

痕量铜离子光化学传感器的设计与研制

张浩东^{1,2}, 郑守国^{1*}, 李 森¹, 石怀文¹, 张 健^{1,3}, 高会议¹

1. 中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽 合肥 230031

2. 中国人民解放军陆军军官学院, 安徽 合肥 230031

3. 无锡中科智能农业发展有限公司, 江苏 无锡 214105

摘要 针对量子点荧光猝灭法检测 Cu^{2+} 大多通过实验室化学分析或大型仪器检测而难以满足现场检测需求的问题, 设计了一种可用于现场检测的痕量 Cu^{2+} 光化学传感器, 主要包括光学感知模块与信号处理模块, 光学感知模块完成激光光源的输出与荧光的激发, 信号处理模块完成微弱荧光信号的光电转换、信号放大、数据处理与显示。利用自行研制的光电采集、转换与信号处理系统完成痕量 Cu^{2+} 的快速检测, 实现了检测仪器的小型化与低成本。实验结果表明, 在 Cu^{2+} 浓度 $30\sim 1\ 000\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内传感器检测结果具有较好的线性关系, 拟合后的直线方程为 $y=0.109\ 77x+11.872\ 32$, 线性度为 $0.994\ 82$, 标准方差 $3.994\ 24$, 检测下限达到 $30\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 传感器响应时间为 $40\ \text{s}$, 实验测定了其他共存离子对 Cu^{2+} 检测结果的干扰, 实验结果表明该传感器可以满足痕量 Cu^{2+} 现场检测的需求。

关键词 CdTe 量子点; 重金属检测; 荧光猝灭; 光化学传感器

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)12-3411-05

引言

铜是人体必需的微量元素, 但过量摄入铜也会产生毒性, 从而引起 Wilson's, Menkes 和 Alzheimer's 等神经性疾病^[1,2]。量子点(quantum dots)是一种高效的光致发光纳米晶体, 它可以把电子锁定在一个微小的三维空间内, 当受到一定波长的激光激发后, 电子会跃迁到更高的能级。当这些电子再次回到原来较低的能级的时候, 会发射出一定波长的荧光。近年来, 基于量子点独特的荧光特性^[3], 量子点荧光猝灭法已被广泛应用于重金属离子检测。然而由于其实验条件需要大型荧光光谱仪, 不易在检测现场使用, 限制了量子点荧光猝灭在实际中的推广与应用, 因此, 探索价格低廉、流程简单的利用量子点荧光猝灭技术测定 Cu^{2+} 的检测方法, 具有重要意义^[4]。

在制备稳定、可靠的半导体量子点的基础上, 针对目前量子点荧光猝灭法检测重金属大多在实验室内通过化学分析或大型仪器检测而不易于现场检测的弱点, 利用自行研制的光电采集、转换与处理模块完成痕量铜离子的现场检

测, 缩短检测时间, 降低检测成本。实验验证了传感器的稳定性、线性度、检测限等参数, 结果表明传感器的检测范围为 $30\sim 1\ 000\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 线性度为 $0.994\ 82$, 检测时间为 $40\ \text{s}$, 满足现场实时、快速、准确的检测要求。

1 Cu^{2+} 光化学传感器设计

所设计的 Cu^{2+} 光化学传感器主要包括光学感知模块与信号处理模块两个部分。光学感知模块完成激光光源的输出与荧光的激发, 其中参比光路消除环境光源的干扰, 检测光路检测光强。信号处理模块完成微弱信号的转换、放大、比对与显示。介绍了 CdTe 量子点制备方法以及根据实际检测需要选用的量子点溶液浓度。

1.1 Cu^{2+} 光化学传感器检测系统结构设计

Cu^{2+} 光化学传感器检测系统主要完成量子点荧光的激发, 消除环境光源的外部干扰, 检测信号的分析与处理。系统主要由光学感知模块与信号处理模块构成, 总体结构如图 1 所示。

收稿日期: 2012-05-10, 修订日期: 2012-09-15

基金项目: 国家(863 计划)项目(2011AA100704), 江苏省第八批“六大人才高峰”项目(2011-wlw-005)和江苏省科技支撑计划项目(BE2011432)资助

作者简介: 张浩东, 1980 年生, 中国科学院合肥物质科学研究院博士研究生 e-mail: zhd_otto@sina.com

* 通讯联系人 e-mail: zhshg1985@163.com

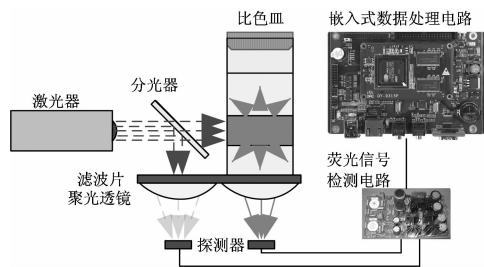


Fig. 1 Structure of the sensor

1.1.1 光学感知模块

光学感知模块完成激光光源的输出与荧光的激发,它包括半导体激光器(法国 Oxxius 公司,波长 405 nm,输出功率 250 mW,功率稳定性 $\pm 0.5\%$,光学噪声 $<0.5\%$,光束质量 <1.35)、分光器、石英比色皿、滤光片(500 nm 高通)、聚光透镜等组成。半导体激光器自带温度补偿电路,有相对稳定的输出功率与波长;选用的高通滤光片滤除波长小于 500 nm 的干扰信号(主要是激光源发出的 405 nm 的紫光与环境中的自然光),而 CdTe 量子点激发的荧光波长在 500~800 nm 之间,可以全部通过;系统引入了 1 \rightarrow 2 分光器,将光源发出的激光按光强 1:9 的比例分为两路:检测光路和参比光路,检测光路检测激发光强;参比光路消除光源与环境的波动对检测结果的影响,提高了检测的准确性。

1.1.2 信号处理模块

信号处理模块完成微弱信号的转换、放大、比对与显示,主要由荧光信号检测电路与嵌入式数据处理电路组成。荧光信号检测电路主要由前级光电转换电路与后级滤波放大电路组成。前级光电转换电路的核心是 PIN 光电二极管(型号 PC10-6-TO5,暗电流 100 pA,光谱响应范围 440~1 000 nm,光谱响应峰值波长 600 nm),实验中置于聚光透镜的焦点位置,保证了激发的荧光全部进入光电二极管的感光面。光电转换电路采用互阻放大器,实现了微弱荧光信号到电信号的转换。后级滤波放大电路使用的是二阶压控电压源低通滤波,由两节 RC 滤波电路和同相比例放大电路组成。嵌入式数据处理电路的原理是:首先通过已知浓度的 Cu^{2+} 溶液实验得到一个检测的标准曲线,将该曲线内置于嵌入式微处理器中,当经 AD 转换后的电信号值进入系统后,嵌入式系统通过检测值与标准曲线的比对获得 Cu^{2+} 浓度值,通过多次采样取平均值后以曲线的形式在 LCD 液晶显示屏中直观的显示出来,实现了检测结果的可视化。

1.2 CdTe 量子点制备

取 0.228 4 g 氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)与 0.192 9 g 巯基乙胺样品,混合后加入到 250 mL 超纯水(除氧)中,再利用盐酸将其 pH 值调到 5,制成含有巯基化合物与镉离子的混合溶液。然后,将 5 mL 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸溶液注入该混合溶液中。将 H_2Te 通入上述镉离子溶液中,匀速搅拌 20 min 后,加热回流,可得到表面氨基功能化的碲化镉量子点水溶液^[5]。采用 AFM(上海海兹思光电科技有限公司 NanoFirst-3100)表征量子点的微观结构,将量子点样品均匀旋涂在云母片表面,选用弹性系数为 $40 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,型号为

Tap300 的探针,轻敲模式扫描云母片表面的样品。滴加量子点水溶液到碳涂层铜网(400 目),空气中自然干燥。在 200 kV 电压下用透射电子显微镜(JEOL JEM-2010 transmission electron microscope)观测量子点的形貌大小和分散状态。结果表明:所合成的量子点分布较均匀,粒径均在 3.8 nm 左右,没有出现大量聚集现象,发射波长峰位在 550 nm 附近。

量子点浓度对激发的荧光强度会产生明显的影响,实验检测了 $2.5 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围的量子点激发荧光峰强度,如图 2 所示。

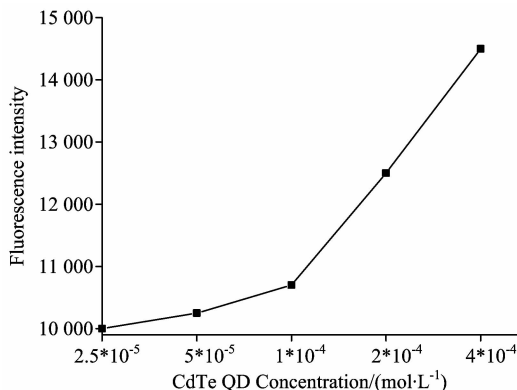


Fig. 2 Relationship between quantum dot concentration and fluorescence intensity

由图可以看出量子点浓度很稀时,荧光强度弱,少量的 Cu^{2+} 的加入就会引起体系较大程度的相对荧光猝灭,这种情况下研制的传感器灵敏度较高,但是线性范围过窄,能检测的铜离子浓度范围小;当量子点浓度很高时,由于颗粒之间的相隔距离很小,比较容易发生荧光猝灭,但是由于背景荧光很强,荧光猝灭的相对强度较弱,因此少量 Cu^{2+} 的加入引起体系的荧光猝灭相对程度也较小,这就导致了传感器检测灵敏度的降低。综合可知量子点的浓度是决定传感器线性范围与检测限的一个矛盾量,考虑到本设计传感器的实用性(线性范围: $30 \sim 1\,000 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 检测下限: $30 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$),最终选用 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (按 Cd^{2+} 浓度计算)的量子点溶液。

2 结果与讨论

2.1 传感器检测

选取浓度范围在 $30 \sim 3\,000 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液,经本传感器检测,以输出的电压差值作为坐标 Y 轴, Cu^{2+} 浓度值作为 X 轴,结果如图 3 所示。

由图 3 可见,在 Cu^{2+} 浓度为 $30 \sim 3\,000 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,检测结果的线性关系不是很理想。通过 Origin 软件进行线性拟合分析,发现检测结果在 Cu^{2+} 浓度 $30 \sim 1\,000 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内具有较好的线性关系,拟合后的直线方程为 $y = 0.109\,77x + 11.872\,32$,线性度为 0.994 82,标准方差为 3.994 24。传感器检测系统可以通过电压变化的线性回归方程计算出 Cu^{2+} 浓度,如图 4 所示。

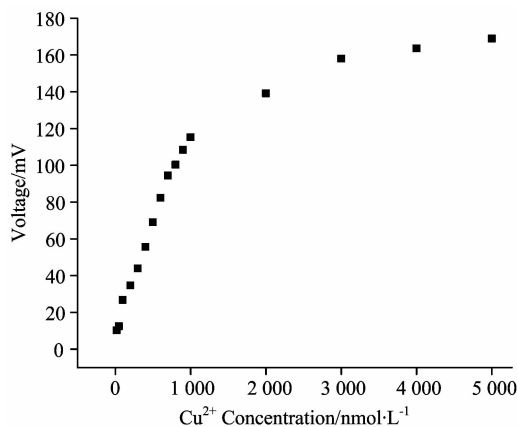


Fig. 3 Test results of different concentrations of Cu^{2+}

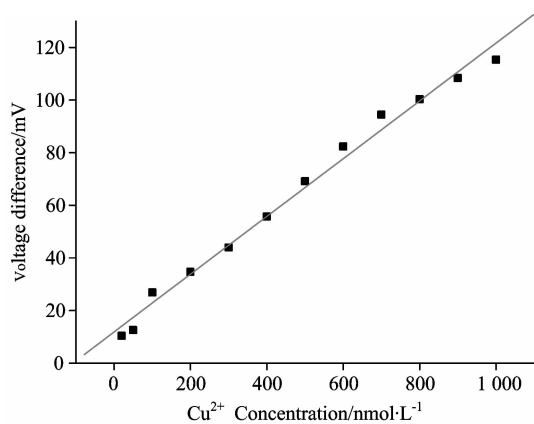


Fig. 4 Standard curve

室温下,向传感器比色皿内加入 $620 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜离子溶液,每隔 5 s 记录一次传感器的输出电压值,结果如图 5 所示。可以看出反应刚开始时检测电压变化的速率较快,但 20 s 后电压增强的速率变慢,40 s 后电压变化很小,趋于稳定,说明传感器对 Cu^{2+} 检测时间为 40 s,满足现场快速检测要求。

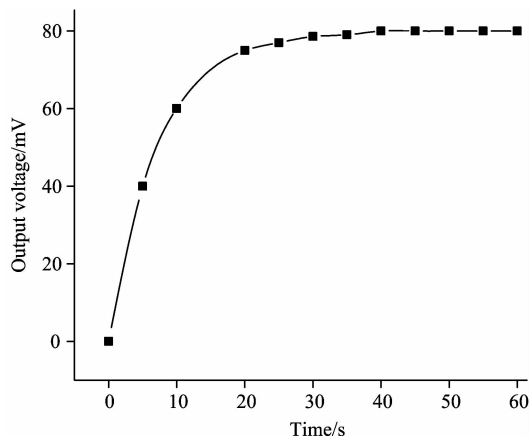


Fig. 5 Effect of the time

2.2 环境因素干扰

2.2.1 稳定性实验

首先,实验研究合成的 CdTe 量子点的自身稳定性。对比了新制备 CdTe 量子点溶液与低温避光放置 2 个月后的量子点溶液的荧光光谱特性,发现放置 2 个月的量子点荧光发射峰位与强度与刚制备出时相比,几乎没有任何光谱移动现象发生,半峰宽也没有明显变化。相关文献表明,水相制备的量子点溶液在 4°C 的冰箱中避光保存时间长达 3 年,溶液仍然分散性良好,没有明显沉淀生成,其光学性质保持良好,荧光光谱未见显著的变化。因此,制备的 CdTe 量子点具有很好的稳定性,能长时间保存与使用,可以满足制作量子点荧光猝灭传感器的需要。其次,研究了量子点抗光漂白性能,即抗光氧化性^[6]。试验对比了量子点在紫外灯照射下的荧光光谱的变化情况,分别取 6 份 CdTe 量子点样品,用 ZWF 三用紫外分析仪的紫外光分别连续照射 0, 1, 2, 3, 4, 5 h, 其荧光光谱随时间变化如图 6 所示。由图可见,量子点荧光发射峰与半峰宽基本不变,荧光强度略微衰减。综上可知本实验合成的量子点溶液具有较强的抗光氧化作用,可以用于 Cu^{2+} 检测传感器的制作,但是在保存的时候需要注意低温避光存放。

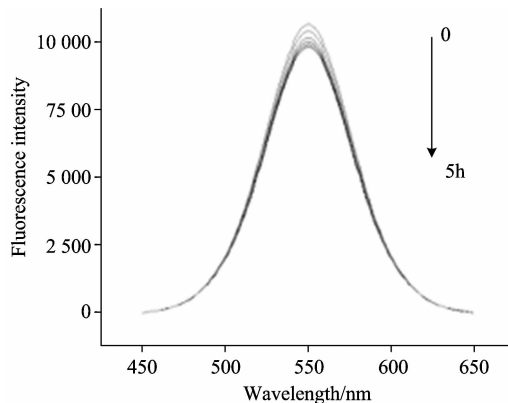


Fig. 6 Anti-photo-oxidation experiments

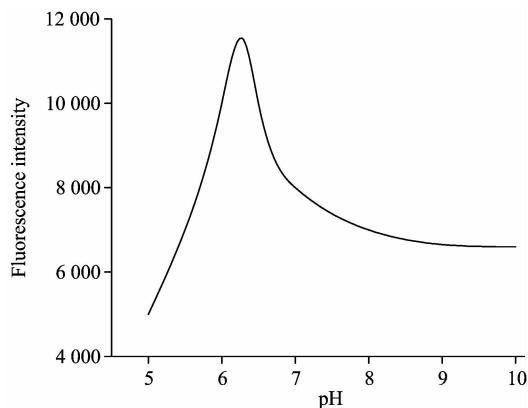


Fig. 7 Effect of pH on fluorescence intensity

2.2.2 pH 值对传感器检测特性的影响

随着 pH 值的逐渐降低, CdTe 量子点的荧光发射强度逐渐增强,当 pH 值为 6.5 时,荧光峰强度达到最大值,随着 pH 值的进一步降低,量子点的荧光峰强度渐减弱。这是因为当 pH 值从碱性减至 6.5 的过程中,在量子点的表面形

成了一层 Cd-SR 的复合物, 并包覆在量子点的表面, 使量子点进一步钝化, 因而量子效率有所增加, 当 pH 值进一步降低时, 由于巯基试剂的质子化, 破坏了上述 Cd-SR 这种复合物的平衡关系, 因而量子点的量子效率开始下降^[7]。

2.3 传感器的选择

在实际检测过程中, 样品中除了需要检测的 Cu^{2+} 外, 还可能含有大量的其他金属离子, 实验考察了一些常见的离子可能对 Cu^{2+} 测定的影响(见表 1)。选取 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的量子点溶液, Cu^{2+} 浓度为 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别加入含 K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} (浓度是 Cu^{2+} 1 000 倍); Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} (浓度是 Cu^{2+} 100 倍) 的溶液, 测定结果表明 K^+ , Na^+ , Li^+ 等离子对 Cu^{2+} 检测结果影响不大(低于 3%); Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} 等离子对 Cu^{2+} 测定结果稍有影响(3%~7%); Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} 等离子对 Cu^{2+} 测定结果有一定程度的影响(7%~10%), 检测样品中微量 Fe^{3+} 和 Ba^{2+} 的干扰可用 F^- 掩蔽消除, Zn^{2+} 离子可用 Cl^- 掩

蔽, Pb^{2+} 用酒石酸掩蔽。实际应用中可以有针对性的消除这些干扰因素较大的离子对结果的干扰。

2.4 现场检测

传感器检测自来水中的 Cu^{2+} 。取 5 份 2 mL 的自来水, 分别其中加入 0, 20, 40, 60, 80 μL 的浓度为 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准 Cu_2SO_4 溶液, 制作 5 份 Cu^{2+} 水溶液样本, 用设计的传感器检测结果如表 2 所示。

Table 2 Determination of Cu^{2+} in water samples

样品	1	2	3	4	5
背景值/($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	187	187	187	187	187
添加量/($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	100	200	300	400
检测值/($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	189	290	385	491	581
相对误差/%	1.069	1.045	0.516	0.821	1.022

Table 1 Tests for the interference of coexisting ions

共存离子	浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差/%	共存离子	浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差/%
K^+	1×10^{-4}	0.96	Ca^{2+}	1×10^{-4}	6.22
Na^+	1×10^{-4}	1.29	Fe^{3+}	1×10^{-5}	9.80
Li^+	1×10^{-4}	1.37	Zn^{2+}	1×10^{-5}	7.03
Mg^{2+}	1×10^{-4}	3.40	Ba^{2+}	1×10^{-5}	7.69
Al^{3+}	1×10^{-4}	4.71	Pb^{2+}	1×10^{-5}	9.83

3 结论

将 CdTe 量子点荧光猝灭技术应用于 Cu^{2+} 测定, 研制了一种现场快速检测铜离子的传感器。通过实验验证, 该传感器检测限为 $30 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度在 $30 \sim 1\,000 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内检测结果具有较好的线性关系, 线性度为 0.994 82, 检测时间约为 40 s。该传感器为测定痕量 Cu^{2+} 提供了一种快速、灵敏的现场检测器件。

References

- [1] Mercer J F B. Trends Mol. Med., 2001, 7(2): 64.
- [2] Strausak D, Mercer J F, Dieter H H, et al. Brain Res. Bull., 2001, 55(2): 175.
- [3] WAN Yi, LIN Zhang-bi, CHEN Qi-dan, et al(万 异, 林章碧, 陈奇丹, 等). Anal. Instr. (分析仪器), 2004, (3): 41.
- [4] SU Zhong-hua, WANG Ya-jing, ZHAO Huan, et al(苏中华, 王亚静, 赵 环, 等). Chinese J. Appl. Chem. (应用化学), 2011, 28(7): 842.
- [5] Zhang Kui, Zhang Zhongping, et al. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(22): 8424.
- [6] LIU Hui, SUN Xiang-ying, YANG Yan-hua, et al(刘 辉, 孙向英, 杨燕花, 等). Journal of Huaqiao University (Natural Science)(华侨大学学报), 2009, 30(5): 533.
- [7] Zhang H, Zhou Z, Yang B, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 8.

Design and Development of the Trace Cu^{2+} Optical Chemistry Sensor

ZHANG Hao-dong^{1, 2}, ZHENG Shou-guo^{1*}, LI Miao¹, SHI Huai-wen¹, ZHANG Jian^{1, 3}, GAO Hui-yi¹

1. Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

2. Army Officer Academy of PLA, Hefei 230031, China

3. China Sciences Intelligent Agriculture Development Co. Ltd. of Wuxi, Wuxi 214105, China

Abstract The present paper proposes an optical chemistry sensor used for real-time detection of trace Cu^{2+} , including the optical perception module and the signal processing module. The optical perception module gives the output of the laser light and excitation of fluorescence. The signal processing module completes optoelectronic conversion and amplification of the weak fluorescence signal as well as data processing and display. A self-developed optical acquisition, conversion and processing system was used to complete rapid detection of trace Cu^{2+} , miniaturizing and reducing the cost of the testing instruments. The experimental results show the proposed sensor responds linearly in a concentration range of $30\sim 1\ 000\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, with the linear equation $y=0.109\ 77x+11.872\ 32$, the linearity $0.994\ 82$, the standard deviation $3.994\ 24$, the detection limit $30\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the response time of the sensor 40 seconds. The experiment determines the interference of other ions with the Cu^{2+} test results. It shows that this sensor meets the demand of field detection for trace Cu^{2+} site testing.

Keywords CdTe quantum dots; Heavy metal detection; Fluorescence quenching; Optical chemistry sensor

(Received May 10, 2012; accepted Sep. 15, 2012)

* Corresponding author