

# CdTe/CdS 量子点荧光探针测定痕量汞(Ⅱ)\* Determination of Mercury(Ⅱ) by CdTe/CdS Quantum Dots as Fluorescence Probes

侯明, 沈坤, 熊玲

HOU Ming, SHEN Kun, XIONG Ling

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西桂林 541004)

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要:** 在水溶液中合成巯基乙酸修饰的 CdTe/CdS 量子点(QDs), 再基于  $Hg^{2+}$  与 CdTe/CdS 量子点的荧光猝灭作用, 建立用 CdTe/CdS 量子点作为荧光探针检测微量汞的新方法, 并用该方法测定水中汞的含量。研究表明, pH 值为 6.24 的磷酸缓冲溶液中, 量子点浓度为  $3.75 \times 10^{-4}$  mol/L 时,  $Hg^{2+}$  离子浓度在 2.3~150  $\mu g/L$  范围与 CdTe/CdS 量子点荧光猝灭强度呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9985, 检出限为 0.87  $\mu g/L$ , 回收率为 99.0%~107.5%。该方法检测效果好, 可用于实际样品分析。

**关键词:** CdTe/CdS 量子点 荧光探针 荧光猝灭 汞

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2010)03-0319-04

**Abstract:** The water-soluble CdTe/CdS quantum dots (QDs) was synthesized using thioglycolic acid (TGA) as stabilizer. A novel method for determination of Hg(Ⅱ) has been developed based on quenching of the fluorescence of CdTe/CdS QDs at 580 nm by Hg(Ⅱ) in aqueous solutions. The proposed method has been used for determination of trace amounts of mercury in water. The optimum reaction conditions is at pH equalling to 6.24 with phosphoric acid as buffer solution and a CdTe/CdS QDs concentration of  $3.75 \times 10^{-4}$  mol/L. The quenched fluorescence intensity of CdTe/CdS QDs is linearly in proportion to the concentration of Hg(Ⅱ) from 2.3 to 150  $\mu g/L$  with correlation coefficient  $r$  equalling to 0.9985, The detection limit for Hg(Ⅱ) is 0.87  $\mu g/L$ , with recovery of 99.0~107.5%. The method can be used in analysis of practical samples and obtain reliable results.

**Key words:** CdTe/CdS quantum dots, fluorescence probe, fluorescence quenching, mercury

汞是一种在自然界广泛存在的有毒污染物, 长期停留在大气中的零价汞和氧化可溶性无机汞污染了大量的水和土壤, 而且他们还通过食物链在人体内积蓄, 危害到人体健康, 因此, 高灵敏测定环境试样中的微量汞受到人们广泛的关注。汞含量的检测方法一般有冷原子吸收法<sup>[1]</sup>、原子荧光法<sup>[2,3]</sup>等。量子点(QDs)是近年发展起来的一种新型荧光探针, 具有狭窄对称的荧光发射光谱和宽而连续的激发光谱<sup>[4]</sup>, 可与生物大分子相连接<sup>[5,6]</sup>, 也可作为荧光探针检测环境中重金属离子<sup>[7~10]</sup>, 但是 QDs 用于微量

汞的测定罕见有报道<sup>[11,12]</sup>。

我们在水溶液中合成以巯基乙酸为稳定修饰剂的 CdTe/CdS 量子点后发现, 在 pH 值为 6.24 的  $KH_2PO_4-Na_2HPO_4$  缓冲溶液中,  $Hg^{2+}$  离子可以使 CdTe/CdS 量子点荧光强度显著猝灭, 据此建立用 CdTe/CdS 量子点作为荧光探针检测微量汞的新方法, 并考察量子点荧光猝灭测定汞的最佳反应条件以及  $Hg^{2+}$  对量子点荧光猝灭的机理。最后把该方法用于水样中微量汞的测定, 获得较为满意的结果。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与仪器

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(河南予华仪器有限公司生产); LS55 型荧光分光光度计(PE 公司生产); TU1901 型紫外分光光度计(北京

收稿日期: 2010-04-21

作者简介: 侯明(1957-), 女, 博士, 教授, 主要从事环境分析化学研究。

\* 广西自然科学基金项目(桂科自 0728218)、广西研究生教育创新计划项目(2009105960703M17)和桂林理工大学博士基金项目资助。

普析通用仪器有限公司生产)。

$\text{Hg}^{2+}$  标准溶液:  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ ; 氯化镉( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ); 硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ ); 碲粉( $\text{Te}$ , 0.99999);  $\text{NaOH}$ :  $1 \text{ mol}/\text{L}$ ;  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 巯基乙酸(TGA);  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ :  $0.067 \text{ mol}/\text{L}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :  $0.067 \text{ mol}/\text{L}$ , 磷酸盐(PBS)缓冲溶液: 将浓度相同的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液以不同体积比配成所需 pH 值缓冲溶液。

所有试剂除注明外均为分析纯, 试验用水均为重蒸馏水。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 CdTe/CdS QDs 的制备

准确称取  $0.048 \text{ g}$  Te 粉和  $0.12 \text{ g}$   $\text{KBH}_4$  于反应瓶中, 加入  $2 \text{ ml}$  重蒸馏水, 在  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴和磁力搅拌下反应至黑色 Te 粉完全消失, 得到紫色透明的 KHTe 水溶液。在氮气保护下, 于  $200 \text{ ml}$  浓度为  $0.0025 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{CdCl}_2$  水溶液中, 加入  $0.1 \text{ ml}$  巯基乙酸, 用  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH 值 9 左右, 继续通氮气除氧  $30 \text{ min}$ , 在搅拌下滴入 KHTe 前驱体溶液, 使  $n(\text{Cd}^{2+}) : n(\text{HTe}^-) = 3 : 4$ , 于  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  下继续加热搅拌回流, 得到 CdTe QDs 溶液。

在圆底烧瓶中加入  $83 \text{ ml}$  重蒸馏水, 通氮气  $30 \text{ min}$ , 加入  $0.0514 \text{ g}$   $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  溶解后, 再加入  $0.07 \text{ ml}$  巯基乙酸, 用  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH 值为 11, 继续通氮气  $30 \text{ min}$  后, 加入已合成的 CdTe QDs 溶液  $20 \text{ ml}$ , 慢慢滴加  $6.92 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$   $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液, 于  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  下加热搅拌回流  $1 \text{ h}$ , 得到橙红色 CdTe/CdS QDs 溶液。

### 1.2.2 $\text{Hg}^{2+}$ 的测定方法

在  $10 \text{ ml}$  比色管中, 依次加入一定量的  $\text{Hg}^{2+}$  标准溶液,  $1 \text{ ml}$  浓度为  $3.75 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$  的 CdTe/CdS 量子点溶液,  $1 \text{ ml}$  pH 值为 6.24 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲溶液, 用重蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。在荧光光度计上于缝宽  $35 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 336 \text{ nm}/580 \text{ nm}$  处, 测定试剂空白荧光强度  $F_0$  和体系的荧光强度  $F$ , 计算荧光猝灭强度  $\Delta F = F_0 - F$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸收光谱和荧光光谱

由图 1 可见, CdTe QDs 在  $550 \text{ nm}$  处有最大吸收(曲线 1), 而 CdTe/CdS QDs 在  $570 \text{ nm}$  处有最大吸收(曲线 2), 其紫外吸收光谱宽且连续, 显然, CdTe/CdS QDs 相对于 CdTe QDs 的吸收峰波长红移了  $20 \text{ nm}$ , 且吸光度值明显增大, 证明 CdS 已成功包覆到 CdTe 量子点表面。当加入一定浓度  $\text{Hg}^{2+}$

后, 体系的吸收光谱曲线下降, 其吸收峰发生红移(曲线 3)。

从图 2 可以看出, CdTe/CdS QDs 的荧光发射峰位于  $580 \text{ nm}$ (曲线 2), 比 CdTe 单核量子点的  $555 \text{ nm}$ (曲线 1) 红移了  $25 \text{ nm}$ , 且峰形窄而对称, 荧光强度提高一倍以上, 由此说明 CdS 已成功包覆到 CdTe 量子点的外表面, 因为壳层作用的存在有效地钝化了量子点表面, 使量子点表面缺陷减少, 从而降低非辐射跃迁几率, 使 CdTe/CdS QDs 荧光量子产率显著增加, 也使量子点吸收峰发生红移。合成的 CdTe/CdS QDs 粒径分布均匀, 荧光强度高。当在 CdTe/CdS QDs 溶液中加入  $\text{Hg}^{2+}$  离子, 体系发生明显的荧光猝灭现象, 随着  $\text{Hg}^{2+}$  离子浓度增大, 体系荧光强度逐渐降低, 但荧光峰位和半缝宽不变(曲线 3, 4)。这表明  $\text{Hg}^{2+}$  通过巯基乙酸的羧基相连接在 CdTe/CdS QDs 表面, 由于量子点表面结构的改变导致体系的荧光猝灭, 而反应后的荧光发射峰仍然保持量子点对称分布的窄谱特征。

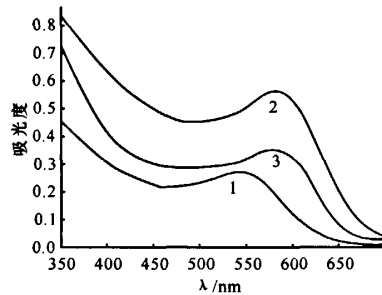


图 1 紫外吸收光谱

1: CdTe; 2: CdTe/CdS; 3: CdTe/CdS +  $100 \mu\text{g}/\text{L}$   $\text{Hg}^{2+}$ 。

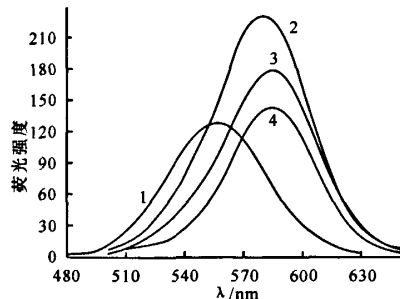


图 2 荧光光谱

1: CdTe; 2: CdTe/CdS; 3: CdTe/CdS +  $50 \mu\text{g}/\text{L}$   $\text{Hg}^{2+}$ ; 4: CdTe/CdS +  $100 \mu\text{g}/\text{L}$   $\text{Hg}^{2+}$ 。

### 2.2 介质和酸度的影响

CdTe/CdS 量子点表面性质的变化与溶液 pH 值变化密切相关。考察  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{HAc}$ - $\text{NaAc}$  3 种不同缓冲溶液对 CdTe/CdS-Hg(Ⅰ) 体系荧光猝灭强度的影响, 结果

表明,在  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲溶液中,荧光猝灭强度最大,其次是  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲溶液,第3是  $\text{HAc-NaAc}$  缓冲溶液。图3显示了  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲溶液在 pH 值 5.29~8.04 范围内对体系荧光强度的影响(CdTe/CdS QDs:  $3.75 \times 10^{-4}$  mol/L;  $\text{Hg}^{2+}$ : 100  $\mu\text{g/L}$ )。可见,随着 pH 值的增加,  $\text{Hg}^{2+}$  对 CdTe/CdS QDs 的荧光猝灭程度增加,当 pH 值为 6.24 时, CdTe/CdS QDs-SPFX 体系的荧光猝灭程度最大。此后随 pH 值增加,荧光猝灭强度降低。故选择在 pH 值 6.24 的磷酸盐缓冲溶液中进行反应。

### 2.3 量子点浓度的影响

图4显示了 CdTe/CdS QDs 溶液浓度(以  $\text{Cd}^{2+}$  计)对体系荧光强度的影响(pH 值 6.24;  $\text{Hg}^{2+}$ : 100  $\mu\text{g/L}$ )。可见,随着 CdTe/CdS QDs 浓度的增加,其荧光猝灭强度不断增加,当 CdTe/CdS QDs 浓度为  $3.75 \times 10^{-4}$  mol/L 时,体系的荧光猝灭程度最大。以后随 CdTe/CdS QDs 浓度增加,其荧光猝灭程度逐渐减小,此时由于量子点浓度过高,本身发生自体猝灭作用,不利于荧光强度的检测,因而会导致检测的灵敏度过低;因此,试验选择 CdTe/CdS QDs 浓度为  $3.75 \times 10^{-4}$  mol/L。

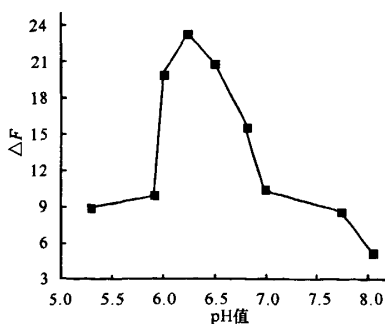


图3 pH 值的影响

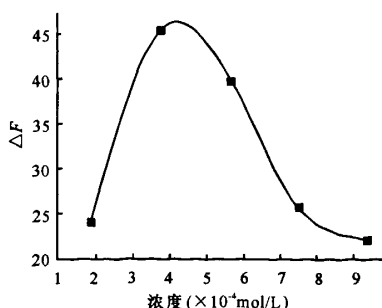


图4 量子点浓度的影响

### 2.4 试剂加入顺序及反应时间的影响

试剂加入顺序对体系荧光猝灭强度影响不大;

体系在室温下反应 5 min 内完成, CdTe/CdS QDs 荧光猝灭强度至少稳定 1.5 h。本试验采用量子点和磷酸盐缓冲溶液先混合后,再加入含待测  $\text{Hg}^{2+}$  离子溶液的加入顺序,将溶液混匀后 10 min 后测定。

### 2.5 线性范围和检出限

在最佳条件下绘制标准曲线。  $\text{Hg}^{2+}$  浓度在 2.3~150  $\mu\text{g/L}$  范围内与体系荧光猝灭强度 ( $\Delta F$ ) 有良好的线性关系,其线性回归方程为:  $\Delta F = 0.2722c + 2.601$  ( $\mu\text{g/L}$ ),  $r = 0.9985$ ,按空白溶液的标准偏差的3倍(3 $\sigma$ )计算,检出限为 0.87  $\mu\text{g/L}$  ( $n = 13$ )。对浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的  $\text{Hg}^{2+}$  标准溶液平行测定 11 次,得到的相对标准偏差为 3.9%。

### 2.6 干扰离子的影响

考察各种离子对测定 20  $\mu\text{g/L}$   $\text{Hg}^{2+}$  的影响,当允许结果的相对误差在  $\pm 5\%$  以内时,其共存离子的允许量(倍数计)为:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  (1000 以上),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ 、柠檬酸、硫脲(100),  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (50),  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (10),  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  对量子点的荧光强度有一定的猝灭作用。这表明,加入 1.0 ml 10 g/L 柠檬酸钠和 10g/L 硫脲的混合掩蔽剂,可掩蔽 10 倍的  $\text{Fe}^{3+}$  离子, 15 倍的  $\text{V(V)}$  离子和 10 倍  $\text{Cu}^{2+}$  离子。常见的阴离子如  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  等对荧光强度影响很小。由此可见方法可用于实际样品分析。

### 2.7 荧光猝灭机理

据报道<sup>[13]</sup>,量子点荧光猝灭可以通过能量转移,电荷传递,表面吸附3种方式发生。 $\text{Hg(II)}$ 对 CdTe/CdS QDs 的荧光猝灭作用较为复杂,可能的猝灭机理是: 巯基乙酸修饰的 CdTe/CdS QDs 表面带有羧基等特征基团 ( $-\text{COOH}$ ), 在 pH 值 6.24 的弱酸性环境中,羧基上的  $\text{H}^+$  离解使其带负电荷 ( $-\text{COO}^-$ ), 带正电荷的  $\text{Hg}^{2+}$  离子与羧基基团 ( $-\text{COO}^-$ ) 发生离子键作用和电子转移而被束缚在量子点表面,从而使量子点表面性质改变导致荧光量子产率降低,即发生荧光猝灭,其中电子转移起着重要的作用<sup>[12,14]</sup>。前面的 UV-vis 吸收光谱也证实了此反应机理。

## 3 方法比较

分别取自然雨水、自来水和漓江水,酸化并加热消解,静置过夜。各取一定量的水样,按上述方法测定水样中微量汞,同时进行加入标准回收试验和冷原子吸收光谱法(AAS)对照试验,结果见表1。

表1 水样中汞的测定结果

样品	测定值 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加入量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测得总量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率 (%)	AAS ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
雨水	—	50	50.8	99.0	—
		100	103.8	103.8	
自来水	—	50	51.2	102.4	—
		100	107.5	107.5	
漓江水	2.8	50	53.4	101.2	3.1
		100	107.9	105.1	

由表1结果可见,测定结果和AAS法测定结果基本一致,样品的回收率在99.0%~107.5%,本方法基本可行。

## 参考文献:

- [1] 邓世林,李新风,罗德美,等.流动注射-冷原子吸收法测定酱油中的痕量汞[J].微量元素与健康研究,2002,19(3):47-49.
- [2] 杜晓光,羊送求.流动注射-氢化物发生-冷原子荧光光谱法测定土壤中痕量汞[J].冶金分析,2006,26(3):15-17.
- [3] 刘汉东,邱海欧,程沧沧,等.流动注射在线萃取-汞蒸汽还原原子荧光光谱法测定土壤中痕量汞[J].冶金分析,2002,22(4):10-12,9.
- [4] Bruchez M J, Moronne M, Alivisatos A P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. Science, 1998, 281(5385):2013-2016.
- [5] Li Juan, Li Minjie, Li Xiaozhou, et al. Study on the resonance light-scattering spectrum of lysozyme-DNA/CdTe nanoparticles system[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 67:79-84.
- [6] 陈启凡,王文星,葛颖新,等.半胱胺包被的碲化镉量子点的直接水相制备及其与DNA链接[J].分析化学, 2007, 35(1):135-138.
- [7] Wang Chao, Ma Qiang, Dou Wenchao, et al. Synthesis of aqueous CdTe quantum dots embedded silica nanoparticles and their applications as fluorescence probes[J]. Talanta, 2009, 77:1358-1364.
- [8] Lai Shoujun, Chang Xijun, Fu Chuan. Cadmium sulfide quantum dots modified by chitosan as fluorescence probe for copper(II) ion determination[J]. Microchim Acta, 2008, 165:39-44.
- [9] 汪乐余,朱美贵,朱昌青,等.硫化镉纳米荧光探针荧光猝灭法测定痕量铜[J].分析化学,2002,30(11):1352-1354.
- [10] Liang Jiangong, Ai Xinping, Zhi Ke He. Functionalized CdSe quantum dots as selective silver ion chemodosimeter[J]. Analyst, 2004, 129:619-622.
- [11] 李梦莹,周华萌,董再蒸,等.半胱氨酸包覆的CdTe量子点作为荧光离子探针测定痕量汞(II)[J].冶金分析,2008,28(12):7-11.
- [12] Xia Yunsheng, Zhu Changqing. Use of surface-modified CdTe quantum dots as fluorescent probes in sensing mercury(II)[J]. Talanta, 2008, 75:215-221.
- [13] Wu Hongmin, Liang Jiangong, Han Heyou. A novel method for the determination of  $\text{Pb}^{2+}$  based on the quenching of the fluorescence of CdTe quantum dots[J]. Microchim Acta, 2008, 161:81-86.
- [14] Xia Yunsheng, Cao Chun, Zhu Changqing. Two distinct photoluminescence responses of CdTe quantum dots to  $\text{Ag}(\text{I})$ [J]. Journal of Luminescence, 2008, 128:166-172.

(责任编辑:尹 闯)

## 高度顺/反选择性合成单氟烯烃

近年来,单氟烯烃在药物化学中得到了广泛关注。这主要是由于单氟烯烃骨架在电荷分布与偶极距性质上与酰胺结构非常相近,但是单氟烯烃不像酰胺键那样容易发生构象变化或在水解酶的作用下发生水解断裂。因此单氟烯烃结构单元作为仿酰胺结构,常被用于仿肽类(peptidomimetic)蛋白酶抑制剂类药物中。目前已有单氟烯烃的合成方法一般顺/反(Z/E)选择性较差,而单氟烯烃的Z/E立体异构体的分离纯化比较困难,因此要得到单一Z-或E-型单氟烯烃是一项难度较大的合成挑战。

最近,上海有机所有机氟化学重点实验室研究的科学研人员发现 $\alpha$ -氟代亚砷亚胺与简单硝酮在碱的作用下发生反应,可以一步得到单氟烯烃,Z/E-选择性高达100:0。这一方法的优点是原料易得、操作简便、产物立体选择性高。由于亚砷亚胺(sulfoximine)与硝酮之间发生成烯反应在文献中尚未报道,此反应有望作为一类全新的、有特色的成烯反应(olefination reaction),为此类特殊烯烃的合成提供了简捷的方法。

(据科学网)