



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第5期

Vol.9 No.5

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

5
2015

目次

水污染防治

好氧污泥强化造粒过程中 EPS 的分布及变化规律	程 祯 刘永军 刘 喆 李 星 王亚利 杨贺棋 (2033)
纳米零价铁颗粒除磷反应机理	张颖纯 王 伟 (2041)
PTFE 中空纤维膜直接接触式膜蒸馏过程抗污染性能	黄贇琛 樊 华 侯得印 王 军 李 涛 姜钦亮 (2048)
共振能量转移同步荧光猝灭法测定水体中孔雀石绿	毛永强 李 娜 (2055)
观赏植物对沼液的净化效果	张绍博 杨志敏 陈玉成 项红珍 黄 磊 (2061)
壳聚糖包覆介孔微孔分子筛去除水中的氨氮	郭伟阁 赵 颖 郭宇杰 李晓光 彭 星 李曹乐 刘文芳 (2067)
响应曲面法优化 HMBR 去除 TN 的工艺条件	吴 曼 冯志江 刘会应 孙梅香 张业中 戴 捷 (2073)
好氧硝还原菌对吸附态硝迁移转化的影响	康 英 段晋明 吴 琼 田海霞 (2079)
不同覆盖材料对沉积物 P、N 释放的抑制效果	杨海燕 师路远 卢少勇 万正芬 薛 巍 (2084)
高聚聚硫氯化铝混凝去除水中腐殖酸	吴 珍 张盼月 李继定 张 弦 叶 捷 (2091)
磷酸铵镁碱促 (Mg(OH) ₂) 热解产物氨氮去除性能	余荣台 任洪强 王艳茹 丁丽丽 (2095)
山地城市典型区域地表径流污染迁移空间特征	郑丽丽 梁文艳 胡绍杰 郭 凤 李俊清 (2099)
纳米二氧化钛光催化氧化油田采出水中的萘和芴的影响因素分析	李贞燕 陈 冰 (2106)
4 种营养元素对水华鱼腥藻和四尾栅藻增殖的影响	郭 延 王志红 骆科枢 刘立凡 屠 宇 (2113)
CS/PEG/PFT 膜制备及对含铜废水的处理	吴 宁 薛建军 王 玲 (2119)
改性活性氧化镁的除氮效能及机制	王慧玲 张彦艳 徐 微 花日茂 李学德 (2125)
SBR 分段进水工艺提高污水厂的脱氮效率	王加蒙 彭澄瑶 辛振兴 李晓玲 彭永臻 (2131)
磁性 Fe ₃ O ₄ /石墨烯纳米复合材料催化降解水中 17β-雌二醇	魏 霞 郭云红 赵泉林 叶正芳 (2137)
网状季胺基阴离子吸附剂制备及吸附性能	张 敏 张天宇 宋思琴 王 键 陈 卓 夏世斌 (2144)
改性沸石去除微污染原水中的铊 (Tl)	任 刚 余 燕 李明玉 彭素芬 (2149)
核桃果皮基活性炭对甲基橙和酸性品红的吸附性能	刘晓红 王省伟 康妮娜 王 芳 张耀军 (2155)
基于分光光度法测定乳化态餐饮废水含油量	李 亮 陈立功 杨 鑫 王学春 张 浩 李 钦 (2160)
椰纤维生物炭对 Cd(Ⅱ)、As(Ⅲ)、Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 的吸附	楚颖超 李建宏 吴蔚东 (2165)
茜素绿的微波无极紫外光降解及产物分析	熊重铎 施 薇 程 强 徐爱华 曾庆福 (2171)
序批式生物膜反应器和序批式反应器处理硝酸盐氮污染河水	杜 晶 刘如玲 秦娟娟 郭亚婵 郭好江 余宗莲 (2179)
某污水厂 A ² O 和倒置 A ² O 工艺脱氮除磷性能分析	郭玉梅 吴毅辉 郭 昉 李志平 (2185)
蒲绒-芦苇机械混合复合材料的吸油性能	历 军 汤 翊 黄岁樑 黄 煌 张世良 (2191)
硫基修饰 MCM-41 分子筛的制备及其对 Cr(VI) 的吸附动力学	李曦同 徐海红 朱文杰 罗永明 马文会 于 洁 周 阳 (2199)
聚硅酸钛制备及其助凝特性	李 肖 李 伟 段晋明 (2207)
垃圾渗滤液厌氧处理过程颗粒污泥生长特性	徐英博 冼 萍 唐 铭 刘鑫垚 刘 熹 郭孟飞 杨龙辉 (2213)
鼠李糖脂促进地下水苯和氯苯污染的空气喷射修复	余晓倩 何 炜 孙长虹 司亚安 刁徐笑 宋光武 (2220)
硫酸盐还原菌污泥固定化特性	狄军贞 江 富 戴男男 朱志涛 (2227)
活性炭吸附和两级 Fenton 氧化组合工艺处理高盐对氨基苯酚生产废水	杨 鹏 张伟军 刘园园 王东升 崔凤国 (2232)
β-环糊精接枝羧甲基壳聚糖吸附剂的制备及其性能	王晓明 吕海霞 (2237)
沸石负载纳米二氧化硅对 Cd ²⁺ 的吸附动力学	刘元伟 张红红 谢 彦 (2243)
植物作为反硝化碳源	任玉锐 郭照冰 (2247)
固定化斜生栅藻净化畜禽废水中氨氮和磷的影响因素	张玉琳 王应军 李伟雨 刘舒心 (2253)
人工生物蓄水过滤系统对雨水的滞留与过滤功效	杨世蜀 王海洋 (2259)
三峡库区支流回水区水体分层与藻类生长	付 莉 张 磊 蔚建军 周 川 Douglas G. Haffner (2265)
SBR 快速实现短程硝化及影响因素	张立成 党 维 徐 浩 李 捷 隋 军 (2272)
SAPS 处理酸性矿山废水的模拟应用研究	石太宏 杨 娣 冯玉香 宋文哲 叶进鹏 周 毅 仇荣亮 (2277)
基于粒度分布的活性污泥胞外聚合物提取及凝聚特性分析	常 青 王彬斌 彭党聪 杨 翠 王红叶 赵 爽 (2284)

高效液相色谱-串联质谱法同时检测地表水中 13 种药物及个人护理品	丁紫荣	贺德春	万大娟	吴根义	张素坤 (2291)
非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水	王利平	沈肖龙	倪可	李祥梅 (2297)	
高硝酸盐地下水离子交换再生液的生物脱硝及循环利用	李琪	黄斌	陈欣	史奕 (2303)	
PVC/PES-g-PEGMA 共混膜的制备及其耐污染性能	蒋淑红	肖梦林	杨帆	王军 (2310)	
阿科蔓介质生物接触氧化法预处理微污染原水	李驰昊	施永生	赵璇	朱友利	关清卿 (2317)
石墨棒阳极电化学氧化降解甲基橙				王绍艳	刘李柱 (2324)
BCO + BAF 工艺深度处理洗涤剂废水			张军臣	胡晓东	石云峰 (2331)
SBR 法处理保险粉废水	蒋浩	黄力群	袁秋平	黄玉林	曾翔 (2337)

大气污染防治

孔道结构对柴油机微粒捕集器工作特性的影响	龚金科	陈韬	江俊豪	刘伟强	刘冠麟	何伟	左青松 (2341)
家居环境 PM _{2.5} 控制用空气滤料					肖沅芷	沈恒根	刘兴成 (2347)
声凝并联合雾化预处理及其在过滤除尘中的应用	马德刚	林伟强	郑琪琪	柯忱	翟君 (2353)		
夏季局地环流对京津冀区域大气污染影响	杨洋	唐贵谦	吉东生	安俊琳	王跃思 (2359)		
γ -Al ₂ O ₃ 负载 Ni、Fe 催化剂同时脱硫脱硝	任晓光	李鹏	刘怡宁	柯瑛	张倩楠	田晓良 (2368)	
水泥窑烟气 SNCR 脱硝技术喷射系统的关键问题					张立娟	凌绍华 (2373)	
TiO ₂ 光催化氧化脱除模拟烟气中的 NO _x	董慧科	王菲	董慧裕	米向超	韩帅	李定昌	王海芳 (2379)

固体废物处置

454 焦磷酸测序技术分析 A + OSA 污泥减量工艺真核生物特征	宁欣强	乔文文	张蕾	高旭 (2386)			
生物沥滤过程中城市污泥 Zn、Cu 的形态转化		吴小卉	张军	王敦球 (2393)			
氧化铝对煤矸石提铝废渣制备水玻璃的影响	段晓芳	方莉	杨凤玲	曹丽琼	程芳琴 (2399)		
餐厨垃圾和稻草两相厌氧发酵及其动力学	陈雪	袁海荣	邹德勋	刘研萍	朱保宁	Chufu Akiber	
	Jaff Muhammad	魏域芳	靳晓宇	冷静柠	林均衡	李秀金 (2405)	
城市污泥与煤混合热解特性及动力学分析			常凤民	王启宝	王凯军 (2412)		
基于响应面法的新型餐厨垃圾菌剂制备	唐昊	徐锐	王晓琳	曹爱新	赵国柱	周传斌 (2419)	
污泥厌氧消化的人工神经网络模型	严文峰	李晓东	高智花	刘武	梁婕	李镇镇	曾光明 (2425)
不同好氧预处理方式对餐厨垃圾产甲烷的影响	金满	夏旦凌	马泽宇	Jae Hac Ko	徐期勇 (2430)		
不干胶废弃物热重分析	徐国欢	付兴民	贾晋炜	鲁明元	舒新前 (2437)		
室外条件下蚯蚓协同微生物直接处理鲜鸡粪				龚俊	傅大放 (2443)		
两性高分子污泥脱水剂 P(AM-DAC-AMPS) 的表征与应用			齐亮	程建华	黄志华 (2449)		
响应面法优化黄粉虫幼虫处理餐厨垃圾饲养条件的研究	陈美玲	凌源智	黄儒强	曾健辉	马广智 (2455)		

土壤污染防治

新制备生物炭的特性表征及其对石油烃污染土壤的吸附效果	孔露露	周启星 (2462)
含磷材料对矿区铅镉污染土壤重金属形态转化的影响	李雅贞 罗琳 晏洪铃 罗惠莉	张嘉超 (2469)
生物碳和土壤性质对乙草胺吸附行为的影响		
	张桂香 何秋生 王晶 黄川原 高美玲 王珍 段明明	刘希涛 (2473)
氯盐对含汞土壤热脱附的影响	杨乾坤 王兴润 朱文会 高俊发	王宁 (2479)
花生和油菜对重金属的积累及其成品油的安全性	黎红亮 杨洋 陈志鹏 周细红 曾清如	廖柏寒 (2488)
污染土壤胶体释放特征及其对锌运移的作用	许端平 崔芳菲 李翰良 郭春华	李晓波 (2495)

环境生物技术

16S rDNA 克隆文库解析 AO-MBR 系统中细菌种群多样性	郑林雪	李军	任金柱	侯爱月	郑照明 (2503)		
不同培养条件下锰过氧化物酶 (MnP) 的合成及其对甲基橙的降解	董明	于晓龙	孙嵩	文湘华	周成 (2510)		
一株脱氮除臭菌的分离鉴定及在鸡粪中的脱氮特性	尚明慧	王志刚	郑永杰	田景芝 (2515)			
一株生物表面活性剂产生菌的筛选鉴定及其特性		黄杨	吴涓	李玉成 (2522)			

相关研究

初始 pH 值对氨三乙酸促进产甲烷效果的影响	齐希光	李秀芬 (2528)					
------------------------------	-----	------------	--	--	--	--	--

共振能量转移同步荧光猝灭法测定 水体中孔雀石绿

毛永强^{1,2} 李娜^{1*}

(1. 辽宁工程技术大学理学院, 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学安全科学与工程学院,
矿山热力灾害与防治教育部重点实验室, 阜新 123000)

摘要 采用 L-半胱氨酸、巯基乙酸为稳定剂水相合成 CdTe 量子点, 且以 CdTe 量子点为能量供体、孔雀石绿为能量受体建立荧光共振能量转移体系, 从而实现孔雀石绿含量的同步荧光猝灭法测定。结果表明, 当固定波长差为 220 nm 时, CdTe 量子点的同步荧光最大发射波长位于 323 nm。在最优实验条件下, 体系的同步荧光猝灭强度与孔雀石绿的浓度在 0.5 ~ 10.0 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9995, 方法的检出限为 10 nmol/L。该方法用于实际水样中孔雀石绿含量的测定, 加标回收率为 94% ~ 105%。

关键词 CdTe 量子点 荧光共振能量转移 孔雀石绿 同步荧光

中图分类号 O657.3 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2015)05-2055-06

Fluorescence resonance energy transfer quenching method for determination of malachite green in water using synchronous fluorescence spectrometry

Mao Yongqiang^{1,2} Li Na¹

(1. College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. Key Laboratory of Mine Thermodynamic Disasters and Control of Ministry of Education, College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract Water-soluble CdTe quantum dots (QDs) were synthesized using thioglycolic acid and L-cysteine as stabilizer. The fluorescence resonance energy transfer (FRET) system was constructed, where CdTe QDs and malachite green (MG) served as energy donors and energy acceptor respectively. Based on the FRET system, a new method of synchronous fluorescence spectrometry to determine MG was established. When $\Delta\lambda = 220$ nm, the maximum emission wavelength of synchronous fluorescence was 323 nm. Under the optimal conditions, a good linearity was obtained between the synchronous fluorescence intensity of CdTe QDs and concentration of MG from 0.5 to 10.0 $\mu\text{mol/L}$. The correlation coefficient was 0.9995 and the limit of detection was 10 nmol/L. The proposed method was applied for the determination of MG in real water samples with spiked recoveries of 94% ~ 105%.

Key words CdTe quantum dots; malachite green; fluorescence resonance energy transfer; synchronous fluorescence spectrometry

孔雀石绿(malachite green, MG)是一种人工合成的三苯甲烷类有机染料, 易溶于水, 曾作为杀菌剂在水产养殖业中广泛使用。但由于孔雀石绿具有潜在的致癌、致畸和致突变等毒副作用, 欧美和中国等国家已立法禁止其用于水产养殖业。然而, 由于孔雀石绿抗菌效果好且价格低廉, 少数商贩仍违法使用, 因此孔雀石绿的日常监控对于保障人民食品安全具有重要意义。目前, 孔雀石绿的检测方法有紫外光谱法^[1]、荧光光谱法^[2]、液相色谱法^[3]、液相色谱-质谱法^[4-6]和表面增强拉曼光谱法^[7]等。

近年来, 量子点以其激发光谱宽、发射光谱窄、量子产率高及光稳定性好等优势引起研究者的广泛关注^[8]。以量子点作为荧光探针, 已成功用于金属

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2013BAK06B07); 辽宁省教育厅科学研究项目(L2013138); 辽宁工程技术大学博士启动基金(13-1019); 辽宁省大学生创新创业训练计划项目(201410147014, 201410147046)

收稿日期:2014-08-11; **修订日期:**2015-01-23

作者简介:毛永强(1974—), 男, 博士, 讲师, 主要从事功能纳米材料的研究工作。E-mail: maoyq@tju.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: linamaoyongqiang@126.com

离子^[9-11]、蛋白质^[12-14]、生物分子^[15-17]、兽药残留^[18,19]和农药残留^[20,21]等分析检测中。荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)是一种非辐射能量跃迁,通过供体分子和受体分子间的电偶极相互作用实现分子间的能量转移,为研究分子间的相互作用及其定量分析提供新思路^[22,23]。

本实验采用L-半胱氨酸、巯基乙酸为稳定剂水相合成CdTe量子点,发现CdTe量子点荧光发射光谱和孔雀石绿吸收光谱有较好重叠,且两者通过静电引力结合而拉近距离,故以CdTe量子点为供体、孔雀石绿为受体建立能量共振转移体系,并将该体系用于孔雀石绿含量的同步荧光猝灭法测定,其线性范围为0.5~10.0 $\mu\text{mol/L}$,检出限为10 nmol/L。相比于液相色谱法等传统方法,本方法操作过程简单,且避免使用有机溶剂;而与常规荧光法相比^[24,25],本方法发射光谱窄而对称、检出限更低,已成功用于实际水样中孔雀石绿的测定。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

碲粉(99.99%,天津市科密欧化学试剂开发中心),硼氢化钠(96%,国药集团化学试剂有限公司),巯基乙酸(95%,天津市光复精细化工研究所),L-半胱氨酸(99%,阿拉丁试剂公司), $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (天津市科密欧化学试剂开发中心),孔雀石绿(99%,阿拉丁试剂公司),其余所用试剂均为分析纯,使用前未经纯化。实验用水为去离子水。

1.1.2 仪器

荧光分光光度计(F-4500,日立公司),紫外可见分光光度计(UV-3010,日立公司),pH计(pHS-3C,上海精密科学仪器),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,山东鄞城华鲁电热仪器有限公司),数控超声波清洗器(KQ-50DB,昆山市超声仪器有限公司),透射电子显微镜(JEM-2100,日本电子公司)。

1.2 CdTe量子点的合成

根据文献方法并做轻微修改^[26],将0.043 g硼氢化钠和0.080 g碲粉装入小试管中,加入5 mL去离子水后于冰浴中反应8 h,得到淡紫色的NaHTe水溶液。称取0.285 mg $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 加水溶解后,转移到500 mL的三口烧瓶中,在氮气保护下,加

入115 μL 巯基乙酸和0.180 g L-半胱氨酸,用浓度为1 mol/L的NaOH溶液调解pH值至11.0,磁力搅拌10 min后,用注射器注入新制NaHTe水溶液,100℃温度下回流反应2.0 h后得到实验所需的CdTe量子点。

1.3 孔雀石绿的测定

在一系列5 mL比色管中,依次加入1.5 mL CdTe量子点溶液、1 mL Tris-HCl缓冲溶液(pH=8.0)和一定量的孔雀石绿标准溶液,用去离子水定容至刻度并混匀,室温下稳定10 min。在波长差 $\Delta\lambda=220\text{ nm}$,激发和发射狭缝均为5 nm,同步扫描激发和发射单色器,测定体系的同步荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 CdTe量子点的结构表征

图1为所合成的CdTe量子点的透射电镜(TEM)照片。由图1可知,CdTe量子点颗粒近似呈圆球形,分散性较好,粒径尺寸分布也均匀,平均粒径约为4.2 nm。

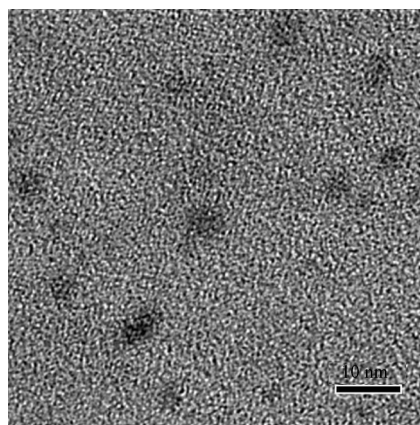


图1 CdTe量子点的TEM照片

Fig. 1 TEM image of CdTe QDs

2.2 CdTe量子点的光谱表征

图2为所合成的CdTe量子点的紫外-可见吸收光谱(曲线a)、荧光发射光谱(曲线b)和同步荧光光谱(曲线c)。由图2可知,CdTe量子点的紫外吸收峰为500 nm,荧光发射峰位于550 nm(激发波长 $\lambda=350\text{ nm}$);同时,当波长差 $\Delta\lambda=220\text{ nm}$ 时,同步荧光发射峰位于323 nm;与荧光发射光谱相比,同步荧光发射光谱的峰形窄而对称、荧光强度也更强。

2.3 共振能量转移体系的构建

共振能量转移体系的建立必须满足2个条件,首先供体的荧光发射峰与受体的吸收峰峰有一定的

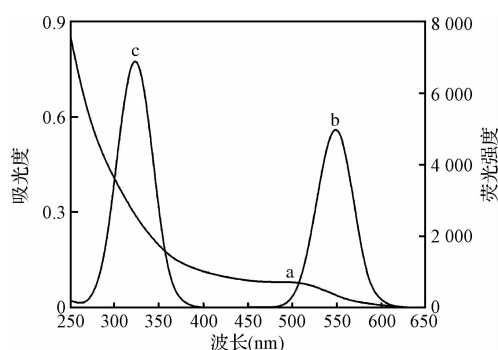


图 2 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱(a)、荧光光谱(b, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$)和同步荧光光谱(c, $\Delta\lambda = 220 \text{ nm}$)

Fig. 2 Absorption spectrum (a), fluorescence spectrum (b, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) and synchronous fluorescence spectrum (c, $\Delta\lambda = 220 \text{ nm}$) of CdTe QDs

重叠,其次能量供体与受体间距离必须足够接近。图 3 为 CdTe 量子点的荧光发射光谱(曲线 a)和孔雀石绿的紫外-可见吸收光谱(曲线 b)。由图 3 可知,CdTe 量子点的荧光发射峰位于 530 nm 处,而孔雀石绿的吸收光谱最大峰位于 618 nm 处,两者的光谱有较好重叠,这为两者发生有效的能量转移提供前提条件。同时,CdTe 量子点表面的巯基乙酸和 L-半胱氨酸含有丰富羧基,在最佳 pH 值条件下,CdTe 量子点表面带负电荷;而孔雀石绿是一种带有正电荷的三苯甲烷类阳离子染料,两者通过静电引力结合而拉近距离,进而满足共振能量转移的 2 个条件。

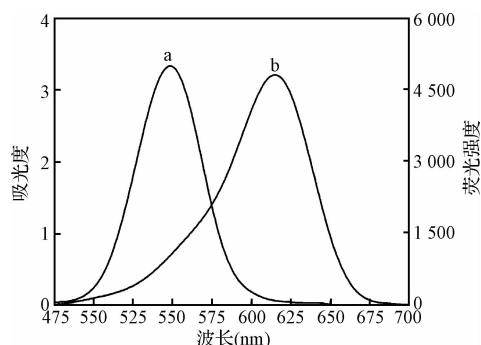


图 3 CdTe 量子点的荧光发射光谱(a)和 MG 的紫外-可见吸收光谱(b)

Fig. 3 Emission spectrum (a) of CdTe QDs and UV-Vis absorption spectrum (b) of MG

2.4 CdTe 量子点与孔雀石绿体系的荧光光谱

在 CdTe 量子点与孔雀石绿的共振能量转移过程中,由于孔雀石绿作为非荧光染料不会产生荧光,

仅能观察到 CdTe 量子点的同步荧光猝灭现象,因此通过测定 CdTe 量子点的同步荧光猝灭程度来考察共振能量转移的发生。在 1.5 mL CdTe 量子点溶液、1 mL Tris-HCl 缓冲溶液(pH = 8.0)的 5 mL 比色管中,依次加入不同浓度的孔雀石绿标准溶液,用去离子水定容至 5 mL,室温下反应 10 min 后,在波长差 $\Delta\lambda = 220 \text{ nm}$ 条件下,测定体系的同步荧光强度,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着孔雀石绿浓度的增加,CdTe 量子点的同步荧光强度逐渐降低。由此推断,孔雀石绿吸收了 CdTe 量子点所发射的荧光能量,二者之间发生有效的能量传递,通过 CdTe 量子点同步荧光强度的变化,从而实现孔雀石绿含量的定量测定。

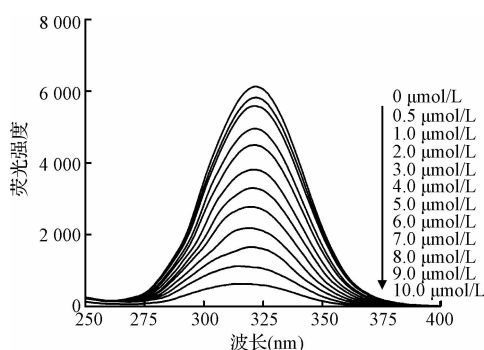


图 4 不同浓度孔雀石绿对 CdTe 量子点同步荧光强度的影响

Fig. 4 Synchronous fluorescence emission spectra of CdTe QDs in the presence of MG with various concentrations

2.5 实验条件的优化

2.5.1 波长差 $\Delta\lambda$ 值的选择

在不同波长差 $\Delta\lambda$ 条件下,分别对 CdTe 量子点溶液、CdTe 量子点和孔雀石绿的混合溶液及孔雀石绿溶液进行同步荧光光谱扫描。当 $\Delta\lambda = 220 \text{ nm}$ 时,CdTe 量子点的同步荧光强度最大且猝灭程度最大。因此实验选择 $\Delta\lambda = 220 \text{ nm}$ 进行孔雀石绿的同步荧光测定。

2.5.2 缓冲溶液 pH 值对体系同步荧光强度的影响

量子点的荧光强度容易受到溶液 pH 值的影响,考察 Tris-HCl 缓冲溶液 pH 值在 5.0 ~ 9.0 范围内对体系同步荧光强度的影响。当 Tris-HCl 缓冲溶液 pH 值为 8.0 时,体系的同步荧光强度猝灭最大。因此实验选择 pH 8.0 的 Tris-HCl 缓冲溶液为反应

的缓冲溶液。

2.5.3 量子点浓度对体系相对同步荧光强度的影响

量子点浓度过高或过低会使量子点发生猝灭效应或反应不完全,考察量子点浓度对反应体系同步荧光强度的影响。当量子点浓度为 0.15 μmol/L 时,孔雀石绿对量子点的同步荧光强度猝灭能力最大。考虑到孔雀石绿测定的线性范围和灵敏度,实验选择 CdTe 量子点溶液为 0.15 μmol/L。

2.5.4 反应时间对体系同步荧光强度的影响

在最优实验条件下,考察反应时间对体系同步荧光强度的影响。结果表明,溶液反应 10 min 后,体系的同步荧光强度趋于稳定,且在 40 min 内不变。因此,实验选择反应 10 min 后进行体系同步荧光强度的测定。

2.6 线性范围与检出限

由图 4 可知,随着孔雀石绿浓度的增加,体系的同步荧光强度逐渐降低,表明孔雀石绿对 CdTe 量子点具有荧光猝灭作用。进一步考察其线性关系,结果体系的同步荧光猝灭强度与孔雀石绿浓度在 0.5 ~ 10.0 μmol/L 范围内存在良好的线性关系。线性方程为 $F_0 - F = 555.63C + 27.438$,相关系数为 0.9995,检出限为 10 nmol/L。对浓度分别为 2.0、4.0 和 6.0 μmol/L 的孔雀石绿溶液平行测定 10 次,其相对标准偏差分别为 1.0%、1.8% 和 2.2%,表明该方法具有良好的精密度。

2.7 干扰实验

在最优实验条件下,考察水中共存离子对孔雀

石绿测定的影响,结果如表 1 所示。从表 1 可知,当孔雀石绿浓度为 1.0 μmol/L,孔雀石绿浓度 200 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ,50 倍的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 和 Mn^{2+} ,对孔雀石绿的测定不产生干扰(相对误差在 ±5% 范围内),表明该方法对水体中孔雀石绿具有很好的选择性。

表 1 共存离子对 CdTe 量子点同步荧光强度的影响 (n = 6)
Table 1 Effect of coexisting substances on the synchronous fluorescence intensity of CdTe QDs (n = 6)

共存离子	浓度 (μmol/L)	相对误差 (%)	共存离子	浓度 (μmol/L)	相对误差 (%)
K^+	200	+3.1	Mg^{2+}	50	-3.8
Na^+	200	-2.3	Ca^{2+}	50	-2.4
Cl^-	200	+1.8	Zn^{2+}	50	+3.4
NO_3^-	200	+2.6	Al^{3+}	50	+4.2
SO_4^{2-}	200	+2.3	Mn^{2+}	50	+2.2

2.8 实际样品的分析

取某渔业养殖户养鱼用水样 1 000 mL 加热浓缩,待溶液冷却后,用 0.22 μm 滤膜过滤,收集滤液定容于 100 mL 容量瓶中。取适量处理过水样,加入一定量 EDTA 掩蔽剂,按实验方法和传统分析方法(HPLC 法)测定孔雀石绿含量,同时进行加标回收实验,结果见表 2。由表 2 可知,水样均未检出孔雀石绿,加标回收率为 96% ~ 105%。与 HPLC 法进行对照检测处理后样品中孔雀石绿含量,结果相吻合,故该方法能够用于实际水样中孔雀石绿含量的测定。但相比于 HPLC 法等传统方法,本法实验操作更简单,且避免使用有机溶剂。

表 2 水样中孔雀石绿的测定结果 (n = 6)
Table 2 Determination results of MG in water samples (n = 6)

样 品	空白值* (μmol/L)	加标量 (μmol/L)	HPLC 法测定值 (μmol/L)	本法	
				测定值 ± RSD (μmol/L)	回收率 (%)
养鱼用水 1	—	0.50	0.49	0.48 ± 1.4	96
养鱼用水 2	—	1.00	0.98	1.05 ± 1.6	105
养鱼用水 3	—	5.00	5.12	4.93 ± 2.0	98

注: * 空白值以 HPLC 法检测, — 表示未检出。

3 结 论

采用水相法合成 L-半胱氨酸、巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点,且以 CdTe 量子点为能量供体、孔雀石绿为能量受体构建荧光共振能量转移体系。基于 FRET 体系,实现 CdTe 量子点与孔雀石绿之间的能量转移,建立一种孔雀石绿含量的同步荧光猝灭法。

在最优实验条件下,孔雀石绿浓度在 0.5 ~ 10.0 μmol/L 范围内,与体系的同步荧光猝灭强度呈良好的线性关系,相关系数为 0.9995,检出限为 10 nmol/L。该方法操作简单、灵敏度高,能够用于实际水样中孔雀石绿含量的测定,这将为环境检测提供新参考,对于保障食品安全具有重要意义。

参考文献

- [1] Pourreza N., Elhami S. Spectrophotometric determination of malachite green in fish farming water samples after cloud point extraction using nonionic surfactant Triton X-100. *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 596(1): 62-65
- [2] Cheng Dongmei, Li Baoxin. Simple and sensitive fluorometric sensing of malachite green with native double-stranded calf thymus DNA as sensing material. *Talanta*, **2009**, 78(3): 949-953
- [3] Li Yahui, Yang Tao, Qi Xiaoling, et al. Development of a group selective molecularly imprinted polymers based solid phase extraction of malachite green from fish water and fish feed samples. *Analytica Chimica Acta*, **2008**, 624(2): 317-325
- [4] Bueno M. J. M., Herrera S., Uclés A., et al. Determination of malachite green residues in fish using molecularly imprinted solid-phase extraction followed by liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **2010**, 665(1): 47-54
- [5] Afkhami A., Moosavi R., Madrakian T. Preconcentration and spectrophotometric determination of low concentrations of malachite green and leuco-malachite green in water samples by high performance solid phase extraction using maghemite nanoparticles. *Talanta*, **2010**, 82(2): 785-789
- [6] Tao Yanfei, Chen Dongming, Chao Xiaoqin, et al. Simultaneous determination of malachite green, gentian violet and their leuco-metabolites in shrimp and salmon by liquid chromatography - tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction and auto solid-phase clean-up. *Food Control*, **2011**, 22(8): 1246-1252
- [7] Zheng Xiaolin, Jing Guoxing, Liu Yan, et al. Expression of expansin gene, *MiExpA1*, and activity of galactosidase and polygalacturonase in mango fruit as affected by oxalic acid during storage at room temperature. *Food Chemistry*, **2012**, 132(2): 849-854
- [8] Rosenthal S. J. Bar-coding biomolecules with fluorescent nanocrystals. *Nature Biotechnology*, **2001**, 19(7): 621-622
- [9] Chen Jinlong, Gao Yingchun, Xu Zhibing, et al. A novel fluorescent array for mercury (II) ion in aqueous solution with functionalized cadmium selenide nanoclusters. *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 577(1): 77-84
- [10] Chen Yongfen, Rosenzweig Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes. *Analytical Chemistry*, **2002**, 74(19): 5132-5138
- [11] Liu Yunlong, Lv Xin, Zhao Yun, et al. A naphthalimide-rhodamine ratiometric fluorescent probe for Hg^{2+} based on fluorescence resonance energy transfer. *Dyes and Pigments*, **2012**, 92(3): 909-915
- [12] Ge Shenguang, Lu Juanjuan, Yan Mei, et al. Fluorescence resonance energy transfer sensor between quantum dot donors and neutral red acceptors and its detection of BSA in micelles. *Dyes and Pigments*, **2011**, 91(3): 304-308
- [13] Bhuvaneswari J., Fathima A. K., Rajagopal S. Rhenium (I)-based fluorescence resonance energy transfer probe for conformational changes of bovine serum albumin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2012**, 227(1): 38-44
- [14] Zhu Xiaolei, Chen Lili, Shen Ping, et al. High sensitive detection of cry 1Ab protein using a quantum dot-based fluorescence-linked immunosorbent assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2011**, 59(6): 2184-2189
- [15] Zhuang Jiaqi, Zhang Xiaodong, Wang Gang, et al. Synthesis of water-soluble ZnS: Mn^{2+} nanocrystals by using mercaptopropionic acid as stabilizer. *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, 13(7): 1853-1857
- [16] Hu Bo, Zhang Lipai, Chen Meiling, et al. The inhibition of fluorescence resonance energy transfer between quantum dots for glucose assay. *Biosensors and Bioelectronics*, **2012**, 32(1): 82-88
- [17] Liu Hongli, Wang Yuhui, Shen Aiguo, et al. Highly selective and sensitive method for cysteine detection based on fluorescence resonance energy transfer between FAM-tagged ssDNA and graphene oxide. *Talanta*, **2012**, 93: 330-335
- [18] Chen Junxia, Xu Fei, Jiang Haiyang, et al. A novel quantum dot-based fluoroimmunoassay method for detection of Enrofloxacin residue in chicken muscle tissue. *Food Chemistry*, **2009**, 113(4): 1197-1201
- [19] Ding Shuangyang, Chen Junxia, Jiang Haiyang, et al. Application of quantum dot-antibody conjugates for detection of sulfamethazine residue in chicken muscle tissue. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2006**, 54(17): 6139-6142
- [20] Li Xiaohua, Xie Zonghong, Min Hong, et al. Development of quantum dots modified acetylcholinesterase biosensor for the detection of trichlorfon. *Electroanalysis*, **2006**, 18(22): 2163-2167
- [21] 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. *高等学校化学学报*, **2010**, 31(6): 1118-1125
- Bian Qianqian, Liu Yingfan, Yu Junsheng. CdTe/CdS

- semiconductor quantum dots as a highly sensitive sensor for pesticide paraquat. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2010**, 31(6): 1118-1125 (in Chinese)
- [22] Medintz I. L., Clapp A. R., Mattoussi H., et al. Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors. *Nature Materials*, **2003**, 2(9): 630-638
- [23] 陶慧林, 黎舒怀, 李建平. 基于 CdSe-CdTe 量子点能量转移荧光猝灭法测定前列腺抗原. *分析化学*, **2012**, 40(2): 224-229
- Tao Huilin, Li Shuhuai, Li Jianping. Fluorescence resonance energy transfer between quantum dots of CdSe and CdTe and its application for determination of serum prostate specific antigen. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **2012**, 40(2): 224-229 (in Chinese)
- [24] 陈效兰, 范萍, 吴有丽, 等. 基于 CdTe/ZnS 量子点共振能量转移荧光猝灭法测定孔雀石绿. *分析测试学报*, **2013**, 32(7): 840-845
- Chen Xiaolan, Fan Ping, Wu Youli, et al. Determination of malachite green by fluorescence resonance energy transfer quenching method based on CdTe/ZnS dots. *Journal of Instrumental Analysis*, **2013**, 32(7): 840-845 (in Chinese)
- [25] 班睿, 李玉美, 杜海军, 等. 基于 Mn: ZnS 量子点荧光共振能量转移法测定水体中孔雀石绿. *环境化学*, **2014**, 33(4): 684-688
- Ban Rui, Li Yumei, Du Haijun, et al. Fluorescence resonance energy transfer base on Mn-doped ZnS quantum dots for the determination of malachite green in water. *Environmental Chemistry*, **2014**, 33(4): 684-688 (in Chinese)
- [26] Rogach A. L., Franzl T., Klar T. A., et al. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art. *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111(40): 14628-14637