

文章编号: 1000-7032(2013)07-0829-07

水溶性 CdTe 量子点荧光探针的制备表征及应用

周华健, 曹立新*, 高荣杰, 苏 革, 柳 伟, 赵艳玲, 王 磊

(中国海洋大学 材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266100)

摘要: 采用水相合成法, 在氮气气氛下, 以 3-巯基丙酸(MPA)为稳定剂制备了水溶性的 CdTe 量子点, 并通过荧光(PL)光谱、紫外可见(UV-Vis)光谱、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线粉末衍射(XRD)对样品进行了表征。XRD 结果表明量子点为立方闪锌矿结构, TEM 结果表明量子点分散性较好, 形状为球形, 平均粒径为 2.0 nm。进一步考察了回流时间、反应温度和体系 pH 值对量子点性能的影响, 结果表明: 回流时间、反应温度和体系 pH 值对量子点的粒径大小、粒径分布及生长速度均有影响。基于量子点对金属离子具有荧光响应的特性, 以 CdTe 量子点为荧光探针实现了对水溶液中 Ni^{2+} 的检测。

关键词: CdTe; 量子点; 荧光探针

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20133407.0829

Preparation, Characterization and Application of Water-soluble CdTe Luminescent Probes

ZHOU Hua-jian, CAO Li-xin*, GAO Rong-jie, SU Ge, LIU Wei, ZHAO Yan-ling, WANG Lei

*(Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)*** Corresponding Author, E-mail: caolixin@ouc.edu.cn*

Abstract: 3-Mercaptopropionic acid capped CdTe quantum dots (QDs) were synthesized in aqueous solution under nitrogen protection. The samples were characterized by photoluminescence (PL) spectroscopy, Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The XRD result show that CdTe QDs have a cubic zinc-blende structure, and the TEM result show that CdTe QDs are spherical with good dispersibility. The effects of reflux time, reflux temperature and pH on the property of QDs were studied. Experimental results show that reflux time, reflux temperature and pH can influence the particle size, size distribution and the rate of growth. The obtained CdTe QDs are water-soluble and have fluorescence sensitivity to Ni^{2+} ions, thus CdTe QDs can be used as the fluorescent probe to investigate Ni^{2+} ion in water.

Key words: CdTe; QDs; fluorescent probe

收稿日期: 2013-04-03; 修订日期: 2013-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC 51172218); 青岛市科技发展计划(12-1-4-1-(2)-jch)资助项目

作者简介: 周华健(1988-), 女, 山东德州人, 主要从事发光材料的研究。

E-mail: zhou_huajian@163.com

1 引 言

量子点 (Quantum dots, QDs) 是半导体材料的一个重要组成部分, 也称半导体纳米晶 (Nanocrystals, NCs), 一般指的是由几十至上千个原子所组成的三维团簇, 尺寸通常为 1~10 nm。量子点的尺寸在三个维度上均接近或者小于德布罗意波长, 电子在三个维度的运动均处于被限制的状态, 独特的结构赋予了量子点独特的光学特性, 使其在重金属离子检测^[1-3]、生物荧光标记^[4-5]和光电器件^[6]等领域有着广泛的应用。

随着经济的快速发展, 我国的环境污染特别是水污染日益严重, 其中, 水中的重金属离子严重危害人类健康和生态环境。因此, 如何快速有效地检测水中重金属离子的含量成了我们必须重视的问题。针对微量元素的检测, 研究者们已经建立了萃取原子吸收光谱法^[7]、电化学分析法^[8]、荧光光谱法^[9]、原子吸收光谱法^[10]等。传统的荧光光谱法一直使用有机染料来进行检测, 然而有机染料的光稳定性一定程度上限制了其灵敏度以及检测范围。近年来, 使用光学性能优异的量子点作为离子探针应用于离子检测引起了研究者的广泛关注^[1-3]。当量子点溶液中加入金属离子后, 金属离子与量子点之间存在的内滤效应和非辐射结合等作用会造成量子点的荧光猝灭或荧光增强, 而上述荧光猝灭或者荧光增强的程度与金属离子的浓度存在线性关系, 据此, 我们可以实现对金属离子的检测。水溶液中的离子检测要求量子点具有良好的水溶性, 因此有机相制备的油溶性的量子点需要经过相转移过程才能应用于离子检测分析, 而水相制备的量子点为水溶性, 可以直接进行应用。用于离子检测的量子点表面通常修饰含有亲水性的基团的化合物, 例如 3-巯基丙酸、巯基乙酸、牛血清蛋白等。

自 Chen^[1]首次报道了 CdS 量子点可以检测溶液中的微量 Cu^{2+} 以来, 研究者们相继将不同种类的量子点应用于 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子的检测。例如, Chen 等^[2]使用一步法合成了水溶性的 L-半胱氨酸修饰 CdS 量子点, 向溶液中加入 L-半胱氨酸和 Ag^+ 后, 量子点的荧光得到增强, 发射波长由 545 nm 红移至 558 nm。他们进一步研究得到了 Ag^+ 浓度在 0.02~1.0 $\mu\text{mol/L}$ 范围内量子点荧光强度与浓度的线性关系, 从而建立了一种

简单、快速、高灵敏度的检测 Ag^+ 的方法。除此之外, 核壳型量子点也可应用于离子检测, Xie 等^[3]在水相中制备了血清白蛋白修饰的 CdSe/ZnS 核壳型量子点, 并发现 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 可以造成量子点的荧光猝灭, 通过加入 F^- 与 Fe^{3+} 形成无色的 FeF_6^{3-} 消除了 Fe^{3+} 的影响, 实现了对 Cu^{2+} 的检测, 检测限为 10 nmol/L。

本文首先在水相中制备了 3-巯基丙酸修饰的水溶性 CdTe 量子点, 研究了回流时间、反应温度和体系 pH 值对量子点性能的影响。进一步使用制得的 CdTe 量子点作为离子探针对水溶液中的重金属离子进行了检测, 建立了一种简便快捷的检测 Ni^{2+} 的新方法。

2 实 验

2.1 实验试剂

实验中使用的试剂主要有硼氢化钠 (NaBH_4 , 国药集团化学试剂有限公司)、碲粉 (Te, 国药集团化学试剂有限公司)、两水醋酸镉 ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 北京亭新化工厂)、3-巯基丙酸 (MPA, 99%, Aladdin)、硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 天津市广成化学试剂有限公司)、异丙醇 (IPA, 天津市广成化学试剂有限公司) 和氢氧化钠 (NaOH , 国药集团化学试剂有限公司)。以上试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水, 所用试剂和溶剂均为直接使用而没有经过进一步纯化。

2.2 CdTe 量子点的合成

2.2.1 Te 源 (NaHTe 溶液) 的合成

NaHTe 溶液通过硼氢化钠还原碲粉来制备: 在玻璃小瓶中加入 3 mL 去离子水, 然后按 1:4 的量比加入 63.8 mg Te 粉与 75.6 mg 硼氢化钠固体, 立即塞好橡胶塞, 插入大小合适的针管 (事先将针管的手柄拔出, 换成气球, 以便收集反应过程中生成的氢气)。反应一段时间后, 溶液变为无色, 底部有白色沉淀生成, 上层澄清的 0.167 mol/L 的 NaHTe 溶液用来制备 CdTe 量子点。

2.2.2 CdTe 量子点的合成

在 $\text{pH} = 10.5$ 、反应温度为 100 $^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{Cd}^{2+}) : n(\text{Te}^{2-}) : n(\text{MPA}) = 1 : 0.5 : 2.4$ 、 Cd^{2+} 的初始浓度为 1 mmol/L 的条件下合成了 CdTe 量子点, 回流时间为 2 h。具体步骤如下: 向 250 mL 圆底烧瓶中加入 40 mg 两水醋酸镉固体并用 150 mL 去离子水溶解, 然后注入 32 μL 3-巯基丙酸 (MPA), 用

浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液将烧瓶内溶液的 pH 值调至 10.5,在磁力搅拌下通入氮气以除去体系内的氧气,通氮气 20 min 后,将溶液加热至 100 ℃,迅速用针管吸取 0.45 mL 新鲜制备的 NaHTe 溶液注入烧瓶内,回流 2 h 得到发光性能良好的 CdTe 量子点溶液。未经特别说明,本文使用的量子点均在上述条件下制备。

2.3 离子检测

2.3.1 不同金属离子对 CdTe 量子点荧光强度的影响

使用上述制备的 CdTe 量子点对溶液中的金属离子进行检测。用容量瓶分别配制 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的浓度为 0.1 mol/L 的 12 种水溶液。用微量进样器分别移取 4 μ L 上述溶液加入到 4 mL CdTe 量子点溶液中,另取 4 mL 量子点溶液进行对照,将上述样品超声 10 min 后立即进行荧光测试。

2.3.2 Ni^{2+} 的荧光检测

分别配置 Ni^{2+} 浓度为 1,10,100,1 000 μ mol/L 的水溶液,用微量进样器分别移取一定体积的上述溶液加入到 4 mL CdTe 量子点溶液中,使 Ni^{2+} 的浓度达到预定值。另取 4 mL 量子点溶液进行对照。将上述样品超声 10 min 后立即进行荧光测试。

2.4 样品的表征

使用旋转蒸发器将制得的量子点溶液蒸发至体积变为原来的 1/5,离心、洗涤后在 30 ℃ 下真空干燥 6 h,研磨后使用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪进行晶体结构分析,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$),扫描速度为 5°/min。使用 Hitachi H-7000 型透射电子显微镜对样品的形貌进行观察。使用法国 Jobin Yvon 公司生产的 Fluorolog3-P 荧光光谱仪测定样品的荧光光谱。使用日本岛津的 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 CdTe 量子点的结构表征

图 1 为所制备的 CdTe 量子点的 XRD 谱,在 $2\theta = 24^\circ, 40^\circ, 47^\circ$ 处有 3 个明显的衍射峰,查阅 PDF 卡片(JCPDS No. 15-0770)可知 3 个衍射峰分别对应着立方闪锌矿结构的 CdTe 晶体(111)、

(220)和(311)晶面,表明本文制备的 CdTe 量子点为立方闪锌矿相结构。这与反应温度有关,通常较低温下合成的量子点均为闪锌矿结构。根据衍射峰的展宽可以判断出晶粒的尺寸较小,进一步可以通过 Debye-scherrer 公式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ 来计算晶粒的尺寸。其中 β 为衍射峰的半高宽; λ 为 XRD 衍射仪所用 X 射线的波长; K 取 0.94, D 为垂直于此晶面的晶粒尺寸。将各已知数据代入公式,计算得出 D 的值为 1.2 nm。

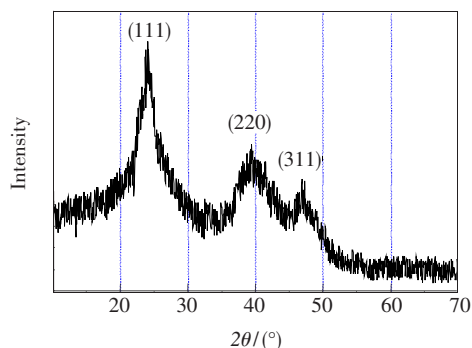


图 1 CdTe 量子点的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CdTe QDs

3.2 CdTe 量子点的形貌表征

图 2(a)为制备的 CdTe 量子点的 TEM 图,从图中可以看出量子点为球形颗粒,分散性较好。

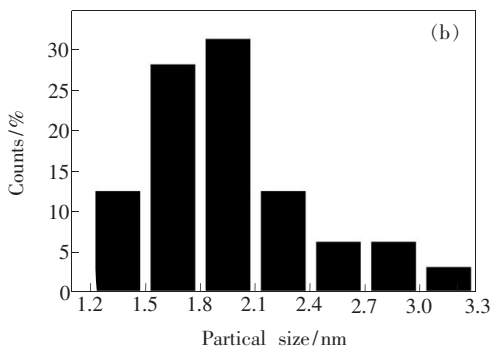
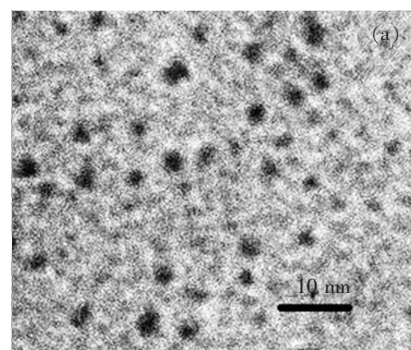


图 2 CdTe 量子点的透射电镜图(a)与尺寸分布图(b)
Fig.2 TEM image (a) and grain size distribution histogram (b) of CdTe quantum dots

图 2(b) 为 CdTe 量子点的粒径分布图。所制备的 CdTe 量子点大部分粒径在 1.8 nm 左右, 平均粒径为 2.0 nm。

3.3 合成条件对 CdTe 量子点性能的影响

3.3.1 回流时间

实验中分别在回流时间为 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 h 时取样并进行光学测试, 图 3 和图 4 分别为得到的荧光发射光谱和紫外-可见吸收光谱。实验过程中, 将 NaHTe 溶液注入到镉的前驱体溶液后, 烧瓶内体系立即变为桔黄色, 说明量子点瞬间成核, 回流过程中没有沉淀生成。

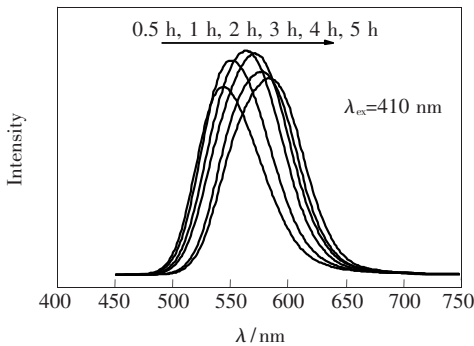


图 3 不同回流时间的 CdTe 量子点的荧光发射光谱

Fig. 3 PL emission spectra of CdTe QDs under different reflux time

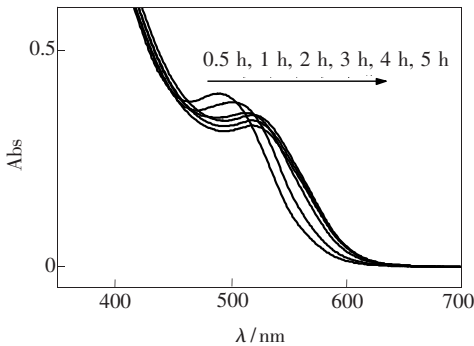


图 4 不同回流时间的 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of CdTe QDs under different reflux time

由图 3 可知, 本文制备的量子点发射峰较窄、具有良好的对称性, 这说明量子点的表面缺陷较少。同时, 随着反应时间的增加, CdTe 量子点的本征发射波长由 544 nm 红移到了 626 nm, 这说明量子点的粒径在逐渐变大, 而对称性有所下降、半峰宽增大, 说明量子点的尺寸分布变宽。另一方面, 从图 3 还可以看出, 量子点的荧光发射强度

在 2 h 之内迅速增大并达到最大值, 之后开始缓慢下降。因此, 若要得到荧光强度较高的 CdTe 量子点, 应控制合成时间在 2 h 左右, 而若要获得发射波长大的量子点, 则应延长回流时间。

CdTe 体相材料的吸收边为 850 nm。从图 4 可以看到, 由于量子限域效应, 量子点的吸收边蓝移。随着回流时间的增加, 吸收波长发生了红移, 表明晶粒在逐渐增大。另外, 吸收峰尖锐, 说明量子点表面缺陷比较少。

3.3.2 温度

为了研究反应温度与 CdTe 量子点光学性能的关系, 分别在 70, 85, 100 °C 制备了 CdTe 量子点, 并在回流时间为 2 h 时取样进行测试, 图 5~7 分别为所得到的荧光发射光谱、紫外-可见吸收光谱和荧光发射波长与时间的关系图。

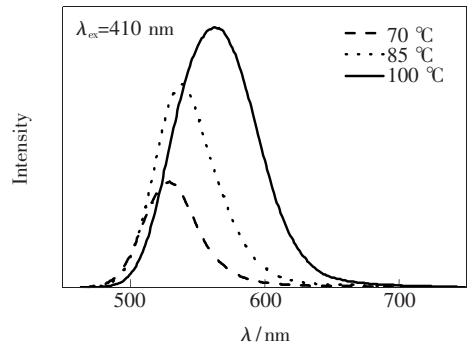


图 5 不同反应温度下制备的 CdTe 量子点的荧光发射光谱

Fig. 5 PL emission spectra of CdTe QDs synthesized under different temperature

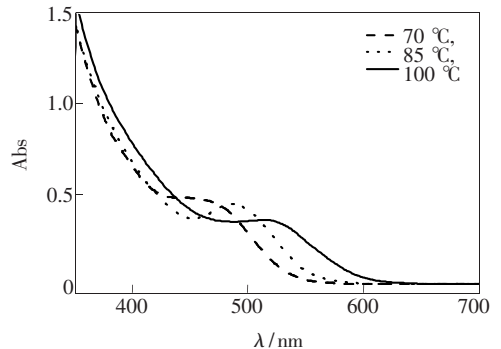


图 6 不同反应温度的 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of CdTe QDs synthesized at different temperature

从图 5 和图 6 可以观察到, 随着温度的升高, 量子点的发射波长和吸收波长均产生了红移, 表明温度的升高有利于提高量子点颗粒的增长速率。

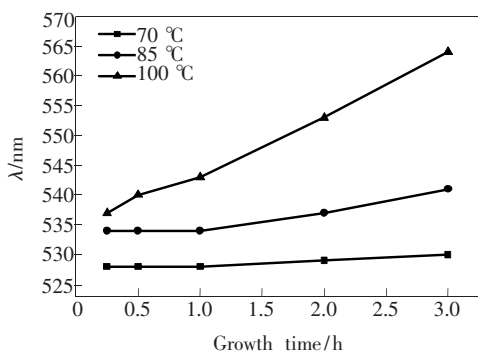


图7 不同温度下荧光发射波长与时间的关系图

Fig. 7 Growth rate as a function of the emission peak position for CdTe QDs synthesized under different temperatures

同时温度越高,量子点的荧光强度也越大,100 °C下合成的量子点的荧光强度是70 °C下合成量子点的2倍还多。这说明温度升高后,量子点的生长速度加快,粒径增大后表面缺陷减少,因此强度增大。此外,图中70,85,100 °C下合成的CdTe量子点的半峰宽分别为46.5,51.4,72.2 nm,即温度越高,半峰宽越大,表明温度越高,量子点的尺寸分布越大。这是因为温度升高后,小晶粒的溶解速度和大晶粒的长大速度均加快,从而使体系内的尺寸分布变大。

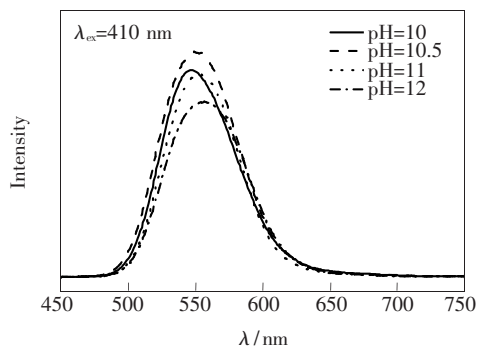
我们在3个温度下的不同时间取样对量子点的生长情况进行观测,如图7所示。在70 °C和85 °C下合成的量子点,其发射波长随时间移动很小,而在100 °C下合成的量子点则有明显的红移现象,说明量子点在100 °C时的生长速度远远大于70 °C和85 °C。

上述现象产生的原因主要有两方面:一方面温度的升高有利于初始晶粒的溶解、后期小晶粒的溶解和大晶粒的长大;另一方面,温度的升高有利于奥氏熟化过程。

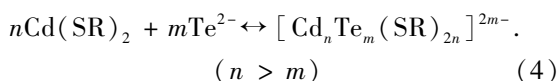
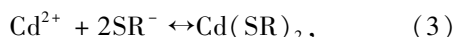
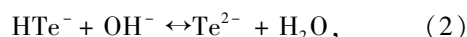
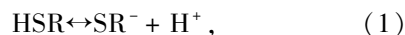
3.3.3 体系 pH 值

在CdTe量子点的合成过程中,我们用1 mol/L的NaOH溶液将体系调至碱性。这是因为CdTe的外侧存在Cd²⁺与3-巯基丙酸的巯基组成的复合物Cd-SR,在碱性环境中,3-巯基丙酸的羧基团以羧酸盐的形式存在,从而使量子点表面带负电荷,而这种负电荷是阻止量子点团聚和沉淀的重要因素^[11]。可见,pH值是影响量子点的生长及稳定性的重要因素之一。为了研究pH值对量子点生长过程及光学性能的影响,我们选取4个

不同的pH值:10、10.5、11、12,合成了CdTe量子点,并在回流时间为2 h时取样以观测量子点的生长情况。图8和图9分别为上述4个pH下制备的CdTe量子点的荧光发射光谱和紫外-可见吸收光谱。

图8 不同pH值下制备的CdTe量子点的荧光发射光谱
Fig. 8 PL spectra of CdTe QDs obtained under different pH

从图8可以看到,随着pH值的增大,CdTe量子点的发射峰位产生了红移,说明pH的增大加速了量子点的生长。这可以用反应方程式(1)~(4)来解释。CdTe量子点的生成是Cd(SR)₂与Te²⁻不断结合的过程。pH值增大时,溶液中较多OH⁻的存在有利于反应(1)和反应(2)的进行,使溶液中存在较多的SR⁻和Te²⁻,从而有利于反应(4)的进行,最终导致CdTe量子点粒径不断增大,发射峰产生红移。此外,由式(2)~(4)可以预测,除pH值外,镉源、碲源、稳定剂的用量也将影响反应平衡,从而对量子点的生长速度产生影响。



由图8还可以看出,体系的pH值由10增大至12时,CdTe量子点的发光强度呈现先增大后减小的趋势,在10.5时达到最大值。这是因为Cd-SR与量子点之间的相互作用与pH值有着十分密切的关系。pH值为10时,溶液中的OH⁻较少,式(2)中生成的Te²⁻较少,Cd-SR层较薄,钝化作用稍差;pH值为10.5时,OH⁻适量,形成了稳定的Cd-SR层,量子点表面的缺陷最少,量子点的荧光强度最大;随着pH值的继续增大,Cd-SR层的稳定性变差,同时溶液中存在大量的OH⁻,

Cd^{2+} 倾向于先与 OH^- 结合生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 因此荧光强度开始减小。

从图 9 的紫外-可见吸收光谱可以看到, 随着 pH 值的增大, 量子点的吸收峰逐渐变平坦。这是因为随着 pH 值的增大, 量子点的尺寸分布变宽。

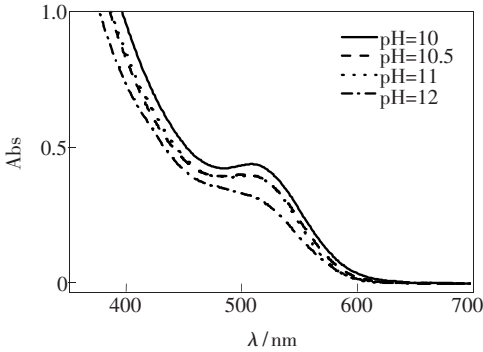


图 9 不同 pH 值下制备的 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱

Fig. 9 UV-Vis spectra of CdTe QDs obtained under different pH

3.4 金属离子检测分析

3.4.1 不同金属离子对 CdTe 量子点荧光强度的影响

图 10 为 CdTe 量子点溶液以及分别加入 12 种相同浓度、不同种类金属阳离子溶液并超声处理 10 min 后测试得到的荧光强度对比。从图中可以明显看出: 含有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 的溶液基本没有发生猝灭作用, 荧光强度与 CdTe 量子点基本相同; 含有 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶液发生了一定程度的荧光猝灭, 荧光强度出现了一定程度的减小; 含有较低浓度 Ni^{2+} 的溶液中发生了最大程度的荧光猝灭。这一实验结果表明, CdTe 量子点对水溶液中的 Ni^{2+}

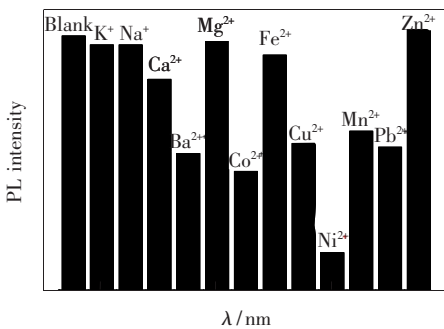


图 10 不同金属离子存在时 CdTe 量子点的荧光强度 (各离子浓度均为 0.1 mmol/L)

Fig. 10 Effect of metal ions on PL intensity of CdTe QDs (Concentration of the metal ions are all 0.1 mmol/L)

具有较灵敏的荧光响应性, 因此我们可以使用 CdTe 量子点作为一种荧光探针直接检测溶液中的 Ni^{2+} 。下面我们将通过实验来验证 CdTe 量子点对 Ni^{2+} 的荧光检测作用。

3.4.2 Ni^{2+} 的荧光检测

在上述研究的基础上, 我们进一步探究了不同量的 Ni^{2+} 对 CdTe 量子点的荧光猝灭程度。我们向 4 mL 的 CdTe 量子点溶液中注入不同 Ni^{2+} 浓度的溶液, 超声处理 10 min 后测试样品的荧光强度, 结果如图 11 所示。由图 11 可以看出, 随着 Ni^{2+} 浓度的增大, CdTe 量子点的荧光强度逐渐下降, 发射峰略有移动。当样品中 Ni^{2+} 的浓度达到 0.2 mmol/L 时, 荧光强度已经很低; 浓度达到 1 mmol/L 时, 荧光完全猝灭。进一步研究发现, CdTe 量子点荧光强度的猝灭程度与样品中 Ni^{2+} 的浓度呈良好的线性比例。

金属离子对量子点的荧光猝灭作用可用 Stern-Volmer 方程来描述:

$$F_0 / F = 1 + K_{\text{SV}} [Q],$$

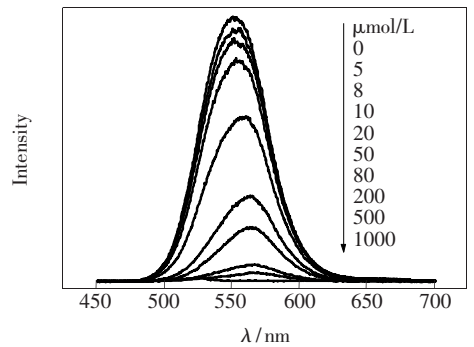


图 11 不同浓度的 Ni^{2+} 对 CdTe 量子点荧光强度的影响

Fig. 11 The effect of increasing concentrations of Ni^{2+} on the PL intensity of CdTe QDs

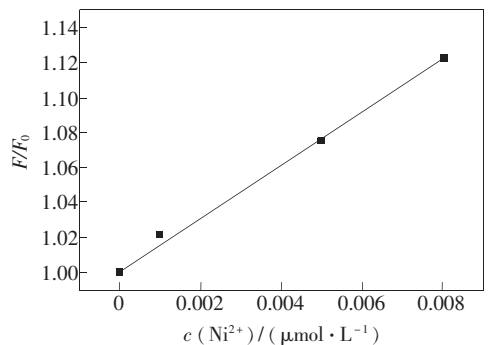


图 12 Ni^{2+} 对 CdTe 量子点荧光猝灭的 Stern-Volmer 线性方程模拟

Fig. 12 Stern-Volmer plot of the Ni^{2+} concentration dependence of the PL intensity of silica-coated CdTe QDs

其中, F_0 和 F 分别为空白量子点溶液和加入金属离子后的量子点溶液的荧光强度, $[Q]$ 为金属离子的浓度, K_{SV} 为猝灭常数。图 12 为本文制备的 CdTe 量子点作为离子探针检测溶液中 Ni^{2+} 的线性拟合结果, 猝灭常数 K_{SV} 为 0.15 mL/mol, 线性相关系数 $R=0.999$, 检测范围为 1~1 000 $\mu\text{mol/L}$ 。

4 结 论

以两水醋酸镉为镉源、3-巯基丙酸为稳定剂, 在水溶液中制备了光学性能良好的 CdTe 量子点, 研究了合成过程中各参数的改变对量子点生长及性能的影响。结果表明, 回流时间、反应温度

和体系 pH 值均对量子点的生长和性能有着显著影响: 随着回流时间的延长, 量子点粒径变大, 发射峰红移; 温度越高, 量子点的生长速度越快; 随着 pH 值的增大, CdTe 量子点的发射峰位产生了红移, pH 值为 10.5 时制备的量子点荧光强度最大。使用制备的 CdTe 量子点作为荧光探针检测溶液中不同种类的金属离子进行检测, 结果表明: 不同的金属离子对 CdTe 量子点荧光猝灭程度不同, Ni^{2+} 对 CdTe 量子点荧光具有显著的猝灭作用。通过改变 Ni^{2+} 的浓度得到了线性良好的 Stern-Volmer 方程拟合直线, 表明 CdTe 量子点可以作为荧光探针检测溶液中的 Ni^{2+} 。

参 考 文 献:

- [1] Chen Y F, Rosenzweig Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes [J]. *Anal. Chem.*, 2002, 74(19): 5132-5138.
- [2] 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.
- [3] Xie H Y, Liang J G, Zhang Z L, et al. Luminescent CdSe-ZnS quantum dots as selective Cu^{2+} probe [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2004, 60(11):2527-2530.
- [4] Bruchez M J, Moronne M, Gin P, et al. Alivisatos. semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels [J]. *Science*, 1998, 281(5385):2013-2016.
- [5] Chan W C W, Nie S M. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. *Science*, 1998, 281(5385):2016-2018.
- [6] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. *Nature*, 1994, 370(6488):354-357.
- [7] Rezaei B, Sadeghi E, Meghdadi S. Nano-level determination of copper with atomic absorption spectrometry after pre-concentration on N,N-(4-methyl-1,2-phenylene) diquinoline-2-carboxamide-naphthalene [J]. *J. Hazardous Mater.*, 2009, 168(2):787-792.
- [8] Babaei A, Khalilzadeh B, Afrasiabi M. A new sensor for the simultaneous determination of paracetamol and mefenamic acid in a pharmaceutical preparation and biological samples using copper (II) doped zeolite modified carbon paste electrode [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2010, 40(8):1537-1543.
- [9] Liu J M, Xu L Y, Chen L, et al. Determination of trace copper by fluorescence spectrophotometry based on $Cu(DP)^{2+}$ and Cu-4.0-generations polyamidoamine dendrimers catalyze Cu^{2+} to oxidize fluorescein [J]. *Anal. Lett.*, 2007, 40(2): 295-306.
- [10] Matos Reyes M N, Campos R C. Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2006, 70(5):929-932.
- [11] Li M J, Wang C L, Han K, et al. Preparation of CdTe nanocrystal-polymer composite microspheres in aqueous solution by dispersing method [J]. *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 2005, 50(7):621-625 (in Chinese).