

Picric Acid Mediated CdSe/ZnS Quantum Dots as Fluorescent Probe for Hydrogen Peroxide in Aqueous Media

Xiaomei Wang¹, Hu Xu^{1*}, Yong Luo², Yuhong Wang^{1*}

¹School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai

²State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins (Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai), Shanghai

Email: xuhu@sit.edu.cn, yuhong_wang502@sit.edu.cn

Received: Apr. 9th, 2018; accepted: Apr. 26th, 2018; published: May 8th, 2018

Abstract

Hydrogen peroxide (H₂O₂) plays a very important role in many different areas, so establishing a kind of simple, sensitive, highly selective and stable method for hydrogen peroxide detection is very important. Because of the superior optical properties, semiconductor quantum dots as a fluorescence probe have widely developed in various fields. In this study, in the presence of picric acid, the photoluminescence of a hydrophilic thioglycolic acid capped CdSe/ZnS quantum dots is significantly quenched. But the presence of hydrogen peroxide can recover the photoluminescence of quantum dots. Under the optimal conditions, the fluorescent probe can detect hydrogen peroxide in the range from 2 to 10 μM with the limit of detection ca. 0.18 μM. At the same time, the fluorescent probe exhibits the relatively good selectivity toward other reactive nitrogen/reactive oxygen species. Furthermore, the fluorescent probe has been successfully used in the detection of the actual water samples of hydrogen peroxide.

Keywords

Hydrogen Peroxide Detection, Quantum Dots, Fluorescence Recovery

苦味酸介导CdSe/ZnS量子点用于水环境双氧水的测定

王晓梅¹, 徐虎^{1*}, 罗勇², 王宇红^{1*}

*通讯作者。

¹上海应用技术大学, 化学与环境工程学院, 上海

²聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室、上海市聚烯烃催化技术重点实验室(上海化工研究院有限公司), 上海

Email: xuhu@sit.edu.cn, yuhong_wang502@sit.edu.cn

收稿日期: 2018年4月9日; 录用日期: 2018年4月26日; 发布日期: 2018年5月8日

摘要

双氧水(H_2O_2)在不同的领域发挥着十分重要的作用, 因此建立一种简单、灵敏、高选择性和稳定的双氧水的检测方法是非常重要的。基于优越的光学特性, 半导体纳米晶(也称量子点, quantum dots)作为荧光探针已在不同领域有所应用。在这项研究中, 亲水巯基乙酸修饰的CdSe/ZnS量子点在苦味酸(PA)存在下荧光淬灭, 而后续 H_2O_2 的加入可以恢复量子点荧光, 因此该体系可用于检测水环境中的 H_2O_2 。在最优条件下, 该探针的荧光恢复程度和双氧水的浓度在2~10 μM 范围内具有很好的线性关系, 检测限达到0.18 μM 。同时, 该荧光探针体系具有较高的 H_2O_2 选择性, 对其他活性氮/活性氧表现出较高的抗干扰性能, 该荧光探针被成功用于实际水样双氧水的检测。

关键词

双氧水检测, 量子点, 荧光恢复

Copyright © 2018 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

1. 引言

双氧水(H_2O_2)是一种十分重要的活性氧物质, 它在工业、生物医药、食品等各个领域都有广泛应用[1] [2] [3] [4]。例如在食品加工行业中, 利用双氧水固有的杀菌和杀孢子的特性, 可以用于清洁混合、灌装、运输和包装等设备。在医学中, 低浓度的双氧水溶液可用于消毒药品。但过量的双氧水将会导致环境污染, 危害人类的健康。例如, 在人体中过量的双氧水可以造成不同类型的身体的疾病, 如阿尔茨海默氏症、帕金森症、癌症等[5]。因此, 建立一个简单有效的、高灵敏和高选择性的检测双氧水的方法是十分重要的。传统的检测双氧水的方法包括滴定分析[6]、电化学[7], 色谱法[8], 比色法[9]和荧光法[10]等。在这些方法中, 荧光方法由于高选择性, 高灵敏性, 快速响应, 低成本, 操作方便等优点已经受到了更多的研究者的关注。到目前为止, 大量的双氧水荧光传感器已经被报道[11] [12] [13]。然而, 大多是有机荧光团主导的荧光探针, 这类探针涉及相对繁琐的合成、纯化等步骤, 再加上光稳定性差和水溶性差等缺点不利于有机荧光探针的应用。近年来, 量子点(quantum dots, QDs)由于其独特的物理化学性质, 如高发光效率, 发光波长可调, 良好的稳定性及表面易于修饰等特点在荧光探针分析领域吸引了广泛关注[14] [15] [16] [17]。本文首先制备油胺包裹的油溶性的 CdSe/ZnS 量子点, 然后加入巯基乙酸通过简单的配体交换得到水溶性 CdSe/ZnS 量子点, 水溶性量子点和苦味酸乙醇溶液混合制备出荧光探针, 该荧光探针对于双氧水具有很好的识别作用, 可用于水样中双氧水的检测。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

双氧水(H_2O_2 , 30%)、次氯酸(HClO)、油胺(OAm, 97%)、油酸(90%)、十八烯(ODE, 90%)、甲醇、乙醇(EtOH)、二甲亚砜(DMSO)、正己烷、乙醚、丙酮、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4 , 99%)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 99%)、三辛基(TOP, 90%)、氧化镉(CdO , 99.999%)、硒粉(99.999%)、罗丹明 B、氯化镉(CdCl_2)、氯化铁(FeCl_3)、氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl)、九水硫化钠($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氯化钙(CaCl_2)、六水硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水氯化镁($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、苦味酸(PA)等。实验过程所用药品和试剂均为分析纯, 没有进行进一步纯化, 所有药品全部购自上海国药。

实验仪器及测试方法: 棱光 759S 型紫外-可见吸收光谱仪、棱光 F97pro 荧光光谱仪、JEOLJEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)、NICOLETIZ10FT-IR 型红外光谱仪、ZF-90 暗箱式紫外透射仪、Hamamatsu C8898 荧光寿命光谱仪。紫外-可见光吸收光谱和荧光发射光谱测试方法: 取 5 μL (约 18 nM) 水溶性的巯基乙酸包裹的 CdSe/ZnS 量子点稀释 400 倍于比色皿中进行测试。红外光谱测试方法: 分别取适量的油溶性和水溶性量子点溶液进行真空干燥, 待溶剂挥发完后将残留物与适量的光谱纯的 KBr 固体充分混合、研磨, 再压制成片进行测试。高分辨透射电子显微镜(TEM)测试方法: 将 5 μL (18 nM) 巯基乙酸包裹的 CdSe/ZnS 量子点溶液用乙醇稀释至 10 mL, 分散均匀后取一滴乙醇稀释液滴加到铜网上, 自然晾干后进行透射电子显微镜观察(加速电压为 200 kV)。荧光寿命测试方法: 取 5 μL (18 nM) 苦味酸介导的 CdSe/ZnS 量子点甲醇溶液以及其与 5 μL (18 nM) 双氧水混合液分别分散到 2 mL 的水溶液中进行荧光寿命测试(激发波长为 440 nm, 激发频率为 1.0 MHz)。

2.2. 实验过程

2.2.1. 合成油胺包裹的油溶性 CdSe/ZnS 量子点($\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$)

油胺包裹的油溶性 CdSe/ZnS 量子点的根据之前的方法合成[16]。基本过程如下: 先将体积比为 4:1~5:1 的油胺 OAm 和 Se 的饱和 TOP 溶液混合, 混合后, 在惰性气氛下, 将温度升高到 295 $^{\circ}\text{C}$ ~305 $^{\circ}\text{C}$, 加入 CdO 溶液, 加完后, 在 275 $^{\circ}\text{C}$ ~285 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下保温, 使得晶体完全生长, 最后冷却, 加入甲醇析出固体, 离心、洗涤, 甲苯溶解, 得到 CdSe 核量子点溶液。核壳型的 CdSe/ZnS 量子点的实验室制备步骤如下: 取 4 mL 油胺和 2 mL 十八烯加入到反应容器中, 在真空条件下加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 30 分钟后降温至 65 $^{\circ}\text{C}$, 然后将 1 mL 上述制得的 CdSe 核量子点甲苯溶液(1.3 mol/L)注入反应体系中, 蒸干甲苯后, 向其中通入 N_2 并升温 280 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 30 分钟以上, 得到 CdSe/ZnS 量子点的核溶液。按照 Peng 等的连续离子层吸附反应法[18], 将提前配好的 0.1~0.2 mol/L 的硫十八烯前驱体溶液和氧化锌十八烯前驱体溶液分别逐滴加入到强烈搅拌的 CdSe 核量子点溶液中, 缓慢滴加完毕后, 降温并使溶液温度稳定在 160 $^{\circ}\text{C}$ ~180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0.5~1.0 小时, 停止加热, 使溶液冷却到室温, 在溶液中加入氯仿, 离心, 弃去上层悬浮液, 下层沉淀加入甲醇后, 静置一段时间, 产物沉淀下来后再离心, 去掉溶液后沉淀用正己烷溶解, 得到核壳型的 CdSe/ZnS 量子点。

2.2.2. 水溶性的 CdSe/ZnS 量子点制备及检测双氧水

制备出的高质量 CdSe/ZnS 核壳量子点是油溶性的, 加入巯基乙酸通过简单的配体交换得到水溶性 CdSe/ZnS 量子点。合成过程如下: 在 3 mL 的离心管中, 准确加入 1 mL 预先制备好的油溶性 CdSe/ZnS 量子点的己烷稀释液和 0.14 mL 的巯基乙酸甲醇溶液(4 M), 离心管中溶液迅速变浑浊, 产生乳浊液, 同时观察到下层甲醇相颜色变深。混合液在磁力搅拌器上搅拌 10 min, 静置 1 min 后移去上层澄清的己烷溶液。对下层的甲醇相进行离心, 得到棕红色固体。加入少量的甲醇溶液重新分散、离心, 如此反复洗涤

两次。纯化后的水溶性量子点分散到甲醇溶液中，冷藏待用。测试时，取 5 μL 巯基乙酸包覆的水溶 CdSe/ZnS 量子点，加入到 2 mL 蒸馏水中，(为了增强该荧光探针的生物兼容性，提前向该溶液加入 8% 的 DMSO，混合均匀)，在搅拌状态下加入苦味酸(PA)乙醇溶液，在 390 nm 光激发下测定其荧光强度，记做 F_0 ，然后依次加入不同浓度的双氧水，测定其荧光强度，其值为 F ，将一系列 F/F_0 与双氧水浓度作图得检测工作曲线；检测实际样品时，上述过程基本不变，只需将双氧水换做实际样品即可，将所得到的 F/F_0 比对工作曲线即可得到实际样品中的双氧水含量。

3. 结果与讨论

3.1. 巯基乙酸包裹的水溶性 CdSe/ZnS 量子点的表征

油溶性的 CdSe/ZnS 量子点通过简单的配体交换得到巯基乙酸包裹的水溶性量子点。利用 UV-Vis 紫外可见光谱仪和荧光光谱仪，测定巯基乙酸包裹的水溶性 CdSe/ZnS 量子点的紫外吸收光谱、荧光发射光谱，结果如图 1 所示，该水溶性量子点的第一激子吸收峰在 460 nm，荧光发射峰在 620 nm。同时我们根据之前的研究方法，以罗丹明 B 为参照物质，测得该量子点的荧光量子产率为 0.28 [16]。巯基乙酸包裹的水溶性 CdSe/ZnS 量子点表现出了较好的水溶性，这表明量子点表面的油胺配体被巯基乙酸成功替换了，我们首先利用傅里叶红外光谱仪(FTIR)测定了油溶性 CdSe/ZnS 量子点和转相后的水溶性 CdSe/ZnS 量子点，由图 2 可得，图中 A 是油胺修饰的量子点红外光谱图，在 2850 和 2923 cm^{-1} 处应当归属于油胺强的 C-H 伸缩振动峰以及在 3004 cm^{-1} 处弱的烯烃的 C-H 伸缩振动峰，图中 B 是巯基乙酸修饰的量子点红外光谱图，经过对比可以看到油胺的 C-H 伸缩振动峰消失，同时在 1380 cm^{-1} 出现 C-O 伸缩共振峰，1640 cm^{-1} 出现 C=O 伸缩共振峰，3450 cm^{-1} 出现较强的-OH 伸缩共振峰，该数据表明巯基乙酸成功嫁接到量子点表面。我们对水溶性的 CdSe/ZnS 量子点进行了高分辨透射电子显微镜(TEM)扫描，如图 3 所示。从图 3(A)中可以看出制备的水溶性 CdSe/ZnS 量子点呈点状，分散性较好，没有发生聚集现象，通过测量水溶性 CdSe/ZnS 量子点的粒径，得到相应的粒径分布图 3(B)，由图可知，该水溶性量子点的粒径为(6.0 \pm 0.4) nm。综上，我们制备的量子点，其荧光发射峰具有较窄的半峰宽(50 nm)，较高的量子产率，油溶性 CdSe/ZnS 量子点表面的油胺成功被巯基乙酸替换转化成水溶性 CdSe/ZnS 量子点，转相后的 CdSe/ZnS 量子点分散性较好，没有发生聚集现象，能够满足实验要求。

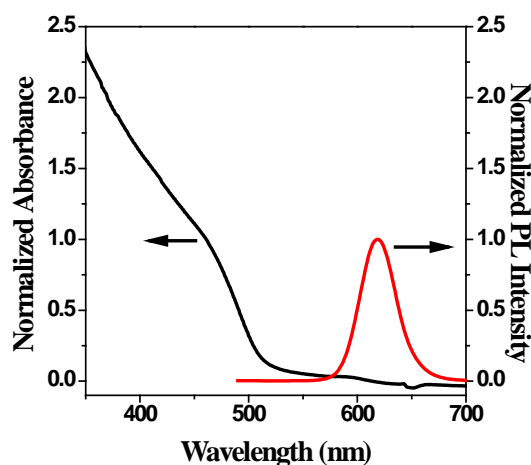


Figure 1. The normalized UV-vis and PL spectra ($\lambda_{\text{em}} = 620$ nm) of thioglycolic acid capped CdSe/ZnS QDs in water

图 1. 巯基乙酸包裹的水溶性 CdSe/ZnS 量子点的紫外吸收和荧光光谱

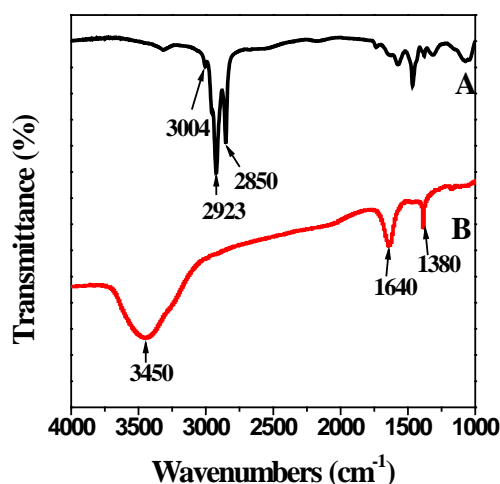


Figure 2. Solid-state FTIR spectra of OAm-capped CdSe/ZnS QDs (A), thioglycolic acid capped CdSe/ZnS QDs (B)

图 2. 油胺包裹的 CdSe/ZnS (A)、巯基乙酸包裹的 CdSe/ZnS (B) 的 FTIR 谱图

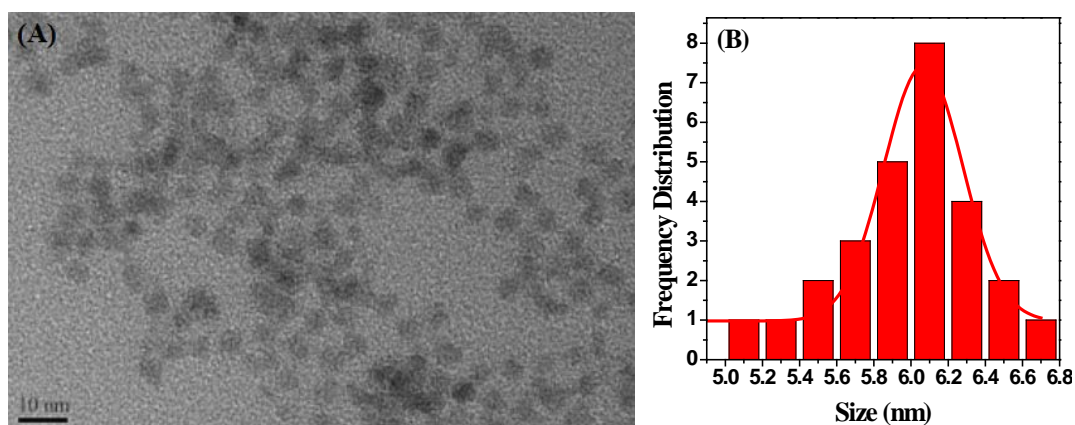


Figure 3. TEM image of thioglycolic acid capped CdSe/ZnS QDs (A), corresponding size distribution histogram (B)

图 3. 水溶性 CdSe/ZnS 量子点的 TEM 图(A)、粒径分布图(B)

3.2. 苦味酸(PA)促使巯基乙酸包裹的 CdSe/ZnS 量子点荧光淬灭

量子点的荧光与其表面的修饰基团密切相关。例如, Priyanka 等人利用聚苯胺接枝共聚改性聚乙烯醇(PPA)与巯基丁二酸修饰的 CdTe/ZnS 量子点的复合材料(PPA-CSQ)和巯基丁二酸修饰的 CdTe 量子点复合材料(PPA-Q)检测苦味酸(PA), PA 对该荧光探针具有非常灵敏的淬灭效果, 该检测机理作者认为是荧光复合材料与 PA 之间发生内滤效应和静电相互作用[19]。在本次工作中, PA 对巯基乙酸包裹的 CdSe/ZnS 量子点具有很好的荧光淬灭效果, 其淬灭机理可能是巯基乙酸包裹的水溶性 CdSe/ZnS 量子点与 PA 之间发生电子转移, PA 中的酚羟基的电子转移到量子点表面与其表面的空穴结合从而使荧光淬灭[20]。如图 4(A)所示, PA 对巯基乙酸包裹的水溶性 CdSe/ZnS 量子点的淬灭荧光图, 且在 0~52.38 μM 范围内具有线性关系。图 4(B)为加入 PA 后, 体系荧光强度随时间的变化曲线, 由图可知, 加入 PA 后, 量子点荧光迅速淬灭, 基本在 20 s 可以将量子点荧光淬灭 80%, 之后基本保持荧光强度不变。这说明 PA 对量子点荧光的淬灭具有较快响应, 具有良好的量子点荧光淬灭能力。

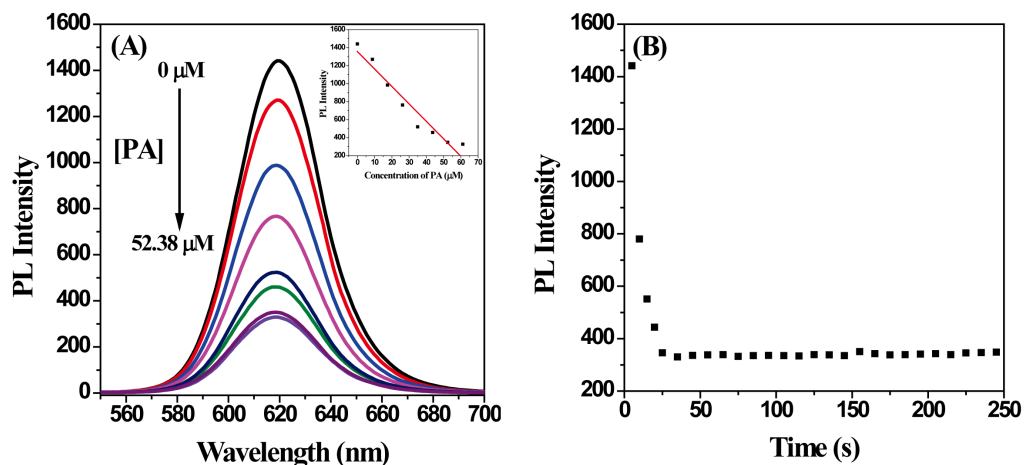


Figure 4. PL spectra of thioglycolic acid capped CdSe/ZnS QDs (18 nM) in the presence of increasing amount of PA (A) and the PL response time of thioglycolic acid capped CdSe/ZnS QDs (18 nM) in the presence of 52.38 μM of PA (B)

图 4. 水溶性 CdSe/ZnS 量子点(18 nM)在不同 PA 浓度条件下的荧光光谱图(A)、在 PA 浓度(52.38 μM)下, 水溶性 CdSe/ZnS 量子点(18 nM)荧光强度随时间变化曲线(B)

3.3. 双氧水对苦味酸修饰的量子点的荧光恢复作用

向 PA 介导的 CdSe/ZnS 量子点的水溶液中加入双氧水将会导致显著的荧光恢复。该现象可能是由于双氧水将 PA 中的酚羟基氧化成羰基结构, 化学结构的变化抑制了先前的由 PA 到量子点表面的电子转移, 从而恢复量子点本征电子 - 空穴对复合途径, 荧光由此恢复[20]。其相对应的荧光强度恢复图如图 5 所示, 弱荧光的 PA 介导的 CdSe/ZnS 量子点的水溶液随着双氧水用量的增加(2~10 μM)荧光强度在逐渐恢复, 荧光照片也清晰的反映出荧光增强。

3.4. PA 介导的巯基乙酸包裹的 CdSe/ZnS 量子点的荧光寿命

PA 介导的巯基乙酸包裹的 CdSe/ZnS 量子点有较低的荧光响应, 但在双氧水的存在下该量子点的荧光强度又会相应恢复, 我们通过荧光寿命光谱仪对该双氧水荧光探针和双氧水恢复作用后的荧光探针的荧光寿命进行研究, 如图 6 所示, 激发态的 PA 介导的巯基乙酸包裹的 CdSe/ZnS 量子点的平均荧光寿命为 0.08 ns (蓝色线所示), 双氧水作用后荧光有所恢复, 其平均荧光寿命也增加到了 0.38 ns (红色线所示)。量子点的荧光寿命减短的原因可能是量子点的表面吸附了来自 PA 的电子, 而双氧水作用后改变了 PA 的分子结构, 从而也影响其电子供给能力, 其电子无法再与量子点的空穴结合, 从而使荧光探针的荧光寿命明显增加, 这也说明在双氧水作用下的荧光探针潜在的非辐射复合途径被有效的禁阻。

3.5. 参数优化

如上所述, 可以利用 PA 介导 CdSe/ZnS 量子点复合体系, 通过荧光恢复实现双氧水的检测。因此对该荧光探针的检测条件优化是十分重要的。为了确保该探针在特定条件下进行分析工作, 我们研究了探针溶液的 pH 值和 PA 的浓度这两个实验参数对该探针工作的影响。

3.5.1. 溶液 pH 的选择

水溶性的 CdSe/ZnS 量子点($\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$)在 390 nm 激发条件下发射很强的红色荧光, 其荧光强度在黑暗中保持 6 个月几乎不变, 说明该水溶性量子点具有很强的稳定性。然而, 将该量子点水溶液分散在强酸、碱溶液中其荧光强度相对于在中性条件下的荧光强度明显降低, 这表明该水溶性量子点在强酸、

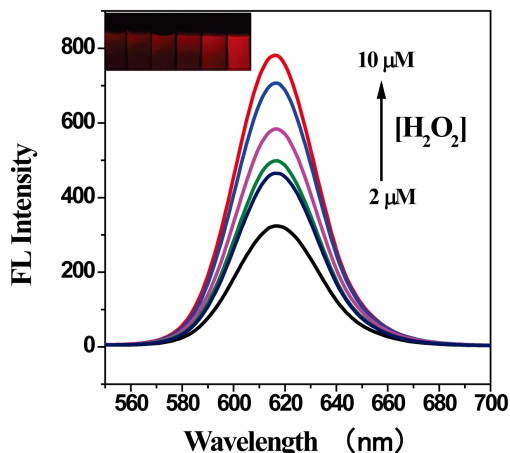


Figure 5. PL spectra of PA mediated CdSe/ZnS quantum dots (18 nM) in the presence of different H_2O_2 concentrations (the inset represents the corresponding fluorescent photography)

图 5. 不同双氧水浓度条件下 PA 介导 CdSe/ZnS 量子点的荧光光谱(插图为相应测试样在紫外灯下的荧光照片图)

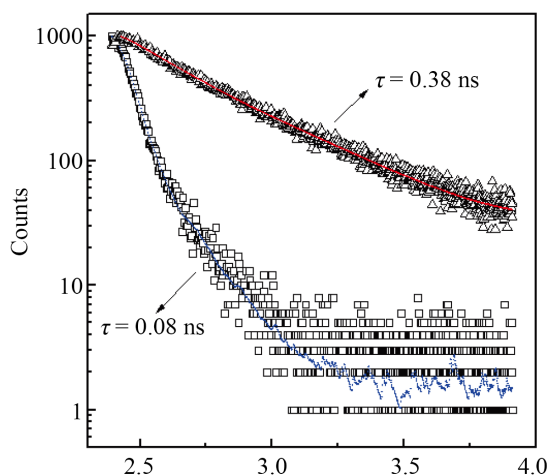


Figure 6. Normalized fluorescence decay curves of PA mediated CdSe/ZnS quantum dots before (open squares) and after (open triangles) adding hydrogen peroxide (the red and blue lines represent the corresponding fitting curve)

图 6. PA 介导 CdSe/ZnS 量子点和双氧水作用后的荧光探针的荧光寿命衰减曲线(红、蓝线分别代表相应的拟合曲线)

碱条件下具有较差稳定性,其可能原因是量子点在强酸条件下,巯基乙酸根质子化,使量子点部分团聚,致使荧光强度降低。另外,强碱条件下双氧水会被快速分解不利于该实验对双氧水的检测。为了评估酸碱性对该双氧水荧光探针的影响,我们对不同 pH (3~10)的 PBS 缓冲溶液对该体系的影响进行了测试,如图 7 所示。随着 pH 值的增加,探针的荧光强度逐渐恢复,当 pH 大于 7.0 时,荧光强度几乎不变,所以该探针的最佳 pH 为 7.0。

3.5.2. PA 用量的优化

PA 的浓度是该双氧水荧光探针体系的另一个重要参数,如图 8 所示,不同浓度的 PA 对该双氧水荧光探针荧光恢复因子的影响。在 7 种不同 PA 浓度的测试中,该荧光探针在 52.38 μM 的 PA 条件下展现

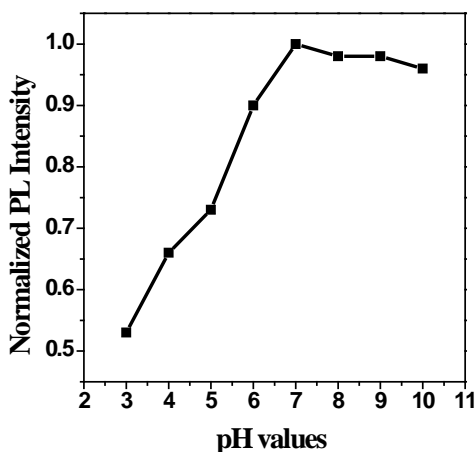


Figure 7. The dependence of normalized PL intensity of PA mediated CdSe/ZnS QDs (18 nM) on pH values the presence of H₂O₂ (10 μM)

图 7. 在相同双氧水浓度条件下(10 μM), PA 介导 CdSe/ZnS 量子点荧光强度随溶液 pH 值变化曲线

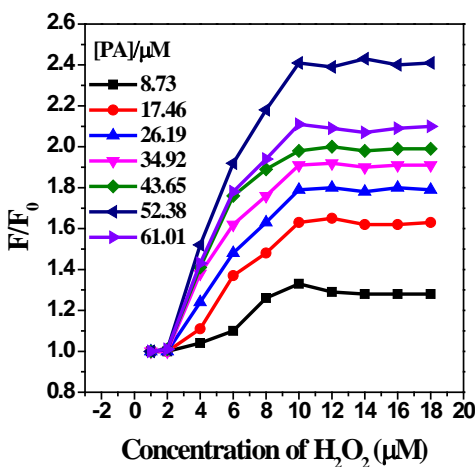


Figure 8. The dependence of the F/F₀ ratio of PA mediated CdSe/ZnS QDs (18 nM) on H₂O₂ concentrations under different PA concentrations

图 8. 不同浓度的 PA 对水溶性 CdSe/ZnS QDs (18 nM) 荧光恢复因子 (F/F₀) 的影响

出了较好的荧光恢复强度。理论上,量子点具有较大的比表面积,加入的 PA 很容易吸附到量子点表面。较少的 PA 将会导致较差的荧光淬灭效果,这样就很难确保能够得到较为满意的荧光恢复图,过量的 PA 虽然可以导致较好的淬灭效果得到较为满意的荧光恢复图,但是过量的 PA 会与双氧水反应,会对整个双氧水荧光探针检测体系的灵敏性产生不利影响,因此,当水溶性量子点表面刚好包覆一层 PA,即对应 52.38 μM,得到最为满意的荧光恢复强度,该浓度便是 PA 的最优浓度。

3.6. 选择性实验

为验证该双氧水探针体系具有良好的选择性,我们对比在相同检测条件下,评估该探针对其他一些活性氧组分及干扰物的荧光响应情况。我们挑选了如下干扰物: ·OH、O₂⁻、t-BuOOH、ClO⁻、Cl⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Na⁺等,测试时将这些干扰物代替双氧水加入探针体系,观察荧光恢复情况,结果如图 9 所示。在测试的各种干扰物当中,只有·OH 展现出少许的荧光恢复,而其他干扰物对

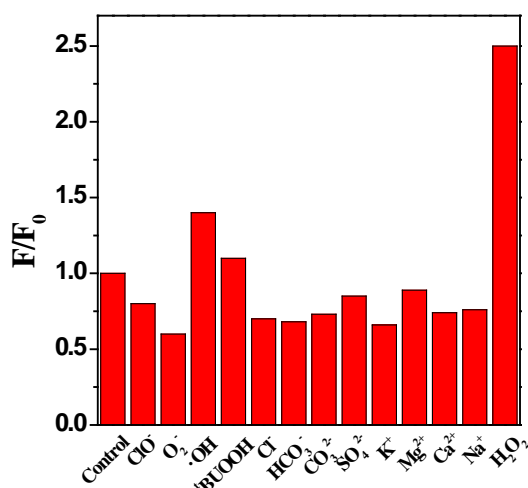


Figure 9. Relative PL response (F/F_0) of PA mediated CdSe/ZnS QDs in the presence of other ROS/RNS and interfering substances (10 μ M)

图 9. 优化条件下 PA 介导 CdSe/ZnS 量子点对其他活性氧活性氮和其他干扰物(10 μ M)的响应

该探针的影响较低,基本没有荧光恢复;同样地,常见的无机阴阳离子也不能使 PA 介导 CdSe/ZnS 量子点荧光恢复。这些结果表明该荧光探针针对双氧水具有良好的选择性。

为了进一步展示 PA 介导 CdSe/ZnS 量子点对双氧水具有良好的选择性及抗干扰能力,我们还进一步测试了探针体系在多种干扰物共存条件下对双氧水的检测效果,结果如图 10 所示。实验结果证明了在 PA 介导 CdSe/ZnS 量子点溶液中,共存的四种活性氮/活性氧(\cdot OH、 O_2^- 、 t -BuOOH、 ClO^-)并不能使量子点溶液的荧光明显增强,量子点溶液依然保持较低的荧光强度(A)。向四种活性氮/活性氧共存的溶液中添加双氧水进行测试,荧光恢复因子(F/F_0)显著提高(B),与不添加干扰物质(C)进行对比,其荧光恢复因子(F/F_0)相差不大,说明该双氧水荧光探针具有较好的选择性,抗干扰能力较强。

3.7. PA 介导 CdSe/ZnS 量子点荧光探针针对双氧水的检测

综上所述,PA 介导 CdSe/ZnS 量子点可以用作检测双氧水的荧光探针。在优化的测试条件下,量子点荧光恢复因子 F/F_0 与双氧水浓度在 2~10 μ M 范围内表现出良好线性关系,线性相关性系数为 0.99376 (图 11(A)),当双氧水浓度大于 10 μ M,量子点荧光几乎没有太大变化(图 11(B))。根据 3σ 标准,该荧光探针的检测限约为 0.18 μ M。以 8 μ M 双氧水浓度平行测试三次,其结果的相对标准偏差为 2.09%,说明该检测方法具有良好的重现性。

3.8. 实际样品的检测

本研究选取本地自来水作为实际样品,在自来水样中没有检测到双氧水,所以对样品进行空白加标回收率测试,实验结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,自来水中检测到的双氧水的浓度和加入的实际的量基本一致,该荧光探针针对双氧水表现出良好的加标回收率,回收率在 98.96%~100.95%之间,相对标准偏差最大值为 3.93%,说明该荧光探针具有良好的精密度和准确度,可以用于实际水样中双氧水的测定。

4. 结论

本文报道了以苦味酸介导 CdSe/ZnS 量子点作为荧光探针检测双氧水。在没有双氧水的条件下,量子

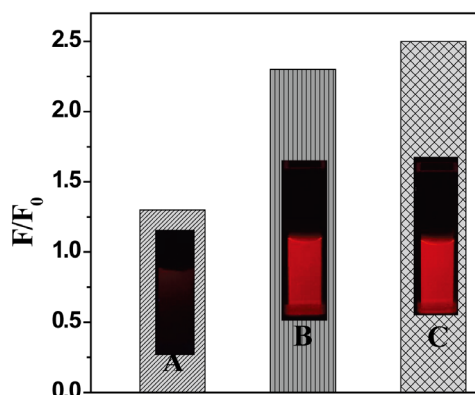


Figure 10. F/F_0 ratios of PA mediated CdSe/ZnS QDs (18 nM) in the presence of co-existence of RNS/ROS (each at 10 μM) (A), H_2O_2 (10 μM) and other RNS/ROS (each at 10 μM) (B), only H_2O_2 (10 μM) (C) (the inset represents the corresponding fluorescent photography)

图 10. PA 介导 CdSe/ZnS 量子点荧光恢复因子与双氧水浓度的线性关系(A)、PA 介导 CdSe/ZnS 量子点荧光恢复因子随双氧水浓度变化关系图(B)

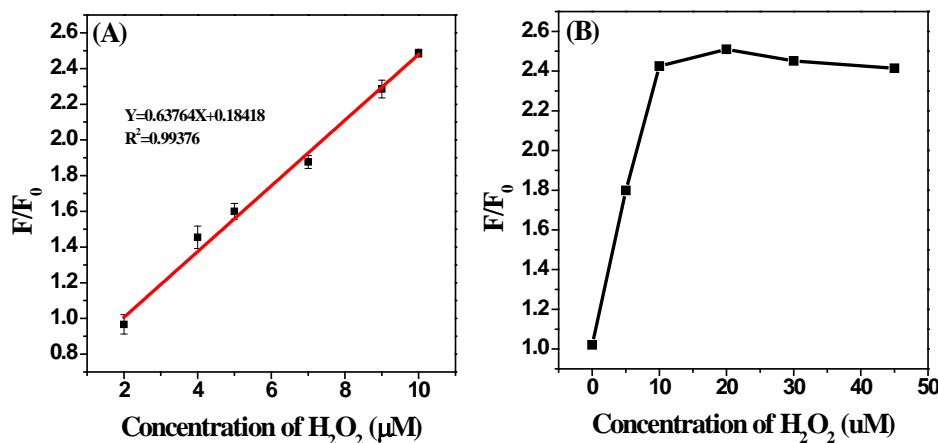


Figure 11. The linear plot of PA mediated CdSe/ZnS QDs as a function of H_2O_2 concentration. (The error bars represent the standard deviation of three measurements) (A) and the relationship of PA mediated CdSe/ZnS QDs as a function of H_2O_2 concentration (B)

图 11. PA 介导 CdSe/ZnS 量子点荧光恢复因子与双氧水浓度的线性关系(A)、PA 介导 CdSe/ZnS 量子点荧光恢复因子随双氧水浓度变化关系图(B)

Table 1. Detection results of PA mediated CdSe/ZnS QDs towards H_2O_2 in real water samples

表 1. PA 介导 CdSe/ZnS 量子点在实际水样中对双氧水的测定

样品	H_2O_2 加入量 (μM)	H_2O_2 检测量 (μM)	回收率(%) n = 3	RSD (%) n = 3
自来水 1	6.40	6.33	98.96	3.93
自来水 2	8.00	7.94	99.28	2.09
自来水 3	9.60	9.61	100.95	2.18

点表现出弱荧光，加入双氧水使得量子点弱荧光变强，实现了荧光 off-on 状态下检测双氧水。在优化条件下，荧光恢复因子与双氧水浓度在 2~10 μM 范围内表现出线性关系，检测限达 0.18 μM 。另外，该荧光探针表现出良好选择性，灵敏度高，已成功实现自来水样中双氧水的检测。

致 谢

感谢“聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室、上海市聚烯烃催化技术重点实验室(上海化工研究院有限公司)”开放课题(No. SKL-LCTP-201701)对该工作的资助。

基金项目

该工作受“聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室、上海市聚烯烃催化技术重点实验室(上海化工研究院有限公司)”开放课题(No. SKL-LCTP-201701)资助。

参考文献

- [1] Kanyong, P., Rawlinson, S. and Davis, J. (2016) A Non-Enzymatic Sensor Based on the Redox of Ferrocene Carboxylic Acid Anionic Liquid Film-Modified Screen-Printed Graphite Electrode for the Analysis of Hydrogen Peroxide Residues in Milk. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **766**, 147-151. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.02.006>
- [2] Bai, J. and Jiang, X. (2013) A Facile One-Pot Synthesis of Copper Sulfide-Decorated Reduced Graphene Oxide Composites for Enhanced Detecting of H₂O₂ in Biological Environments. *Analytical Chemistry*, **85**, 8095-8101. <https://doi.org/10.1021/ac400659u>
- [3] Ensafi, A.A., Abarghoui, M.M. and Rezaei, B. (2014) Electrochemical Determination of Hydrogen Peroxide Using Copper/Porous Silicon Based Non-Enzymatic Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **196**, 398-405. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.028>
- [4] Sivakumar, M., Sakthivel, M., Chen, S.M., Veeramani, V., Chen, W.L., Bharath, G. and Miyamoto, N. (2017) A Facile Low-Temperature Synthesis of V₂O₅ Flakes for Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide Sensor. *Ionics*, **23**, 2193-2200. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2046-5>
- [5] Chen, Y., Shi, X., Lu, Z., Wang, X. and Wang, Z. (2017) A Fluorescent Probe for Hydrogen Peroxide *In Vivo* Based on the Modulation of Intramolecular Charge Transfer. *Analytical chemistry*, **89**, 5278-5284. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04810>
- [6] Klassen, N.V., Marchington, D. and McGowan, H.C. (1994) H₂O₂ Determination by the I₃-Method and by KMnO₄ Titration. *Analytical Chemistry*, **66**, 2921-2925. <https://doi.org/10.1021/ac00090a020>
- [7] Zhang, Y., Bai, X., Wang, X., Shiu, K.K., Zhu, Y. and Jiang, H. (2014) Highly Sensitive Graphene-Pt Nanocomposites Amperometric Biosensor and Its Application in Living Cell H₂O₂ Detection. *Analytical Chemistry*, **86**, 9459-9465. <https://doi.org/10.1021/ac5009699>
- [8] Pinkernell, U., Effkemann, S. and Karst, U. (1997) Simultaneous HPLC Determination of Peroxyacetic Acid and Hydrogen Peroxide. *Analytical Chemistry*, **69**, 3623-3627. <https://doi.org/10.1021/ac9701750>
- [9] Yang, H., Yang, R., Zhang, P., Qin, Y., Chen, T. and Ye, F. (2017) A Bimetallic (Co/2Fe) Metal-Organic Framework with Oxidase and Peroxidase Mimicking Activity for Colorimetric Detection of Hydrogen Peroxide. *Microchimica Acta*, **184**, 4629-4635. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2509-4>
- [10] Dickinson, B.C. and Chang, C.J. (2008) A Targetable Fluorescent Probe for Imaging Hydrogen Peroxide in The Mitochondria of Living Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 9638-9639. <https://doi.org/10.1021/ja802355u>
- [11] Jahanian, M.T., Akbarinejad, A. and Alizadeh, N. (2017) Design of a Sensing Platform with Dual Performance for Detection of Hydrogen Peroxide and Fe³⁺ Based on a New Fluorescent Oligo N-Phenylpyrrole Derivative. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **240**, 971-978. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.078>
- [12] Shanmugapriya, J., Rajaguru, K., Sivaraman, G., Muthusubramanian, S. and Bhuvanesh, N. (2016) Boranil Dye Based “Turn-On” Fluorescent Probes for Detection of Hydrogen Peroxide and Their Cell Imaging Application. *RSC Advances*, **6**, 85838-85843. <https://doi.org/10.1039/C6RA17863D>
- [13] Liu, G.J., Long, Z., Lv, H.J., Li, C.Y. and Xing, G.W. (2016) A Dialdehyde-Diboronate-Functionalized AIE Lumino-gen: Design, Synthesis and Application in the Detection of Hydrogen Peroxide. *Chemical Communications*, **52**, 10233-10236. <https://doi.org/10.1039/C6CC05116B>
- [14] Yao, H., Zhang, Y., Xiao, F., Xia, Z. and Rao, J. (2007) Quantum Dot/Bioluminescence Resonance Energy Transfer Based Highly Sensitive Detection of Proteases. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 4346-4349. <https://doi.org/10.1002/anie.200700280>
- [15] Xu, H., Wang, Z., Li, Y., Ma, S., Hu, P. and Zhong, X. (2013) A Quantum Dot-Based “Off-On” Fluorescent Probe for

- Biological Detection of Zinc Ions. *Analyst*, **138**, 2181-2191. <https://doi.org/10.1039/c3an36742h>
- [16] Li, D., Xu, H., Li, D. and Wang, Y. (2017) *p*-Aminothiophenol-Coated CdSe/ZnS Quantum Dots as a Turn-On Fluorescent Probe for pH Detection in Aqueous Media. *Talanta*, **166**, 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.032>
- [17] Li, X., Zhang, S., Kulinich, S.A., Liu, Y. and Zeng, H. (2014) Engineering Surface States of Carbon Dots to Achieve Controllable Luminescence for Solid-Luminescent Composites and Sensitive Be²⁺ Detection. *Scientific Reports*, **4**, 4976. <https://doi.org/10.1038/srep04976>
- [18] Li, J.J., Wang, Y.A., Guo, W., Keay, J.C., Mishima, T.D., Johnson, M.B. and Peng, X. (2003) Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 12567-12575. <https://doi.org/10.1021/ja0363563>
- [19] Dutta, P., Saikia, D., Adhikary, N.C. and Sarma, N.S. (2015) Macromolecular Systems with MSA-Capped CdTe and CdTe/ZnS Core/Shell Quantum Dots as Superselective and Ultrasensitive Optical Sensors for Picric Acid Explosive. *ACS Applied Materials Interfaces*, **7**, 24778-24790. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07660>
- [20] Reja, S.I., Gupta, M., Gupta, N., Bhalla, V., Ohri, P., Kaur, G. and Kumar, M. (2017) A Lysosome Targetable Fluorescent Probe for Endogenous Imaging of Hydrogen Peroxide in Living Cells. *Chemical Communications*, **53**, 3701-3704. <https://doi.org/10.1039/C6CC09127J>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

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

期刊邮箱: aac@hanspub.org