

文章编号: 1000-5013(2009)05-0533-05

荧光性 CdTe 量子点自组装膜的合成 及对 Cu^{2+} 的界面传感

刘 辉, 孙向英, 杨燕花, 周建干

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以巯基乙酸为稳定剂, 直接在水相中合成 CdTe 量子点, 同时以石英片为基底, 制备荧光性 CdTe 量子点自组装膜(SAMs), 并建立一种新的传感分析方法. 通过合成条件的优化, 得到荧光峰形对称、半峰宽窄、强度高的 CdTe 量子点; 巯基乙酸(TGA)稳定的 CdTe 量子点回流 2~4 h, 可得到最好的荧光性能; 由光漂白实验得出, TGA 稳定的 CdTe 量子点的稳定性很好. 实验结果表明, Quartz/APES/CdTe 量子点自组装膜的荧光强度随着 Cu^{2+} 浓度增大而增强, 且在一定浓度范围内呈良好的线性关系, 其相关系数为 0.999 97, 检测限为 $1.33 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可实现对痕量 Cu^{2+} 的定量测定.

关键词: CdTe 量子点; 自组装膜; Cu^{2+} ; 荧光分析

中图分类号: O 657.31

文献标识码: A

量子点(Quantum Dots, QDs)是一种可以发射荧光的半导体纳米微晶体. 与传统的有机荧光染料相比, 量子点具有荧光量子产率高、光化学稳定性好、激发光谱宽且连续分布、发射光谱窄且对称分布, 以及荧光发射波长可通过改变量子点的大小加以调节等光学特性, 是一种很有发展潜力的荧光探针^[1]. 对量子点的表面进行功能化修饰, 不仅可使纳米粒子直接与生物分子作用^[2-4], 也可应用于重金属离子的检测^[5-6]. 自组装膜(Self-Assembled Monolayers, SAMs)是分子通过非共价键相互作用, 自发吸附在固-液或气-固界面, 从而形成一种热力学稳定和能量最低的有序膜^[7]. 它具有均匀一致、高密度堆积和低缺陷等特性, 并可按预先设计, 通过精确的化学控制, 获得特定功能, 具有超分子的结构及界面性质. 由于 SAMs 结合了 LB(Langmuir Blodgett)膜的分子有序性和化学吸附的稳定性, 加上其本身的针孔现象、离子门作用等特性, 使其具有作为传感膜的独特优势, 可在化学及生物化学传感器方面显示广泛的应用前景^[8-9]. 本文以巯基乙酸为稳定剂, 在水相中合成 CdTe 量子点, 并将其组装在石英表面, 制成荧光性 CdTe 量子点自组装膜, 并用于痕量 Cu^{2+} 的分析.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1) 仪器. Cary Eclipse 荧光分光光度计(美国 Varian 公司); Sartorius BA110S 型分析天平(北京赛多利斯公司); Milli-Q 型超纯水系统(美国 Millipore 公司); UV-2401C 型紫外分光光度计(日本 Shimadzu 公司); MODEL 828 型酸度计(美国奥立龙公司); 超声波清洗器(美国 Crest 公司); SHT 型恒温电热套(山东鄞城华鲁电热仪器有限公司); TRANSFORMER B-10 型 ZWF 三用紫外分析仪(日本).

(2) 试剂. $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$, 碲粉, 过氧化氢, 硼氢化钾, 浓硫酸(质量分数为 98%), 浓 HCl, NaOH, 均由上海国药集团化学试剂有限公司提供. -氨丙基三乙氧基硅烷(APES), 巯基乙酸(TGA), 由上海化学试剂有限公司提供. 聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA, 北京百灵威化学技术有限公司); 无水乙醇

收稿日期: 2009-01-11

通信作者: 孙向英(1965-), 女, 教授, 主要从事环境工程的研究. E-mail: liumy@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20575023); 福建省国际合作重点项目(2006I0021); 福建省自然科学基金资助项目(D0710017, D0810016); 教育部留学回国人员科研启动项目(2008 年度)

(广东汕头西陇化工厂). 实验所用试剂(除 APES, PDDA 外)均为分析纯,所用水为二次蒸馏水.

1.2 CdTe 量子点的制备

1.2.1 KHTe 的配制^[10] 称取 2 mmol 的 Te 粉和 4 mmol 的 KBH_4 于 10 mL 试管中,振荡混匀,加入 5 mL 二次水,通 N_2 (无氧条件下)反应 15 min. 此时,溶液为紫色,于冰水浴中反应至无气泡溢出,得到新鲜 KHTe 溶液.

1.2.2 制备工艺 称取 4 mmol 的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 于 150 mL 烧杯,加 90 mL 二次水,于磁力搅拌器下搅拌;然后,称取 10 mmol 的巯基乙酸(TGA),加入烧杯中,溶液为乳白色浑浊,用 NaOH 调节 pH 值至 9 左右;在强烈搅拌下迅速加入新配制的 KHTe,得量子点前驱体. 将溶液转移至 250 mL 三颈瓶中加热回流,每半小时取一次样,共回流 10 h.

1.3 Quartz/ APES/ CdTe 自组装膜的制备

1.3.1 石英基体预处理 将石英片切割成 1 cm \times 1 cm 的方片,依次在二次水、无水乙醇中超声清洗 10 min;然后,在 Piranha 溶液(98 % H_2SO_4 与 30 % H_2O_2 的体积比为 7 : 3)中超声清洗 10 min,并用二次水超声清洗 10 min,高纯氮气吹干.

1.3.2 工艺原理 巯基乙酸做修饰剂的量子点是带负电荷的,组装前需使基底功能化而带电荷. 因此,可以通过自组装方法使基底硅烷化从而引入电荷.

该方法的基本原理是,在基底表面修饰上氨基为末端的单层膜,通过这一层单层膜上质子化的 $-\text{NH}_3^+$ 和带负电的 CdTe 量子点静电吸引作用,将量子点组装在石英片上.

1.3.3 制备方法 实验采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APES)使玻片硅烷化,在基底表面修饰上氨基为末端的单层膜. 然后,将玻片放入待组装的 TGA 稳定的 CdTe 量子点溶液中,于 4 $^\circ\text{C}$ 下浸泡 12 ~ 24 h,取出晾干即可得到 Quartz/ APES/ CdTe 自组装膜.

1.4 自组装膜的荧光光谱测定

将组装上碲化镉量子点的石英片固定于荧光池中,激发波长为 360 nm,狭缝为 5.0 nm/ 5.0 nm,调整入射光角度为 50 $^\circ$,以保证最大限度地接受荧光信号而干扰最小.

2 结果与讨论

2.1 反应物对 CdTe 量子点发光性质的影响

2.1.1 Cd^{2+} 与 Te^{2-} 的摩尔比 由于反应过程中有高氧敏性的 Te^{2-} 存在^[11], Te^{2-} 很容易被氧化而导致荧光强度非常弱,而镉离子过量可以有效防止碲离子的氧化. 因此, CdTe 的合成要求镉碲比(摩尔比)在 2 : 1 以上. 本实验选择 Cd^{2+} 与 Te^{2-} 的摩尔比为 2 : 1.

2.1.2 Te^{2-} 与 KBH_4 的摩尔比 实验中发现部分 KBH_4 能与水反应,减少与 Te 粉结合的量,故为了提高 Te 粉的转化率而将 KBH_4 的量加倍. 实验选择 Te^{2-} 与 KBH_4 的摩尔比为 1 : 2.

2.1.3 Cd^{2+} 与 TGA 的摩尔比 镉与巯醇的比例对镉-巯醇复合物(晶核)的性质、镉前体的活性,以及 CdTe 量子点的发光性质等都有重要的影响. TGA 过少, Cd^{2+} 与 TGA 不能很好地形成镉-巯醇复合物,使得生长较缓慢;同时,由于 CdTe 量子点表面和体系中游离的 TGA 相对较少,会使得 CdTe 量子点抗氧化能力差,并且容易生成沉淀. TGA 过多,体系中的 Cd^{2+} 被大量的 TGA 包覆,降低了 Cd^{2+} 的反应活性,严重影响量子点的生长速率和发光强度. 实验中选择 Cd^{2+} 与 TGA 的摩尔比为 2 : 5.

综上所述,实验中选择 Cd^{2+} , Te^{2-} , KBH_4 和 TGA 的摩尔比为 2 : 1 : 2 : 5.

2.2 荧光及紫外吸收光谱分析

分别测回流不同时间巯基乙酸稳定的 CdTe 量子点溶液的荧光及紫外吸收光谱,如图 1(a), (b) 所示. 由图 1(a), (b) 可以看出,随着回流时间的延长,量子点不断生长,粒径不断增大,荧光及紫外发射峰均有较明显的红移现象,表现出较明显的量子尺寸效应.

紫外吸收光谱与荧光光谱随回流时间的延长逐渐红移,一方面说明粒度在增长;另一方面,由于量子点具有大的比表面积,其荧光效率严重依赖于微粒的表面态.

实验中,荧光效率的显著增强说明了在微粒表面发生了结构的变化. 因此,可以认为 CdTe 量子点

经回流以后,其荧光效率的明显增强,Cd²⁺与巯基乙酸在微粒表面发生了进一步的表面反应,从而有效地去除了很多的表面缺陷. 它将与表面相关的非辐射复合转变为辐射复合,从而提高发光效率.

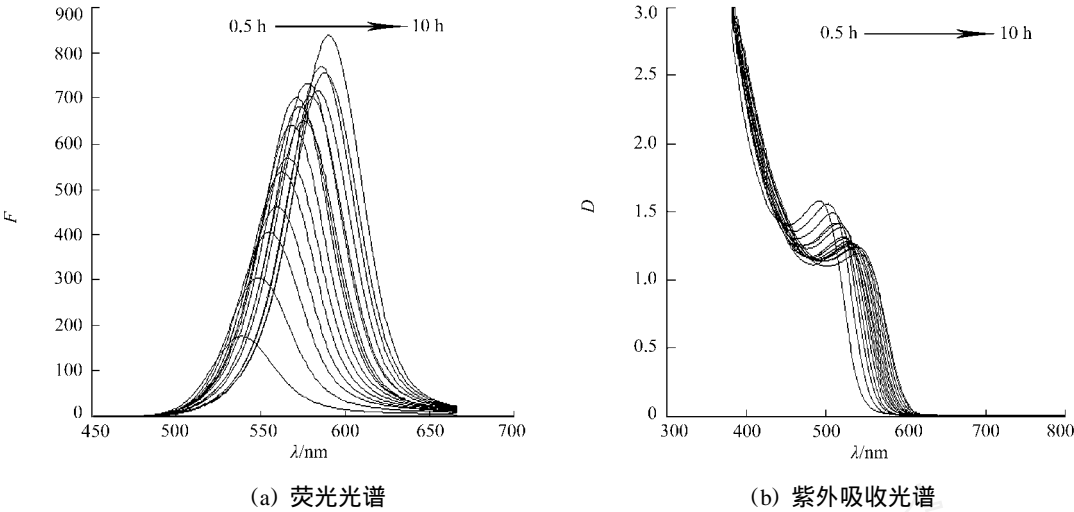


图 1 不同回流时间 CdTe 量子点溶液的光谱分析

Fig. 1 Spectral analysis of CdTe QDs solution at different reflux time

合成的量子点的粒径计算式为

$$D = 9.8127 \times 10^{-7} \lambda^3 - 1.7147 \times 10^{-3} \lambda^2 + 1.0061 \lambda - 194.84$$

其中, λ 是量子点的最大吸收波长. 由此,可以算出 TGA 稳定的量子点粒径从 2.0 nm 增大到 3.0 nm.

量子点荧光强度随回流时间延长而增加,但回流一定时间后增加趋势减缓. 为了提高效率,一般选择回流时间为 2~4 h,此时可得到峰形好、半峰宽窄、强度高且稳定性好的 CdTe 量子点.

2.3 pH 值对 CdTe 量子点的发光性质的影响

用 NaOH 调节以 TGA 作稳定剂的 CdTe 量子点溶液 pH 值,测量不同 pH 值下量子点溶液荧光光谱,结果如图 2 所示. 由图 2 可知,不同 pH 值下的 TGA 稳定的量子点发射波长基本不随 pH 值的变化而变化. 即 pH 值对 TGA 稳定量子点的粒径影响不大.

但是,当 pH 值降低到 3 左右时,量子点几乎没有荧光. 这是由于 TGA 的 $pK_{COOH} = 3.53$,当 pH 下降到 3 左右时,量子点表面的羧酸盐变成巯基乙酸,量子点由于表面电荷急剧缺失而沉淀下来,导致溶液无荧光.

2.4 量子点光漂白实验

为了测定量子点的抗光氧化性,研究了不同量子点紫外灯照射下的荧光光谱及紫外吸收光谱的变化. 取回流 1 h 的 TGA 稳定的 CdTe 量子点,用 ZWF 三用紫外分析仪的紫外光照射分别照射不同时间,其荧光和紫外吸收光谱如图 3 所示.

由图 3 可见,TGA 稳定的量子点紫外吸收峰形基本不变,且其量子点强度较稳定. 由此可以得出,TGA 稳定的 CdTe 量子点抗光氧化能力强,而实验现象也与此吻合. TGA 稳定的量子点能放置较长时间且保持较好的峰形和荧光强度,无沉淀等出现.

2.5 CdTe 量子点自组装膜的荧光传感分析

2.5.1 Cu²⁺ 对 CdTe 量子点溶液的荧光猝灭 为了验证 CdTe 量子点自组装膜检测 Cu²⁺ 的可行性,首先试验了液相中 CdTe 量子点对 Cu²⁺ 的响应. 在 10 mL 的比色管中依次加入一定量的 Cu²⁺ 离子和 0.125 mL 不同回流时间 CdTe 量子点溶液,用二次水定容至 5 mL,室温下放置 30 min 后,用荧光分光光度计测荧光强度,结果如图 4 所示.

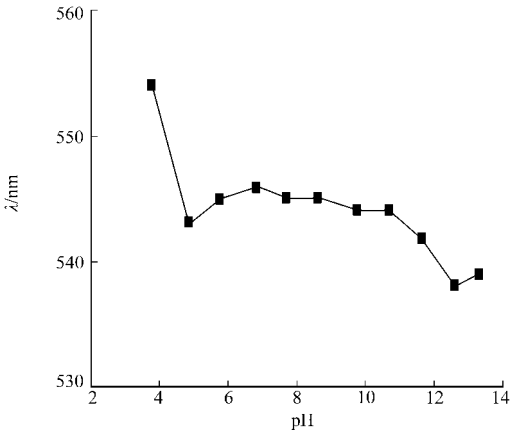


图 2 CdTe 量子点发射波长与 pH 值的关系
Fig. 2 Effect of pH to the emission wavelength of CdTe QDs

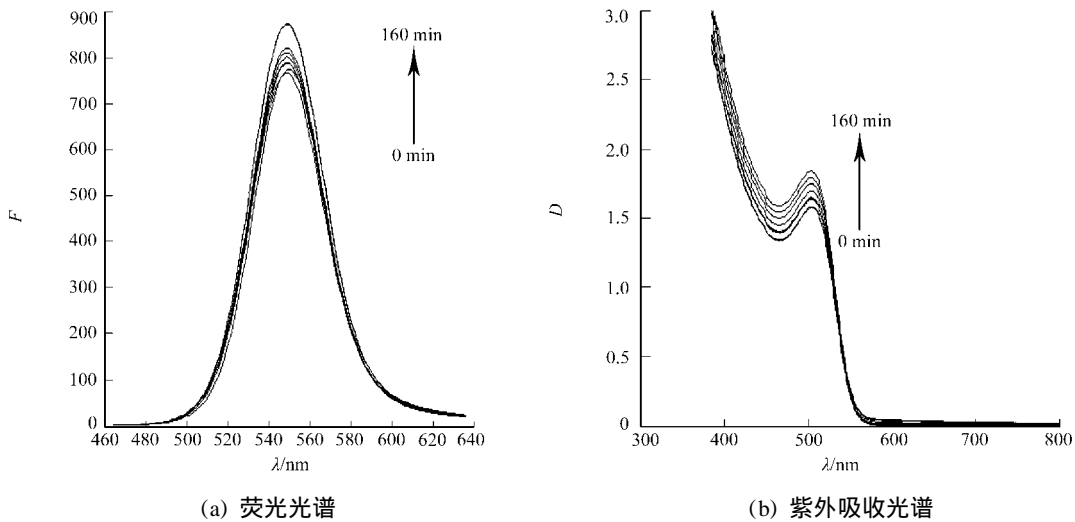


图 3 紫外灯照射不同时间的 CdTe 量子点溶液的光谱分析

Fig. 3 Spectral analysis of CdTe QDs solution by ultra violet lamp at different reflux time

从图 4 可以看出,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,溶液的荧光强度逐渐下降,并且荧光发射峰位从 596 nm 红移到了 602 nm.

2.5.2 Quartz/ APES/ CdTe 自组装膜检测 Cu^{2+} 离子 选用回流 20 h TGA 稳定的 CdTe 量子点,其发射波长在 600 nm 左右,粒径较大,通过中间体 APES 组装到石英玻片上,制备成 Quartz/ APES/ CdTe 自组装膜并用于 Cu^{2+} 离子分析. 自组装膜在含有不同浓度 Cu^{2+} 离子溶液中的荧光光谱,如图 5 所示. 图 5 中,插图为 Cu^{2+} 浓度和相对荧光强度的线性响应关系.

从图 5 可看出,自组装膜荧光强度随着 Cu^{2+} 离子浓度增大而增强,增强程度 I/I_0 与 Cu^{2+} 浓度有很好的线性关系. 其中, I 和 I_0 分别是加分析物质前后膜的荧光强度. 线性相关系数 R 是 0.999 97,检测限为 $1.33 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 据此,可实现对痕量 Cu^{2+} 的定量测定.

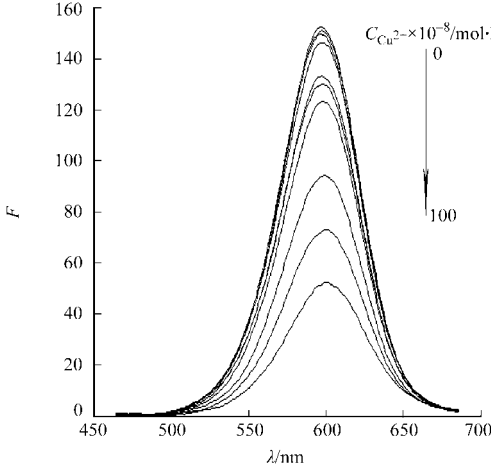


图 4 不同浓度 Cu^{2+} 溶液中 CdTe 量子点谱的荧光光

Fig. 4 Fluorescence spectra of CdTe quantum dots at different concentration of Cu^{2+}

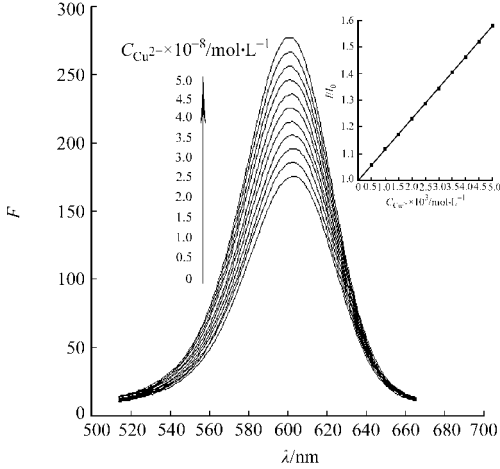


图 5 不同浓度 Cu^{2+} 溶液中 Quartz/ APES/ CdTe 膜的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of Quartz/ APES/ CdTe SAMs at different concentration of Cu^{2+}

3 结束语

将荧光分析与自组装膜技术结合起来,使 CdTe 量子点组装到已功能化处理的石英基底上,得到荧光性自组装膜,并用于对痕量 Cu^{2+} 的界面识别,建立了一种新型荧光传感分析 Cu^{2+} 的方法. Quartz/ APES/ CdTe 量子点自组装膜检测 Cu^{2+} 是可行的,并且在一定浓度范围内呈现良好的线性关系,为检测痕量 Cu^{2+} 提供了一种比较灵敏的方法. Cu^{2+} 对液相和膜上的 CdTe 量子点的荧光截然相反的影响

响,可能与膜的组装介质 APES 有关,这仍需进一步的研究.

参考文献:

- [1] BRUCHEZ M J, MORONNE M, ALIVISATOS A P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. Science, 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [2] WARREN C W, NIE S M. Quantum dots bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection[J]. Science, 1998, 281(5385): 2016-2018.
- [3] MITCHELL G P, MIRKIN C A, LETSINGER R L. Programmed assembly of DNA functionalized quantum dots[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(35): 8122-123.
- [4] DUBERTRET B, SKOURIDES P, ALBERT L, et al. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles[J]. Science, 2002, 298(5599): 1759-1762.
- [5] CHEN Y F, ROSENZWEIG Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes[J]. Anal Chem, 2002, 74(19): 5132-5138.
- [6] 王 伦, 朱昌清, 汪乐余, 等. 镉纳米荧光探针荧光猝灭法测定痕量铜[J]. 分析化学, 2002, 30(11): 1352-1354.
- [7] ULMAN A. An introduction to ultrathin organic films from langmuir blogett to self-assembly[M]. New York: Academic Press, 1991.
- [8] 孙向英, 翁文婷. 荧光性自组装双层膜的制备及其性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(6): 1030-1034.
- [9] 胡文英, 孙向英, 何燕芳. 铜铁氰自组装多层膜修饰电极的制备及性能[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2008, 29(1): 30-33.
- [10] SONG Xiu-yun, ZHANG Ji-mei. The synthesis of high fluorescence water-soluble CdTe nanocrystals[C]. The International Conference on Exploring the Frontier of Nano, Bio & Pharmaceutical Technology. Tianjin: [s. n.], 2006: 79.
- [11] 李 军. 发光 CdTe 纳米晶的合成、组装、复合及应用[D]. 长春: 吉林大学, 2004.

Synthesis of CdTe Quantum Dots and Interfacial Sensing for Cu^{2+} Based on Self-Assembled Monolayers

LIU Hui, SUN Xiang-ying,
YANG Yan-hua, ZHOU Jian-gan

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: CdTe quantum dot was synthesized directly in aqueous solution stabilized by thioglycolic acid (TGA). Self-assembled monolayers (SAMs) of fluorescence CdTe quantum dot have been prepared onto the quartz surface and a new type of sensing method was established. The CdTe QDs (quantum dots) had good luminescence capability such as symmetrical fluorescence apex shape, narrow band emission and high fluorescence intensity. The CdTe QDs solution reflux for 2~4 h had good fluorescence capability. It was found experimentally that the CdTe QDs stabilized by TGA has a good stability under the UV-lamp. Experimental investigation shows that the fluorescence intensity of the Quartz/ APES/ CdTe SAM increased with the increase of the concentration of Cu^{2+} , and displayed a good linear relationship within a certain concentration. In addition, the correlation coefficient was 0.999 97, and the detection limit was as low as $1.33 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, qualifying the monolayer very useful in trace detection of Cu^{2+} .

Keywords: CdTe quantum dots; self-assembled monolayers; Cu^{2+} ; fluorescence analysis

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 陈国华)