

水溶性 CdTe 纳米晶荧光探针的制备与表征

张金艳¹, 庄惠生², 陈 纯¹

(1.东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2.上海交通大学环境科学与环境工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用水相合成技术制备了表面带有羧基的发射红光 CdTe 纳米晶。应用单因素法探索最佳的合成条件。采用 TEM、XRD、紫外-可见吸收光谱和荧光光谱等技术对所制得产品进行表征。结果表明, 当 $\text{Cd}^{2+}:\text{HTE}^{-}:\text{TGA}$ 的摩尔比为 1.0:0.2:2.4 时, 反应体系的 pH=11.0, 在 96 °C 条件下回流 4 h, 为制备发射红光的 CdTe 纳米晶的最佳实验条件。该红光纳米晶量子产率较高(42.54%)、半峰宽较窄(FWHM=17.3 nm、EM=696 nm), 与其他制备方法相比, 这种方法不但大大的缩短了红光 CdTe 纳米晶的制备时间, 而且提高了水溶性 CdTe 的荧光量子产率, 从而为建立免疫分析新方法检测环境中的环境激素类污染物提供了新的荧光纳米颗粒探针。

关键词: 水热法; CdTe 纳米晶; 量子产率; 探针

中图分类号: 830.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)04-0855-04

Preparation and Characterization of Water-Soluble CdTe Luminescent Probes

ZHANG Jin-yan¹, ZHUANG Hui-sheng², CHEN Chun¹

(1.College of Environmental Science & Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2.College of Environmental Science & Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The water-soluble CdTe nanocrystals had been synthesized by using mercapto-acetate acid as stabilizing agent in four refluxing hours. Single factor methods had been used in grouping for the best conditions of the experiment. The products were characterized by using TEM, XRD, UV-vis and fluorescence spectra. Here, the optical molar ratio of $\text{Cd}^{2+}:\text{HTE}^{-}:\text{TGA}$ was found to be 1.0 : 0.2 : 2.4. Maximum fluorescence produced at pH11.0 and 96 °C, with maximum emission wavelength at 696 nm. Under optical conditions, the quantum yield of the red CdTe nanocrystals was measured to be 0.425 4 and the half-peak width was about 17 nm. Recent advances have led to the development of multifunctional nanoparticle probes that are very bright and stable under the complex condition. So the work present systematically explores and identifies important functionalities within mercapto-acetate acid that can be used to developing a new fluorescent nanoparticles probe for immunoassays applications, for example environmental hormones pollutants.

Keywords: hydrotherm al synthesis; CdTe nanocrystals; quantum yield; probe

半导体量子点标记是目前免疫分析研究中一个新兴的关键技术^[1]。在免疫分析中, 常用于标记抗体的主要荧光试剂有稀土螯合物、异硫氰酸荧光素(FITC)、四乙基异硫氰酸罗丹明 (TRITC)、四乙基罗丹明(RB200)。Harri Härmä 等^[2-4]采用 Seradyn 公司出售的包裹大量 Eu(III)螯合物、表面带有大量羧基的聚苯乙烯

烯微球为标记物, 以前列腺特异抗原(PSA)、雌二醇(E2)、促甲状腺激素(TSH)等为目标分析物, 摸索建立了多种灵敏、快速或经济的免疫分析体系; Zhuang HS^[5-6]利用 FITC 荧光染料作为标记物, 实现了邻苯二甲酸二乙酯和 2,4,6-三氯酚的抗体的链接, 并且将其应用到环境激素类物质邻苯二甲酸二乙酯和 2,4,6-三氯酚的荧光免疫分析。

基于 CdTe 纳米晶具有很大的激子波尔直径(15 nm)^[7]和独特的光电特性, 例如荧光量子产率高、荧光光谱对称且半峰宽窄、吸收光谱连续、发光的连续可调性、强抗光漂白性等, 有望取代有机染料成为新一代的荧光探针^[8-9], 但它作为荧光纳米颗粒标记物应用到环境激素类污染物质的免疫检测, 在国内外研

收稿日期: 2008-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(20677008); 高等学校博士学科点专项科研基金(20060255004); 上海市重点学科建设项目(B604)

作者简介: 张金艳(1982—), 女, 内蒙古自治区赤峰市人, 在读硕士, 主要从事环境监测分析方向的研究。

E-mail: jinyanzhang@yahoo.com.cn

通讯联系人: 庄惠生 E-mail: huishengzhuang@sjtu.com

究的报道较少。本文制备出一种表面带有羧基的 CdTe 纳米晶,用这种荧光材料作为标记物,可显著提高分析方法的灵敏度和分辨率,为建立免疫分析法检测环境激素类污染物的残留提供了可靠的荧光纳米晶探针。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

970CRT 荧光分光光度计(上海分析仪器总厂);UV-2102PC 型紫外可见分光光度计(UNIC);pHS-3C 酸度计(上海雷磁公司)。

碲粉 (Te99.999%, 中国医药上海化学试剂公司);氯化镉(分析纯,中国医药上海化学试剂公司);硼氢化钠(96%,中国医药上海化学试剂公司);巯基乙酸(分析纯,中国医药上海化学试剂公司);氢氧化钠(分析纯,中国医药上海化学试剂公司);罗丹明 6G(分析纯,天津市医药工业技术研究所);实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

CdTe 纳米晶的制备合成方法参见文献[10]~[13],在此基础上,优化试验条件,得到最佳的制备方案。往圆底烧瓶中加入 100 mL 浓度为 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液,通高纯氮气 30 min,注入巯基乙酸 25 μL ,用 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节到 pH 值为 11.0 左右,然后在氮气保护下加入新制备的浓度为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碲氢化钠溶液 75 μL ,最终使得反应溶液中的 $\text{Cd}^{2+}:\text{HTe}^-:\text{TGA}$ 的摩尔比为 1.0:0.2:2.4。在沸水中回流不同的时间,监测其生长过程,于回流时间为 4 h 时即得到发射红光的 CdTe 纳米晶。

CdTe 纳米晶发光量子产率测定选用罗丹明 6G 作参比,参照 Demas^[14]文献方法来测试。采用公式计算纳米晶的发光量子产率:

$$Q_x = [Q_r \times A_r(\lambda_r) \times I(\lambda_r) \times n_r^2 \times D_r] / [A_x(\lambda_x) \times I(\lambda_x) \times n_x^2 \times D_r]$$

式中: r 代表参比; x 代表样品; Q_x 是量子产率; A 是 400 nm 处的吸光度; D 是发光光谱积分面积; n 是溶剂折光率(乙醇折光率为 1.361 1,水的折光率为 1.332 9)。

2 结果与讨论

2.1 CdTe 纳米晶的结构表征

图 1 为本试验制备的 CdTe 纳米晶的电镜照片。由图可知,粒径约为 10 nm,尺寸分布较为均一。图 2 为本试验制备的 CdTe 纳米晶的 XRD 衍射图。由图

可知,反应制备的 CdTe 纳米晶具有立方闪锌矿结构,这同以往关于 CdTe 纳米晶的报道是一致的^[15]。XRD 数据可以发现,2 θ 位于 25、40、46 左右。该纳米晶的晶胞参数介于立方 CdTe 和立方 CdS 之间。说明在回流的过程中,有少量的巯基乙酸分解,形成复合纳米晶的结构^[16]。但其晶胞参数更接近立方 CdTe,说明纳米晶的主体仍然是 CdTe。

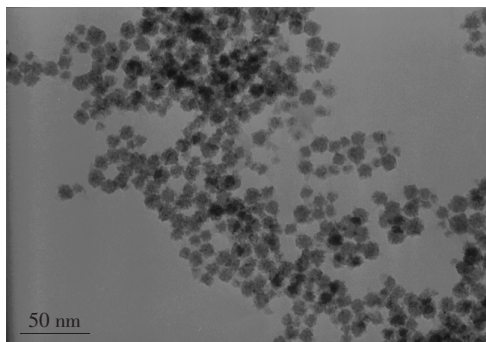


图 1 巯基乙酸稳定的 CdTe 纳米晶的透射电镜
Figure 1 TEM image of mercapto-acetate acid stabilized CdTe nanoparticles

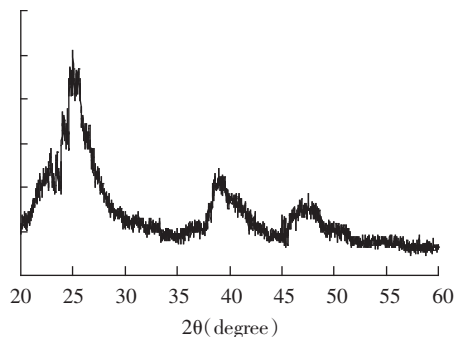


图 2 巯基乙酸稳定的 CdTe 纳米晶的 XRD
Figure 2 XRD of mercapto-acetate acid stabilized CdTe nanoparticles

2.2 试验条件的优化

2.2.1 反应物摩尔比的选择

CdTe 纳米晶的荧光性能,取决于前驱反应物之间的摩尔比例。研究结果表明,当反应溶液中 $\text{Cd}^{2+}:\text{HTe}^-:\text{TGA}$ 摩尔比等于 1.25:0.2:2.4 时,所制备的 CdTe 纳米晶的荧光量子产率最高,达到 66.92%。原因是合成过程中过量的 Cd^{2+} 存在的情况下,一方面为纳米晶的生长提供单体 Cd^{2+} ,另一方面在纳米晶表面形成钝化层,填补了表面缺陷,有效的防止了 CdTe 纳米晶的氧化,提高了发光效率。然而该比例下所得样品呈黄色胶态状态,不利于生物标记上的应用。

当反应溶液中 $\text{Cd}^{2+}:\text{HTe}^-:\text{TGA}$ 摩尔比等于 1.0:

0.2:2.4 时, 荧光峰位于 699 nm。此时的荧光强度较强, 且量子产率达到了 42.54%, 半峰宽等于 17.4 nm, 所得样品状态为黄色透明液体, 通过分子偶联作用可链接环境中污染物质相关抗体或抗原(另文报道)。因此确定反应物质的最佳摩尔比为 $\text{Cd}^{2+}:\text{HTe}^{-}:\text{TGA}=1.0:0.2:2.4$ 。

2.2.2 回流时间的选择

对当反应溶液中 $\text{Cd}^{2+}:\text{HTe}^{-}:\text{TGA}$ 摩尔比为 1.0:0.2:2.4 时, 反应体系的 $\text{pH}=11.0$, 在 96 °C 条件下于不同的回流时间所取得样品溶液, 直接进行吸收光谱和荧光光谱的测定。结果表明, 随着回流时间的增加, 吸收光谱和荧光光谱强度逐渐增强, 最大发射峰位不断红移, 荧光光谱从最初的 684 nm 到最后的 699 nm, 红移了 15 nm, 这与量子点的生长服从奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)机制有关^[17]。因此可以通过控制不同的回流时间, 得到不同粒径的由巯基乙酸包覆的 CdTe 纳米晶。

2.2.3 pH 的选择

保持反应物最佳配比的条件下, 改变反应体系的 pH 值, 试验发现, TGA 稳定的 CdTe 纳米晶体系的荧光强度强烈地依赖于体系的 pH 值。

对当反应溶液中 $\text{Cd}^{2+}:\text{HTe}^{-}:\text{TGA}$ 摩尔比为 1.0:0.2:2.4 时, 反应体系的 $\text{pH}=11.0$, 回流温度为 96 °C, 回流时间为 4 h 的条件下, 于不同酸碱性的反应体系下所制备的 CdTe, 直接进行荧光光谱的测定。结果表明, 随着 pH 的增加, CdTe 纳米晶不断生长, 荧光强度也不断地增加。原因在于随着 pH 值逐渐升高, 能够保证稳定剂 TGA 以羧基团以羧酸根的形式存在, 这样 Cd^{2+} 既可以和巯基乙酸中的巯基作用, 又能与羧基作用。于是负离子在纳米晶的表面配位完善, 在 CdTe 的表面形成了较厚的(Cd-SR)复合物层, 从而提高了纳米晶表面的发光性能, 但是实验发现 $\text{pH}=12.0$ 的条件下合成的 CdTe 纳米晶溶液不稳定, 放置一段时间, 即会出现沉淀, 且 pH 值过高, 不利于在纳米晶表面形成核结构, 因此, 以巯基乙酸为稳定剂时, 合成 CdTe 纳米晶的最佳 pH 值条件在 11.0 左右。

2.2.4 回流温度的选择

保持反应物最佳摩尔比 $\text{Cd}^{2+}:\text{HTe}^{-}:\text{TGA}=1.0:0.2:2.4$ 和最佳 pH 为 11.0 的条件下, 设置反应体系的回流温度分别为 60、70、80、96 °C。试验发现, 回流温度在 96 °C 的条件下, 所制备 CdTe 纳米晶的荧光强度最强, 在回流 4 h, 荧光强度达到 999.896。并且, 随着回流温度的不断升高, CdTe 纳米晶荧光强度逐渐增强。

因此, 水热法制备 CdTe 红色纳米晶, 选择的最佳回流温度为 96 °C。

反应物的比例为 1.0:0.2:2.4 和 1.0:0.2:1.25 时, 其荧光量子产率随回流时间的变化曲线基本类似。并且反应溶液中 $\text{Cd}^{2+}:\text{HTe}^{-}:\text{TGA}$ 摩尔比为 1.0:0.2:2.4 时, 在回流 4 h 其荧光量子产率最高达到了 42.54%。

3 结论

本文采用巯基乙酸(TGA)为稳定剂, 在 96 °C 下仅回流 4 h, 就可以在水相中直接合成了水溶性的发射红光的碲化镉 (CdTe)QDs, 其荧光量子产率可达 42.54%, 与部分文献报道量子产率只有 3%~30%, 纳米晶生长到红色发光需要 24 h 以上的反应时间相比^[18-19], 不但大大缩短了反应回流时间, 而且还提高了 CdTe 纳米晶的量子产率。通过 TEM 和 XRD 衍射图谱对其进行表征, 说明制备的 CdTe 纳米晶良好的结构特性。试验中发现, 改变反应物之间的摩尔比, 会对纳米晶粒径的生长速度产生影响, 从而进一步影响到荧光量子产率和半峰宽。CdTe 纳米晶经过表面羧基修饰, 具备了生物功能, 通过分子偶联作用, 可链接 DNA、多肽以及相关环境激素类抗体或抗原。CdTe 纳米晶的成功制备, 为下一步建立环境激素类免疫分析方法提供了合格的荧光标记物。关于环境激素类污染物荧光免疫试剂的制备将另文报道。

参考文献:

- [1] Wu Xy, Liu Hj, Liu Jq, et al. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots [J]. *Nat Biotechnol*, 2003, 21(1): 41-46.
- [2] Petri Huhtinen, Tero Soukka, Timo Lövgren, et al. Immunoassay of total prostate-specific antigen using europium (Ⅲ) nanoparticle labels and streptavidin-biotin technology [J]. *Journal of Immunological Methods*, 2004, 294(1-2): 111-122.
- [3] Telle Ukonaho, Terhi Rantanen, Laura Jämsen, et al. Comparison of infrared-excited up-converting phosphors and europium nanoparticles as labels in a two-site immunoassay [J]. *Analytical Chimica Acta*, 2007, 596(1): 106-115.
- [4] Harri Härmä, Tero Soukka, Alexey Shavel, et al. Luminescent energy transfer between cadmium telluride nanoparticle and lanthanide (Ⅲ) chelate in competitive bioaffinity assays of biotin and estradiol [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 604(2): 177-183.
- [5] Zhuang H S, Lang Q, Zhang M C, et al. Determination of dicyclohexyl phthalate in water by double antibody sandwich fluorescence immunoassay [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34: 211-213.
- [6] Yuyan Yu, Qionge Wang, Huisheng Zhuang. Research on environmental hormone dicyclohexyl phthalate and dibutyl phthalate with fluorescence

- immunoassay[J]. *Anal Lett*, 2006, 39(5):937-946.
- [7] Mopelola idowu, Emmanuel Lamprecht, Tebello Nyokong. Interaction of waters-souble thiol capped CdTe quantum dots and bovine serum albumin[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2008, 198(1):7-12.
- [8] 陈启凡, 王文星, 葛新颖, 等. 半胱胺包被的碲化镉量子点的直接水相制备及其与 DNA 链接[J]. 分析化学, 2007, 35(1):135-138.
CHEN Qi-fan, WANG Wen-xing, GE Xin-ying, et al. Direct aqueous synthesis of cyateamine-stabilized CdTe quantum dots and it's deoxyribonucleic acid bioconjugates[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2007, 35(1):135-138.
- [9] Katsuhiro Nose, Hiroshi Fujita, Takahisa Omata, et al. Chemical role of amines in the colloidal synthesis of CdSe quantum dots and their luminescence properties[J]. *Luminescence*, 2007, 126(3):21-26.
- [10] Rogach A L, Katsikas L, Kornowski A, et al. Nanocrystalline CdTe and CdTe (S) particles: wet chemical preparation, size-dependent optical properties and perspectives of optoelectronic applications[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2000(69-70):435-440.
- [11] Rogach A L, Katsikas L, Kornowski A, et al. Synthesis, morphology and optical properties of thiolstabilized CdTe nanoclusters in aqueous solution[J]. *Phys Chem B*, 1997, 101(11):1668-1670.
- [12] Dmitri V Talapin, Andrey L Rogach, Ivo Mekis, et al. Synthesis and surface modification of amino-stabilized CdSe, CdTe and InP nanocrystals[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2002, 202(2):145-154.
- [13] 唐爱伟, 滕 枫, 高银浩, 等. 水相中 CdSe 与核/壳 CdSe/CdS 量子点的制备与发光特性的研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(2):322-327.
- TANG Ai-wei, TENG feng, GAO Yin-hao, et al. Preparation and luminescent properties of CdSe and core-shell CdSe/CdS quantum dots in aqueous solution[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(2):322-327.
- [14] Taylor D G, Demas J N, Taylor R P, et al. An inexpensive microcomputer-based stopped-flow data acquisition system[J]. *Biophysical Journal*, 1978, 24(1):77-79.
- [15] D V Talapin, S K Poznyak, N P Gaponik, et al. Synthesis of surface-modified colloidal semiconductor nanocrystals and study of photoinduced charge separation and transport in nanocrystal-polymer composites[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2002, 14(1):237-241.
- [16] Robert E Bailey, Andrew M Smith, Shuming Nie. Quantum dots in biology and medicine[J]. *Physica E*, 2004(25):1-12.
- [17] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies[J]. *Rev Mater Sci*, 2000, 30(10):545-610.
- [18] 营文平, 张大巍, 王玲玲, 等. 微波辅助合成发光可调 ZnS:Cu 纳米晶[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(12):2340-2345.
JIAN Wen-ping, ZHANG Da-wei, WANG Ling-ling, et al. Microwave assisted synthesis of emission-tunable ZnS:Cu nanocrystals[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(12):2340-2345.
- [19] Zhang H, Zhou Z, Yang B, et al. The influence of carboxyl groups on the photoluminescence of mercaptocarboxylic acid-stabilized CdTe nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(1):8-13.