

文章编号: 1000-7032(2013)01-0116-06

# 利用 CdTe 量子点增敏鲁米诺-过氧化氢化学发光体系测定水环境中的对苯二酚

杨冉<sup>1</sup>, 曾华金<sup>2</sup>, 睢国慧<sup>1</sup>, 郭城<sup>1</sup>, 李建军<sup>1</sup>, 屈凌波<sup>1,3\*</sup>(1. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 药学院, 河南 郑州 450001;  
3. 河南工业大学 化学化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 在碱性条件下, CdTe 量子点对鲁米诺-过氧化氢化学发光体系具有显著的增敏作用, 而对苯二酚对该体系的化学发光有强烈的抑制作用, 以此建立了流动注射化学发光检测对苯二酚的新方法。在优化实验条件下, 在  $1.0 \sim 25 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内对苯二酚的浓度与化学发光强度的抑制值  $\Delta I$  呈良好的线性关系 ( $R^2 = 0.9932$ ), 检出限为  $0.76 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 经实际应用证明, 该方法可用于水环境中对苯二酚的测定。此外, 对 CdTe 量子点增敏鲁米诺-过氧化氢化学发光体系的机理进行了探讨。

**关 键 词:** 对苯二酚; 硒化镉; 量子点; 环境检测; 化学发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20133401.0116

## Determination of Hydroquinone in The Aquatic Environment by Chemiluminescence of Luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$ Sensitized by CdTe Quantum Dots

YANG Ran<sup>1</sup>, ZENG Hua-jin<sup>2</sup>, SUI Guo-hui<sup>1</sup>, GUO Cheng<sup>1</sup>, LI Jian-jun<sup>1</sup>, QU Ling-bo<sup>1,\*</sup>

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

\* Corresponding Author, E-mail: qulingbo@zzu.edu.cn

**Abstract:** Based on the phenomenon that hydroquinone can obviously inhibit the CL signal of the luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$  system sensitized by CdTe QDs in basic medium, a novel flow-injection chemiluminescence method for the determination of hydroquinone has been developed. Under the optimum conditions, the linear range for the determination of hydroquinone was  $1.0 \sim 25 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  with a detection limit of  $0.76 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  calculated as proposed by IUPAC and a relative standard deviation of 2.56% for 11 solutions of  $4.0 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  hydroquinone. The proposed method can be used to determine hydroquinone content in water samples from the environment and satisfactory results were obtained without interferences from the sample matrix. Furthermore, the possible enhancement mechanism of CdTe QDs on luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$  CL was further investigated.

**Key words:** Hydroquinone; CdTe; quantum dots; environmental detection; chemiluminescence

## 1 引言

化学发光以其灵敏度高、线性范围宽、不需要外来光源等特点广泛应用于物质的微量分析。传统的化学发光通常受限于鲁米诺、光泽精、过氧草酸酯、高锰酸钾等少数几个发光体系。近年来,随着对纳米材料特性的深入研究,将纳米材料应用于化学发光体系的报道也越来越多。量子点(Quantum dots, QDs)是一种由Ⅱ-VI或Ⅲ-V族元素组成的纳米颗粒,出于其表面效应和特殊结构,量子点具有很多特殊的光效应,被广泛应用于传感器<sup>[1]</sup>及生物标记<sup>[2]</sup>等领域。然而,关于量子点增强化学发光体系的机理及其在检测环境痕量污染物中的应用还处于初步研究阶段。

对苯二酚(Hydroquinone)是一种重要的化工原料及有机合成中间体,具有一定的还原性,是显影剂、染发剂的组分,也可用作涂料、清漆的稳定剂和抗氧剂等<sup>[3]</sup>。但由于其不可降解性及对人体的毒害作用,对苯二酚一直是水质、食品、环境等检测的一个重要项目。目前,国内外检测对苯二酚方法主要有紫外可见光谱法<sup>[4]</sup>、色谱法<sup>[5-6]</sup>、电化学法<sup>[7-9]</sup>、荧光分析法<sup>[10]</sup>和化学发光法<sup>[3,11]</sup>等。然而,这些方法的灵敏度均不能达到痕量检测的要求,因而,需要建立一种更加灵敏快捷的对苯二酚检测方法。

我们发现碲化镉量子点(CdTe QDs)对鲁米诺-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>化学发光体系有明显的增敏作用,而对苯二酚对该体系有很强的抑制作用。在此基础上,本文建立了一种简单、快速、高灵敏度的测定对苯二酚的新方法,并且对CdTe量子点增敏化学发光的机理进行了探讨。

## 2 实验

### 2.1 仪器与试剂

F-4500 荧光光谱仪(上海三科仪器公司);UV-1800(上海美普达仪器公司);KQ-100E型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);IFFM-E型流动注射化学发光分析仪(西安瑞迈仪器有限公司)。

鲁米诺购自 Alfa Aesar 中国试剂有限公司,NaBH<sub>4</sub>、巯基乙酸和 CdCl<sub>2</sub> 均购自国药集团化学试剂有限公司,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 购自北京化学试剂公司,Te 粉购自上海试剂有限公司。所用试剂均为分析

纯,水为二次重蒸水。

鲁米诺储备液( $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的配置:称取 0.0178 g 鲁米诺,用  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氢氧化钠溶液溶解,并用  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氢氧化钠定容于 100 mL 棕色的容量瓶中。将配制好的溶液放入 4 ℃ 冰箱中避光保存,放置 3 d 待其稳定后使用。

### 2.2 CdTe QDs 的制备

CdTe 量子点主要根据文献[12-14]中的方法制备并作适当变化。称取 0.068 8 g 碲粉,0.050 g NaBH<sub>4</sub> 于一个试剂瓶中,用橡皮塞封口,然后用一个带有针头的注射器向试剂瓶中注入 2 mL 亚沸水,针头与空气连接。冰水浴超声 3 h 后,得到 NaHTe 淡紫色的溶液,溶液底部是白色晶体。取 0.228 g CdCl<sub>2</sub> 在 100 mL 的三口烧瓶中加 46 mL 的亚沸水溶解,然后加入 0.02 mL 的巯基乙酸, N<sub>2</sub> 保护下搅拌 10 min,用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 调节 pH = 10。继续通 N<sub>2</sub> 搅拌 15 min 后,将新制的 NaHTe 溶液快速的加入到三口烧瓶中,继续通 N<sub>2</sub> 搅拌反应 20 min,然后于空气中 100 ℃ 下回流 5 h,合成好的量子点置于 4 ℃ 冰箱中保存备用。

### 2.3 实验方法

按图 1 所示连接流动注射化学发光分析仪,分别将水、鲁米诺、过氧化氢以及 CdTe 量子点通过相应的管道输入分析系统,待基线稳定后注入样品溶液,记录反应的发光信号。将其中未加入

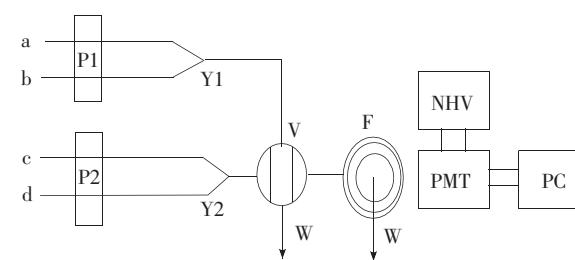


图 1 流动注射化学发光仪的流程图。a:鲁米诺缓冲液; b:CdTe 量子点溶液; c:样品或空白溶液; d:0.2% 过氧化氢溶液; P1 和 P2:蠕动泵; V:进样阀; Y1 和 Y2:汇合点; F:流通池; W:废水; PMT:光电倍增管; PC:计算机; NHV:负高压。

Fig. 1 Schematic diagram of the FI-CL system. a:luminol in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> buffer. b:CdTe QDs solution. c:Sample or blank solution. d:0.2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. P1 and P2: Peristaltic pump. V: Injection valve. Y1 and Y2: Confluence point. F: Flow cell. W: Waste water. PMT: Photomultiplier tube. PC: Personal computer. NHV:Negative high voltage.

对苯二酚的体系所产生的化学发光强度定义为本体发光值  $I_0$ , 而将对苯二酚加入到发光体系中所得到的化学发光强度定义为  $I$ , 则降低的化学发光值  $\Delta I = I_0 - I$ , 以  $\Delta I$  作为定量分析的依据。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 化学发光反应的动力学曲线

用 IFFM-E 型化学发光分析仪的静态测量系统研究了化学发光反应动力学性质。如图 2 所示, 从鲁米诺-过氧化氢、对苯二酚-鲁米诺-过氧化氢、鲁米诺-过氧化氢-CdTe QDs 及对苯二酚-鲁米诺-过氧化氢-CdTe QDs 体系的动力学曲线可以看出, 加入 CdTe 量子点的化学发光强度明显大于未加 CdTe 量子点的化学发光强度, 而对苯二酚的加入能明显抑制该化学发光强度, 但相比之下, 加入 CdTe 量子点后,  $\Delta I$  的值明显增加, 因而提高了该方法的灵敏度。

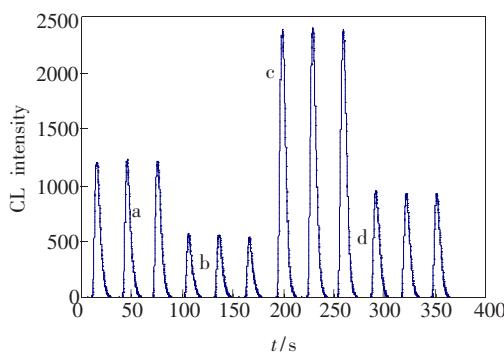


图 2 静态化学发光反应的动力学曲线。(a) 鲁米诺-过氧化氢;(b) 鲁米诺-过氧化氢-对苯二酚;(c) 鲁米诺-过氧化氢-CdTe 量子点;(d) 鲁米诺-过氧化氢-对苯二酚-CdTe 量子点。

Fig. 2 Kinetic curves of chemiluminescence reaction in static system. (a) Luminol- $H_2O_2$ . (b) Luminol- $H_2O_2$ -hydroquinone. (c) Luminol- $H_2O_2$ -CdTe QDs. (d) Luminol- $H_2O_2$ -hydroquinone-CdTe QDs.

#### 3.2 实验条件的优化

实验分别考察了不同浓度的鲁米诺溶液、不同的缓冲介质及 pH 值、不同浓度的过氧化氢溶液、不同浓度的 CdTe 量子点溶液对化学发光强度的影响, 结果如图 3 所示。当鲁米诺浓度为  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (图 3(a)), 反应介质浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  缓冲液 ( $\text{pH} = 9.8$ ) (图 3(b)),  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.2\%$  (图 3(c)), 且 CdTe 量子点浓度为  $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (图 3(d)) 时,  $\Delta I$  为最

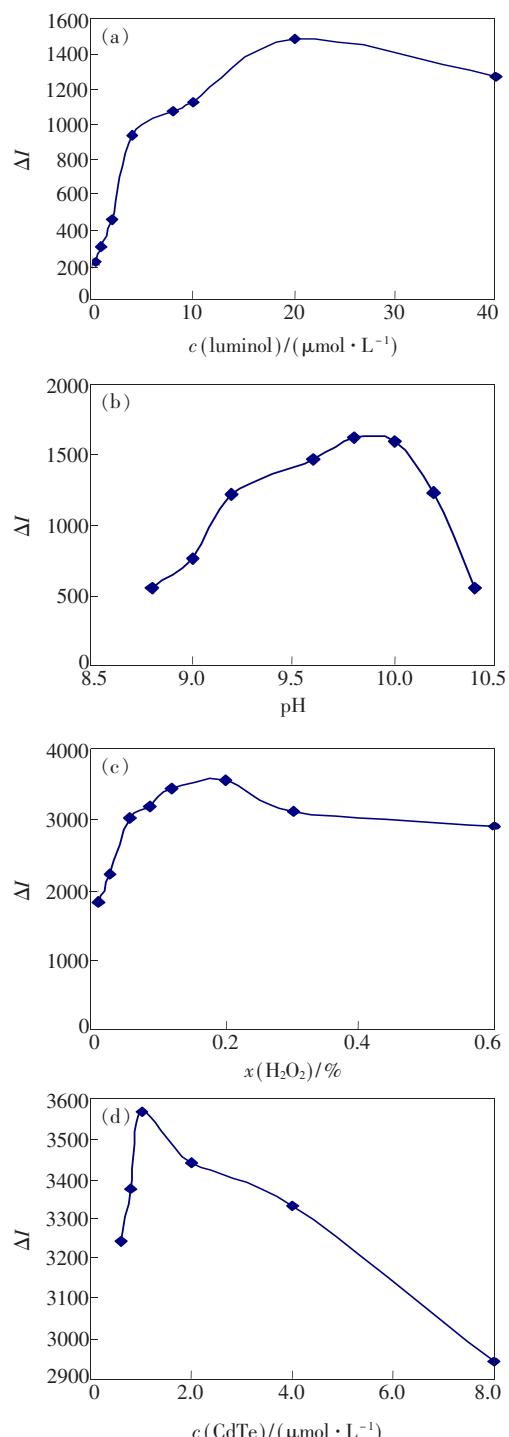


图 3 不同浓度鲁米诺(a)、pH 值(b)、过氧化氢(c)和碲化镉量子点(d)对化学发光体系的影响。

Fig. 3 Effect of the concentrations of luminol (a), pH (b),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (c), and (d) CdTe QDs on chemiluminescence intensity.

大值,因而选定这些浓度作为测量的最佳浓度。

#### 3.3 线性范围、精密度及检出限

在上述优化条件下, 对对苯二酚进行了测定。结果表明, 发光强度  $\Delta I$  与对苯二酚浓度  $c$  在  $1.0 \sim$

25  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内呈线性关系,其线性方程为  $\Delta I = 1 \times 10^{-11} c + 330.54$  ( $R^2 = 0.9932$ )。根据 IUPAC 建议,计算本方法的检测限为 0.76 nmol  $\cdot \text{L}^{-1}$ ;对浓度为 4.0 nmol  $\cdot \text{L}^{-1}$  的对苯二酚溶液平行测定 11 次,得方法的相对标准偏差为 2.56%。

### 3.4 干扰实验

在优化的实验条件下,为了测定实际水样中的对苯二酚,以对苯二酚浓度为 4 nmol  $\cdot \text{L}^{-1}$ ,对水中可能存在的金属阳离子和阴离子的干扰物质进行了考察。以相对误差不大于  $\pm 5\%$  计算,结果表明:400 倍的  $\text{K}^+$ 、EDTA、 $\text{Mg}^{2+}$ ,200 倍的  $\text{Al}^{3+}$ ,100 倍的  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ ,20 倍的  $\text{Pb}^{2+}$ ,400 倍的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ,1 000 倍的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  均不干扰测定;  $\text{Ni}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  干扰严重。

### 3.5 样品分析

水样中除可能存在上述离子外,还可能存在其它的离子。为了降低测定的干扰,实验先将水样的 pH 值调为 7.0,然后加入适量的 EDTA 进行掩蔽,最后进行水样中对苯二酚含量的测定。然而在水样中均未检出对苯二酚,因而实验进行了加标实验,以验证实验的准确性,结果见表 1。

表 1 不同水样中对苯二酚的检测结果( $n=6$ )

Table 1 Determination of hydroquinone in different water samples by proposed method ( $n=6$ )

Samples	Added/ (nmol $\cdot \text{L}^{-1}$ )	Found/ (nmol $\cdot \text{L}^{-1}$ )	Recovery/ %	RSD/ %
River water	0	0	0	0
	20	20.8	104.0	2.9
	6.0	5.86	97.6	3.6
	2.0	2.13	106.5	4.3
Tap-water	0	0	0	0
	20	204	102.0	2.6
	6.0	62.9	104.8	2.4
	2.0	2.13	106.5	3.5
Lake water	0	0	0	0
	20	207	103.5	3.7
	6.0	62.6	104.3	3.2
	2.0	2.12	106.0	4.2

### 3.6 发光机理研究

为了探讨 CdTe 量子点对鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$  化学发光体系增效机理,对不同体系的混合液进行了紫外光谱分析,结果如图 4 所示。对苯二酚在 275 nm 处有一最大吸收峰,而 CdTe 量子点在

200~400 nm 范围内没有吸收峰,鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$  化学发光体系在 298 nm 和 346 nm 处均有吸收峰。当 CdTe 量子点加入到鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$  化学发光体系时,其吸收峰与鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$  化学发光体系的吸收峰一致,且吸收值并没有明显发生变化;而当对苯二酚加入到 CdTe QDs-鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$  化学发光体系后,对苯二酚的吸收峰消失,其吸收峰仍与鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$  化学发光体系的吸收峰一致,表明体系中没有新物质的生成,CdTe QDs 在这一体系中可能起到催化的作用。

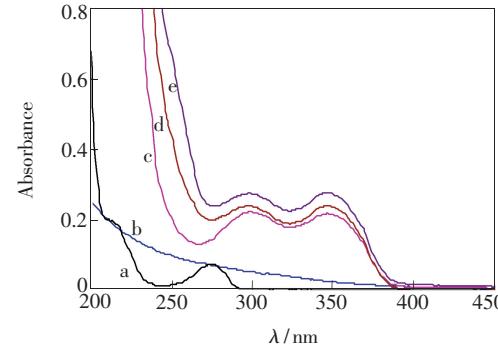


图 4 对苯二酚(a)、CdTe QDs(b)、鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$ (c)、鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$ -CdTe QDs(d)以及鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$ -CdTe QDs-e)的紫外吸收光谱图。

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of hydroquinone (a), CdTe QDs (b), luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$  (c), luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$ -CdTe QDs (d), and luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$ -hydroquinone-CdTe QDs (e).

为了进一步证明 CdTe QDs 在这一化学发光体系中的作用,探讨其发光增效机理,实验还对加入和未加入 CdTe QDs 的鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$  化学发光体系进行了荧光光谱分析,结果如图 5 所示。CdTe QDs 在 380~570 nm 处没有荧光,而 CdTe QDs

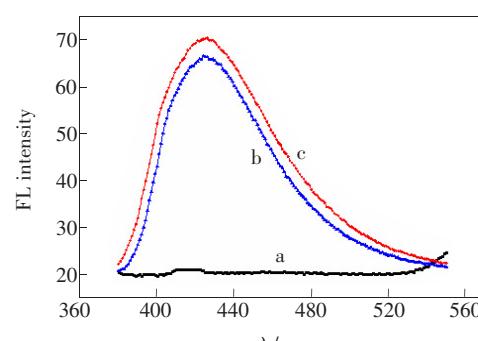


图 5 CdTe QDs(a), 鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$ (b) 和鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$ -CdTe QDs(c)的荧光光谱图。

Fig. 5 Fluorescence spectra of CdTe QDs (a), luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$  (b) and luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$ -CdTe QDs (c).

的加入也没有改变鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$  化学发光体系的荧光光谱,也就是说体系的发光物质还是激发态的邻苯二甲酸根自由基,因而可以推断 CdTe QDs 在该化学发光体系中只是起到了一个催化剂的作用。

CdTe QDs 的化学发光增效机理可能与纳米金增效化学发光机理<sup>[15]</sup>相似,反应过程见图 6。

(1) 鲁米诺在碱性条件下生成鲁米诺阴离子;

(2) 过氧化氢在碱性条件下生成过氧化氢阴离子; (3) CdTe QDs 能够与过氧化氢结合,使得过氧化氢中的 O—O 键断裂,形成 R—OH。R—OH 与鲁米诺阴离子及  $\text{HO}_2^-$  反应,氨基邻苯二甲酸根离子与超氧阴离子反应,产生了激发态的氨基邻苯二甲酸根离子,然后激发态的氨基邻苯二甲酸根离子在跃迁回基态时产生化学发光,从而通过催化作用加快了鲁米诺的氧化反应进程,促进了

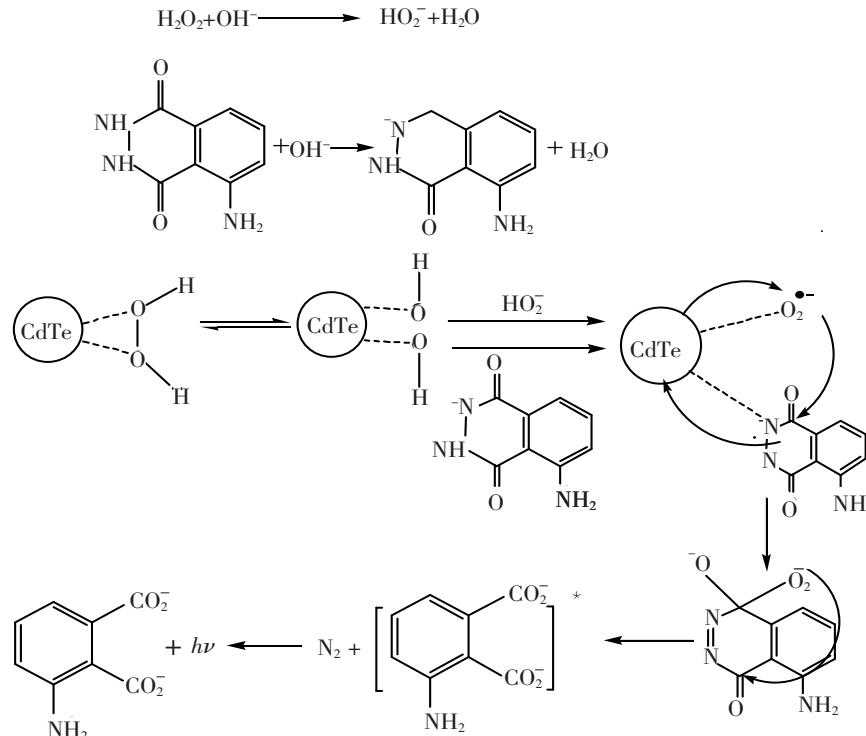


图 6 CdTe QDs 增强 luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$  的可能机理示意图

Fig. 6 Possible mechanism for the luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$ -CdTe QDs CL system

发光强度的增大。

## 4 结 论

研究了 CdTe 量子点对 luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$  化学发光体系的影响。结果表明,CdTe 量子点能显著增

强该体系的化学发光信号,对苯二酚对该体系的化学发光有较强的抑制作用。据此建立了测定对苯二酚的新方法,并对可能的反应机理进行了探讨。该方法具有灵敏、准确、简单的优点,适用于水环境中对苯二酚的测定。

## 参 考 文 献:

- [1] Wang J, Liu G D, Merkoci A. Electrochemical coding technology for simultaneous detection of multiple DNA targets [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(11):3214-3215.
- [2] Liang J G, Huang S, Zeng D Y, et al. CdSe quantum dots as luminescent probes for spironolactone determination [J]. *Talanta*, 2006, 69(1):126-130.
- [3] Wang S H, Du L Y, Wei X T, et al. FI-chemiluminescence determination of hydroquinone in river water [J]. *Phys. Test. Chem. Anal. B (理化检验-化学分册)*, 2007, 43(3):193-195 (in Chinese).
- [4] Sirajuddin M, Iqbal B, Abdul N, et al. Ultra-trace level determination of hydroquinone in waste photographic solutions by

- UV-Vis spectrophotometry [J]. *Talanta*, 2007, 72(2):546-553.
- [5] Lin C H, Shen J Y, Wu H L, et al. Determination of hydroquinone in cosmetic emulsion using microdialysis sampling coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2005, 38(3):414-419.
- [6] Bielicka-Daszkiewicz K, Debicka M, Voelkel A. Comparison of three derivatization ways in the separation of phenol and hydroquinone from water samples [J]. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1052(1/2):233-236.
- [7] Kong B, Yin T J, Liu X Y. Voltammetric determination of hydroquinone using beta-cyclodextrin/poly (N-acetylaniline)/carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode [J]. *Anal. Lett.*, 2007, 40(11):2141-2150.
- [8] Peng J, Gao Z N. Influence of micelles on the electrochemical behaviors of catechol and hydroquinone and their simultaneous determination [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, 384(7/8):1525-1532.
- [9] Qi H L, Zhang C X. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at a glassy carbon electrode modified with multiwall carbon nanotubes [J]. *Electroanalysis*, 2005, 17(10):832-838.
- [10] Pisronesi M F, Dinezio M S, Centurion M, et al. Determination of phenol, resorcinol and hydroquinone in air samples by synchronous fluorescence using partial least-squares (PLS) [J]. *Talanta*, 2006, 69(5):1265-1268.
- [11] Gomez Taylor C B, Icardo M C, Zamora L L, et al. A tandem-flow assembly for the chemiluminometric determination of hydroquinone [J]. *Talanta*, 2004, 64(3):618-625.
- [12] Yan Y X, Mu Y, Feng G D, et al. Novel strategy for synthesis of high quality CdTe nanocrystals in aqueous solution [J]. *Chem. Res. Chin. Univ. (高等学校化学学报)*, 2008, 24(1):8-14 (in Chinese).
- [13] Guo C, Gao G Y, Ding X J, et al. Determination of diethylstilbestrol in milk with the enhanced chemiluminescence system of luminal-K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> by using of ZnSe quantum-dots [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2012, 33(7):796-801 (in Chinese).
- [14] Gao G Y, Liu L, Fu X, et al. Fluorescence resonance energy transfer between CdTe QDs and rhodamine B with its application in the determination of lysozyme [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2012, 33(8):911-915 (in Chinese).
- [15] Duan C F, Cui H, Zhang Z F, et al. Size-dependent inhibition and enhancement by gold nanoparticles of luminol-ferricyanide chemiluminescence [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(12):4561-4566.