共价固定CdTe/CdS/ZnS量子点构建1-羟基芘电化学发光传感器

郭露露, 李皖豫, 沈晓芳, 杨成, 庞月红*

江南大学食品学院, 无锡 214122

*通讯作者, E-mail: yhpang@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2019-01-24; 接受日期: 2019-04-08; 网络版发表日期: 2019-05-21

摘要 本文以乙二醇为连接分子, 将水溶性CdTe/CdS/ZnS量子点通过共价作用键合在对氨基苯甲酸修饰的玻碳电极上, 构建一种1-羟基芘的新型量子点电化学发光传感方法. 通过循环伏安、电化学阻抗和电致化学发光等方法考察了该传感器对1-羟基芘的检测性能. 结果表明, 在200~800 nmol/L范围内, 发光相对强度 I/I_0 与1-羟基芘浓度呈良好的线性关系, 检出限为133.5 nmol/L ($S/N=3$), 在尿液实际样品检测中, 回收率为83.9%~104.7%, 检测结果与高效液相色谱(HPLC)结果相符合, 具有一定的实际应用价值.

关键词 CdTe/CdS/ZnS量子点, 1-羟基芘, 电化学发光传感

1 引言

多环芳烃(PAHs)是一类广泛分布于环境和食品中的持久性有机污染物, 对人体具有潜在的致癌性和致畸性^[1]. 除了通过呼吸、皮肤摄入外, 饮食摄入也是人体暴露于多环芳烃的重要途径. 1-羟基芘是多环芳烃的主要代谢产物之一, 现已被广泛用于评价人体对多环芳烃的暴露水平^[2], 因此其含量的测定具有十分重要的意义.

尿样中1-羟基芘的检测方法主要有高效液相色谱(HPLC)法^[2,3]、气相色谱-质谱联用(GC/MS)法^[4]、液相-质谱联用(LC-MS)法^[5]、毛细管电泳法^[6]以及同步荧光光谱法^[7]等. 这些方法灵敏度高、重现性好, 但这类方法对仪器设备和操作技术的要求都相对较高. 电化学及电化学发光传感器由于具有高的选择性和简易

性等特点, 因此在多个领域得到广泛应用, 如环境食品分析、过程控制及医疗诊断等. Ma等^[8]利用Nafion作为交联剂将CdSe量子点与碳纳米管混合物修饰到玻碳电极表面构建了CdSe QDs-CNTs-Nafion/GCE电化学发光传感器, 并将其应用于抗坏血酸和碱性磷酸酶活性的检测. 本课题组^[9,10]采用层层组装的氧化石墨烯纳米带-笼状倍半硅氧烷复合物修饰电极和电沉积氧化石墨烯修饰电极, 用于原位富集和电化学测定1-羟基芘, 而利用电化学发光传感器检测1-羟基芘的研究鲜有报道.

量子点(quantum dots, QDs)是一种由II~IV或III~V族元素组成的、直径在1~100 nm的半导体纳米材料, 由于独特的理化性质, 成为电化学发光分析领域的研究热点之一^[11,12]. 相比于CdTe和CdTe/CdS量子点, CdTe/CdS/ZnS量子点具有更长的荧光寿命、更强的

引用格式: Guo L, Li W, Shen X, Yang C, Pang Y. Construction of 1-hydroxypyrene electrochemiluminescence sensor by covalently immobilized CdTe/CdS/ZnS quantum dots. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1299–1307, doi: [10.1360/SSC-2019-0009](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0009)

光稳定性和更高的荧光效率^[13-15], Li等^[16]合成了一种在近红外区发射的CdSeTe/CdS/ZnS双壳量子点作为能量供体, 金纳米棒作为能量受体, 基于二者间的电化学发光能量共振转移实现了对癌胚抗原的超灵敏检测, 为开发先进生物传感器提供了可能性. 本文采用三元CdTe/CdS/ZnS量子点作为发光体, 以乙二胺为连接分子, 通过共价键合的方式将其固定到对氨基苯甲酸修饰的玻碳电极表面, 构建了一种新型的基于量子点的电化学发光传感1-羟基苊的方法.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CHI660C电化学工作站(上海辰华仪器公司), 电致化学发光检测仪MPI-E (西安瑞万分析仪器有限公司), 荧光光谱仪F-7000 (日本日立公司), 紫外分光光度计(日本岛津UV2450), Milli-Q Integral Cabinet 3超纯水系统(美国密里博公司), 超声波清洗器(昆山超声仪器), FE20K精密pH计(Mettler-Toledo Instr Ltd).

水溶性CdTe/CdS/ZnS量子点(北京北达聚邦科技有限公司)、1-羟基苊、 β -葡萄糖醛酸酶(HP-2型)、尿酸均购自美国Sigma-Aldrich公司. 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)、羟基琥珀酰亚胺(NHS)、2-(*N*-吗啡啉)乙磺酸(MES)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. 对氨基苯甲酸(ABA)、乙二胺(En)、过二硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 均购自上海国药, 其余化学试剂均为分析纯.

2.2 量子点电化学发光传感器制备

依次用3 μm 和50 nm Al_2O_3 抛光粉打磨玻碳电极至镜面, 分别在无水乙醇、硝酸(硝酸:水=1:3)及超纯水中超声清洗1 min, 氮气吹干备用. 将处理好的电极置于1.0 mmol/L ABA的PBS (10 mmol/L, pH 7.4; 10 mmol/L KCl为支持电解质)缓冲液中, 在0.4~1.2 V的电位区间内, 采用循环伏安法, 以10 mV/s的扫描速度将ABA在GCE上电聚合2圈, 乙醇清洗, 氮气吹干, 标记为ABA-GCE; ABA-GCE表面滴加20 μL 含0.1 g/mL EDC、0.1 g/mL NHS、En 2% (V/V)的PBS溶液(pH 7.0), 静置30 min后去除残余试剂, 然后滴加20 μL 含0.1 g/mL EDC、0.1 g/mL NHS和2.36 $\mu\text{mol/L}$ QDs的2-(*N*-吗啡啉)乙磺酸缓冲溶液(0.1 mol/L, pH

7.0)于电极表面, 静置30 min, 水洗, 氮气干燥, 标记为QDs-GCE.

2.3 电化学测试及电发光检测过程

在氮气氛围下, 采用三电极体系, 以修饰电极为工作电极, Ag/AgCl电极为参比电极, 铂丝为对电极, 在1 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (含0.2 mol/L KCl)溶液中, 采用循环伏安法和交流阻抗法测试修饰电极的电化学性质.

用上述三电极体系, 以含0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的PBS缓冲液(含0.2 mol/L KCl, pH 7.4)为电解液, 扫描速度为50 mV/s, 电压范围为+0.2 V~-1.8 V, 光电倍增管高压为800 V, 测试电化学发光性质.

2.4 尿样的处理

收集匿名志愿者尿样, 于-20℃避光保存. 使用时在室温下解冻, 摇匀, 取10 mL放置于50 mL三角烧瓶中, 加入20 μL β -葡萄糖醛酸酶和5 mL pH 5.0的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 摇匀, 37℃恒温酶解2 h后, 离心, 吸取上层清液, 加入5 mL正己烷萃取2次, 弃去上层清液, 合并下层清液, 用氮气吹干后, 重新溶解于2 mL PBS中, 备用.

2.5 高效液相色谱法测定

参考文献^[17]采用HPLC对1-羟基苊进行检测. 色谱条件: 15 mm反相柱; 流动相为80%的甲醇溶液; 流速为0.8 mL/min; 柱温: 35℃; 进样量: 20 μL ; 激发波长为242 nm, 发射波长为388 nm.

3 结果与讨论

3.1 1-羟基苊电化学发光传感器的构建及其原理

1-羟基苊电致化学发光传感器的构建过程如图1所示. 首先通过循环伏安法在玻碳电极表面修饰对氨基苯甲酸(ABA), 然后以乙二胺(En)为连接分子, 在EDC和NHS存在的情况下, 将表面含有羧基的CdTe/CdS/ZnS量子点通过共价键合的方式固定在对氨基苯甲酸修饰的玻碳电极表面(图1(c)).

图2为考察量子点和共反应试剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对电化学和电化学发光(ECL)信号的影响. CdTe/CdS/ZnS

图 1 量子点电化学发光猝灭机理(a, b)及其传感器制备过程(c)示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of quantum dot electrochemiluminescence quenching mechanism (a, b) and its sensor preparation process (c) (color online).

图 2 裸GCE在PBS (a)和1-羟基芘(c)溶液中以及QDs-GCE在PBS (b)和 $(NH_4)_2S_2O_8$ (d)的循环伏安曲线(A)及电化学发光图(B)
Figure 2 Cyclic voltammetry (A) and electrochemiluminescence (B) of bare GCE in PBS (a) and 1-hydroxypyrene (c) solutions and QDs-GCE in PBS (b) and $(NH_4)_2S_2O_8$ (d).

量子点在过二硫酸铵共反应体系中发出强且稳定的ECL信号。从循环伏安图可以看出, 在含有 $(NH_4)_2S_2O_8$ 的PBS溶液中电极在-1.5 V左右出现明显的还原峰, 而在空白PBS中没有, 这是由于 $(NH_4)_2S_2O_8$ 在该电位下被还原。相应的电化学发光图中, 仅有QDs或 $(NH_4)_2S_2O_8$

O_8 都不会产生ECL信号, 只有QDs和 $(NH_4)_2S_2O_8$ 同时存在时才会产生ECL信号。因此可认为该反应中ECL信号的产生是由于QDs与共反应剂 $(NH_4)_2S_2O_8$ 之间发生电子转移。

其反应由下列过程来表述:

CdTe/CdS/ZnS量子点在共反应物 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 存在的条件下, 随着电势向负方向逐渐降低, 量子点(QDs)被还原(或电子注入)形成带负电的 QDs^- , 同时 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在电极表面被还原为强氧化性中间体 $\text{SO}_4^{\bullet-}$, 它与 QDs^- 发生氧化还原反应生成激发态 QDs^* , 从而发出强且稳定的ECL信号^[18,19].

而向反应体系中加入1-羟基苊后, 体系的ECL信号迅速下降, 这可能是1-羟基苊阻碍了CdTe/CdS/ZnS量子点与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 之间的ECL反应^[20]. 根据猝灭程度与1-羟基苊浓度之间的关系, 实现对1-羟基苊的检测(图1(c)).

3.2 量子点的表征

图3为水溶液中CdTe/CdS/ZnS量子点的紫外吸收光谱、荧光光谱图和电化学发光光谱图. 从图中可看出, 量子点在508 nm处有紫外特征吸收峰; 其最大发射波长为543 nm, 半峰宽为41 nm; 将量子点固定在电极表面后, 在0.1 mol/L过二硫酸铵溶液中的电化学发光光谱图, 最大发射峰蓝移16 nm, 半峰宽缩小为32 nm, 表明固定的量子点表面被有效钝化, 具有较好的光吸收和发射性能^[19]. 图4为CdTe/CdS/ZnS量子点的透射电子显微镜(TEM)图. 从图中可看出CdTe/CdS/ZnS量子点具有较均匀的尺寸分布, 约为10 nm.

3.3 不同修饰电极的电化学表征

图5为不同修饰电极在1 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 探针溶液中的循环伏安图和电化学阻抗谱图. 阻抗谱图包括一个半圆部分和一个线性部分, 半圆部分代表在高频范围的转移电阻, 半圆直径等于电子转移阻抗(R_{ct}), 其控制氧化还原探针在电极界面处的电子转移动力学, 线性部分代表在低频范围的Warburg电阻^[21]. 结果如图所示, 裸GCE表面光滑, 电子传导能力较快, 氧化还原峰电流分别为-43.6和44.8 μA , 氧化还原峰电位差(ΔE_p)为73 mV, R_{ct} 为411.6 Ω ; 通过循环伏安法在电极表面组装上ABA后, 电子传递受阻, 导电性能降低, 响应电流随之减小, 氧化还原峰电流分别为

图3 CdTe/CdS/ZnS量子点的紫外吸收光谱图(a)、荧光光谱图(b)和电化学发光光谱图(c). 溶液: 0.1 mol/L pH 7.4 PBS+0.2 mol/L KCl+0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 扫描速度为50 mV/s

Figure 3 UV absorption spectrum (a), fluorescence spectrum (b) and electrochemiluminescence spectrum (c) of CdTe/CdS/ZnS quantum dots in 0.1 mol/L pH 7.4 PBS containing 0.2 mol/L KCl and 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ at 50 mV/s.

图4 CdTe/CdS/ZnS量子点的TEM图

Figure 4 Transmission electron microscopy (TEM) image of CdTe/CdS/ZnS quantum dots.

-23.3和21.7 μA , ΔE_p 增至95 mV, R_{ct} 为978.2 Ω ; 当修饰上CdTe/CdS/ZnS量子点后, 氧化还原电流继续减小, R_{ct} 增加到1325.7 Ω , 表明量子点成功修饰到电极表面.

3.4 检测条件的优化

3.4.1 量子点浓度优化

量子点的浓度对发光有重要的影响, 在较低浓度

图5 裸GCE、ABA-GCE和QDs-GCE在含1 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的0.2 mol/L KCl溶液中的循环伏安曲线(a)及交流阻抗图(b), 内嵌图为三电极体系模拟电路图, 扫描速度为50 mV/s (网络版彩图)

Figure 5 Cyclic voltammetry curves (a) and AC impedance diagram (b) (the inset is a three-electrode system analog circuit diagram) of bare GCE, ABA-GCE and QDs-GCE in solution containing 1 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ and 0.2 mol/L KCl at 50 mV/s (color online).

时随着浓度的增加发光不断增强, 到达某一点时发光开始降低. 因为浓度过高, 会有自吸效应^[22], 因此本实验首先对CdTe/CdS/ZnS量子点浓度进行优化, 观察量子点浓度在0.5~3.0 $\mu\text{mol/L}$ 范围内ECL信号的变化. 如图6所示, 随着量子点浓度增大ECL信号也逐渐增强, 2.0 $\mu\text{mol/L}$ 达到最大, 继续增加量子点的浓度ECL信号反而减弱, 因此, 本实验选择2.0 $\mu\text{mol/L}$ 作为最佳浓度.

3.4.2 扫描速率的优化

在ECL中, 量子点的发光效率取决于其激发态的产生和湮没比率, 扫描速率的快慢则是影响激发态量

子点产生的关键. 当扫描速率增加时, 可以在短时间内形成大量激发态量子点, 从而提高荧光强度, 但量子点的电化学反应是不可逆的, 扫描速率过快不利于量子点的氧化或还原反应, ECL强度反而会降低^[23]. 因此本实验考察了10~90 mV/s范围内ECL强度的变化, 结果如图7所示, 随着扫描速度的增加, ECL强度也逐渐增大, 这与文献报道一致, 但是ECL发光强度的重复性也越来越差, 扫描速度为在90 mV/s时测量结果的标准偏差达到11.3%, 为了保证实验结果真实可靠, 本实验选用50 mV/s (RSD=3.5%, $n=5$)作为最佳扫描速度.

图6 量子点浓度对量子点修饰玻碳电极ECL强度的影响. 溶液: 0.1 mol/L pH 7.4 PBS+0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +0.2 mol/L KCl, 扫描速度50 mV/s

Figure 6 Effect of quantum dot concentration on ECL intensity of quantum dot in 0.1 mol/L pH 7.4 PBS containing 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and 0.2 mol/L KCl at 50 mV/s.

图7 扫描速率对量子点修饰玻碳电极ECL强度的影响. 溶液: 0.1 mol/L pH 7.4 PBS+0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +0.2 mol/L KCl

Figure 7 Effect of scan rate on ECL intensity of quantum dot in 0.1 mol/L pH 7.4 PBS containing 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and 0.2 mol/L KCl.

3.4.3 pH的优化

电化学分析过程中通常都会涉及电子和质子传递, 因此支持电解液的pH值会影响电极的电化学性能。本实验所用水溶性CdTe/CdS/ZnS量子点表面含有羧基基团, 该量子点最佳稳定pH值范围为6.0~8.0^[23], 因此本实验考察了pH范围为6.0~8.0时对量子点ECL强度的影响(图8)。pH值较低时, 溶液中 H^+ 含量较多, 易被还原成 H_2 , 阻碍了 $S_2O_8^{2-}$ 的还原, 体系ECL信号低。因此当pH由6.0增至7.4时, ECL强度逐渐增大, 同时发光起始电位正移。而当溶液pH继续增大时, ECL强度下降, 这可能是由于pH值过高时, 电极表面将承载过多的负电荷, 从而抑制反应中生成的 $QDs^{\cdot-}$ 和 $SO_4^{\cdot-}$ 在电

极表面的扩散^[24], 这在一定程度上会阻碍反应, 从而使ECL强度降低, 所以本实验选择7.4作为最佳pH。

3.5 1-羟基芘的电化学发光检测

在最佳条件下, 向0.1 mol/L $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液中加入不同浓度的1-羟基芘, 测试其ECL强度(图9)。随着1-羟基芘量的增加, 猝灭程度逐渐增强, 未加1-羟基芘时ECL强度初始值 I_0 与加入一定浓度1-羟基芘后相应的ECL强度值 I 之比(I/I_0), 与1-羟基芘浓度在200~800 nmol/L范围内时呈良好的线性关系, 其线性回归方程为 $I/I_0 = -0.001C_{1-羟基芘} + 1.083$ (nmol/L), $R^2 = 0.995$, 检出限为133.5 nmol/L ($S/N=3$)。该传感器检

图8 (a) 不同pH值PBS溶液中的量子点ECL图谱; (b) 量子点ECL强度与pH值的关系图。溶液: 0.1 mol/L PBS+0.1 mol/L $(NH_4)_2S_2O_8$ +0.2 mol/L KCl。扫描速度为50 mV/s (网络版彩图)

Figure 8 (a) Quantum dot ECL spectra in different pH PBS solutions containing 0.1 mol/L $(NH_4)_2S_2O_8$ and 0.2 mol/L KCl at 50 mV/s; (b) quantum dot ECL intensity versus pH (color online).

图9 (a) 不同浓度1-羟基芘对CdTe/CdS/ZnS量子点ECL强度的影响; (b) 为ECL强度比 I/I_0 与1-羟基芘浓度的线性关系。溶液: 0.1 mol/L pH 7.4 PBS+0.1 mol/L $(NH_4)_2S_2O_8$ +0.2 mol/L KCl+不同浓度1-羟基芘。扫描速度为50 mV/s (网络版彩图)

Figure 9 (a) shows the effect of different concentrations of 1-hydroxypyrene on CdTe/CdS/ZnS QDs ECL intensity in 0.1 mol/L pH 7.4 PBS containing 0.1 mol/L $(NH_4)_2S_2O_8$ and 0.2 mol/L KCl and different concentrations of 1-hydroxypyrene and (b) shows the linear relationship between ECL intensity ratio I/I_0 and 1-hydroxypyrene concentration. The scan rate is 50 mV/s (color online).

测性能与已有文献报道相当^[10,25].

3.6 传感器的重现性、稳定性和抗干扰能力

使用同一根QDs-GCE在含300 nmol/L 1-羟基芘的0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中持续扫描400 s, 结果如图10所示, ECL强度基本不变, RSD仅为0.7%; 将三支不同的玻碳电极在相同条件下进行修饰, 并分别5次测量其在含300 nmol/L 1-羟基芘的0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中的ECL强度, 组间和组内的相对标准偏差分别为5.5%和0.4%, 表明该方法构建的ECL传感器具有良好的稳定性和重现性.

尿液中存在着大量的尿酸, 具有电化学活性, 是1-羟基芘检测中常见的干扰物. 因此, 本实验验证了尿酸的存在对量子点ECL检测1-羟基芘的影响. 结果如图11所示, 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中加入7 $\mu\text{mol/L}$ 尿酸前后, 相对强度值(I/I_0)仅变化了2.5%, 说明尿酸未对ECL过程产生明显干扰, 同时向0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中加入0.7 $\mu\text{mol/L}$ 1-羟基

图10 CdTe/CdS/ZnS量子点修饰电极的重现性. 溶液: 0.1 mol/L pH 7.4 PBS+0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +0.2 mol/L KCl, 扫描速度为50 mV/s

Figure 10 Reproducibility of CdTe/CdS/ZnS QDs-GCE in 0.1 mol/L pH 7.4 PBS containing 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and 0.2 mol/L KCl and 300 nmol/L 1-hydroxypyrene at 50 mV/s.

表1 尿液中1-羟基芘的ECL测定和HPLC测定结果($n=5$)

Table 1 ECL and HPLC results of 1-hydroxypyrene in urine ($n=5$)

样品	加标量 (nmol/L)	本方法检出量 (nmol/L)	回收率 (%)	RSD (%)	HPLC法检出量 (nmol/L)	回收率 (%)	RSD (%)
1	150.0	125.8	83.9	3.43	142.8	95.2	2.11
2	500.0	523.5	104.7	3.71	520.1	104.0	3.05
3	1000.0	920.8	92.1	4.16	1020.7	102.1	2.49

图11 尿酸对量子点ECL检测1-羟基芘的影响溶液. (a) 0.1 mol/L pH 7.4 PBS+0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +0.2 mol/L KCl; (b) a+7 $\mu\text{mol/L}$ uric acid; (c) a+0.7 $\mu\text{mol/L}$ 1-hydroxypyrene; (d) c+7 $\mu\text{mol/L}$ uric acid, 扫描速度50 mV/s

Figure 11 Effect of uric acid on the detection of 1-hydroxypyrene by quantum dot ECL at 50 mV/s. (a) 0.1 mol/L pH 7.4 PBS+0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +0.2 mol/L KCl; (b) a+7 $\mu\text{mol/L}$ uric acid; (c) a+0.7 $\mu\text{mol/L}$ 1-hydroxypyrene; (d) c+7 $\mu\text{mol/L}$ uric acid.

芘后发生了荧光猝灭作用, I/I_0 变为0.29, 继续加入7 $\mu\text{mol/L}$ 尿酸, I/I_0 为0.28, 加入尿酸后 I/I_0 变化了2.3%, 说明尿酸的存在不会干扰对尿液中1-羟基芘的检测. 这可能是由于在同等条件下尿酸的氧化电位在+0.7 V, 而1-羟基芘在+0.1 V, 在电化学反应中尿酸比1-羟基芘更难以氧化.

3.7 尿液中1-羟基芘的测定及加标回收实验

按照2.4节的方法处理样品, 得到样品提取液, 分别采用本实验方法和HPLC法测定, 结果如表1所示, 通过对比发现, 本方法测定人体尿液中1-羟基芘含量与HPLC法测定结果相符, 说明本方法可以用于尿液中1-羟基芘的测定.

4 结论

本文以乙二醇为连接分子, 将水溶性CdTe/CdS/

ZnS量子点通过共价作用键合在对氨基苯甲酸修饰的玻碳电极上, 构建了一种1-羟基茈的新型量子点电化学发光传感方法, 根据1-羟基茈在过二硫酸铵体系中对CdTe/CdS/ZnS量子点的荧光猝灭作用实现对1-羟基

茈的检测. 其结果与HPLC法相符. 此外, 该传感器制作过程简单、稳定性和重现性好, 可实现对1-羟基茈的简便、快速检测, 因此有望将其应用于1-羟基茈的实际检测中.

参考文献

- 1 Kottuparambil S, Agusti S. *Environ Pollut*, 2018, 239: 607–616
- 2 Cahours X, Blanchet M, Rey M. *J Sep Sci*, 2009, 32: 3403–3410
- 3 Martínez-Salinas RI, Elena Leal M, Batres-Esquivel LE, Domínguez-Cortinas G, Calderón J, Díaz-Barriga F, Pérez-Maldonado IN. *Int Arch Occup Environ Health*, 2010, 83: 617–623
- 4 Mirsadeghi SA, Zakaria MP, Yap CK, Shahbazi A. *J Environ Sci*, 2011, 23: 336–345
- 5 Kamal A, Cincinelli A, Martellini T, Malik RN. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22: 4076–4098
- 6 Kang RH, Wang YS, Yang HM, Li GR, Tan X, Xue JH, Zhang JQ, Yuan YK, Shi LF, Xiao XL. *Anal Chim Acta*, 2010, 658: 180–186
- 7 Honeychurch KC, Hart JP, Kirsch N. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 1141–1149
- 8 Ma X, Zhang X, Guo X, Kang Q, Shen D, Zou G. *Talanta*, 2016, 154: 175–182
- 9 Pang Y, Zhang Y, Sun X, Ding H, Ma T, Shen X. *Talanta*, 2019, 192: 387–394
- 10 Shen X, Cui Y, Pang Y, Qian H. *Electrochim Acta*, 2012, 59: 91–99
- 11 Wen G, Wang P, Tu W, Lei J, Ju H. *Sci China Chem*, 2015, 58: 879–884
- 12 Wang J, Jiang X, Han H, Li N. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 359–362
- 13 Xiao Q, Huang S, Su W, Chan WH, Liu Y. *Nanotechnology*, 2012, 23: 495717
- 14 Jiang X, Li BQ, Qu X, Yang H, Liu H. *J Mater Chem B*, 2017, 5: 8983–8990
- 15 Tian J, Liu R, Zhao Y, Peng Y, Hong X, Xu Q, Zhao S. *Nanotechnology*, 2010, 21: 305101
- 16 Li L, Chen Y, Lu Q, Ji J, Shen Y, Xu M, Fei R, Yang G, Zhang K, Zhang J, Zhu J. *Sci Rep*, 2013, 3: 1529
- 17 Yang DH, Shin MJ, Kim M, Kim YD, Kim H, Shin JS. *Microchim Acta*, 2016, 183: 1601–1609
- 18 Liu X, Jiang H, Lei J, Ju H. *Anal Chem*, 2007, 79: 8055–8060
- 19 Liu S, Zhang X, Yu Y, Zou G. *Anal Chem*, 2014, 86: 2784–2788
- 20 Cui R, Gu Y, Bao L, Zhao J, Qi B, Zhang Z, Xie Z, Pang D. *Anal Chem*, 2012, 84: 8932–8935
- 21 Dong YP, Zhou Y, Wang J, Dong YQ, Wang CM. *Talanta*, 2016, 146: 266–271
- 22 Liu L, Ma Q, Li Y, Liu Z, Su X. *Talanta*, 2013, 114: 243–247
- 23 Liang G, Liu S, Zou G, Zhang X. *Anal Chem*, 2012, 84: 10645–10649
- 24 Ke R, Zhang X, Wang L, Zhang C, Zhang S, Mao C, Niu H, Song J, Jin B, Tian Y. *J Alloys Compd*, 2015, 622: 1027–1032
- 25 Gao L, Tang Y, Hu Y, Zhu G, Yang X. *IEEE Sens J*, 2015, 15: 1475–1481

Construction of 1-hydroxypyrene electrochemiluminescence sensor by covalently immobilized CdTe/CdS/ZnS quantum dots

Lulu Guo, Wanyu Li, Xiaofang Shen, Cheng Yang, Yuehong Pang*

School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

**Corresponding author (email: yhpang@jiangnan.edu.cn)*

Abstract: An electrochemiluminescent sensing method for 1-hydroxypyrene was constructed by covalently bonding water-soluble CdTe/CdS/ZnS quantum dots onto p-aminobenzoic acid modified glassy carbon electrode using ethylenediamine as a link molecule. The detection performance of the sensor for 1-hydroxypyrene was investigated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance and electrochemiluminescence. The results showed that in the range of 200 to 800 nmol/L, the relative intensity of luminescence I/I_0 has a good linear relationship with the concentration of 1-hydroxypyrene, and the detection limit is 133.5 nmol/L ($S/N=3$). The proposed method was also applied to detect of 1-hydroxypyrene in urine samples with a recovery of 83.9%–104.7%, which was in good agreement with the HPLC results.

Keywords: CdTe/CdS/ZnS quantum dots, 1-hydroxypyrene, electrochemiluminescence sensor

doi: [10.1360/SSC-2019-0009](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0009)