

硅烷化 ZnS 量子点用于 Cd²⁺ 检测

韩蕾¹, 李小慧¹, 杨晶晶¹, 张艺^{1,2*}, 居尔艾特提拜克·吾加¹, 刘云庆¹

(1. 伊犁师范学院污染物化学与环境治理重点实验室, 新疆伊宁 835000;

2. 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 新疆伊宁 835000)

摘要:在油胺溶剂中利用溶剂热法于 60℃ 加热反应 6 h, 合成了 ZnS 量子点, 并用正硅酸乙酯 (TEOS) 对合成的 ZnS 量子点进行功能化修饰, 并以功能化后的量子点为荧光探针测 Cd²⁺ 离子。考察了 pH 对体系荧光强度的影响。pH 为 7.4 时, 在 $3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内, 线性方程为 $F_0/F = 0.792 + 0.06\rho_{Cd^{2+}}$, 检出限为 4.7×10^{-7} mol/L, 相关系数 $R = 0.9894$, $RSD = 0.024$ ($n = 8$)。并用于检测实验室废水中 Cd²⁺ 离子的浓度。

关键词: SiO₂@ZnS; Cd²⁺; 荧光探针

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0210-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.049

Determination of Cd²⁺ by using TEOS modified ZnS quantum dots

HAN Lei¹, LI Xiao-hui¹, YANG Jing-jing¹, ZHANG Yi^{1,2*},

JUERAITETIBAKE·Wujia¹, LIU Yun-qing¹

(1. Key Laboratory of Pollutant Chemistry and Environmental Treatment, Yili Normal University,

Yining 835000, China; 2. Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructure in Condensed Matters,

Yining 835000, China)

Abstract: The ZnS quantum dots are synthesized by using solvothermal method in oil amine solvent at 160℃ for 6 h. The obtained ZnS quantum dots are functionalized through being modified by tetraethyl orthosilicate (TEOS). The functionalized quantum dots are used as fluorescence probes for the determination of Cd²⁺ ions. The influence of pH value on the fluorescence intensity in the system is investigated. When pH is 7.4, the linear equation is $F_0/F = 0.792 + 0.06\rho_{Cd^{2+}}$ in the range of $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the detection limit is $4.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the correlation coefficient is 0.9894 and RSD is 0.024 ($n = 8$). The functionalized quantum dots are also used to detect the concentration of Cd²⁺ ions in laboratory wastewater.

Key words: SiO₂@ZnS; Cd²⁺; fluorescent probe

化学废弃物排放到环境中对生态环境和生物体造成了巨大的危害。大部分重金属离子的水溶性使其在生物体内不断累积, 且不易被降解, 造成重金属中毒, 对生物体免疫系统造成损害, 严重影响人类的健康。富集在人体内的镉离子会对内脏(肺、肾)、神经系统造成伤害。因此, 快速、灵敏地检测镉离子引起研究人员的重视^[1-3]。

经典的镉离子检测方法有原子吸收^[4-6]、电感耦合等离子体质谱法等, 但这些方法往往需要大型仪器, 操作复杂, 费用昂贵, 维修难度大等。相比较, 荧光分析法具有原理简单、选择性好及快速方便等优点^[7-11]。

量子点具有独特的光学性质, 可以构建成荧光探针, 成为检测重金属离子的新型工具。Qu 等^[12]成功合成 ZnS 量子点, 并用正硅酸乙酯进行硅烷化

合成 SiO₂@ZnS 量子点, 在最佳条件下, 在 $1.0 \times 10^{-9} \sim 2.6 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内, 对 Pb²⁺ 进行检测。

利用溶剂热法在油胺溶剂中成功制备 ZnS 量子点, 并用正硅酸乙酯 (TEOS) 对量子点进行功能化修饰, 考察了 pH 对体系荧光强度的影响, 在最佳实验条件下, 依据 Cd²⁺ 对 SiO₂@ZnS 量子点荧光猝灭作用构建荧光探针, 并成功用于实验室废水中 Cd²⁺ 的测定。

1 实验

1.1 试剂与仪器

油胺, 分析纯, 阿拉丁试剂公司生产; 硫代乙酰胺, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所生产; 二水乙酸锌, 分析纯, 中国成都化学试剂厂生产; 正硅酸乙酯, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂生产; 环己烷,

收稿日期: 2017-06-12

基金项目: 污染物化学与环境治理重点实验室项目 (2017HJZD01)

作者简介: 韩蕾 (1993-), 女, 本科生, 主要研究方向为材料合成, 1225633172@qq.com; 张艺 (1985-), 女, 硕士研究生, 高级实验师, 主要研究方向为发光材料, 通讯联系人, zs0327@163.com。

分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;95%乙醇,分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司生产;氨水,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;硝酸铅,分析纯,上海亭心化工试剂厂生产;磷酸二氢钠,分析纯,南京化学试剂股份有限公司生产;磷酸氢二钠,分析纯,焦作市维联精细化工有限公司生产。所有试剂均没有进一步提纯,实验用水均为去离子水。

电子天平,FA2104N型,上海民桥精密科学仪器有限公司生产;移液器,CYIYE-QI型,上海求精生化试剂仪器有限公司生产;磁力加热搅拌器,79-1型,北京市永光明医疗仪器厂生产;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9101-70型,江苏金怡仪器科技有限公司生产;高速台式离心机,TGL-16C型,上海安亭科学仪器厂制造生产;高功率数控超声波清洁剂,KQ-200KDB型,焦作市维联精细化工有限公司生产。

1.2 ZnS 量子点的合成

取 20 mL 油胺于烧杯中,搅拌条件下加入 1 mmol 二水醋酸锌水溶液,加入 1.2 mmol 硫代乙酰胺水溶液,搅拌 10 min,将混合液转入到带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,160℃加热反应 6 h,反应结束后,自然冷却至室温,倒取上层清液,沉淀为白色 ZnS 量子点。先用环己烷分散后,再向其中加入大量的乙醇使材料沉淀,然后转速为 8 000 r/min 离心 10 min,重复操作 3 次,得到干净的 ZnS 量子点。

1.3 SiO₂@ZnS 量子点的合成

将 ZnS 量子点溶解在 10 mL 环己烷中。然后在搅拌下将 100 μL 正硅酸乙酯 (TEOS) 加入 ZnS 悬浮液,混合物搅拌 30 min,形成微乳体系,然后加入 0.3 mL 氨水引发聚合;超声 30 min 后,8 000 r/min 离心 10 min,得到 SiO₂ 包覆 ZnS 量子点 (SiO₂@ZnS 量子点)。

1.4 SiO₂@ZnS 量子点测定 Cd²⁺ 标液

将 2 mL SiO₂@ZnS 量子点 (3.5×10⁻³ mol/L) 和 3 mL 磷酸缓冲溶液 (PBS) 依次加入到 10 mL 比色管中,混匀后加入不同体积的 1.0×10⁻³ mol/L Cd (NO₃)₂ 水溶液,得到 Cd²⁺ 溶液浓度分别为 1.0×10⁻⁵、9.0×10⁻⁶、8.0×10⁻⁶、7.0×10⁻⁶、6.0×10⁻⁶、5.0×10⁻⁶、4.0×10⁻⁶、3.0×10⁻⁶ mol/L,摇匀。室温下静置 30 min 后,用荧光分光光度计测定其荧光强度 (λ_{ex} = 350 nm)。

1.5 实验室废水中 Cd²⁺ 的检测

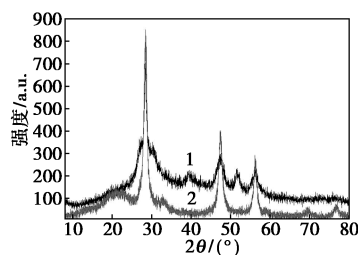
将实验室废水用 0.45 μm 滤膜过滤后,取 100 μL 再按 1.4 中所述方法进行处理,调 pH 为 7.4,定容后进行荧光检测。

2 结果与讨论

利用 LS-55 型荧光分光光度计测得样品的发射光谱和激发光谱;用 Prestige-21 型红外光谱仪 (日本 Shimadzu 公司生产) 测样品的红外吸收峰。

2.1 量子点的 XRD 表征

ZnS、SiO₂@ZnS 量子点的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,合成的量子点的谱峰位置与标准卡 89-2176 (图 1 中谱线 1) 和 89-2183 (图 1 中谱线 2) 六方相 ZnS 的特征峰位置基本一致,图 1 谱线 1 中,2θ = 22° 处的峰为无定形 SiO₂ 的特征峰。

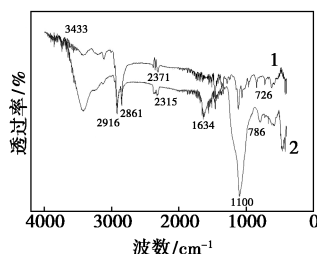


1—ZnS; 2—SiO₂@ZnS

图 1 ZnS、SiO₂@ZnS 量子点 XRD 图

2.2 量子点的 FT-IR 表征

ZnS、SiO₂@ZnS 量子点傅里叶红外吸收光谱如图 2 所示。由图 2 中谱线 1 可以看出,由于 ZnS 量子点是在油胺中合成的,因此 3 433 cm⁻¹ 为 N—H 的伸缩振动,3 115 cm⁻¹ 为 O—H 的伸缩振动峰,2 916 cm⁻¹ 和 2 861 cm⁻¹ 处吸收峰为 —CH₃、—CH₂ 的伸缩振动,1 634 cm⁻¹ 附近的峰属于 C=O 伸缩振动峰,1 466 cm⁻¹ 附近的峰属于 —CH₃ 的不对称伸缩振动峰。由图 2 中谱线 2 可以看出,1 100、786 cm⁻¹ 两处峰对应着 Si—O—Si 对称和非对称振动峰,有力证明 ZnS 量子点已经被硅烷化。



1—ZnS; 2—SiO₂@ZnS

图 2 ZnS、SiO₂@ZnS 量子点红外吸收光谱

2.3 量子点的荧光光谱

ZnS、SiO₂@ZnS 量子点在乙醇溶剂中的荧光光谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,水溶性 SiO₂@ZnS 量子点在相同条件下的激发发射峰比 ZnS 量子点

强。量子点的最大激发波长为 350 nm, 发射波长为 447 nm。

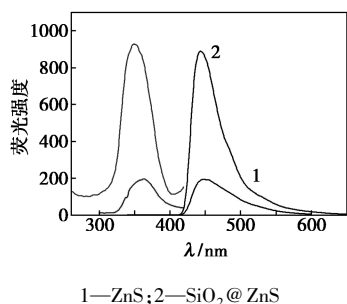


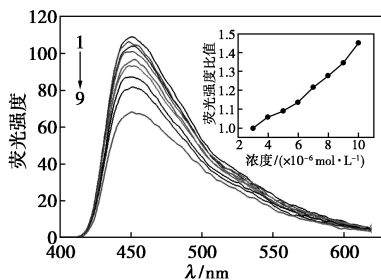
图 3 ZnS、SiO₂@ZnS 量子点在乙醇溶剂中的荧光谱图

2.4 pH 的考察

考察了 pH 对体系的影响, 结果表明, SiO₂@ZnS 量子点在 pH=7.4 的缓冲溶液中显示出最佳的荧光强度, 过高的 pH 会导致溶液中的 Cd²⁺ 转变成相应的 Cd(OH)₂, 因此, 选择在 pH 为 7.4 的条件下检测 Cd²⁺。

2.5 标准曲线与检出限

按 1.4 中所述的方法处理后, 以 350 nm 为激发波长测定一系列 Cd²⁺ 标准溶液的荧光发射峰, 如图 4 所示。并以 Cd²⁺ 浓度为横坐标, 对应的荧光强度比值(F_0/F)为纵坐标作标准曲线, 如图 4 中插图所示。从图 4 中插图可知, Cd²⁺ 浓度在 $3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内成线性, 线性回归方程为 $F_0/F = 0.792 + 0.06\rho_{Cd^{2+}}$, 检出限 (3σ) 为 4.7×10^{-7} mol/L, $R = 0.9894$, $RSD = 0.024$ ($n = 8$)。



1—0 mol/L; 2— 3.0×10^{-6} mol/L; 3— 4.0×10^{-6} mol/L; 4— 5.0×10^{-6} mol/L; 5— 6.0×10^{-6} mol/L; 6— 7.0×10^{-6} mol/L; 7— 8.0×10^{-6} mol/L; 8— 9.0×10^{-6} mol/L; 9— 1.0×10^{-5} mol/L

图 4 不同浓度 Cd²⁺ 对 SiO₂@ZnS 量子点的荧光猝灭谱图

2.6 样品分析

按 1.5 所述方法进行测定, 并进行加标回收试验, 结果如表 1 所示。加标回收率在 96.6% ~ 100.6%。该方法灵敏度高, 易操作, 原理简单。

表 1 样品分析结果

样品	测定值/ (10^{-7} mol·L ⁻¹)	加标量/ (10^{-7} mol·L ⁻¹)	测得总量/ (10^{-7} mol·L ⁻¹)	回收 率/%
水样	0.2325	1	1.2369	100.4
		2	2.2477	100.6
		3	3.1239	96.6

3 结论

在油胺溶剂中, 采用溶剂热法成功制备了 ZnS 量子点, 并用正硅酸乙酯 (TEOS) 对量子点进行了功能化修饰, 得到亲水性 SiO₂@ZnS 量子点。依据 Cd²⁺ 对 SiO₂@ZnS 量子点的荧光猝灭作用建立了荧光探针。最佳条件下, 在 $3.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内, 线性方程为 $F_0/F = 0.792 + 0.06\rho_{Cd^{2+}}$, 方法检出限为 4.7×10^{-7} mol/L, 相关系数 $R = 0.9894$, $RSD = 0.024$ ($n = 8$)。并将方法用于检测实验室废水中 Cd²⁺ 离子, 加标回收率在 96.6% ~ 100.6% 之间。该法灵敏度高, 易操作, 原理简单。

参考文献

- [1] 刘曼曼, 赵刚杰, 胡昊天, 等. 大学食堂蔬菜中铅镉的检测及健康风险评估[J]. 沈阳药科大学学报, 2016, 33(5): 408-413.
- [2] 张晓清, 杨志岩, 王会才. 葡聚糖还原石墨烯修饰玻碳电极检测水中痕量重金属镉[J]. 功能材料, 2014, 45(8): 8124-8128.
- [3] 李莉, 鲁峰, 杨武. 复合采膜修饰电极测定水样中微量 Cd²⁺[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 179-181.
- [4] 闫新豪, 汪春云, 肖晓飞, 等. 利用原子吸收光谱法测定同产地两个不同品种苹果中若干微量元素含量[J]. 当代化工, 2016, 45(8): 2047-2049.
- [5] 张勇仓, 刘兰, 达娃, 等. 原子吸收分光光度法测定再生甘露丸中重金属[J]. 中成药, 2016, 38(2): 329-331.
- [6] 黄俭惠, 卢汉堤. 火焰原子吸收光谱法测定高锡烟尘中的银、铅、镉[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(4): 28-31.
- [7] 舒杰明, 高云玲, 姚克俭, 等. 香豆素类荧光传感器检测金属离子的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(12): 3144-3156.
- [8] Wang M X, Meng X M, Zhu M Z, et al. Novel fluorescent chemosensor for Ag⁺ based on coumarin fluorophore [J]. Chinese Chemical Letters, 2008, 19(8): 977-980.
- [9] Gong Y J, Zhang X B, Zhang C C, et al. Through bond energy transfer: A convenient and universal strategy toward efficient ratiometric fluorescent probe for bioimaging application [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(24): 10777-10784.
- [10] 孙博思, 赵丽娇, 任婷, 等. 水环境中重金属检测方法研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(7): 157-162.
- [11] 翁文婷, 谢晓兰, 罗数梅. 液液萃取-荧光分析法测定注射剂中盐酸利多卡因的含量[J]. 分析科学学报, 2014, 30(6): 903-906.
- [12] Qu H, Cao L X, Su G, et al. Silica-coated ZnS quantum dots as fluorescent probes for the sensitive detection of Pb²⁺ ions [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16(12): 2761-2772. ■