羧基化碳点-铝(III)复合荧光探针定量检测氟离子

郑佳佳^①, 李春梅^①, 刘忠德^②, 李原芳^①, 黄承志^{①②*}

① 发光与实时分析教育部重点实验室, 西南大学化学化工学院, 重庆 400715;

② 西南大学药学院, 重庆 400715

* 联系人, E-mail: chengzhi@swu.edu.cn

2011-07-23 收稿, 2011-09-01 接受

国家自然科学基金资助项目(21035005)

摘要 制备了羧基化碳点(CDs)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. 结果表明, Al^{3+} 使表面羧基化荧光 CDs 簇集而发生显著的荧光猝灭. 当 F^- 存在时, 由于 F^- 能与 Al^{3+} 发生强烈相互作用, CDs 分散, 荧光恢复. 据此建立荧光增强定量检测 F^- 的方法, 其线性范围为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. 该法用于玻璃厂排放的废水中 F^- 的检测, 回收率在 93%~106%之间, 相对标准偏差 RSD 小于 7.6%, 简单快速.

关键词

CDs
复合荧光探针
氟离子

荧光碳点(CDs)作为一种新型发光材料, 以其独特的发光性质引起人们越来越多的关注^[1]. 相对于传统的有机染料和量子点, CDs 不仅具备了与之相似的化学发光性质, 同时还具有低毒、耐光漂白、良好的生物相容性等特点^[2]. 由于在可见光区具有双光子激发特性^[3], CDs 还可作为一种性能优良的上转换材料^[4,5]. 近年来, 制备 CDs 的方法学研究取得了积极进展. 为赋予 CDs 具有更多的新性质, 人们纷纷将目光转向功能化 CDs 的合成和制备. 通过引入特定的官能团, 人们已成功合成表面带有羟基^[6]、羧基^[7]、氨基^[8]、烷基基^[9]等具有特定功能的 CDs^[10], 从而开始了在生物成像^[8,11]、电化学分析^[12]、化学发光催化^[13]等领域中的应用. 阴离子检测是十分重要的领域^[14], 但将功能化的 CDs 应用于检测阴离子的研究还刚起步. 在此, 我们合成了表面羧基化的 CDs, 并通过加入金属离子制备成复合荧光探针, 期待将其作为一种阴离子高通量识别探针.

氟离子作为人体的必须微量元素之一, 无论是在日常生活还是在环境化工和生物工程等方面都扮演了非常重要的角色. 然而, 过量的氟对人类百害而无一益; 若长期饮用高氟水, 轻则导致氟斑牙和氟骨

症^[15], 重则可导致肾结石和肾功能衰竭^[16,17]等. 在现代工业发展中, 玻璃工业、冶炼工业及各种燃煤电厂等排放出的废水中常含有高浓度的氟, 造成严重的环境污染. 所以, 氟离子的检测受到人们的关注.

目前, 氟离子的测定方法很多. 传统方法包括氟离子选择电极法^[18]和离子色谱法^[19,20]等, 但操作繁琐, 有些方法需要使用昂贵仪器. 近年来, 人们又通过比色法^[21,22]、荧光光谱法^[23,24]等实现了对 F^- 的检测, 虽然灵敏度有了一定程度的提高, 但这些方法大多基于有机小分子探针的合成, 设计复杂, 耗时耗力, 同时需要有机溶剂作为反应介质^[15,25], 不能实现纯水相样品中对 F^- 的检测. 正是基于这样的目的, 本文按图 1 所示的思路, 设计由 Al^{3+} 与 CDs 共同作用形成

图 1 羧基化 CDs-铝(III)复合荧光探针检测氟离子示意图

英文引用格式: Zheng J J, Li C M, Liu Z D, et al. Quantitative determination of fluoride with a composite fluorescent probe of carboxylate carbon dots-aluminum(III) (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 2952–2958, doi: 10.1360/972011-1461

的复合荧光探针, 利用 F 与 Al^{3+} 强烈的相互作用, 使 CDs 分散, 荧光恢复. 按此思路建立的荧光增强定量检测 F 法, 灵敏度高, 选择性好, 并实现了环境水样中 F 简单快速的检测.

1 实验

(i) 试剂及标准溶液. CDs 合成使用 11-氨基十一烷酸(Sigma 公司)、柠檬酸(重庆东方试剂厂). 实验使用 5.0×10^{-4} mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 储备液和 2.0×10^{-2} mol/L NaF 储备液, 利用 pH 8.2 Tris-HCl 缓冲溶液控制溶液酸度. 所有试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水.

(ii) 仪器. U-3010 紫外-可见分光光度计(日本日立公司); F-4500 荧光分光光度计(日本日立公司); Zetasizer Nano-ZS (马尔文公司)用于测定动态光散射; QL-901 旋涡混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); pH 510 型酸度计(EUTECH 仪器公司, 新加坡).

(iii) 羧基化功能 CDs 的制备. 参考文献[26]方法, 将 2.0 g 11-氨基十一烷酸溶于 25 mL 水中, 向其中加入 0.45 g NaOH 进行中和, 滤去不溶物后在剧烈搅拌下加入 25 mL 含有 2.0 g 柠檬酸的溶液. 几分钟后, 将生成的大量白色沉淀物过滤收集, 于室温下干燥 1 d, 并在 85℃ 烘箱中干燥 2 h. 所得干燥产物研磨成粉末状后置于马弗炉中按 10℃/min 的速率加热到 300℃ 并恒温反应 2 h, 冷却至室温. 所得粗产物参照文献方法进行纯化^[14], CDs 的终浓度约为 27.0 mg/mL (以溶液蒸干后称重).

(iv) CDs- Al^{3+} 复合荧光探针检测 F. 在 1.5 mL EP 管中依次加入 50 μL CDs 溶液, 50 μL Tris-HCl 缓冲溶液(pH 8.2), 40 μL Al^{3+} 工作液, 旋涡混匀放置 10 min 后, 再向其中加入不同浓度的 NaF 储备液, 加水定容至 0.5 mL, 旋涡混匀, 放置 10 min 后进行荧光测定, 激发波长为 360 nm, 发射波长为 420 nm.

2 结果与讨论

2.1 羧基化 CDs 的光谱特征

由图 2 可知, 根据文献方法合成的羧基化 CDs, 在紫外-可见区没有特征吸收峰, 荧光光谱随着激发波长的增加, 发射波长也相应红移, 这与间接半导体材料的吸收特征一致, 表明合成的 CDs 具有半导体

图 2 CDs 水溶液的紫外-可见吸收光谱(虚线)与不同激发波长下归一化的荧光发射光谱
CDs 浓度, 0.0964 mg/mL

材料的特性^[27]. 而波长位移是由于 CDs 表面发光点不同, 以及制备过程当中粒径不均匀所造成的^[28]. 这些特性与文献报道的相符^[27,28].

CDs 的形成前体由 11-氨基十一烷酸与柠檬酸通过酰胺键反应所得, 表面包被了大量的 11-氨基十一烷酸盐, 所以在红外光谱(图 3)中出现有 $-\text{CH}_2-$ 基团的 2851 与 2922 cm^{-1} 振动吸收峰, 而 1649 与 1561 cm^{-1} 表明 $-\text{COO}^-$ 存在, 1699 cm^{-1} 表明酰胺键的存在. 这些数据证明合成的 CDs 是羧基功能化的.

2.2 CDs- Al^{3+} 复合荧光探针及其与 F 的作用

CDs 表面常有许多缺陷能带, 而有机功能基团的引入在一定程度上将 CDs 表面钝化并减少其表面缺陷, 从而稳定 CDs 的荧光^[28-30]. 正是因为如此, 我们合成的表面羧基功能化 CDs 在 420 nm 处具有较强

图 3 羧基化 CDs 的红外吸收光谱

荧光. 当向体系中加入 Al^{3+} 时, 由于羧基与金属离子的强配位能力, Al^{3+} 可以和 CDs 表面的羧基相互作用, 从而破坏了稳定其发光性能的表面功能基团, 导致 CDs 聚集, 形成较大的 CDs 聚集体, 荧光猝灭. 由图 4(a) 可知, 随着 Al^{3+} 浓度增大, CDs 420 nm 处的荧光逐渐被猝灭, 当 Al^{3+} 浓度为 40 $\mu\text{mol/L}$ 时, 猝灭基本达到稳定. Al^{3+} 类似于三价铈离子诱导 CDs 聚集^[14,31], 进而导致其荧光猝灭.

由于 F⁻ 与 Al^{3+} 有很高的结合常数 ($K_{\text{稳}} = 10^{19.84}$), 与 Al^{3+} 形成非常稳定的络合物^[32,33], 因而当体系中存在 F⁻ 时, 由于其结合能力远大于 CDs 表面的羧基与 Al^{3+} 的结合能力, 使得通过表面羧基与 Al^{3+} 结合所形成的 CDs 聚集体因 F⁻ 的出现而瓦解, CDs 逐渐分散, 荧光逐渐恢复. 由图 4(b) 可知, CDs- Al^{3+} 复合荧光探针在 420 nm 处的荧光随着 F⁻ 浓度增加而逐渐恢复, 据此可用于 F⁻ 含量的测定.

图 4 铝离子猝灭 CDs 的荧光强度(a)和氟离子对 CDs-铝离子复合探针的荧光恢复(b)

(b) 中曲线 1~10, c_{F^-} : 0.04, 0.1, 0.2, 1, 2, 3, 4, 5, 6 mmol/L; CDs, 0.0964 mg/mL; Tris-HCl, pH 8.2; EX, 360 nm. 插图为 420 nm 处氟离子浓度与 CDs 荧光强度的线性关系

由于 CDs 在酸性条件下荧光强度较弱, 而在碱性条件下, Al^{3+} 容易结合 OH^- 产生沉淀, 这就导致与 CDs 表面功能基团 $-\text{COO}^-$ 结合的 Al^{3+} 大大减少, 不利于 CDs- Al^{3+} 聚集体的形成, 因而 CDs 的荧光不能很好地被猝灭. 所以, 本实验选择了偏中性环境, 使用 pH 8.2 的 Tris-HCl 缓冲溶液控制体系酸度.

2.3 作用机理探讨

为了证实 Al^{3+} 猝灭羧基化 CDs 的荧光有聚集体形成, 以及加入 F⁻ 后聚集体被瓦解, 我们测试了 CDs 的动态光散射特征和荧光寿命. 如图 5 所示, 通过监测整个过程中水合粒径的变化可以发现, Al^{3+} 加入后, 体系的水合粒径明显变大, 表明 Al^{3+} 结合了 CDs 表面的羧基, 拉近了 CDs 间彼此的距离, 形成粒径较大的 CDs 聚集体. 而在加入 F⁻ 后, 体系的水合粒径明显变小, 几乎恢复到没有加入 Al^{3+} 之前的粒径大小, 说明 F⁻ 竞争性地结合 Al^{3+} 后, CDs- Al^{3+} 聚集体逐渐被瓦解. 此外, 原子力显微成像 (AFM) 表征也进一步证实了整个过程中 CDs 的形态学变化. 如图 6(a) 所示, 单独羧基化 CDs 的高度约为 8.0 nm, 当 Al^{3+} 加入后, CDs 高度大于 30.0 nm (图 6(b)), 为 CDs 聚集体的形成提供了有力的证据; 进一步加入 F⁻, CDs 的高度又明显降低, 约为 7.0 nm, 证实了 CDs- Al^{3+} 聚集体的形成和瓦解过程.

为了进一步探讨作用机理, 我们测定了 Al^{3+} 加入导致 CDs 聚集和进一步加入氟离子导致荧光恢复过程的荧光寿命变化. 如表 1 所示, 由于 CDs 表面发光位置不尽相同, 因而呈现出 3 个荧光寿命^[34]. 当加入

图 5 CDs 在依次加入不同浓度 Al^{3+} 和 F⁻ 后的粒径变化 1, 羧基化 CDs; 2~4, CDs + Al^{3+} ($c_{\text{Al}^{3+}}$: 10, 20, 40 $\mu\text{mol/L}$); 5~7, CDs + Al^{3+} + F⁻ ($c_{\text{Al}^{3+}}$, 40 $\mu\text{mol/L}$; c_{F^-} : 1, 3, 6 mmol/L)

图6 CDs在依次加入 Al^{3+} 和 F^- 后的AFM成像
(a) 羧基化 CDs; (b) CDs- Al^{3+} 聚集体; (c) CDs- Al^{3+} 聚集体中加入 F^-

表1 CDs在依次加入 Al^{3+} 和 F^- 后的荧光寿命^{a)}

样品	$\tau_1/\text{ns} (\%)$	$\tau_2/\text{ns} (\%)$	$\tau_3/\text{ns} (\%)$
CDs	0.95(18.07)	3.63(66.79)	12.6(15.14)
CDs+ Al^{3+}	0.53(45.55)	3.11(39.88)	11.7(14.57)
CDs+ Al^{3+} + F^-	1.00(21.15)	3.71(64.31)	12.6(14.54)

a) CDs, 0.09 mg/mL; Al^{3+} , 40 $\mu\text{mol/L}$; F^- , 6 mmol/L; Tris-HCl, pH 8.2

Al^{3+} 后, 3 个寿命都缩短. 这是由于半导体发光材料(如量子点)形成聚集体可以提供多个附加衰减通道, 导致荧光寿命的剧烈下降^[31]. CDs在一定程度上属于半导体发光材料^[27,35], 这种荧光寿命的剧烈下降进一步说明由于 CDs 聚集体的形成提供了多个附加衰减通道, 进而导致其荧光猝灭. 一个值得注意的现象是 Al^{3+} 加入最短的荧光寿命所占比例明显增大, 说明 Al^{3+} 对 CDs 上短寿命的发光成分更具有亲和力. 随着 F^- 加入, CDs 的荧光寿命几乎恢复到加入 Al^{3+} 前, 表明 CDs 聚集体逐渐被瓦解, 由其所提供的附加衰减

通道几乎消失, 荧光恢复.

2.4 共存物质的干扰

我们考察了一些常见的阴阳离子对反应体系的影响. 由表 2 可见, 除了磷酸根外, 本法对常见阴离子有较好的选择性; 部分金属离子对该体系有干扰, 这是因为金属离子与 CDs 的表面羧基络合所致. 在实际检测中, 可以用一定量的 Cu^{2+} 来屏蔽磷酸根的干扰; 对于金属离子, 可以通过阳离子交换树脂消除其干扰, 以减小对 F^- 测定的影响.

表 2 共存物的干扰^{a)}

共存离子	共存离子浓度(mmol/L)	荧光强度变化(%)	共存离子	共存离子浓度(mmol/L)	荧光强度变化(%)
SO ₄ ²⁻	0.80	0.4	COO ⁻	0.80	-1.8
SO ₃ ²⁻	0.80	-7.9	CO ₃ ²⁻	0.80	4.1
S ²⁻	0.80	-9.3	SiO ₃ ²⁻	0.80	6.1
S ₂ O ₈ ²⁻	0.80	-1.7	Cu ²⁺	0.10	-2.0
NO ₃ ⁻	0.80	-4.6	Ca ²⁺	0.08	-6.6
SCN ⁻	0.80	-7.0	Mg ²⁺	0.08	-4.3
Cl ⁻	0.80	-4.4	Ba ²⁺	0.08	-7.3
Br ⁻	0.80	-8.5	Hg ²⁺	0.04	-3.8
I ⁻	0.80	-9.8	Pb ²⁺	0.02	-4.3
ClO ₃ ⁻	0.80	-7.2	Zn ²⁺	0.02	-9.7
BrO ₃ ⁻	0.80	-7.5	Fe ³⁺	0.01	-3.6
PO ₄ ³⁻	0.01	+7.1			

a) CDs, 0.09 mg/mL; Al³⁺, 40 μmol/L; F⁻, 0.8 mmol/L; Tris-HCl, pH 8.2; EX, 360 nm

表 3 合成样品分析结果^{a)}

人工合成样	测定结果(mmol/L)	回收率(%, n=5)	RSD(%, n=5)
a	0.81~0.82	102~105	0.60
b	0.81~0.82	103~102	0.59

a) CDs, 0.09 mg/mL; Al³⁺, 40 μmol/L; Tris-HCl, pH 8.2; EX, 360 nm; F⁻, 0.8 mmol/L; 合成样中各物质的浓度与 F⁻ 浓度相同. 合成样 a: Cl⁻, SCN⁻, COO⁻, SO₄²⁻; 合成样 b: Br⁻, I⁻, NO₃⁻, S²⁻

表 4 实际水样中 F⁻ 含量测定^{a)}

样品	加入浓度(mmol/L)	测得浓度(mmol/L)		回收率(%, n=5)		RSD(%, n=5)	
		本法	氟离子选择电极法	本法	氟离子选择电极法	本法	氟离子选择电极法
1	2.00	2.03~2.12	2.05~2.07	101~106	103~104	3.2	0.70
	4.00	3.71~4.10	4.07~4.12	93~102	102~103	2.2	2.20
2	2.00	2.03~2.09	2.01~2.04	101~104	100~102	2.4	1.30
	4.00	3.93~4.10	4.03~4.10	98~102	100~103	7.6	3.00

a) CDs, 0.09 mg/mL; Al³⁺, 40 μmol/L; Tris-HCl, pH 8.2; EX, 360 nm

2.5 标准曲线和样品分析

按照上述优化的实验条件, CDs-Al³⁺复合荧光探针在 420 nm 处的荧光强度随着 F⁻ 浓度增大而增强, 在 F⁻ 浓度为 4.0×10⁻⁵~6.0×10⁻³ mol/L 范围内, 荧光增强与 F⁻ 浓度有良好的线性关系. 线性方程为: $I = 282.56 + 1035.38 c$, 相关系数 $r = 0.9959$. 将该方法用于人工合成样中 F⁻ 的测定, 结果如表 3 所示, F⁻ 的回收率在 102%~105% 之间, RSD 值小于 0.60%.

利用氟离子选择电极法与本法做对比, 采用标准加入法测定其中 F⁻ 的含量, 如表 4 所示, F⁻ 的回收

率在 100%~104% 之间, RSD 值小于 3.0%; 比较二者结果没有显著性差异.

3 结语

基于新型碳纳米材料 CDs, 我们设计了由 Al³⁺ 和羧基化 CDs 相互作用形成的复合荧光探针, 并将其应用于环境水样中 F⁻ 的分析测定. 该方法操作简单, 成本较低, 耗时较短. 为更好体现 CDs 独特的发光优势, 结合本实验室工作, 期待通过不同金属离子与阴离子的选择性结合, 达到筛选阴离子的目的, 进一步研究工作正在进行中.

参考文献

- 1 Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7756–7757
- 2 Zhao Q L, Zhang Z L, Huang B H, et al. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. *Chem Commun*, 2008, 41: 5116–5118
- 3 Cao L, Wang X, Meziani M J, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11318–11319
- 4 Li H T, He X D, Liu Y, et al. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties. *Carbon*, 2011, 49: 605–609
- 5 Zong J, Zhu Y H, Yang X L, et al. Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors. *Chem Commun*, 2011, 47: 764–766
- 6 Liu H P, Ye T, Mao C D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6473–6475
- 7 Bourlino A B, Stassinopoulos A, Anglos D, et al. Surface functionalized carbogenic quantum dots. *Small*, 2008, 4: 455–458
- 8 Yang S T, Cao L, Luo P G, et al. Carbon dots for optical imaging *in vivo*. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11308–11309
- 9 Wang F, Xie Z, Zhang H, et al. Highly luminescent organosilane-functionalized carbon dots. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 1027–1031
- 10 Sun Y P, Wang X, Lu F S, et al. Doped carbon nanoparticles as a new platform for highly photoluminescent dots. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18295–18298
- 11 Yang S T, Wang X, Wang H F, et al. Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18110–18114
- 12 Ho J A, Lin Y C, Wang L S, et al. Carbon nanoparticle-enhanced immunoelectrochemical detection for protein tumor marker with cadmium sulfide biotracers. *Anal Chem*, 2009, 81: 1340–1346
- 13 Chen H, Lin L, Lin Z, et al. Flow-injection analysis of hydrogen peroxide based on carbon nanospheres catalyzed hydrogen carbonate-hydrogen peroxide chemiluminescent reaction. *Analyst*, 2011, 136: 1957–1964
- 14 Zhao H X, Liu L Q, Liu Z D, et al. Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off-on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots. *Chem Commun*, 2011, 47: 2604–2606
- 15 Rochat S, Severin K. A simple fluorescence assay for the detection of fluoride in water at neutral pH. *Chem Commun*, 2011, 47: 4391–4393
- 16 Tinker J H, Baker M T. Sevoflurane, fluoride ion, and renal toxicity. *Anesthesiology*, 1995, 83: 232–233
- 17 Cittanova M L, Lelongt B, Verpont M C, et al. Fluoride ion toxicity in human kidney collecting duct cells. *Anesthesiology*, 1996, 84: 428–435
- 18 Somer G, Kalaycı S, Basak I. Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application. *Talanta*, 2010, 80: 1129–1132
- 19 Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, et al. Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. *J Chromatogr A*, 2007, 1143: 98–104
- 20 Hang Y P, Wu C Y. Ion chromatography for rapid and sensitive determination of fluoride in milk after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen fluoride. *Anal Chim Acta*, 2010, 661: 161–166
- 21 Kumar S, Luxami V, Kumar A. Chromofluorescent probes for selective detection of fluoride and acetate ions. *Org Lett*, 2008, 10: 5549–5552
- 22 Li Y M, Zhang X L, Zhu B C, et al. A highly selective colorimetric and “off-on-off” fluorescent probe for fluoride ions. *Anal Sci*, 2010, 26: 1077–1080
- 23 Guha S, Saha S. Fluoride ion sensing by an anion- π interaction. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17674–17677
- 24 Mahapatra A K, Hazra G, Sahoo P. Synthesis of indolo[3,2-b]carbazole-based new colorimetric receptor for anions: A unique color change for fluoride ions. *Beilstein J Org Chem*, 2010, 6: 1–8
- 25 Zhu B H, Yuan F, Li R X, et al. A highly selective colorimetric and ratiometric fluorescent chemodosimeter for imaging fluoride ions in living cells. *Chem Commun*, 2011, 47: 7098–7100
- 26 Bourlino A B, Stassinopoulos A, Anglos D, et al. Photoluminescent carbogenic dots. *Chem Mater*, 2008, 20: 4539–4541
- 27 Tian L, Ghosh D, Chen W, et al. Nanosized carbon particles from natural gas soot. *Chem Mater*, 2009, 21: 2803–2809
- 28 Peng H, Travas-Sejdic J. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates. *Chem Mater*, 2009, 21: 5563–5565
- 29 Wang X, Cao L, Lu F S, et al. Photoinduced electron transfers with carbon dots. *Chem Commun*, 2009, 25: 3774–3776
- 30 Liu R L, Wu D Q, Liu S H, et al. An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1–5
- 31 曹春, 刘玫瑰, 曹明, 等. 基于自然尺寸分布的单一 CdTe 量子点样品中 Eu (III)诱导的能量转移测定磷酸根离子. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 379–385
- 32 Wade C R, Broomsgrove A E J, Aldridge S, et al. Fluoride ion complexation and sensing using organoboron compounds. *Chem Rev*, 2010, 110: 3958–3984

- 33 Badr I H A, Meyerhoff M E. Fluoride-selective optical sensor based on aluminum(iii)-octaethylporphyrin in thin polymeric film: Further characterization and practical application. *Anal Chem*, 2005, 77: 6719–6728
- 34 Zhu H, Wang X L, Li Y L, et al. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. *Chem Commun*, 2009, 34: 5118–5120
- 35 Zhang B, Liu C Y, Liu Y. A novel one-step approach to synthesize fluorescent carbon nanoparticles. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 28: 4411–4414

Quantitative determination of fluoride with a composite fluorescent probe of carboxylate carbon dots-aluminum(III)

ZHENG JiaJia¹, LI ChunMei¹, LIU ZhongDe², LI YuangFang¹ & HUANG ChengZhi^{1,2}

¹ Education Ministry Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing 400715, China;

² College of Pharmaceutical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China

In this paper, carboxyl-carbon dots (CDs) were prepared and used to construct a composite fluorescent probe of CDs-aluminum(III) based on coordination between carboxy groups and aluminum(III). The probe was used to quantitatively detect fluoride ions (F^-) in environmental samples by exploiting the competition between F^- and carboxy groups on the CDs for Al^{3+} . It was found that Al^{3+} coordinated with the carboxylate groups on the surface of CDs, inducing aggregation and fluorescence quenching. F^- coordinates more strongly with Al^{3+} than the CDs, which causes the aggregation of CDs to dissociate, allowing recovery of fluorescence. The increasing fluorescence of the CDs gave a novel method for quantitatively detecting F^- in the linear range of 4.0×10^{-5} – 6.0×10^{-3} mol/L. This method could be applied for simple and rapid determination of F^- in waste water from glassworks, with recovery of 93%–106%, and relative standard deviation of less than 7.6%.

carbon dots, composite fluorescent probe, fluoride

doi: 10.1360/972011-1461