

量子点传感器设计及在农产品化学污染物检测中的应用研究进展*

Design and Application of Quantum Dots Sensor in the Chemical Pollutants in Agro-products

段 云, 李建国

DUAN Yun, LI Jian-guo

(中国热带农业科学院分析测试中心, 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海南海口 571101)

(Analysis and Test Center, CATAS, Hainan Key Laboratory for the Quality and Safety of the Tropical Fruits and Vegetables, Haikou, Hainan, 571101, China)

摘要:量子点传感器是基于荧光共振能量转移(FRET)等机理,对量子点进行功能修饰,构建用于化学污染物检测的传感器。功能化的量子点与污染物的特异性结合后,因荧光发生显著变化而实现检测目的,其具有响应快、效率高、可靠性强等特点,有助解决农产品快速检测仪存在的误检率高、专一性不强等不足。本文综述量子点传感器的制备、设计及在农产品化学污染物检测中的应用研究。

关键词:量子点传感器 设计 化学污染物 检测

中图分类号:TQ450.7 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2013)04-0331-04

Abstract: On the basis of the mechanism of Fluorescence resonance energy transfer, the quantum dots sensor is designed, synthesized and modified for detection of chemical pollutants. After the chemistry of the functionalized quantum dots and the chemical pollutant, the intensity of fluorescence decreased distinctly. The characteristics of fast response, high efficiency, reliable concerning the quantum dots sensor would solve the problems for the detection of the chemical pollutant in agro-product by the rapid detector. This article reviewed the design, synthesis and application of the quantum dots sensor for the quality control of the agro-products.

Key words: Quantum dots sensor, design, chemical pollutants, detection

食品安全是当今社会热议的话题,尤其是农药残留和重金属超标等问题。准确及时发现农产品中的有毒有害物质,发展灵敏、可靠、快速的检测技术成为当今的迫切需要。常规农产品化学污染物检测方法如色谱法、色谱-质谱联用法、光谱法等虽然精确度和灵敏度较高,但样品前处理繁琐、试剂消耗量大、检测时间长、仪器昂贵、不适合快速现场检测和大量样品的筛选,量子点传感器作为一种快速检测技术能较好地弥补常规检测方法的不足。

量子点是由II-VI族元素组成的半导体纳米微晶体,其特殊物理结构使量子点拥有独特光谱的特性^[1],如宽的激发光谱、窄的发射光谱、可调控的发射波长、可忽略的光漂白等。量子点的研究始于20世纪70年代,早期应用主要在光电材料和微电子领域,直至1998年Bruchez和Chan等^[2,3]分别攻克了以量子点为生物探针与生物之间相容性的难关,开创了量子点作为荧光传感器标记生物大分子的先河。

量子点传感器与免疫分析法和酶抑制法等技术,均可进行农产品化学污染物的快速检测,但免疫分析法和酶抑制法存在生物敏感材料稳定型不高、使用寿命短、价格昂贵且来源有限等缺点。量子点传感器无需构建抗体和酶等繁琐的步骤,稳定性强,易于制备,表面可进行功能化修饰,可通过连接或桥接含功能基

收稿日期:2013-09-12

修回日期:2013-10-01

作者简介:段云(1979-),男,博士,助理研究员,主要从事热带农产品质量安全研究。

*海南省自然科学基金项目(212011)资助。

广西科学 2013年11月 第20卷第4期

331

团的小分子制备成荧光化学传感器,实现靶标物的特异性识别达到检测化学污染物的目的。虽然化学污染物检测技术如色谱法检测农药残留等较为成熟,但应用在快速检测和短时间大量样品的筛选方面则存在不足。尤其近年进行的海南冬季瓜菜普查,对比发现市县农业部门的快速检测仪存在误检率高等问题,严重影响农产品的检测执法。2011年和2013年发生的“海南问题豇豆事件”警示我们,发展化学污染物快速检测技术迫在眉睫。

1 量子点的合成与表面功能化研究

1.1 量子点的制备

化学制备量子点的主要方法有化学共沉淀法、微乳液法、溶胶凝胶法、溶解热法等,但最为常用的合成法为有机相合成法和水相合成法。

1.1.1 有机相合成法

有机相合成量子点常采用胶体化学法,基于有机物与无机金属化合物或有机金属化合物之间的反应进行,制备出的量子点具有良好的粒径均一性和较强的光稳定性且不容易团聚。例如 Bawendi 等^[4]在 350℃ 无水无氧条件下,采用三辛基氧磷(TOPO)作为有机配体,以有机镉 $Cd(CH_3)_2$ 和三辛基硒化磷(TOPSe)为前体,制备出表面包覆 TOPO 的单分散 CdSe 量子点。无论是从量子点的尺寸分布还是发光性能看,该方法可称作当时最成功的合成方法,该方法的发明奠定了高温有机相中合成 II-VI 族半导体量子点的基础。但有机体系中合成量子点,原料成本高、毒性大,实验操作复杂,实验条件不易控制,制备的量子点为脂溶性而不能直接用于生物体系,需要进行繁琐复杂的后处理,使其转变为水溶性才能与生物环境相容,造成量子点的合成研究一度发展缓慢。

目前,对量子点有机合成的研究比过去有所减少,但有机合成所制备的量子点,性能优异,因此这种方法依然受到人们的重视。

1.1.2 水相合成法

在水相中直接合成量子点具有操作简便、成本低、重复性高、表面电荷和表面性质可控,容易直接引入功能性基团,生物相容性好等优点,水相合成法多年来一直与金属有机化学法并行发展。

Nozik 等^[5]在水相中合成出荧光量子产率达到 20% 的 CdTe 量子点, Rogach 和 Weller 等^[6]首次以巯基化合物为稳定剂在水相合成了 CdTe 量子点。Gao 等^[7]通过调节 pH 值和控制光照时间使 CdTe 量子点表面修饰了一层 CdS 复合物,使 CdTe 量子点的荧光量子产率高达 85%。近年来,传统的水相合

成方法得到改进和发展,科研工作者们通过水热合成法、微波合成法和超声合成法等制备了巯基化合物稳定的高质量的 CdTe 量子点。水相合成 CdTe 量子点的质量受到前提浓度、镉与碲的比例、镉与巯基稳定剂的比例、pH 值、生长温度等许多因素的影响,优化水相合成过程中的各种条件参数,可获得与有机相合成的量子点荧光效率相当 CdTe 量子点,但其稳定性和颗粒均匀性还有待进一步提高。

1.2 量子点的表面功能化修饰

表面功能化修饰主要针对有机相制备得到的量子点,通过物理或化学方法在其表面包裹一层有机或无机的外壳,弥补其表面缺陷、增加稳定性,修饰后的量子点表面可连接不同的功能性基团如羧基、氨基、醛基等为下一步偶联打下基础。基本方法有表面配体交换修饰^[8]和硅氧烷或二氧化硅包覆修饰^[9]。如用巯基羧酸等修饰剂对量子点原来包覆的分子进行配体交换,由于巯基容易和量子点表面的镉或锌作用结合,另一端的羧基诱导其进入水相增加在水溶液中的溶解度和稳定性。

2 量子点传感器的研究

2.1 荧光共振能量转移传感器

荧光共振能量转移(FRET)是一种分子级的非辐射能量跃迁,通过偶极-偶极耦合作用的共振能量转移过程。当供体的发射光谱与受体的吸收光谱处于相同的波长范围且供受体发射光谱足够分开,物理空间上在 1~10nm 之间时容易发生共振能量转移。

Zhang 等^[10]基于荧光共振转移原理制备出了检测毒死蜱的量子点传感器。核心思路:通过改变反应条件,合成出荧光发射光谱为 510nm 的 CdTe 量子点,当与吸收光谱为 510nm 双硫脲-镉配合物结合发生荧光共振能量转移,CdTe 量子点发生了荧光淬灭,量子点荧光开关被关闭。当毒死蜱的水解产物 DEP 取代双硫脲-镉配合物中的双硫脲配体时,由于镉配合物的吸收光谱发生了改变,不再与 CdTe 量子点的发射光谱重叠停止了荧光共振能量转移,CdTe 量子点开关被打开,荧光明显增强,在紫外灯可以明显观察到上述过程的颜色变化,该探针能检测从 0.1nM~10 μ M 的毒死蜱农药,并具有良好的线性关系。

纳米金微粒由于具有特殊的光学性质,如经典的金纳米在 520nm 处有最大吸收,因此能与量子点的荧光发射光谱重叠发生荧光共振能量转移,从而构建荧光共振能量转移体系。Eunkeu 等^[11]基于链霉素和素修饰的量子点和纳米金粒子间的 FRET,用测定最

低检测限达 10nM 的亲素含量。

2.2 光诱导电子转移传感器

光诱导电子转移是指电子供体或受体在光激发诱导下而发生的电子转移反应,一般由 3 部分组成,荧光体(信号发射部分)、连接臂(连接荧光体和受体)和受体(识别部分即客体与底物相互作用的部分)。该类传感器的设计思路:当没有客体存在时,荧光体与受体之间由于发生了电子转移导致荧光淬灭,然后客体存在时,客体的结合抑制了荧光体与受体之间的电子转移,使荧光开关重新打开^[12,13]。

Sandros 等^[14]基于光诱导电子转移,设计出检测和识别麦芽糖的量子荧光传感器。设计思路:由于麦芽糖结合蛋白(MBP)含有金属硫蛋白半胱氨酸,其与钇配合物可结合形成供体,当其接近 CdSe 量子点时,供体与受体(量子点)发生电子转移导致荧光淬灭。当客体麦芽糖与麦芽糖结合蛋白结合时,蛋白构象的改变导致供体钇配合物离开量子点表面,供体消失致使荧光信号的增强,达到检测和识别麦芽糖的目的。

2.3 量子点荧光免疫传感器

荧光免疫传感器是结合免疫分析方法,将量子点与相关的蛋白偶联制备成新型的量子点传感器。陈翊平^[15]通过水相合成制备量子点 CdTe,利用活泼酯法将量子点和链霉亲和素偶联,成功制备 CdTe-SA 荧光传感器,运用于饮用水中毒死蜱残留的检测。设计思路:将量子点与链霉亲和素通过活泼酯法进行偶联成 A,同时将生物素与毒死蜱一抗偶联成 B,由于生物素和链霉亲和素高毒亲和力的特点,A 和 B 牢固的结合成 CdTe-SA 荧光传感器,根据荧光的变化对水中毒死蜱进行检测。

2.4 量子点-量子点型传感器

量子点-量子点型传感器是将两种不同尺寸的量子点表面分别进行功能化修饰,再将量子点之间连接或桥接,其中一个量子点不与目标物反应而扮演内标的角色,另一量子点则进行目标物识别并发生荧光发射强度的比值的比值的变化。Zhang 等^[16]制备出量子点-量子点传感器用于三硝基甲苯(TNT)的痕量检测。先通过合成包埋红色荧光量子点的氧化硅纳米粒子,然后在氧化硅纳米粒子表面共价键键合绿色荧光量子点,构建出两种不同颜色的量子点作为信号输出单位传感器。红色量子点作为内标,被聚丙烯胺修饰后绿色量子点含有的氨基能结合三硝基甲苯形成复合物,引发绿色量子点与红色量子点的荧光比值发生变化,实现三硝基甲苯的快速现场检测。

3 量子点在农产品中化学污染物检测的应用研究

3.1 在农兽药残留检测中应用

农药是农业生产中重要的投入品,在病虫害防护中起重要作用,但农户为达到产品外观美观等,不按要求施用农药,对产品质量造成严重影响。为快速准确地检测大量样品,发展快速检测技术势在必行。

卞倩茜等^[17]以硫普罗宁为稳定剂在水相中合成出高量子效率的 CdTe/CdS 传感器,研究了乙酰甲胺磷、三唑酮、辛硫磷等 10 种农药与 CdTe/CdS 的相互作用。当农药浓度为 4.76×10^{-6} mol/L 时,百草枯能猝灭 CdTe/CdS 的荧光强度 87.3%,表明 CdTe/CdS 可作为传感器用于百草枯分析。Chen 等^[18]运用量子点与荧光免疫偶联检测法(QDs-SA-cFLSA),以饮用水中毒死蜱为检测对象进行研究,结果表明 QDs-SA-cFLSA 传感器的检测限能达 3.8ng/mL,灵敏度优于酶联免疫检测法的 5.5 倍。Qu 等^[19]将水溶性 CdTe 量子点与杯芳烃偶联制备成具有“笼式”结构的荧光传感器,用于农药啶虫脒和地克松的检测,其检测限分别可达 1.2×10^{-1} M 和 3.4×10^{-8} M。Wang 等^[20]合成出荧光强度随 pH 值的线性变化的 CdTe 传感器,在 pH=3.6~6.0 溶液中传感器的最大荧光发射峰不发生位移,用于快速检测硫普罗宁。Liu 等^[21]合成出银包覆金的纳米量子点(Au@Ag NPs),该量子点与含硫的农药如有机磷或氨基甲酸酯类化合物结合时,在 1386cm^{-1} 会明显观察到拉曼增强效应。该量子点可快速、原位、在线检测果皮中的农药残留,如苹果、葡萄、芒果、梨和桃等。Li 等^[22]用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包覆 CdS 量子点,将其与乙酰胆碱酯酶固定在于玻碳电极上制备成检测敌百虫的传感器,最优条件下检测限达 12ppb,传感器具有准确度高、可易再生等特点。Hu 等^[23]制备出 Mn 修饰的 CdSe/CdS 核壳型量子点用作左旋多巴(Levodopa)的定量检测。当左旋多巴浓度在 $1 \sim 100\mu\text{M}$ 范围时,浓度与量子点荧光猝灭强度成正比,检测限达 2×10^{-7} M。

3.2 在重金属残留检测中应用

陈波等^[24]以巯基丙酸为稳定剂制备出水溶性 CdTe 量子点,基于 Cu^{2+} 在 pH=7.8 的磷酸盐缓冲溶液中对量子点荧光猝灭,建立了水溶液中测定 Cu^{2+} 的新方法。赖艳等^[25]等以巯基乙醇为稳定剂,合成了具有特殊光学性质的水溶性 CdSe/CdS 量子点,在 pH=7.4 的磷酸盐缓冲溶液中可测定 Cu^{2+} 的浓度。Emril 等^[26]制备出谷胱甘肽修饰的 CdTe 和

CdZnSe 检测 Pb^{2+} 的传感器,由于 Pb^{2+} 谷胱甘肽配位能与量子点更强,因此量子点失去配体发生荧光淬灭。Zhao 等^[27]用有机相合成法制备出发射光谱为 545nm 的 CdSe/CdS 量子点,用于环境中 Pb^{2+} 的检测。在碱性条件下,量子点表面经双硫脲修饰发生荧光共振能量转移(FRET)形成镉-双硫脲复合物而发生猝灭。 Pb^{2+} 与双硫脲的配位比 Cd^{2+} 强,溶液中 Pb^{2+} 将“夺取”量子点表面的镉双硫脲复合物,使量子点重新发光。侯明等^[28]运用正二价汞对 CdTe/CdS 量子点的荧光猝灭,建立用量子点作为荧光探针检测微量汞的新方法。

4 展望

随着量子点表面功能化修饰剂与不同分子偶联技术的完善,量子点作为理想的荧光传感器,发光效率高、生物兼容性好、荧光稳定性使我们看到了量子点荧光探针的应用前景。然而,无论是量子点传感的设计与制备,还是农产品化学污染物的检测分析,该方向仍处于起步阶段。深入开展量子点传感设计与制备、分子功能化和传感器在农产品化学污染物方面的基础研究,对于发展高灵敏度、准确、快速的检测技术具有重要的理论和实际意义。

参考文献:

[1] Jorge P, Martins M A, Trindade T, et al. Optical fiber sensing using quantum dots[J]. *Sensor*, 2007(7): 3489-3534.

[2] Bruchez M J, Moronne M, Gin P. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels [J]. *Science*, 1998, 281: 2013-2015.

[3] Chan W C, Nie S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection[J]. *Science*, 1998, 281: 2016-2018.

[4] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(19): 8609-8715.

[5] Rajh T, Micic O I, Nozik A J. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal CdTe quantum dots [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 97(46): 11999-12003.

[6] Rogach A L, Katsikas L, Kornowski A. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystal. *Ber. Bunsen-Ges.* *Phys Chem*, 1996, 100(11): 1772-1778.

[7] Gao M Y, Kirstein S, Mohwald H. Strongly photoluminescent CdTe nanocrystals by proper surface modification[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(43): 8360-9363.

[8] Weng J F, Song X T, Li L A. Highly luminescent CdTe quantum dots prepared in aqueous as an alternative fluo-

rescent probe for cell image [J]. *Talanta*, 2006, 70(2): 397-402.

[9] Selvan S T, Bullen C, Ashokkumar M. Synthesis of tunable, highly luminescent QD-glasses through sol-gel processing[J]. *Adv Mater*, 2001, 13: 985-988.

[10] Zhang K, Mei Q S, Guan G J. Ligand replacement-induced fluorescence switch of quantum dots for ultrasensitive detection of organophosphorothioate Pesticides [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82: 9579-9586.

[11] Eunken O, Mi Y H, Dohoon L. Inhibition assay of biomolecules based on fluorescence resonance energy transfer between quantum dots and gold nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 127(10): 3270-3271.

[12] Yildiz I, Tomasulo M, Raymo F M. A mechanism to signal receptor-substrate interactions with luminescent quantum dots[J]. *PNAS*, 2006(103): 11457-11460.

[13] De Silva A P, Moody T S, Wright G D. Fluorescent PET sensors as potent analytical tools [J]. *Analyst*, 2009(134): 2358-2393.

[14] Sandros M G, Gao D, Benson D E. A modular nanoparticle-based system for reagentless small molecule biosensing[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(35): 12198-12199.

[15] 陈翊平. 基于量子点的荧光免疫分析在几种农兽药残留检测中的应用研究[D]. 长沙: 华中农业大学, 2010.

[16] Zhang K, Zhou H B. Instant visual detection of trinitrotoluene particulates on various surfaces by ratiometric fluorescence of dual-emission quantum dots hybrid[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8424-8427.

[17] 卞倩茜, 刘应凡, 于俊生. CdTe/CdS 半导体量子点作为农药百草枯的高灵敏度传感器[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31: 1118-1125.

[18] Chen Y P, Ren H L, Liu N. A fluoroimmunoassay based on quantum dot-Streptavidin conjugate for the detection of chlorpyrifos[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58: 8895-8903.

[19] Qu F G, Zhou X F, Xu J, et al. Luminescence switching of CdTe quantum dots in presence of p-sulfonatocalix[4] arene to detect pesticides in aqueous solution[J]. *Talanta*, 2009, 78: 1359-1363.

[20] Wang Y Q, Ye C, Zhu Z H, et al. Cadmium telluride quantum dots as pH-sensitive probes for tiopronin determination[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 610: 50-56.

[21] Liu B H, Han G M, Zhang Z P, et al. Shell thickness-dependent raman enhancement for rapid identification and detection of pesticide residues at fruit peels[J]. *Anal Chem*, 2012, 84: 255-261.

[22] Li X H, Xie Z H, Min H, et al. Development of quantum dots modified acetylcholinesterase biosensor for the detection of trichlorfon[J]. *Electroanalysis*, 2006, 18(22): 2163-2167.

(下转第 340 页 Continue on page 340)

泥,在中温(35℃下)条件下采用逐步递加的低负荷半分批式启动,初始容积负荷为 1.0kg VS/(m³·d),且保持容积负荷的增幅为 0.5kg VS/(m³·d)。当容积负荷在 1.0~2.5kg VS/(m³·d),反应器内厌氧系统的 pH 值、VFA、产气量、COD_{出液} 等参数稳定处于合理的变化范围,整个厌氧系统并未出现明显的抑制现象。说明采用低负荷半分批式启动方式进行 CSTR 反应器启动是可行的。国内大部分高效厌氧反应器处理白酒酒糟废水一般偏向于采用分离渣后处理的方式,后续处理成本大。而我们应用 CSTR 反应器的半分批式启动采用全糟处理,提高了糟渣的利用率及沼气产量,降低了反应器启动的成本。

实验中还发现,CSTR 反应器采用半分批式启动,只要严格控制预定的低负荷进料,不需要对启动过程中所投加酒糟原料的 pH、碱度等进行调节,也无需向启动过程中的 CSTR 反应器中投加任何碱性物质,即可顺利实现该 CSTR 的平稳启动。常规厌氧处理白酒酒糟废水时一般需要大量投加碱性物质,以维持反应器内适宜的 pH 值。而投加碱性物质的运行费用昂贵,直接影响到厌氧处理的经济可行性。而本文 CSTR 反应器的半分批式启动,很大程度上降低了反应器启动的成本,探索了处理酒糟废水的经济可行性。

参考文献:

- [1] 竹鸠直树(日),黄玉莲. 烧酒糟的功能性和糟的处理[J]. 食品与发酵科技,2009,45(1):69-74.
- [2] 赵永生,洗萍. 屠宰废水预处理后的 SBR 工艺处理工程[J]. 广西科学院学报,2008(4):267.
- [3] 李建政,叶菁菁,王卫娜,等. 制糖废水 CSTR 甲烷发酵系统的污泥驯化与运行特征[J]. 科技导报,2008,26(10):55-59.
- [4] 林伟华,蔡昌达. CSTR-SBR 工艺在畜禽废水处理中的应用[J]. 环境科学,2003,27(7):13.
- [5] 冯旭东,戴猷元. 取代苯胺的生物降解性研究[J]. 水处理技术,2002,28(5):266-268.
- [6] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999:54.
- [7] 戚以政,汪叔雄. 生物反应动力学与反应器[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [8] VDI 4630: Fermentation of organic materials-characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests[S]. Germany:2006.
- [9] Dague R R. Anaerobic activated sludge[J]. Water Pollution Controlled,1996,38(2):220-226.

(责任编辑:尹 闯)

(上接第 334 页 Continue from page 334)

- [23] Hu M, Yu H L, Wei F D, et al. Citrate-capped Mn-moidified CdSe/CdS quantum dots as luminescent probes for levodopa detection in aqueous solution[J]. Spectrochimica Acta Part A,2012(91):130-135.
- [24] 陈波,曾娴,戴燕,等. 镉化碲纳米晶荧光猝灭法测定痕量铜[J]. 分析化学学报,2005,21(6):633-635.
- [25] 赖艳,钟萍,俞英. 新型量子点的合成及荧光法测定痕量铜[J]. 化学试剂,2006,28:135-138.
- [26] Emril M A, Zheng Y G. Ultrasensitive Pb²⁺ diction by glutathione capped quantum dots[J]. Anal Chem,2007,79(24):9452-9458.
- [27] Zhao Q, Rong X L, Ma H B, et al. Dithizone functionalized CdSe/CdS quantum dots as turn-on fluorescent probe for ultrasensitive detection of lead ion[J]. Journal of Hazardous Materials,2013,250-251:45-52.
- [28] 侯明,沈坤,熊玲. CdTe/CdS 量子点荧光探针测定痕量汞[J]. 广西科学院学报,2010;6(3):319-322.

(责任编辑:尹 闯)