

文章编号: 1000-7032(2024)04-0688-11

金属卤化物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿量子点快速检测新烟碱类农药

周然锋^{1,2}, 彭茂民^{1*}, 刘 丽^{1,2*}, 尹小丽², 彭西甜^{1,2}, 夏 虹¹

(1. 湖北省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 农产品营养品质与安全湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430064;
2. 长江大学 生命科学学院, 湖北 荆州 434023)

摘要: 以新烟碱类农药为靶标物, 结合荧光传感策略构建了基于金属卤化物钙钛矿量子点 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (Perovskite quantum dots, PQDs) 荧光探针快速检测新烟碱类农药的新方法。该方法的线性检测范围为 0.0 ~ 20 mg/L, 相关系数为 0.993 9, 检出限和定量限分别为 0.17 mg/kg 和 0.56 mg/kg。对萝卜和香蕉样品中噻虫胺的加标回收率在 79.3%~115.4% 之间, 日内日间相对标准偏差在 3.8%~9.4% 之间。该方法具有高灵敏度、高选择性和适用性, 为农产品中新烟碱类农药残留的风险防控提供了一种有效的检测技术。对噻虫胺与钙钛矿量子点之间的相互作用进行了研究, 结果表明, 钙钛矿量子点与噻虫胺之间的相互作用是一个动态过程, 噻虫胺对钙钛矿量子点的荧光猝灭方式为通过氢键或范德华力形成了新的复合物的静态猝灭。其内容可作为其他光谱分析手段的技术基础, 其分析检测结果可为果蔬安全监管提供有价值的建议。

关键词: 金属卤化物钙钛矿; 量子点; 快速检测; 新烟碱类农药

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230298

Rapid Detection of Neonicotinoids by Metal Halide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Quantum Dots

ZHOU Ranfeng^{1,2}, PENG Maomin^{1*}, LIU Li^{1,2*}, YIN Xiaoli², PENG Xitian^{1,2}, XIA Hong¹

(1. Hubei Key Laboratory of Nutritional Quality and Safety of Agro Products, Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research, Hubei Academy of Agricultural Science, Wuhan 430064, China;
2. College of Life Science, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)
* Corresponding Authors, E-mail: 61159773@qq.com; liuli@hbaas.ac.cn

Abstract: A new method for the rapid detection of neonicotinoid pesticides based on metal halide perovskite quantum dot fluorescent probes was constructed by taking neonicotinoid pesticides as the target and combining fluorescence sensing strategies. The linear detection range of the method was 0–20 mg/L, the linear correlation coefficient was 0.993 9, the detection limit was 0.17 mg/kg. The recovery rate of clothianidin spiked in banana and radish samples was 79.3%–115.4%, and the relative standard deviation was less than 9.4%. This method has high sensitivity, high selectivity and applicability, and provides an effective detection technology for the risk prevention and control of clothianidin in agricultural products and food. The interaction between clothianidin and perovskite quantum dots was studied. The results showed that the interaction between perovskite quantum dots and clothianidin was a dynamic process, and the fluorescence quenching of clothianidin to perovskite quantum dots was static quenching of new complexes formed by hydrogen bonds or van der Waals forces. Its content can be used as the technical basis of other spectral analysis methods, and its analysis and detection results can provide valuable suggestions for the safety supervision of fruits and vegetables.

收稿日期: 2023-11-28; 修订日期: 2023-12-17

基金项目: 湖北省自然科学基金(2021CFB387); 武汉市知识创新专项项目(2022020801020345)

Supported by The Natural Science Foundation of Hubei Province(2021CFB387); Wuhan Knowledge Innovation Special Project (2022020801020345)

Key words: metal halide perovskite; quantum dots; rapid detection; neonicotinoid pesticides

1 引言

新烟碱类农药 (Neonicotinoid pesticides) 是继有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类杀虫剂之后的第四大类杀虫剂,其化学结构是由烟碱分子的基本结构转化而来的。新烟碱类农药对虫毒性范围广,药效高,但对非靶水生和陆生生物急性毒性低,是农业部门普遍使用的农药,其对粮食、油料、蔬菜和水果等多种作物种植虫害有防治效果^[1]。植物中的新烟碱类农药残留在人体内容易释放,对人体健康造成激素失调、过敏、哮喘、癌症等严重威胁^[2]。新烟碱类农药不仅能够通过蜜蜂的觅食和归巢能力影响到其种群的数量,同时对水生及陆生动物有一定的致死作用。为了保护人们的健康和安全,许多国家相继制定了新烟碱类农药的最大残留限量 (Maximum residue limits, MRLs)。例如,欧盟制定了蜂蜜和花粉中某些新烟碱类农药及其代谢物的最大残留限量 (10~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 国家标准 GB 2763-2021 噻虫胺在不同食品中的含量为 0.01~20 mg/kg 。鉴于药食同源物的复杂组成对农药残留分析的影响较大,构建一种快速检测果蔬等农产品中新烟碱类农药残留的分析方法具有一定的现实意义。

目前关于农药残留检测主要有气相色谱 (Gas chromatography, GC)、气相色谱-质谱 (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱 (High performance liquid chromatograph, HPLC)、液相色谱-串联质谱 (Liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS) 等分析方法,已广泛应用于农药残留检测^[3]。而新烟碱具有高极性和低挥发性,因此很难通过气相色谱和气相质谱检测。荧光检测方法具有通过定制表面特性促进与目标分子反应的优势^[4],这不仅缩短了检测过程,而且提高了选择性。目前有几种荧光探针可用于荧光检测,包括无机纳米材料 (如 Au)、钙钛矿量子点^[5]和有机荧光染料。与其他荧光探针相比,钙钛矿量子点表现出优异的荧光特性、高荧光量子产率和优越的光稳定性。因此,我们选择使用基于钙钛矿量子点的荧光探针进行噻虫胺农药的检测。

作为半导体材料的一种,钙钛矿量子点

(Perovskite quantum dots, PQDs), 具有大多数半导体材料共有的优异性质,如高吸收系数、长载流子寿命、高载流子迁移率、低激子束缚能等^[6-10]。但相较于传统的半导体纳米晶,钙钛矿材料的特殊结构使其几乎不会产生中间态能级缺陷,相反还带来极高的缺陷容忍能力,致使纳米晶体辐射复合发光效率大幅度提升,荧光量子产率可达 100%。钙钛矿量子点可以通过与特定的农药分子发生相互作用,实现荧光信号的增强或猝灭,从而实现目标物的定量检测。这种荧光探针具有高灵敏度、选择性和快速响应的特点,可应用于农作物和环境中药残留的检测^[11-14]。本课题组前期采用配体辅助再沉淀法制得金属卤化物钙钛矿量子点,采用有机酸配体油酸结合 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对钙钛矿量子点表面进行钝化,油酸分子吸附在钙钛矿量子点表面;而硅烷水解形成一层薄薄的二氧化硅,由于其惰性和光学透明的特性,进一步保护了制得的钙钛矿量子点,使其具有良好的光学特性和稳定性,在光电传感领域有巨大的应用潜力^[15]。本研究在上述结果基础上,以新烟碱类农药噻虫胺为靶向物,结合荧光传感策略建立了基于金属卤化物钙钛矿量子点荧光探针快速检测噻虫胺农药的新方法。

2 实验

2.1 试剂和仪器

试剂: 溴化甲基铵 (MABr, 99.9%, Greatcell Solar)、溴化铅 (PbBr_2 , 99.0%, Aladdin)、油酸 (OA, 90%, Sigma Aldrich)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, $\geq 99.9\%$, Ourchem)、二氯甲烷 (DCM)、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷 (APTES, 99%, Sigma-Aldrich)、甲苯 ($\geq 99.8\%$, Ourchem) 均为市售药品。所有化学品均按原样使用,无需进一步纯化。

仪器: 在室温 (25 $^\circ\text{C}$) 下,使用 1.0 cm 石英池,用 F-7000 荧光光谱仪记录量子点荧光光谱。在 FLS1000 荧光光谱仪上使用 EPLED-375 光源和光电倍增管 (900) 探测器进行量子点荧光寿命测量 (Time-resolved photoluminescence, TRPL)。红外光谱 (Fourier transform infrared, FT-IR) 在傅里叶变换红外分光光度计 Thermo Scientific Nicolet iS20 上,将样品溶液滴入 KBr 片上进行检测制备。

X射线粉末衍射(X-ray diffraction pattern, XRD)在 Rigaku SmartLab SE 衍射仪上记录,工作电压为 40 kV、电流为 30 mA,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}(2\theta)$ 。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)检测采用 Thermo Scientific K-Alpha 能谱仪和 AlK_{α} (1486.6 eV) 激发源进行钙钛矿的元素种类和价态变化测试。透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)采用 FEI Tecnai G2 F20 透射电镜,在 300 kV 加速电压下工作,用来检测量子点形貌。拉曼光谱采用 Renishaw inVia 光谱仪检测,激光波长为 532 nm,光谱测量范围为 $50\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2.2 金属卤化物钙钛矿量子点 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的制备

将 0.8 mmol (89.6 mg) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、2.0 mmol (733 mg) PbBr_2 、100 μL OA 和 200 μL APTES 与 4.0 mL DMF 混合置于透明的玻璃瓶中加盖搅拌,溶解形成无色透明溶液。然后,将该前驱体溶液快速注入到 10.0 mL 的甲苯中并在空气中暴露 20 min 以获得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 样品溶液。随后,对样品进行离心(4 000 r/min, 10 min),每次离心取样品沉淀部分,同时用甲苯洗涤该样品沉淀两到三次对样品进行收集。最后,将样品放在真空干燥箱内干燥 8.0 h 回收得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 的粉末样品。

2.3 量子点与噻虫胺的相互作用

称取 20 mg 钙钛矿量子点溶于 10 mL 乙醇溶液中,配制 3 mL 噻虫胺溶液浓度分别为 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30 mg/L 2 份,分别加入 100 μL ($1.0\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$)、200 μL ($2.0\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$) 量子点,在 30, 40, 50, 60, 70 $^{\circ}\text{C}$ 下避光反应 30 min,进行荧光测试和紫外全波段扫描。荧光分光光度计设置为:激发波长 365 nm,激发狭缝宽度 5 nm,发射狭缝宽度 10 nm,扫描范围 300 ~ 800 nm,光电倍增管电压 900 V,扫描速度 1 200 nm/min。所有测量均采用石英管(径长 1 cm)。

2.4 样品前处理与荧光检测分析

选择市售果蔬样品用于评价建立分析方法的实用性。将现场采集的样品放入小型冷冻箱中运输到实验室,在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下保存,一周内进行处理。取适量新鲜或冷冻的样品混合均匀。称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 乙腈及 1 颗陶瓷均质子,剧烈振荡 1 min,加入 4 g 无

水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水合物,剧烈振荡 1 min 后 4 200 r/min 离心 5 min。定量吸取 6 mL 上清液至内含 900 mg 硫酸镁及 150 mg PSA 的 15 mL 塑料离心管中,涡旋混匀 1 min。4 200 r/min 离心 5 min,吸取上清液 2 mL 过 0.22 μm 微孔滤膜,备用。

向 5 mL 比色管中加入一定量的钙钛矿量子点和含有不同加标量的实际样品,然后将混合溶液稀释定容,混合均匀。作用一段时间后,将待测溶液转移到比色皿中进行荧光测试。记录荧光强度,求算加标量得到回收率。回收率实验说明该钙钛矿量子点能够成功应用于实际样品分析。与此同时,取一部分上清液在高效液相色谱-串联质谱上测定,得到的结果与荧光法检测结果进行比较,验证所建立分析方法的准确性。

所有荧光检测分析均采取三组平行实验,确保实验的精密度和准确度。

3 结果与讨论

3.1 钙钛矿量子点与噻虫胺的宏观相互作用

3.1.1 钙钛矿量子点的光学性质

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 溶液中加入不同浓度噻虫胺溶液的荧光光谱和紫外光谱如图 1 所示。随

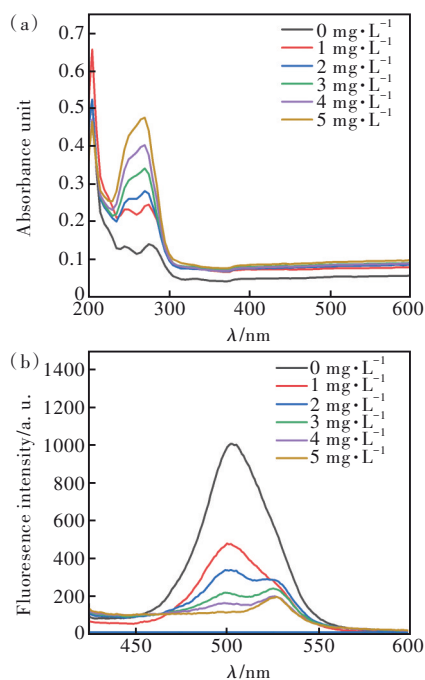


图 1 噻虫胺与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 的相互作用。(a) 紫外-可见吸收光谱;(b) 荧光光谱

Fig.1 Ultraviolet spectra(a) and fluorescence spectra(b) of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs with different concentrations of clothianidin

着噻虫胺浓度的增加,CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 荧光强度逐渐降低,说明噻虫胺对CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 具有荧光猝灭作用。此外,CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 的荧光发射峰位由501 nm红移至520 nm,这可能是由于CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 与噻虫胺之间的相互作用形成了复合物,导致量子点表面化学环境的改变。

3.1.2 荧光猝灭效应

荧光猝灭是指荧光分子与其他分子或离子相互作用引起荧光强度降低的现象。根据猝灭原理,荧光猝灭可以分为静态猝灭和动态猝灭。静态猝灭指两分子弱结合形成了新的复合物使荧光完全消失,随着温度的升高,复合物的稳定性下降,猝灭常数也随之降低。动态猝灭则是一种电子转移或能量转移过程,猝灭程度和猝灭剂直接有关,主要包括浓度猝灭、杂质猝灭、温度猝灭,通常温度越高扩散系数越大,动态猝灭常数随着温

度的升高逐渐增大。其数据可用著名的 Stern-Volmer 方程(公式(1))和 Lineweaver-Burk 方程(公式(2))来拟合,即:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv}[Q] = 1 + \tau k_q [Q], \quad (1)$$

$$\left(\frac{F_0}{F_0 - F}\right) = \frac{1}{f_a} + \left(\frac{1}{f_a K'_{sv} [Q]}\right), \quad (2)$$

其中, F_0 是荧光分子加入猝灭剂前的荧光强度, F 是荧光分子加入猝灭剂后的荧光强度, K_{sv} 和 K'_{sv} 是荧光猝灭常数(L·mol⁻¹), τ 是无猝灭剂时荧光分子的荧光寿命(s), k_q 是荧光猝灭速率常数(L·mol⁻¹·s⁻¹), $[Q]$ 是猝灭剂即噻虫胺的浓度(mol·L⁻¹), f_a 为常量。公式中数据分别是CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 在荧光激发波长(365 nm)和荧光发射波长(532 nm)处的吸收值。

五种温度下分别以 F_0/F 对 $[Q]$ 作图、 $F_0/(F_0-F)$ 对 $[Q]$ 作图,如图2所示。

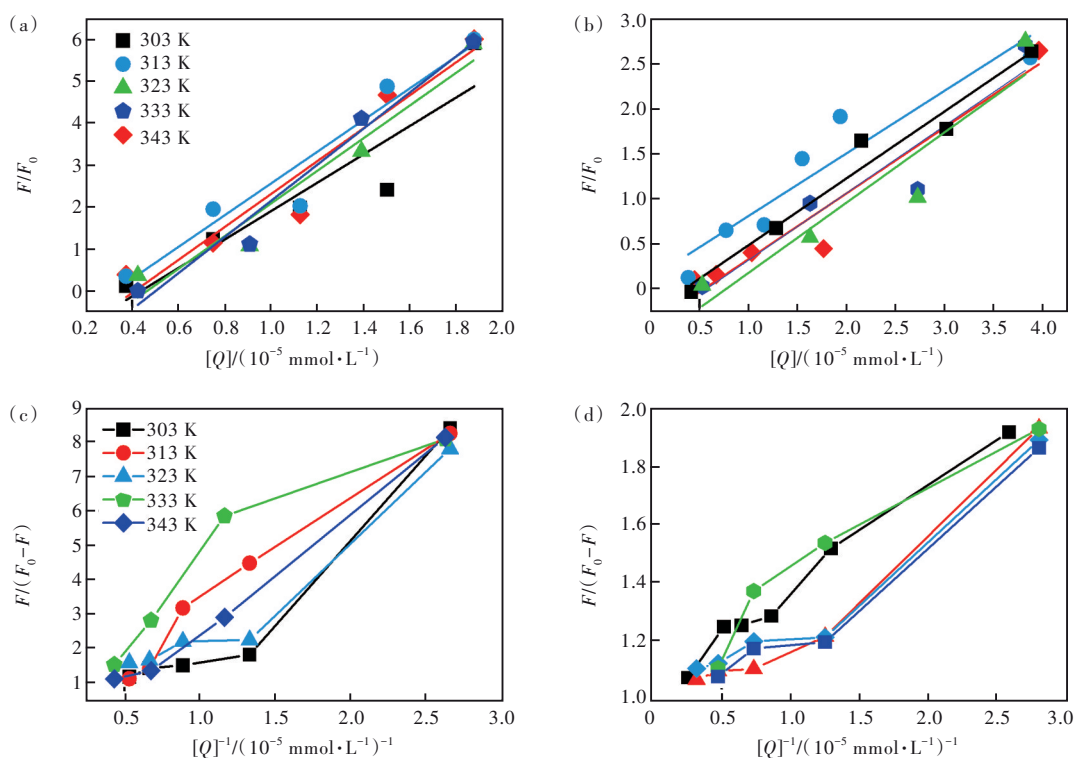


图2 不同浓度噻虫胺对100 μL CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 的荧光猝灭作用:(a) $F_0/F \sim [Q]$ 图,(c) $F_0/(F_0-F) \sim [Q]$ 图;不同浓度噻虫胺对200 μL CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 的荧光猝灭作用:(b) $F_0/F \sim [Q]$ 图,(d) $F_0/(F_0-F) \sim [Q]$ 图

Fig.2 Relationship of $F_0/F \sim [Q]$ ((a), (b)) and $F_0/(F_0-F) \sim [Q]$ ((c), (d)) of CH₃NH₃PbBr₃ PQDs-clothianidin system at different conditions

表1给出了线性拟合后推断出的不同温度下噻虫胺对CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 的荧光猝灭常数和荧光猝灭速率常数。可以看到,向不同浓度噻虫胺溶液中分别加入不同量的CH₃NH₃PbBr₃ PQDs,

噻虫胺对CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 的 Stern-Volmer 曲线均具有良好的线性关系(表2),且随着温度的升高,体系猝灭常数呈规律性下降,说明CH₃NH₃PbBr₃ PQDs-噻虫胺体系的荧光猝灭为静态猝灭。

表 1 不同温度下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-噻虫胺体系的猝灭常数、结合平衡常数和结合位点数Tab. 1 Quenching constants, bimolecular quenching rate constants, binding constants and number of binding sites of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-clothianidin system at different conditions

PQDs	T/K	$K_{\text{sv}}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	$K_{\text{q}}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	K_{a}	n
100 μL	303	3.41×10^5	3.41×10^{13}	3.98×10^9	1.70
	313	1.36×10^5	1.36×10^{13}	1.00×10^9	1.60
	323	9.70×10^4	9.70×10^{12}	2.51×10^8	1.50
	333	9.51×10^4	9.51×10^{12}	2.51×10^6	1.00
	343	6.94×10^4	6.94×10^{12}	5.01×10^5	1.00
200 μL	303	5.61×10^5	5.61×10^{13}	3.63×10^{12}	2.26
	313	3.39×10^5	3.39×10^{13}	3.16×10^{10}	1.85
	323	3.24×10^5	3.24×10^{13}	1.15×10^{10}	1.89
	333	1.97×10^5	1.97×10^{13}	6.46×10^7	1.25
	343	7.13×10^4	7.13×10^{12}	6.46×10^5	0.91

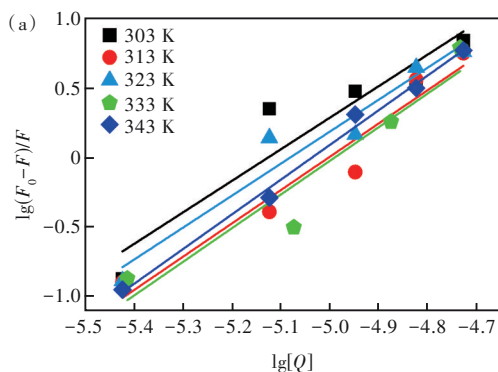
表 2 噻虫胺对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 的 Stern-Volmer 曲线Tab. 2 Stern-Volmer curves of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-clothianidin system at different conditions

T/K	100 μL PQDs	R^2	200 μL PQDs	R^2
303	$Y = 3.40768x - 0.92605$	0.941 3	$Y = 5.61279x - 1.5886$	0.913 52
313	$Y = 1.36404x - 0.38779$	0.902 76	$Y = 3.38866x - 1.47982$	0.906 87
323	$Y = 0.97001x - 0.19917$	0.955 23	$Y = 3.24367x - 1.11339$	0.937 61
333	$Y = 0.95117x - 0.04234$	0.989 83	$Y = 1.96846x - 0.10023$	0.949 38
343	$Y = 0.69417x - 0.11303$	0.993 9	$Y = 0.71256x - 0.24467$	0.973 55

3.1.3 结合平衡常数和结合位点数

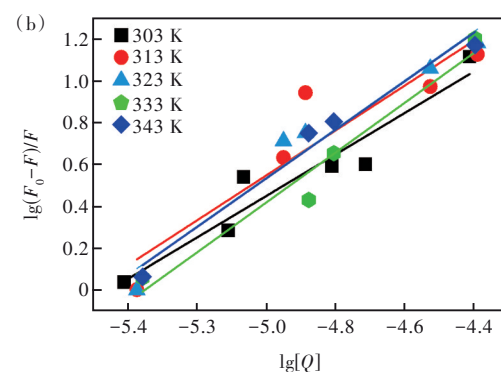
猝灭过程中的结合平衡常数和结合位点数可以通过公式(3)计算求得:

$$\lg\left(\frac{F_0 - F}{F}\right) = \lg K_{\text{a}} + n \lg [Q], \quad (3)$$



其中, K_{a} 为结合平衡常数, n 为结合位点数。在五种温度下分别以 $\lg(F_0 - F)/F$ 对 $\lg[Q]$ 作图(图 3)。

结合平衡常数和结合位点数见表 1, 结合位点数 n 值在 1~2 之间, 说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 与噻虫胺在相互作用过程中可能存在 1~2 个结合位点。

图 3 不同条件下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-噻虫胺 $\lg(F_0 - F) \sim [Q]$ 图。(a) 100 μL $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs; (b) 200 μL $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDsFig. 3 Relationship of $\lg(F_0 - F) \sim [Q]$ of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-clothianidin system at different conditions. (a) 100 μL . (b) 200 μL

3.1.4 热力学参数及作用力

小分子与生物大分子之间的作用力主要有氢键、范德华力、静电作用力和疏水作用力,当温度变化不大时,反应焓变值 ΔH 可以看作一个常数,可以由公式(4)、(5)分别求得 ΔH (焓变)、 ΔS (熵变)、 ΔG (自由能变):

$$\ln K_{sv} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_{sv}, \quad (5)$$

将表1中有关数据带入公式(4)、(5)中,计算得到噻虫胺与CH₃NH₃PbBr₃PQDs相互作用的热力学参数(表3)。由表3可知,对于CH₃NH₃PbBr₃PQDs-

噻虫胺体系, $\Delta H < 0, \Delta S < 0$,可以初步推断该反应的作用力为氢键或范德华力。由于吸热过程会导致系统的能量降低,所以系统中的粒子有相互吸引的倾向,产生吸引力。熵的减少可以理解系统的无序程度减少,粒子之间更加有序地排列,从而增强了相互吸引的作用力。需要注意的是,具体系统中的作用力还受其他因素的影响,作用力可能还受到化学键的形成、电荷之间的相互作用等因素的影响。需要指出的是,噻虫胺与CH₃NH₃PbBr₃PQDs相互作用的吉布斯自由能为负值,表明噻虫胺与CH₃NH₃PbBr₃PQDs结合形成复合物的过程是一个自发反应过程。

表3 不同温度下CH₃NH₃PbBr₃PQDs与噻虫胺互相作用的热力学参数

Tab. 3 Thermodynamic parameters of interaction between CH₃NH₃PbBr₃PQDs and clothianidin at different temperatures

	<i>T</i> /K	ΔG /(kJ·mol ⁻¹)	ΔH /(kJ·mol ⁻¹)	ΔS /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
100 μ L PQDs	303	-34.74		
	313	-34.41		
	323	-34.07	-44.95	-33.68
	333	-33.73		
	343	-33.40		
200 μ L PQDs	303	-33.74		
	313	-33.07		
	323	-32.39	-54.1	-67.2
	333	-31.72		
	343	-31.05		

3.1.5 荧光寿命

为研究CH₃NH₃PbBr₃量子点样品动力学特性,进行了归一化TRPL衰减曲线检测。公式(6)根据非线性最小二乘法进行分析,TRPL衰减曲线可以很好地与双指数衰减函数 $I(t)$ 拟合:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (6)$$

其中, A_1 和 A_2 是归一化的衰减常数($A_1 + A_2 = 1$), t 是时间, τ_1 和 τ_2 分别代表快速衰减和慢速衰减时间。平均寿命(τ_{ave})根据公式(7)计算:

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (7)$$

为了研究样品的动力学特性,进行了归一化TRPL衰减曲线检测。图4时间分辨荧光光谱也表明,相比于最初的CH₃NH₃PbBr₃量子点具有89.63 ns的衰变寿命,CH₃NH₃PbBr₃量子点-噻虫胺的荧光衰变寿命没有明显的变化,约为88.88 ns,说明

CH₃NH₃PbBr₃PQDs与噻虫胺相互作用确实符合静态猝灭的结果。

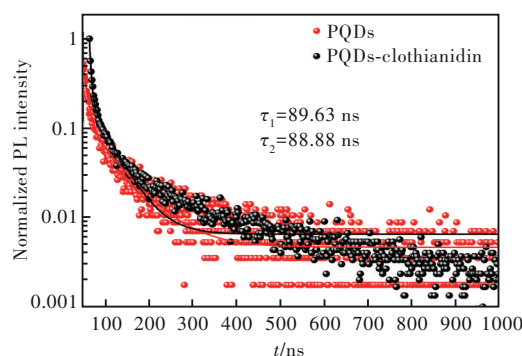


图4 CH₃NH₃PbBr₃PQDs与CH₃NH₃PbBr₃PQDs-clothianidin的归一化TRPL衰减曲线

Fig.4 Normalized time-resolved photoluminescence (TRPL) decay curves of CH₃NH₃PbBr₃PQDs and CH₃NH₃PbBr₃PQDs-clothianidin

3.2 钙钛矿量子点与噻虫胺的微观相互作用

将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 与噻虫胺混合溶液在室温下离心、真空干燥后得到的固体粉末进行 XRD 和 Raman 测试,进一步考察 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 与噻虫胺之间的微观相互作用。

如图 5 所示, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 在 $2\theta = 15.14^\circ$, 21.42° , 30.28° , 34.00° , 37.35° , 43.3° , 46.08° 处均观察到 XRD 峰, 对应于 (100)、(110)、(200)、(210)、(211)、(220) 和 (300) 7 个具有立方相结构的晶面, 属于具有立方相结构 ($Pm-3m$ space group) 的有机无机杂化钙钛矿^[16]。拉曼测试结果表明, 在 1453 cm^{-1} 、 2972 cm^{-1} 处尖而强的拉曼峰是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 的 $\text{CH}_3-\text{NH}_3^+$ 基团, 同时在 1453 cm^{-1} 和 2928 cm^{-1} 处的拉曼峰分别是 APTES

配体的 SiO-Si 、 Si-CH_3 和 NH_3^+ 的拉伸振动。此外, $-\text{NH}_3^+$ 基团的拉曼峰从 2928 cm^{-1} 蓝移至 2870 cm^{-1} , 这可能是因为 APTES 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 的表面缺陷相互作用, $-\text{NH}_3^+$ 和 Br^- 形成分子内氢键。与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 相比, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-噻虫胺体系 XRD 峰位不变、峰形变小, 说明复合物体系钙钛矿晶型没有改变, XRD 峰强度变低可能与晶体尺寸减小有关; 此外, 晶格缺陷或结晶质量下降也会导致 XRD 峰强度减小^[17]。拉曼光谱主要与分子的振动模式有关, 复合体系拉曼光谱无明显改变, 说明复合体系表面结构无变化。透射电子显微镜 (TEM) 图像显示 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 尺寸均匀且分散性良好, 与噻虫胺作用后粒径变大, 略有团聚。

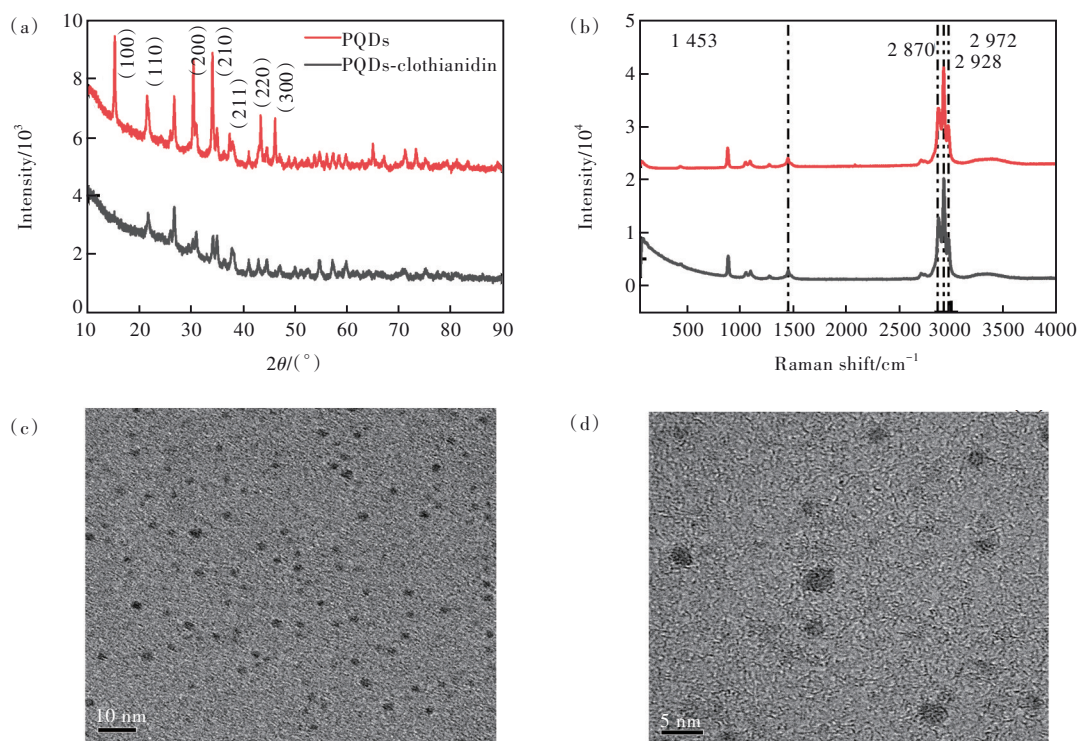


图 5 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-噻虫胺体系的 XRD(a)、Raman(b) 和 TEM 图((c)~(d))

Fig.5 XRD(a), Raman(b) and TEM((c)-(d)) of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-clothianidin system

我们分别对样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析来进一步研究 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 与噻虫胺相互作用的表面官能团变化情况。如图 6 所示, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 及 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-噻虫胺体系均观察到了 C 1s、N 1s、O 1s、Pb 4f 和 Br 3d 的特征峰。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 及 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-噻虫胺体样品的 N 1s 谱可以拟合到 2 个峰: $-\text{NH}_3^+$ 峰位在 401.41 eV

处^[18], $-\text{NH}_2$ 峰位在 399.55 eV 处^[19-20](图 6(c)); O 1s 谱可以拟合出 1 个峰: P=O 峰位在 531.3 eV 处^[21](图 6(d)), 对应的 Pb 4f 谱(图 6(e)), Pb $4f_{3/2}/4f_{7/2}$ 的结合能为 $143.15/138.26\text{ eV}$, Br $3d_{3/2}/3d_{5/2}$ 的结合能为 $68.85/68.15\text{ eV}$ (图 6(f))。噻虫胺的加入对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 表面官能团基本无明显影响, 与 XRD 和 Raman 的结果一致。

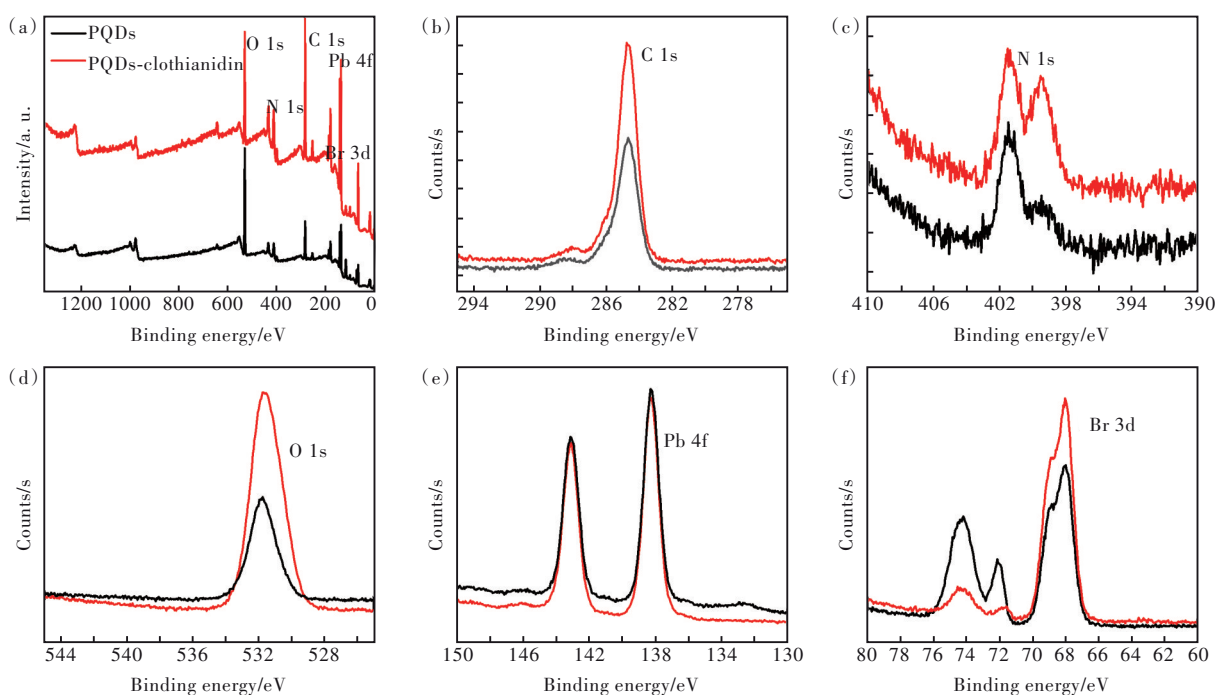


图6 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-噻虫胺体系的X射线光电子能谱全扫图像;C 1s(b)、N 1s(c)、O 1s(d)、Pb 4f(e)和Br 3d(f)对应的高分辨率X射线光电子能谱

Fig.6 (a) XPS full scan image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs-clothianidin system. High resolution XPS spectra of C 1s(b), N 1s(c), O 1s(d), Pb 4f(e) and Br 3d (f), respectively

3.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs对噻虫胺的荧光检测

3.3.1 反应时间的影响

由于荧光传感器需要一定时间才能与目标达到吸附平衡,因此检测时间是重要的检测参数。将噻虫胺(2.0 mg/L)添加到传感器溶液后,记录复合体系

荧光强度随时间的变化,如图7所示。在将噻虫胺添加到不同浓度 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs溶液之后,荧光发射强度迅速下降,均在30 min达到稳定,平衡时间较长的原因可能是乙醇溶液的粘度系数较高。因此,选择30 min作为后续实验的最佳检测时间。

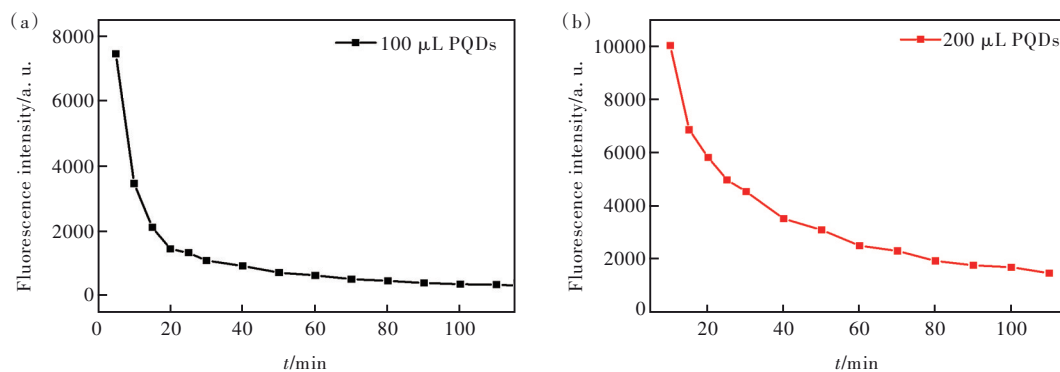


图7 反应时间对100 μL (1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)(a)和200 μL (2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)(b)量子点反应荧光强度的影响

Fig.7 Effects of reaction time on the fluorescence intensity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs with different concentrations: (a) 100 μL (1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$), (b) 200 μL (2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

3.3.2 回收率和精密度

以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs荧光信号变化 F/F_0 为纵坐标,以噻虫胺浓度为横坐标,得到线性曲线(图8),再通过计算空白添加样品实测值(采用标准曲线计算)和实际添加值的比得到回收率,分析

结果见表4。结果显示,空白果蔬样品中低、中、高三种加标浓度的回收率在79.3%~115.5%之间,日内日间相对标准偏差分别在3.8%~9.4%之间,表明该方法的准确度和精密度良好,能够满足果蔬样品中噻虫胺日常检测的要求。

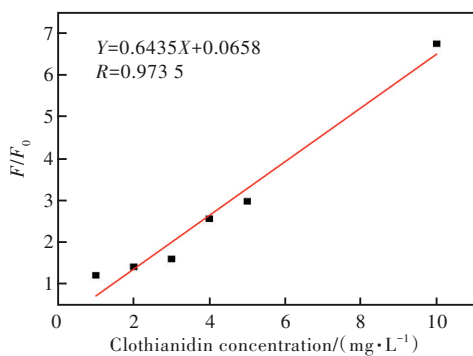


图 8 钙钛矿量子点对不同浓度噻虫胺的标准曲线

Fig.8 Standard curves of perovskite quantum dots for different concentrations of clothianidin

表 4 果蔬样品中噻虫胺在低、中、高浓度的添加回收率和日内、日间精密度

Tab.4 Recoveries at three different concentrations and intra- and inter-day precision for analysis of clothianidin in fruit and vegetable samples

Samples	Intra-day(n=3)		Inter-day(n=3)	
	Added/ (mg·L ⁻¹)	Recovery/ %	Added/ (mg·L ⁻¹)	Recovery/ %
Radish	2	84.4±5.2	2	79.3±3.6
	3	109.2±7.2	3	101.7±6.7
	5	77.3±3.8	5	85.8±8.7
Banana	2	104.7±6.9	2	85.9±4.4
	3	113.1±5.3	3	102.4±9.4
	5	89.6±8.9	5	115.5±4.6

3.3.3 选择性实验

我们研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 的选择性, 选择三唑磷 (Three Triazophos)、甲拌磷 (Phorate)、杀扑磷 (Methidathion) 和克百威 (Carbofuran) 作为干扰物来测量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 的荧光选择性。与干扰物相比, 噻虫胺对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 的荧光发射强度有显著的猝灭作用 (图 9)。用 $\alpha = F_0/F$

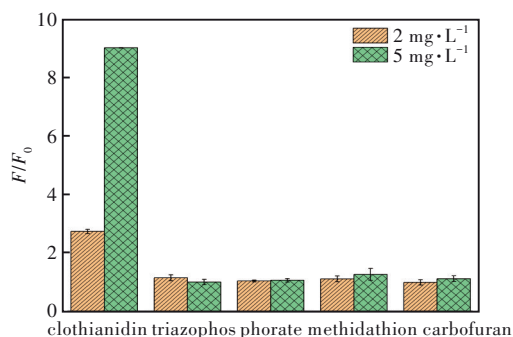


图 9 噻虫胺农药的选择性

Fig.9 Selectivity of clothianidin pesticides

F 计算的选择性因子 (α) 来评价 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 对噻虫胺的选择性。如图 8 所示, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 对噻虫胺表现出较强的选择性, 且随着浓度越高表现出的选择性越强。

3.3.4 实际样品测定

在最佳检测条件下, 研究了钙钛矿量子点对实际样品中噻虫胺的荧光检测能力。将不同体积的噻虫胺标准溶液添加到传感器溶液中, 并记录相应的荧光强度, 使用 Stern-Volmer 方程对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs 荧光强度与噻虫胺浓度的关系进行拟合, 检测噻虫胺浓度的线性范围为 0.0 ~ 20 mg/L, 相关系数为 0.993 9 (图 10)。根据 3σ 准则 ($3\sigma/S$) 计算检出限, 其中 σ 为空白信号的标准差, S 为线性校准的斜率, 噻虫胺的检出限和定量限为 0.17 mg/kg 和 0.56 mg/kg。GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定叶菜类蔬菜中噻虫胺最大残留限量为 2.0 mg/kg, 该方法的灵敏度可以很好地满足叶菜类蔬菜中噻虫胺分析检测的要求。在湖北省果蔬基地采集当

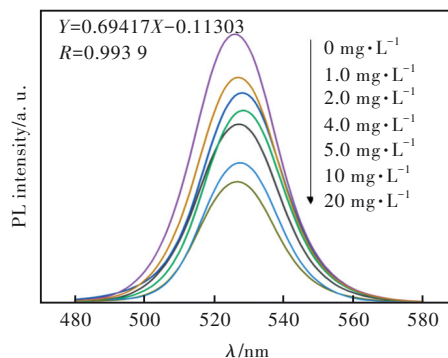


图 10 钙钛矿量子点对不同浓度噻虫胺的荧光光谱

Fig.10 Fluorescence emission spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PQDs solution in the presence of different concentrations of clothianidin

表 5 实际样品分析的添加回收率及相对标准偏差

Tab.5 Recoveries and RSDs for the analysis of clothianidin in actual samples

Samples	Actual addition/ (mg·L ⁻¹)	Detected/ (mg·L ⁻¹)	Recovery/ %	RSD (n=3)
Radish	2	1.69	84.5	9.1
	3	3.28	109.3	6.5
	5	3.86	77.2	5.6
Banana	2	2.09	104.5	9.5
	3	3.39	113.1	5.1
	5	4.48	89.6	7.5

地生产的有代表性的果蔬样品20份,利用上述建立的钙钛矿量子点荧光检测方法对采集的20份果蔬样品中噻虫胺农药残留进行了检测。结果显示,采集的20份果蔬样品中均未检出噻虫胺,污染风险可控。对未检出蔬菜水果样品进行了添加回收率的考察,结果如表5所示,所有样品的回收率在79.3%~113.1%之间。

4 结 论

本文采用配体辅助再沉淀法,油酸和APTES配体协调作用制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿量子点。利用荧光发射光谱法和紫外-可见吸收光谱法对钙钛矿量子点与噻虫胺之间的相互作用进行了研究。结果表明,噻虫胺对钙钛矿量子点具有荧光猝灭作用,

荧光猝灭方式为通过氢键或范德华力形成新的复合物的静态猝灭。将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿量子点应用于农产品中噻虫胺新烟碱类农药残留的快速检测,在噻虫胺浓度为0.0~20 mg/L线性范围内,检出限和定量限分别为0.17 mg/kg和0.56 mg/kg。对实际样品中的噻虫胺进行了加标检测,回收率在79.3%~115.4%之间,日内日间相对标准偏差在3.8%~9.4%之间。该方法具有高灵敏度、高选择性和适用性,为农产品中新烟碱类农药残留的风险防控提供了一种有效的检测技术。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230298>.

参 考 文 献:

- [1] HUANG H Z, LI N, CHEN Y, *et al.* Synthesis of multiwalled carbon nanotubes/metal-organic framework composite for the determination of neonicotinoid pesticides in medicine and food homology products [J]. *Food Chem.*, 2024, 434: 137354.
- [2] JIAO W T, XIAO Y, QIAN X S, *et al.* Optimized combination of dilution and refined QuEChERS to overcome matrix effects of six types of tea for determination eight neonicotinoid insecticides by ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem.*, 2016, 210: 26-34.
- [3] MANDAL S, POI R, HAZRA D K, *et al.* Review of extraction and detection techniques for the analysis of pesticide residues in fruits to evaluate food safety and make legislative decisions: Challenges and anticipations [J]. *J. Chromato. B*, 2023, 1215: 123587.
- [4] XIAO N, LIU S G, MO S, *et al.* Highly selective detection of p-nitrophenol using fluorescence assay based on boron, nitrogen co-doped carbon dots [J]. *Talanta*, 2018, 184: 184-192.
- [5] QI S, SUN A Q, DONG X Z, *et al.* High-stable perovskite nanocrystal fluorescent probe-based aptasensor for ultrasensitive detection of peanut allergen Ara h1 [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2023, 379: 133232.
- [6] TONG J H, SONG Z N, KIM D H, *et al.* Carrier lifetimes of >1 μs in Sn-Pb perovskites enable efficient all-perovskite tandem solar cells [J]. *Science*, 2019, 364(6439): 475-479.
- [7] ZHANG T Y, DAR M I, LI G, *et al.* Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic α - CsPbI_3 perovskite phase for high-efficiency solar cells [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(9): e1700841.
- [8] WANG Y, ZHANG T Y, KAN M, *et al.* Efficient α - CsPbI_3 photovoltaics with surface terminated organic cations [J]. *Joule*, 2018, 2(10): 2065-2075.
- [9] 林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 等. CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿量子点玻璃制备及其应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1331-1344.
LIN J D, WANG Z B, ZHANG R D, *et al.* Research progresses in preparation and applications of CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskite quantum dots-embedded glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1331-1344. (in Chinese)
- [10] 张太阳, 赵一新. 铅卤钙钛矿敏化型太阳能电池的研究进展 [J]. *化学学报*, 2015, 73(3): 202-210.
ZHANG T Y, ZHAO Y X. Recent progress of lead halide perovskite sensitized solar cells [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2015, 73(3): 202-210. (in Chinese)
- [11] PARK B, KANG S M, LEE G W, *et al.* Fabrication of CsPbBr_3 perovskite quantum dots/cellulose-based colorimetric sensor: dual-responsive on-site detection of chloride and iodide ions [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, 59(2): 793-801.
- [12] WEI X, LI Y Q, WANG T, *et al.* Design and implementation of fluorescence sensor based on all-inorganic perovskite

- quantum dots for rapid detection of tetracycline in water [J]. *J. Lumin.*, 2022, 252: 119344.
- [13] ZHU Y M, LI F M, HUANG Y P, *et al.* Wavelength-shift-based colorimetric sensing for peroxide number of edible oil using CsPbBr₃ perovskite nanocrystals [J]. *Anal. Chem.*, 2019, 91(22): 14183-14187.
- [14] HUANG Y P, WANG S Y, ZHU Y M, *et al.* Dual-mode of fluorescence turn-on and wavelength-shift for methylamine gas sensing based on space-confined growth of methylammonium lead tribromide perovskite nanocrystals [J]. *Anal. Chem.*, 2020, 92(8): 5661-5665.
- [15] LIU L, XU K, ALLEN A, *et al.* Enhancing the photoluminescence and stability of methylammonium lead halide perovskite nanocrystals with phenylalanine [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(4): 2793-2801.
- [16] 郑悦婷, 郑鑫, 胡海龙, 等. 溶液法制备 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜微观结构控制与发光特性 [J]. *发光学报*, 2020, 41(7): 775-781.
- ZHENG Y T, ZHENG X, HU H L, *et al.* Microstructure and luminescence characteristics of CsPbBr₃ perovskite films by solution process [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(7): 775-781. (in Chinese)
- [17] 马雪, 庄仕伟, 韩丽锦, 等. 合成及薄膜制备条件对 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿量子点特性的影响 [J]. *发光学报*, 2019, 40(8): 949-955.
- MA X, ZHUANG S W, HAN L J, *et al.* Effects of synthesis and film preparation conditions on properties of CsPbBr₃ inorganic perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(8): 949-955. (in Chinese)
- [18] YU J P, GUAN M R, LI F Y, *et al.* Effects of fullerene derivatives on bioluminescence and application for protease detection [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(89): 11011-11013.
- [19] JIANG T W, KUILA T, KIM N H, *et al.* Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2013, 79: 115-125.
- [20] MERONI D, PRESTI LLO, DI LIBERTO G, *et al.* A close look at the structure of the TiO₂-APTES interface in hybrid nanomaterials and its degradation pathway: an experimental and theoretical study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(1): 430-440.
- [21] XIE Q Y, LI Y, LV Z L, *et al.* Effective adsorption and removal of phosphate from aqueous solutions and eutrophic water by Fe-based MOFs of MIL-101 [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 3316.



周然锋(1996-),男,湖北巴东人,硕士研究生,2021年于长江大学获得学士学位,主要从事食品安全检测的研究。
E-mail: 1940683663@qq.com



刘丽(1988-),女,湖北武汉人,博士,副研究员,2013年于武汉大学获得博士学位,主要从事半导体量子点的研究。
E-mail: liuli@hbaas.ac.cn



彭茂民(1979-),男,湖北武汉人,硕士,助理研究员,2006年于武汉大学获得硕士学位,主要从事农产品质量安全与检测的研究。
E-mail: 61159773@qq.com