

文章编号: 0254-5357(2015)02-0176-05

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.02.004

CdTe 量子点荧光猝灭法测定赤泥中痕量镍

欧阳振中¹, 白珊¹, 罗道成^{2*}

(1. 湖南长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004;
2. 湖南科技大学化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要: CdTe 量子点具有荧光强度高和稳定性好的优点,应用 CdTe 量子点荧光猝灭法分析基体复杂的样品,需要有效分离对测定干扰的金属元素和高效富集待测元素。本文以巯基乙酸(TGA)作稳定剂,采用水相合成法制备了巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点,基于镍离子在 pH = 10.0 硼砂缓冲溶液中对 CdTe 量子点的荧光具有较强猝灭作用,建立了一种测定赤泥中痕量镍的荧光光度方法。荧光猝灭反应的最佳实验条件为: CdTe 量子点的浓度 3.0×10^{-4} mol/L,反应温度为室温,反应时间 10 min,在此条件下镍离子浓度在 $2.0 \times 10^{-7} \sim 7.8 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内与 CdTe 量子点的相对荧光强度呈良好的线性关系;方法检出限为 1.5×10^{-7} mol/L。本方法针对 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等主要基体金属元素允许量低的问题,采用 25% 的 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟(N530)磺化煤油萃取回收滤液中的 Ni^{2+} ,镍回收率达到 99% 以上;赤泥中痕量镍的测定结果与催化光度法相符,加标回收率为 98.3% - 104.2%。

关键词: 赤泥; 镍; CdTe 量子点; 荧光猝灭法; 巯基乙酸

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A

对赤泥中有价金属镍的回收成为赤泥综合利用的途径之一。赤泥中镍的含量较低,但含有有价金属品种多,主要含铁、铝、铬、钒、钛、镓、锰、钴等,由于镍与铁、钴性质相似,因此对赤泥中的镍进行分析,不仅镍的分离比较困难,而且干扰严重。目前镍的测定方法有滴定法^[1]、分光光度法^[2-5]、电化学法^[6]、原子吸收光谱法^[7]、荧光光谱法^[8]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[9]等。一些方法具有仪器价廉、操作简单、灵敏度较高等优点,但精密度较差,分析手续繁琐,或成本相对较高。

量子点(QDs)是一种发光纳米颗粒,与传统有机染料相比,量子点具有荧光量子产率高、激发光谱宽、发射光谱窄且对称、不易光漂白和发射光谱可以调节等优良的光学特性。量子点经过功能性修饰后,可用于免疫荧光检测、活体成像等研究,同时基于量子点的荧光增强或猝灭效应,量子点还可以用于重金属离子的检测和药物含量的测定^[10-13]。CdTe 量子点具有荧光强度高和稳定性好的优点,以 CdTe 量子点作为荧光探针,荧光猝灭法测定水样中

的 Co、Cu、Mn、Ag 等金属离子的报道较多,水样的基体干扰少,测定方法相对简单。而以 CdTe 量子点为荧光探针分析含基体金属元素较多的赤泥中的镍离子,需要有效分离对测定有干扰的金属元素离子和痕量镍的高效富集,此方法报道较少。

本文利用水相合成法,以巯基乙酸(TGA)为稳定剂,在水溶液中合成 TGA 修饰的 CdTe 量子点作为荧光探针,用来测定赤泥中的痕量镍的含量。样品通过焙烧、酸溶和过滤,结合 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟(N530)磺化煤油萃取分离滤液中的镍离子,使镍与主要基体金属元素分离,大多数常见离子不产生干扰,解决了赤泥中痕量镍较难富集、对测定有干扰的金属元素较难分离的问题。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

RF-5301 型荧光分光光度计(日本岛津公司);UV-2550 型紫外分光光度计(日本岛津公司)。pHS-3C 型酸度计(上海第三分析仪器厂);

收稿日期: 2014-11-09; 修回日期: 2015-03-05; 接受日期: 2015-03-10
作者简介: 欧阳振中, 硕士, 讲师, 从事化学分析方法研究。E-mail: oyzz2000@163.com。
通讯作者: 罗道成, 教授, 硕士生导师, 从事化学工程和分析化学教学和研究。E-mail: luodaocheng21@126.com。

78 - 磁力加热搅拌器(江苏金坛金城国盛实验仪器厂);循环水式真空泵(巩义予华仪器公司)。

硝酸镍、硼氢化钠、巯基乙酸(TGA)、碲粉、氯化铬($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$):均为分析纯。

镍标准溶液(1.0 mmol/L):准确称取 0.0121 g 硝酸镍,用水溶解并定容于 100 mL 容量瓶,摇匀。使用时用水稀释成不同的工作溶液。

硼砂缓冲溶液($\text{pH} = 10.0$):准确称取 0.3820 g 四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),用水溶解并定容于 100 mL 容量瓶,摇匀,即得 0.01 mol/L 硼砂溶液,然后用 0.01 mol/L 硼砂溶液和水配制,用酸度计校正至 $\text{pH} = 10.0$ 。

2 - 羟基 - 4 - 仲辛氧基二苯甲酮肟(N530)磺化煤油溶液(25%)。

氯化镉溶液($1.25 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$):将氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)用水配制而成。

实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 TGA 修饰的 CdTe 量子点的制备与纯化

TGA 修饰的 CdTe 量子点按照梁佳然等^[14]的方法制备:称取碲粉 0.1276 g 和硼氢化钠 0.0800 g ,加入反应瓶中,注入二次蒸馏水 3 mL ,在冰水浴和强磁力搅拌下进行反应,约 4 h 后停止反应,静置 10 min 后上层为无色碲氢化钠水溶液,下层为四硼酸钠白色晶体。由于碲氢化钠还原性很强,极易发生氧化反应,制备的碲氢化钠水溶液应该密封保存。

往圆底烧瓶中加 $1.25 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 氯化镉溶液 100 mL ,通入高纯氮气 30 min ,注入 $25\text{ }\mu\text{L}$ TGA,用 1.00 mol/L 氢氧化钠调节 pH 值为 11.0 左右,然后在氮气保护下加入 $75\text{ }\mu\text{L}$ 新制备的碲氢化钠,使反应溶液中各物质摩尔比为: $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{HTe}^-):n(\text{TGA}) = 1.00:0.20:2.40$ 。在 96°C 下回流 3 h 得到黄色透明的量子点。将制备的 TGA 修饰的 CdTe 量子点用乙醇沉淀纯化,再超声分散于水中,得到纯化后 TGA 修饰的 CdTe 量子点,备用。

1.2.2 镍含量的测定方法

分别移取 $3.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ CdTe 量子点溶液 0.5 mL 置于一系列 5 mL 比色管中,再依次加入 0.5 mL 不同浓度的镍工作溶液,用 $\text{pH} = 10.0$ 的硼砂缓冲溶液定容,室温下反应 10 min ,以 400 nm 为激发波长,用 RF - 5301 型荧光分光光度计测定体系的荧光强度 F 。按同样的方法测定试剂空白的荧光强度 F_0 ,计算相对荧光强度 $\Delta F = F_0/F$ 。仪器激发和发射狭缝宽度均为 10 nm 。

2 结果与讨论

2.1 荧光猝灭反应的实验条件

2.1.1 CdTe 量子点的光谱性质

CdTe 量子点的荧光发射光谱和紫外吸收光谱如图 1 所示。由图 1a 可知,CdTe 量子点的最大吸收峰位于 400 nm ,由图 1b 可知,在 400 nm 激发波长下荧光发射波长为 608 nm 。该量子点的激发光谱连续,同时具有很宽的荧光激发波长范围;荧光发射峰峰形对称,半峰宽较窄,荧光强度高,合成出的量子点光学性质稳定,有良好的发光性能^[15]。

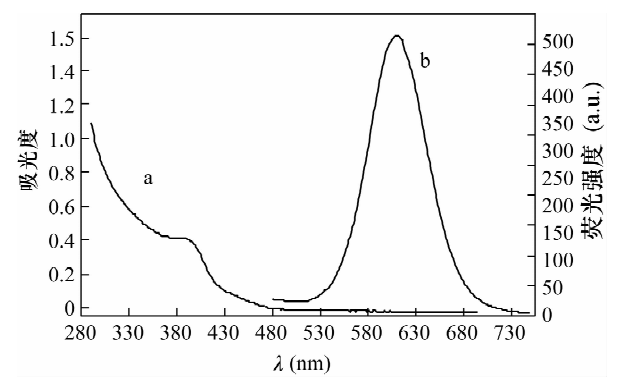


图 1 CdTe 量子点的吸收光谱(a)和荧光发射光谱(b)
Fig. 1 Absorption (a) and fluorescence emission spectra (b) of CdTe QDs

2.1.2 镍对 CdTe 量子点的猝灭

室温下,在 CdTe 中加入不同浓度的镍工作溶液,用 $\text{pH} = 10.0$ 的硼砂缓冲溶液定容后测定,CdTe 量子点的荧光强度如图 2 所示。当激发波长为 400 nm 时,CdTe 量子点的荧光发射波长在 608 nm 处,随着镍浓度不断增大,CdTe 量子点荧光强度逐渐下降。说明加入镍后体系发生了能量转移,导致 CdTe 量子点荧光猝灭^[11]。

荧光猝灭可分为静态猝灭和动态猝灭,镍对量子点的猝灭可能是通过电荷转移的动态猝灭。由于 CdTe 量子点表面大量的羧基和巯基官能团与镍形成复杂的复合物,镍与巯基乙酸形成的复合物覆盖在 CdTe 量子点的表面,并与 CdTe 量子点发生电子转移,发生了更多的非辐射中心,导致 CdTe 量子点的荧光猝灭。

2.1.3 硼砂缓冲溶液的 pH 值

硼砂缓冲溶液的不同 pH 值对 CdTe 量子点荧光强度的影响情况如图 3 所示。CdTe 量子点的荧光光谱的峰位不随硼砂缓冲体系 pH 值改变而发生位移,但其荧光强度发生了变化。当硼砂缓冲体系

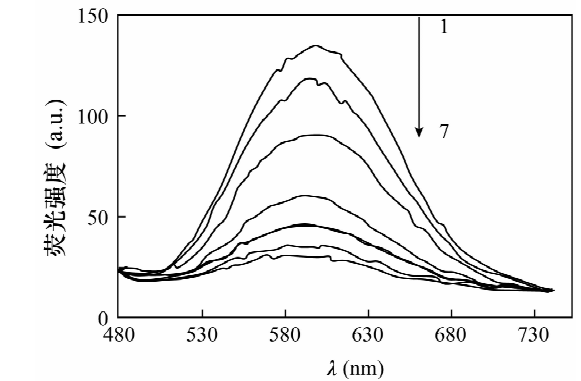


图2 不同浓度的镍存在时 CdTe 量子点的荧光光谱

Fig.2 The fluorescence spectra of CdTe QDs in the presence of Ni^{2+} with different concentrations

(1→7): Ni^{2+} 浓度分别为 0.0, 2.0, 6.0, 18.0, 30.0, 45.0, 60.0, 78.0 $\mu\text{mol/L}$; $c_{\text{CdTe}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

的 pH 值在 9.3 ~ 12.0 范围时, CdTe 量子点荧光强度经过一个由低到高再减弱的过程; 当 pH = 10.0 时, 其荧光强度出现最大值。实验选择硼砂缓冲溶液的 pH 值为 10.0。

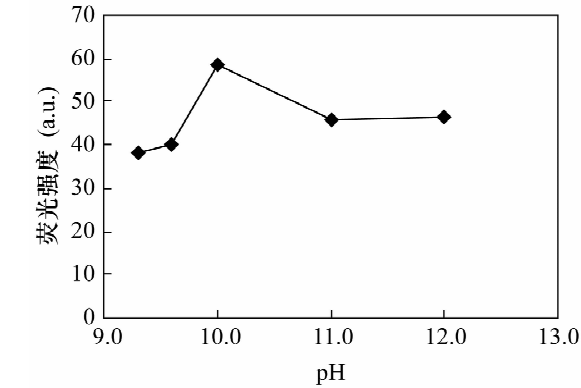


图3 硼砂缓冲溶液 pH 值对 CdTe 量子点荧光强度的影响

Fig.3 Effects of pH value of borax buffer solution on fluorescence intensity of CdTe QDs

2.1.4 反应时间

未加镍离子时, CdTe 量子点的荧光强度不随时间发生变化; 加入镍离子后, CdTe 量子点溶液的荧光强度发生变化。反应时间大约在 10 min 后, 体系的荧光强度趋于稳定 (表 1), 且至少可以保持在 2 h 以上。实验选择反应时间为 10 min。

2.1.5 CdTe 量子点的浓度及用量

实验表明 CdTe 量子点的浓度太低时荧光猝灭作用不明显, 且线性范围窄; 而浓度太高时, 分析灵敏度低。当浓度在 $2.0 \times 10^{-4} \sim 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内, 荧光猝灭程度达到最大, 实验选择 CdTe 量子

表 1 反应时间对 CdTe 量子点的荧光强度的影响

Table 1 Effects of reaction time on fluorescence intensity of CdTe QDs

反应时间 (min)	荧光强度 (a. u.)	反应时间 (min)	荧光强度 (a. u.)
1	38.4	12	79.0
5	53.9	15	78.9
10	78.6		

点的浓度为 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

当 CdTe 量子点的浓度为 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 随着 CdTe 量子点体积增加, 与 Ni^{2+} 的作用增强, 荧光强度的猝灭值随量子点用量的增加而增大。当 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ CdTe 量子点的用量为 0.5 mL 时, 其荧光强度达到最大值; 而当用量大于 0.5 mL 时, 相应试剂空白的荧光强度增大, 信号值不稳定。故选择 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ CdTe 量子点用量为 0.5 mL。

2.2 分析方法工作曲线和检出限

在最佳实验条件下, 分别取不同浓度的 Ni^{2+} 加入一定浓度的 CdTe 量子点溶液中, 按实验方法进行测定, 以 ΔF 对 Ni^{2+} 浓度 c (mol/L) 作图, Ni^{2+} 浓度在 $2.0 \times 10^{-7} \sim 7.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内与 CdTe 量子点的荧光强度呈线性关系, 其线性方程为: $\Delta F = 1.0089 + 0.0308 \times 10^{-6} c$, 相关系数 $r = 0.9987$ 。

检出限按 $3\delta/k$ 计算为 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (δ 为 11 个空白溶液的标准偏差, k 为线性回归方程的斜率)。平行配制 11 组量子点加入 $45 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ Ni^{2+} 溶液, 测定其荧光强度的相对标准偏差为 2.9%。

2.3 共存离子的影响和干扰离子的处理

在最佳实验条件下, 对摩尔浓度为 45 $\mu\text{mol/L}$ 的镍溶液进行干扰实验, 当相对误差控制在 $\pm 5\%$ 范围内时, 以下倍量的共存离子不干扰: Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Ac^- (500); Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 F^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} (300); Si (IV)、 Pt (IV)、 Pd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti (IV)、 V (V)、 Cr (III) (150); Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 As (III)、 Nb (V)、 Bi (III)、 Ga (III)、 Ta (V)、 Pb^{2+} (100); Zn^{2+} 、 Mn^{2+} (50); Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} (30)。而 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 的允许量低, 对测定有干扰, 可用 25% 的 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟 (N530) 磺化煤油萃取回收样品中的 Ni^{2+} , 使镍与主要基体金属元素离子分离, 镍的回收率可达到 99% 以上, 从而去除了 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 的干扰^[16]。

3 实际赤泥样品分析

先将一定量的铝厂赤泥试样经过 0.074 mm 筛过筛, 然后收集筛下的赤泥试样作为分析试样。准

确称取 1.0000 g 赤泥试样放入铂坩锅中,按照夏畅斌等^[17]的方法进行处理,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。准确移取 10.0 mL 上述溶液,按照罗道成等^[16]的方法用 25% 的 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟(N530)磺化煤油进行萃取分离,将反萃液转入 25 mL 小烧杯中,用 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液调节经酸度计校正至 pH = 10.0,将溶液转入 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,作为待测液。准确移取 2.0 mL 待测溶液加到 5 mL 比色管中,以下按实验方法测定了 3 个不同铝厂赤泥样品中的镍含量,本法与催化光度法的结果相符(表 2)。同时按上述分析手续进行了 18 次标准加入回收试验,回收率在 98.3% ~ 104.2% 之间。

表 2 赤泥样品中镍的分析结果

Table 2 Analytical results of nickel in red mud samples

赤泥 样品	镍含量(μg/g)					RSD (%)
	催化光度法	本法测定值			平均值	
样品 1	46.61	46.70	47.15	46.32	46.55	0.8
		46.11	46.38	46.64		
样品 2	35.92	35.73	36.47	35.74	35.97	1.5
		36.08	35.16	36.64		
样品 3	63.26	62.45	63.36	62.73	63.22	0.8
		63.41	63.86	63.48		

4 结语

本研究以巯基乙酸为稳定剂在水溶液中合成 CdTe 量子点,利用 Ni²⁺ 对 CdTe 量子点的猝灭作用,建立了 CdTe 量子点荧光猝灭法测定痕量镍的方法。样品通过焙烧、酸溶和过滤,结合 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟(N530)磺化煤油萃取分离滤液中的镍离子,镍离子与主要基体金属元素离子分离,大多数常见离子不干扰测定。

以 CdTe 量子点作为荧光探针,荧光猝灭法测定水样中的痕量金属元素已有较多的报道,本方法是这些工作的扩展,它是针对含基体金属元素较多的赤泥建立的分析方法,可扩展到复合矿、精矿、尾矿中痕量镍的分析,但对于镍含量较高的复合矿、精矿、尾矿的应用有待验证。

5 参考文献

[1] 唐华应,方艳. EDTA 滴定法直接测定镍铁中镍量[J]. 理化检验(化学分册),2008,44(10): 1007-1008.
Tang H Y, Fang Y. Direct Determination of Nickel of Ferro-Nickel by EDTA Titration Method[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2008,44(10): 1007-1008.

[2] 戴财胜,罗道成. 浊点萃取-双波长光度法测定电镀废水中的 Ni(II)[J]. 材料保护,2011,44(12):80-81.
Dai C S, Luo D C. Determination of Nickel (II) in Nickel Electroplating Wastewater by Cloud Point Extraction/Double Wavelength Spectrophotometry [J]. Materials Protection,2011,44(12):80-81.
[3] 朱陈银,邓凡政,温泉. 二甲酚橙在离子液相中测定镍的研究[J]. 化学试剂,2010,32(6):531-532.
Zhu C Y, Deng F Z, Wen Q. Study on Determination of Nickel with Xylenol Orange in Ionic Liquid Aqueous Two-phase System [J]. Chemical Reagents, 2010, 32 (6):531-532.
[4] 罗道成,刘俊峰. 催化光度法测定粉煤灰中痕量镍(II) [J]. 分析试验室,2010,29(10):87-89.
Luo D C, Liu J F. Determination of Trace Nickel (II) in Fine Coal Ash with Catalytic Spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29 (10): 87-89.
[5] 乔小平,李鹤林,赵文珍,等. Zn-Ni 合金镀液中 Ni²⁺ 含量的直接分光光度法测定[J]. 材料保护,2012,45(1):66-68.
Qiao X P, Li H L, Zhao W Z, et al. Determination of Ni²⁺ in Zinc-Nickel Electroplating Solution by Direct Spectrophotometric Method [J]. Materials Protection, 2012,45(1):66-68.
[6] 陶建中,杨凤霞,郝海玲,等. 基于聚 N-甲基苯胺/Ni²⁺ 修饰玻碳电极的无酶葡萄糖传感器研究[J]. 分析科学学报,2011,27(4):417-421.
Tao J Z, Yang F X, Hao H L, et al. Study of the Enzyme-free Glucose Biosensor Based on Poly (N-methylaniline)/Ni²⁺ Modified Glassy Carbon Electrode [J]. Journal of Analytical Science,2011,27(4):417-421.
[7] 毛艳丽,肖晓春,潘建明,等. 胞外高聚物分离富集-火焰原子吸收法测定水样中的镍[J]. 分析化学,2011,39(7):1088-1092.
Mao Y L, Xiao X C, Pan J M, et al. Determination of Nickel in Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Separation/Preconcentration with Exopolymers [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2011,39(7):1088-1092.
[8] 李岩,董秀文,赵军峰,等. 能量色散 X 荧光光谱法测定红土镍矿中镍等化学成分[J]. 分析科学学报,2014,30(2):191-196.
Li Y, Dong X W, Zhao J F, et al. Investigation of Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry for Determination of Chemical Composition of Lateritic Nickel Ores[J]. Journal of Analytical Science,2014,30 (2):191-196.
[9] 高光洁子,李艳萍,冯圣雅,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定人造金刚石中铁、钴、锰、镍[J]. 分析化学,2014,42(3):457-458.
Gao G J Z, Li Y P, Feng S Y, et al. Determination of Fe, Co, Mn and Ni in Synthetic Diamonds by Inductively

- Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(3): 457–458.
- [10] Song D, Lim J M, Cho S, et al. A Fluorescence Turn-on H_2O_2 Probe Exhibits Lysosome-localized Fluorescence Signals [J]. Chemical Communications, 2012, (48): 5449–5451.
- [11] 尹赫南, 戴伟建, 张思宝, 等. CdTe 量子点-双硫脲荧光开关测定铜[J]. 冶金分析, 2013, 33(7): 21–24.
Yin H N, Dai W J, Zhang S B, et al. Determination of Copper Based on Fluorescence Switch of CdTe Quantum Dots-dithizone[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(7): 21–24.
- [12] 廖秀芬, 陶慧林, 徐铭泽, 等. CdS/ZnS-CdTe 量子点间荧光共振能量转移测定痕量汞[J]. 分析试验室, 2014, 33(1): 21–24.
Liao X F, Tao H L, Xu M Z, et al. Determination of Trace Mercury Ions Based on the Fluorescence Resonance Energy Transfer between CdS/ZnS Core-shell Quantum Dots and CdTe Quantum Dots [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(1): 21–24.
- [13] 元晓云, 匡慧艳, 冯磊, 等. 以碲化镉量子点为荧光探针测定西红柿中残留吗啡脲[J]. 分析化学, 2014, 42(7): 1057–1060.
Yuan X Y, Kuang H Y, Feng L, et al. Determination of Moroxydine Residue in Tomatoes Using CdTe Quantum Dots as Fluorescence Probes [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(7): 1057–1060.
- [14] 梁佳然, 钟文英, 于俊生. 高质量 CdTe 量子点的水相快速合成[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(1): 14–18.
Liang J R, Zhong W Y, Yu J S. Rapid Aqueous Synthesis of High-quality CdTe Colloidal Quantum Dots [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(1): 14–18.
- [15] 周华健, 曹立新, 高荣杰, 等. 水溶性 CdTe 量子点荧光探针的制备表征及应用[J]. 发光学报, 2013, 34(7): 829–835.
ZHou H J, Cao L X, Gao R J, et al. Preparation, Characterization and Application of Water-soluble CdTe Luminescent Probes [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2013, 34(7): 829–835.
- [16] 罗道成, 易平贵, 刘俊峰, 等. 催化-分光光度法测定粉煤灰中痕量镍(II)[J]. 分析化学, 2002, 30(8): 987–989.
Luo D C, Yi P G, Liu J F, et al. Determination of Trace Nickel(II) in Fly Ash by Catalytic Spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(8): 987–989.
- [17] 夏畅斌, 何湘柱. 煤矸石中微量镍的催化发色光度法测定[J]. 化学通报, 2001, 64(3): 180–182.
Xia C B, He X Z. Determination of Trace Nickel in Coal Gangue by Catalytic Oxidizing Chromogenic Spectrophotometry [J]. Chemistry Online, 2001, 64(3): 180–182.

Determination of Trace Nickel in Red Mud by Fluorescence Quenching of CdTe Quantum Dots

OUYANG Zhen-zhong¹, BAI Shan¹, LUO Dao-cheng^{2*}

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha 410004, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: CdTe Quantum Dots (QDs) have the advantages of high fluorescence intensity and good stability. Using CdTe QDs as fluorescence probes to analyze samples containing complex substrates, the interference of metal elements must be effectively separated, and elements whose contents are lower than detection limits must be efficiently enriched. Thioglycolic acid (TGA) modified CdTe QDs of high fluorescence were prepared in aqueous solution using thioglycolic acid as a stabilizer. A new fluorophotometric method for the determination of trace nickel in red mud was developed based on the strong quenching effect that CdTe QDs fluorescence had been quenched by nickel ion in borax buffer solution (pH was 10.0). The suitable experimental conditions were as follows: CdTe quantum dot concentration was 3.0×10^{-4} mol/L, reaction temperature was room temperature, and reaction time was 10 min. The relative fluorescence intensity of CdTe QDs was proportional to the concentration of nickel ions that ranges from 2.0×10^{-7} to 7.8×10^{-5} mol/L, and the detection limit was 1.5×10^{-7} mol/L. In order to substrate the main lower metal elements such as Fe^{3+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} , the nickel ion in filtrate was extracted and recovered with solvent of 25% N530-coal oil sulfonated. The recovery of the nickel was over 99%. The proposed method has been applied to the determination of trace nickel in red mud, the results were consistent with those obtained by catalytic spectrophotometry with the spiked recoveries of 98.3%–104.2%.

Key words: red mud; nickel; CdTe quantum dots; fluorescence quenching method; thioglycolic acid