

文章编号:1005-0523(2016)03-0115-06

水分散纳米 CdS 的制备及对水中 Cu^{2+} 的荧光检测

钟 昀,刘永长,杨海舰,方智利

(华东交通大学理学院,江西 南昌 330013)

摘要:以柠檬酸为表面修饰剂,在室温、大气的环境下,合成 CdS 纳米溶胶,并通过实验探讨制备 CdS 纳米溶胶的最佳物料配比、最佳 pH 值及所受温度的影响。实验表明, Cu^{2+} 会导致硫化镉量子点荧光淬灭,淬灭程度达到 73%。相对荧光强度 ΔF 与 $\ln C$ (Cu^{2+})呈良好的线性关系,且硫化镉量子点对 Cu^{2+} 的选择性较高。所制备的 CdS 纳米溶胶荧光性质稳定,可应用于水样中痕量铜的检测。

关键词:纳米硫化镉;水分散;柠檬酸;铜离子检测

中图分类号: O648.16

文献标志码: A

DOI:10.16749/j.cnki.jecjtu.2016.03.019

硫化镉是 IIB-VIA 族化合物,具有良好的光电化学性能。纳米硫化镉在太阳能电池电极材料^[1]、二阶非线性光学^[2]、光触媒^[3]、生物荧光检测^[4]等领域有着广泛的应用,越来越受到研究者的关注。

具有良好水分散性的硫化镉纳米粒子在很多领域,比如生物光学成像^[5-6]、水相中微量离子检测^[7-8]及荧光标记^[9]中展现出了很大的应用前景。硫化镉纳米粒子具有良好的荧光性质,且激发光谱宽,发射光谱窄,并可以通过控制纳米粒子的粒径大小和组成来调节;因而可以应用于生物体的多色成像。油相中的硫化镉量子点不能直接应用于常见的分析体系,只能转变为水分散性才能与日常分析体系相容;因此,研究在水中分散的硫化镉量子点对于其在分析研究中的应用具有重要意义。为了实现 CdS 纳米粒子的水分散性,主要使 CdS 纳米粒子的表面功能化^[10],即使用水溶性的修饰剂对 CdS 纳米粒子进行表面修饰,常用的修饰剂有巯基羧酸、巯基醇类、柠檬酸、六偏磷酸、氨基酸类及水溶性聚合物等。

本文在室温、大气环境下,合成了柠檬酸修饰的 CdS 纳米溶胶。得到水分散性良好、荧光性能优异且性质稳定的纳米水溶胶并用于水相 Cu^{2+} 检测^[11]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Cary Eclipse 型荧光分光光度计(VARIAN 公司),狭缝宽度 10 nm;Perkin-Elmer Lambda-35 紫外可见光谱仪(PE 公司);LB-550 动态光散射粒度分布分析仪(日立公司)。所用试剂均为国产分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 水分散纳米硫化镉的制备

将 165 mL 去离子水加入到圆底烧瓶(250 mL)中,先加入 10 mL 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),再加入 10 mL 的柠檬酸水溶液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),磁力搅拌下,用氢氧化钠溶液(质量分数 10%)调节 pH 值至 9~10,然后缓慢地滴加不同体积的硫代乙酰胺溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),磁力搅拌 5 h。反应过程中不需要通入惰性气体,混合溶液最终体积定量在 200 mL。

收稿日期:2015-11-17

基金项目:国家自然科学基金项目(21365012)

作者简介:钟昀(1973—),男,副教授,研究方向为配位化学。

1.2.2 不同离子对纳米硫化铜荧光强度的影响及不同浓度铜离子的荧光淬灭情况

将 2 mL 的纳米硫化铜加入到 10 mL 的容量瓶中,然后加入 1 mL 缓冲溶液(pH=9)和 5 mL 去离子水,之后加入 0.1 mL 不同金属离子的溶液($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),空白对照组不加入任何金属离子溶液,最后再用去离子水稀释至固定刻度。反应 5 min 后用荧光光度计进行表征,激发波长为 410 nm,以 F 表示含金属离子溶胶的荧光强度,以 F_0 表示空白对照组的荧光强度。 $\Delta F = (F_0 - F)/F_0$,通过此公式计算出相对荧光强度。加入不同量的铜离子,研究不同浓度的铜离子对纳米硫化铜的荧光淬灭情况。

2 结果与讨论

2.1 镉硫比的影响

2.1.1 不同镉硫比对紫外-可见吸收光谱的影响

图 1(a)为纳米硫化铜的紫外-可见吸收光谱。由图可知,随着镉硫比的减小,紫外峰产生红移。由量子尺寸效应可知^[12],纳米粒子的尺寸越大,吸收峰的位置会发生红移。由此可以推断,硫化铜纳米粒子的粒径随镉硫比的减小而增大。其中,Cd:S=4:1 的硫化铜纳米粒子在 407 nm 处的第一激子吸收峰最明显,表明此比例制备的硫化铜纳米粒子荧光性质好。

2.1.2 不同镉硫比溶胶的荧光光谱

图 1(b)是不同镉硫比制备的硫化铜纳米粒子的荧光光谱图,激发波长为 410 nm。由图可知,荧光强度随镉硫比的增加先增强后降低,在 Cd:S=4:1 处荧光强度最大,强度值超过了 1 000 a.u.,Cd:S=1:1.2 时荧光强度最低,强度值为 315 a.u.,可由此规律找出比较合适的镉硫比。纳米硫化铜比表面积和表面基较大,所以具有良好的荧光强度,由图可知,Cd:S=4:1 时的纳米粒子的荧光强度较好。

在镉硫比的研究中,当镉硫比为 1:1.2 时,体系中 S^{2-} 过量;因此过量 S^{2-} 被吸附到 CdS 纳米粒子的表面,造成荧光强度减弱。而当镉硫比大于 1 时,过量的 Cd^{2+} 被吸附到 CdS 纳米粒子的表面,由于碱性体系中的 OH^- 会与 CdS 纳米粒子表面的 Cd^{2+} 结合,在纳米粒子表面形成一薄层高能带隙的 $\text{CdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 砂壳,从而 CdS 表面被修饰的更加完整,荧光强度就会进一步得到增强;因此,要制备荧光性能优异的纳米硫化铜,选取适当的镉硫比是非常重要的。

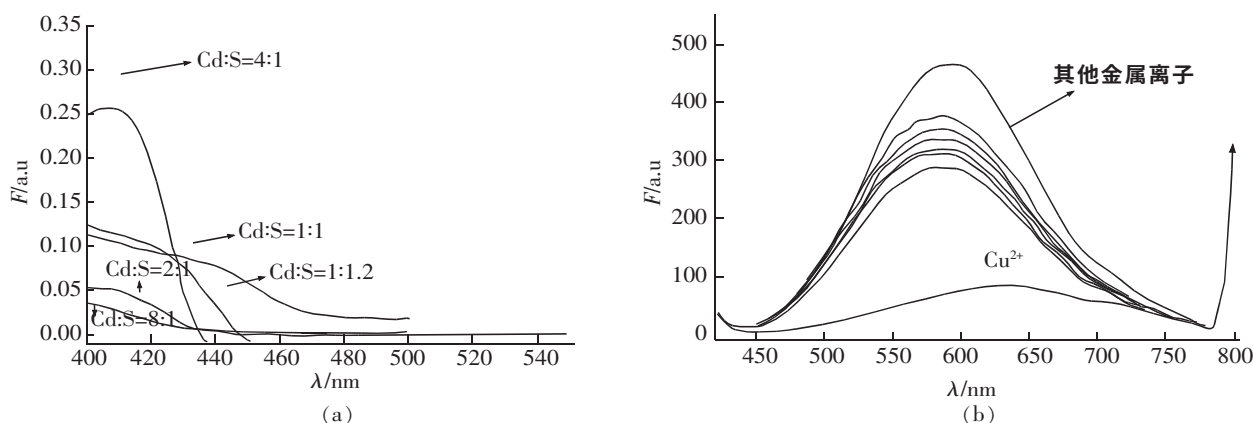


图 1 不同镉硫配比的紫外-可见吸收及荧光发射光谱

Fig.1 The UV - visible absorption spectrum

2.2 pH 值大小对纳米溶胶荧光强度的影响

对比实验以镉硫比为 4:1 的纳米溶胶为样品,分别配成 pH 值为 4,5,6,7,8,9,10,11 的缓冲溶液。向 8 个 10 mL 的容量瓶中加入 2 mL 纳米溶胶,然后再加入 1 mL 所配的不同缓冲溶液,最后去离子水稀释至刻度。

实验探讨硫化镉纳米粒子的荧光性质随不同 pH 值的变化趋势。如表 1 所示, pH 值在 4~6 之间, 纳米硫化镉的荧光强度较弱, 但随着 pH 值的增加荧光强度稍微增强。当体系逐渐接近碱性时, 相比于酸性条件, 纳米硫化镉的荧光强度显著增强, 并在 pH 为 9 时最大, 此后碱性增强荧光强度下降。实验过程中, 在酸性和过碱性的条件下, 体系有絮状沉淀产生, 可能纳米溶胶的结构遭到了破坏。据文献^[13]报道, 硫化镉纳米硫粒

表 1 CdS 纳米溶胶在不同 pH 下的荧光强度变化情况
Tab.1 The changes in fluorescence intensity of CdS nano-sol in different pH

PH	4	5	6	7	8	9	10	11
λ_{ex}/nm	404	404	404	404	404	404	404	404
λ_{em}/nm	592	598	596	582	592	581	590	582
$F/a.u$	87	95	113	221	241	335	105	78

子的表面存在 $S^{2-}\cdots Cd^{2+}\cdots OH^{-}$, 可以使荧光性能增强。在弱碱性的环境下, 溶液中过量的 OH^{-} 会先与硫化镉纳米粒子表面的 Cd^{2+} 结合, 在纳米粒子表面形成薄薄的一层 $CdO\cdot nH_2O$ 砂壳, 进而提高纳米硫化镉的荧光强度^[14]。但是如果 pH 值过高, 大量的 OH^{-} 与 Cd^{2+} 结合形成了 $Cd(OH)_2$ 胶体, 这种胶体对量子点有着能量传递的作用, 进而使量子点的荧光被吸收, 对量子点荧光强度的提升不太有利; 因此, 纳米硫化镉的荧光检测选择在 pH 值为 9 弱碱溶液中。

2.3 配体柠檬酸的量对纳米溶胶性质的影响

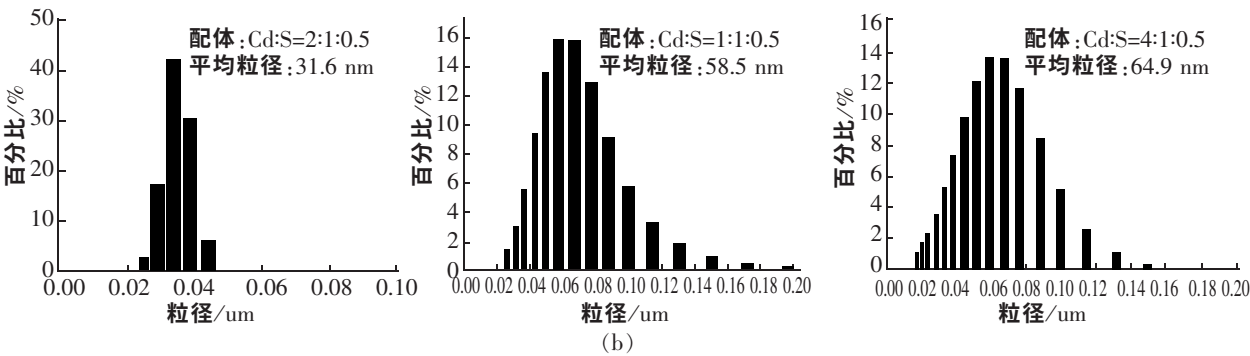


图 2 不同配体量制得的纳米溶胶荧光发射光谱(a)和粒度分布(b)图
Fig. 2 The fluorescence emission spectra(a) and the particle size distribution diagram (b) of nano-sol obtained from different ligands amount

2.3.1 对荧光性质的影响

由图 2(a)可知, 固定 $Cd:S=1:0.5$, 当配体柠檬酸: $Cd=2:1$ 时的纳米硫化镉荧光强度最强, 达到 520 a.u。当配体的量变为原来的 1/2 时, 纳米硫化镉的荧光峰位置和峰形变化不大, 但其强度减小至 458 a.u。当增加配体的量至配体: $Cd=4:1$ 时, 其荧光强度会下降到 106 a.u, 降低至 1/5, 而且荧光峰变为双峰, 在 486 nm 处, 出现了强度为 53 a.u 的峰, 此峰应该是配体的荧光发射峰。所以柠檬酸配体的量也会影响本实验的实验效果, 选择 2:1 的比例比较合适。

2.3.2 对粒度分布的影响

由粒度分布图 2(b)可知,当配体:Cu=2:1 时,硫化铜纳米粒子的平均粒径为 31.6 nm,并且粒径的分布比较均匀,而当配体的量分别减少或增加 1 倍时,纳米粒子的粒径大小及分布都产生了很大的变化,此时粒径分布柱形图很宽,纳米粒子平均粒径分别为 58.5 和 64.9 nm,平均粒径增加了很多。综上分析表明配体量对硫化铜纳米粒子的制备有着很大的影响。

2.4 温度对纳米溶胶性质的影响

固定其他条件,改变反应温度,考察反应温度对制备硫化铜纳米粒子的影响。结果表明,反应体系的荧光强度随着温度的增加而略有下降,如图 3 所示,当温度达到 60 °C 时,制备的硫化铜纳米溶胶比室温下的更浑浊,并且溶胶的荧光强度也下降了 133 a.u,原因可能是高温会导致硫化铜纳米粒子团聚;因此,本实验选择在室温下进行。

2.5 纳米溶胶稳定性研究

将纳米硫化铜放置在黑暗避光处,将不同时间段纳米溶胶的荧光强度记录下来,如图 4。由图可知,在 6 d 以内,纳米硫化铜的荧光强度只稍微降低,降低幅度不大,强度值仍然在 400 a.u 以上,纳米硫化铜仍然保持澄清透明。10 d 之后,溶胶的荧光强度大幅降低,且变得比较浑浊,可能是溶胶的结构产生了变化;因此,一周内硫化铜的荧光性质比较稳定,在一周内进行荧光检测,不会因为纳米硫化铜的荧光强度减弱而产生影响。

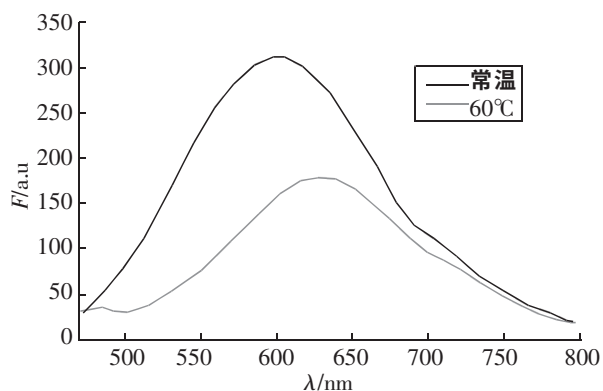


图 3 不同温度下制备纳米溶胶的荧光光谱

Fig.3 The fluorescence spectra of the nano-sol prepared at different temperatures

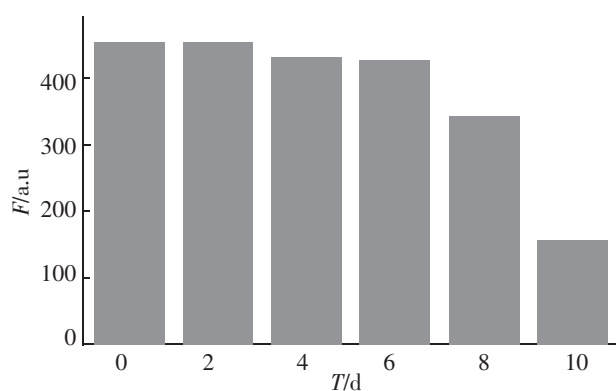


图 4 纳米溶胶放置不同时间的荧光强度

Fig.4 The fluorescence intensity of the nano-sol placed for different time

2.6 离子干扰实验的测定

为检验此方法对离子的选择性及对其他离子的抗干扰能力,本文选择比较常见的金属离子如 Hg^{2+} , Ag^{+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , 并在相同的浓度下对 Cu^{2+} 的干扰情况如图 5 所示,图中各曲线由上至下依次为 Ag^{+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} 。

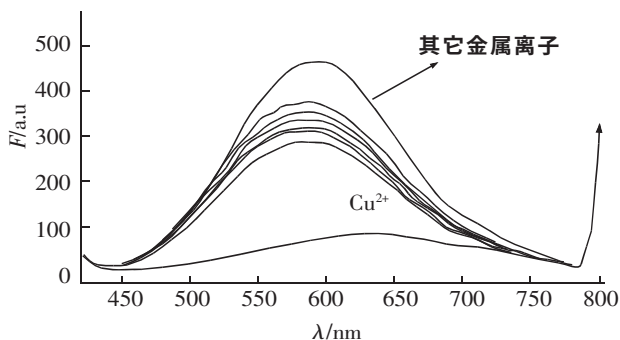


图 5 加入不同金属离子纳米溶胶的荧光发射光谱

Fig.5 The fluorescence emission spectra of the nano-sol added in different metal ions

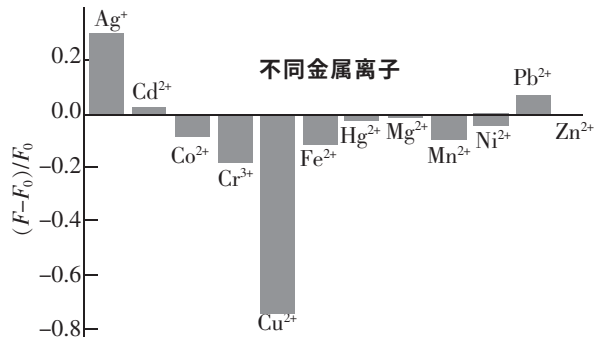


图 6 荧光淬灭法测定铜离子的选择性

Fig.6 The selectivity of Cu^{2+} towards other common metal ions

从柱形图 6 可以直观看出,Pb²⁺,Ag⁺和 Cd²⁺可以增强溶胶的荧光强度,在 pH 值为 9 的弱碱条件下,低浓度 Pb²⁺,Ag⁺不会产生氢氧化物沉淀,从表 2 可知 $K_{sp}(\text{AgOH})$ 和 $K_{sp}(\text{Pb}(\text{OH})_2)$ 值均大于 $K_{sp}(\text{Cd}(\text{OH})_2)$,所以也无法破坏硫化镉纳米粒子外包装的 Cd(OH)₂ 层,从而吸附在纳米粒子表面,增强荧光的强度; $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, $K_{sp}(\text{Mn}(\text{OH})_2)$ 也比较大,相应的离子不会产生氢氧化物沉淀,也不会破坏 Cd(OH)₂ 层,它们可能是与柠檬酸产生了作用而使荧光淬灭,但淬灭的程度比较弱;其它金属离子都会生成相应的氢氧化物沉淀,其中 Cr³⁺,Hg²⁺的 K_{sp} 都非常小,在 pH=9 的弱碱溶液中存在的自由离子溶度很低,不足以破坏 Cd(OH)₂ 层,Ni²⁺,Zn²⁺,Fe²⁺,Co²⁺等相应的氢氧化物 K_{sp} 值与 Cd(OH)₂ 的 K_{sp} 值比较接近,溶液中存在的这些离子也不足以破坏 Cd(OH)₂ 层,这些离子生成的氢氧化物沉淀分散在溶液中,使荧光能量分散而产生淬灭;而 Cu²⁺淬灭明显,淬灭的程度可以达到 73%,Cu(OH)₂ 的 K_{sp} 为 2.2×10^{-20} ,会产生沉淀,而溶液中存在的自由 Cu²⁺会进一步与 Cd(OH)₂ 发生沉淀转化反应,进而破坏了 Cd(OH)₂ 层,CdS 和 CuS 的 K_{sp} 都非常小,而且 CuS 的 K_{sp} 值远小于 CdS 的 K_{sp} 值。一旦 Cd(OH)₂ 层被破坏,CdS 量子点会转化为 CuS 沉淀而被破坏,量子点荧光会大幅度淬灭。实验证明合成的纳米溶胶对 Cu²⁺具有很高的选择性。

表 2 金属氢氧化物的 K_{sp}
Tab.2 K_{sp} of some metallic hydroxides

氢氧化物	K_{sp}	氢氧化物	K_{sp}	氢氧化物	K_{sp}
AgOH	2.0×10^{-8}	Pb(OH) ₂	1.2×10^{-14}	Cd(OH) ₂	2.5×10^{-14}
Zn(OH) ₂	6.2×10^{-17}	Mg(OH) ₂	5.1×10^{-12}	Hg(OH) ₂	4.8×10^{-26}
Ni(OH) ₂	5.0×10^{-16}	Co(OH) ₂	5.7×10^{-16}	Mn(OH) ₂	2.0×10^{-13}
Fe(OH) ₂	8.0×10^{-16}	Cr(OH) ₃	6.3×10^{-31}	Cu(OH) ₂	2.2×10^{-20}

2.7 荧光淬灭法测定痕量铜

在上述实验得出的最优条件下制备纳米溶胶,并测定不同浓度的铜离子溶液。图 7 中曲线 a—k 为不同浓度的铜离子的荧光发射光谱曲线由上至下依次为 a,b,c,d,e,f,g,h,i,j,k;相应铜离子浓度分别为 0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图中可以清晰地看出,所制备的硫化镉纳米粒子的荧光强度随 Cu²⁺浓度的逐渐增加而减弱。相对荧光强度 ΔF 与 $\ln C(\text{Cu}^{2+})$ 在铜离子浓度为 2~10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系(图 8), $y=0.21x+3.25$ 为其线性回归方程,线性相关系数为 0.996 4,检出限为 0.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所以,此纳米溶胶可检测水相中的痕量铜。

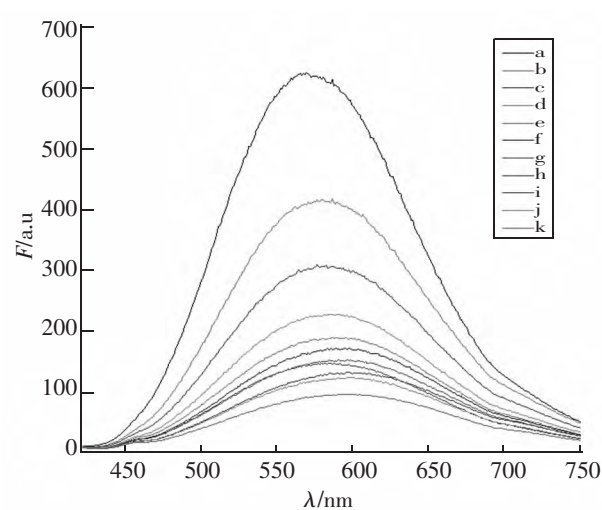


图 7 加入不同浓度 Cu²⁺后 CdS 纳米溶胶的荧光光谱图
Fig.7 The fluorescence spectra of CdS nanoparticles sol in the presence of different concentration of Cu²⁺

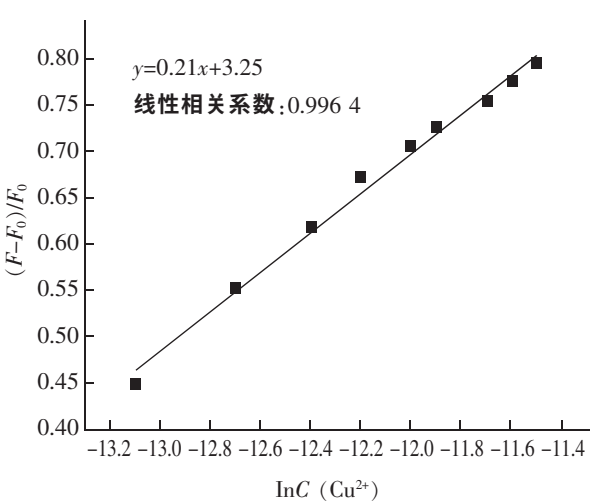


图 8 荧光淬灭法检测 Cu²⁺的线性图
Fig.8 Linear plot of fluorescence quenching assay Cu²⁺

3 结论

- 1) 制备硫化镉纳米粒子的最佳物料配比为 2:1:0.25 (配体:硝酸镉:硫代乙酰胺)。
- 2) 硫化镉纳米粒子的荧光检测受 pH 值的影响较大,当 pH=9 时,荧光检测最佳。
- 3) 温度也会影响纳米硫化镉的制备,在室温下制备是比较理想的。
- 4) 将硫化镉纳米粒子置于黑暗避光处,荧光性质比较稳定,荧光强度在 6 d 内降低很小。
- 5) 该硫化镉纳米粒子只对 Cu^{2+} 产生的荧光淬灭较强,并有很高的选择性,且在 Cu^{2+} 浓度为 $2\sim 10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 区间内,相对荧光强度 ΔF 与 $\ln C(\text{Cu}^{2+})$ 有着良好的线性关系,可检测水相中的痕量铜。

参考文献:

- [1] 白述铭,田建华,马换梅. 锰掺杂硒硫化镉光阳极的制备与光电性能[J]. 无机化学学报,2015,31(7):1365-1372.
- [2] 赵立英,刘长生,官建国. 含 CdS/属氮分子的 PMMA/SiO₂ 纳米复合二阶非线性光学材料的制备与性能[J]. 化工学报,2008,59(4):1044-1050.
- [3] 赵荣祥,李秀萍,李其明. 离子液体辅助超声法制备 ZnO/CdS 复合粉体及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报,2014,42(9):1189-1194.
- [4] 李德娜,张兵波,马贵平. 水溶性量子点纳米微球的制备、表征及其在生物检测中的应用[J]. 高等学校化学学报,2008,29(1):46-49.
- [5] E T, H B, B H B. Three-dimensional particle tracking via bifocal imaging[J]. Nano Lett, 2007, 7(7):2043-2045.
- [6] B B, B C L, L A E. Noninvasive imaging of quantum dots in mice[J]. Bioconjugate Chem, 2004, 15(1):79-86.
- [7] 陈述,范亚,龙云飞. 表面富 S²⁻的硫化镉量子点的合成及其在汞离子定量分析中的应用[J]. 湖南科技大学学报:自然科学版,2011,26(1):95-99.
- [8] 苏中华,李霞飞,王亚静. 基于硫化镉量子点荧光增强测定痕量碘[J]. 湖南科技大学学报:自然科学版,2011,26(3):112-115.
- [9] LU W, QIN X, LUO Y. CdS quantum dots as a fluorescent sensing platform for nucleic acid detection[J]. Microchimica Acta, 2011, 175(3):355.
- [10] 徐海娥,闫翠娥. 水溶性量子点的制备及应用[J]. 化学进展,2005,17(5):800-808.
- [11] 杨绍明,查文玲,江丹. 碳纳米管电极对铅和铜的检测研究[J]. 华东交通大学学报,2012,29(1):1-5.
- [12] 章伟光,钟昀,范军. Q 态硫化镉纳米晶的制备、形态、量子尺寸效应与光催化性能[J]. 中国科学 B 辑,2003,33(1):66-73.
- [13] SPANHEL L, HAASE M, WELLER H. Photochemistry of colloidal semiconductor. 20. surface modification and stability of strong luminescing CdS particles[J]. J Am Chem Soc, 1987, 109:5649.
- [14] ZHOU X P, KOBAYASHI Y, OHUCHI N. Strong luminescing CdSe nanoparticles by surface modification with Cadmiurn(II) Hydrous Oxide[J]. International Journal of Modern Physics B, 2005, 19(15/17):2835-2840.

Preparation of Water-Dispersible Cadmium Sulphide Nanoparticles and Its Fluorescence Detection of Cu^{2+} in Water

Zhong Yun, Liu Yongchang, Yang Haijian, Fang Zhili

(School of Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: In this paper, CdS nanoparticles were synthesized by citric acid as the surface modifying agent, and the best material ratio, the optimum pH value and the temperature were investigated by experiments. Experimental results showed that the Cu^{2+} could lead to fluorescence quenching of cadmium sulfide quantum dots, and the quenching degree could reach 73%. There was a good linear relationship between relative fluorescence intensity (ΔF) and $\ln C(\text{Cu}^{2+})$, and cadmium sulfide quantum dots had a high selectivity for Cu^{2+} . The nano CdS had stable fluorescence property and could be used for the detection of trace copper in water samples.

Key words: cadmium sulfide nano-particles; water dispersion; citric acid; detection of copper ions

(责任编辑 刘棉玲)