

文章编号: 1007- 2985(2009)04- 0084- 08

# 量子点在定量分析中的应用研究综述\*

张文龙, 陈莉华

(吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000)

**摘要:** 量子点因其独特而优良的可见区荧光性质已在生物和医学的研究及应用方面取得了很大进展. 近年来, 量子点的应用已扩展至重金属离子、无机有机分子及药物的定量分析方面. 分析和综述了量子点在上述 3 方面的生物连接方法及定量分析方面的应用, 预测了未来发展的方向.

**关键词:** 量子点; 定量分析; 应用

中图分类号: O655

文献标识码: A

量子点是由半导体材料(通常由元素周期表的 II~ VI, III~ V 或 IV~ VI 族原子)制成的尺寸在 1~ 12 nm 的微粒. 由于其小尺寸而显示出独特的性质, 如量子尺寸效应、表面与界面效应、宏观量子隧道效应及特殊的光学、光化学、电学及非线性光学性质, 因而受到国内外各个领域学者的密切关注. 量子点的研究内容涉及物理、化学、材料科学及电子工程学等诸多学科. 最初, 量子点应用于微电子和光电材料领域, 之后量子点因其独特而优良的可见区荧光性质应用于生物和医学方面. 近年来, 随着量子点研究的不断深入, 量子点的应用已扩展至重金属离子、有机小分子及药物的定量分析方面, 并取得了很大进展. 目前研究较多的主要是  $Cd_x$  ( $X = S, Se, Te$ ) 以及以  $Cd_x$  为核心、其余半导体材料为外壳的核壳量子点. 本文概述这类量子点在无机离子、有机小分子及药物的分析检测中应用的研究进展.

## 1 重金属离子的含量测定

铜、铅、锌、镍、锰、镉和汞等重金属在微量浓度即可产生毒性. 故对此类离子的含量测定方法要求具有足够高的灵敏度. 量子点作为一种具有优良光学特性的标记物, 在金属离子的检测方面具有极高的灵敏度, 目前已逐渐应用于金属离子特别是有毒重金属离子的痕量微量分析.

### 1.1 $Hg^{2+}$ 的测定

汞对人体的危害很大, 会导致神经系统紊乱, 肝功能衰竭等等. 近年来, 常用表面经过修饰的量子点进行微量汞的测定. 对量子点的表面进行功能化修饰, 不仅可以解决量子点的水溶性问题, 而且可使量子点与目标分析物发生作用, 提高分析方法的选择性. 最初对量子点的修饰采用的是巯基类化合物, 如 Chen 等<sup>[1]</sup> 用巯基乙酸包裹的  $CdTe$  量子点用于  $Hg^{2+}$  的检测, 检出限为  $0.10 \mu g \cdot L^{-1}$ . 巯基类化合物为有毒物质, 且巯基类化合物对光催化氧化十分敏感, 容易从量子点表面脱落, 导致量子点团聚和降解. 之后, 量子点的修饰采用 L- 半胱氨酸, 不仅降低了毒性, 而且提高了水溶性和生物相容性. 如 Chen 等<sup>[2]</sup> 将  $CdSe$  量子点用 L- 半胱氨酸进行修饰, 经修饰的  $CdSe$  量子点与  $Hg^{2+}$  显示出很强的特异亲和力, 从而建立了一种

\* 收稿日期: 2009- 05- 21

基金项目: 湖南省教育厅自然科学基金重点项目(05A009); 湖南大学化学学生物传感与计量学国家重点实验室开放课题(2005019); 吉首大学回校博士基金资助项目

通讯作者: 陈莉华(1961- ), 女, 湖南吉首人, 吉首大学化学化工学院教授, 博士, 主要从事生物化学分析及纳米粒子在化学上的应用研究, E-mail chenlihua99@163.com.

简便、快速测定  $\text{Hg}^{2+}$  的方法. 在最佳条件下, 该法对  $\text{Hg}^{2+}$  的检出限可达  $6.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 已成功应用尿液、河水等 4 种实际样品中  $\text{Hg}^{2+}$  的测定, 取得了满意的结果. Cai 等<sup>[3]</sup> 合成了水溶性的 CdS 量子点, 也以 L- 半胱氨酸包覆, 作为  $\text{Hg}^{2+}$  的荧光探针. 研究中发现,  $\text{Hg}^{2+}$  对 CdS 量子点的猝灭程度依赖于溶液的 pH 值, 在最佳 pH 值下, 该法具有很高的灵敏度, 检测限为  $2.4 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 可用于水溶液中痕量汞的测定. 郑爱芳等<sup>[4]</sup> 也以 L- 半胱氨酸为稳定剂, 水溶液中合成了 CdSe 量子点, 在磷酸盐的缓冲介质中,  $\text{Hg}^{2+}$  在  $5.0 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度范围内对量子点有较强的猝灭作用, 检测下限为  $6.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 关于其他的修饰剂, 文献亦有报道. 如 Xia Y S 等<sup>[5]</sup> 在水介质中合成了巯基乙酸包覆的 CdTe 量子点. 为避免  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ag}^{+}$  的干扰, 进一步用变性的牛血清蛋白修饰 CdTe 量子点, 基于荧光猝灭法测定  $\text{Hg}^{2+}$ , 检出限为  $4.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Li 等<sup>[6]</sup> 用硫杯芳烃包覆的 CdSe/ZnS 核壳型量子点在乙腈中测定  $\text{Hg}^{2+}$ , 检出限为  $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 1.2 $\text{Ag}^{+}$ 的测定

过量的银离子使人体的蛋白质以及各种酶变性, 在皮肤上引起蓝色的银斑沉淀, 还会引起内脏器官水肿等症状, 严重时致人死亡. 最近 Liang 等<sup>[7]</sup> 合成了巯基乙酸修饰的 CdSe 量子点, 为改善它们的荧光强度与在水溶液中的稳定性, 在量子点表面修饰了牛血清白蛋白, 用于  $\text{Ag}^{+}$  测定, 检出限为  $7.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Gattàs Asfura 等<sup>[8]</sup> 将肽包裹的 CdS 量子点用于  $\text{Ag}^{+}$  的检测, 检出限为  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  级. 但这 2 种方法灵敏度相对较低, 且空白值较高, 所以在  $\text{Ag}^{+}$  的分析应用中受到限制. Chen 等<sup>[9]</sup> 以 L- 半胱氨酸对 CdS 量子点表面进行修饰, 为了提高稳定性及增强量子点与  $\text{Ag}^{+}$  之间的作用而加入了一定量的新鲜 L- 半胱氨酸, 使量子点在 545 nm 处发生了显著的荧光增强. 同时, 量子点的发射谱带发生显著红移. 该法的灵敏度显著提高, 检测限达到了  $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 而 Xia 等<sup>[10]</sup> 则合成了 4 种不同粒径的水溶性 CdTe 量子点, 并用巯基丙酸包覆, 首次系统地研究了不同粒径的 CdTe 量子点与  $\text{Ag}^{+}$  的相互作用. 实验发现, 小粒径的 CdTe 量子点对  $\text{Ag}^{+}$  具有更高的选择性和灵敏度, 检出限为  $0.002 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 更适于  $\text{Ag}^{+}$  的分析. Lai 等<sup>[11]</sup> 选择铋试剂 II 作为 CdS 量子点的修饰剂, 合成了表面修饰的量子点, 利用其有效官能团与银离子作用, 导致修饰的量子点的荧光增强作用, 建立了测定  $\text{Ag}^{+}$  的方法, 检出限为  $1.6 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 1.3 $\text{Cu}^{2+}$ 的测定

铜过剩可使血红蛋白变性, 损伤细胞膜, 抑制一些酶的活性, 从而影响机体的正常代谢, 并且还会导致心血管系统疾病. 早在 1997 年 Isarov 等<sup>[12]</sup> 就已经提出了用 CdS 量子点测定  $\text{Cu}^{2+}$  含量的方法, 并解释了其作用机制.  $\text{Cu}^{2+}$  通过在 CdS 量子点表面形成  $\text{Cu}_x\text{S}$  沉淀或者在 CdS 量子点上生成独立的  $\text{Cu}^{2+}$  而使量子点发生荧光猝灭. 2002 年 Chen 等<sup>[13]</sup> 发现配体的作用使得量子点对一些有生理作用的离子具有识别作用, 如以 L- 半胱氨酸或 1- 巯基甘油为稳定剂的 CdS 量子点与  $\text{Cu}^{2+}$  作用后发生荧光猝灭, 而对其他生理相关离子无响应. 由此将表面修饰的 CdS 量子点分别用作  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性离子探针, 检出限为  $0.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 随后, Gattàs Asfura 等<sup>[8]</sup> 则设计了 1 段 5 个氨基酸序列的五肽, 并以此五肽为稳定剂合成了 CdS 量子点, 根据荧光猝灭用于  $\text{Cu}^{2+}$  的检测. Xie 等<sup>[14]</sup> 对量子点的修饰进行了改进, 将 ZnS 包被的 CdSe 核壳型量子点表面用牛血清白蛋白 (BSA) 进行修饰, 利用 QDs-BSA 作为发光探针, 用于  $\text{Cu}^{2+}$  测定, 检出限为  $10 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Fernández Argüelles 等<sup>[15]</sup> 则发展了 CdSe 量子点测定  $\text{Cu}^{2+}$  的方法. 他们用 2 种不同的稳定剂 (2- 巯基乙基磺酸和 2- 巯基乙酸) 修饰 CdSe 量子点. 实验证明 2- 巯基乙基磺酸修饰的 CdSe 量子点对  $\text{Cu}^{2+}$  具有更高的灵敏度, 检出限为  $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 闫玉禧等<sup>[16]</sup> 以半胱氨酸和谷胱甘肽为稳定剂, 在温和条件下制备了 CdTe 半导体量子点. 基于荧光猝灭原理, 实现了对  $\text{Cu}^{2+}$  的定量检测. 在 pH 值为 6.2 的磷酸盐缓冲溶液中, 量子点的浓度为  $1.013 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 此方法对质量浓度在  $2 \sim 260 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内的  $\text{Cu}^{2+}$  猝灭程度呈很好的线性关系, 该方法的检出限为  $0.15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 刘迪等<sup>[17]</sup> 以淀粉为包裹剂, 硫脲为硫源, 通过简单且“绿色”的途径, 在水溶液中成功地合成了淀粉包裹的 CdS 纳米粒子. 并以该纳米粒子作为荧光探针, 探讨了痕量  $\text{Cu}^{2+}$  对其的荧光猝灭作用. 结果表明: 在最佳实验条件下, 在  $2.0 \sim 50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  测定区间内  $\text{Cu}^{2+}$  呈现良好的线性, 证明该方法灵敏度高且简便易行, 有望进一步开发其在生物样品微量元素分析中的应用. 应用核壳量子点对  $\text{Cu}^{2+}$  的检测也有报道, 如严拯宇<sup>[18]</sup> 的 CdSe/ZnS 量子点、Zhang<sup>[19]</sup> 的 CdSe/CdS 量子点、吴东平<sup>[20]</sup> 的 CdS/ZnS 量子点. 汪乐余<sup>[21]</sup>、王柯敏<sup>[22]</sup>、

Chen<sup>[23]</sup>、陈波<sup>[24]</sup>、赖艳<sup>[25]</sup>、Zhang<sup>[26]</sup>、Li<sup>[27]</sup>等人也在这一方面做了积极的探索,都获得了成功。

#### 1.4 其他金属离子测定

Emril Mohamed Ali 等<sup>[28]</sup>合成了谷胱甘肽修饰的 CdTe 和 CdZnSe 量子点,并以此为荧光探针建立了荧光猝灭定量检测 Pb<sup>2+</sup> 的新方法,检出限为 20 nmol · L<sup>-1</sup>。Chen 等<sup>[13]</sup>以 L- 半胱氨酸或 1- 巯基甘油为稳定剂的量子点与 Zn<sup>2+</sup> 离子作用后会产生荧光增强,将量子点成功地应用于 Zn<sup>2+</sup> 的分析当中,检出限为 0.8 μmol · L<sup>-1</sup>。叶敏等<sup>[29]</sup>常温下在水溶液中制备了半胱胺修饰的 CdS 纳米溶胶,以修饰的纳米粒子为荧光探针,建立了荧光猝灭定量检测 Mn<sup>2+</sup> 的新方法。在最佳实验条件下,测定 Mn<sup>2+</sup> 的线性区间为 0.053 40 ~ 77.62 mg · L<sup>-1</sup>,检出限为 0.016 78 mg · L<sup>-1</sup>。方法经济、简单、快速、灵敏度高、检出限比较低、检测范围宽,但存在过渡金属的干扰,有待克服。Li 等<sup>[30]</sup>采用一种新的修饰剂 L- 肉毒碱合成了核壳结构的 CdSe/ZnS 量子点,同时他们发现 Cd<sup>2+</sup> 能与量子点表面的 L- 肉毒碱发生作用,导致量子点的荧光增强,据此可应用于 Cd<sup>2+</sup> 的检测,检出限 0.15 μmol · L<sup>-1</sup>。

## 2 无机/有机分子的含量测定

与传统荧光探针分析法类似,将分子被测物引入量子点表面,由于引入的分析对象与量子点发生物理、化学作用,从而引起荧光增强或荧光猝灭,实现无机/有机分子的含量测定。

### 2.1 无机分子的含量测定

量子点对许多无机分子也有类似现象。Myung 等<sup>[31]</sup>在实验中发现,氧气对溶解于氯仿中的量子点的荧光具有强烈的增强作用,他们认为这种增强作用的产生是由于 CdSe 量子点与溶解于氯仿中的氧气发生作用从而导致其表面钝化所引起的。这种现象表明,未来量子点有望制备成为氧气传感器。陈志兵等<sup>[32]</sup>以巯基乙酸为稳定剂在水相中制备了 CdTe 纳米粒子,研究了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入对该纳米粒子吸收光谱和荧光发射光谱的影响。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入使得该纳米荧光探针的吸收和发射光谱强度均明显减弱。结果表明: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度在 4 × 10<sup>-6</sup> ~ 2 × 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> 范围内与体系的荧光强度差值呈良好的线性关系。线性相关系数 R 为 0.999 1,检测限为 1 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup>。据此,可望将纳米荧光探针应用于生物化学和环境化学中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分析测定。阎小青等<sup>[33]</sup>选用三乙醇胺修饰的 CdSe 量子点实现了对水溶液中 NO 的检测,线性范围分别为: 5.9 × 10<sup>-7</sup> ~ 2.1 × 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup> 和 2.1 × 10<sup>-5</sup> ~ 6.8 × 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup>,检测限为 3.9 × 10<sup>-7</sup> mol · L<sup>-1</sup>。该方法选择性好,不受 NO<sup>2-</sup>, NO<sup>3-</sup> 等主要干扰物质的影响,有望实现对 NO 的体内监测。

### 2.2 有机分子的含量测定

近 2 年来,量子点也用于有机小分子的测定。Diao 等<sup>[34]</sup>用巯基乙酸修饰的水溶性 CdTe 量子点基于荧光猝灭法测定了阳离子表面活性剂(特别是十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵和氯化十六烷基吡啶),检出限为 5.0 × 10<sup>-8</sup> mol · L<sup>-1</sup>。该方法灵敏度高,选择性好,而且避免使用有毒的有机溶剂,已应用于河水和商品样品中痕量阳离子表面活性剂的测定,结果令人满意。Vassiltsova 等<sup>[35]</sup>将 CdSe 量子点用于烃类化合物甲苯和二甲苯的含量测定,该研究将量子点分别用三辛基氧膦和硬脂酸(SA)稳定,用苯甲酸(BA)或五氟苯甲酸(FBA)进行修饰,将未经修饰和经 BA 和 FBA 修饰的量子点通过与聚甲基丙烯酸甲酯基质结合,形成复合膜。然后分别在 QD-SA, BA, FBA 体系中研究了甲苯和二甲苯气体对复合膜的猝灭作用。经修饰的复合膜对二甲苯和甲苯的检测限分别为 1.5 × 10<sup>-5</sup> 和 5.0 × 10<sup>-5</sup>,从而建立了一种用量子点测定烃类化合物的高灵敏度、高选择性的独特方法。Constantine 等<sup>[36]</sup>利用层层组装技术,将巯基乙酸修饰的 CdSe 量子点复合到有机磷水解酶和壳聚糖薄膜中,可以对磷酸二乙基对硝基苯基酯有响应。Ji 等<sup>[37]</sup>利用表面带负电的 CdSe/ZnS 量子点和带正电的蛋白之间的静电作用,合成了量子点-有机磷水解酶生物共轭体,并将其作为磷酸二乙基对硝基苯基酯的生物传感器,检测限达到 10 nmol · L<sup>-1</sup>。Shi 等<sup>[38]</sup>研究发现,微量的硝基化合物如 2,4,6-三硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、硝基苯、2,4-二硝基氯苯和硝基甲苯都可造成油酸包裹的 CdSe 量子点的荧光不同程度的猝灭,且猝灭程度与硝基化合物的浓度成线性关系,检测限分别为 1.5 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup>, 1.2 × 10<sup>-7</sup> mol · L<sup>-1</sup>, 1.1 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup>, 6.5 × 10<sup>-8</sup> mol · L<sup>-1</sup> 和 4.5 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup>。基于此可对含硝基化合物的地雷、炸药等爆炸性物质进行检测。张毅等<sup>[39]</sup>以 CdTe 量子点为荧光探针,基于荧光增敏法对同型半胱氨酸进行选择性的测定,检出限为 8 × 10<sup>-8</sup> mol · L<sup>-1</sup>。

用于正常人的空腹血浆中同型半胱氨酸的测定,结果为  $6.4 \sim 14.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法实用、可靠。Nazal 等<sup>[40]</sup> 研究发现,苯胺气体可以使聚合物薄膜包裹的 CdSe 量子点荧光猝灭,而三乙胺气体可以使聚合物薄膜包裹的 CdSe 量子点荧光增强。基于此,可开发出检测三乙胺和苯胺的传感器。Huang 等<sup>[41]</sup> 提出了一种简单的尿素传感系统的制备方案:由水溶性的巯基琥珀酸-量子点和尿素酶组成,以尿素酶为催化剂,使尿素发生催化降解,从而引起量子点荧光强度的增强,用于尿素的测定。Yuan 等<sup>[42]</sup> 利用葡萄糖氧化酶和 CdSe/ZnS 形成的检测系统基于荧光猝灭法测定了葡萄糖,检出限为  $1.0 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Mattoussi 等<sup>[43]</sup> 提出了一种基于量子点荧光共振能量转换的新分析方法。他们将一种能与麦芽糖作用的蛋白质包裹在 CdSe 量子点表面上,作为荧光供体,再将一种不发射荧光的染料用环糊精固定在蛋白质上,作为能量的受体。在激发量子点时,量子点产生的荧光被染料吸收。当体系中引入麦芽糖时,麦芽糖会与蛋白质作用将环糊精取代,使染料脱离量子点表面,荧光就重新释放出来。Hong Dinh Duong 等<sup>[44]</sup> 合成了 CdSe/ZnS 核壳量子点,并将葡萄糖氧化酶和辣根过氧化物酶包裹在量子点设计成荧光共振能量转移的探针用来测定葡萄糖。Goldman 等<sup>[45]</sup> 基于共振能量转移原理,将量子点键合到合适的抗体片段上就可以发展为水溶、纳米尺度、超灵敏的三硝基甲苯传感器,直接检测水环境体系中的三硝基甲苯。

### 2.3 核酸、蛋白质的含量测定

量子点也用于核酸、蛋白质等的测定。汪乐余等<sup>[46]</sup> 将功能化修饰的 CdS 用于小牛胸腺 DNA 的定量测定,线性区间为  $0.1 \sim 1.5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检测限为  $0.018 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与传统的有机染料相比,该方法简单、快速、灵敏度高。徐靖等<sup>[47]</sup> 基于 DNA 对量子点荧光的猝灭效应,将 CdTe/CdS 量子点作为荧光探针建立了一种简便快速测定 DNA 的荧光分析法。该方法测定小牛胸腺 DNA 线性范围为  $50.0 \sim 750.0 \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,检出限为  $20 \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。可用于合成样品的测定。汪乐余等<sup>[48]</sup> 合成了胶态纳米粒子 CdS,并在其外表面修饰一层巯基乙酸,使其具有水溶性,并能与生物分子作用,从而可利用其外表面的功能性基团对人血清白蛋白和 r-球蛋白进行测定。该方法在人血清白蛋白质量浓度为  $0.2 \sim 3.5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,体系的荧光强度与人血清白蛋白的浓度呈良好的线性关系,检出限为  $0.09 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当 r-球蛋白质量浓度在  $0.2 \sim 11.0 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,体系的荧光强度与 r-球蛋白的浓度呈良好的线性关系,检出限为  $0.18 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Yu 等<sup>[49]</sup> 合成了 3-巯基丙酸修饰的 CdTe/CdS 量子点。在优化的反应条件下,用制备的量子点荧光探针对于牛血清白蛋白进行了定量测定,线性范围是  $0 \sim 1.2 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-3}$ ,检出限为  $5.4 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-3}$ 。钟萍等<sup>[50]</sup> 将 11-巯基烷酸修饰的 dSe/CdS 纳米晶作为荧光探针对于溶菌酶进行了定量测定,在最佳实验条件下,线性响应范围为  $0 \sim 44 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,检出限为  $2.33 \times 10^{-7} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。该方法成功测定了鸡蛋清中溶菌酶的浓度。陈莉华等<sup>[51-53]</sup> 以巯基乙酸为稳定剂和表面修饰剂合成了 CdS, CdTe, CdSe 纳米粒子,经胃蛋白酶对其表面修饰后测定胃蛋白酶,检测限分别为  $0.13, 0.28, 0.36 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已用于人体胃液胃蛋白酶的测定。

近年来,一些研究者将量子点作为电极的修饰材料并应用于蛋白质的测定,也取得了满意的结果。如李平等<sup>[54]</sup> 制备了聚乙烯吡咯烷酮表面修饰的 CdS 半导体纳米晶体,并将其修饰玻碳电极,用于血红蛋白的电化学行为的研究。实验结果表明:血红蛋白在该修饰电极上有良好的电流响应,流动注射分析结果进一步表明该修饰电极具有好的稳定性和重现性。在  $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度范围内,血红蛋白的浓度与其响应电流呈良好的线性关系,线性相关系数为  $0.9986$ ,检出限为  $5.0 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将该方法用于全血中血红蛋白的测定,获得了良好的结果。张莉等<sup>[55]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)表面修饰的 CdS 导体量子点,将其修饰在玻碳电极表面制得量子点修饰电极,并研究了肌红蛋白在该量子点修饰电极上的电化学行为。实验结果表明:PVP/CdS 量子点修饰电极对肌红蛋白具有催化还原作用,且还原峰电流与被测蛋白质浓度呈良好线性关系。流动注射分析结果进一步表明该量子点修饰电极具有高的稳定性和好的重现性,检出限为  $2.0 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,该电极可作为检测肌红蛋白的新型高灵敏度电化学传感器。

## 3 药物的含量测定

对药物进行定量测定不论对药物分析还是对临床医学都十分重要。量子点极高的灵敏度使其在药物

含量测定中渐显优势,基于量子点的荧光猝灭法、荧光增敏法对药物进行定量测定屡见报道。Liang 等<sup>[56]</sup>基于安体舒通与 CdSe 量子点作用发生荧光猝灭而建立测定安体舒通含量的方法,该法简便、迅速。在最佳条件下,安体舒通浓度与量子点荧光强度在  $2.5 \sim 700 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内呈线性相关,相关系数达到 0.997,检测限为  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Liao 等<sup>[57]</sup>将水溶性的 CdS 量子点用巯基乙酸包覆,通过阿霉素与其作用引起的荧光猝灭建立了含量测定方法,解决了阿霉素含量测定的难题。在 Britton Robinson 缓冲液中(pH 值为 7.00),阿霉素对 CdS 量子点的猝灭很弱,不能直接用于阿霉素的测定。加入阳离子表面活性剂如十六烷基三甲基溴化铵,阿霉素可与量子点通过静电作用相结合,形成一种新的化合物,使猝灭强度显著增加,实验结果理想,检测限达  $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。张犁黎等<sup>[58]</sup>以硫代乙酰胺与  $\text{Cd}^{2+}$  在碱性溶液中反应制备了 CdS 荧光纳米粒子。该纳米粒子的荧光强度强烈的被药物成分柳氮磺吡啶所猝灭,建立了一种高选择性的测定柳氮磺吡啶的荧光分析新方法。结果表明:在 pH 值为 11.2 时,对于柳氮磺吡啶的检测下限可达到  $1 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,线性范围为  $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。方法已用于药片中柳氮磺吡啶的测定。Wang 等<sup>[59]</sup>将对 pH 敏感的 CdTe 量子点作为质子探针测定硫普罗宁,基于荧光猝灭法建立了一种简便、快速、高选择性的测定硫普罗宁的方法,检测下限可达到  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该方法成功用于药片中硫普罗宁的测定。Liu 等<sup>[60]</sup>采用微波法合成了巯基乙酸修饰的 CdS 量子点,基于荧光猝灭法测定了磺胺嘧啶,检出限为  $8.0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用于注射液中磺胺嘧啶的测定,结果令人满意。田建泉等<sup>[61]</sup>以巯基乙酸为稳定剂,在水溶液中合成了具有特殊光学性质的水溶性 CdSe/CdS 量子点。以该量子点为荧光探针,基于荧光猝灭法对芹黄素进行了定量检测,检出限为  $0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用于合成样品的分析,方法可靠、重现性好。Sun 等<sup>[62]</sup>在水溶液中合成了巯基乙酸包覆的 CdTe 量子点,并作为荧光传感器选择性的测定维生素 B6,检出限为  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,适用于维生素 B6 片剂和注射液的测定。Sun 等<sup>[63]</sup>还合成了柠檬酸修饰的 CdSe 量子点,基于荧光猝灭法测定维生素 B1,检出限为  $70 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。适用于维生素 B1 片剂和注射液的测定。凌霄等<sup>[64]</sup>采用荧光光谱和紫外光谱研究了 CdTe 量子点与广谱抗菌药物帕珠沙星的相互作用。结果表明:随着帕珠沙星浓度的增加,CdTe 量子点荧光强度有规律的降低。因此,该反应可作为一种新颖的快速检测帕珠沙星含量的方法。在一定条件下,帕珠沙星溶液的浓度与量子点荧光强度成线性关系,检测限为  $3.254 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。应用到冻干粉针剂和氯化钠注射液中帕珠沙星的含量测定,所得结果与标示量一致。Li 等<sup>[65]</sup>在碱性溶液中合成了 CdS 纳米粒子,并采用荧光光谱研究了 CdS 纳米粒子与环丙沙星的相互作用。研究发现:随着环丙沙星浓度的增加,CdS 纳米粒子荧光强度显著增强,在一定条件下,环丙沙星的浓度与量子点荧光强度成线性关系,检出限为  $7.64 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可用于人血清样品中环丙沙星的含量测定。

利用量子点探针的共振瑞利散射法测定药物含量也有报道。王齐<sup>[66]</sup>等发展了一种用纳米 CdS 作探针,灵敏、简便并快速测定蒽环类抗癌药物的共振瑞利散射新方法。在一定条件下,共振瑞利散射(RRS)、二级散射(SOS)和倍频散射(FDS)的散射强度均与药物的浓度成正比,对于米托蒽醌、表柔比星和柔红霉素的测定具有高灵敏度,检出限在  $3.6 \sim 9.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  之间。其中对米托蒽醌测定灵敏度最高,检出限分别为  $4.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (RRS),  $3.8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (SOS)和  $3.6 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (FDS)。闫炜等<sup>[67]</sup>以 3-巯基丙酸为稳定剂,合成了具有特殊光学性质的水溶性核壳型 CdTe/CdS 量子点。基于细胞色素 c 对该量子点的共振瑞利散射有显著的增强作用,建立了一种快速检测细胞色素 c 的方法。在 pH 值为 7.0 的磷酸盐缓冲液中,量子点在 385 nm 波长处的共振瑞利散射的增强与细胞色素 c 浓度呈线性关系,线性范围为  $0.036 \sim 1.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检出限为  $10.8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法已用于人体血清中细胞色素 c 含量的测定,也可用于细胞色素 c 注射液纯度的检测。刘正文等<sup>[68]</sup>以巯基乙酸作稳定剂在水相中合成水溶性 CdS 量子点。在 pH 值为 6.59 的水溶液中,CdS-QDs 与氨基糖苷类抗生素(新霉素和链霉素)凭借静电引力和疏水作用力结合,形成粒径更大的聚集体,导致共振瑞利散射增强并产生新的 RRS 光谱,最大的 RRS 峰都位于 310 nm,同时二级散射和倍频散射强度明显增强。3 种散射强度均与药物浓度在一定范围内成正比,反应灵敏度高,对 2 种药物的检出限在  $1.7 \sim 25.7 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  之间。其中以新霉素体系灵敏度较高,检出限分别为  $1.7 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (RRS),  $5.2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (SOS)和  $4.4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (FDS)。据此建立了一种以 CdS 量子点作探针,灵敏、简便、快捷测定氨基糖苷类抗生素的共振瑞利散射新方法。随着对量子点的研究越来越深入,量子点在药物的含量测定领域会

有更多的应用.

## 4 展望

近年来,分析化学的快速发展使得超灵敏技术对有毒离子和痕量物质的定量和快速检测成为今后的研究热点.量子点荧光猝灭法、荧光增敏法、共振瑞利散射法、荧光共振能量转换法以及电学性质用于物质(如金属离子、无机有机分子、药物分子)的测定当中.因此,在环境检验、药物分析甚至生命分析等领域具有潜在的应用价值.如何实现对物种的高选择分析测定,如何同时测定环境和生物样品中多种组分仍是目前具有挑战性的课题.量子点技术的不断发展和完善必然会给分析化学领域带来新的发展契机,进一步的研究和新方法的提出将开辟量子点在分析领域中广阔的应用前景.

### 参考文献:

- [1] CHEN B, YU Y, ZHOU Z T, et al. Synthesis of Novel Nanocrystals as Fluorescent Sensors for  $Hg^{2+}$  Ions [J]. *Chem. Lett.*, 2004, 33(12): 1 608– 1 609.
- [2] CHEN J L, GAO Y C, XU Z B, et al. A Novel Fluorescent Array for Mercury(II) Ion in Aqueous Solution with Functionalized Cadmium Selenide Nanoclusters [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 577(1): 77– 84.
- [3] CAI Z X, YANG H, ZHANG Y, 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.
- [4] 郑爱芳, 方典军, 陈金龙. 功能化硒化镉量子点的制备以及作为汞离子荧光探针的研究 [J]. *安庆师范学院学报: 自然科学版*, 2008, 14(2): 12– 17.
- [5] XIA Y S, ZHU C Q. Use of Surface Modified CdTe Quantum Dots as Fluorescent Probes in Sensing Mercury (II) [J]. *Talanta*, 2008, 75(1): 215– 221.
- [6] LI H B, ZHANG Y, WANG X Q, et al. Calixarene Capped Quantum Dots as Luminescent Probes for  $Hg^{2+}$  Ions [J]. *Mater. Lett.*, 2007, 61(7): 1 474– 1 477.
- [7] LIANG J G, AI X P, HE Z K, et al. Functionalized CdSe Quantum Dots as Selective Silver Ion Chemodosimeter [J]. *Analyst*, 2004, 129(7): 619– 622.
- [8] GATTÀS ASFURA K M, LEBLANC R M. Peptide Coated CdS Quantum Dots for the Optical Detection of Copper(II) and Silver(I) [J]. *Chem. Commun.*, 2003(21): 2 684– 2 685.
- [9] CHEN J L, ZHU C Q. Functionalized Cadmium Sulfide Quantum Dots as Fluorescence Probe for Silver ion Determination [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 546(2): 147– 153.
- [10] XIA Y S, CAO C, ZHU C Q. Two Distinct Photoluminescence Responses of CdTe Quantum Dots to Ag(I) [J]. *Journal of Luminescence*, 2008, 128(1): 166– 172.
- [11] LAI S J, CHANG X J, MAO J, et al. Determination of Silver Ion with Cadmium Sulfide Quantum Dots Modified by Bismuthiol II as Fluorescence Probe [J]. *Anal. Chim.*, 2007, 97(1/2): 109– 121.
- [12] ISAROV A, CHRYSOCHOOS J. Optical and Photochemical Properties of Nonstoichiometric Cadmium Sulfide Nanoparticles: Surface Modification with Copper(II) Ions [J]. *Langmuir*, 1997, 13(12): 3 142– 3 149.
- [13] CHEN Y F, ROSENZWEIG Z. Luminescent CdS Quantum Dots as Selective Ion Probes [J]. *Anal. Chem.*, 2002, 74(19): 5 132– 5 138.
- [14] XIE H Y, LIANG J G, ZHANG Z L, et al. Luminescent CdSe ZnS Quantum Dots as Selective  $Cu^{2+}$  Probe [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2004, 60(11): 2 527– 2 530.
- [15] FERNÁNDEZ ARGÜELLS M T, JIN W J, COSTA-FERNÁNDEZ J M, et al. Surface Modified CdSe Quantum Dots for the Sensitive and Selective Determination of Cu(II) in Aqueous Solutions by Luminescent Measurements [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 549(1– 2): 20– 25.
- [16] 闫玉禧, 牟颖, 金钦汉. 一种新型CdTe量子点关于测定铜离子的研究 [J]. *生命科学仪器*, 2007, 5(3): 14– 18.
- [17] 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  $Cu^{2+}$  的初步研究 [J]. *分析化学*, 2007, 35(6): 825– 829.
- [18] 严拯宇, 庞代文. 量子点荧光猝灭法测定中药饮片中的微量铜 [J]. *中国药科大学学报*, 2005, 36(3): 40– 43.

- [19] ZHANG Y H, ZHANG H S, GUO X F, et al. L-Cysteine Coated CdSe/CdS Core Shell Quantum Dots as Selective Fluorescence Probe for Copper(II) Determination [J]. *Microchemical Journal*, 2008, 89(2): 142– 147.
- [20] 吴东平, 张勇, 冯如朋, 等. 痕量铜的 CdS/ZnS 量子点荧光猝灭测定 [J]. *分析测试学报*, 2008, 27(6): 638– 640.
- [21] 汪乐余, 朱英贵, 朱昌青, 等. 硫化镉纳米荧光探针荧光猝灭法测定痕量铜 [J]. *分析化学*, 2002, 30(11): 1352– 1354.
- [22] 王柯敏, 王益林, 李朝辉, 等. CdTe 量子点荧光猝灭法测定铜离子的研究 [J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2005, 32(3): 2– 6.
- [23] CHEN B, ZHONG P. A New Determining Method of Copper(II) Ions at  $ng \cdot mL^{-1}$  Levels Based on Quenching of the Water Soluble Nanocrystals Fluorescence [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, 381(4): 986– 992.
- [24] 陈波, 曾娟, 戴燕, 等. 碲化镉纳米晶荧光猝灭法测定痕量铜(II) [J]. *分析科学学报*, 2005, 21(6): 633– 636.
- [25] 赖艳, 钟萍, 俞英. 新型量子点的合成及荧光法测定痕量 Cu(II) [J]. *化学试剂*, 2006, 28(3): 135– 138.
- [26] ZHANG L H, SHANG L, DONG S J. Sensitive and Selective Determination of  $Cu^{2+}$  by Electrochemiluminescence of CdTe Quantum Dots [J]. *Electrochem. Commun.*, 2008, 10(10): 1452– 1454.
- [27] LI H B, WANG X Q. Single Quantum Dot Micelles Coated with Gemini Surfactant for Selective Recognition of a Cation and an Anion in Aqueous Solutions [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 134(1): 238– 244.
- [28] ALI E M, ZHENG Y, YU H H, et al. Ultrasensitive  $Pb^{2+}$  Detection by Glutathione Capped Quantum Dots [J]. *Anal. Chem.*, 2007, 79(24): 9452– 9458.
- [29] 叶敏, 张友玉, 杨琴, 等. 半胱胺修饰的 CdS 纳米粒子荧光猝灭法测定锰离子 [J]. *应用化学*, 2008, 25(5): 534– 538.
- [30] LI H B, ZHANG Y, WANG X Q. L-Carnitine Capped Quantum Dots as Luminescent Probes for Cadmium Ions [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 127(2): 593– 597.
- [31] MYUNG N, BAE Y, BARD A J. Enhancement of the Photoluminescence of CdSe Nanocrystals Dispersed in  $CHCl_3$  by Oxygen Passivation of Surface States [J]. *Nano letters*, 2003, 3(6): 747– 749.
- [32] 陈志兵, 王鹏, 李艳, 等. 功能性 CdTe 纳米荧光探针的合成及光谱性质研究 [J]. *宿州学院学报: 自然科学版*, 2007, 22(5): 106– 108.
- [33] 阎小青, 尚卓缤, 王煜, 等. 基于三乙醇胺修饰的 CdSe 量子点两步荧光猝灭作用传感水溶液中 | 氧化氮 [A] // 中国化学会第 26 届学术年会分析化学分会场论文集 [C]. 2008.
- [34] DIAO X L, XIA Y S, ZHANG T L, et al. Fluorescence Detecting Cationic Surfactants Using Luminescent CdTe Quantum Dots as Probes [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 388(5/6): 1191– 1197.
- [35] VAEEILTSOVA O V, ZHAO Z Y, PETRUKINA M A, et al. Surface Functionalized CdSe Quantum Dots for the Detection of Hydrocarbons [J]. *Sensors and Actuators B*, 2007, 123(1): 522– 529.
- [36] CONSTANTINE C A, GATTAS ASFURA K M, MELLO S V, et al. Layer by Layer Films of Chitosan, Organophosphorus Hydrolase and Thioglycolic Acid Capped CdSe Quantum Dots for the Detection of Paraoxon [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, 107(50): 13762– 13764.
- [37] JI X J, ZHANG J Y, XU J M, et al. (CdSe)ZnS Quantum Dots and Organophosphorus Hydrolase Bioconjugate as Biosensors for Detection of Paraoxon [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109(9): 3793– 3799.
- [38] SHI G H, SHANG Z B, WANG Y, et al. Fluorescence Quenching of CdSe Quantum Dots by Nitroaromatic Explosives and Their Relative Compounds [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, 70(2): 247– 252.
- [39] 张毅. 水溶性量子点碲化镉测定同型半胱氨酸的研究 [J]. *分析测试学报*, 2008, 27(8): 844– 847.
- [40] NAZZAL A Y, QU L H, PENG X G, et al. Photoactivated CdSe Nanocrystals as Nanosensors for Gases [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(6): 819– 822.
- [41] HUANG C P, LI Y K, CHEN T M. A Highly Sensitive System for Urea Detection by Using CdSe/ZnS Core Shell Quantum Dots [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2007, 22(8): 1835– 1838.
- [42] YUAN J P, GUO W W, WANG E K. Quantum Dots-Bi enzyme Hybrid System for the Sensitive Determination of Glucose [J]. *Biosens. bioelectron.*, 2008, 23(10): 1567– 1571.
- [43] MATTOUSSI H, MAURO J M, GOLDMAN E R, et al. Self Assembly of CdSe ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(49): 12142– 12150.
- [44] HONG DINH DUONG A, JONG II RHEE. Use of CdSe/ZnS Core Shell Quantum Dots as Energy Transfer Donors in

- Sensing Glucose [ J ]. *Talanta*, 2007, 73(5): 899– 905.
- [45] GOLDMAN E R, MEDINTZ I L, WHITLEY J L, et al. A Hybrid Quantum Dot? Antibody Fragment Fluorescence Resonance Energy Transfer Based TNT Sensor [ J ]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(18): 6 744– 6 751.
- [46] 汪乐余, 郭 畅, 李茂国, 等. 功能性硫化镉纳米荧光探针荧光猝灭法测定核酸 [ J ]. *分析化学*, 2003, 31(1): 83– 86.
- [47] 徐 靖, 赵应声, 王洪梅, 等. 应用水相合成的 CdTe/CdS 核壳型量子点荧光探针测定 DNA [ J ]. *分析试验室*, 2006, 25(4): 50– 53.
- [48] 汪乐余, 周运友, 朱昌青, 等. 功能性 CdS 纳米荧光探针荧光增敏法测定人血清白蛋白 [ J ]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(4): 612– 614.
- [49] YU Y, LAI Y, ZHENG X L, et al. Synthesis of Functionalized CdTe/ CdS QDs for Spectrofluorimetric Detection of BSA [ J ]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 2007, 68(5): 1 356– 1 361.
- [50] 钟 萍. 11- 巯基烷酸修饰 CdSe/CdS 纳米晶的合成及荧光增敏法测定溶菌酶 [ J ]. *应用化学*, 2007, 24(12): 1 428– 1 432.
- [51] 陈莉华, 覃事栋, 卜 晓英, 等. 胃蛋白酶对 CdS 纳米粒子的表面修饰及分析应用 [ J ]. *吉首大学学报: 自然科学版*, 2008, 29(2): 96– 100.
- [52] 陈莉华, 覃事栋, 李朝阳. 胃蛋白酶对 CdTe 纳米粒子的表面修饰及分析应用 [ J ]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(2): 277– 282.
- [53] 陈莉华, 卜 晓英, 文世才, 等. CdSe 量子点的合成及标记胃蛋白酶的研究 [ J ]. *分析化学*, 2007, 35(8): 1 211– 1 214.
- [54] 李 平, 刘梅川, 张成林, 等. 聚乙烯吡咯烷酮/ 硫化镉量子点修饰电极的制备及其对血红蛋白的测定研究 [ J ]. *化学学报*, 2005, 63(12): 1 075– 1 080.
- [55] 张 莉, 刘梅川, 程欲晓, 等. PVP/CdS 量子点修饰电极的制备及其对肌红蛋白的直接电化学研究 [ J ]. *化学传感器*, 2005, 25(2): 51– 56.
- [56] LIANG J G, HUANG S, ZENG D Y, et al. CdSe Quantum Dots as Luminescent Probes for Spirolactone Determination [ J ]. *Talanta*, 2006, 69(1): 126– 130.
- [57] LIAO Q G, LI Y F, HUANG C Z. CdS Quantum Dots as Fluorescence Probes for Detection of Adriamycin Hydrochloride [ J ]. *Chem. Res. Chinese U.*, 2007, 23(2): 138– 142.
- [58] 张犁犁, 郑行望, 屈颖娟, 等. 硫化镉纳米粒子荧光猝灭测定柳氮磺吡啶 [ J ]. *陕西师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 34(2): 74– 76.
- [59] WANG Y Q, Ye C, ZHU Z H, et al. Cadmium Telluride Quantum Dots as pH- Sensitive Probes for Tiopronin Determination [ J ]. *Anal. Chim. acta*, 2008, 610(1): 50– 56.
- [60] LIU M, Xu L, CHENG W, et al. Surface Modified CdS Quantum Dots as Luminescent Probes for Sulfadiazine Determination [ J ]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 2008, 70(5): 1 198– 1 202.
- [61] 田建泉, 韦 盛志, 赵彦春, 等. CdSe/CdS 量子点荧光猝灭法测定芹黄素的研究 [ J ]. *分析试验室*, 2008, 27(10): 19– 22.
- [62] SUN J F, REN C L, LIU L H, et al. CdTe Quantum Dots as Fluorescence Sensor for the Determination of Vitamin B6 in Aqueous Solution [ J ]. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19(7): 855– 859.
- [63] SUN J F, LIU L H, REN C L, et al. A Feasible Method for the Sensitive and Selective Determination of Vitamin B1 with CdSe Quantum Dots [ J ]. *Microchimica Acta*, 2008, 163(3– 4): 271– 276.
- [64] LI D, YAN Z Y, CHENG W Q. Determination of Ciprofloxacin with Functionalized Cadmium Sulfide Nanoparticles as a Fluorescence Probe [ J ]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 2008, 71(4): 1 204– 1 211.
- [65] 凌 霞, 邓大伟, 钟文英, 等. 水溶性量子点荧光探针用于帕珠沙星的含量测定 [ J ]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(6): 1 317– 1 321.
- [66] 王 齐, 刘忠芳, 刘绍璞. 硫化镉纳米微粒作探针共振瑞利散射测定某些萘环类抗癌药物 [ J ]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(5): 837– 842.
- [67] 闫 炜, 张爱梅, 王怀生. CdTe/CdS 量子点共振瑞利散射光谱法测定细胞色素 C [ J ]. *理化检验: 化学分册*, 2008, 44(2): 107– 110.
- [68] 刘正文, 刘绍璞, 王 雷, 等. 水溶性硫化镉量子点作探针共振瑞利散射测定某些氨基糖苷类抗生素 [ A ] // 中国化学会第 26 届学术年会纳米化学分会论文集 [ C ]. 2008.

(下转第 99 页)



解过程带入 Fe.

### 参考文献:

- [1] 谭柱中, 梅光贵, 李维健, 等. 锰冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
- [2] 梅光贵, 钟竹前. 湿法冶金新工艺 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
- [3] 钟竹前, 梅光贵. 湿法冶金过程 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988.
- [4] 钟竹前, 梅光贵. 化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986.
- [5] 一楷如, 余逊贤. 锰矿开发与加工技术 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1992.
- [6] 张文山, 梅光贵. 电解金属锰硫化除重金属的理论分析与生产实践 [J]. 中国锰业, 2004(3): 8- 10.

## Effect, Source and Removal of Impurities in Electrolyzed Manganese Metal

ZHANG Wen shan, SHI Zhao jun

(Metallurgical Science and Engineering Institute of Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** This paper describes an important technology on how to make sure to acquire qualified electrolyzed manganese metal products, discusses the sulfuration purifying heavy metal principles and production process. It also includes an introduction of electrolyzed manganese metal product industrial standards and an analysis of detailed methods on how to satisfy the standards in manganese production.

**Key words:** electrolyzed manganese metal; impurity removal; quality standard

(责任编辑 易必武)

---

(上接第 91 页)

## Application of Quantum Dots in Quantitative Analysis

ZHANG Wen long, CHEN Li hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, 416000, Hunan China)

**Abstract:** Quantum dots have been used extensively for a wide range of application in biological detection and medical research based on their unique and excellent nature of the fluorescence. Recent advances have shown that the application of quantum dot has been extended to quantitative analysis for inorganic heavy metal ions, organic small molecule and drugs. In this article, we discuss recent developments in Qds bio conjugation, their applications in quantitative analysis as well as promising directions for future research.

**Key words:** quantum dot; inorganic heavy metal ions; organic small molecule; drug; quantitative analysis

(责任编辑 易必武)