

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 2.28×10^{-6} ~ 18.24×10^{-6} mol/L 和 4.8×10^{-7} ~ 12×10^{-7} 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 1.326×10^{-7} 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 2.28×10^{-6} ~ 18.24×10^{-6} mol/L and 4.8×10^{-7} ~ 12×10^{-7} 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} mol/L.

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 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 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 Cu²⁺ 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 Cu²⁺ 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 Cu²⁺ 检测等等。绝大部分报道在宽的 Cu²⁺ 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 Cu²⁺ 的 MPA-CdTe QDs 最佳制备参数。建立不同浓度范围内 Cu²⁺ 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(NaBH₄),无水氯化镉(CdCl₂),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 NaBH₄ 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 CdCl₂ 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 °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⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Sn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, 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 Cu²⁺ 检测

配制 0.005 7 mol/L 和 0.001 2 mol/L CuCl₂ 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 $1.2 \text{ mmol/L Cu}^{2+}$ 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°C 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。

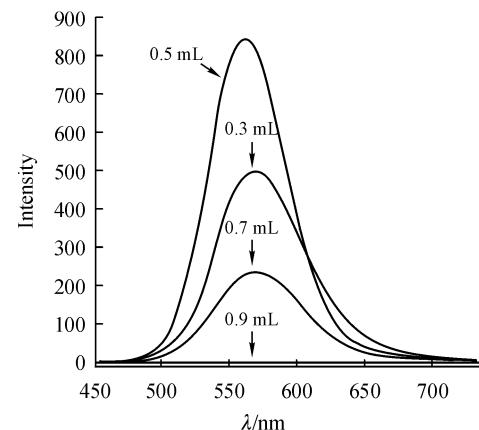


Figure 1 Fluorescence spectra of emission of 3-mercaptopropionic acid stabilized CdTe (MPA-CdTe) quantum dots (QDs) with different proportion of Cd/Te

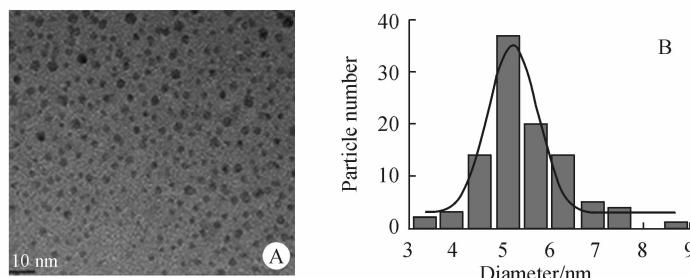


Figure 2 TEM image (A), particle size histograms (B), and HRTEM image (C) of MPA-CdTe QDs

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 °C 对量子点荧光性能的影响。由图 4 可知, 100 °C 制得的 MPA-CdTe QDs 具有最

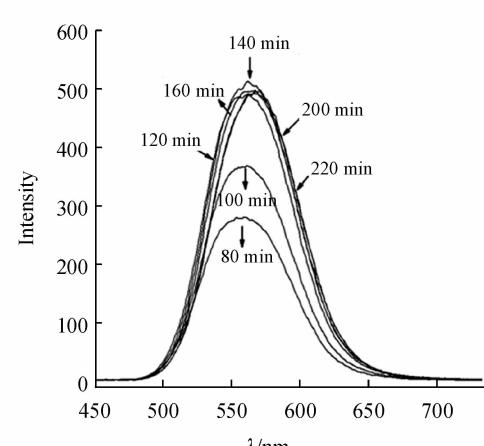


Figure 3 Fluorescence emission spectra of obtained MPA-CdTe QDs with different reaction time

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晶过程影响很大,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。

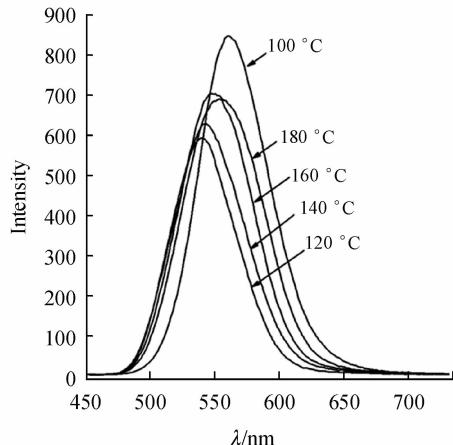


Figure 4 Fluorescence emission spectra of obtained MPA-CdTe QDs with different heating temperature

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NaHTe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NaHTe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。

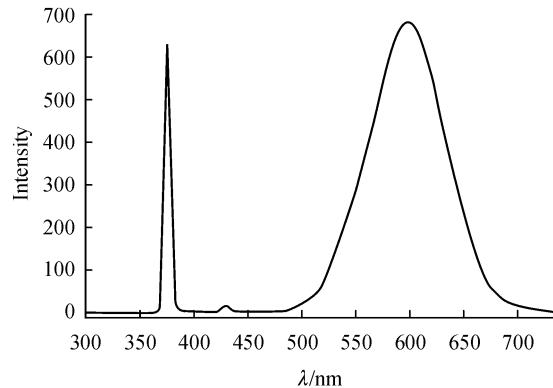


Figure 5 Fluorescence emission spectra of obtained MPA-CdTe QDs with 0.5 °C/min thermal gradient

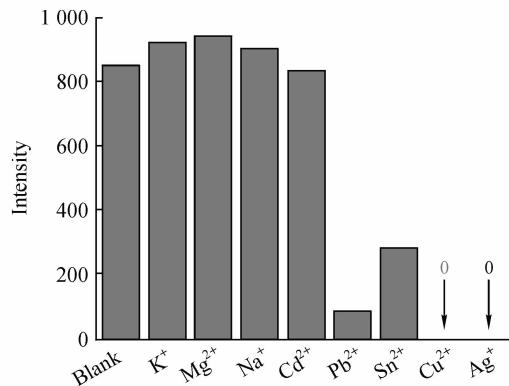


Figure 6 Influence of different metal ions on the fluorescence intensity of MPA-CdTe QDs

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Cu²⁺时空白MPA-CdTe QDs溶液的荧光强度, F 为加入Cu²⁺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Cu²⁺浓度的上升而逐渐降低,并且相对于原荧光发射波长 $\lambda=599$ 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Cu²⁺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 2.4×10^{-4} 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。

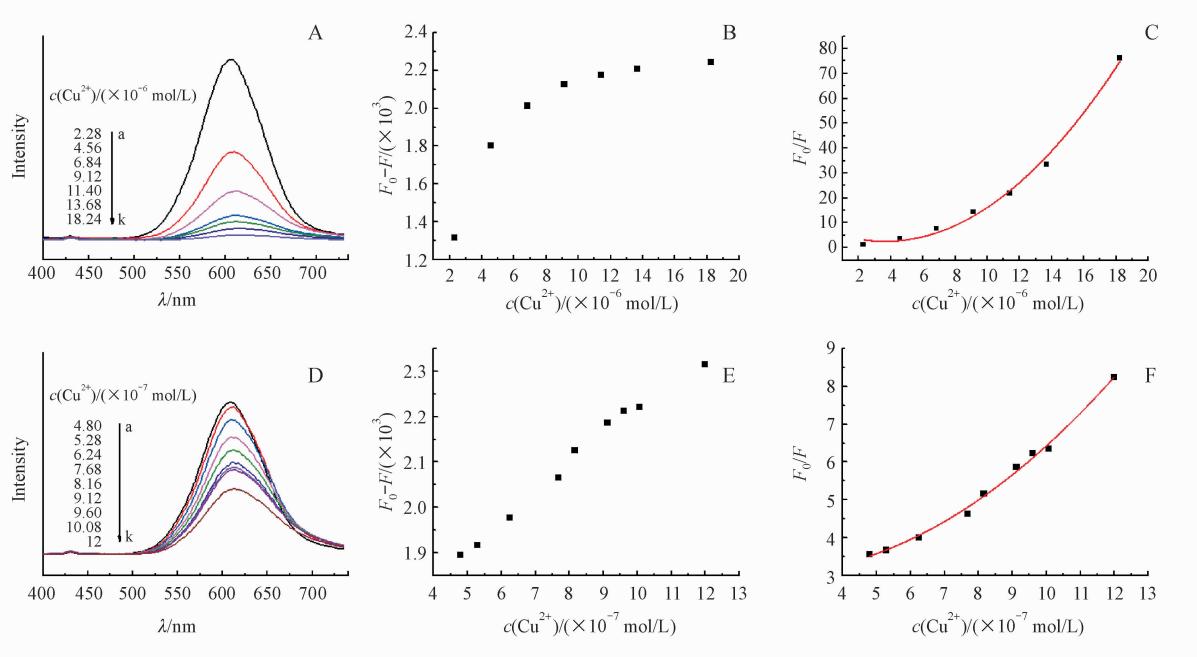


Figure 7 Fluorescence emission spectra (A, D), quenched fluorescence intensity ($F_0 - F$) (B, E), and Stern-Volmer fluorescence quenching plot (C, F) of MPA-CdTe QDs with the largest emission wavelength of 599 nm in the presence of different concentration of Cu²⁺

文献报道的MPA-CdTe QDs荧光猝灭强度与Cu²⁺浓度关系的Stern-Volmer方程为: $F_0/F = 1 + KD/Q$ (KD为双分子猝灭常数)^[15],在一个较大Cu²⁺浓度范围内满足某一线性方程。本研究对不同Cu²⁺浓度范围内以 F_0/F 为纵坐标对Cu²⁺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Cu²⁺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Cu²⁺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Cu²⁺检测限为 1.3×10^{-7} 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(1.56×10^{-5} mol/L),表明该方法制得的MPA-CdTe QDs能够应用于实际水样中Cu²⁺的检测。综上所述,本研究制得的MPA-CdTe QDs可用于Cu²⁺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 Cu²⁺

QDs	Degree of fitting	Modified Stern-Volmer equation	Range of concentration of Cu ²⁺ /($\times 10^{-7}$ mol/L)	Detection limit/($\times 10^{-7}$ 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 carcinembryonic 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.