

· 专论与综述 ·

量子点在环境污染物检测中的应用进展

徐义邦 樊孝俊* 刘忠马 唐珂

(南昌市环境监测站 江西 南昌 330002)

摘要: 作为一类理想的荧光探针,量子点近年来在环境污染物定性定量分析方面的应用取得了很大进展,为环境监测提供了一种新的方法和技术,显示出极大的优越性。综述了量子点分子印迹、量子点自组装膜、双色量子点比率荧光传感等新技术在国内外环境污染物检测方面的研究进展,并对其发展前景作了展望。

关键词: 量子点; 荧光探针; 分子印迹; 自组装膜; 比率荧光传感; 环境污染物检测

中图分类号: O657.31; O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2012)06-0011-06

Progress about Applications of Quantum Dots in Environmental Pollutants Detection

XU Yi-bang, FAN Xiao-jun*, LIU Zhong-ma, TANG Ke

(Nanchang Environmental Monitoring Station, Nanchang, Jiangxi 330002, China)

Abstract: As the ideal fluorescent probes, quantum dots (QDs) have made great progress in environmental pollutants qualitative and quantitative analysis in recent years, providing a new method and technology with great superiority for environmental monitoring. In this paper, new technologies such as surface molecular imprinting on the QDs, QDs self-assembled monolayers and ratiometric fluorescence sensing based on dual-emitting QDs were introduced briefly. And the current research progress about their applications in environmental pollutants detection were also reviewed according to the advanced works worldwide. Additionally, the prospects of study were discussed.

Key words: Quantum dots; Fluorescent probe; Molecularly imprinted; Self-assembled monolayers; Ratiometric fluorescence sensing; Environmental pollutants detection

量子点(Quantum Dots, QDs)即半径小于或接近于激子玻尔半径的半导体纳米晶粒,是一种零维的纳米材料,指尺寸在纳米级的金属或半导体材料的细小颗粒,尺寸范围为1 nm~100 nm。量子点的结构导致了其具有许多块体材料和分子级别材料所不具备的性质,如量子尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应等,并由此衍生出量子点独特的发光特性。与传统的有机染料相比,量子点具有宽而连续的激发光谱、窄而对称的发射光谱、可精确调谐的发射波长(通过控制量子点的粒径来调整发光颜色即发射波长)、可忽略的光漂白等优良特性,使得其作为一种理想的荧光探针,在生物标记、成像及检测中得到了广泛应用^[1-3]。

近年来,量子点的环境污染物定性定量分析方

面的应用取得了很大进展,为环境监测提供了一种新技术,丰富了检测手段。研究表明,量子点的表面状态对其荧光性能的影响非常显著。被分析物与量子点表面之间发生的各种物理、化学作用(如吸附、静电和键合等),很容易改变量子点电子与空穴的直接复合效率,从而引起量子点发光信号的猝灭或增强。基于该特性,可以建立基于量子点的不同荧光探针,应用于环境中阳离子(Hg^{2+} ^[4-5]、

收稿日期:2012-02-07; 修订日期:2012-09-10

基金项目:环境保护行业公益性科研基金资助项目(200809140)

作者简介:徐义邦(1984—),男,江西南昌人,助理工程师,硕士,从事环境监测与分析工作。

* 通讯作者:樊孝俊 E-mail: gon141@sina.com

Ag⁺[5-7]、Cu²⁺[7-9]、Pb²⁺[10-11]、Zn²⁺[12]、Co²⁺[13]、Ni²⁺[13]、Cr⁶⁺[14]、Cd²⁺[15]、Fe²⁺[16-17]、Fe³⁺[17]、V⁵⁺[18]、As³⁺[19]、Ca²⁺[20]、K⁺[21]、阴离子(F⁻[22]、CN⁻[23]、S²⁻[24])、气体、酚类[25-26]、表面活性剂[27]、农药残留[28-29]等的检测。

然而,目前文献报道的量子点荧光探针检测环境污染物绝大多数基于单一量子点的荧光猝灭或增强,容易受检测底物浓度、外部环境和仪器条件变化等干扰,选择性差,灵敏度低。此外,采用纯液相分析,无法实现量子点的再生重复利用和器件化,量子点中 Cd²⁺ 等重金属离子的流失会污染环境。为了解决以上问题,近年来,研究人员开始将目光投向量子点与其他技术相结合,发展了量子点分子印迹、量子点自组装膜和双色量子点比率荧光传感等新技术,并取得了一系列研究成果。

1 量子点分子印迹技术

量子点作为荧光探针的最大缺点是选择性较差,若将其应用于实际复杂样品的检测,其选择性则成为量子点传感器亟待解决的关键问题。而分子印迹聚合物(Molecularly Imprinted Polymer, MIP)最大的特点就是选择性好。因此,将量子点的光学性质与分子印迹技术的高选择性相结合而制备出的复合材料,在复杂样品的分离检测中将会具有明显优势。这种新型材料兼具量子点出色的灵敏度和分子印迹高度的形态选择性等优点,既能增加量子点的选择识别性能,又能拓展量子点的应用,适用于复杂研究体系和恶劣分析环境。目前,量子点与分子印迹相结合的研究尚处于雏形的探索发展阶段^[30-38],进一步深入开展量子点分子印迹技术的研究工作具有十分重要的意义和价值。

2009年,Wang等^[30]曾以五氯酚(PCP)为模板,β-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)为功能单体,四乙氧基硅烷(TEOS)为交联剂,在Mn掺杂的ZnS QDs表面合成了PCP的分子印迹层(见图1),并结合室温磷光检测技术测定了水样中PCP的含量,检测限为86 nmol/L,加标回收率为93%~106%。该方法选择性好,与PCP结构类似的2,4-二氯苯酚(DNP)、2,4-二硝基酚(DCP)、苯酚(Phe)均不干扰测定。2010年,该实验室又提出了一种制备表面离子印迹量子点的简便化学腐蚀策略,并以此构建了金属离子的荧光增强型探针^[31]。这主要是因为巯基丙酸稳定的CdTe QDs表面覆

盖有一层Cd与巯基丙酸的配合物,当加入EDTA切断后,CdTe QDs即产生一些表面缺陷,导致QDs荧光猝灭,这些表面缺陷可以视为Cd²⁺-印迹的空穴,能选择性地识别Cd²⁺。该方法还可以延伸用于其他QDs,如ZnS和ZnSe,设计成Zn²⁺印迹传感器。Liu等^[32]以对硝基酚为模板分子,APTES为功能单体,TEOS为交联剂,同样在Mn掺杂的ZnS QDs表面合成了对硝基酚分子印迹层,将该产物应用于化学发光体系,提高了体系灵敏度和选择性。Li等^[33]采用溶胶凝胶硅烷化印迹高三氟氯氟菊酯(LC)合成CdSe@SiO₂@MIP材料,成功检测了水中LC,线性范围为0.1 μmol/L~100 μmol/L,检测限低至3.6 μg/L,灵敏度较非印迹聚合物有极大的提高。

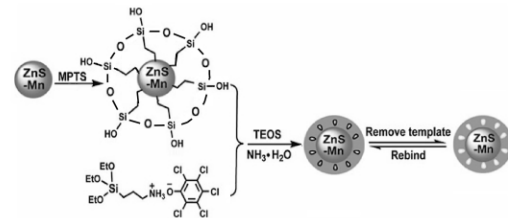


图1 分子印迹聚合物包覆的Mn掺杂的ZnS QDs制备流程^[30]

Fig. 1 Schematic illustration for fabricating MIP-capped Mn-doped ZnS QDs^[30]

以上复合材料在制备时都需要经过配体交换等复杂过程,且会降低量子点的荧光强度。杨卫海^[34]以氨基甲酸乙酯(EC)为模板分子,利用油酸/油胺修饰的CdSe/CdS核壳QDs,不需要配体交换,采用光热联合引发,一步共沉淀聚合法制备了EC分子印迹复合微球,并初步探讨了EC对该复合微球的荧光猝灭规律。Stringer等^[35]首先制备了对2,4,6-三硝基甲苯(TNT)有选择性的MIPs和表面氨基化的CdSe QDs,然后利用MIPs表面的羧基和QDs表面的氨基进行化学偶联,制备了QDs标记的MIPs,可用于环境样品中TNT的检测。Ge等^[36]则将农药分子MIPs和QDs依次组装到微孔板表面,制成了分子印迹膜修饰的化学发光传感器,用于食品、环境中残留农药的检测,具有高灵敏度、高特异性、快速检测、成本低、重复性好、便于现场检测等优点。

量子点分子印迹技术目前仍面临以下挑战:首

先,量子点在分子印迹聚合物内要达到足够的含量,且功能单体、交联剂等材料对量子点荧光不产生猝灭作用,确保聚合物具有足够高的荧光强度;其次,量子点要稳定存在于分子印迹聚合物内部,不能发生泄露;最后,构筑多组分印迹的量子点分子印迹复合物,实现多种物质的同时高选择性、高灵敏度测定。

2 量子点自组装膜技术

自组装膜(Self-Assembled Monolayers, SAMs)是在平衡条件下,分子间通过非共价键(氢键、范德华力、静电力、疏水作用力、 $\pi-\pi$ 堆积作用和阳离子- π 吸附作用)相互作用自发组合形成的一类结构明确、稳定、具有某种特定功能或性能分子聚集体或超分子结构。SAMs结合了化学吸附的稳定性和LB膜的分子有序性,再加上其本身一些特性(如针孔现象、离子门作用、广泛的仿生及生物亲和特性等),使其成为传感膜具有独特优势。在SAMs表面分子上嵌入不同的功能基团,根据不同功能基团对特定待分析物的特异响应,可以构造出各种化学及生物传感器。与溶液相中的荧光传感相比,SAMs荧光传感膜具有灵敏度高、可同步在线检测、不污染待测物、可重复使用、易于器件化等优点,相关研究已经引起了广泛关注^[39-42]。

将量子点以适当的方式与无机或有机基体复合组装到底表面形成传感膜^[43-50],不仅可以极大地提高检测灵敏度,而且在一定的条件下可以再生重复使用,避免量子点污染环境,并有望实现量子点作为传感探针由材料向器件转化。杨光昕等^[43]将巯基丙酸稳定的CdSe QDs、聚电解质聚丙烯二甲基氯化铵(PDDA)和乙酰胆碱酯酶(ACHE)通过自组装膜技术层层组装到石英玻片表面,构建了荧光性自组装多层膜 Quartz/PDDA/CdSe/PDDA/ACHE/PDDA(见图2)。利用有机磷农药对乙酰胆碱酯酶的抑制机理,将该膜用于痕量久效磷的检测,检测限低至48.64 nmol/L。有机磷农药抑制作用发生后,酶的活性被抑制,将与农药作用过的自组装膜置于2% 2-PAM溶液中,室温下浸泡30 min,即可使固定化的酶得到活化,实现再生使用。之前,该实验室还报道了基于CdTe QDs自组装膜对 Cu^{2+} 的界面传感^[44]。Constantine等^[45]将巯基乙酸修饰的CdSe QDs通过壳聚糖层层组装在石英基底上,最后在表面组装两层有机磷

水解酶,将其用于农药对氧磷的检测,线性范围为0.01 $\mu\text{mol/L}$ ~ 10 $\mu\text{mol/L}$ 。Xu等^[46]将包埋有CdSe/CdS QDs的透明聚二甲基硅氧烷膜(PDMS)用于 H_2S 气体的检测,将与 H_2S 作用后的膜在空气中放置2 h即可实现再生,多次重复测定结果稳定。Ma等^[47]通过层层自组装法将CdTe QDs与聚电解质PDDA交替沉积,得到CdTe/PDDA多层膜,利用甲醛对多层膜上CdTe QDs的荧光猝灭测定了其含量,可检测的质量浓度范围为5 $\mu\text{g/m}^3$ ~ 500 $\mu\text{g/m}^3$,检出限低至1 $\mu\text{g/m}^3$ 。

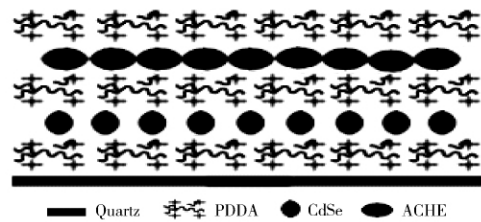


图2 量子点自组装膜组装示意^[43]

Fig. 2 The establishment mechanism of QDs SAMs^[43]

3 双色量子点比率荧光传感技术

基于单一量子点荧光信号的荧光分析容易受检测底物浓度、外部环境和仪器条件变化等干扰,为了克服这些缺陷,提高检测准确度,可以引入另外一个荧光信号作为参比,建立比率荧光传感技术。比率荧光法是通过测量两个不同波长处的荧光强度,以其比值为信号参量来测定目标物的分析方法。除了以探针的双荧光强度比为传感信号外,比率荧光法还可以根据测定体系在加入待测物前后发生的可以用肉眼直接观察到的荧光颜色变化,达到肉眼识别的目的,即比色传感,可实现污染物的简单、便捷、快速、现场检测。

量子点的波长可调性为双色量子点比率荧光传感探针的构建提供了可能。Wu等^[51]设计合成了QDs-FITC掺杂的二氧化硅复合纳米颗粒前驱体,并通过不同浓度 Cu^{2+} 对复合纳米颗粒中QDs荧光的可控选择性猝灭这一“后编码”技术,获得了一系列尺寸均匀且具有不同荧光发射编码的荧光纳米探针,该复合纳米颗粒可用于 Cu^{2+} 比率传感。Song等^[52]将CdTe QDs和ZnO纳米棒包覆在二氧化硅中,制备了介孔材料CdTe/ZnO@SiO₂,研究了不同金属离子对该复合材料发光性能的影响。Sun等^[53]以生物相容性好、环保型的壳聚糖为稳

定剂,合成了荷正电的蓝光 CdS@CS 纳米微球,并在此基础上,将巯基乙酸修饰的荷负电的 CdTe QDs 通过静电作用组装到其表面,制备了载有双色 QDs 的荧光纳米复合物。基于复合物中 CdS@CS 的荧光不受金属离子影响,CdTe 的荧光对 Hg^{2+} 有选择性响应(见图 3),建立了一种简便、快速、灵敏、选择性测定微量 Hg^{2+} 的可视化传感新方法,检测限低至 5.6 nmol/L。目前成熟的汞检测技术大多借助于大型分析仪器,无法满足廉价、快速的现场检测需求^[54-55]。相比较而言,该方法简便,灵敏度高,无需昂贵仪器,利用紫外灯即可实现对 Hg^{2+} 的快速定性和半定量肉眼识别,可用于实际环境样品的现场快速测定。

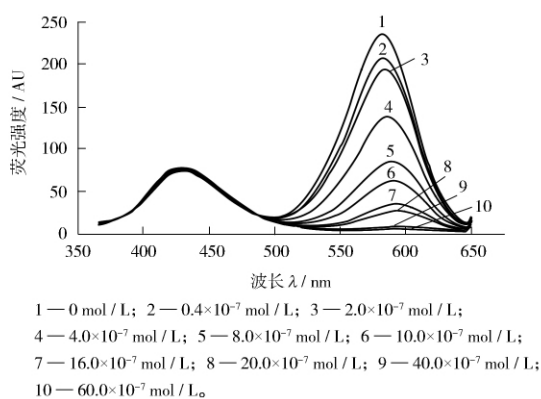


图 3 双色复合物在不同浓度 Hg^{2+} 溶液中的荧光光谱^[53]

Fig. 3 Fluorescence spectra of dual-fluorescence nanocomposites in the presence of different concentration of Hg^{2+} ^[53]

另外,将量子点自组装膜技术与比率荧光传感巧妙、灵活地结合起来,构筑双色量子点自组装比率荧光传感膜,根据与待测物作用前后膜上荧光颜色的变化,有望制成小巧、便于携带的类似 pH 试纸的比色传感器(试剂盒或试纸),建立方便、快速、灵敏的可视化界面比率荧光传感新方法。中科院合肥研究院智能所的研究人员将两种不同颜色(发射波长分别为 520 nm 和 650 nm)聚丙烯酸(PAA)修饰的 CdTe QDs,分别包埋在氧化硅内部和共价连接在氧化硅表面,构筑出双色 QDs 比率荧光探针^[56]。探针内部发红光 QDs 的荧光不受 TNT 影响,而探针外部的 QDs 通过与形成的复合物间发生荧光共振能量转移而猝灭绿色荧光,选择

性地识别 TNT。随着 TNT 含量的变化,两个发射峰的强度比值也发生变化,并伴随着荧光颜色由黄绿色到红色的转变。进一步将比率荧光探针固定在滤纸基底中,制备成方便操作的 TNT 指示试纸,采用指纹提取技术可视化地指示不同表面的 TNT 残留。在没有进一步优化条件下,指示试纸对信封表面 TNT 残留的可视化检测限低至 5 ng/mm^2 ,该研究为爆炸物的现场快速检测提供了新手段。Yang 等^[57]则采用层层静电自组装技术,将不同发射波长(657 nm 和 553 nm)的 CdTe QDs 先后组装在玻片表面,构筑了组装有双色 QDs 的自组装传感膜,并成功用于 Hg^{2+} 荧光比色传感。

4 结语与展望

近年来,分析化学的快速发展使得超灵敏技术对环境污染物的定量和快速检测成为今后的研究热点。作为一类理想的荧光探针,量子点探针为环境污染物检测提供了一种新的手段和方法,显示出极大的优越性,在很大程度上提升了重金属离子等环境污染物检测的灵敏度和范围。量子点与其他技术巧妙结合,进一步拓展了研究思路,扩大了量子点的环境分析与检测领域的应用途径,丰富了检测手段。目前,基于量子点与分子印迹、自组装膜、比率荧光传感等技术相结合用于环境污染物检测的研究报道较少,进一步加强量子点与其他分析技术的灵活结合,开发出选择性好、灵敏度高、便捷、可再生重复使用的基于量子点的传感器,并将其产品化,将是今后科研工作者努力的重要方向之一。例如将量子点与分子印迹、自组装、比率传感结合在一起,构筑类似于 pH 试纸的双色量子点自组装印迹膜传感器等。

总之,量子点探针是一个方兴未艾和值得高度重视的新领域,其潜在前景不可估量。量子点技术的不断发展和完善必然会给环境监测领域带来新的发展契机,进一步的研究和新方法的提出将开辟量子点环境监测领域广阔的应用前景。

[参考文献]

- [1] 张海丽,刘天才,王建浩. 量子点成像的新研究进展[J]. 分析化学, 2009, 34(10): 1491-1495.
- [2] WANG L Y, KAN X W, ZHANG M C, et al. Fluorescence for the determination of protein with functionalized nano-ZnS[J]. Analyst, 2002, 127(11): 1531-1534.
- [3] 梁佳然, 钟文英, 于俊生. 量子点荧光探针在定量分析中的应用

- 用[J]. 化学进展 2008 20(9): 1385–1390.
- [4] XIA Y S ,ZHU C Q. Use of surface-modified CdTe quantum dots as fluorescent probes in sensing mercury (II) [J]. Talanta , 2008 ,75(1) : 215–221.
- [5] FREEMAN R ,FINDER T ,WILLNER I. Multiplexed analysis of Hg^{2+} and Ag^+ ions by nucleic acid functionalized CdSe/ZnS quantum dots and their use for logic gate operations[J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2009 48(42) : 7818–7821.
- [6] WANG J H ,WANG H Q ,ZHANG H L ,et al. Purification of denatured bovine serum albumin coated CdTe quantum dots for sensitive detection of silver(I) ions [J]. Anal. Bioanal. Chem. , 2007 388(4) : 969–974.
- [7] GATTAS-ASFURA K A ,LEBLANCE R M. Peptide-coated CdS quantum dots for the optical detection of copper(II) and silver (I) [J]. Chem. Commun. 2003(21) : 2684–2685.
- [8] LIANG G X ,LIU H Y ,ZHANG J R ,et al. Ultrasensitive Cu^{2+} sensing by near-infrared-emitting CdSeTe alloyed quantum dots [J]. Talanta 2010 80(5) : 2172–2176.
- [9] WU C S ,OO M K K ,FAN X. Highly sensitive multiplexed heavy metal detection using quantum-dot-labeled DNazymes[J]. ACS Nano 2010 4(10) : 5897–5904.
- [10] ALI E M ,ZHENG Y G ,YU H H ,et al. Ultrasensitive Pb^{2+} detection by glutathione-capped quantum dots [J]. Anal. Chem. , 2007 79(24) : 9452–9458.
- [11] WU H M ,LIANG J G ,HAN H Y. A novel method for the determination of Pb^{2+} based on the quenching of the fluorescence of CdTe quantum dots [J]. Microch. Acta ,2008 ,161(1–2) : 81–86.
- [12] CHEN Y ,ROSENZWEIG Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes [J]. Anal. Chem. ,2002 ,74(19) : 5132–5138.
- [13] BARANOV A V ,ORLOVA A O ,MASLOV V G ,et al. Dissociative CdSe/ZnS quantum dot-molecule complex for luminescent sensing of metal ions in aqueous solutions [J]. J. Appl. Phys. , 2010 ,108(7) : 074306.
- [14] ZHANG L J ,XU C L ,LI B X. Simple and sensitive detection method for chromium(VI) in water using glutathione-capped CdTe quantum dots as fluorescent probes [J]. Microch. Acta , 2009 ,166(1–2) : 61–68.
- [15] LI H B ,ZHANG Y ,WANG X Q. L-Carnitine capped quantum dots as luminescent probes for cadmium ions [J]. Sens. Actuat. B: Chem. 2007 ,127(2) : 593–597.
- [16] 杨传孝 ,孙向英. 三聚磷酸钠稳定硫化镉量子点荧光猝灭法测定痕量铁[J]. 华侨大学学报(自然科学版) 2011 ,32(5) : 537–542.
- [17] WU P ,LI Y ,YAN X P. CdTe quantum dots (QDs) based kinetic discrimination of Fe^{3+} and Fe^{2+} ,and CdTe QDs-fenton hybrid system for sensitive photoluminescent detection of Fe^{2+} [J]. Anal. Chem. 2009 81(15) : 6252–6257.
- [18] HOU M ,NA J. Determination of vanadium(V) with CdTe quantum dots as fluorescent probes [J]. Anal. Bioanal. Chem. 2010 , 397(8) : 3589–3593.
- [19] WANG X X ,LV Y ,HOU X D. A potential visual fluorescence probe for ultratrace arsenic(III) detection by using glutathione-capped CdTe quantum dots [J]. Talanta ,2011 ,84(2) : 382–386.
- [20] PRASUHN D E ,FELTZ A ,BLANCO-CANOSA J B ,et al. Quantum dot peptide biosensors for monitoring caspase 3 proteolysis and calcium ions [J]. ACS Nano 2010 4(9) : 5487–5497.
- [21] CHEN C Y ,CHENG C T ,LAI C W ,et al. Potassium ion recognition by 15-crown-5 functionalized CdSe/ZnS quantum dots in H₂O [J]. Chem. Commun. 2006(3) : 263–265.
- [22] CALLAN J F ,MULROONEY R C ,KAMILA S ,et al. Anion sensing with luminescent quantum dots—A modular approach based on the photoinduced electron transfer (PET) mechanism [J]. J. Fluoresc. 2008 ,18(2) : 527–532.
- [23] JIN W J ,FERNANDEZ-ARGUELLES M T ,COSTA-FERNANDEZ J M ,et al. Photoactivated luminescent CdSe quantum dots as sensitive cyanide probes in aqueous solutions [J]. Chem. Commun. 2005(7) : 883–885.
- [24] ZHANG B H ,WU F Y ,WU Y M ,et al. Fluorescent method for the determination of sulfide anion with ZnS: Mn quantum dots [J]. J. Fluoresc. 2010 20(1) : 243–250.
- [25] LI H B ,HAN C P. Sonochemical synthesis of cyclodextrin-coated quantum dots for optical detection of pollutant phenols in water [J]. Chem. Mater. 2008 20(19) : 6053–6059.
- [26] YUAN J P ,GUO W W ,WANG E K. Utilizing a CdTe quantum dots-enzyme hybrid system for the determination of both phenolic compounds and hydrogen peroxide [J]. Anal. Chem. ,2008 ,80(4) : 1141–1145.
- [27] DIAO X L ,XIA Y S ,ZHANG T L ,et al. Fluorescence-detecting cationic surfactants using luminescent CdTe quantum dots as probes [J]. Anal. Bioanal. Chem. ,2007 ,388(5–6) : 1191–1197.
- [28] 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(4–5) : 1359–1363.
- [29] 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传感器 [J]. 高等学校化学学报 ,2010 ,31(6) : 1118–1125.
- [30] WANG H F ,HE Y ,JI T R ,et al. Surface molecular imprinting on Mn-Doped ZnS quantum dots for room-temperature phosphorescence optosensing of pentachlorophenol in water [J]. Anal. Chem. 2009 81(4) : 1615–1621.
- [31] WU P ,YAN X P. A simple chemical etching strategy to generate “ion-imprinted” sites on the surface of quantum dots for selective fluorescence turn-on detecting of metal ions [J]. Chem. Commun. 2010 46(37) : 7046–7048.
- [32] LIU J X ,CHEN H ,LIN Z ,et al. Preparation of surface imprinting polymer capped Mn-Doped ZnS quantum dots and their application for chemiluminescence detection of 4-nitrophenol in tap wa-

- ter[J]. Anal. Chem. 2010 82(17): 7380–7386.
- [33] LI H B, LI Y L, CHENG J. Molecularly imprinted silica nanospheres embedded CdSe quantum dots for highly selective and sensitive optosensing of pyrethroids[J]. Chem. Mater. 2010 22(8): 2451–2457.
- [34] 杨卫海. 分子印迹聚合物、量子点及其复合微球的制备[D]. 武汉: 华中农业大学 2010.
- [35] STRINGER R C, GANGOPADHYAY S, GRANT S A. Detection of nitroaromatic explosives using a fluorescent-labeled imprinted polymer[J]. Anal. Chem. 2010 82(10): 4015–4019.
- [36] GE S G, ZHANG C C, YU F, et al. Layer-by-layer self-assembly CdTe quantum dots and molecularly imprinted polymers modified chemiluminescence sensor for deltamethrin detection[J]. Sens. Actuat. B: Chem. 2011 156(1): 222–227.
- [37] GE S G, LU J J, GE L, et al. Development of a novel deltamethrin sensor based on molecularly imprinted silica nanospheres embedded CdTe quantum dots[J]. Spectrochimica Acta Part A 2011, 79(5): 1704–1709.
- [38] YE T, LU S Y, HU Q Q, et al. One-bath synthesis of hydrophilic molecularly imprinted quantum dots for selective recognition of chlorophenol[J]. Chinese Chemical Letters 2011 22(10): 1253–1256.
- [39] FANG Y, NING G H, HU D D, et al. Synthesis and solvent-sensitive fluorescence properties of a novel surface-functionalized chitosan film: potential materials for reversible information storage[J]. J. Photochem. Photobio. A: Chem. 2000 135(2–3): 141–145.
- [40] SUN X Y, XIA K H, LIU B. Design of fluorescent self-assembled multilayers and interfacial sensing for organophosphorus pesticides[J]. Talanta 2008 76(4): 747–751.
- [41] 徐义邦, 孙向英, 杨传孝. 碲化镉量子点自组装膜的构筑及其对溶菌酶的界面传感[J]. 分析化学, 2011, 39(9): 1336–1340.
- [42] SUN X Y, LIU B, JIANG Y B. An extremely sensitive monoboronic acid based fluorescent sensor for glucose[J]. Anal. Chim. Acta 2004 515(2): 285–290.
- [43] 杨光昕, 孙向英, 刘斌. 荧光探针自组装膜对久效磷农药的检测[J]. 华侨大学学报(自然科学版) 2010 31(1): 37–40.
- [44] 刘辉, 孙向英, 杨燕花, 等. 荧光性 CdTe 量子点自组装膜的合成及对 Cu^{2+} 的界面传感[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2009 30(5): 533–537.
- [45] CONSTANTINE C A, GATTAS-ASFURA K M, MELLO S V, et al. Layer-by-layer biosensor assembly incorporating functionalized quantum dots[J]. Langmuir 2003 19(23): 9863–9867.
- [46] XU H, WU J, CHEN C H, et al. Detecting hydrogen sulfide by using transparent polymer with embedded CdSe/CdS quantum dots[J]. Sens. Actuat. B: Chem. 2010 143(2): 535–538.
- [47] MA Q, CUI H L, SU X G. Highly sensitive gaseous formaldehyde sensor with CdTe quantum dots multilayer films[J]. Biosens. Bioelectron. 2009 25(4): 839–844.
- [48] WANG C, ZHAO J W, WANG Y, et al. Sensitive $\text{Hg}(\text{II})$ ion detection by fluorescent multilayer films fabricated with quantum dots[J]. Sens. Actuat. B: Chem. 2009 139(2): 476–482.
- [49] CHAN Y H, CHEN J X, LIU Q S, et al. Ultrasensitive copper(II) detection using plasmon-enhanced and photobrightened luminescence of CdSe quantum dots[J]. Anal. Chem. 2010 82(9): 3671–3678.
- [50] ZHENG Z Z, ZHOU Y L, LI X Y, et al. Highly-sensitive organophosphorous pesticide biosensors based on nanostructured films of acetylcholinesterase and CdTe quantum dots[J]. Biosens. Bioelectron. 2011 26(6): 3081–3085.
- [51] WU C L, ZHENG J S, HUANG C B, et al. Hybrid silica-nanocrystal-organic dye superstructures as post-encoding fluorescent probes[J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2007 46(28): 5393–5396.
- [52] SONG Y Y, CAO X B, GUO Y, et al. Fabrication of mesoporous CdTe/ZnO@SiO₂ core/shell nanostructures with tunable dual emission and ultrasensitive fluorescence response to metal ions[J]. Chem. Mater. 2009 21(1): 68–77.
- [53] SUN X Y, LIU B, XU Y B. Dual-emission quantum dots nanocomposites bearing an internal standard and visual detection for Hg^{2+} [J]. Analyst 2012 137(5): 1125–1129.
- [54] 许建华, 田锋, 杜青, 等. 微波消解-原子荧光法测定土壤中汞、砷、硒[J]. 环境监测管理与技术 2007 19(4): 34–35.
- [55] 郑礼胜, 王士龙, 安红. 双硫脲水相分光光度法测定废水中汞[J]. 环境监测管理与技术 1996 8(3): 32–33.
- [56] ZHANG K, ZHOU H B, MEI Q S, et al. 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.
- [57] YANG F P, MA Q, YU W, et al. Naked-eye colorimetric analysis of Hg^{2+} with bi-color CdTe quantum dots multilayer films[J]. Talanta 2011 84(2): 411–415.

启事

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中,以数字化方式复制、汇编、发行信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意上述声明。