

MPA 稳定的 CdTe 量子点合成及 Cu^{2+} 检测应用江波¹, 黄麒², 卢强¹, 李曹龙^{2,3*}, 王飞², 仁青加³, 仁增³

(¹四川省地质矿产勘查开发局成都水文地质工程地质队, 成都 610100; ²中国药科大学理学院无机化学教研室, 南京 211169; ³西藏藏医学院科研所, 拉萨 850000)

摘要 通过水相法制备 3-巯基丙酸(MPA)稳定的碲化镉量子点(CdTe QDs), 即 MPA-CdTe QDs。研究 Cu^{2+} 对发射波长为 599 nm 的 MPA-CdTe QDs 荧光猝灭效应, 发现 Cu^{2+} 浓度与荧光猝灭强度之间满足 Stern-Volmer 修正方程的线性关系。通过多项式拟合得出 Cu^{2+} 浓度在 $2.28 \times 10^{-6} \sim 18.24 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 和 $4.8 \times 10^{-7} \sim 12 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 两个区间范围内与 MPA-CdTe QDs 的荧光强度 F_0/F 的多项式关系分别为: $F_0/F = 7.999 - 2.470c + 0.339c^2$, $F_0/F = 3.154 - 0.160c + 0.049c^2$, 拟合度分别为 0.991, 0.993。MPA-CdTe QDs 对 Cu^{2+} 检测限可达 $1.326 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

关键词 水溶性 MPA-CdTe 量子点; Cu^{2+} 检测; Stern-Volmer 方程修正式; 多项式拟合

中图分类号 O611.4 **文献标志码** A **文章编号** 1000-5048(2017)03-0311-06

doi:10.11665/j.issn.1000-5048.20170310

引用本文 江波, 黄麒, 卢强, 等. MPA 稳定的 CdTe 量子点合成及 Cu^{2+} 检测应用[J]. 中国药科大学学报, 2017, 48(3):311-316.

Cite this article as: JIANG Bo, HUANG Qi, LU Qiang, et al. Synthesis of 3-mercaptopropionic acid-stabilized CdTe quantum dots and its application for the detection of Cu^{2+} [J]. *J China Pharm Univ*, 2017, 48(3):311-316.

Synthesis of 3-mercaptopropionic acid-stabilized CdTe quantum dots and its application for the detection of Cu^{2+} JIANG Bo¹, HUANG Qi², LU Qiang¹, LI Caolong^{2,3*}, WANG Fei², REN Qingjia³, REN Zeng³

¹Team of Hydrological and Geological Engineering, Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Chengdu 610100;

²Department of Inorganic Chemistry, School of Sciences, China Pharmaceutical University, Nanjing 211169;

³The Scientific Institute, Tibetan Traditional Medical College, Lhasa 850000, China

Abstract The water-soluble 3-mercaptopropionic acid (MPA)-stabilized CdTe (MPA-CdTe) quantum dots (QDs) were synthesized by aqueous suspension. The study showed that the fluorescence quenching process of Cu^{2+} to MPA-CdTe QDs, whose largest emission peak was 599 nm, could be described well by the theory of fluorescence quenching in competitive absorption systems and its modification of Stern-Volmer equations. By fittings, the results showed a good polynomial relationship between the fluorescence intensity F_0/F and the concentration of Cu^{2+} , when the concentration was in the range of $2.28 \times 10^{-6} \sim 18.24 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ and $4.8 \times 10^{-7} \sim 12 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, and two polynomial equations were respectively elucidated based on dynamic and static quenching in competitive-absorption systems: $F_0/F = 7.999 - 2.470c + 0.339c^2$, $F_0/F = 3.154 - 0.160c + 0.049c^2$ and degree of fitting are 0.991 and 0.993, respectively. The detection limit was 1.326×10^{-7} .

Key words water-soluble MPA-CdTe quantum dots; detection of Cu^{2+} ; modified Stern-Volmer equation; polynomial fitting

This study was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 81660708) and the Key Project of Science and Technology of Tibet (No. 2015XZ01G70)

铜是人体必须的微量元素之一,铜离子过量或过少均会引起人体一系列疾病^[1-2]。铜也是环境风险评估经常涉及的重要元素之一,铜离子浓度虽然不高,但长期积累且不能有效降解会引发毒效应,所以被认为是可造成环境污染的重金属离子^[3]。因此,对环境试样、食品、药品等微量铜离子的检测很重要。目前检测铜离子的方法很多,如分光光度法、原子吸收光谱法^[4]、荧光光谱法^[5]、比色法^[6]、电化学分析法^[7]等,但其操作较为繁琐。众多方法中,荧光光谱法因选择性好、灵敏度高、检测限低等被广泛地应用于定量分析。然而,传统的荧光光度法所用荧光试剂多为有机荧光染料,存在有机荧光染料合成与提纯相对复杂,激发谱窄、发射谱宽、荧光量子效率低且光漂白等缺陷。

量子点属于零维纳米材料,因具有独特的荧光效应、量子尺寸效应、表面效应等,使其在分析检测、荧光探针、半导体器件等方面广泛应用。与有机荧光染料相比,其具有荧光量子产率高、光稳定性好、激发谱带宽以及发射谱窄等优良特性,使其在分析检测、生物荧光标记和荧光探针方面具有应用的潜质^[8-10]。Chen等^[11]首次报道以1-巯基甘油和L-半胱氨酸为稳定剂的CdS量子点作为荧光探针,利用量子点荧光猝灭法选择性检测水溶液中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度,开辟了量子点定量分析重金属离子的研究方向。近年来,有关量子点对 Cu^{2+} 的检测分析报道也颇多,严拯宇等^[12]用牛血清白蛋白(BSA)修饰CdSe/CdS量子点测定中药中 Cu^{2+} 含量。陈芳等^[13]采用变性牛血清白蛋白修饰的水溶性CdTe量子点对药物中 Cu^{2+} 检测等等。绝大部分报道在宽的 Cu^{2+} 浓度范围内只满足某一关系式,导致定量分析准确性不高。

本研究以3-巯基丙酸(MPA)作为前驱体络合剂和量子点稳定剂,探究适用于定量检测分析 Cu^{2+} 的MPA-CdTe QDs最佳制备参数。建立不同浓度范围内 Cu^{2+} 浓度与量子点荧光猝灭效应相应的多项式拟合方程。

1 材料

1.1 试剂

硼氢化钠(NaBH_4),无水氯化镉(CdCl_2),3-巯基丙酸(MPA)[阿拉丁试剂(上海)有限公司];氢氧化钠(西陇化工股份有限公司);高纯碲粉(Te,国药

集团化学试剂有限公司);所用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器

TEM2010F型透射电子显微镜(日本电子株式会社);ZF-20D暗箱式紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂);RF-5301荧光光度分光计(日本岛津公司);pHS-25型酸度计(上海伟业仪器厂);85-2型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);KH-400KDB型高功率数控超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司);ZNI-IW-II型电子节能控温仪(南京科尔仪器设备有限公司);JHG-9023A精密恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

2 方法

2.1 MPA-CdTe量子点(MPA-CdTe QDs)的制备

取Te 63.8 mg和 NaBH_4 75.6 mg于50 mL三颈瓶中并加入去离子水3 mL,在持续通氮气和搅拌条件下,反应至溶液呈浅粉色,制得NaHTe溶液。

取 CdCl_2 27.5 mg、二蒸水140 mL和MPA (0.36 mmol, 32 μL)于烧杯中,并向溶液中滴加0.5 mol/L NaOH至pH 10.8,定容至150 mL并通氮气20 min,制得Cd前驱液。

将Cd前驱液100 $^\circ\text{C}$ 水浴预热5 min,加入一定比例的新制NaHTe溶液,加热回流2 h,即得MPA-CdTe QDs。

2.2 不同反应条件下的MPA-CdTe QDs的荧光性能表征

MPA-CdTe QDs在200~800 nm波长范围内扫描得最大激发波长为375 nm,所有样品荧光激发波长均设为375 nm。比色管中加入待测MPA-CdTe QDs 100 μL ,二蒸水定容至10 mL,超声10 min进行荧光光谱分析。

2.3 不同离子对MPA-CdTe QDs的影响

分别选取 Na^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Ag^+ 配成0.02 mol/L的储备液。选取发射波长为599 nm的MPA-CdTe QDs溶液130 μL 和含金属离子的储备液20 μL 于比色管中,定容至10 mL并超声处理10 min进行荧光光谱分析。

2.4 MPA-CdTe QDs对 Cu^{2+} 检测

配制0.005 7 mol/L和0.001 2 mol/L CuCl_2 标准溶液备用。在25 mL比色管中,加入最大发射波长为599 nm的MPA-CdTe QDs溶液600 μL ,初

始浓度为 $c_0 = 5.7 \text{ mol/L}$ 和 1.2 mmol/L Cu^{2+} 溶液,加入二蒸水稀释至刻度并摇匀,超声 10 min 后检测荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 MPA-CdTe QDs 表征

3.1.1 Cd/Te 比对 MPA-CdTe QDs 荧光性能影响
将 Cd 前驱液 150 mL 转移至 250 mL 三颈瓶,100 ℃ 水浴预热 5 min,再分别加入 0.3,0.5,0.7,0.9 mL 新制 NaHTe 溶液,加热回流 2 h。制得 MPA-CdTe QDs 的荧光光谱见图 1,当加入的新制 NaHTe 溶液为 0.5 mL 时,制得的 MPA-CdTe QDs 荧光强度最大,且半峰宽较窄,量子点大小较为均一。故本研究选取此比例制备 MPA-CdTe QDs。

3.1.2 MPA-CdTe QDs 形貌分析 以“3.1.1”项优化的条件制备 MPA-CdTe QDs,其透射电镜图见图 2。图 2-A 为电镜全图,可见制得的 MPA-CdTe QDs 量子点分散均匀;由 2-B 可知,量子点粒径主

要分布在 5 nm 附近;图 2-C 为高分辨透射电镜图,可以看到明显的晶格条纹,说明量子点的结晶性好,晶面间距为 0.35 nm,属于 CdTe 量子点 (111) 特征晶面。

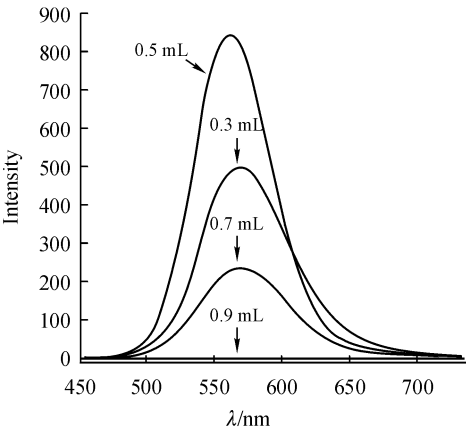


Figure 1 Fluorescence spectra of emission of 3-mercaptopropionic acid stabilized CdTe (MPA-CdTe) quantum dots (QDs) with different porpotion of Cd/Te

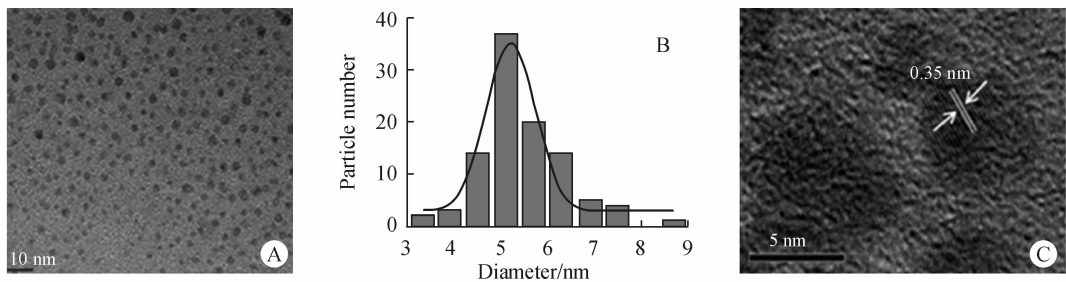


Figure 2 TEM image (A),particle size histograms (B) ,and HRTEM image (C) of MPA-CdTe QDs

3.2 MPA-CdTe QDs 荧光性能的影响因素

3.2.1 加热回流时间 在“3.1.1”项优化条件的基础上制备 MPA-CdTe QDs,分别考察加热回流时间 80,100,120,140,160,200,220 min 对量子点荧光性能的影响。由图 3 可知,在 80 ~ 220 min 内,随着反应时间的增长,MPA-CdTe QDs 荧光发生红移,且 120 min 以内红移现象较 120 ~ 220 min 明显;并且 120 min 后量子点的荧光强度没有明显的变化,说明该水溶性 MPA-CdTe QDs 在 120 min 内颗粒生长较快,晶体表面结构趋于完整。

3.2.2 预热温度 在“3.1.1”项优化条件的基础上制备 MPA-CdTe QDs,分别考察预热温度 100,120,140,160,180 ℃ 对量子点荧光性能的影响。由图 4 可知,100 ℃ 制得的 MPA-CdTe QDs 具有最

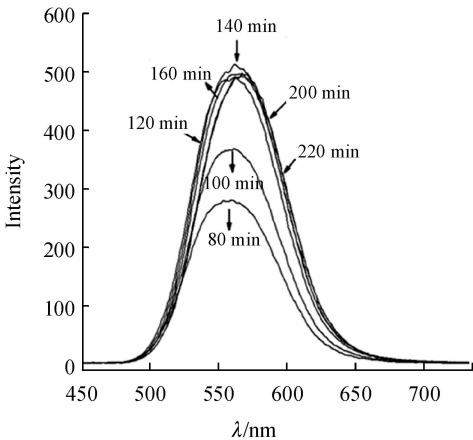


Figure 3 Fluorescence emission spectra of obtained MPA-CdTe QDs with different reaction time

大的荧光发射波长和荧光强度。反应温度由 120 °C 上升至 180 °C, 量子点最大荧光发射峰红移, 由 539 nm 移至 556 nm。通常温度对量子点的成品过程影响很大, 低温有利于量子点成核阶段, 高温利于粒径生长, 然而温度太高会导致快速生长成体相晶体。对比结果, 100 °C 制得的 MPA-CdTe QDs 荧光发射峰形比较尖锐, 峰宽比较窄。

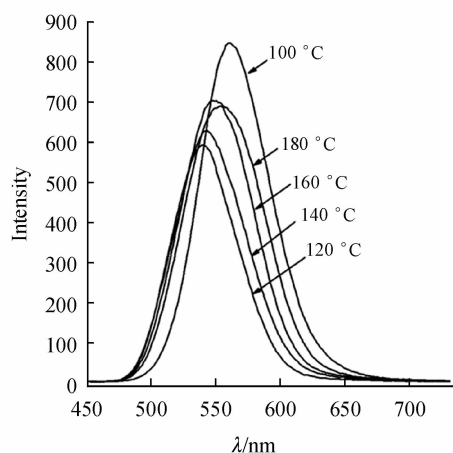


Figure 4 Fluorescence emission spectra of obtained MPA-CdTe QDs with different heating temperature

基于上述考察, 本文制备量子点采取相对较短的反应时间 (2 h) 和相对温和的反应温度 (100 °C), 致使成核阶段所占比例更大, 对晶核生长形成均一尺寸量子点起到重要作用。

3.2.3 升温程序 为进一步探究温度对 MPA-CdTe QDs 荧光性能的影响, 采取梯度加热方式, 以 80 °C 为初始温度, 再向预热后的 Cd 前驱体溶液加入新制 NaH₂Te 溶液, 然后缓慢升温, 40 min 升至 100 °C, 温度梯度为 0.5 °C/min 全程加热回流 2 h, 制得的量子点荧光光谱图见图 5。由图 5 可知, MPA-CdTe QDs 荧光发射波长为 599 nm, 相比直接 100 °C 下制得的 MPA-CdTe QDs ($\lambda = 556$ nm), 发生 40 nm 的红移, 且斯托克斯位移 (Stokes shift) 较大, 半峰宽较窄, 荧光强度较大, 属于荧光性能优异的量子点材料。故进一步优化量子点 MPA-CdTe QDs 制备条件为: 80 °C Cd 前驱液 150 mL 和新制 NaH₂Te 溶液 0.5 mL 混合; 以 0.5 °C/min 梯度加热, 40 min 升至 100 °C, 回流 2 h。

3.2.4 金属离子 由图 6 可知, 相对于空白 MPA-CdTe QDs 溶液, Na⁺、Mg²⁺ 和 K⁺ 干扰会略增强 MPA-CdTe QDs 的荧光强度, 这是金属离子与量子

点的相互作用引起量子点表面效应所致。Cd²⁺ 不会引起 MPA-CdTe QD 荧光猝灭效应。而 Cu²⁺、Ag⁺、Pb²⁺、Sn²⁺ 均能使 MPA-CdTe QD 发生荧光猝灭效应, 且 Cu²⁺ 和 Ag⁺ 使 QDs 荧光强度降为零, 可见 Cu²⁺ 对 MPA-CdTe QD 具有强烈的荧光猝灭作用。因此, 理论上可以通过荧光猝灭机制, 利用 MPA-CdTe QD 荧光猝灭强度检测 Cu²⁺ 浓度, 但实际应用中由于 Ag⁺ 存在会产生较大影响, 文献报道 Cl⁻ 对量子点无荧光猝灭效应, 其影响几乎可以忽略不计, 故可以通过向待测液中加入 Cl⁻ 沉淀 Ag⁺ 而消除 Ag⁺ 干扰。

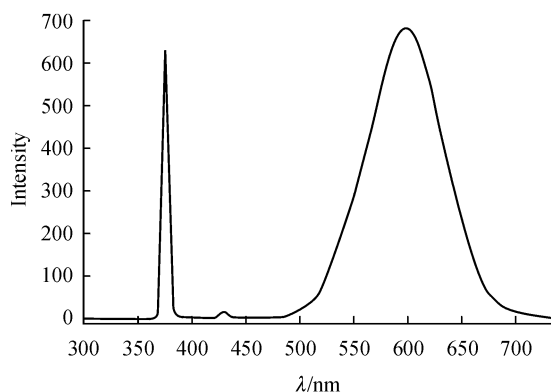


Figure 5 Fluorescence emission spectra of obtained MPA-CdTe QDs with 0.5 °C/min thermal gradient

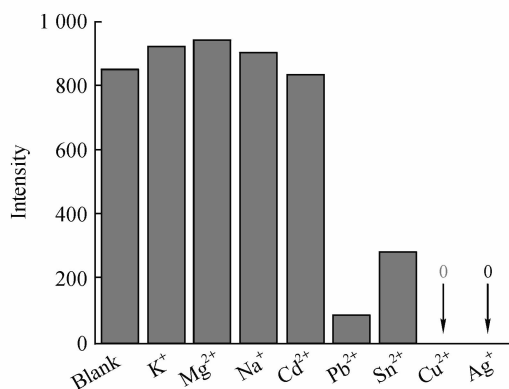


Figure 6 Influence of different metal ions on the fluorescence intensity of MPA-CdTe QDs

3.3 MPA-CdTe QDs 荧光猝灭强度与 Cu²⁺ 浓度相关性

量子点的表面结构对其荧光性能的影响非常大, 待检测分析离子或其他物质与量子点发生物理或化学作用, 会使量子点表面电荷或结构组成发生改变, 或引起量子点的电子-空穴重组, 从而导致量子点荧光强度的增强或者猝灭。通常情况, 猝灭分

为动态猝灭和静态猝灭。动态猝灭是荧光物质的激发分子与猝灭剂分子发生碰撞,通过能量转移或者电荷转移,使荧光物质丧失其激发能,发生荧光猝灭。静态猝灭是由于荧光物质基态分子与猝灭剂之间相互作用,通过配合反应,产生不发荧光的配合物,从而使其发生荧光猝灭^[14]。 F_0 为未加 Cu^{2+} 时空白 MPA-CdTe QDs 溶液的荧光强度, F 为加入 Cu^{2+} 后的 MPA-CdTe QDs 的荧光强度。结果

如图 7 所示,MPA-CdTe QDs 的荧光强度随 Cu^{2+} 浓度的上升而逐渐降低,并且相对于原荧光发射波长 $\lambda = 599 \text{ nm}$ 的 MPA-CdTe 量子点,其荧光发射光谱明显发生了红移,最大位移达 20 nm 。该红移现象可能因为 Cu^{2+} 与 MPA-CdTe QDs 相互作用,生成聚集体或者产生表面缺陷。由于量子点浓度较低,为 $2.4 \times 10^{-4} \text{ mmol}$ (以 Cd 计算),则因为颗粒太密集而导致能量转移(FRET)可能性所致不大。

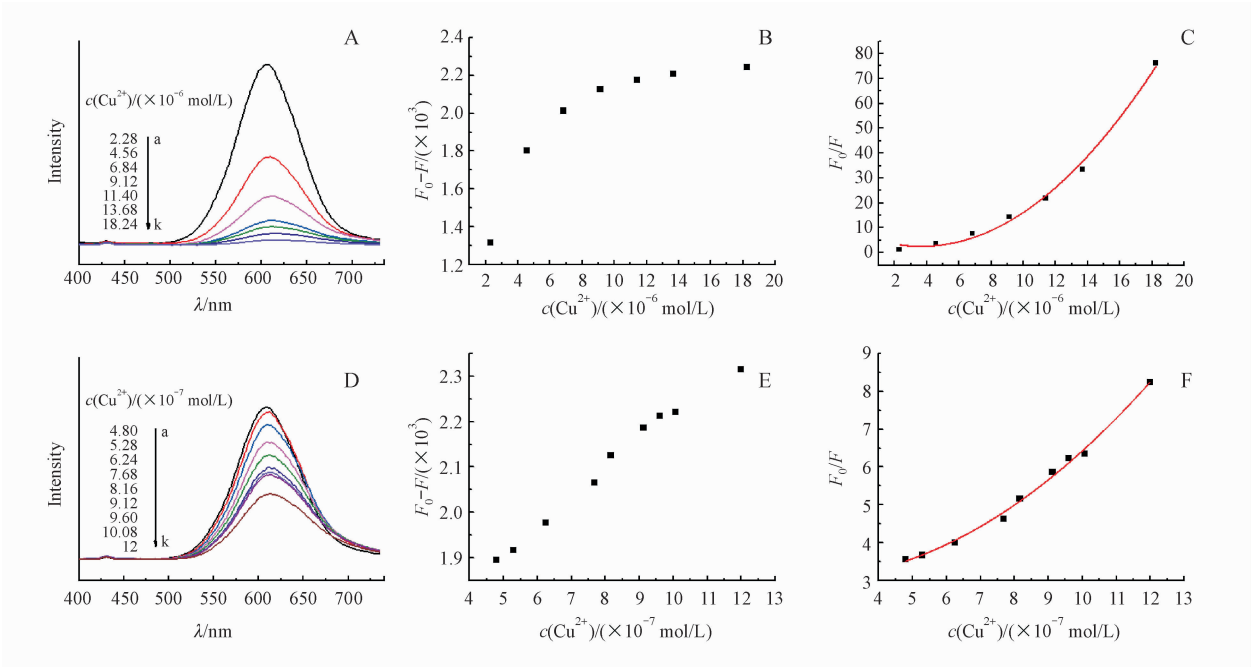


Figure 7 Fluorescence emission spectra (A,D), quenched fluorescence intensity ($F_0 - F$) (B,E), and Stern-Volmer fluorescence quenching plot (C,F) of MPA-CdTe QDs with the largest emission wavelength of 599 nm in the presence of different concentration of Cu^{2+}

文献报道的 MPA-CdTe QDs 荧光猝灭强度与 Cu^{2+} 浓度关系的 Stern-Volmer 方程为: $F_0/F = 1 + \text{KD}[Q]$ (KD 为双分子猝灭常数)^[15], 在一个较大 Cu^{2+} 浓度范围内满足某一线性方程。本研究对不同 Cu^{2+} 浓度范围内以 F_0/F 为纵坐标对 Cu^{2+} 浓度作图拟合为一条曲线,对曲线进行多项式拟合得到 MPA-CdTe QDs 用于 Cu^{2+} 检测荧光猝灭修正方程、检测限及检测范围见表 1,说明本研究制得的 MPA-CdTe QDs 用于 Cu^{2+} 检测浓度更精确。

用 3 倍于空白液测量的标准偏差除以标准曲线的斜率得到 MPA-CdTe QDs 对 Cu^{2+} 检测限为 $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,远低于我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)规定的铜的标准限值 1 mg/L ($1.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$),表明该方法制得的 MPA-CdTe QDs 能够应用于实际水样中 Cu^{2+} 的检测。综上所述,本研究制得的 MPA-CdTe QDs 可用于 Cu^{2+} 检测,方法简单快捷、灵敏度高。

Table 1 Modified Stern-Volmer fluorescence quenching equation range of detection and detection limit of MPA-CdTe QDs detecting Cu ²⁺				
QDs	Degree of fitting	Modified Stern-Volmer equation	Range of concentration of Cu ²⁺ / (× 10 ⁻⁷ mol/L)	Detection limit / (× 10 ⁻⁷ mol/L)
MPA-CdTe QDs	0.991	$F_0/F = 7.999 - 2.470c + 0.339c^2$	22.8-182.4	1.326
MPA-CdTe QDs	0.993	$F_0/F = 3.154 - 0.160c + 0.049c^2$	4.8-12	1.326

4 结 论

本研究以 MPA 为前驱体络合剂和量子点稳定剂,制得荧光强度大、粒径分布均一的 MPA-CdTe QDs,方法简单便捷高效。 Cu^{2+} 对制得的 MPA-CdTe QDs 具有较强的荧光猝灭作用,该量子点对 Cu^{2+} 的检测限低于国家规定饮用水质 Cu^{2+} 的限定值,可用于水环境中 Cu^{2+} 的痕量和微量范围内精准检测。

参 考 文 献

- [1] Turel M, Duerkop A, Yegorova A, *et al.* Detection of nanomolar concentrations of copper (II) with a Tb-quinoline-2-one probe using luminescence quenching or luminescence decay time[J]. *Anal Chim Acta*, 2009, **644**(1/2): 53–60.
- [2] Chan YH, Chen J, Liu Q, *et al.* Ultrasensitive copper (II) detection using plasmon-enhanced and photo-brightened luminescence of CdSe quantum dots[J]. *Anal Chem*, 2010, **82**(9): 3671–3678.
- [3] Zou Y, Wang X, Khan A, *et al.* Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions; a review[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, **50**(14): 7290–7304.
- [4] Anthemidis AN, Ioannou KI. On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples[J]. *Talanta*, 2009, **79**(1): 86–91.
- [5] Yu Q, Wang X, Duan Y. Capillary-based three-dimensional immunosensor assembly for high-performance detection of carcinoembryonic antigen using laser-induced fluorescence spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2014, **86**(3): 1518–1524.
- [6] Aragay G, Pons J, Merkoçi A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection[J]. *Chem Rev*, 2011, **111**(5): 3433–3458.
- [7] Chailapakul O, Korsrisakul S, Siangproh W, *et al.* Fast and simultaneous detection of heavy metals using a simple and reliable microchip-electrochemistry route: an alternative approach to food analysis[J]. *Talanta*, 2008, **74**(4): 683–689.
- [8] Bruchez M Jr, Moronne M, Gin P, *et al.* Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. *Science*, 1998, **281**(5385): 2013–2016.
- [9] Jin WJ, Costa-Fernández JM, Pereiro R, *et al.* Surface-modified CdSe quantum dots as luminescent probes for cyanide determination[J]. *Anal Chim Acta*, 2004, **522**: 1–8.
- [10] Zhou X, Meng Y, Ma H, *et al.* Method for determination of microcystin-leucine-arginine in water samples based on the quenching of the fluorescence of bioconjugates between CdSe/CdS quantum dots and microcystin-leucine-arginine antibody[J]. *Microchim Acta*, 2011, **173**: 259–264.
- [11] Chen Y, Rosenzweig Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes[J]. *Anal Chem*, 2002, **74**(19): 5132–5138.
- [12] Yan ZY, Pang DW, Shao XF, *et al.* Quantum dots fluorescence quenching method for determination of trace copper in herbal pieces[J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2005, **36**(3): 230–233.
- [13] Cheng F, Liu Z, Hu YZ, *et al.* Construction of high-sensitivity CdTe quantum dots as fluorescence probe and its interaction with metal ions[J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 2012, **33**(3): 475–480.
- [14] Ji X, Zheng J, Xu J, *et al.* (CdSe)ZnS quantum dots and organophosphorus hydrolase bioconjugate as biosensors for detection of paraoxon[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(9): 3793–3799.
- [15] Blatt E, Mau AWH, Sasse WHF, *et al.* Simulated stern-volmer plots for 1-1 ground-state complexation[J]. *Aust J Chem*, 1988, **41**(1): 127–131.