

文章编号: 1000-5013(2011)05-0537-06

三聚磷酸钠稳定硫化镉量子点 荧光猝灭法测定痕量铁

杨传孝, 孙向英

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以三聚磷酸钠(STPP)为稳定剂,硫脲为硫源,在碱性介质中成功合成分散较均匀、水溶性好、半峰宽为 25 nm 左右的 CdS 量子点(QDs).研究三聚磷酸钠和硫脲的用量、反应时间及 pH 值等条件对 CdS QDs 发射光谱特性的影响.以该纳米粒子作为离子探针,建立测定痕量 Fe^{2+} 的荧光猝灭方法.结果表明:在 $0.02 \sim 1.20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, Fe^{2+} 对 STPP-CdS QDs 荧光猝灭符合 Stern-Volmer 方程,483 nm 处 F_0/F 与 Fe^{2+} 呈现良好的线性关系,检测限为 $6.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$;对于实际矿泉水样中 Fe 的测定,其相对标准偏差为 $2.2\% \sim 3.8\%$,回收率为 $95.0\% \sim 105.0\%$.

关键词: 三聚磷酸钠; CdS 量子点; 亚铁离子; 荧光猝灭

中图分类号: O 657.31

文献标志码: A

量子点(quantum dots, QDs)具有室温发光效率高、激发光谱宽而发射光谱窄等特点,因而在生物传感^[1-2]、小分子^[3]、金属离子测定^[4-7]等方面有着广泛的应用. CdS 纳米粒子是最受关注的 QDs 之一,在光电化学传感和光催化中具有良好的应用前景^[8]. 合成水溶性 CdS 量子点(CdS QDs)常用的稳定剂主要是巯基类化合物、半胱氨酸、六偏磷酸钠等. 巯基能与 Cd^{2+} 之间的配位对 QDs 起到保护及稳定的作用,且这类 QDs 稳定性好,表面有 $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ 等官能基团,因而作荧光探针研究的较多^[2,9],但巯基类化合物大多有较强的毒性,在实际应用中有较大的局限. 基于此,刘迪等^[10]以淀粉为稳定剂合成了 CdS QDs,并成功用于 Cu^{2+} 的测定. 以六偏磷酸钠作稳定剂^[11]时,常用硫化钠或硫化氢提供硫离子合成 CdS QDs,方法操作虽然简单,但荧光发射半峰宽较宽且常伴随有毒气体产生;而且作为离子探针,六偏磷酸钠稳定的 CdS QDs 量子点对金属离子的测定没有选择性^[12]. 因此,制备水溶性好、生物相容性高、无毒且对环境友好的 CdS QDs 具有十分重要的意义. 本文选用无毒的三聚磷酸钠作稳定剂,在碱性环境下以硫脲作硫源,制备了稳定性好、分散较均匀,且半峰宽为 25 nm 左右的水溶性 CdS QDs.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1) 仪器. UV-2102 PC 型紫外可见分光光度计(尤尼克上海仪器有限公司);F-4500 型荧光分光光度计(日本日立公司);Axio Observer D1 型荧光显微镜(德国 Carl Zeiss 公司).

(2) 试剂. 氯化镉,七水合硫酸亚铁(汕头市西陇化工厂有限公司);三聚磷酸钠(STPP,广东光华化学厂有限公司);硫脲(TU,天津市福晨化学试剂厂);二次蒸馏水;所有试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 STPP-CdS QDs 的合成 在 250 mL 三颈瓶中依次加入 1.2 mL, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化镉标准液,188 mL 的去离子水,适量的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 多聚磷酸钠溶液,充分混合;用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠

收稿日期: 2011-03-17

通信作者: 杨传孝(1970-),男,副教授,主要从事生化环境分析的研究. E-mail: cxyang@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20955001);国务院侨务科研基金资助项目(09QZR05);福建省自然科学基金资助项目(D0810016);华侨大学科研基金资助项目(JB-ZR1118)

调节其 pH 值至 12.0 左右;然后,加入适量的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫脲液,充分摇匀,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下加热回流.最后,通过调节起始 pH 值,三聚磷酸钠、硫脲的加入量和控制回流时间合成荧光发射峰位不同的 STPP-CdS QDs.

1.2.2 STPP-CdS QDs 荧光猝灭法测定 Fe^{2+} Cd^{2+} ,STPP,TU 按 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{STPP}}:n_{\text{TU}}=6:4:3$ 的比例,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下,回流 4 h,合成荧光发射峰位在 483 nm 左右的 CdS QDs.然后,在 10 mL 的比色管中加入适量 Fe^{2+} 标准溶液或样品溶液、0.5 mL,pH 值为 8.15 的 Tris-HCl 缓冲溶液,以及 1.0 mL 的 STPP-CdS QD 溶液,将它们充分混合,用水稀释至 5 mL 刻度线,30 min 后在荧光分光光度计上测定量子点的荧光光谱及荧光强度.

2 结果与讨论

2.1 STPP-CdS QDs 的光谱特征

在 pH 值为 12.05,温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,激发波长为 340 nm 下,不同回流时间的 STPP-CdS QDs 光谱图,如图 1 所示.从图 1 可知:回流时间对 CdS QDs 的荧光强度及最大发射峰位有较大的影响,当回流时间小于 4.0 h 时,CdS QDs 的荧光强度随着回流时间的增加而增加.这是因为在碱性条件下,硫脲释放出 S^{2-} 的量逐渐增加,所产生 CdS QDs 的量也在增加.在回流时间为 4.0 h 以后,随着回流时间的增加,CdS QDs 的荧光峰强度随着时间增加反而下降.

当回流时间小于 3.0 h 时,CdS QDs 的发射峰位有较大的红移,从 430 nm 红移到 483 nm;而回流时间在 3.0 h 以后,随着回流时间的增加,CdS QDs 的发射峰位基本不变.这与 CdS QDs 吸收带边在回流时间小于 3.0 h 时红移显著,而在 3.0 h 以后基本不变相对应,如图 1 中附图所示.

当回流时间为 4.0 h 时,STPP-CdS QDs 的荧光强度最大,荧光光谱窄而对称,荧光峰位于 483 nm 处,半峰宽为 25 nm,表明 CdS QDs 粒径分布均匀.在荧光显微镜或直接在紫外灯照射下,可以明显看出 STPP-CdS QDs 发出蓝色荧光.该 QDs 第一激子吸收峰位于 460 nm 左右,荧光峰的 Stokes 位移为 23 nm,说明该量子点的荧光来自于激子的带边发射.根据文献[13]的公式计算,该量子点直径为 5.7 nm.

2.2 合成条件对 CdS QDs 的影响

2.2.1 起始 pH 值 固定 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{STPP}}:n_{\text{TU}}=6:4:5$,考察不同起始 pH 值对 CdS QDs 荧光强度的影响,结果如图 2 所示.

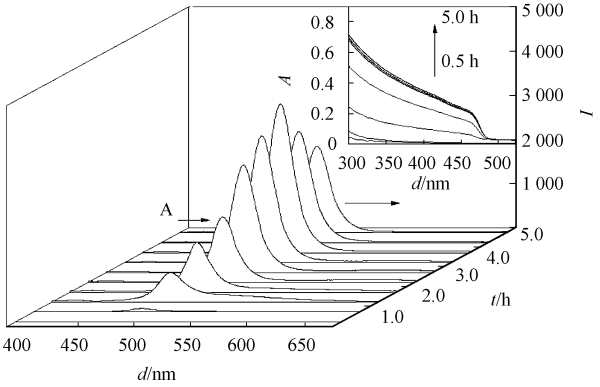
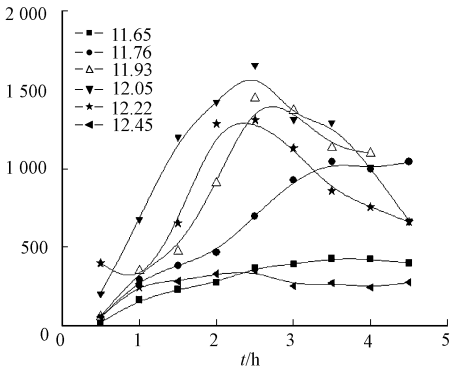
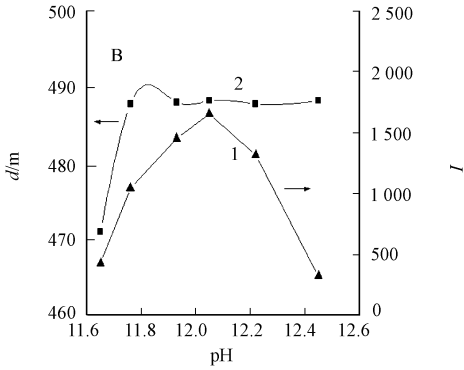


图 1 STPP- CdS QDs 的荧光光谱图
Fig.1 Fluorescence spectra of STPP-CdS QDs



(a) 荧光强度



(b) 发射峰位

图 2 起始 pH 值对 STPP-CdS QDs 的影响
Fig.2 Dependent of STPP-CdS QDs on initial pH

从图 2(a)可知:起始 pH 值对 CdS QDs 的荧光强度有较大的影响,起始 pH 值越高,达到最大荧光强度所需回流时间越短.这是由于起始 pH 值越高,硫脲释放出 S^{2-} 的速度越快,因而 CdS 纳米粒子的形成也越快.

图 2(b)曲线 1 是最佳回流时间获得的 CdS QDs 荧光强度与 pH 值的关系.当 pH 值小于 11.65 时,CdS QDs 的荧光强度较低;而随着 pH 值的增加,CdS QDs 的荧光强度也增加,在 pH 值为 12.0 左右时达到最大;继续增加 pH 值,CdS QDs 的荧光强度反而减少.这是因为在碱性环境下,硫脲最终的分解产物为 S^{2-} 和 NH_3 ,pH 值增大有利于 CdS 生成;但是,当 pH 值过高,一方面 Cd^{2+} 作用 OH^- 生成 $Cd(OH)_2$,另一方面随着 pH 值增大, S^{2-} 离子的释放速度加快,纳米粒子生长也较快,CdS 纳米粒子的粒径增大,其最大发射峰位红移如图 2(b)中线 2 所示. S^{2-} 离子的释放速度加快导致纳米粒子表面缺陷增加,带边发射减弱^[10];当 pH 值增加到一定程度后,CdS QDs 的荧光强度反而较低.因此,选择溶液的 pH 值在 12.0 左右.

2.2.2 稳定剂 STPP 的加入量 固定 $n_{Cd^{2+}} : n_{TU} = 6 : 5$,在其他条件保持不变的条件下,改变稳定剂 STPP 的加入量,CdS QDs 荧光强度与回流时间的关系,如图 3 所示.

从图 3 可以看出,随着反应时间的增加,对于不同浓度的 STPP,CdS QDs 荧光强度均有先增加后降低的趋势.这主要与硫脲分解产生 S^{2-} 的多少有关.当 $n_{Cd^{2+}} : n_{STPP} = 1.5 : 1$ 时,荧光强度达到最大,继续增加的 STPP 浓度,CdS QDs 的最大荧光强度反而降低.这是因为 STPP 具有良好的络合金属离子能力,如果 STPP 浓度太低,不能有效地稳定 CdS QDs,其荧光强度也较低.但 STPP 浓度太高,STPP 与 Cd^{2+} 的络合将影响 CdS QDs 的形成,也会导致其荧光强度的降低.STPP 浓度对 CdS QDs 发射峰位也有影响,随着 STPP 浓度的增加,CdS QDs 的发射峰位向长波方向移动.

2.2.3 硫脲加入量 硫脲(TU)加入量对 CdS QDs 的荧光强度和发射波长的影响,如图 4 所示.

从图 4(a)可知,随着回流时间增加,CdS QDs 的荧光强度先增加后降低.TU 加入量越多,CdS QDs 的荧光强度达到最大所需时间越短,但形成 QDs 的荧光强度越低;TU 加入量越少,CdS QDs 荧光强度达到最大时所需的回流时间也越长,形成 QDs 的荧光强度相对较高.当 $n_{Cd^{2+}} : n_{TU} \geq 2 : 1$ 时,CdS QDs 荧光强度较大.

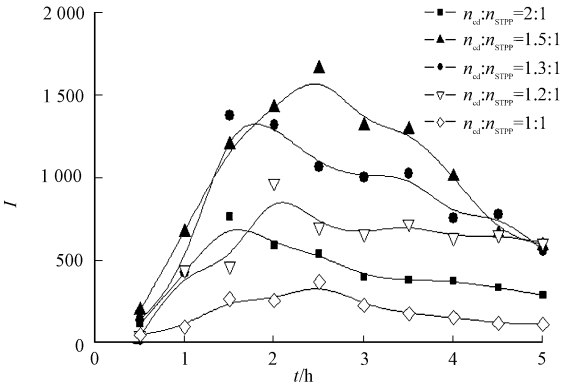


图 3 STPP 量对 CdS QDs 的影响
Fig. 3 Effects of the concentration of STPP on the fluorescence intensity of CdS QDs

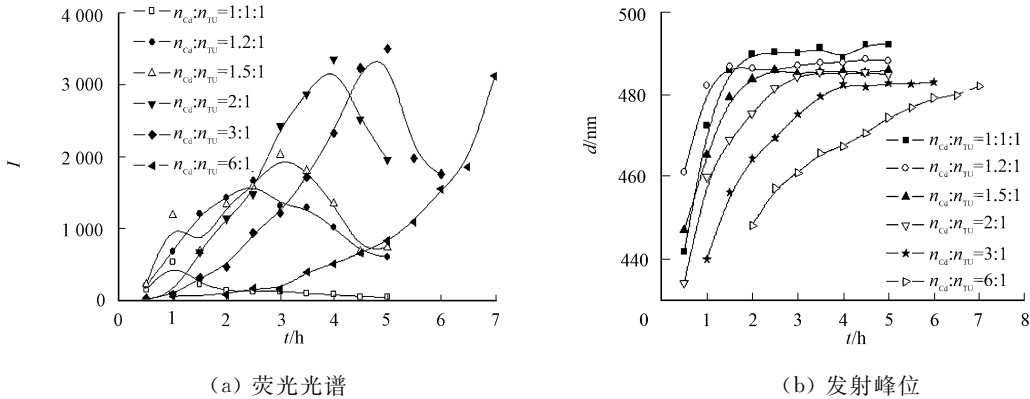


图 4 硫脲加入量对 STPP-CdS QDs 的影响

Fig. 4 Effects of the concentration of TU on the fluorescence intensity of STPP-CdS QDs

从图 4(b)可以看出,随着回流时间的增加,CdS QDs 发射峰位逐渐红移,然后保持基本不变.这是因为在碱性条件下,TU 分解产生的 S^{2-} 作为合成 STPP-CdS QDs 的硫源,TU 加入量越多, S^{2-} 产生速度较快,CdS QDs 形成也较快且粒径增加明显,因而相对应的发射峰位红移较快.当 CdS QDs 荧光强度

达到最大后,其发射峰位保持基本不变,说明在该条件下 CdS QDs 已基本形成,并且粒径保持不变,如继续回流 TU 分解产生的 S^{2-} ,将使 QDs 表面吸附的 Cd^{2+} 的正电荷减少导致荧光强度降低. 因此,随着回流时间增加 CdS QDs 的荧光强度先增加后降低. TU 加入量越少, S^{2-} 产生速度越慢, CdS QDs 形成速度慢.

随着回流时间的增加发射峰位缓慢红移(图 4b),荧光强度缓慢上升,因而 CdS QDs 荧光强度达到最大时所需的回流时间越长(图 4a). 通过控制 $6:1 \geq n_{Cd^{2+}}:n_{TU} \geq 2:1$,可获得荧光强度较大 CdS QDs;控制 STPP, TU 的加入量和回流时间可获得不同发射波长的 CdS QDs. 当 TU 加入量较少时,比较容易通过控制回流时间得到所需发射波长的 CdS QDs. Cd^{2+} , STPP 和 TU 的用量按 $n_{Cd^{2+}}:n_{STPP}:n_{TU}=6:4:3$ 的比例,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下,回流合成 STPP 的 CdS QDs.

2.2.4 温度及光照时间 考察回流温度分别为 $60, 80, 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, CdS QDs 的荧光强度随回流时间的变化. 结果表明:当溶液回流温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, CdS QDs 生成速度较慢,回流 24 h 后,其荧光强度仍然处于缓慢增长阶段,且荧光强度较低;随着回流温度的增加, CdS QDs 的生成速度加快,荧光强度达到最大所需的时间也越短. 实验直接在电热套上加热回流,温度控制在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

此外,研究结果表明,在紫外灯照射下, CdS QDs 的荧光强度随着光照时间的增加而增强,在 1.5 h 以后, CdS QDs 的荧光强度基本保持不变,半峰宽并无明显的变化,依然保持在 25 nm 左右.

2.3 CdS QDs 荧光猝灭法测定 Fe

2.3.1 CdS QDs 与 Fe^{2+} 作用的光谱性质 在 pH 值为 8.15 的碱性介质中, Fe^{2+} 与 STPP-CdS QDs 作用的荧光光谱图,如图 5 所示. 从图 5 可以看出, STPP-CdS QDs 的荧光强度(F_0)可以被 Fe^{2+} 猝灭;随着 Fe^{2+} 离子浓度的增加, CdS QDs 最大发射峰位没有变化,但是 CdS QDs 的荧光强度(F)明显降低.

从图 5 的附图可知, F_0/F 值随着 Fe^{2+} 浓度的增加而增加,符合 Stern-Volmer 方程($F_0/F=0.81+12.3C$, $R=0.998\ 0$), 其猝灭常数 K_{sv} 为 $12.3\ \mu\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由此建立了 STPP-CdS QDs 荧光猝灭法测定 Fe^{2+} 的新方法. Fe^{2+} 对 CdS QDs 荧光强度的猝灭与时间有关. 实验结果表明:随着作用时间的延长, STPP-CdS QDs 荧光强度降低越多, 30 min 后,反应体系的荧光强度基本稳定. 因此,在 Fe^{2+} 与 CdS QDs 作用 30 min 后测定其荧光强度.

2.3.2 条件优化 随着 CdS QDs 的体积增加,

STPP-CdS QDs 的荧光强度, STPP-CdS QDs 与 Fe^{2+} 作用体系的荧光强度均增加, Fe^{2+} 对 STPP-CdS QDs 荧光强度的猝灭值($\Delta F=F_0-F$)随着 STPP-CdS QDs 量的增加迅速增加. 当 STPP-CdS QDs 体积达到 1.0 mL 后, ΔF 趋于平缓,因此 STPP-CdS QDs 的量为 1.0 mL.

pH 值对 STPP-CdS QDs 本身的荧光强度有较大的影响. 在碱性环境中,随着 pH 值的增加, CdS QDs 的荧光强度增加. 用 Tris-HCl 缓冲溶液、BR 缓冲溶液和硼砂缓冲溶液考察 pH 值对 STPP-CdS QDs 与 Fe^{2+} 之间的作用的影响. 结果表明: Tris-HCl 缓冲溶液在 pH 值为 8.08~9.20 范围内, ΔF 变化最大且稳定, BR 缓冲溶液要在 $\text{pH}>9.5$ 以后, ΔF 才达到最大;硼砂缓冲溶液对 Fe^{2+} -STPP-CdS QDs 作用体系的影响与 BR 缓冲溶液差不多. 考虑到 Fe^{2+} 的水解,选用 Tris-HCl 缓冲溶液并控制酸度在 pH 值为 8.15 左右.

2.3.3 共存离子的影响 考察常见的金属离子、阳离子和阴离子对 STPP-CdS QDs 测定 Fe^{2+} 的影响. 实验表明: Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} 对 STPP-CdS QDs 荧光有增强作用; Mn^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} 对 CdS QDs 荧光有猝灭作用;但是 5 000 倍的 Na^+ , 2 000 倍的盐酸羟胺和 $S_2O_3^{2-}$, 400 倍的 K^+ , NH_4^+ , Sn^{2+} , F^- , 300 倍的 SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , 40 倍的 Cu^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , SO_3^{2-} , 20 倍的 Zn^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ , 5 倍的

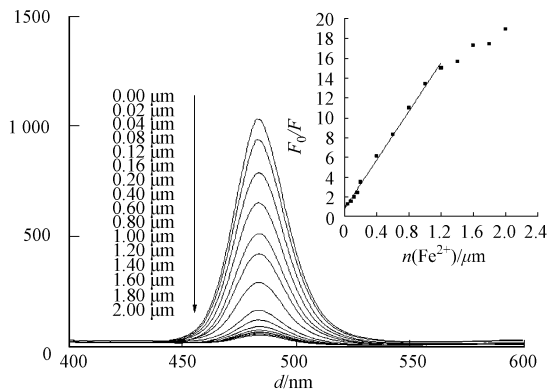


图 5 Fe^{2+} 的浓度对 STPP-CdS QDs 荧光光谱的影响

Fig. 5 Effects of the concentration of Fe^{2+} on the fluorescence spectra of STPP-CdS QDs

Hg^{2+} , Co^{2+} 和 2 倍的 Mn^{2+} 对测定结果没影响. 考虑到实际水样中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的含量较高, 实验中加入适量的 $(\text{NH}_4)_2\text{HF}$ 可以有效降低其干扰.

2.3.4 标准曲线和样品的测定 在 1.0 mL 的 STPP-CdS QDs, pH 值为 8.15, 激发波长为 340 nm, 发射波长为 483 nm 的最佳实验条件下, 用 Stern-Volmer 方程进一步考察 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} 对 STPP-CdS QDs 荧光的猝灭能力, 结果如表 1 所示. 表 1 中: $K_{\text{vs}, \text{Fe}^{2+}}$ 为 Fe^{2+} 的猝灭常数; K_{vs} 为其他金属离子猝灭常数; R 为相关系数; F_0 是 STPP-CdS QDs 的荧光强度; F 是加入金属离子后 QDs 的荧光强度; C 为离子浓度.

由表 1 可知, Fe^{2+} 浓度在 $0.02 \sim 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时, Fe^{2+} 对 STPP-CdS QDs 荧光的猝灭符合 Stern-Volmer 方程, 其猝灭常数分别是 Fe^{3+} 的 16.5 倍, Mn^{2+} 的 21.3 倍, Co^{2+} 的 108.8 倍, Hg^{2+} (浓度小于 $6.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时) 的 19.6 倍.

表 1 分析参数

Tab. 1 Analytical parameters for the determination

离子	Stern-Volmer 方程	$C/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	R	$K_{\text{vs}, \text{Fe}^{2+}}/K_{\text{vs}}$
Fe^{2+}	$F_0/F=0.81+12.30C$	$0.04 \sim 1.2$	0.998 0	—
Fe^{3+}	$F_0/F=0.51+0.75C$	$0.60 \sim 12.0$	0.994 0	16.5
Hg^{2+}	$F_0/F=0.90+0.63C$	$0.40 \sim 6.0$	0.980 0	19.6
	$F_0/F=0.90+9.05C$	$6.00 \sim 14.0$	0.991 0	—
$\text{Hg}^{2+} \text{ ①}$	$F_0/F=1.08+0.085C$	$0.40 \sim 18.0$	0.993 0	144.7
Mn^{2+}	$F_0/F=0.96+0.58C$	$0.40 \sim 12.0$	0.996 0	21.3
Co^{2+}	$F_0/F=1.11+0.11C$	$0.40 \sim 14.0$	0.991 0	108.8

① 加 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 掩蔽了 Hg^{2+}

从表 1 还可以看出, Hg^{2+} 浓度在 $6.0 \sim 14.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时, 猝灭常数明显增加. 究其原因, 可能是 Hg^{2+} 结合在 CdS QDs 表面生成了带隙宽度小的 HgS , 导致 CdS QDs 荧光显著猝灭, 但是加入适量的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 络合大量的 Hg^{2+} , 其猝灭常数大大减少, 此时 Fe^{2+} 对 STPP-CdS QDs 荧光的猝灭常数是 Hg^{2+} 的 144.7 倍. 显然, Fe^{2+} 对 STPP-CdS QDs 的荧光猝灭作用远远强于其他金属离子, 因此, 可以直接用 STPP-CdS QDs 荧光猝灭法测定其含量, LOD(3σ) 为 $6.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

直接取 1.0 mL 矿泉水样进行实验, 用 0.5 mL, $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺, 将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ; 然后, 用 0.2 mL, $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 F 消除 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的干扰. 在 STPP-CdS QDs 为 1.0 mL, pH 值为 8.15, 激发波长为 340 nm, 发射波长为 483 nm 的条件下, 用本方法对实际矿泉水样中的 Fe 进行测定, 回收率为 $95.0\% \sim 105.0\%$

2.4 机理探讨

CdS 禁带宽度为 2.4 eV, 导带电位为 -0.9 V , 价带电位是 $+1.5 \text{ V}$ (均相对于标准氢电极, pH = 7)^[8]. QDs 受光激发后在导带中形成光生电子 e_{CB}^- , 在价带中形成空穴 h_{VB}^+ . 这种电子空穴对具有很强的氧化和还原活性, 因而 d 电子未填满的过渡金属离子易捕获 e_{CB}^- , 减少其与 h_{VB}^+ 复合的机会, 通过电子转移导致 QDs 的荧光猝灭.

Fe^{2+} 是具有变价的过渡金属离子, d 电子未满, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电极电位是 0.771 V , 高于 CdS 的导带电位且低于 CdS 价带电位. 因此, STPP-CdS QDs 表面吸附的 Fe^{2+} 或其络合物可从 CdS 价带上捕获空穴形成 Fe^{3+} , 同时, Fe^{3+} 从 CdS 导带上捕获光生电子生成 Fe^{2+} , 如图 6 所示. 它有效地减少光生电子和空穴的复合, 所导致 CdS QDs 的荧光显著猝灭在热力学上是可行的. 由此可见, Fe^{2+} 与 STPP-CdS QDs 之间能进行有效的电子转移, 象振动一样消耗掉光生电子和空穴的能量, 从而导致 STPP-CdS QDs 荧光的显著猝灭.

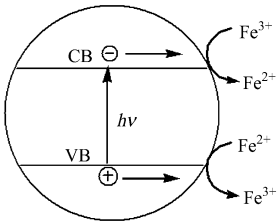


图 6 Fe^{2+} 对 STPP-CdS QDs 荧光猝灭机理

Fig. 6 Fluorescence quenching mechanism of STPP-CdS QDs by Fe^{2+}

3 结束语

用三聚磷酸钠作稳定剂, 在碱性环境下以硫脲作硫源, 成功制备了稳定性好、分散较均匀, 半峰宽为 25 nm 左右的水溶性 CdS QDs. 通过调节起始 pH 值三聚磷酸钠, 硫脲的量和控制回流时间可以合成发射峰位于 $430 \sim 490 \text{ nm}$ 的 CdS QDs. 建立了一种基于不经化学修饰 CdS QDs 作为金属离子探针直接测定 Fe 的新方法, 检测限可达 $6.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

参考文献:

- [1] COSTA-FERNÁNDEZ J M, PEREIRO R, SANZ-MEDEL A. The use of luminescent quantum dots for optical sensing[J]. Trends Anal Chem, 2006, 25(3): 207-218.
- [2] ZHAO Dan, CHAN W H, HE Zhi-ke, et al. Quantum dot-ruthenium complex dyads: Recognition of double-strand DNA through dual-color fluorescence detection[J]. Anal Chem, 2009, 81(9): 3537-3543.
- [3] CHEN Wen-bin, WANG Xin, TU Xi-juan, et al. Water-soluble off-on spin-labeled quantum-dots conjugate[J]. Small, 2008, 4(6): 759-764.
- [4] CHEN Chun-yen, CHENG Chiu-ting, LAI Chih-wei, et al. Potassium ion recognition by 15-crown-5 functionalized CdSe/ZnS quantum dots in H₂O[J]. Chem Commun, 2006, 42(3): 263-265.
- [5] CAI Zhao-xia, YANG Hong, ZHANG Yi, 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.
- [6] CHEN Jin-long, ZHU Chang-qing. Functionalized cadmium sulfide quantum dots as fluorescence probe for silver ion determination[J]. Anal Chim Acta, 2005, 546(2): 147-153.
- [7] GATTÁS-ASFURA M K, LEBLANC R M. Peptide-coated CdS quantum dots for the optical detection of copper(II) and silver(I)[J]. Chem Commun, 2003, 39(21): 2684-2685.
- [8] 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 等. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(11): 2285-2302.
- [9] ROGACH A L, FRANZL T, KLAR T A, et al. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art[J]. J Phys Chem: C, 2007, 111(40): 14628-14637.
- [10] 刘迪, 程伟青, 严拯宇. 硫化镉纳米粒子的合成及荧光猝灭法测定 Cu²⁺ 的初步研究分析化学[J]. 2007, 35(6): 825-829.
- [11] 刘辉, 李文友, 尹洪宗. CdS 纳米粒子制备的影响因素及 CdS 纳米粒子-酚藏花红体系的光谱特性[J]. 化学学报, 2005, 63(4): 301-306.
- [12] CHEN Yong-fen, ROSENZWEIG Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes[J]. Anal Chem, 2002, 74(19): 5132-5138.
- [13] YU W W, QU Lian-hua, GUO Wen-zhuo, et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals[J]. Chem Mater, 2003, 15(14): 2854-2860.

Sodium Tripolyphosphate-Stabilized CdS QDs of Trace Iron by Fluorescence Quenching Method

YANG Chuan-xiao, SUN Xiang-ying

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The uniform dispersion and water-soluble CdS quantum dots (QDs) stabilized by sodium tripolyphosphate (STPP) were successfully synthesized in an alkaline medium, where the S²⁻ was obtained from thiourea. The half peak width of CdS QDs was about 25 nm. The fluorescence spectral properties of CdS QDs with varying adding amount of STPP and thiourea, pH values, and reaction time were investigated. By the STPP-CdS QDs as ion probe, a new fluorescence quenching method for the determination of trace iron (II) was developed. The fluorescence quenching results followed the Stern-Volmer equation, and the values of F_0/F at 483 nm is linearly proportional to the concentration of Fe²⁺ from 0.02~1.20 μmol · L⁻¹. The detection limit of the developed method was 6.7 nmol · L⁻¹ for Fe²⁺. Mineral water samples were analyzed with the relative standard deviation (RSD) of 2.2%~3.8% and the recovery of 95.0%~105.0%.

Keywords: sodium tripolyphosphate; CdS QDs; iron (II); fluorescence quenching

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 陈国华)