

An Efficient and Sensitive Sensor of Phosphorescence Quantum Dots for Determining Hg^{2+}

Ji Chang, Hairong Zhang*

Institute of Biochemical Analysis Technology, Xinzhou Teachers University, Xinzhou Shanxi
Email: 403178841@qq.com, *hairong1015@163.com

Received: Sep. 26th, 2016; accepted: Oct. 12th, 2016; published: Oct. 18th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The novel Mn-doped ZnS quantum dots of phosphorescence were synthesized in aqueous solution with D-phenylalanine as a stabilizer, which was characterized by fluorescence spectrometry and SEM, respectively. Effects of various factors including the concentration, temperature and pH of quantum dots on sensor were discussed. The results showed that the concentration of Hg^{2+} in the range of 1.0×10^{-5} mol/L to 8.0×10^{-7} mol/L had good linear relationship, a new method of the determination Hg^{2+} the sensor had good recognition ability for Hg^{2+} , the detection limit was 2.6×10^{-8} mol/L, and the relative standard deviation was 3.30%. The method can be used to determine Hg^{2+} in pond water.

Keywords

Mn Doping ZnS Quantum Dots, Room Temperature Phosphorescence, Hg^{2+} , Quenching

一种高效、灵敏测定汞离子磷光量子点传感器

常吉, 张海容*

忻州师范学院生化分析技术研究所, 山西 忻州
Email: 403178841@qq.com, *hairong1015@163.com

*通讯作者。

收稿日期: 2016年9月26日; 录用日期: 2016年10月12日; 发布日期: 2016年10月18日

摘要

以D-苯丙氨酸为稳定剂, 合成具有室温磷光(RTP)的水溶性的Mn掺杂ZnS量子点。利用荧光分光光度计, 扫描电子显微镜对合成的锰掺杂硫化锌量子点进行了表征。详细讨论了 Hg^{2+} 浓度、酸碱度、温度等因素对传感器的影响。结果表明 Hg^{2+} 的浓度在: $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 时呈现良好的线性关系, 以此建立了测定 Hg^{2+} 的新方法, 该传感器对 Hg^{2+} 显示出较好的识别能力, 检出限为: $2.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 相对标准偏差为3.30%。该法用于测定池塘水中 Hg^{2+} 浓度可以得到较为满意的结果。

关键词

Mn掺杂ZnS量子点, 室温磷光, Hg^{2+} , 猝灭

1. 引言

量子点是一种新型的半导体纳米材料, 自1994年, R.N.Bhargava等人首次报道出锰掺杂硫化锌量子点的合成及相关研究后, 锰掺杂硫化锌量子点引起了人们的关注[1]。量子点被广泛的应用于光学传感[2], 金属离子传感[3], 生物传感[4]等方面。锰掺杂硫化锌量子点具有罕见的磷光性质, 可以将其作为探针检测铅离子[5]、镉离子[6]、铜离子[7], 目前用D-苯丙氨酸作稳定剂的磷光化学传感器测定湖水中的汞离子鲜见报道。

汞是一种化学性质稳定且具有挥发性的剧毒重金属, 汞中毒防治已成为世界各国面临的重要课题。目前汞离子的流行检测方法主要包括冷原子吸收法[8]原子荧光光谱法[9], 原子吸收光谱法[10], 电感耦合等离子体质谱法[11], 存在仪器昂贵、灵敏度不高、检测成本相对较高等缺点。磷光是受激分子由激发三线态跃迁回到基态而产生的光辐射现象。相对于荧光量子点来说, 磷光有较大的Stokes位移, 在进行磷光检测时可以避免样品基体荧光和散射光的干扰, 选择性大大提高。

本文尝试以D-苯丙氨酸为稳定剂, 合成具有室温磷光的水溶性的Mn掺杂ZnS量子点, 磷光信号稳定, 用于汞离子测定样品不需要分离, 该方法亦无需加入除氧剂和诱导剂, 方法简便、快速、灵敏, 在环境样品、食品、医药等领域金属汞离子的测定有重要的应用价值。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

pHS-3B型酸度计(上海雷磁仪器厂); KQ-4600KDE型高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); VEGA-3SBH型扫描电子显微镜能谱分析仪(捷克公司); F-4600型荧光光度计(日本日立公司)。

HgCl_2 (北京化工厂); 1.0 mol/L的NaOH(分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); MnCl_2 (分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); Na_2S (分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); ZnSO_4 (分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); D-苯丙氨酸(国药集团化学试剂有限公司); 其他试剂均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水。

2.2. Mn掺杂ZnS量子点的制备

按照文献[5]在100 mL的圆底烧瓶内, 加入50 ml 0.03 mol/L的D-苯丙氨酸, 5 mL 0.1 mol/L ZnSO_4

和 1.8 mL 10 mmol/L MnCl_2 溶液, 然后用 NaOH 调节 pH 至 11.5, 室温下磁力搅拌 30 min, 保证 Zn^{2+} 与 Mn^{2+} 充分络合。然后迅速注入 10 mL 100 mmol/L Na_2S 溶液, 室温下继续反应 20 min。将此溶液在空气氛围中陈化 2 h, 温度在 50°C 左右, 即可得到具有室温磷光性质的 D-苯丙氨酸包覆的量子点。其结构式如图 1。

2.3. 实验方法

在 10 ml 比色管中, 依次加入 3.0 mL pH 11.0 的磷酸盐缓冲溶液[12], 2.0 mL 8.0×10^{-4} mol/L 的 HgCl_2 溶液, 以二次蒸馏水定容至 10 mL, 摇匀。超声 10 min, 功率为 40%。在荧光光度计上记录磷光发射光谱和激发光谱(激发狭缝/发射狭缝: 10 nm/20 nm, 扫描速度: 240 nm/min)。将样品滴于导电硅片上, 自然晾干, 置于扫描电镜下观察。

3. 结果与结论

3.1. Mn 掺杂 ZnS 量子点的形貌表征

图 2 可见, 所得量子点基本呈球形量子点, 又可称为纳米晶[5], 是一种由 II-VI 族或 III-V 族元素组成的纳米颗粒。

3.2. Mn 掺杂 ZnS 量子点的 RTP 光谱

在不除氧的条件下, 对制备 Mn 掺杂 ZnS 量子点的室温磷光性质进行了研究如图 3 所示, 激发波长为 272 nm 时, Mn 掺杂 ZnS 量子点在 600 nm 处具有较强的磷光发射。

3.3. Hg^{2+} 浓度对 Mn 掺杂 ZnS 量子点 RTP 的影响

由图 4 可看出, 随着 Hg^{2+} 浓度的增加, Mn 掺杂 ZnS 量子点的磷光光谱峰及最大发射峰的位置没有发生变化, 但是磷光强度随之减弱。因此可以利用 Hg^{2+} 对 Mn 掺杂 ZnS 量子点室温磷光的猝灭效应可以定量测定 Hg^{2+} 的含量。

3.4. pH 对 ΔP 的影响

体系考察了 pH 值对体系磷光强度的影响, ΔP 被用于指示猝灭的程度($\Delta P = P_0 - P_1$), 从图 5 中可看出, 当 pH 从 2.12 到 8.13 的范围内, ΔP 的变化不大, 在 pH = 10 时 ΔP 最大, 随后又呈减小的趋势。在制备量子点时我们选用 pH = 11.5 的磷酸缓冲溶液, 所以猝灭实验中选用 pH = 10 的磷酸缓冲溶液。

在碱性条件下, 表面稳定剂量子点表面与 D-苯丙氨酸发生了去质子化作用, 使量子点与表面稳定剂间共价键强度增加, 消除了量子点表面缺陷, 导致量子点磷光强度增加。 Hg^{2+} 能够有效的猝灭量子点的磷光强度是因为生成量子点表面金属氢化物沉淀[7]。

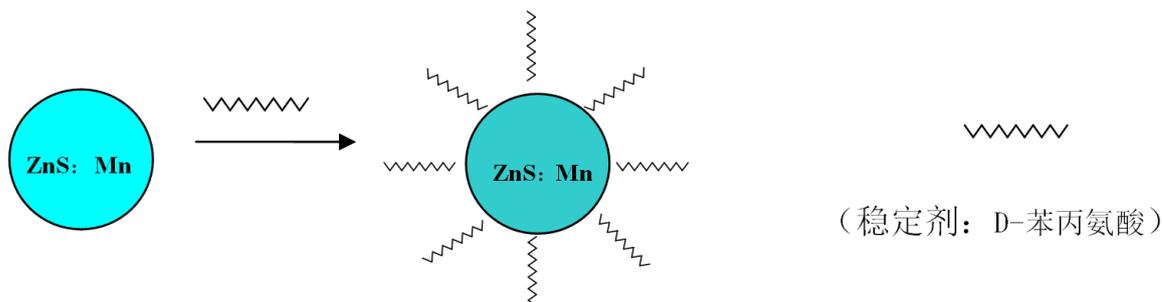


Figure 1. The structure of water soluble quantum dots
图 1. 制备水溶性量子点结构式

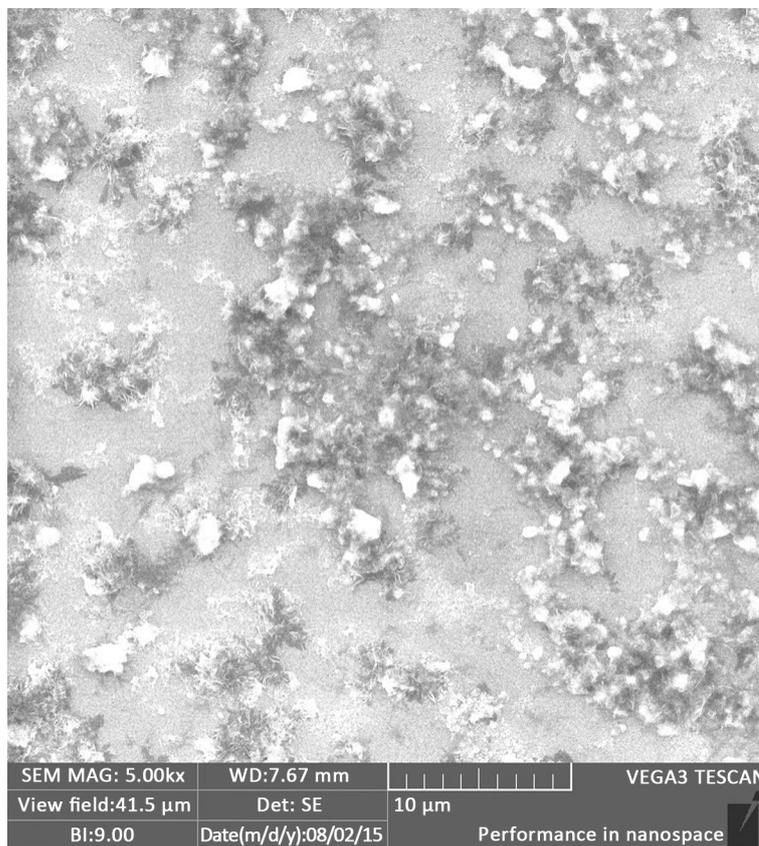


Figure 2. Electron microscopy picture of quantum dots
图 2. 量子点的电镜图

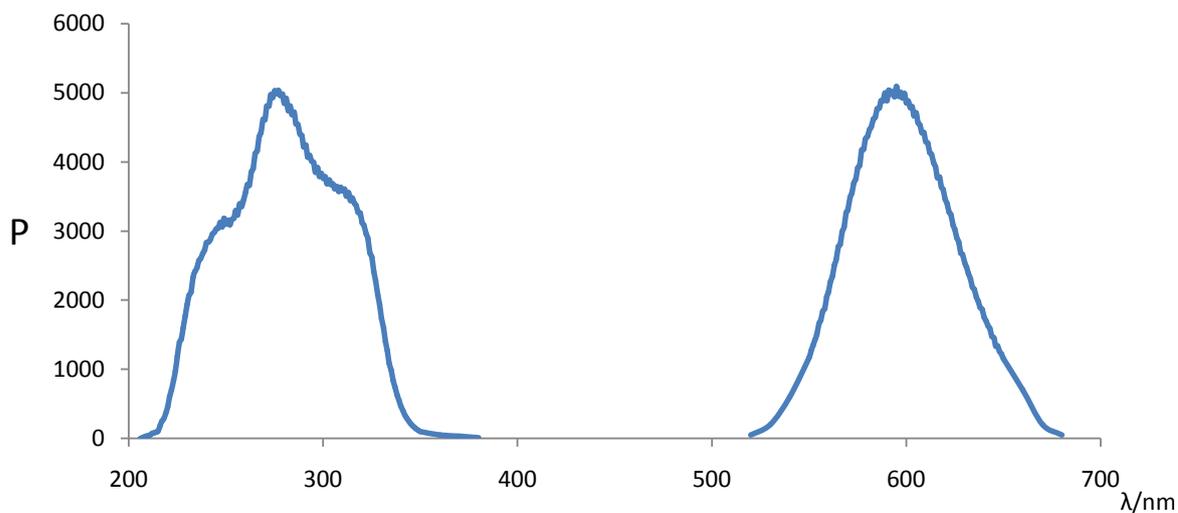
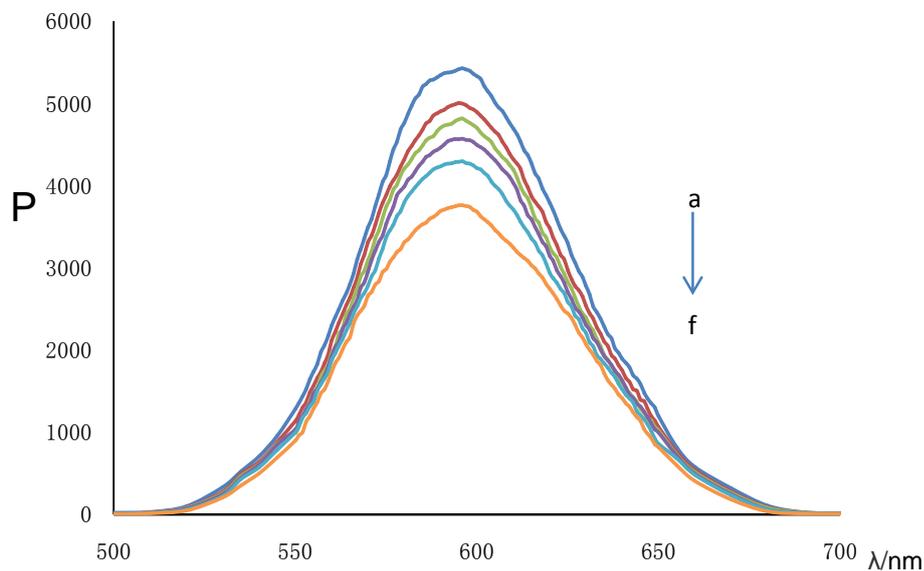


Figure 3. The phosphorescence excitation and emission spectra of Mn doping ZnS quantum dots
图 3. Mn 掺杂 ZnS 量子点的磷光的激发光谱和发射光谱

3.5. 其它金属离子对 Hg^{2+} 测定的影响

为了评价 Mn 掺杂 ZnS 量子点对 Hg^{2+} 检测的选择性, 在几种常见金属离子存在的条件下 Mn 掺杂 ZnS 量子点磷光强度的影响被测定。如图 6 所示。金属离子的浓度控制在 $2.0 \mu M$ 时, 将不同的干扰离子加入



(从 a 到 f 加入 Hg^{2+} 浓度(mol/L) 0, 5.0×10^{-7} , 1.0×10^{-6} , 5.0×10^{-6} , 1.0×10^{-5} , 5.0×10^{-5} 的时所测得的磷光光谱)

Figure 4. Effects of different concentrations of Hg^{2+} on phosphorescence quantum dots

图 4. 不同浓度的 Hg^{2+} 对量子点磷光的影响

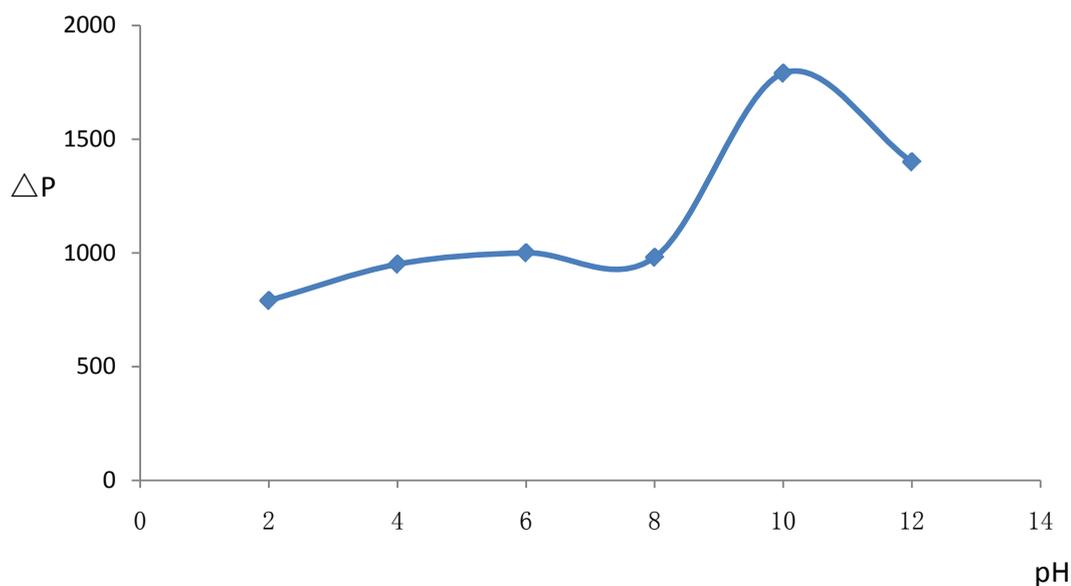


Figure 5. Effects of pH on quantum dots phosphorescence quenching

图 5. pH 对 ZnS 量子点猝灭的影响

到浓度为 $10 \mu\text{M}$ 中的量子点体系溶液中 Ag^+ 对量子点有很强的猝灭效应, 其他离子对该种方法检测 Hg^{2+} 的干扰作用小, 在含有 Ag^+ 的量子点体系中加入过量的 Cl^- , 可消除 Ag^+ 的干扰作用, Cl^- 对量子点没有影响。镉离子的浓度低时对磷光的猝灭影响较大, 高浓度时影响小[13]。在实际样品中, 其它干扰离子的含量一般远远低于最大允许存在量, 不影响 Hg^{2+} 的测定。

3.6. 准曲线的建立

以不同浓度的 Hg^{2+} 对 Mn 掺杂 ZnS 量子点溶液的室温磷光影响, 测得在最大激发和发射波长处的 ΔP ,

在此波长下绘制标准液浓度与 $\lg\Delta P$ 的标准曲线(见图 7), 计算得: 相关系数 $R^2 = 0.9941$ 线性方程为: $\lg\Delta P = 0.0819C + 2.6443$ 检出限为: $2.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ($3\sigma/K$) 线性范围为: $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 相对标准偏差 3.30%。

3.7. 传感器稳定性检测

在浓度为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的量子点中加入 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 Hg^{2+} , 分别在时间(min): 0, 20, 40, 60, 100, 180, 240, 360, 720, 1440 检测 Hg^{2+} 对 Mn 掺杂 ZnS 量子点室温磷光强度的影响, ΔP 的大小基本不变。以 D-苯丙氨酸为稳定剂制作的 Mn 掺杂 ZnS 量子点信号稳定, 足以完成实际样品测定。

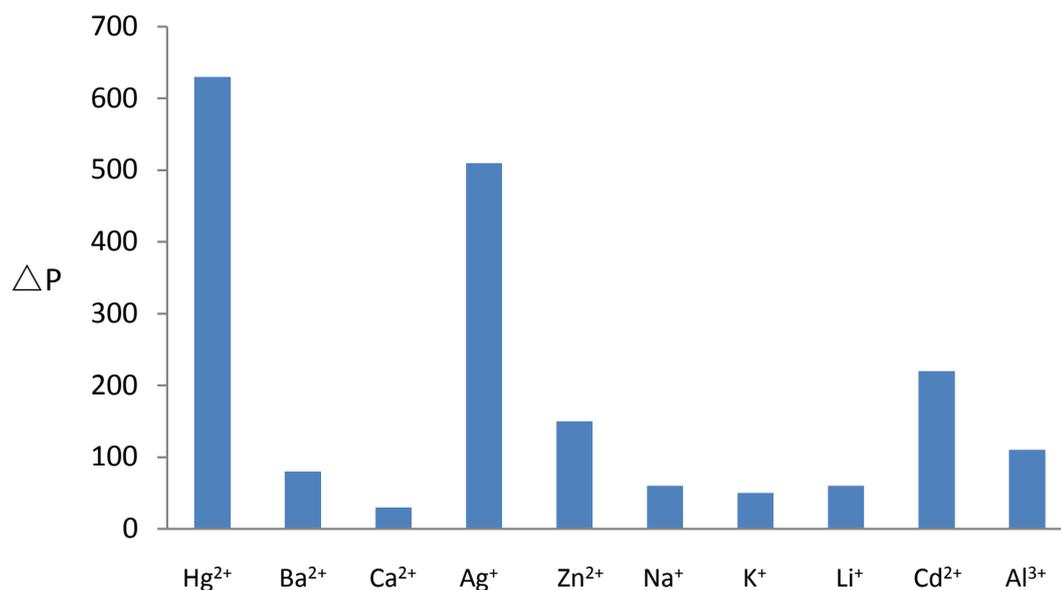


Figure 6. The interference of the metal ions
图 6. 其它离子对 ZnS 量子点猝灭的影响

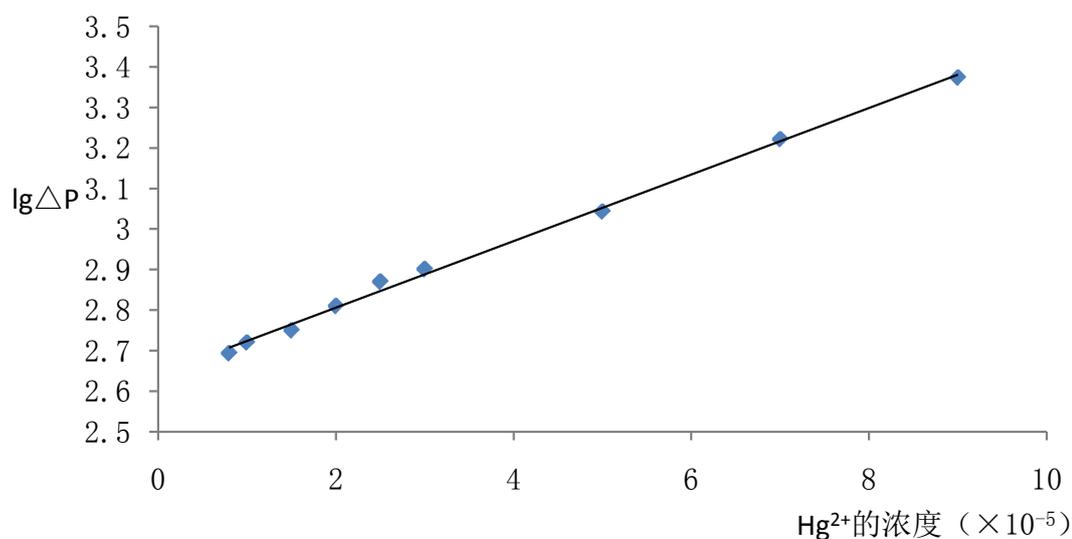


Figure 7. The standard curve of Mn doped ZnS quantum dots phosphorescence quenching
图 7. Mn 掺杂 ZnS 量子点磷光猝灭的标准曲线

Table 1. The determination results of Hg^{2+} in the sample content**表 1.** 样品中 Hg^{2+} 含量的测定结果

样品	本方法测定值	加标量	加标测定值	回收率	RSD% n = 7
公园水	3.53×10^{-7}	3.0×10^{-7}	6.63×10^{-7}	103.3	3.7
池塘水	4.92×10^{-7}	3.0×10^{-7}	8.13×10^{-7}	107.3	3.9

4. 实际样品的测定及回收实验

在样品的检测中为了避免 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Br^- 的影响, 加入适量的 Cl^- , 以及对 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Br^- 合适的掩蔽剂[13]。取适量处理后的样品至 Mn 掺杂 ZnS 量子点溶液中, 其它均按最佳实验条件进行, 测定该体系的磷光强度, 结果见表 1。

5. 结论

用新的稳定剂 D-苯丙氨酸合成一种锰掺杂硫化锌量子点, 有很好的水溶性, 在 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 范围内磷光信号与金属离子汞呈线性关系, 最低检出限为 $2.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 经实际样品公园及池塘水中汞离子分析, 有较高的灵敏度, 锰掺杂硫化锌量子点提供了荧光检测汞离子一种新方法。

基金项目

山西省自然科学基金(No. 2011011007-1); 忻州师范学院大学生科技创新项目(院政字 2015-88); 忻州师范学院重点学科建设项目资助计划(xk201402); 忻州师范学院应用化学创新实践基地(2013-31)。

参考文献 (References)

- [1] Bhargava, R.N., Gallagher, D., Hong, X., *et al.* (1994) Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS. *Physical Review Letters*, **72**, 416-419. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.416>
- [2] 来守军. 量子点光学传感器的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(9): 8-10, 25.
- [3] 段玉娇, 李文婷, 申前进, 晋卫军. ZnS 掺 Mn 磷光量子点对金属离子传感机理的探讨[J]. 化学传感器, 2011, 31(2): 26-32.
- [4] 张璐. 基于磷光量子点 Mn-ZnS 能量转移体系的生物传感[D]: [硕士学位论文]. 芜湖: 安徽师范大学, 2014
- [5] 陈娟, 孙洁芳, 郭磊, 谢剑炜, 孙国祥. 锰掺杂硫化锌量子点室温磷光检测铅离子[J]. 分析化学, 2012, 40(11): 1680-1685.
- [6] 赵磊, 苗艳明, 李瑜婷, 连林旺, 闫桂琴. 锰掺杂硫化锌量子点室温磷光检测镉离子[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(16): 4033-4037.
- [7] 卞伟. 锰掺杂硫化锌量子点磷光探针研究及分析应用[D]: [博士学位论文]. 太原: 山西大学, 2015.
- [8] 高木兰, 卞兰柱. 冷原子吸收法测汞应注意的几个问题[J]. 河北化工, 1994(4): 51-53.
- [9] 黄志勇, 黄智陶, 张强, 庄峙厦. 原子荧光光谱法测定环境水及土壤样品中的汞形态含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(11): 2361-2366.
- [10] 朱睿. 原子吸收光谱法在测定水中重金属的应用[J]. 污染防治技术, 2013, 26(4): 66-70.
- [11] 刘丽萍, 张妮娜, 周珊, 田佩瑶, 毛红. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定饮用水及水源水中 31 种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(8): 932-934.
- [12] 张海容, 王雅乐, 陈金娥. 胶束增敏荧光光度法测定不同蔬菜中草萘胺含量[J]. 分析科学学报, 2012, 28(6): 827-830.
- [13] 刘澄. ZnS:Mn 量子点的合成及室温磷光检测[D]: [硕士学位论文]. 保定: 河北大学, 2014: 34.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：amc@hanspub.org