

CdTe 量子点的纯化以及作为 pH 探针的研究

伊魁宇¹, 王 猛²

(1 中国刑警学院法化学系, 辽宁 沈阳 110854; 2 中国刑警学院痕迹检验技术系, 辽宁 沈阳 110854)

摘要:以巯基乙酸为稳定剂在水相中合成了 CdTe 量子点,并将合成的 CdTe 量子点进行表征、纯化。通过用 0.05 mol · L⁻¹ PBS 缓冲溶液调节不同的 pH 来考察量子点的荧光强度和 pH 的关系。研究发现,水溶性的 CdTe 量子点是 pH 敏感的,随着 pH 值的降低,量子点荧光强度的下降规律与溶液 pH 值呈现良好的线性关系。结果表明,CdTe 量子点是一个令人满意的 pH 敏感的探针,有潜在的化学和生物传感能力。

关键词: CdTe 量子点;纯化;pH 探针

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1001-9677(2012)10-0078-03

Purification of Quantum Dots for Research on pH Probe

YI Kui-yu¹, WANG Meng²

(1 Department of Forensic Chemistry, China Criminal Police College, Liaoning Shenyang 110854;

2 Department of Trace examination, China Criminal Police College, Liaoning Shenyang 110854, China)

Abstract: Thiolglycolic acid (TGA) capped water-soluble CdTe quantum dots (QDs) was synthesized via a hydrothermal synthesis method. The as-prepared QDs were characterized and purified. The relationship between fluorescence intensity of QDs and pH values was investigated by different concentration of PBS buffer. The results indicated that the water-soluble QDs was pH sensitive and the fluorescence of the QDs could be irreversibly quenched by H⁺ and the fluorescence intensity of the water-soluble QDs decreased linearly with the pH decrease in the range of 6.45 ~ 8.22. It was found to be a satisfactory pH sensitive probe which could have potential chemical and biochemical sensing ability.

Key words: CdTe quantum dots; purification; pH probe

量子点由于其优良的光学性能,在过去的十年里引起了科研工作者的广泛关注。与传统的有机染料和荧光蛋白相比,量子点优势明显,例如窄的,可调的,从可见到红外波长对称的发射光谱,以及高亮度和很强的光化学稳定性^[1]。从 1998 年开始,通过改变量子点表面包覆配体已经广泛的用作荧光物质进行细胞标记,肿瘤成像,临床诊断^[2-3]以及定量检测生物大分子^[4-5]和药物^[6-7]。另外基于部分小离子,如 Cu²⁺, Ag⁺, CN⁻对量子点荧光性质的影响也展开了系列研究^[8-11]。

考察量子点与不同物质的相互作用不仅极有意义,而且存在巨大的研究空间。本文中,将合成的 CdTe 量子点进行表征、纯化。研究发现水溶性的 CdTe 量子点是 pH 敏感的,随着 pH 值的降低,量子点荧光强度的下降规律与溶液 pH 值呈现良好的线性关系,说明该量子点可以作为 pH 敏感的探针。本工作为进一步研究量子点作为 pH 敏感的荧光探针在生物分析领域应用提供有益的参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LS-55 荧光分光光度计,Perkin Elmer 公司;UV-2100 双光束紫外-可见分光光度计,北分瑞利;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义英峪予华;EM420 透射电镜(工作电压

100 kV),Philips 公司。

CdCl₂,巯基乙酸,NaBH₄,NaOH,所有化学试剂均为分析纯级,所有用水均为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 巯基乙酸包被 CdTe 量子点的合成

按照文献^[12]的方法合成巯基乙酸稳定的 CdTe 量子点。称取 0.1021 g Te 粉和 0.1211 g NaBH₄ 加于特制反应瓶中,然后加入将 4 mL 双蒸水密封,磁力搅拌,冰浴条件下反应 4 h 以上,得到 NaHTe 溶液。将上述得到的 NaHTe 溶液,加入到镉的巯基乙酸混合溶液中,继续搅拌,通入氮气 10 min,得到了 CdTe 原溶液。将所生成的 CdTe 原溶液装入到聚四氟乙烯硝化罐中,放入温度可调的恒温干燥箱中,在 140 °C,加热一定时间,即得到 CdTe 量子点。所得量子点以 Te²⁻ 计算的浓度均为 5.0 × 10⁻² mol · L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 CdTe 量子点的光谱性质

图 1 是以巯基乙酸为稳定剂,在水相中合成的 CdTe 荧光量子点的吸收光谱和光致发光谱图。光致发光谱图中,在 600 nm 处有一窄而对称的发射带,说明所合成的 CdTe 量子点粒径分布

窄,尺寸均一。

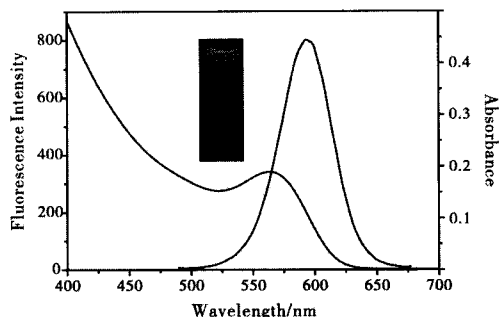


图1 CdTe 量子点的吸收光谱与荧光发射光谱

Fig. 1 Absorption and fluorescence emission spectra of CdTe QDs

2.2 CdTe 量子点的纯化

在所合成巯基乙酸包被的 CdTe 量子点胶体溶液中,存在多余的巯基乙酸残基和镉离子,镉离子不仅有很强的细胞毒性,而且具有很强的配位作用。曾有文献报道^[13]在半导体量子点中加入镉离子,其荧光强度增强。这对其应用于定量检测可能产生潜在的干扰,因此基于胶体的性质和相似相容原理对其进行纯化。

分别量取 8 mL 上述合成的 CdTe 量子点,依次加入到两个 50 mL 的离心管中,分别加入 24 mL 甲醇,用离心法以 3000 rpm 的速度离心 5 min 后取出,用移液管移去上清液,继续分别加入 20 mL 甲醇,以 3000 rpm 的速度再离心 5 min 取出,用移液管移去上清液。如此再重复一次,将得到的沉淀,经真空干燥器烘干,将干燥后的量子点溶解于 16 mL 二次蒸馏水中,在 4 °C 冰箱中密闭保存,备用。

纯化前后, CdTe 量子点的荧光发射峰位没有发生红移,只是荧光强度略有降低,这可以理解:离心纯化并没有破坏量子点的表面状态,同时由于降低了 CdTe 量子点表面镉离子的浓度,导致体系荧光强度稍有降低。纯化后所得到的 CdTe 量子点更适用于定量检测。

2.3 CdTe 量子点的结构表征

图 2 是发射峰位为 600 nm 的 CdTe 量子点的高分辨透射电子显微镜图像 (HRTEM),由图可以看出,合成的 CdTe 纳米粒子呈近似球形,分散性较好,粒子尺寸分布较窄,平均粒径约为 3 ~ 4 nm,这与经验公式计算的结果相一致。

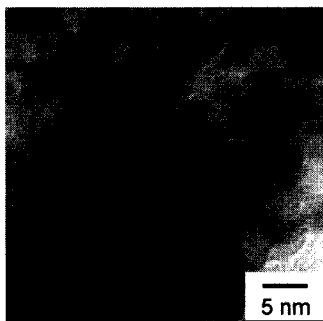


图2 发射峰位为 600 nm 的 CdTe 量子点的电镜照片

Fig. 2 HRTEM images of CdTe quantum dots with emission peak position of 600 nm

图 3 是 140 °C 加热 220 min 所合成的 CdTe 量子点的 X 射线衍射图,从图中可以看出该纳米晶属于立方结构。CdTe 量子点

2θ 的值是 23.854, 40.632, 45.946, 很好的对应于标准卡片 (03-065-1046) 上立方晶型 CdTe 的 (111), (220), (311) 三个晶面, X 射线的衍射峰发生展宽现象表明所合成的晶体是非常小的纳米晶体。

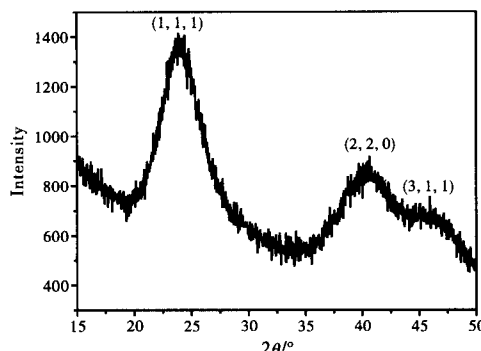


图3 CdTe 量子点粉末的 XRD 图

Fig. 3 The XRD diagram of dry CdTe QDs powder

2.4 CdTe 量子点荧光强度和 pH 值的关系

研究中通过用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 缓冲溶液稀释所得到的 CdTe 量子点并调节不同的 pH 来考察量子点荧光强度和 pH 的关系。取适量量子点用二次蒸馏水稀释 30 倍,置阴暗处备用。在 4 mL 在样品管中依次加入 100 μL 稀释后的量子点及 3900 μL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH 值分别为 5.35, 5.78, 6.22, 6.45, 6.88, 7.35, 7.79, 8.22, 8.64, 9.08, 9.49, 9.91, 10.35, 10.84 和 11.87 的 PBS 缓冲溶液中,稳定 20 min 后测定。测量的激发波长为 350 nm,激发狭缝和发射狭缝同为 10 nm。如图 4 所示,随着 pH 的变化, CdTe 量子点的荧光强度剧烈的改变。在 pH 为 8.22 时体系荧光强度达到最大值,随着 pH 值的进一步减小,荧光强度剧烈下。在 pH 为 5.45 时,体系的荧光强度几乎检测不到。pH 由 8.22 下降至 6.45 时,量子点的荧光强度下降了 58%,如图 4 右上角的插图所示,量子点荧光强度的下降规律与溶液 pH 值呈现良好的线性关系。

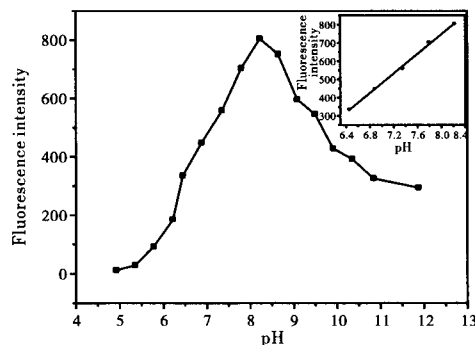


图4 CdTe 量子点荧光强度和 pH 的关系

Fig. 4 Relationship between fluorescence intensity of QDs and pH

3 结论

本实验通过将合成的 CdTe 量子点进行表征,纯化,荧光光谱法考查了 CdTe 量子点与 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同 pH 的 PBS 之间的作用规律。结果表明,该量子点具有良好的光学性能,水溶性的 CdTe 量子点是 pH 敏感的,随着 pH 值的降低,量子点荧光强度

(下转第 85 页)

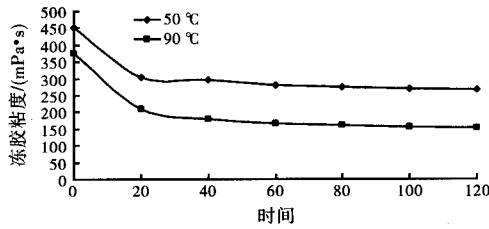


图 2 剪切时间对冻胶粘度的影响

2.3.3 抗盐研究

表 6 是盐对冻胶的影响。从表 6 可看出盐会使 P(AM/AMPS) 冻胶的粘度降低,但当盐的浓度大于 0.5% 下降趋势明显减弱,具有较好的抗盐能力。其原因是聚合物中不仅具有良好的抗盐性,同时还有抗高温性的 $-\text{SO}_3^-$ 。这种具有阴离子 $-\text{SO}_3^-$ 的聚合物溶液具有良好的亲水性,因此水化能力强。同时该基团的电子云密度大,一个负电荷被 $-\text{SO}_3^-$ 中的两个硫氧双键和三个电负性强的氧原子共享,使 $-\text{SO}_3^-$ 非常稳定,不容易受到外界阳离子的进攻,故含有 $-\text{SO}_3^-$ 的聚合物具有优良的抗盐性。同时,氧的电负性明显高于碳的电负性,因此碳基上氧的电子云密度很高,使其聚合物具有良好的吸附性、络合性。

表 6 盐对冻胶的影响

KCl 浓度/%	P(AM/AMPS)
0	460
0.5	375
1	363
1.5	351
2	346

2.3.4 破胶性能

压裂液的破胶性能是评价压裂液优劣的一个重要指标,本

文采用的评价方法是在 30 °C 下压裂液中加入 0.2% 过硫酸钠,以 100 r/min 剪切 120 min,再静置 24 h,然后测其粘度。实验结果见表 7。

表 7 几种不同浓度稠化剂的压裂液破胶后的粘度

稠化剂浓度(质量百分数)/%	残余液粘度/(mPa·s)
0.2	1.8
0.3	2.5
0.4	3.8
0.5	4.6

注:压裂液配方为稠化剂+0.2%交联剂。

由表 7 可知,随着稠化剂浓度的升高,残余液粘度升高,但是,它们的粘度均小于 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (170 s^{-1}),符合标准要求。

3 结论

合成出一种抗高温、耐剪切的新型压裂液稠化剂,采用锆作交联剂,研制出一种交联压裂液体系,交联条件为:AG-1 浓度 0.5%,基液 pH 值为 4~5,浓度 0.2% 的交联液,交联比 100:6;该冻胶压裂液基液两小时剪切粘度大于 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,破胶后粘度低于 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$;适用高温、深井压裂。

参考文献

- [1] 陈大钧,陈馥等编. 油气田应用化学(第一版)[M]. 北京:石油工业出版社,2006:115-160,220-230.
- [2] 陈馥,李钦. 压裂液伤害性研究[J]. 天然气工业,2006,26(1):109-111.
- [3] 任占春,秦利平,孙慧毅. 聚丙烯酰胺/有机钛冻胶压裂液[J]. 油田化学,1995,12(4):33-36.
- [4] 王中华. 国内外油田用水溶性 AMPS 共聚物[J]. 油田化学,1999-16(1):122-144.

(上接第 79 页)

的下降规律与溶液 pH 值呈现良好的线性关系,说明该量子点可以作为 pH 敏感的探针,本工作为量子点用于生物传感领域的研究提供了有益的参考。

参考文献

- [1] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, et al. Quantum dots for live cells and in vivo imaging, diagnostics and beyond[J]. Science, 2005, 307(5709): 538-544.
- [2] Bruchez M J, Mononne M, Grin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological label[J]. Science, 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [3] Igorl M H, Tetsuouyeda E G, Hedi M, et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing[J]. Nat. Mater., 2005, 4(6): 435-446.
- [4] Gerion D, Chen F, Kannan B, et al. Room-temperature single-nucleotide polymorphism and multiallele DNA detection using fluorescent nanocrystals and microarrays[J]. Anal. Chem., 2003, 75(18): 4766-4772.
- [5] Goldman E R, Anderson G P, Mattoussi H, et al. Preparation of quantum dot-biotin conjugates and their use in immunochromatography Assays[J]. Anal. Chem., 2003, 75(16): 4043-4049.
- [6] Liang J G, Huang S, Zeng D Y, et al. CdSe quantum dots as luminescent probes for spironolactone determination[J]. Talanta, 2006, 69(1): 126-130.
- [7] Wang Y Q, Ye C, Zhu Z H, et al. Cadmium telluride quantum dots as pH-sensitive probes for tiopronin determination[J]. Anal. Chim. Acta, 2008, 610(1): 50-56.
- [8] Chen Y, Rosenzweig Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes[J]. Anal. Chem., 2002, 74(19): 5132-5138.
- [9] Gattás - Asfura K M, Leblanc R M. Peptide-coated CdS quantum dots for the optical detection of copper(II) and silver(I)[J]. Chem. Commun., 2003(21): 2684-2685.
- [10] Liang J G, Ai X P, He Z K, et al. Functionalized CdSe quantum dots as selective silver ion chemodosimeter[J]. Analyst, 2004, 129(7): 619-622.
- [11] Chen B, Zhong P. A new determining method of copper(II) ions at $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ levels based on quenehing of the water soluble nanocrystals fluorescence[J]. Anal. Bioanal. Chem., 2005, 381(4): 986-992.
- [12] Li M Y, Ge Y X, Chen Q F, et al. Hydrothermal synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by adjusting precursors' concentration and their conjunction with BSA as biological fluorescent probes[J]. Talanta, 2007, 72(1): 89-94.
- [13] Diao X L, Xia Y S, Zhang T L, et al. Fluorescence-detecting cationic surfactants using luminescent CdTe quantum dots as probes[J]. Anal. Bioanal. Chem., 2007, 388(5-6): 1191-1197.