

基于印迹聚合物的微流控量子点纸基芯片 检测环境中的镉、铅离子

王冠¹, 齐骥², 戚安金³, 周俊瑞³, 李博伟^{* 2}, 陈令新^{* 2}

(1. 烟台大学化学化工学院, 烟台 264005; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003;
3. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005)

摘要: 研制了一种可以检测水体中镉、铅离子的纸芯片。以玻璃纤维纸为基体, 以碲化镉量子点为荧光响应材料, 并结合离子印迹技术, 以 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 为单体, 正硅酸四乙酯 (TEOS) 为交联剂, 于接枝量子点的玻璃纸表面分别合成了镉和铅离子印迹聚合物。洗脱模板后, 该离子印迹荧光传感纸芯片可以对水体样品中的镉和铅离子实现高度灵敏的检测。考察了纸芯片对镉离子和铅离子的检测效果。检测镉离子的线性范围为 0.05 ~ 80.0 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$; 检测铅离子的线性范围为 0.10 ~ 78.0 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。实际样品检测的回收率分别为 98.0% ~ 104.0% 和 99.4% ~ 103.4%。结果表明, 这种基于荧光传感的离子印迹纸芯片对镉和铅离子具有良好的分析性能, 可用于实际样品的检测。

关键词: 碲化镉量子点; 纸芯片; 离子印迹聚合物; 镉和铅离子

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2019)01-0007-06

A QDs-based microfluidic device for the fluorescence detection of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions based on ion imprinting technology

WANG Guan¹, QI Ji², QI An-jin³, ZHOU Jun-rui³, LI Bo-wei^{* 2} and CHEN Ling-xin^{* 2} (1. Yantai University, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai 264005; 2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003; 3. Department of Environment and Materials Engineering, Yantai University, Yantai 264005)

Abstract: A novel quantum dots (QDs) based microfluidic chip device was proposed for the specific and sensitive detection of Cd^{2+} and Pb^{2+} . The glass fiber paper was activated by grafting with CdTe QDs to gain the fluorescence signal. Based on the ion imprinting technology, the Cd^{2+} and Pb^{2+} imprinted polymers (Cd-IIP and Pb-IIP) were synthesized by using APTES as a functional monomer and TEOS as a cross-linking agent on the surface of the glass fiber in paper. The paper@ QDs @ Cd-IIP and paper@ QDs @ Pb-IIP were applied for the detection of Cd^{2+} AND Pb^{2+} in lake sample. The proposed method indicated that the cadmium ion imprinting fluorescent sensor demonstrated a good linearity from 0.05 to 80.0 $\mu\text{g/L}$ for Cd^{2+} with the limit of detection of 0.01 $\mu\text{g/L}$ and 0.10 to 78.0 $\mu\text{g/L}$ for Pb^{2+} with the limit of detection of 0.03 $\mu\text{g/L}$. The recoveries of paper@ QDs @ Cd-IIP and paper@ QDs @ Pb-IIP were from 98.0% to 104.0% and from 99.4% to 103.4%.

收稿日期: 2018-04-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41776110)、烟台市科技发展计划 (2015ZH087) 和山东省自然科学基金 (ZR2014BL031) 资助

* 通信作者, E-mail: bwli@yic.ac.cn; lxchen@yic.ac.cn

respectively. Furthermore, this method provides quantitative information of the detection of heavy metal ions in the environmental monitoring.

Keywords: CdTe QDs; Glass fiber paper; Ion imprinting polymer; Cd^{2+} and Pb^{2+}

当环境受到污染后,镉可在生物体内富集,通过食物链进入人体^[1]。同样,铅也具有毒性,进入机体后会对神经、心血管等产生危害^[2,3]。监测生活水体中镉和铅的含量成为人们普遍关注的问题。

随着分子印迹技术的应用,离子印迹技术也开始兴起,金属离子与功能单体 APTES 之间通过配位作用相结合,可提高聚合物的稳定性^[4]。然后将该聚合物中离子模板洗脱,可得到分子内部含有离子孔穴的印迹聚合物,且形成的孔穴与模板离子的大小和形状吻合,制得的离子印迹聚合物可与特定的离子相结合^[5,6]。福州大学的吕海霞等^[7]利用离子印迹技术,制备了以羧甲基壳聚糖为功能单体的镉离子印迹聚合物,并研究了该聚合物对于镉的吸附行为,测得其对实际水样中镉离子的回收率为 98.0% ~ 104.0%。湘潭大学的徐娟等^[8]采用乳液聚合法,以甲基丙烯酸(MAA)功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(DMA)交联剂制备了铅离子印迹聚合物微球,并通过静态吸附实验测得其最大吸附容量为 15.29 mg/g。

微流控技术起始于 20 世纪 90 年代初,Manz 和 Widmer 首次提出微型全分析系统的概念,目标是将分析设备微型化、集成化,集成到方寸大小的芯片上,实现分析实验室的“个人化”^[9-11]。纸芯片作为其分支也是当前研究热点之一。随着微流控芯片技术的发展,用于制作芯片的材料种类也逐渐多样化,有玻璃、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、石英等,新兴的则是滤纸、层析纸、硝酸纤维素纸。纸芯片的制作方法有紫外光刻、喷蜡打印、等离子体处理等^[11,12]。与其他材料相比,纸芯片具有许多优势,如体积小、重量轻、方便储存和运输;生物相容性好、分析速度快;便于实现大规模生产等^[13]。微流控芯片在医学分析、环境监测、疾病诊断等方面应用广泛,已成为当今社会最热门的研究领域之一。

本研究将荧光 CdTe 量子点接枝于玻璃纤维纸表面,利用离子印迹技术将镉和铅离子印迹聚合物分别合成于量子点表面,得到具有荧光传感且能特异性识别镉和铅离子的纸芯片,通过荧光传感以实现水体中镉和铅离子含量的检测。研究结果表明,该量子点离子印迹纸芯片可以准确快速地对

水体中镉和铅离子进行定量检测。此方法将生化、医药分析等分析过程中的合成、反应、分离、检测等过程集成到纸片上,完成整个过程。该纸芯片既易制得,又能实现对水体中离子的准确快速的定量测定,有效地实现了仪器设备的体积小型化和便携化、分析快速化、功能集成化。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

S-4800 冷场发射扫描电镜(日本 Hitachi 公司); FluoroMax-4 荧光光谱仪(Horiba Scientific 公司); PHS-3C 数字酸度计; ZP-200 振荡器(苏州培英实验仪器公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); 玻璃纤维纸(GE 中国公司)

3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)、硼氢化钠(NaBH_4)、氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、正硅酸四乙酯(TEOS)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、1-乙基-(二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC)和 N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)均购于阿拉丁公司; MES 缓冲溶液(Sigma-Aldrich 公司); 其它试剂均为国产分析纯试剂,玻璃纤维滤纸(山东德州蓝天环境监测用品厂)。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 合成水溶性 CdTe 量子点

根据 Xu 等^[14,15]的方法合成 CdTe 量子点。配制 68.4 mg 的 $2\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 75 mL 二次水中,然后加入 63 μL 巯基乙酸,后立即用 1 mol/L NaOH 溶液调节 $\text{pH} = 9.0$,通氮气保护。称量 38.3 mg 碲粉和 40.0 mg NaBH_4 ,混合后向其中快速加入 1.5 mL 乙醇和 0.5 mL 二次水后密封,于 40°C 水浴反应 4 ~ 5 h。待溶液变为淡紫色(NaHTe)后,取上清液 1 mL 迅速加入到之前配制的 CdCl_2 溶液中,氮气保护下加热回流 1.5 h 左右,便得到黄绿色的 CdTe 量子点,随着加热时间延长,紫外灯下观察其颜色变化为绿色-黄绿色-黄色-橘色,其相应的发射波长为 530 ~ 600 nm。量子点溶液需避光保存,温度高时需冷藏。

1.3 制作荧光传感的玻璃纸基底

将玻璃纤维纸裁剪成 1.2 cm × 1.2 cm 大小,浸于 0.2 mol/L HCl 中活化 30 min。用水洗涤后,加入 20 mL 50% 的乙醇和 0.8 mL APTES 进行接氨基处理,振荡反应 2.5 h 后取出并用水洗涤,留备用。取 10 mL 合成的量子点溶液于培养皿中,

加入 6 mL 质量浓度 20 mg/mL 的 EDC 及 6 mL 质量浓度 10 mg/mL 的 NHS(均用 pH 5.2 的 MES 缓冲溶液配制)。将处理好的纸片加入其中,混合均匀后避光振荡 3 h 左右,得到表面接枝量子点的纸片,4°C 下保存。

1.4 合成镉(铅)离子印迹聚合物

加入 19.5 mL 去离子水和 0.5 mL 100 mg/L 的 $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液,混合均匀后加入 APTES 40 μL ,振荡 30 min 进行预聚合。然后加入 50 μL TEOS 和 35 μL 氨水,继续振荡 30 min,待溶液混浊后将接有量子点的纸片浸入其中,避光振荡 2.5 h,得到接枝镉离子印迹聚合物的纸片。非印迹聚合物的制备方法类似,只是不加模板镉离子。合成铅离子印迹聚合物的方法与各组分用量与之相同。

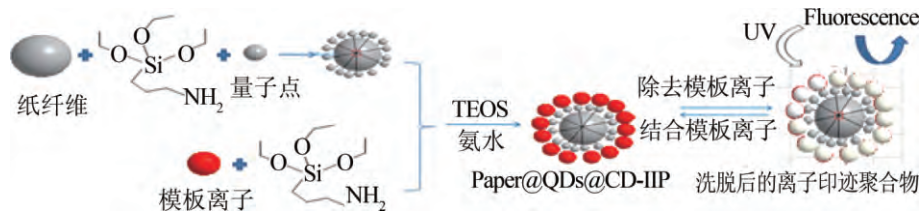


图1 量子点与镉(铅)离子印迹聚合物反应机理

Fig. 1 Proposed mechanism for preparation and imprinting process of IIP on the surface of glass fiber paper

2.2 镉离子印迹聚合物的形态结构表征

采用冷场发射扫描电子显微镜在真空条件下对不同纸片的形态结构进行观察,结果如图 2 所

1.5 模板离子的洗脱

将接有镉离子印迹聚合物的纸片浸入 20 mL 0.01 mmol/L EDTA 溶液中振荡,15 s 后将纸片取出并洗涤。洗脱铅离子同样选择 0.01 mmol/L 的 EDTA 溶液作为洗脱剂,方法与镉离子相同。

2 结果与讨论

2.1 纸芯片荧光猝灭机理

如图 1 所示,CdTe 量子点可通过其表面含有的羧基与 APTES(3-氨基三乙氧基硅烷)中的氨基相结合从而接枝在纸芯片上,后通过交联剂 TEOS 和引发剂氨水的作用,将以镉(铅)离子作为模板的印迹层也接枝在纸芯片上,镉(铅)离子可以通过离子印迹与 CdTe 量子点相互作用,使量子点表面发生电荷转移,从而导致量子点荧光猝灭^[16,17],而洗去模板离子后,荧光可以恢复。

示,裸纸的表面存在玻璃纤维(图 2A);将纸片与量子点反应后,量子点便接枝在纸纤维表面(图 2B);然后将 Cd-IIP 接枝在纸片上(图 2C)。

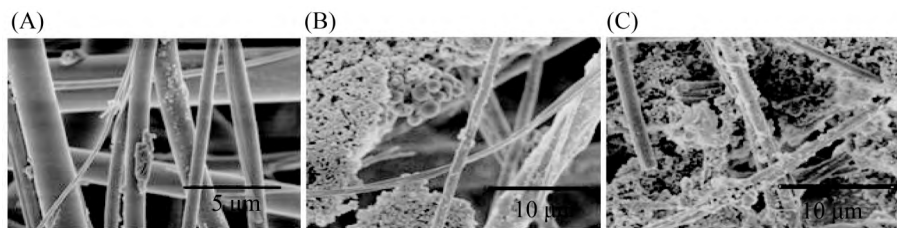


图2 paper@QDs@Cd-IIP 的扫描电子显微镜照片

Fig. 2 SEM images of spaper@QDs@Cd-IIP

(A) bare glass fiber paper; (B) CdTe QDs grafted on the glass fiber paper; (C) PQ-IIP and the CdTe QDs bounded on the glass fiber

2.3 APTES 和 TEOS 用量对该印迹聚合物性能的影响

在预聚合时,分别加入 10~70 μL 的 APTES,通过比较印迹前荧光强度 F_0 与印迹后 F 的比值,求得 $F_0/F - 1$ 值,比值越大说明印迹效果越好。结果表明,镉离子和铅离子 APTES 最佳用量均为 40 μL 。再考察 TEOS 的用量,同样比较 $F_0/F - 1$

的值,结果发现当加入 TEOS 的量为 50 μL 时,印迹效果最好。

2.4 其他实验条件的优化

将量子点接枝在纸上之前要进行活化和接氨基两个步骤,为使纸表面羟基暴露,要将纸片用 0.2 mol/L HCl 浸泡活化,活化时间为 30 min。接氨基时,使每片纸片浸泡在 200 μL 的 APTES 中

即可。

将镉离子印迹聚合物洗脱后,考察其再次吸附镉离子的最佳 pH 和吸附时间。用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲液配制 1 mL 20 $\mu\text{g/L}$ 的 CdCl_2 溶液,使其 pH 分别为 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 将 8 张纸片测定其荧光强度 F_0 后分别加入上述溶液中,反应 15 min, 测定其荧光强度 F , 计算 $F_0/F - 1$ 的值, 并将其结果绘制成曲线, 如图表明, 缓冲液 pH7 时, 荧光猝灭效果最好。考察吸附时间时, 用 pH 7 的缓冲液配制 1 mL 50 $\mu\text{g/L}$ 的 CdCl_2 溶液, 将纸片浸入其中, 每隔 2 min 测一次其荧光强度, 结果发现 15 min 时其荧光猝灭效果达到饱和, 延长时间没有明显变化, 因此选择 15 min 作为平衡时间。

2.5 paper @ QDs @ Cd-IIP 和 paper @ QDs @ Pb-IIP 的吸附性能考察

Cd-IIP@ QDs 纸芯片检测 Cd^{2+} 的浓度范围为 0 ~ 80 $\mu\text{g/L}$, 吸附时间为 15 min。与 NIP 相比, IIP 的荧光猝灭效果明显(如图 3A 和 B), 说明该实验方法具有可行性。取自然环境中的水样对该离子印迹纸芯片方法的实际应用水平进行检测, 水样取自烟台大学三元湖湖水, 并将其配制成 0.05, 20, 40, 60, 80 $\mu\text{g/L}$ 的镉离子和 0.1, 20, 40, 60, 80 $\mu\text{g/L}$ 的铅离子溶液, 再将纸芯片加入吸附 15 min, 计算其 $F_0/F - 1$ 并绘成曲线, 其线性方程和线性相关系数在图 3E 和 F 中已经给出, 线性相关系数接近于 1, 该方法具有实际应用的价值。

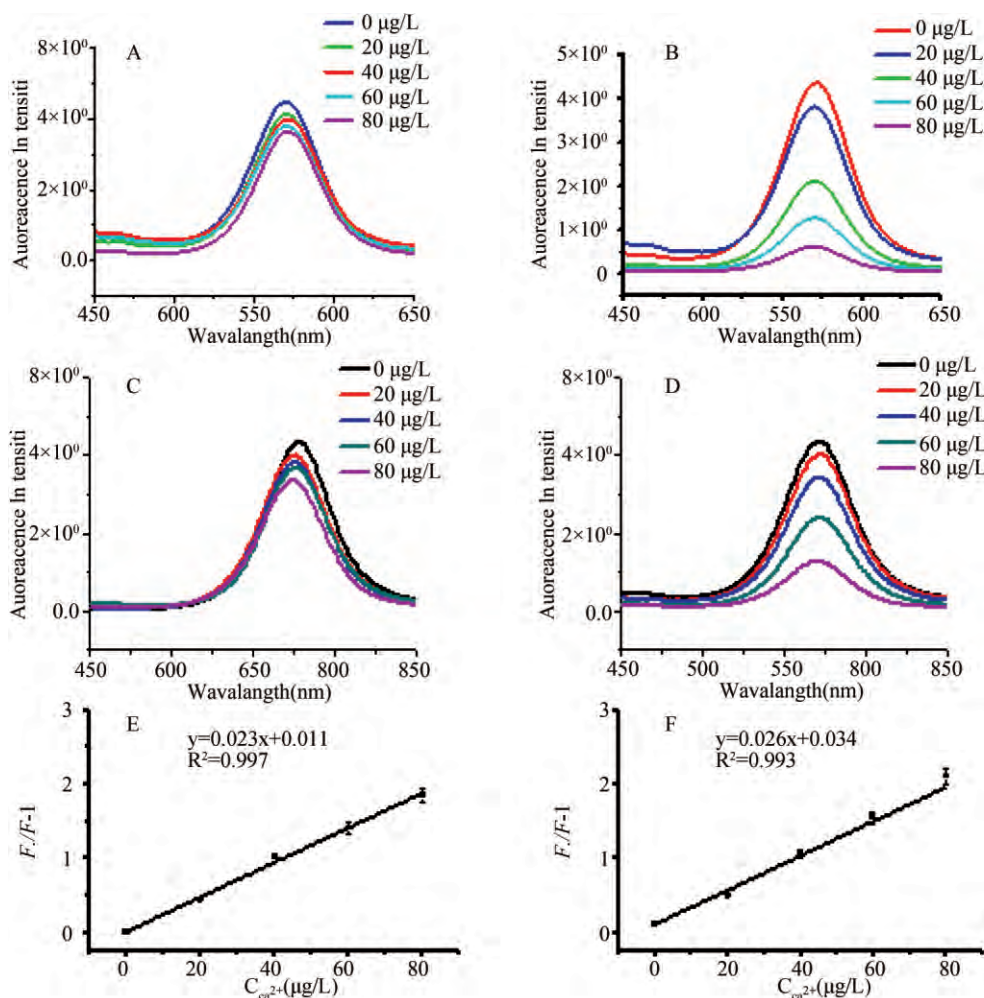


图 3 Cd-IIP 和 Pb-IIP 的荧光强度图和线性图

Fig. 3 The fluorescence intensity of paper@ QDs @ PQ-IIP at different concentration of Cd^{2+} and Pd^{2+}

(A) paper@ QDs @ Cd-NIP; (B) paper@ QDs @ Cd-IIP; (C) paper@ QDs @ Pb-NIP; (D) paper@ QDs @ Pb-IIP; (E) the corresponding Stern-Volmer plot curve of the paper@ QDs @ Cd-IIP; (F) the corresponding Stern-Volmer plot curves of the paper @ QDs @ Pb-IIP; The experimental condition were pH = 7.0 under room temperature; The excitation wavelength was 396 nm and the slit widths of emission and excitation were 5 nm.

2.6 Cd-IIP@ QDs 纸芯片和 Pb-IIP@ QDs 纸芯片的选择性

选择浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 K^+ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 对 Cd-IIP@ QDs 纸芯片的选择能力进行考察,其吸附时间均为 15 min,缓冲溶液的 pH 均为 7。结果如图 4 所示,在考察的 8 种离子中,只有 Cd^{2+} 能使荧光强度显著降低;除 Cd^{2+}

外, Cu^{2+} 可以与 CdTe 量子点发生相互作用,导致其与量子点表面发生电子转移,弥补量子点表面的电荷空穴,从而也能使荧光强度稍有降低,但降低的不明显,表明该纸芯片的选择性很好。同样,选择浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 K^+ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 对 Pb-IIP@ QDs 纸芯片的选择能力进行考察,该纸芯片对 Pb^{2+} 有较强的选择性。

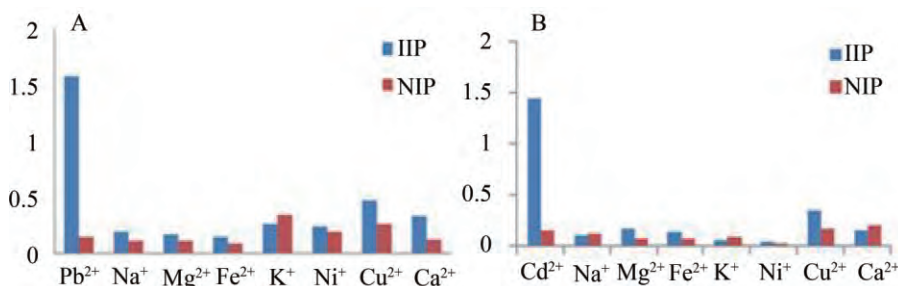


图 4 Cd-IIP @ QDs 和 Pb-IIP @ QDs 纸芯片的选择性考察图

Fig. 4 The photograph of selectivity of paper@ Cd-IIP and paper@ QDs in the presence of different interfering ions

(A) Selectivity of paper@ QDs @ Cd-IIP and paper@ QDs @ Cd-NIP; (B) paper@ QDs @ Pb-IIP and paper@ QDs @ Pb-NIP for solution of different interfering ions. The concentration of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions were 20 $\mu\text{g/L}$ and the other ions were 100 $\mu\text{g/L}$, respectively ($n=5$).

2.7 实际水样中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 含量的检测

取烟台大学三元湖水样对该印迹纸芯片的实际应用水平进行检测,进行 3 个浓度的水平加标实

验,其 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的加标量均分别为 5、10、30 $\mu\text{g/L}$, pH 调节为 7, 吸附时间为 15 min。对湖水样品加标检测的回收率和 RSD 如表 1 所示。

表 1 湖水样品中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 含量的检测

Table 1 Detection of Cd^{2+} and Pb^{2+} in lake sample

Sample	Background /($\mu\text{g/L}$)	Added /($\mu\text{g/L}$)	Founded /($\mu\text{g/L}$)	Recovery/%	RSD/%
Cd	2.5	5.0	7.40	98.0	0.8
	2.5	10.0	12.90	104.0	0.9
	2.5	30.0	32.13	98.8	0.8
Pb	2.0	5.0	7.17	103.4	3.1
	2.0	10.0	12.12	101.2	3.8
	2.0	30.0	31.83	99.4	0.9

3 结论

研制了一种新型的纸基芯片首次用于检测环境水样中的金属镉和铅离子。在接枝有碲化镉量子点的纸芯片上成功合成了镉(铅)离子印迹聚合

物,利用荧光传感配合离子印迹技术靶向识别模板离子,检测镉和铅离子的灵敏度高、选择性好、检出限低。这一研究成果还可用于除水体之外的环境中重金属离子的检测,具有较为广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Zhang Y L. The value of disease. Guilin: Guangxi Normal University Press, 2014
- [2] Guo X Y, Fu D Y, Yuan D, Li X M. Chin. J. Anal. Lab., 2018, 37(5): 533
郭雪琰,付大友,袁东,李雪梅.分析试验室,2018,37(5): 533
- [3] Lou M T, Qin J F, Li Z X, et al. Guangdong Trace Elements Science, 2012, 19(10): 15
楼蔓藤,秦俊法,李增禧,等.广东微量元素科学,2012,19(10): 15

- [4] Li C F , Li Y , Yin G Q. Guangzhou Chem Ind , 2013 41 (2) : 8
李成发 李 英 尹刚强. 广州化工 2013 41(2) : 8
- [5] Segatelli M G , Santos V S , Presotto A B T *et al.* React. Funct. Polym 2010 70 (6) : 325
- [6] Li B W , Zhang Z , Qi J *et al.* Acs Sensors 2017 , 2(2) : 243
- [7] Lv H X , An H T. Polym Mater Sci Eng , 2013 , 29 (9) : 136
吕海霞 安洪涛. 高分子材料科学与工程 2013 29 (9) : 136
- [8] Xu J , Pan L S. Appl Chem Ind , 2014 43(10) : 1871
徐 娟 潘浪胜. 应用化工 2014 43(10) : 1871
- [9] Lin B C , Qin J H. Chem J Chin Univ , 2009 30(3) : 433
林炳承 秦建华. 高等学校化学学报 2009 30(3) : 433
- [10] Yu L J , He Z W , Wei M Q , *et al.* Chin. J. Anal. Lab. , 2016 35(5) : 611
于丽娟 贺志伟 魏梦琦 等. 分析实验室 2016 35(5) : 611
- [11] Li B W , Yu L J , Qi J *et al.* Anal Chem , 2017 89(11) : 5707
- [12] Zuo P , Li X , Dominguez D C , *et al.* Lab on a Chip , 2013 13(19) : 3921
- [13] Lu Y , Shi W , Jiang L , *et al.* Electrophoresis , 2009 , 30(9) : 1497
- [14] Xu S , Lu H , Li J , *et al.* Appl. Mater. Interfaces , 2013 , 5(16) : 8146
- [15] Wang C , Ma Q , Dou W C *et al.* Talanta 2009 77(4) : 1358
- [16] Noipa T , Tuntulani T , Ngeontae W. Talanta 2013 105(4) : 320
- [17] Zhang Y , Fu D G , Cai J D , *et al.* Acta Phys-chim Sin , 2000 , 16(5) : 431
张 宇 付德刚 蔡建东 等. 物理化学学报 2000 , 16(5) : 431