

纳米金对碳点荧光猝灭的研究^①

沈冬君, 郑鹤志, 隆异娟

西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 实验发现纳米金(AuNPs)能有效地猝灭碳点(CDs)的荧光, 考察了 CDs 质量浓度、pH 值、反应温度和时间等多种因素对荧光猝灭的影响, 在最佳实验条件下猝灭常数为 9.1×10^8 L/mol. 此外, 加入猝灭剂 AuNPs 前后 CDs 的荧光寿命基本不变; 且随温度升高, 猝灭常数减小. 因此, 推测 AuNPs 对 CDs 的荧光猝灭为静态猝灭.

关键词: 碳点(CDs); 纳米金(AuNPs); 静态猝灭; 猝灭常数

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)05-0118-05

2004 年, XU 等人^[1]在用电泳纯化碳纳米管时得到 3 种荧光碳纳米粒子, 分别发射蓝绿色、黄色和橘红色荧光. 随后, SUN 等人^[2]通过激光蚀刻碳靶—硝酸回流—钝化得到荧光性能较好的碳纳米粒子, 并首次称其为碳点(carbon dots, CDs). CDs 具有荧光稳定性好、耐光漂白、无光闪烁现象、发射波长可调控等优良荧光性能^[3], 同时又有生物相容性好^[4]、原料易得^[5]、制备方法简便^[6]等优点.

已有文献证实了亚甲基蓝、孔雀石绿、结晶紫等有机染料^[7]和 Cu^{2+} ^[8-9], Hg^{2+} ^[10-11], Fe^{3+} ^[12], Cr^{3+} ^[13]等金属离子均可有效猝灭 CDs 的荧光. 由于纳米金(AuNPs)在紫外-可见光区域内具有较大的吸收系数和较宽的吸收范围等优良的光学性质, 可作为一些荧光体的能量受体(猝灭剂), 能够高效猝灭多种荧光体^[14]. 然而关于 AuNPs 对 CDs 荧光的猝灭鲜有报道. 本研究发现 AuNPs 可猝灭 CDs 的荧光, 并对它的猝灭过程及机理进行了探讨, 系统考察了 CDs 质量浓度、pH 值、反应温度和时间等多种因素对荧光猝灭的影响. 在最佳猝灭条件下, 猝灭常数为 9.1×10^8 L/mol, 且猝灭机理为静态猝灭.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-4500 型荧光分光光度计(日本日立公司), UV-2450 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司), Sartorius PB-10 酸度计(北京赛多利斯科学仪器有限公司), HHD-2 超级恒温水浴(上海比朗仪器有限公司), FA1104 电子天平(上海天平仪器厂), 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂), Tecnai G2 F20 透射电镜(美国 FEI 公司).

氧化石墨(南京先丰纳米材料科技有限公司), 浓硝酸、氯金酸、柠檬酸钠(上海阿拉丁股份有限公司). 实验室用水均为 Milli-Q-Plus 系统所制的超纯水(Millipore 18.2 M Ω), 其他试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 CDs 的制备

CDs 制备参照文献^[15]进行. 首先, 取 0.5 g 氧化石墨固体加入到 150 mL 5 mol/L 的硝酸溶液中,

^① 收稿日期: 2014-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(21175110); 西南大学中央高校基本业务费(XDJK2012C048); 西南大学博士基金(SWU112071).

作者简介: 沈冬君(1987-), 女, 四川广安人, 硕士研究生, 主要从事发光分析及光学生物传感器.

通信作者: 隆异娟, 高级实验师.

140 ℃加热搅拌回流 24 h. 反应结束后所得棕黑色溶液用碳酸钠调节 pH 值至中性, 将过滤得到的棕色上清液用透析袋(截留分子量 3 500)透析 48 h 以除去小分子杂质. 制得的纯化的氧化石墨 CDs 溶液保存在 4 ℃冰箱中备用.

1.2.2 AuNPs 的制备

AuNPs 的制备参照文献[16]进行. 取 1 mL 0.1 mol/L 的 HAuCl_4 溶液加入到 100 mL 超纯水中, 搅拌、加热回流约 1 h 至沸腾, 快速加入 38.8 mmol/L 的柠檬酸钠搅拌, 继续加热 10 min; 停止加热, 去加热套继续搅拌 15 min, 冷至室温得到酒红色的 AuNPs, 保存在 4 ℃冰箱中备用.

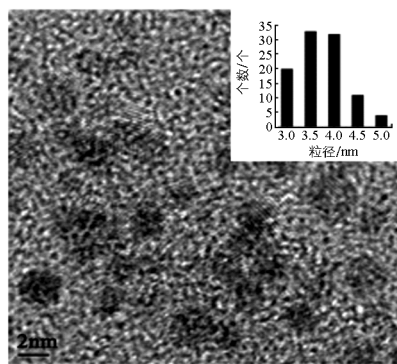
1.2.3 猝灭的实验方法

0.30 $\mu\text{g/mL}$ 的 CDs 加入 10 mmol/L 的 PBS(pH=6.0)缓冲液, 然后加入不同浓度的 AuNPs 溶液, 25 ℃下孵育 25 min 后在 460 nm 激发下测定荧光信号.

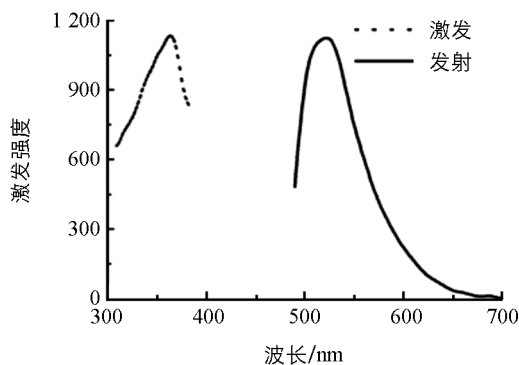
2 结果与讨论

2.1 CDs 和 AuNPs 的表征

CDs 和 AuNPs 的粒径及形貌可以通过透射电镜图看出, 从 CDs 的形貌图看出 CDs 呈球形形貌, 粒径均匀, 粒径分布范围为 3.0~5.0 nm, 平均粒径为 (3.7 ± 0.5) nm (计算 100 个 CDs, 图 1(a)). CDs 的最大激发和发射波长分别为 460 nm 和 520 nm(图 1(b)). AuNPs 的粒径分布也较均匀, 粒径分布范围为 11~20 nm, 平均粒径为 (14 ± 2.0) nm (计算 100 个 AuNPs, 图 2). AuNPs 的浓度按文献[17]计算, 为 8.4 nmol/L.



(a) CDs的TEM图(内嵌图为CDs的粒径分布图)



(b) CDs的激发和发射谱图

图 1 CDs 的 TEM 图及激发和发射谱图

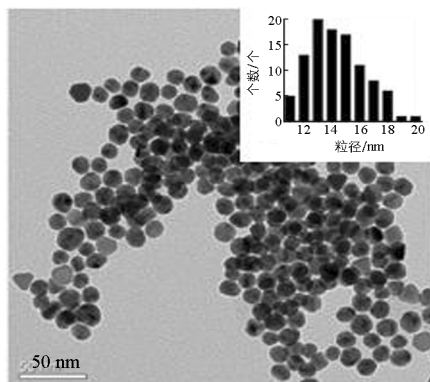
2.2 实验条件的优化

2.2.1 CDs 质量浓度的优化

固定其他实验条件不变, 按实验方法加入一系列不同质量浓度的 CDs, 混匀后测量其在 520 nm 处的荧光强度. 结果表明, 当 CDs 最终质量浓度为 0.30 $\mu\text{g/mL}$ 时, AuNPs 对 CDs 的猝灭程度最大(图 3). 因此, 在以后的实验中, 选择 0.30 $\mu\text{g/mL}$ 为最佳 CDs 质量浓度.

2.2.2 pH 值的优化

考察了 pH 值对 AuNPs 猝灭 CDs 荧光的影响. 发现随着 pH 值的增加, AuNPs 对 CDs 荧光强度的猝灭效率先增加后减小, 在 pH=6.0 时 AuNPs 对 CDs 的猝灭程度最大(图 4), 且猝灭体系稳定. 因此, 在以后的实验中, 选择 pH=6.0 为实验的最佳 pH 值.



内嵌图为 AuNPs 的粒径分布图.

图 2 AuNPs 的 TEM 图

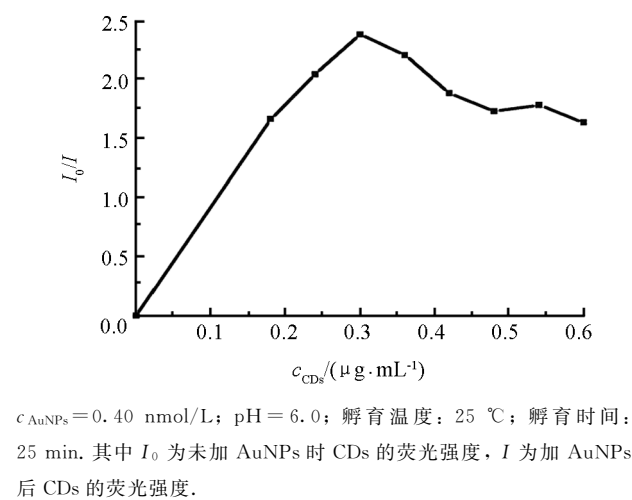


图 3 优化 CDs 质量浓度

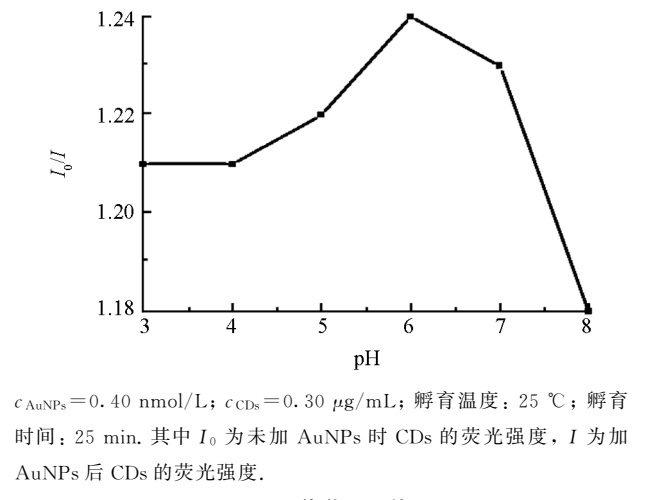


图 4 优化 pH 值

2.2.3 温度的优化

考察了温度对 AuNPs 猝灭 CDs 荧光的影响. 发现随着温度的增加, AuNPs 对 CDs 荧光强度的猝灭效率先增加后减小, 在温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 AuNPs 对 CDs 的猝灭程度最大(图 5). 因此, 在以后的实验中, 选择 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为实验的最佳温度.

2.2.4 孵育时间的优化

考察了孵育时间对 AuNPs 猝灭 CDs 荧光的影响. 发现随着时间的增加, AuNPs 对 CDs 荧光强度的猝灭程度先增加, 在 25 min 时达最大并稳定(图 6). 因此, 在以后的实验中, 选择 25 min 为实验的最佳孵育时间.

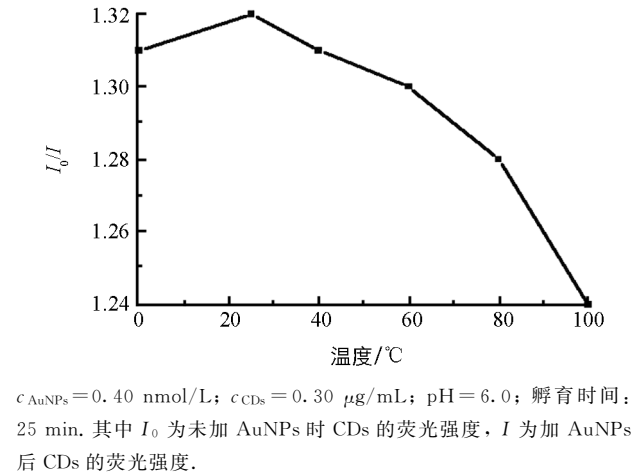


图 5 优化温度

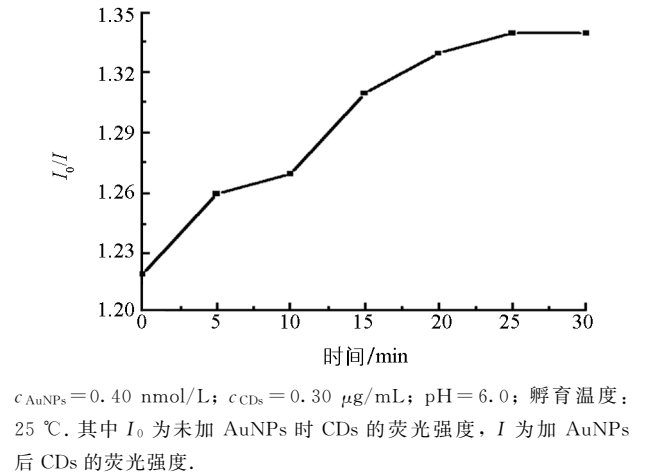


图 6 优化孵育时间

2.3 AuNPs 猝灭 CDs 荧光的机理

2.3.1 荧光寿命

猝灭可能是由猝灭剂与激发态荧光试剂作用所致(即动态猝灭), 也可能是由猝灭剂与基态荧光试剂作用所致(即静态猝灭). 动态猝灭过程会缩短激发态分子的寿命, 导致荧光体荧光寿命的减小; 而发生静态猝灭时, 猝灭剂的存在不会影响荧光物质的荧光寿命. CDs 中加入 AuNPs 前后, CDs 的荧光寿命分别为 3.88 和 4.01 ns , 说明加 AuNPs 前后 CDs 的荧光寿命基本不变化(图 7), 即 AuNPs 对 CDs 荧光的猝灭为静态猝灭.

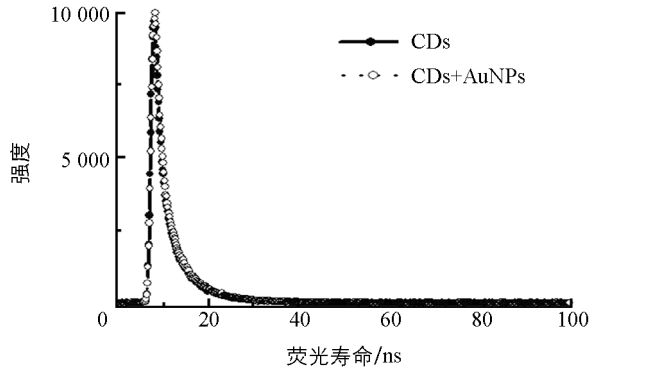


图 7 加入 AuNPs 前后 CDs 的荧光寿命

2.3.2 温度的影响

为了进一步探讨 AuNPs 对 CDs 的猝灭机理,

分别考察了 25,40,60 °C 条件下 AuNPs 对 CDs 的猝灭行为,发现随着温度的升高,AuNPs 对 CDs 的猝灭程度降低(表 1).静态猝灭的原因是猝灭剂和基态荧光体形成无荧光络合物所致,而随温度的升高,络合物的稳定性降低,从而减小静态猝灭程度.反之,动态猝灭与扩散系数有关,温度升高时溶液的粘度下降,同时分子的运动加速,其结果将使分子的扩散系数增大,从而增大猝灭程度^[18].因此,可以认为 AuNPs 对 CDs 的猝灭是静态猝灭.

2.3.3 猝灭常数的计算

AuNPs 对 CDs 的猝灭符合 Stern-Volmer 方程:

$$I_0/I = 1 + K_{sv}c_Q$$

其中: I_0 为无猝灭剂时 CDs 的荧光强度; I 为有猝灭剂时 CDs 的荧光强度; K_{sv} 为 Stern-Volmer 猝灭常数,对静态猝灭,即为猝灭剂与荧光物质形成复合物的结合常数 K^θ ; c_Q 是猝灭剂浓度.表 1 为 3 种温度下的 Stern-Volmer 曲线方程,其中 25 °C 时的线性方程为:

$$I_0/I = 1 + 9.1 \times 10^8 c_{AuNPs}$$

相应的猝灭常数为 9.1×10^8 L/mol.

由公式 $K_q = K_{sv}/\tau_0$ (其中 τ_0 是未加猝灭剂时 CDs 的荧光寿命),还可以进一步得到 AuNPs 猝灭 CDs 荧光的猝灭速率常数 K_q 为 2.3×10^{17} L/(mol · s).这个值比典型的碰撞猝灭速率常数上限值 1.0×10^{10} 高出数个数量级,也证实 AuNPs 对 CDs 的猝灭是静态猝灭.

2.3.4 热力学参数

热力学参数标准分布斯自由能 ΔG^θ 、标准焓变 ΔH^θ 、标准熵变 ΔS^θ 分别为:

$$\Delta H^\theta = RT_1 T_2 \ln(K_2/K_1)/(T_2 - T_1) \quad (1)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta \quad (2)$$

$$\Delta S^\theta = (\Delta H^\theta - \Delta G^\theta)/T \quad (3)$$

在温度变化范围不大时,可以近似认为 ΔH 为常数,其数值由(1)式^[19]求得.由结合常数 K^θ ,根据(1)–(3)式可求得标准吉布斯自由能 ΔG^θ 、标准焓变 ΔH^θ 、标准熵变 ΔS^θ 等(结果见表 1).从表 1 中数据可以看出,AuNPs 与 CDs 的结合过程是一个熵增加、Gibbs 自由能降低的自发过程.

表 1 不同温度下 AuNPs 与 CDs 相互作用的热力学参数

温度/ K	Stern-Volmer 方程	$K^\theta /$ (L · mol ⁻¹)	$\Delta H^\theta /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta G^\theta /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S^\theta /$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
298.15	$I_0/I = 9.1 \times 10^8 c_{AuNPs} + 1$	9.1×10^8	-2.33	-51.14	163.71
313.15	$I_0/I = 8.7 \times 10^8 c_{AuNPs} + 1$	8.7×10^8	-2.33	-53.59	163.69
333.15	$I_0/I = 8.1 \times 10^8 c_{AuNPs} + 1$	8.1×10^8	-2.33	-57.01	164.13

3 结 论

本文研究了 AuNPs 对氧化石墨 CDs 荧光的猝灭过程及机理.考察了 CDs 质量浓度、pH 值、反应温度和时间等多种因素对荧光猝灭的影响.在最佳实验条件下,猝灭程度最大,猝灭常数为 9.1×10^8 L/mol.进一步的研究表明,随着温度的升高,猝灭常数逐渐减小,而加入猝灭剂前后 CDs 的荧光寿命几乎不变,可以推测 AuNPs 对 CDs 的荧光猝灭为静态猝灭.

参考文献:

- [1] XU Xiao-you, RAY R, GU Yun-long, et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 12736–12737.
- [2] SUN Ya-ping, ZHOU Bing, LIN Yi, et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 7756–7757.
- [3] CAO Li, WANG Xin, MEZIANI M J, et al. Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129:

- 11318—11319.
- [4] ZHAO Qiao-ling, ZHANG Zhi-ling, et al. Facile Preparation of Low Cytotoxicity Fluorescent Carbon Nanocrystals by Electrooxidation of Graphite [J]. Chem Commun, 2008, 44: 5116—5118.
- [5] HSU Pin-che, CHANG Huan-tung. Synthesis of High-Quality Carbon Nanodots from Hydrophilic Compounds: Role of Functional Groups [J]. Chem Commun, 2012, 48: 3984—3986.
- [6] ZHU Hui, WANG Xiao-lei, LI Ya-li, et al. Microwave Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles with Electrochemiluminescence Properties [J]. Chem Commun, 2009, 45: 5118—5120.
- [7] BAI Wen-jun, ZHENG Hu-zhi, LONG Yi-juan, et al. A Carbon Dots-Based Fluorescence Turn-On Method for DNA Determination [J]. Analytical Sciences, 2011, 27: 243—246.
- [8] DONG Yong-qian, WANG Rui-xue, LI Ge-li, et al. Polyamine-Functionalized Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Selective and Sensitive Detection of Copper Ions [J]. Anal Chem, 2012, 84: 6220—6224.
- [9] 毛小娇, 郑鹤志, 隆异娟. 以碳点为探针荧光猝灭法测定 Cu^{2+} [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2009, 32(9): 40—43.
- [10] GUO Yong-ming, WANG Zhuo, SHAO Hua-wu, et al. Hydrothermal Synthesis of Highly Fluorescent Carbon Nanoparticles from Sodium Citrate and Their Use for the Detection of Mercury Ions [J]. Carbon, 2013, 52: 583—589.
- [11] LU Wen-bo, QIN Xiao-yun, LIU Sen, et al. Economical, Green Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles and Their Use as Probes for Sensitive and Selective Detection of Mercury(II) Ions [J]. Anal Chem, 2012, 84: 5351—5357.
- [12] ZHU Shou-jun, MENG Qing-nan, WANG Lei, et al. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging [J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 3953—3957.
- [13] LIU Li-qin, LI Yuan-fang, ZHAN Lei, et al. One-Step Synthesis of Fluorescent Hydroxyls-Coated Carbon Dots with Hydrothermal Reaction and Its Application to the Optical Sensing of Metal ions [J]. Sci China Chem, 2011, 54: 1342—1347.
- [14] KAMAT P V, BARAZZOUK S, HOTCHANDANI S, et al. Electrochemical Modulation of Fluorophore Emission on a Nanostructured Gold Film Angew [J]. Chem Int Ed, 2002, 41: 2764—2767.
- [15] WANG Qin-long, ZHENG Hu-zhi, LONG Yi-juan, et al. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Graphite Oxide [J]. Carbon, 2011, 49: 3134—3140.
- [16] FRENS G. Controlled Nucleation for Regulation of Particle-Size in Monodisperse Gold Suspensions [J]. Nat Phys Sci, 1973, 241: 20—22.
- [17] HAISS W, THANH N T K, AVEYARD J, et al. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV—Vis Spectra [J]. Anal Chem, 2007, 79: 4215—4221.
- [18] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法 [M]. 3 版. 北京: 科学出版社, 2006: 65—85.
- [19] SCATCHARD G, SCHEINBERG I H, ARMSTRONG S H. Physical Chemistry of Protein Solutions. IV. The Combination of Human Serum Albumin with Chloride Ion [J]. J Am Chem Soc, 1950, 72: 535—540.

A Study of Fluorescence Quenching of Carbon Dots by Gold Nanoparticles

SHEN Dong-jun, ZHENG Hu-zhi, LONG Yi-juan

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: We found in this study that gold nanoparticles (AuNPs) could effectively quench the fluorescence of carbon dots (CDs). The effects of CDs concentration, pH, temperature and incubating time on fluorescence quenching were investigated. Under the optimal conditions a quenching constant of 9.1×10^8 L/mol was achieved. It is worth noting that with increasing incubating temperature, the quenching constant decreased. On the other hand, the fluorescence lifetime of CDs hardly changed in the presence of AuNPs. Therefore, we speculated that the fluorescence quenching of CDs by AuNPs was static quenching.

Key words: carbon dots (CDs); gold nanoparticles (AuNPs); static quenching; quenching constant

