第 27卷 第 6期
2008年 6月
分析测试学报
FENXICESHIXUEBAO (Journal of Instrumental Analysis)
Vol. 27 No. 6
638~ 640

痕量铜的 CdS/ZnS量子点荧光猝灭测定

吴东平, 张 勇, 冯如朋, 周 磊

(成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘 要: 以巯基乙酸为稳定剂直接在水溶液中制备了 CdS/ZnS量子点, 考察了其荧光性质、稳定性等因素, 并以该量子点为探针, 建立了荧光猝灭法测定铜离子的分析方法。在最佳实验条件下, 体系的相对荧光强度与铜离子的浓度呈线性关系: $I_F^0/I_F = 1.264\,02 + 0.018\,88\rho$, 其线性范围为 1.0~ 10 μg/L, 线性回归系数为 0.997 0, 检出限为 0.2 μg/L。

关键词: CdS/ZnS; 量子点; 荧光猝灭; 铜离子; 痕量

中图分类号: O614.121; TG271.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2008)06-0638-03

Determination of Trace Copper(Ⅱ) Ion by Fluorescence Quenching of CdS/ZnS Quantum Dots

WU Dong-ping, ZHANG Yong, FENG Ru-peng, ZHOU Lei

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: The water-soluble CdS/ZnS quantum dots(QDs) modified with thioglycolic acid were proposed for the determination of copper(Ⅱ) ion. The fluorescence characteristic and stability of the QDs were studied. Under optimum conditions the relative fluorescence intensity was linearly proportional to the copper(Ⅱ) ion concentration in the range of 1.0-10 μg/L with a correlation coefficient of 0.997 0 and a detection limit of 0.2 μg/L. The method has been applied to the determination of copper(Ⅱ) ion in various samples with satisfactory results.

Key words: CdS/ZnS; quantum dots; fluorescence quenching; copper ion; trace

量子点是一种新型荧光纳米粒子。与传统的荧光染料相比, 量子点具有荧光量子产率高、发光稳定、激发光谱宽、发射光谱窄、荧光可调谐等优良的荧光特性[1], 是一种很有发展潜力的荧光探针。自 Rosenzweig等[2]以 1-巯基甘油为稳定剂的 CdS量子点成功地应用于 Cu^{2+}的测定以来, 国内外许多研究者都在积极探讨量子点用于金属离子测定的分析方法[3-5]。但这类无壳型量子点比有壳型的量子点荧光量子产率低、稳定性差。为此, Xie等[6]合成了以 ZnS包覆的 CdSe的量子点用于 Cu^{2+}的测定。但在密闭反应器中处理有毒试剂以及控制量子点的生长给这种方法的推广应用带来了一定的困难。本文首次以巯基乙酸为稳定剂直接在水相中合成以 ZnS包裹的 CdS量子点, 并以其为荧光探针, 应用于痕量 Cu^{2+}分析, 测定结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F93型荧光分光光度计 (上海棱光仪器设备厂); 98HW-1型恒温磁力搅拌器 (金坛正基仪器有限公司); G10UV型紫外-可见分光光度计 (美国热电公司); pHS-3C型酸度计 (上海雷磁仪器厂)。$CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$, $Na_2S \cdot 9H_2O$, $ZnCl_2$, 巯基乙酸, NaOH均为成都科龙试剂厂生产的分析纯试剂。Cu^{2+}标准溶液: 以纯度为 99.99%的铜粉溶于硝酸中配制而成, 再按常规配制成质量浓度为 1 g/L稀溶液, 用前稀释。实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 CdS量子点的合成 准确称取 0.058 0 g Na_2S以 100 mL去离子水溶解, 加入 5 mL巯基乙酸,

收稿日期: 2007-09-02; 修回日期: 2007-09-29
基金项目: 国家地质调查资助项目 (200314200015)
第一作者: 吴东平 (1979-), 男, 江西余干人, 硕士研究生
通讯作者: 张 勇, Tel: 028-89989109, E-mail: yongzh@cdut.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

充分混合。通 N_2气保护下准确称取 0.057 0 g $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$，用少量去离子水溶解，并缓慢倒入 Na_2S水溶液中。将混合液置于电热磁力搅拌器上，回流 1 h，得黄色透明 CdS量子点溶液。

1.2.2　CdS/ZnS量子点的合成　准确称取 0.068 0 g $ZnCl_2$，以少量水溶解后加入 CdS量子点溶液中，继续回流 0.5 h，可得 CdS/ZnS量子点溶液。取量子点溶液定容至 250 mL，备用。

1.2.3　Cu^{2+}的测定　依次移取一定量含铜样品溶液和铜标准溶液至 100 mL容量瓶中，各加入 1 mL CdS/ZnS量子点溶液，混匀后定容，反应 15 min后在发射波长为 643 nm处测量荧光值。

2　结果与讨论

2.1　CdS/ZnS量子点荧光发射谱线

考察了 CdS/ZnS量子点的荧光发射谱线，如图 1，其荧光谱线半峰宽度为 20 nm，波峰处于 643 nm。谱线左右对称，呈正态分布。而且较 CdS量子点荧光强度增加，波峰红移了 12 nm。可以推测 ZnS已经作用到 CdS表面。

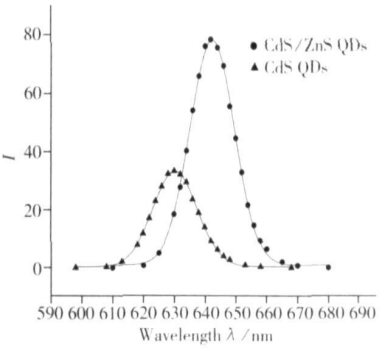

图 1　CdS与 CdS/ZnS的荧光发射谱线

Fig. 1　Fluorescence emission spectra of CdS and CdS/Zn quantum dots(QDs)

2.2　溶液 pH的选择

考察了 pH值对 CdS/ZnS量子点荧光的影响，实验发现在最大发射波长 643 nm下，以巯基乙酸为稳定剂合成的 CdS/ZnS量子点在 pH 3.7时荧光强度最大。在此 pH值下以 CdS/ZnS量子点为荧光探针测定 Cu^{2+}时，可以减少在弱碱性条件由于 Cu^{2+}与 OH^-产生的副反应而造成的干扰，提高测定的准确度。故本实验选择 pH 3.7。

2.3　纳米溶胶浓度的选择

当量子点溶胶浓度增大时，体系的荧光增强，加入少量的 Cu^{2+}，体系荧光猝灭程度较小，导致分析的灵敏度降低。而当体系中量子点溶胶浓度降低时，体系的荧光减弱，加入少量的 Cu^{2+}，体系荧光猝灭程度较大，灵敏度好，线性范围窄。但量子点溶胶的浓度过低时，仪器能检测到的荧光强度也非常弱，反而会影响分析方法的灵敏度。因此兼顾以上因素，选择的量子点浓度为 1.0×10^{-5} mol/L(以镉计)。

2.4　CdS/ZnS稳定性测试

以此方法制备的 CdS/ZnS量子点稳定性能好。在最大发射波长下，CdS/ZnS量子点荧光强度在 9 h内有下降趋势，但下降程度非常小，不超过 0.4%。在几小时之内测定，将不会影响测定结果。

2.5　干扰离子对荧光的影响

实验考察了环境水体中的主要共存金属离子对痕量铜测定的影响。当干扰离子浓度为铜离子浓度的 500倍时，Na^+对荧光基本上没有影响，Zn^{2+}可使荧光有微弱的增强，而 Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}、Al^{3+}都有不同程度的猝灭荧光，但猝灭程度很小。文献[7]认为 Fe^{3+}对 Cu^{2+}的测定影响较大，在测定中可加入 NaF加以掩蔽。实验结果同样表明在样品处理过程中加入 0.01 mol/L的 NaF能使 Fe^{3+}转变成 $[FeF_6]^{3-}$配合物，有效地消除 Fe^{3+}的干扰。

2.6　线性范围及检出限

在最优条件下，以 Cu^{2+}质量浓度范围为 1.0~ 10 μg/L做标准曲线，在线性范围内待测离子浓度与荧光的相对强度有良好的线性关系：$I_F^0/I_F = 1.264\ 02 + 0.018\ 88\rho$，线性回归系数 $r = 0.997\ 0$。检出限为 0.2 μg/L。

2.7　样品测定结果

按上述实验方法测定水样、树叶和奶粉 3种样品，各样品分别测定 3次取平均值。与原子吸收测定结果比较，结果如表 1。该方法的回收率和相对标准偏差令人满意。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 以 CdS/ZnS量子点测定各样品中铜的结果 (n= 3)

Table 1 Determination results of Cu^{2+} in various samples with CdS/ZnS QDs (n= 3)

Sample	Average	Recovery R /%	RSD s_r /%	AAS	Relative error ε_r /%
Ditch water sample(东风渠水样)	5.3 μg/L	98.42~ 102.02	2.0	5.5 μg/L	- 3.6
Pine leaf(松树树叶)	1.6 μg/g	96.58~ 100.90	2.5	1.55 μg/g	3.2
Baby milk powder(婴儿奶粉)	4.2 μg/g	97.60~ 103.69	3.1	4.0 μg/g	5.0

2.8 机理探讨

当 Cu^{2+}由于量子点的表面作用被吸附到量子点表面时, Cu^{2+}会对量子点内核的电子产生吸引, 由此引起量子点内核导带中激态电子与价带中空穴产生重组从而导致量子点的荧光猝灭。同时部分 Cu^{2+}与 ZnS发生沉淀转移, 生成少量 CuS, 使得量子点原有表面缺陷增大, 也会引起荧光猝灭。

参考文献:

[1] 邹明强, 杨蕊, 李锦丰, 等. 量子点的光学特征及其在生命科学中的应用[J]. 分析测试学报, 2005, 24(6): 133-137.

[2] CHEN Yongfeng, ZEEV R. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes[J]. Anal Chem, 2002, 74(19): 5132-5138.

[3] KERIM M, GATTAS A, ROGER M, et al. Peptide-coated CdS quantum dot for the optical detection of copper and silver[J]. Chem comm, 2003, 21: 2684-2685.

[4] FERNÁNDEZ-ARGÜELLES M T, JIN Weijun, COSTA-FERNÁNDEZ JOSÉ M, et al. Surface-modified CdSe quantum dots for the sensitive and selective determination of Cu(Ⅱ) in aqueous solutions by luminescent measurements[J]. Anal Chim Acta, 2005, 549: 20-25.

[5] 王柯敏, 王益林, 李朝辉, 等. CdTe量子点荧光猝灭法测定铜离子的研究[J]. 湖南大学学报: 自然版, 2005, 3: 2-6.

[6] XIE Haiyan, LIANG Jiangong, ZHANG Zhiling, et al. Luminescent CdSe-ZnS quantum dots as selective Cu^{2+} probe[J]. Spectrochimica Acta: A, 2004, 60: 2527-2530.

[7] 赖艳, 钟萍, 俞英. 新型量子点的合成及荧光法测定痕量 Cu(Ⅱ)[J]. 化学试剂, 2006, 28(3): 135-138.

(上接第 637页)

为 1∶2的 DNA + 2ISOR = DNA - 2ISOR 复合物, 结合常数为 $\beta = 1.03 \times 10^5$ L/mol。因此 ISOR有可能成为一种用于 DNA分析测定的新型探针。

参考文献:

[1] 吴海霞, 康敬万, 李志峰, 等. 亚甲基蓝与 DNA相互作用的电化学研究[J]. 分析测试学报, 2006, 25(4): 1-5.

[2] GEOFFREY T C, MARK J. Preparation of biological labels with acetylenic linker arms[J]. Tetrahedron, 1997, 53(4): 1505-1522.

[3] 黄海珍, 杨秀荣. 脱氧核糖核酸电分析化学研究进展[J]. 分析化学, 2002, 30(4): 491-497.

[4] TENG Baosong, LU Yanhua, WANG Zhengtao, et al. In vitro anti-tumor activity of isorhamnetin isolated from Hippophae rhamnoides L. against BEL-7402 cells[J]. Pharmacological Research, 2006, 54(3): 186-194.

[5] MA Gang, YANG Chunlei, QU Yi, et al. The flavonoid component isorhamnetin in vitro inhibits proliferation and induces apoptosis in Eca-109 cells[J]. Chemical-Biological Interactions, 2007, 167(2): 153-160.

[6] MARISOL R, BARD J. Electrochemical studies of the interaction of metal chelates with DNA. 4. Voltammetric and electrogenerated chemiluminescent studies of the interaction of tris(2,2′-bipyridine) osmium(Ⅲ) with DNA[J]. Anal Chem, 1990, 62(24): 2658-2662.

[7] LI Youqin, GUO Yujing, LIX iufang, et al. Eletrochemical studies of the interaction of Basic Brown G with DNA and determination of DNA[J]. Talanta, 2007, 71(1): 123-128.

[8] LONG E C, BARTON J K. On demonstrating DNA intercalation[J]. Acc Chem Res, 1990, 23(9): 271-273.

[9] FENG Qu, LI Nanqiang, JIANG Yugang. Electrochemical studies of porphyrin interacting with DNA and determination of DNA[J]. Anal Chim Acta, 1997, 344(1/2): 97-104.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net