作为铜离子检测探针的实验研究[J]. *工业卫生与职业病*, 2009, 35(4): 193-197.
- Zhou Zizhuang, He Liangrong. Application of chromogenic reagent in Cu²⁺ detection research in environmental sample [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(7): 126-128.
周梓庄,何良荣.显色剂应用于环境样品中铜离子的检测研究[J]. *广东化工*, 2010, 37(7): 126-128.
- Zhou Xiaoyan, Lü Shusheng, Liu Quan, *et al.*. A novel fluorescence logic gate for Cu²⁺ and HPO₄³⁻ recognition [J]. *Chinese J Inorganic Chemistry*, 2012, 28(7): 1483-1488.
周晓彦,吕树升,刘泉,等.一种新型检测铜离子和磷酸氢根阴离子的荧光逻辑门探针[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(7): 1483-1488.
- Lu Hua, Qi Shulin, Liu Hanzhuang, *et al.*. Synthesis and properties of a red-visible ratiometric Cu²⁺ probe [J]. *Chinese J Inorganic Chemistry*, 2011, 27(7): 1388-1392.
卢华,齐淑林,刘汉壮,等.一种红光可见比例计量型铜离子探针的合成与性质研究[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(7): 1388-1392.
- Xue Fulian. Flame atomic absorption spectrometry of chromium alloy steel, manganese [J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2010, (3): 50-51.
薛福连.火焰原子吸收光谱法测定合金结构钢中铬、锰[J]. *四川有色金属*, 2010, (3): 50-51.
- He Feilong, Liu Huiting, Huang Qiaoyan, *et al.*. Determination of trace elements contents in Guiyujin by ICP method [J]. *J Guilin University of Technology*, 2012, 32(2): 250-252.
何飞龙,刘辉庭,黄巧燕,等.电感耦合等离子体法测定桂郁金中的微量元素[J]. *桂林理工大学学报*, 2012, 32(2): 250-252.
- Cheng Cheng, Wang Ruodong, Yan Jinhua. PbSe/PMMA quantum dot-doped fiber materials fabricated by a bulk polymerization method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(6): 0616005.
程成,王若栋,严金华.本体聚合法制备 PbSe/PMMA 量子点光纤材料[J]. *光学学报*, 2011, 31(6): 0616005.
- Yang Weihai, Li Wanwan, Sun Kang. Hydrothermal synthesis of cysteamine stabilized CdTe quantum dots [J]. *Chemical J Chinese Universities*, 2008, 29(4): 681-685.
杨卫海,李万万,孙康.水热法合成巯基乙胺稳定的 CdTe 量子点[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(4): 681-685.
- Cheng Cheng, Wang Sunde, Ma Dewei. Preparation and spectra of CdSe-quantum-dot-doped PMMA fiber materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(3): 0316002.
程成,王孙德,马德伟. PMMA 基底 CdSe 量子点光纤材料的制备及其光谱[J]. *光学学报*, 2011, 31(3): 0316002.

- 10 X Gao, Y Cui, R M Levenson. *In vivo* cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots [J]. Nature Biotechnology, 2004, 22(8): 969–976.
- 11 Huang Ping, Yan Yangdong, Li Donghui. A review of progress in the application of quantum dots to biomedical research [J]. Digestive J World Chinese, 2007, 15(20): 2175–2180.
黄 萍, 颜仰东, 李东辉. 量子点荧光探针在生物医学研究中的应用进展[J]. 世界华人消化杂志, 2007, 15(20): 2175–2180.
- 12 B F Fischer, H J Eisler, N E Stott, *et al.*. Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes[J]. J Phys B, 2006, 108(1): 143–148.
- 13 J J Li, Y A Wang, W Z Guo, *et al.*. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(41): 12567–12575.
- 14 Cheng Cheng, Lin Yanguo, Yan Jinhua. Red shift of photoluminescence spectrum of CdSe/ZnS-quantum-dot doped fiber [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(4): 0406002.
程 成, 林彦国, 严金华. CdSe/ZnS 量子点光纤光致荧光光谱的红移[J]. 光学学报, 2011, 31(4): 0406002.
- 15 Yongfen Chen, Zeev Rosenzweig. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes [J]. Anal Chem, 2002, 74(19): 5132–5138.
- 16 Jinlong Chen, Aifang Zheng, Yingchun Gao, *et al.*. Functionalized CdS quantum dots-based luminescence probe for detection of heavy and transition metal ions in aqueous solution [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2008, 69(3): 1044–1052.
- 17 Haiyan Xie, Jiangong Liang, Zhiling Zhang, *et al.*. Luminescent CdSe-ZnS quantum dots as selective Cu^{2+} probe [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2004, 60(11): 2527–2530.
- 18 Zhengqing Liu, Shaopu Liu, Pengfei Yin, *et al.*. Fluorescence enhancement of CdTe/CdS quantum dots by coupling of glyphosate and its application for sensitive detection of copper ion [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 745(1): 78–84.
- 19 Y X Yan, Y Mu, G D Feng, *et al.*. A novel strategy for synthesis of high quality CdSe nanocrystals in aqueous solution [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2008, 24(1): 8–14.
- 20 A L Rogach, T Franzl, T A Klar, *et al.*. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(40): 14628–14637.
- 21 Wu Dongping, Zhang Yong, Feng Rupeng, *et al.*. Determination of trace copper (II) ion by fluorescence quenching of CdS/ZnS quantum dots [J]. J Instrumental Analysis, 2008, 27(6): 638–640.
吴东平, 张 勇, 冯如朋, 等. 痕量铜的 CdS/ZnS 量子点荧光猝灭测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(6): 638–640.
- 22 Chen Zhibing, Chen Yu, Xu Jigui, *et al.*. Determination of dopamine hydrochloride by its enhancement effect of the fluorescence intensity of functionalized CdTe quantum dots [J]. Chinese J Analysis Laboratory, 2010, 29(12): 5–7.
陈志兵, 陈 玉, 徐基贵, 等. 功能性 CdTe 量子点荧光增敏法测定盐酸多巴胺[J]. 分析实验室, 2010, 29(12): 5–7.
- 23 W W Yu, L H Qu, W Z Guo, *et al.*. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals [J]. Chem Mater, 2003, 15(14): 2854–2860.
- 24 W Y Zhong, J R Liang, J S Yu. Systematic study of the interaction of cobalt ions with different-sized CdTe quantum dots [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2009, 74(3): 603–606.
- 25 X J Ji, J Y Zheng, J M Xu, *et al.*. (CdSe) ZnS quantum dots and organophosphorus hydrolase bioconjugate as biosensors for detection of paraoxon [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(9): 3793–3799.
- 26 Xu Jingou, Wang Zunben. Fluorimetry [M]. Beijing: Science Press, 2006.
许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 2006.

栏目编辑: 史 敏