

铝离子与羟基功能化荧光碳点的相互作用

方静美 刘利芹 赵希娟 李原芳*

(西南大学化学化工学院, 发光与实时分析教育部重点实验室 重庆 400715)

摘 要 研究了铝离子(Al^{3+})与表面带有大量羟基的荧光碳点之间的相互作用。当 Al^{3+} 的浓度在 $0.2 \sim 8 \mu\text{mol/L}$ 时,碳点的荧光随其浓度的增大而逐渐被猝灭;继续增大 Al^{3+} 的浓度,碳点的荧光逐渐恢复。借助Zeta 电位与动态光散射(DLS),初步探讨了二者的作用机理。 Al^{3+} 极易结合碳点表面的羟基,拉近碳点之间的距离引起碳点聚集,从而导致荧光猝灭;当碳点表面的羟基与 Al^{3+} 完全配位后,碳点表面的负电荷转变为正电荷,由于静电排斥作用和空间效应,聚集的碳点重新分散,致使荧光恢复。对比 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 与荧光碳点的作用,发现它们对荧光碳点只有较强的猝灭作用,在高浓度时却未出现碳点荧光恢复的现象,这归因于 Al^{3+} 易形成两性氢氧化物。

关键词 碳点, 荧光, 铝离子, Zeta 电位, 动态光散射

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)10-1144-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20557

碳点(Carbon Dots, CDs)作为新型荧光碳纳米材料,近年来引起越来越多研究学者的广泛关注。它不仅具有优良的光学性能和小尺寸特性,而且还具有良好的生物相容性与极低的生物毒性^[1-4]。近年来,半导体荧光量子点作为荧光纳米探针在生物、医疗等领域得到了广泛的应用,然而量子点中的重金属离子对生物和环境均具有很强的毒性,所以其应用受到了一定的限制^[5-6]。因此,碳点可有望替代量子点而被广泛应用到生物成像及检测等领域。

最近,我们报道了一种合成表面羟基化荧光碳点的新方法^[7]。所得碳点具有较好的荧光性能、强的水溶性以及低细胞毒性等优点。由于碳点表面带有大量羟基,所以氢氧化物溶度积较小的金属离子(如 Hg^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+})非常容易与其发生作用,使得碳点发生聚集导致其荧光猝灭,基于此我们已经研究了 Cr^{3+} 对碳点荧光的猝灭作用并用于 Cr^{3+} 的定量检测。我们也制备了羧基化碳点,并利用其羧基与金属离子的配位特性构建了三价铝离子(Al^{3+})-CDs 复合荧光探针,进一步利用氟离子与羧基对金属铝离子的竞争特性建立了环境中氟离子的定量检测方法^[8]。

铝作为人体所需的微量元素,其含量多少与人的生存和健康息息相关。过去人们曾误认为铝对人体无毒害作用,但实验发现,人体内过量的铝对神经有毒副作用,甚至会导致老年痴呆^[9-10]。考虑到碳点在生物医药领域的应用前景,本文在前文^[7-8]的基础上,进一步研究了 Al^{3+} 与羟基化碳点的相互作用,并与 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 与碳点的相互作用进行了对比。结果表明,低浓度的 Al^{3+} 能猝灭碳点的荧光;随着 Al^{3+} 浓度逐渐增大,被猝灭了碳点的荧光又逐渐恢复,而 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 二者只对碳点的荧光有猝灭作用,而无荧光恢复现象。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

蜡烛购于西南大学教育超市;氢氧化钠(99%)、盐酸(37%)均购于重庆川东化学试剂厂;三氯化铁(重庆茂业化学试剂有限公司);硫酸铝(成都金山化学试剂有限公司);三氯化铬(成都化学试剂厂);Tris-HCl 缓冲溶液用于调节碳点与金属离子相互作用时的酸度;碳点储备液(196 mg/L)存于 4°C 冰箱

中;实验所用试剂均为分析纯,所用溶液均由二次去离子水(18.2 MΩ·cm)配制。

聚四氟乙烯反应釜(100 mL,济南恒化科技有限公司)与电热鼓风干燥箱(重庆航亚试验仪器有限公司)用于碳点的合成;F-2500 型荧光分光光度计(日本日立公司)用于荧光的测定;Zetasizer Nano(英国马尔文仪器有限公司)用于表征碳点的水合粒径及表面电荷;pHS-3C 型酸度计(成都方舟科技开发公司)用于酸度的调节;QL-9011 型漩涡混合器(江苏林其贝尔仪器制造有限公司)用于溶液的混合。

1.2 实验方法

碳点的合成与纯化:碳点按照我们先前报道的方法制备^[7],即首先用洁净的玻璃片在烛焰上方收集蜡烛灰,取约 25 mg 蜡烛灰与 40 g NaOH 在 100 mL 烧杯中混匀,再缓慢加入 40 mL 二次水,混匀并超声 30 min 得到黑色溶液;其次将上述溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯为内衬的反应釜中并装好钢套,于电热鼓风干燥箱中逐渐加热至 200 ℃ 并恒温 12 h,自然冷却至室温;最后将反应好的溶液离心除去大颗粒的未反应物,用 37% 的盐酸调溶液至中性,再用 0.22 μm 的滤膜过滤,滤液用 MWCO 3500 的透析袋于二次水中透析 2 d 去除氯化钠。透析后的碳点溶液于真空干燥箱中烘干即得到黄褐色粉末状碳点,称重并溶于二次水中,即得质量浓度的碳点。

金属离子与碳点作用的光谱测定:在 1.5 mL 离心管中依次加入适量的二次水、Tris-HCl 缓冲液(文中未加注明的 pH 值均为 5.38)、适量体积的表面羟基化的碳点(初始浓度 196 mg/L,终浓度均为 39.2 mg/L)以及相应的金属离子,漩涡混匀后,室温反应 20 min,用荧光分光光度计(λ_{ex}, 310 nm)进行扫描获得荧光发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 Al³⁺ 与碳点相互作用的荧光光谱

图 1 为 Al³⁺ 与碳点相互作用的荧光光谱。图 1 结果表明,Al³⁺ 与碳点的作用可分为两个阶段:在 Al³⁺ 的低浓度范围内(图 1A),随 Al³⁺ 浓度的增大,碳点荧光猝灭作用增强并且呈现一定的线性关系,最大猝灭效率为 85.1% (图 1A 内嵌图, F₀ 为空白的最大荧光强度, F 为加入一定浓度 Al³⁺ 后的最大荧光强度),同时伴随其最大荧光发射峰发生蓝移的现象,Al³⁺ 浓度在 0.2 ~ 2 μmol/L 范围内可以被定量检测,线性方程: ΔF = -71.1 + 433.8c (μmol/L), 相关系数 r = 0.9978, 检出限(3σ) 为 0.026 μmol/L; 在 Al³⁺ 的高浓度范围内(图 1B),随着 Al³⁺ 浓度的进一步增大,被猝灭了碳点的荧光逐渐恢复,当 Al³⁺ 的浓度为 8000 μmol/L 时,其荧光强度恢复了 83.4% (图 1B 内嵌图),同时伴随其最大荧光发射峰发生

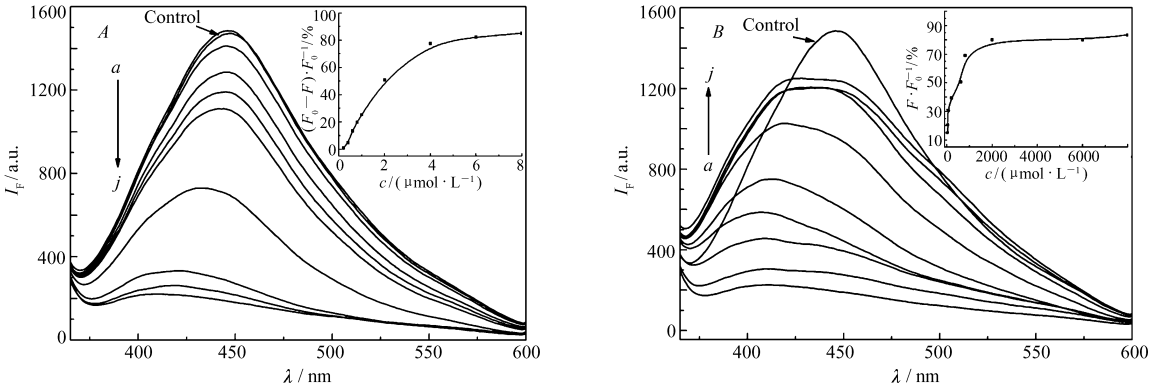


图 1 碳点与低浓度(A)和高浓度(B) Al³⁺ 作用的荧光猝灭光谱(A)和荧光恢复光谱(B),相应内嵌图分别为荧光猝灭效率和荧光恢复效率与 Al³⁺ 浓度的关系曲线

Fig. 1 The fluorescence quenching(A) and recovery(B) spectra of CDs at the low(A) and high(B) concentrations of Al³⁺, the related insets are the relationship between the fluorescence quenching/recovery efficiencies and concentrations of Al³⁺

ρ(CDs) = 39.2 mg/L; A. from a to j, c(Al³⁺) / (μmol · L⁻¹): 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0; B. from a to j, c(Al³⁺) / (μmol · L⁻¹): 10, 20, 40, 200, 600, 800, 2000, 6000, 8000, 0

红移的现象。这与文献^[11]报道的大粒径的碳点荧光峰位置相对小粒径的碳点荧光峰位置蓝移是一致的,表明碳点具有独特的发光性质。

在溶液中 Al^{3+} 很容易水解,因此,溶液的酸度会影响 Al^{3+} 的存在形式,进而影响其与碳点的作用。实验采用 Tris-HCl 控制溶液的酸度,研究酸度对 Al^{3+} 与碳点相互作用的影响,结果如图 2 所示。随着 pH 值的增大,碳点本身的荧光强度变化不大,当有 Al^{3+} 存在时,碳点的荧光被猝灭,且在 pH 值 3~6 范围内猝灭程度保持稳定,但当 $\text{pH} > 6.5$ 时其猝灭作用明显减弱。这是因为随着溶液 pH 值的增大, Al^{3+} 发生了水解作用而形成羟基铝,减弱了其与碳点之间的作用,所以对碳点的荧光猝灭作用逐渐减弱。实验选用 $\text{pH} = 5.38$ 的 Tris-HCl 溶液作反应介质。

2.2 Al^{3+} 与碳点相互作用的机理探讨

通常情况下,金属离子对有机荧光分子或纳米荧光材料存在荧光猝灭或增强的现象,同时金属离子在一定浓度范围内,随其浓度的增大对荧光的猝灭或增强越显著,直到达到一个平台^[12-13]。然而,对于同一种金属离子在低浓度时对纳米荧光材料的荧光猝灭,而高浓度时又使其荧光恢复的现象报道很少。为了探究 Al^{3+} 对碳点荧光先猝灭后恢复的这一奇特现象的作用机理,研究了二者相互作用的 Zeta 电位与 DLS 特征。

图 3 为碳点荧光猝灭与恢复过程的表面电荷与水合粒径的变化情况。碳点表面由于部分羟基发生电离而形成氧负离子,呈现一定的负电性,由于斥力作用,使得碳点呈分散状态,具有较强的荧光。但随着 Al^{3+} 的加入,碳点表面负电荷逐渐减小,碳点逐渐发生聚集,水合粒径增大,荧光猝灭。当 Al^{3+} 浓度增加至 $8 \mu\text{mol/L}$ 时,碳点由负电性转化为正电性,实验表明,此时碳点的荧光猝灭程度达到最大值。继续增大 Al^{3+} 浓度,碳点表面正电荷先增大,又逐渐降低,最后达到一个近平台状态,同时,碳点的水合粒径也逐渐减小,最后基本不变。

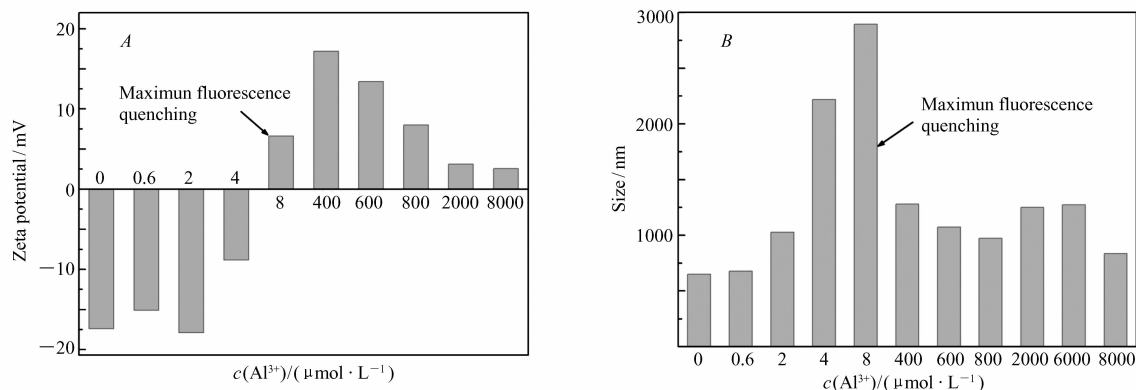


图 3 不同浓度 Al^{3+} 与碳点作用的 Zeta 电位图(A)与 DLS 粒径分布图(B)

Fig. 3 The zeta potential(A) and DLS size distribution(B) of CDs with the addition of rising amounts of Al^{3+}

$\rho(\text{CDs}) = 39.2 \text{ mg/L}$

由图 3 结果可知, Al^{3+} 与碳点表面的羟基形成的氧负离子结合后,降低了碳点表面的负电荷,减小了碳点之间的静电排斥力,拉近了碳点之间距离,导致碳点聚集荧光猝灭^[7-8];随着 Al^{3+} 浓度的继续增大,碳点表面的 Al^{3+} 达到饱和,从而体系的正电荷也达到最大值,同时又由于静电排斥作用和空间效应^[14],碳点又得到了一定分散,而使其荧光得到恢复。

由于 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 也非常易与羟基发生结合,我们也进一步研究了不同浓度的这 2 种金属离子对碳点荧光的猝灭情况,结果如图 4 所示。与 Al^{3+} 不同的是,这 2 种金属离子对碳点的荧光只有猝灭作用,并没有在高浓度时出现碳点荧光恢复的现象。 Al^{3+} 之所以会出现不同于另外 2 种金属离子的现象,是由于 Al^{3+} 能形成两性氢氧化物。当不同浓度 Al^{3+} 与碳点表面的羟基作用时,受 Al^{3+} 本身浓度大小、碳点表面的羟基以及体系中 pH 值的影响,铝离子可能以一羟基、二羟基铝和偏铝酸根等多种形式存在,而 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 没有这样的两性性质,导致它们与碳点的作用不同于 Al^{3+} 。具体原因,仍需要大量的实验来研究证明。

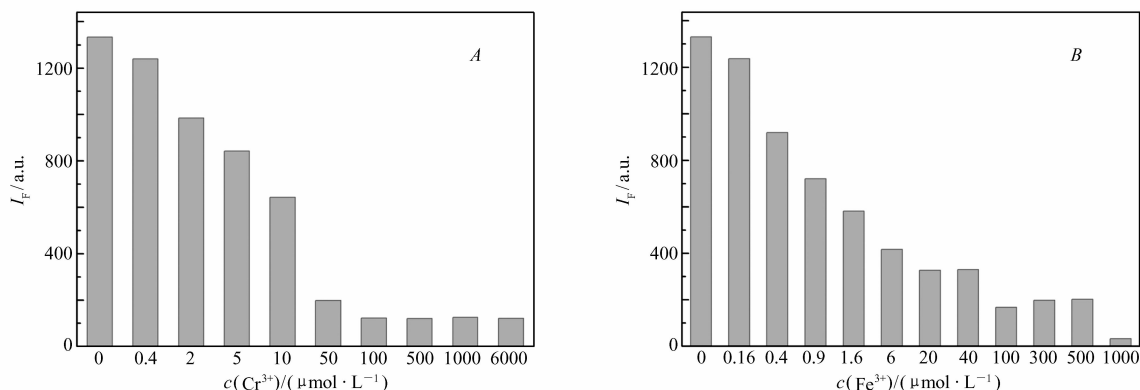


图 4 Cr^{3+} (A) 和 Fe^{3+} (B) 对碳点荧光强度的影响

Fig. 4 The effects of Cr^{3+} (pH=5.38) (A) and Fe^{3+} (pH=4.50) (B) on CDs fluorescence intensity

$\rho(\text{CDs}) = 39.2 \text{ mg/L}$

3 结 论

研究了 Al^{3+} 与羟基功能化碳点之间的相互作用,并与 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 进行了对比,发现只有 Al^{3+} 对碳点的荧光会出现由猝灭到恢复的过程。Zeta 电位与 DLS 的结果表明,随着 Al^{3+} 浓度的增加,碳点出现由分散到聚集,到再分散的过程,因而其荧光先猝灭,再恢复。 Al^{3+} 对碳点的作用与 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 不同,是因为 Al^{3+} 能形成两性氢氧化物。该作用对进一步研究碳点的光学性质和应用均有重要价值。

参 考 文 献

- [1] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, *et al.* Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 7756-7758.
- [2] Cao L, Wang X, Meziani M J, *et al.* Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 11318-11319.
- [3] Peng H, Travas-Sejdic J. Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates[J]. *Chem Mater*, 2009, **21**: 5563-5565.
- [4] Wang F, Xie Z, Zhang H, *et al.* Highly Luminescent Organosilane-Functionalized Carbon Dots[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, **21**: 1027-1031.
- [5] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, *et al.* Quantum Dots for Live Cells, *in Vivo* Imaging, and Diagnostics[J]. *Science*, 2005, **307**: 538-544.
- [6] Hardman R. A Toxicologic Review of Quantum Dots: Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors[J]. *Environ Health Perspect*, 2006, **114**: 165-172.
- [7] Liu L Q, Li Y F, Zhan L, *et al.* One-step Synthesis of Fluorescent Hydroxyls-coated Carbon Dots with Hydrothermal Reaction and Its Application to Optical Sensing of Metal Ions[J]. *Sci China Chem*, 2011, **54**(8): 1342-1347.
- [8] ZHENG Jiajia, LI Chunmei, LIU Zhongde, *et al.* Quantitative Determination of Fluoride with a Composite Fluorescent Probe of Carboxylate Carbon Dots-aluminum(Ⅲ)[J]. *Chinese Sci Bull*, 2011, **56**(35): 2952-2956 (in Chinese).
郑佳佳, 李春梅, 刘忠德, 等. 羧基化碳点-铝(Ⅲ)复合荧光探针定量检测氟离子[J]. *科学通报*, 2011, **56**(35): 2952-2956.
- [9] Moore P B, Day J P, Taylor G A, *et al.* Absorption of Aluminium-26 in Alzheimer's Disease, Measured Using Accelerator Mass Spectrometry[J]. *Dement Geriatr Cogn Disord*, 2000, **11**(2): 66-69.

- [10] Campbell A, Hamai D, Bondy S C. Differential Toxicity of Aluminum Salts in Human Cell Lines of Neural Origin; Implications for Neurodegeneration[J]. *Neurotoxicology*, 2001, **22**(1):63-67.
- [11] GUO Yan, TIAN Ruixue, DONG Yingge, *et al.* Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles by Electrochemistry Etching [J]. *Chinese J Lumin*, 2012, **33**(2):155-160 (in Chinese).
郭艳, 田瑞雪, 董英鸽, 等. 电化学刻蚀制备的碳纳米颗粒[J]. *发光学报*, 2012, **33**(2):155-160.
- [12] YI Weiguo, ZHANG Rong, GU Zheng, *et al.* Synthesis and Characterization of a New Fluorescence Molecular Probe for Copper Ions[J]. *Acta Chim Sin*, 2011, **69**(8):1024-1028 (in Chinese).
易卫国, 张荣, 顾峥, 等. 一种新型铜离子荧光分子探针的合成与性能研究[J]. *化学学报*, 2011, **69**(8):1024-1028.
- [13] LV Shiyao, YE Tai, JIANG Xin, *et al.* Study on Synthesis of Mn-Doped CdTe/ZnS Quantum Dots and Phosphorescence Quenching Method for the Detection of Ultra Trace Mercury Ions in Water[J]. *Acta Chim Sin*, 2011, **69**(7):831-837 (in Chinese).
吕诗言, 叶泰, 姜欣, 等. CdTe: Mn/ZnS 量子点的合成及其磷光法检测水体中超痕量汞离子的研究[J]. *化学学报*, 2011, **69**(7):831-837.
- [14] Li C M, Li Y F, Wang J, *et al.* Optical Investigations on ATP-induced Aggregation of Positive-charged Gold Nanoparticles [J]. *Talanta*, 2010, **81**:1339-1345.

Interaction Between Aluminium(III) Cation and Hydroxyl Functionalized Fluorescent Carbon Dots

FANG Jingmei, LIU Liqin, ZHAO Xijuan, LI Yuanfang*

(Education Ministry Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, College of Chemistry and Chemical Engineering Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract The interaction between aluminium(III) cation (Al^{3+}) and hydroxyl functionalized carbon dots (CDs) was studied through the fluorescence spectra. Upon the addition of increasing amounts of Al^{3+} in the range of 0.2 ~ 8 $\mu\text{mol/L}$, the fluorescence of CDs quenched gradually. Further increasing the concentration of Al^{3+} , the quenched fluorescence could be recovered. By employing the dynamic light scattering (DLS) and Zeta potential, we proposed a plausible mechanism for the observed phenomena. At lower concentration of Al^{3+} , Al^{3+} can easily coordinate with hydroxyl groups on the surface of CDs, the distance among neighboring CDs was then shortened, which causes the aggregation of CDs and quenching of fluorescent CDs. Further increasing the concentration of Al^{3+} , the hydroxyl groups of CDs were completely coordinated with Al^{3+} . In such case, the charges of CDs changed from negative to positive. Owing to the repulsion of the positive charges, the aggregated CDs tend to dissolve and the fluorescence of CDs can be recovered. Although Cr^{3+} and Fe^{3+} can also coordinate with hydroxyl groups, our experimental results show that they just have strong fluorescence quenching effects on CDs but no fluorescence recovery phenomena. This is probably ascribed to the fact that Al^{3+} can form amphoteric hydroxide easily.

Keywords carbon dots, fluorescence, aluminum ions, zeta potential, dynamic light scattering