

双色量子点多层膜用于水环境中 微量汞离子的定量检测

高雪, 佟颖, 李丹, 葛丹, 张德福, 汤轶伟, 励建荣*

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁省食品安全重点实验室, 辽宁省高校重大科技平台“食品贮藏加工及质量安全控制工程技术研究中心”, 锦州 121013)

摘要: **目的** 建立水环境中微量汞离子的定量检测方法。**方法** 通过层层自组合法将表面带有负电荷的 CdTe 量子点与聚电解质 PDDA 交替沉积在石英板上, 成功制备出双色量子点多层膜。在该方法中 Hg^{2+} 对 CdTe 量子点有荧光猝灭作用, 据此发展了一种直接检测 Hg^{2+} 的新型双色 CdTe 量子点多层膜传感器。**结果** 实验结果表明: 当 Hg^{2+} 浓度在 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围时, 量子点多层膜的荧光强度与 Hg^{2+} 浓度之间有良好的线性关系, 检出限为 2.5×10^{-10} mol/L。**结论** 与传统 Hg^{2+} 检测方法相比, 双色 CdTe 荧光量子点多层膜作为一种新型传感器, 具有快速、简单、选择性高和灵敏度高等优点, 有望应用于水环境中痕量 Hg^{2+} 的定量检测与早期预警。

关键词: 量子点; 层层自组装; 荧光猝灭; 汞离子

Detection of mercury ions in water environment based on bi-color quantum dot multilayer films

GAO Xue, TONG Ying, LI Dan, GE Dan, ZHANG De-Fu, TANG Yi-Wei, LI Jian-Rong*

(Engineering and Technology Research Center of Food Preservation, Processing and Safety Control of Liaoning Province, Liaoning Provincial Key Laboratory of Food Quality Safety and Functional Food, College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of mercury ions in water environment. **Methods** The functional multilayer films were assembled by layer-by-layer (LbL) deposition of oppositely charged CdTe quantum dot (QDs) and poly (dimethyldiallyl ammonium chloride) (PDDA). The bi-color quantum dot multilayer films were used as fluorescence probes for the quantitative determination of trace amounts of Hg^{2+} based on the evident quenching action of Hg^{2+} on the fluorescence of CdTe QDs. **Results** Experimental results showed that the quenching in fluorescence intensity of multilayer films was linearly proportional to the concentration of Hg^{2+} in the range of 1.0×10^{-9} to 1.0×10^{-5} mol/L and the detection limit was 2.5×10^{-10} mol/L. **Conclusion** Compared with the traditional Hg^{2+} detection method, this method has the advantages of simplification, rapidness, high selectivity and high sensitivity. Furthermore, the proposed method was applied to the determination of trace Hg^{2+} in water samples with satisfactory results.

KEY WORDS: quantum dot; layer-by-layer assembly; fluorescence quenching; mercury ion

基金项目: 辽宁省食品安全重点实验室暨辽宁省高校重大科技平台开放课题(LNSAKF2013012)

Fund: Supported by Open Foundation of Food Safety Key Laboratory of Liaoning Province (LNSAKF2013012)

*通讯作者: 励建荣, 博士, 教授, 主要研究方向为果蔬、水产品贮藏加工与质量安全控制。E-mail: lijr6491@163.com

*Corresponding author: LI Jian-Rong, PhD, Professor, College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China. E-mail: lijr6491@163.com

1 引言

重金属汞是一种毒性很强的环境污染物。汞可分为无机汞和有机汞两类,溶解态的 Hg^{2+} 毒性大,可在生物体内积累,并与蛋白质和 DNA 中胸腺嘧啶相互作用形成具有高度亲和力的 T- Hg^{2+} -T 错配复合体,即使在非常低的浓度水平下对人类健康也会造成严重的威胁。水体中的厌氧菌还可使汞甲基化,并进入鱼类和贝类,人类食用后会导致水俣病^[1]。因此,亟需建立快速检测超微量汞的新方法。传统的汞离子检测方法,如原子吸收光谱法(AAS),电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和气相色谱法等^[2,3],这些方法操作繁琐,且多使用有毒的有机溶剂作为萃取剂。采用荧光的光化学方法检测 Hg^{2+} 的方法已有过报道,但是大多数的方法都是基于有机小分子的荧光强度变化来进行检测^[4-6]。但这些有机小分子的光稳定性比较低,发射光谱比较宽,激发光谱比较窄,这些都影响了 Hg^{2+} 的检测^[7]。为克服以上检测方法的诸多缺点,建立快速、简便、灵敏、低成本的检测方法,已成为近几年的研究热点。

量子点(quantum dots, QDs),又称半导体纳米颗粒,是准零维的纳米材料。由于量子点粒径一般在 2~20 nm,尺寸达到临界值,因此量子点的性质和结构都有其独特性。与传统的有机荧光染料相比,量子点具备以下优点:发射波长可以通过在合成过程中改变它的尺寸和组成来控制;宽的激发波长以及窄的发射波长;荧光强度及稳定性是普通荧光染料的 100 倍左右,且比较容易进行表面修饰,而不易发生荧光猝灭现象;生物相容性好,且毒性低^[8-11]。我们通过层层自组合法将表面带有负电荷的 CdTe 量子点与表面带有正电荷的聚电解质 PDDA 交替沉积在石英板上,成功制备出双色量子点多层膜。基于 Hg^{2+} 对 CdTe 量子点的荧光猝灭作用,发展了一种能够定量检测 Hg^{2+} 的新型双色 CdTe 量子点多层膜传感器。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

硼氢化钠(NaBH_4), 99%; 碲粉(Te), 99.8%; 氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), 99%, 以上药品购于 Aldrich- Chemical 公司。聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐(PDDA); Poly(4-sodium sulphonatystyrene) (PSS); 巯基丙酸(MPA,) 99%,

以上药品购于 Sigma-Aldrich 公司。所用的试剂均为分析纯,实验用水为电阻率大于 18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$ 的二次蒸馏水。

RF-5301 PC 型荧光分光光度计(日本岛津公司),配有 1 cm 光程石英池; PHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂); 超声波清洗机(天津分析仪器厂)。所有的光学实验均在室温常压下进行。

2.2 实验方法

2.2.1 水相 CdTe 量子点的合成

本实验通过回流的方法合成的 CdTe 量子点,以巯基丙酸(MPA)作稳定剂。首先将硼氢化钠(NaBH_4)和碲粉(Te)按摩尔比 2:1 混合生成碲氢化钠(NaHTe)。按照摩尔比 $\text{Cd}^{2+}/\text{MPA}/\text{NaHTe}=1:2.4:0.5$ 的比例,在氮气保护下将 NaHTe 、MPA 和 CdCl_2 溶液加入到三颈瓶中。然后将混合溶液在 100 $^\circ\text{C}$ 下回流反应一段时间。本实验使用的 CdTe 量子点的最大荧光发射波长分别为 585 nm、695 nm。

2.2.2 双色 CdTe 量子点/聚电解质多层膜的制备及 Hg^{2+} 的定量检测

首先将石英板基底浸泡到洗液 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2(v:v=7:3)$ 中加热 30 min,冷却后将石英板取出用蒸馏水超声清洗三次,再用大量二次蒸馏水冲洗,最后氮气吹干备用。双色量子点多层膜的制备分为两步过程。首先将表面带负电荷的预处理过的石英板放入表面带正电荷的聚电解质 PDDA 溶液中浸泡 30 min 后,用镊子取出,二次蒸馏水冲洗后吹干,此时石英板上便组装上了一层 PDDA 膜。然后将石英板放入表面带负电荷的 CdTe(695 nm)量子点溶液中浸泡 30 min 后,取出冲洗吹干,此时石英板表面的 PDDA 膜外又吸附了一层 CdTe 量子点膜。重复上述操作,将石英板反复依次放入 PDDA、CdTe 量子点溶液中,即可得到 CdTe(695 nm)量子点/聚电解质多层膜。上述的实验过程中,石英板每次取出后均用二次蒸馏水冲洗且氮气吹干处理。为了避免不同波长量子点间的相互干扰,第二步按上述方法在制备出的 PDDA/CdTe QDs 多层膜外组装三层 PDDA/PSS 膜,然后再在三层 PDDA/PSS 膜外用上述方法层层自组装 CdTe(585 nm)量子点,最后即可得到 (PDDA/ CdTe QDs(695 nm))₅/(PDDA/PSS)₃/(PDDA/ CdTe QDs(585 nm))₅ 双色量子点多层膜。将制备好的多层膜放入不同浓度的 Hg^{2+} 溶液中 20 min,通过 CdTe 多层膜荧光强度的变化定量检测 Hg^{2+} 的浓度。

3 结果与讨论

3.1 双色 CdTe 量子点多层膜的性质

本实验通过水相回流法合成出巯基丙酸为稳定剂的 CdTe 量子点, 其最大发射波长分别为 585 nm 和 695 nm。采用静电层层自组装方法, 通过表面带负电荷的 CdTe 量子点与表面带正电荷的 PDDA 聚电解质之间的相互吸附, 成功地在石英板表面制备出双色 CdTe 量子点/聚电解质多层膜。如图 1 所示, 在制备 CdTe 量子点多层膜的过程中, 随着石英板表面 CdTe 量子点层数的增加, 量子点多层膜的荧光强度逐渐增强(如谱线 A1-A5, B1-B5 所示), 最大发射波长逐渐红移。量子点发射波长逐渐红移的原因已有过报道, Yang 等^[12]的研究表示, 与量子点溶液相比, 沉积在石英板表面的量子点排列更加紧密, 量子点的浓度相对会更高, 紧密排列在一起的量子点之间会产生能量转移, 引起量子点多层膜最大发射波长的红移。在 CdTe 量子点多层膜的制备过程中, 荧光强度的变化与组装层数呈线性关系。我们可以通过控制量子点多层膜的层数来控制其荧光强度。为了便于进行试验, 在以下的实验中选用 CdTe 量子点多层膜均为 5 层。

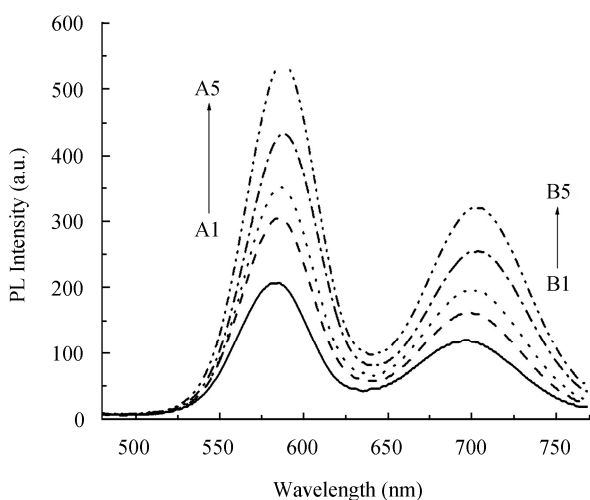


图 1 双色量子点多层膜的荧光强度(A1-A5 和 B1-B5 分别表示 1-5 层 585 nm 量子点和 695 nm 量子点的荧光强度)

Fig. 1 The PL spectra of bi-color CdTe QDs multilayer films and that of the quartz slides deposited with 1-5 layers QDs (585 nm) and QDs (695 nm), respectively (spectra A1-A5, B1-B5).

3.2 双色 CdTe 量子点多层膜的汞离子检测性能及猝灭机制

在最佳的实验条件下, 我们研究了 Hg^{2+} 对于双色

CdTe 量子点多层膜的荧光猝灭。如图 2 所示, 随着溶液中 Hg^{2+} 浓度的增加, 多层膜的荧光被猝灭的程度增大, 当 Hg^{2+} 浓度在 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围时, 两种 CdTe 量子点的荧光强度比值(I_{585}/I_{695})与 Hg^{2+} 浓度之间有良好的线性关系。其线性回归方程为: $I_{585}/I_{695} = -1.98 - 0.53 \log C_{\text{Hg}^{2+}}$, 线性相关系数为 0.9988(图 3)。

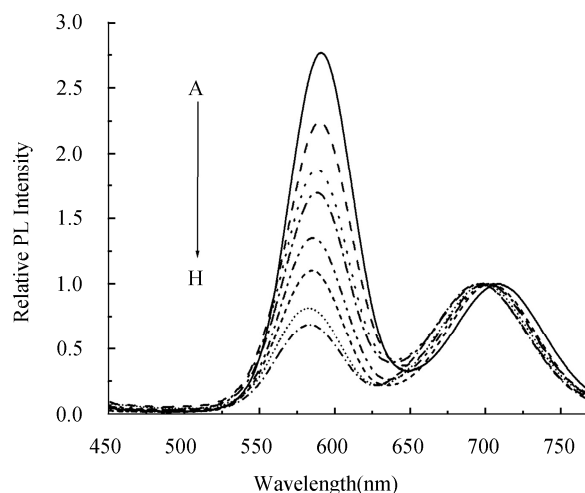


图 2 在不同 Hg^{2+} 浓度下, 双色量子点多层膜的荧光强度 (A) $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, (B) $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, (C) $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, (D) $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, (E) $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, (F) $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, (G) $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, (H) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Fig. 2 The PL emission spectra of bi-color CdTe QDs multilayer films immersed in different concentrations of Hg^{2+} solution.

(A) $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, (B) $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, (C) $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, (D) $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, (E) $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, (F) $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, (G) $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, (H) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

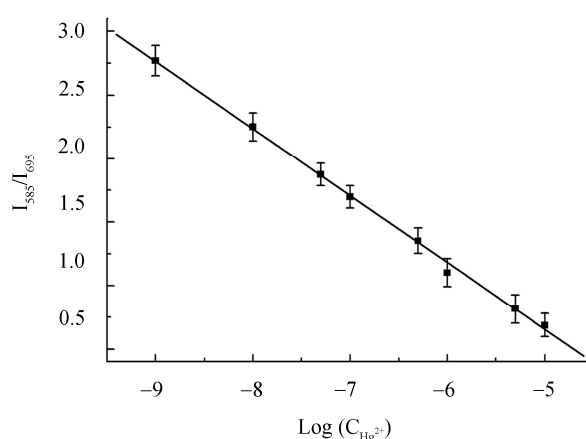


图 3 Hg^{2+} 对于双色 CdTe 量子点多层膜的荧光猝灭的标准曲线

Fig. 3 The linear relation between the PL intensity of bi-color CdTe QDs multilayer films and the concentration of Hg^{2+} .

量子点荧光猝灭方式包括电荷转移和能量转移,也包括表面吸附分子对量子点表面态能级的改变^[13]。由 Hg^{2+} 引起的量子点荧光猝灭主要原因是电子能量转移^[14],同时 Hg^{2+} 通过静电作用吸附在量子点表面,此时量子点表面的 Cd^{2+} 会被 Hg^{2+} 取代生成了 HgTe ,同时在量子点表面形成了 $(\text{CdTe})_{n-x}(\text{HgTe})_x$ 形式^[15,16],增强了导带中激发态电子和价带中空穴之间的非辐射复合,从而使量子点发生荧光猝灭。

3.3 常见金属离子的干扰作用

如图4所示,我们研究了常见金属离子对 CdTe 量子点的荧光猝灭效应,并与 Hg^{2+} 的猝灭效应进行了比较。 Hg^{2+} 的浓度为 1.0×10^{-6} mol/L。较高浓度 (5.0×10^{-3} mol/L) 的 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等离子对 Hg^{2+} 猝灭双色 CdTe 量子点多层膜的过程几乎没有影响。与溶液中检测 Hg^{2+} 的体系相比,基于双色 CdTe 量子点多层膜检测 Hg^{2+} 的体系更符合实际^[17,18],可发展成更为选择性好、灵敏度高、易于在线快速检测的方法。

3.4 方法检出限

根据公式: $\text{LOD} = 3S_0/K$ (其中 LOD 为检出限; S_0 为空白对照的相对标准偏差; K 为校准曲线的斜率),此方法检测出 Hg^{2+} 的检出限为 2.5×10^{-10} mol/L。对 1.0×10^{-8} mol/L 的汞标准溶液平行测定 11 次,得到相对标准偏差为 2.79%。美国环境保护局饮用水中的 Hg^{2+} 的最大允许浓度 ($2 \mu\text{g/L}$)^[20],在本实验双色 CdTe 量子点多层膜的线性检测范围内。

3.5 样品分析

分别取 5 mL 纯净水(购于超市)和实验室自来水(静置过夜)代替 Hg^{2+} 标准溶液加入体系中,按照上述 Hg^{2+} 的检测方法,进行加标回收试验,结果如表1所示。可以看出 Hg^{2+} 的回收率均在 97%~110%之间,相

对标准偏差均小于 2%,实验结果令人满意。同时也表明该方法所构建的双色 CdTe 量子点多层膜测定 Hg^{2+} 的可行性。

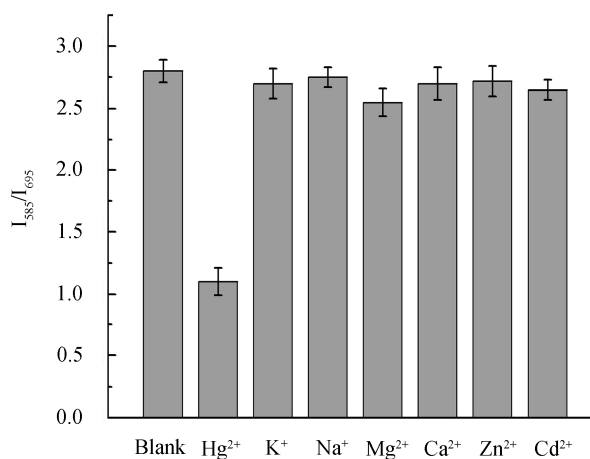


图4 共存金属离子对双色 CdTe 量子点多层膜荧光强度的干扰 (Hg^{2+} 的浓度为 1.0×10^{-6} mol/L,其它金属离子浓度为 5.0×10^{-3} mol/L)
Fig. 4 Interference of some metal ions on the PL emission intensity of bi-color CdTe QDs multilayer films (the concentration of Hg^{2+} is 1.0×10^{-6} mol/L, for the other metal ions, the concentration is 5.0×10^{-3} mol/L).

4 结论

在本文中,我们采用静电层层自组装的方法,在石英板上逐层组装带负电荷的 CdTe 量子点和带正电荷的聚电解质 PDDA,最后得到双色 CdTe 量子点多层膜,并将其作为一种快速灵敏检测 Hg^{2+} 的新型传感器。在最佳条件下,猝灭前后双色量子点多层膜的荧光强度变化与 Hg^{2+} 浓度呈现很好的线性关系, Hg^{2+} 的线性范围为 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L。与其他常见的检测方法相比,本方法具有操作简单,用时少,检测的线性范围宽等优点,具有较高的实用价值。

表1 水样品中 Hg^{2+} 的测定结果
Table 1 Determination of mercury ions in water samples.

样品	加入量(10^{-9} mol/L)	测得总量(10^{-9} mol/L)	回收率(%)	相对标准偏差 RSD (% , n=5)
纯净水	5	4.89	97.8	1.8
	10	10.12	101.2	1.3
自来水	5	5.49	109.8	1.0
	10	10.70	107	1.6

参考文献

- [1] 中国大百科全书出版社编辑部. 中国大百科全书[M]. 环境科学. 北京: 中国大百科全书出版社, 1983.
The Editorial Department China Encyclopedia Press. Chinese Encyclopedia [M]. Environmental Science. Beijing: China Encyclopedia Press, 1983.
- [2] Leopold K, Foulkes M, Worsfold P. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters—A review[J]. Anal Chim Acta, 2010, 663(2): 127–138.
- [3] Wang J, Liu B. Highly sensitive and selective detection of Hg^{2+} in aqueous solution with mercury-specific DNA and Sybr Green [J]. Chem Commun, 2008, 39: 4759–4761.
- [4] Gong YJ, Zhang XB, Chen Z, *et al.* An efficient rhodamine thiospirolactam-based fluorescent probe for detection of Hg^{2+} in aqueous samples [J]. Analyst, 2012, 137(4): 932–938.
- [5] Neupane LN, Kim JM, Lohani CR, *et al.* Selective and sensitive ratiometric detection of Hg^{2+} in 100% aqueous solution with triazole-based dansyl probe [J]. J Mater Chem, 2012, 22(9): 4003–4008.
- [6] Culzoni MJ, DelaPena AM, Machuca A, *et al.* Rhodamine and BODIPY chemodosimeters and chemosensors for the detection of Hg^{2+} , based on fluorescence enhancement effects [J]. Anal Methods, 2013, 5: 30–49.
- [7] Xia YS, Zhu CQ. Use of surface-modified CdTe quantum dots as fluorescent probes in sensing mercury (II) [J]. Talanta, 2008, 75(1): 215–221.
- [8] Chan WCW, Maxwell DJ, Gao XH, *et al.* Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging [J]. Curr Opin Biotech, 2002, 13(1): 40–46.
- [9] Deb P, Bhattacharyya A, Ghosh SK, *et al.* Excellent biocompatibility of semiconductor quantum dots encased in multifunctional poly(N-isopropylacrylamide) nanoreservoirs and nuclear specific labeling of growing neurons [J]. Appl Phys Letter, 2011, 98: 103702–103703.
- [10] Fischer BF, Eisler HJ, Stott NE, *et al.* Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes [J]. J Phy Chem B, 2006, 108(1): 143–148.
- [11] Corredor E, Testillano PS, Coronado MJ, *et al.* Nanoparticle penetration and transport in living pumpkin plants: in situ subcellular identification [J]. BMC Plant Biology, 2009, 9: 45–56.
- [12] Yang P, Li CL, Murase N. Highly photoluminescent multilayer QD-glass Films prepared by LbL self-assembly [J]. Langmuir, 2005, 21(19): 8913–8917.
- [13] 侯明, 沈坤, 熊玲. CdTe/CdS 量子点荧光探针测定痕量汞(II)[J]. 广西科学院学报, 2010, 26(3): 319–322.
Hou M, Shen K, Xiong L. Determination of mercury (II) by CdTe/CdS quantum dots as fluorescence probes [J]. J Guangxi Acad Sci, 2010, 26(3): 319–322.
- [14] Xia YS, Zhu CQ. Use of surface-modified CdTe quantum dots as fluorescent probes in sensing mercury(II) [J]. Talanta, 2008, 75(1): 215–221.
- [15] Xie HY, Liang JG, Zhang ZL, *et al.* Luminescent CdSe-ZnS quantum dots as selective Cu^{2+} probe [J]. Spectrochim Acta Part A, 2004, 60 (11): 2527–2530.
- [16] Xu H, Miao R, Fang Z, *et al.* Quantum dot-based “turn-on” fluorescent probe for detection of zinc and cadmium ions in aqueous media [J]. Anal Chim Acta 2011, 687(1): 82–88.
- [17] Chen J, Gao Y, Xu Z, *et al.* A novel fluorescent array for mercury(II) ion in aqueous solution with functionalized cadmium selenide nanoclusters [J]. Anal Chim Acta, 2006, 577(1): 77–84.
- [18] Cai Z, Yang H, Zhang Y, *et al.* Preparation, characterization and evaluation of water-soluble L-cysteine-capped-CdS nanoparticles as fluorescence probe for detection of Hg (II) in aqueous solution [J]. Anal Chim Acta, 2006, 559(2): 234–239.
- [19] World Health Organization [EB/OL]. <http://www.who.int/>.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



高 雪, 博士, 讲师, 主要研究方向
食品分析、食品安全快速检测技术研究。
E-mail: huaxue_gaoxue@126.com



励建荣, 博士, 教授, 主要研究方向
为果蔬、水产品贮藏加工与质量安全控制。
E-mail: lijr6491@163.com