

CdSe/ZnS 量子点荧光探针检测 模拟高放废液中的 Pd²⁺

张兆清^{1,2}, 白雪¹, 常志远¹, 钱红娟¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 中国核电工程有限公司, 北京 100840

摘要:以表面基团为羧基的 CdSe/ZnS 量子点为荧光探针, 建立了一种模拟高放废液中 Pd²⁺ 的分析方法。在优化条件下, Pd²⁺ 能使 CdSe/ZnS 量子点荧光淬灭, 据此建立量子点荧光强度和 Pd²⁺ 浓度之间的定量关系。实验表明, 当 Pd²⁺ 的质量浓度为 0.04~0.96 mg/L 时, 工作曲线线性良好。检测了模拟高放废液中 Pd²⁺ 的浓度, 相对误差为 8%, 相对标准偏差为 4% ($n=6$), 回收率为 97.8%~109.1%。该方法灵敏度高、选择性好、分析速率快、价格低。

关键词: CdSe/ZnS; 量子点; Pd²⁺; 高放废液

中图分类号: TL271.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)03-0166-06

doi: 10.7538/hhx.2016.38.03.0166

CdSe/ZnS Quantum Dots as Fluorescence Probe for Determination of Pd²⁺ in Simulated High-Level Liquid Waste

ZHANG Zhao-qing^{1,2}, BAI Xue¹, CHANG Zhi-yuan¹, QIAN Hong-juan¹

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China;

2. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd, Beijing 100840, China

Abstract: A method for determination of Pd²⁺ in simulated high-level liquid waste was studied by using CdSe/ZnS quantum dots capped with carboxyl as fluorescence probe. Under optimum conditions, the presence of Pd²⁺ results in fluorescent quench of CdSe/ZnS quantum dots. So the quantitative relation between fluorescence of quantum dots and concentration of Pd²⁺ can be built. The results show that a good linear relationship exists in the concentration range from 0.04-0.96 mg/L. The proposed method is used to determine the concentration of Pd²⁺ in simulated high-level liquid waste, with the relative bias of better than 8%, and the relative standard deviation (s_r) better than 4% ($n=6$). The recovery ranges from 97.8%-109.1%. The developed method is highly sensitive, well selective, rapid and economical.

Key words: CdSe/ZnS; quantum dots; Pd²⁺; high-level liquid waste

量子点是一种三维尺寸均限制在纳米尺度的
半导体纳米晶, 由于其尺寸小表现出特殊的量子

限域效应、表面效应、介电限域效应和量子隧道效
应。由于以上这些效应, 量子点具有传统有机染

料无法比拟的荧光特征,如量子点的尺寸控制着光吸收和发射光谱、具有较大的荧光峰红移、峰形对称、激发光波长范围宽、荧光强度高、稳定性好等优点^[1]。近年来,量子点已被广泛应用于重金属离子的检测^[2-7]。

Pd 是一种重要的高产额裂变产物元素,在后处理过程中进入高放废液,由于其数量可观,是工业用 Pd 的潜在来源。另外, Pd 的存在会影响高放废液的固化,会使固化过程中玻璃固熔体的熔点升高,导致在玻璃化的一定阶段形成非均相玻璃基体^[8-9]。鉴于此,高放废液中 Pd²⁺ 含量的检测非常必要。

高放废液中 Pd²⁺ 的检测方法有分光光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电化学方法等^[10],分光光度法操作简单、经济,但灵敏度和精密度都不高;原子吸收光谱法是一种痕量分析技术,但是干扰因素比较多;ICP-MS 具有精密度高、准确度高等优点,但其检测成本较高;电化学方法,诸如循环伏安法和溶出伏安法都应用于模拟高放废液中 Pd²⁺ 的检测^[11],但检测速率较慢,重现性也不理想。本工作拟采用表面基团为羧基的 CdSe/ZnS 量子点,建立一种检测模拟高放废液中 Pd²⁺ 的全新方法,以探索量子点在后处理中的应用。

1 方法原理

本方法采用表面基团为羧基的 CdSe/ZnS 量子点,模型示于图 1。量子点在光激发作用下能发射荧光,在一定条件下,量子点浓度一定,发射荧光强度一定。溶液中的 Pd²⁺ 能和 CdSe/ZnS 量子点相互作用,使量子点发生荧光淬灭,在一定 Pd²⁺ 浓度范围内,量子点荧光强度会随着 Pd²⁺ 浓度的增

大而降低。利用 Pd²⁺ 的浓度和量子点荧光强度之间建立数量关系,进行 Pd²⁺ 的定量检测。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

F-7000 荧光光度计,日本日立公司;Fluoro-Max-4 荧光光谱仪,法国 HORIBA JobinYvon 公司。

CdSe/ZnS 水溶性羧基量子点,泰州海王纳米生物医学科技有限公司;Pd(NO₃)₂ · 2H₂O,分析纯,国药集团化学试剂有限公司,以稀硝酸溶解,配置成 0.002 mol/L 的标准溶液备用;配制浓度为 0.1 mol/L、pH=3 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液,备用;其他所用试剂均为分析纯;实验用水为超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 CdSe/ZnS 量子点的稀释与表征 考虑到 F-7000 荧光光度计荧光强度上限为 10 000 以及为了量子点取样的准确性,取一定体积的 CdSe/ZnS 量子点原液,稀释至浓度为 0.25 μmol/L,备用。扫描 CdSe/ZnS 量子点的激发光谱和发射光谱,确定最佳激发波长和最大发射波长;检测 CdSe/ZnS 量子点的荧光寿命。

2.2.2 Pd²⁺ 的定量检测 取已稀释的量子点 10 μL,加入 100 μL 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液,再加入一定体积的 Pd²⁺ 标准溶液(或样品溶液),最后用 0.001 mol/L 的硝酸溶液定容到 250 μL,检测其荧光强度。

2.2.3 辐照稳定性 取一定量量子点溶液分为平行 3 组,以 ⁶⁰Co 作为辐照源,分别施以 50、200、500 Gy 吸收剂量,考察辐照前后量子点荧光强度、寿命以及检测 Pd²⁺ 工作曲线的变化。

3 结果及讨论

3.1 量子点表征

量子点的荧光激发光谱和发射光谱示于图 2。图 2 结果表明,量子点的激发光谱范围较宽,选择最佳激发波长为 365 nm;发射光谱峰形对称,半峰宽在 40 nm 左右,最大发射波长为 550 nm。

量子点的荧光寿命比一般有机荧光染料长,激发光激发量子点后,大多数自发荧光已衰退,而量子点荧光仍然存在,这样可以得到无背景干扰的信号。如图 3 所示,横坐标为通道,纵坐标为计数,通过拟合得到 CdSe/ZnS 量子点的荧光寿命达到 τ=24 ns,而一般有机荧光染料寿命只有几纳秒。

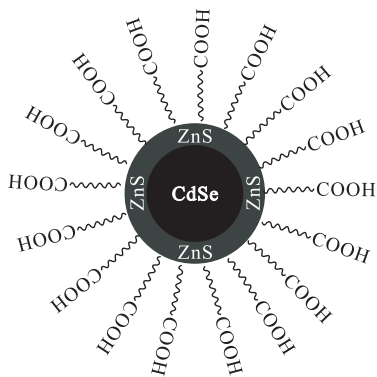
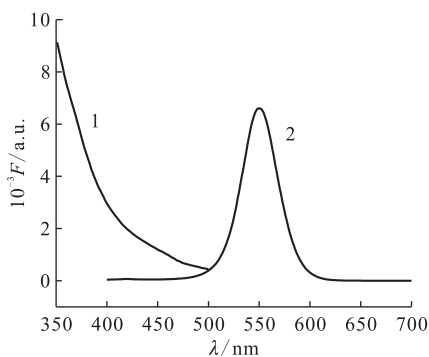


图 1 CdSe/ZnS 量子点模型

Fig. 1 Model of CdSe/ZnS quantum dots



1——激发光谱, 2——发射光谱

图 2 CdSe/ZnS 量子点激发光谱和发射光谱

Fig. 2 Excitation and emission spectra of CdSe/ZnS quantum dots

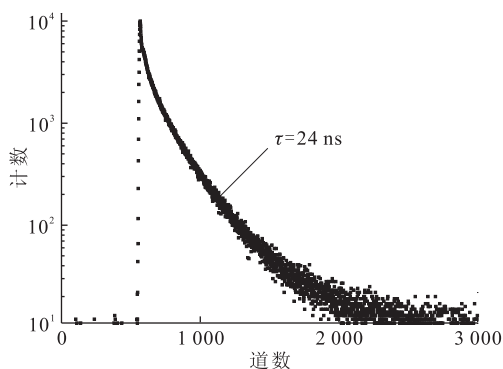


图 3 CdSe/ZnS 量子点荧光寿命

Fig. 3 Fluorescence lifetime of CdSe/ZnS quantum dots

3.2 条件优化

3.2.1 pH 值影响 量子点对酸度非常敏感^[12]。将平行 9 份 2.2.1 节所述的量子点溶液分别调到不同 pH 值, 然后检测荧光强度, pH 值对量子点荧光强度的影响示于图 4。图 4 结果表明, pH 值对量子点荧光强度影响很大。其原因在于, 在高

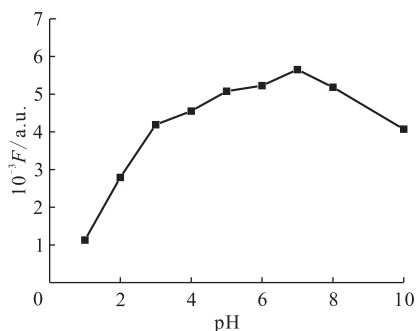


图 4 pH 值对 CdSe/ZnS 量子点荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of pH on fluorescence of CdSe/ZnS quantum dots

酸体系中, 由于质子化作用使部分量子点解析, 使得表面缺陷增多, 导致荧光强度下降^[3]。在偏碱性条件下, 由于易形成 Cd 的水解产物, 也会导致荧光减弱。在 pH=7 时量子点荧光强度最大, 但考虑到模拟高放废液的高酸性以及缓冲溶液的缓冲能力, 选择测量最佳 pH=3, 从图 4 可以看出, pH=3 时量子点荧光强度仍然很高。

3.2.2 缓冲溶液用量的影响 为了固定检测体系的 pH 值, 选择加入一定体积的 0.1 mol/L 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液。在平行 5 份 2.2.1 节所述的量子点溶液中分别加入不同体积缓冲溶液, 以 0.001 mol/L 硝酸溶液定容至 250 μL, 检测荧光强度, 结果示于图 5。图 5 结果表明, 缓冲溶液的加入量对量子点荧光强度有一定影响, 为了降低其影响, 选择加入缓冲溶液体积为 100 μL。

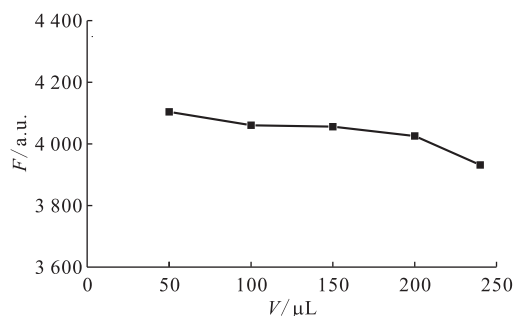


图 5 缓冲溶液加入体积对

CdSe/ZnS 量子点荧光强度的影响

Fig. 5 Effect of volume of buffer solution on fluorescence of CdSe/ZnS quantum dots

3.2.3 离子强度的影响 高放废液中离子种类多、浓度高, 导致体系中离子强度高(约 3 mol/L)。以 NaCl 溶液调节待测液的离子强度, 考察了离子强度对量子点荧光强度的影响, 结果示于图 6。

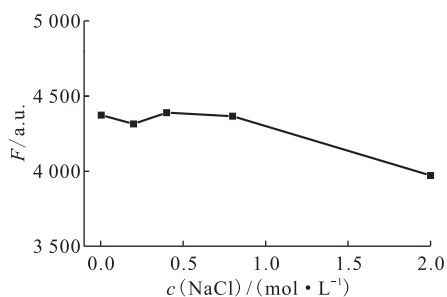


图 6 离子强度对 CdSe/ZnS 量子点荧光强度的影响

Fig. 6 Effect of ionic strength on fluorescence of CdSe/ZnS quantum dots

图 6 结果表明, 离子强度对量子点荧光强度影响不大, 当 NaCl 浓度大于 0.8 mol/L 时, 量子点荧光强度才有较为明显的下降。

3.2.4 量子点光漂白作用 荧光物质在置光条件下, 可能发生光漂白。将平行 5 份 2.2.1 节所述量子点溶液分别在曝光条件下放置不同时间, 再检测其荧光强度, 结果示于图 7。图 7 结果表明, 随着置光时间的增加, 量子点荧光强度有整体下降的趋势。但在 24 h 置光时间内, 量子点荧光强度下降并不明显, 说明量子点抗光漂白性能较好。再者, 实验中量子点检测 Pd 浓度所需时间不到 20 min, 所以光漂白作用基本不会影响量子点检测 Pd 的浓度。

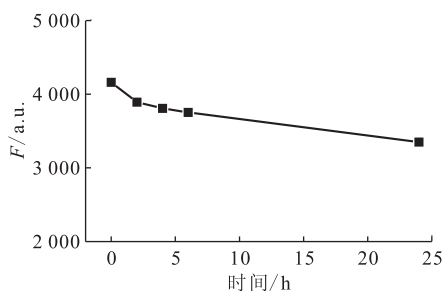


图 7 CdSe/ZnS 量子点光漂白作用

Fig. 7 Photobleaching of CdSe/ZnS quantum dots

3.3 工作曲线

在优化条件下, 按 2.2.2 节方法, 检测含不同浓度的 Pd²⁺ 标准溶液时量子点的荧光强度, 以荧光强度对数值 lg F 对 Pd²⁺ 质量浓度 ρ(Pd²⁺) 作图, 得到工作曲线, 示于图 8。图 8 结果表明, Pd²⁺ 质量浓度为 0.04~0.96 mg/L 时工作曲线线性良好, 线性方程为 lg F = -0.713ρ(Pd²⁺) + 3.57, r² = 0.996 4。对 0.32 mg/L 的 Pd²⁺ 标准溶液平行测量了 6 次, 得到相对误差为 -6%, 相

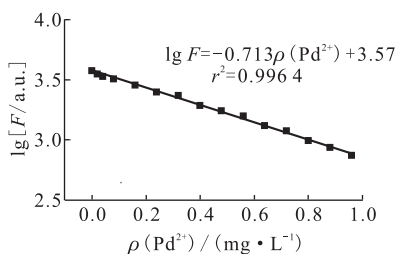


图 8 CdSe/ZnS 量子点检测 Pd²⁺ 的工作曲线

Fig. 8 Calibration curve for determination of Pd²⁺ with CdSe/ZnS quantum dots

对标准偏差为 6%。

3.4 共存离子的影响

由于高放废液体系复杂、杂质离子众多, 以高放废液中杂质离子的浓度为依据, 分别考察主要杂质离子对量子点荧光强度的影响, 共存离子的浓度列于表 1, 杂质离子对量子点荧光强度的影响结果示于图 9。图 9 结果表明, 模拟高放废液中主要金属离子对量子点荧光强度的影响很小, 为 CdSe/ZnS 量子点检测模拟高放废液中 Pd²⁺ 提供了有利条件。

表 1 共存离子的浓度

Table 1 Concentration of co-existed ions

金属	ρ/ (mg · L ⁻¹)	金属	ρ/ (mg · L ⁻¹)	金属	ρ/ (mg · L ⁻¹)
La	2.0	Ag	0.2	Ba	0.2
Ce	0.2	Ni	2.0	Zr	10.0
Pr	2.0	Sr	1.0	Mo	10.0
Nd	4.0	Cs	1.0	U	10.0
Sm	2.0	Y	1.0	Ru	10.0
Eu	0.2	Fe	2.0		
Gd	10.0	Rb	0.2		

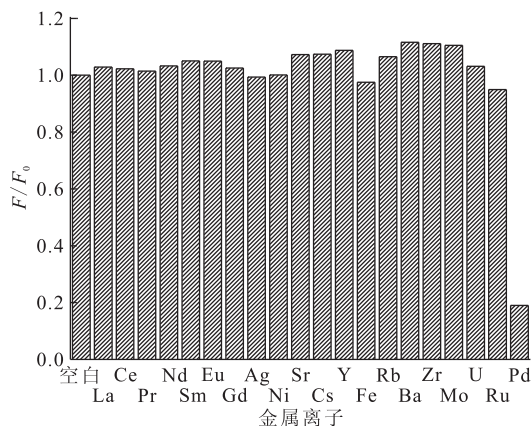


图 9 共存离子对 CdSe/ZnS 量子点荧光强度的影响

Fig. 9 Effect of co-existed ions on fluorescence of CdSe/ZnS quantum dots

3.5 辐照影响

量子点表面包覆多聚物, 高放废液样品的辐照可能会破坏其结构, 从而影响量子点的检测效果。故利用⁶⁰Co 源辐照, 考察了量子点的辐照稳定性。实验分为三组, 分别对量子点施以 50、200、500 Gy 吸收剂量, 再考察辐照对荧光强度、

寿命以及检测 Pd²⁺ 的影响,结果示于图 10。图 10 结果表明,吸收剂量分别为 50、200、500 Gy 时,CdSe/ZnS 量子点荧光强度和寿命与辐照前

基本相同,而且检测 Pd²⁺ 线性良好,说明 500 Gy 以下辐照剂量对量子点基本没有影响,为实际放射性样品的测量提供了依据。

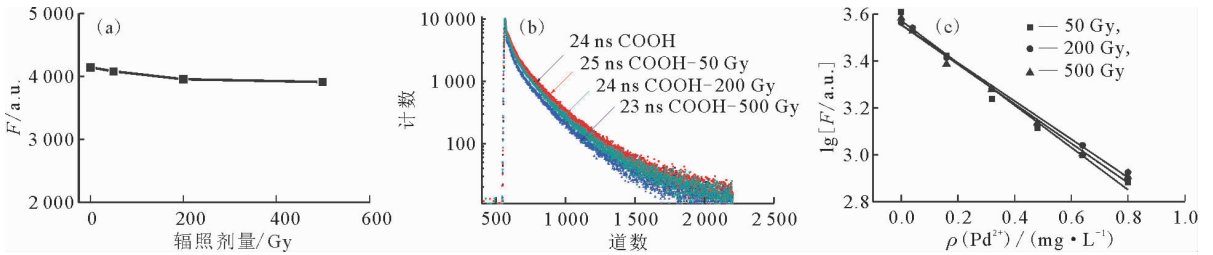


图 10 辐照对 CdSe/ZnS 量子点荧光强度(a)、寿命(b)和检测 Pd²⁺ (c)的影响

Fig. 10 Effect of irradiation on fluorescence intensity(a), lifetime(b) and Pd²⁺ detection(c) of CdSe/ZnS quantum dots

3.6 模拟高放废液中 Pd²⁺ 的检测

依据 1AW 中各主要杂质离子的浓度^[13],配置模拟高放废液,再稀释 100 倍,其中各主要金属离子的浓度列于表 2。

取上述模拟高放废液 50 μL,以 2.2.2 节所述方法检测模拟样品中 Pd²⁺ 的浓度,检测结果及标准重加回收率结果列于表 3。从表 3 结果计算出,量子点检测模拟样品中 Pd²⁺ 的质量浓度为 1.76 mg/L,相对标准偏差为 4% (n=6);模拟样品中 Pd²⁺ 标准值为 1.918 mg/L,则检测结果相对偏差为 8%,重加回收率为 97.8%~109.1%。

表 2 模拟高放废液的组成

Table 2 Composition of simulated high-level liquid waste(HLLW)

金属	ρ/ (mg · L ⁻¹)	金属	ρ/ (mg · L ⁻¹)	金属	ρ/ (mg · L ⁻¹)
Na	25.000	Sr	1.138	Rb	0.388
Gd	1.650	Pd	1.918	Eu	0.228
Zr	5.254	Nd	5.955	Ba	2.355
La	2.059	Cs	1.388	Pr	1.593
Ag	0.172	Y	0.675	Ru	4.638
Sm	1.292	Ce	0.353	Mo	4.987
Ni	2.934	Fe	4.327		

表 3 量子点检测模拟样品中的 Pd²⁺

Table 3 Determination results of Pd²⁺ in HLLW

待测样品	样品测量值/(mg · L ⁻¹)	加入量/(mg · L ⁻¹)	重加测得值/(mg · L ⁻¹)	回收量/(mg · L ⁻¹)	回收率/%
1	0.342	0.320	0.680	0.338	105.6
2	0.343	0.320	0.656	0.313	97.8
3	0.355	0.320	0.695	0.340	106.3
4	0.335	0.320	0.678	0.343	107.2
5	0.362	0.320	0.711	0.349	109.1
6	0.367	0.320	0.689	0.322	100.6

3.7 机理探究

CdSe/ZnS 量子点以 CdSe 为发光主体,而包覆在表面的 ZnS 起表面钝化的作用。当量子点溶液中存在 Pd²⁺ 时,就可能会发生以下两种反应:



从溶度积常数来看, $K_{sp}(\text{CdSe}) = 6.3 \times$

10^{-36} , $K_{sp}(\text{PdSe}) = 4.0 \times 10^{-74}$, $K_{sp}(\text{ZnS}) = 1.2 \times 10^{-23}$, $K_{sp}(\text{PdS}) = 2.03 \times 10^{-58}$, PdSe 的溶度积常数远小于 CdSe, PdS 的溶度积常数则远小于 ZnS^[14]。经计算,平衡时,上述反应吉布斯自由能分别为 -214 kJ/mol 和 -195 kJ/mol,两个取代反应能自主发生。这样 CdSe 量子点表面的一部分 Cd 就会被 Pd 代替,而包覆在表面的 ZnS

中部分 Zn 被 Pd 代替, 这都使得量子点表面缺陷增多, 增加了非辐射中心, 抑制了电子-空穴再结合, 激发态的量子点就会以非辐射复合通道的形式淬灭。

4 结 论

本工作建立了一种以 CdSe/ZnS 量子点为荧光探针, 检测模拟高放废液中的 Pd²⁺ 的分析方法, 当 Pd²⁺ 质量浓度为 0.04~0.96 mg/L 时, 工作曲线线性良好, 检测了模拟高放废液中 Pd²⁺ 的浓度, 相对误差为 8%, 相对标准偏差为 4% ($n=6$), 回收率为 97.8%~109.1%。该方法是以荧光淬灭为机理的一种全新的 Pd²⁺ 的检测方法, 该方法具有灵敏度高、检测限低、选择性好、检测速率快和价格低等优点。另外, 量子点表面包覆的功能材料不同, 量子点的性质会有很大不同; 可以展望, 随着技术的发展, 将越来越多与金属离子有特殊作用的功能基团嫁接到量子点上, 以完成特定金属离子的定量检测, 这在金属离子的检测方面具有很大潜力。

参考文献:

[1] 伊魁宇. CdTe 量子点的合成及其基于荧光淬灭作用的分析应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.

[2] Chen J L, Zhu C Q. Functionalized cadmium sulfide quantum dots as fluorescence probe for silver ion determination[J]. *Anal Chimica Acta*, 2005, 546: 147-533.

[3] Xia Y S, Cao C, Zhu C Q. Two distinct photoluminescence responses of CdTe quantum dots to Ag(I)[J]. *J Lumin*, 2008, 128: 166-172.

[4] Li H B, Zhang Y, Wang X Q. L-Carnitine capped quantum dots as luminescent probes for cadmium ions[J]. *Sens Actuators, B*, 2007, 127: 593-597.

[5] Lai S J, Chang X J, Fu C. Cadmium sulfide quantum dots modified by chitosan as fluorescence probe for copper(II) ion determination[J]. *Microchim Acta*, 2009, 165: 39-44.

[6] Li H B, Zhang Y, Wang X Q, et al. A luminescent nanosensor for Hg(II) based on functionalized CdSe/ZnS quantum dots[J]. *Microchim Acta*, 2008, 160: 119-123.

[7] Ali E M, Zheng Y G, Yu H H, et al. Ultrasensitive Pb²⁺ detection by glutathione-capped quantum dots[J]. *Anal Chem*, 2007, 79: 9452-9458.

[8] Giridhar P, Venkatesan K A, Srinivasan T G, et al. Extraction of fission palladium by Aliquat 336 and electrochemical studies or direct recovery from ionic liquid phase[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 81: 30-39.

[9] Bhardwaj T K, Sharma H S, Jain P C, et al. Development of anodic stripping voltammetry for the determination of palladium in high level nuclear waste[J]. *Nucl Eng Technol*, 2012, 44(8): 939-944.

[10] 杨丽珠, 黄娜娜, 李可征, 等. 钯的分析方法研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2013, 25(11): 1463-1467.

[11] Bhardwaj T K. Cyclic voltammetric studies for the electrochemical determination of palladium in high-level nuclear waste[J]. *Nuclear Energy Science and Technology*, 2012, 7(2): 121-130.

[12] 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: 234-239.

[13] 赵兴红. TiBPS 从模拟高放废液中回收钯的研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2009.

[14] J. A. 迪安. 尚久方等译. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 1007-1021.