

文章编号 1004-924X(2018)09-2253-08

CdTe 量子点分子印迹传感器 对水中磺胺类药物残留的检测

谭丽菊, 付海璐, 史 恬, 王江涛*

(中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要:磺胺类抗生素被广泛应用于水产养殖,会对环境造成危害。为了检测水环境中该类药物的浓度,本研究合成了磺胺类药物量子点分子印迹传感器,用于快速检测水样中的磺胺类抗生素。在 CdTe 量子点表面,以磺胺嘧啶为虚拟模板,采用溶胶-凝胶法合成了具有良好光学性质的分子印迹荧光传感器。通过红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)对传感器进行了表征,并测试了 pH 值对测定条件的影响,分析了传感器对不同药物的选择性。印迹聚合物成功接枝在了量子点表面,在 pH 为 8.0 时,具有最佳荧光吸收。在该条件下,当磺胺嘧啶在 2~10 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内,CdTe@SiO₂@MIPs 的荧光猝灭率(F₀/F)随体系中磺胺嘧啶的浓度变化关系符合 Stern-Volmer 方程($R^2=0.9827, n=5$)。加标回收率显示,磺胺嘧啶的回收率范围为 90.0%~104.4%,相对标准偏差不超过 14.7%。实验结果表明制备的 CdTe@SiO₂@MIPs 可快速灵敏地检测水样中磺胺类药物的残留。

关键词:量子点;磺胺嘧啶;分子印迹;荧光传感器

中图分类号:TB853.29 文献标识码:A doi:10.3788/OPE.20182609.2253

Molecularly imprinted based on CdTe quantum dots for the determination of sulfonamide residues in water

TAN Li-ju, FU Hai-lu, SHI Tian, WANG Jiang-tao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering,
Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

* Corresponding author, E-mail: jtwang@ouc.edu.cn

Abstract: Sulfonamides are widely used in aquaculture and pose a hazard to the environment. In order to detect the concentration of such drugs in the water environment, this study synthesized a sulfa drug quantum dot molecular imprinting sensor for rapid detection of sulfa antibiotics in water samples. On the surface of CdTe quantum dots, a molecularly imprinted fluorescent sensor with good optical properties was synthesized by the sol-gel method using sulfadiazine as a dummy template. Characterization of the polymers was conducted by infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, and scanning electron microscope, and showed that the imprinted polymer was successfully grafted onto the surface of the quantum dots. Selectivity of CdTe@SiO₂@MIPs was explored through experiments. Under optimal conditions, the FL quenching in this system followed

收稿日期:2018-05-24;修订日期:2018-06-29.

基金项目:量子点分子印迹纳米荧光测定水体中喹诺酮类残留的研究(No. 201713059);中央高校基本科研业务费专项资助(No. 201505034);全球变化与海气相互作用专项(No. GAST-03-01-02-01)

the Stern-Volmer equation ($R^2=0.9827, n=5$) when the concentration of sulfonamide was in the range of $2-10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The actual sample measurement displayed that recoveries of sulfonamide were between 90.0 and 104.4% with satisfactory precision RSD lower than 14.7% in all cases. The proposed MIP-QD method provides a tool for rapid and sensitive determination of sulfonamide in water samples.

Key words: quantum dots; sulfadiazine; molecular imprinting; fluorescence sensor

1 引言

近年来, 抗生素类药物残留作为一类新型环境污染受到国内外广泛关注^[1]。其残留量虽然较低($\text{ng} \sim \mu\text{g}$), 但由于其分布广泛、成分复杂多样且残留时间长, 严重威胁人类健康及生态系统的安全^[2]。磺胺类药物是一类人工合成的抗生素, 能够治疗人体和动物感染而被广泛应用于人类医疗和养殖业^[3-4]。由于磺胺类药物在环境中降解非常缓慢, 残留时间长, 经过长期积累和生物链的传递会在动植物和人体中富集达到较高浓度, 因此加强对磺胺类药物残留的检测十分必要。

目前检测磺胺类药物残留的常用方法主要是高效液相色谱法(HPLC)^[5-6]和酶联免疫吸附试验(ELISA)^[7-8]。这两种方法灵敏、准确, 但设备昂贵, 操作繁琐, 检测时间长, 耗资大且对人员要求高, 因此建立一种简便、快速、准确地检测环境中磺胺类药物残留的方法是当务之急。近年来量子点(QDs)由于其理想的光学性质常被用作发光探针来测定离子、分子、蛋白质和细胞^[9-12]。QDs具有窄而对称的发射带, 有良好的光学稳定性和水分散性, 但缺乏良好的选择性是其作为一种检测方法的明显缺陷。为了改善这种方法的缺陷, 量子点表面常需要用靶特异性材料进行修饰^[13-14]。分子印迹聚合物(MIPs)是改善量子点表面选择性的常用策略。MIPs是通过印迹技术得到与待测分子大小、功能团等相匹配的聚合物孔穴, 可以特异性地给合靶分子, 从而实现待测分子选择性的分离和检测。MIPs易于制备, 价格便宜并且具有良好的稳定性, 对目标分析物具有极强的选择性和亲和力, 对结构类似物次之^[15]。目前MIPs与量子点相结合已经发展成为一种常用的荧光探针, 用于选择性测定某些化合物。

本文采用溶胶-凝胶法合成了涂覆在量子点表面上的分子印迹聚合物, 研究并表征了合成的MIP-QDs的发光特性和形貌, 还对影响其分析性

能的参数进行了优化, 并最终将其用作选择性检测水样中磺胺类药物的高灵敏的荧光探针。通过MIP-QDs的荧光猝灭对水样中磺胺类药物进行检测, 发现合成的聚合物适用于水样中磺胺类药物的测定, 从而为环境中抗生素残留的检测提供了一个新的思路。

2 仪器与材料

2.1 实验设备

F-4600型荧光分光光度计(日本株式会社), AL204电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司), WSJB-03恒温磁力搅拌器(河南中良科学仪器有限公司), DHG-9240A型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), KQ5200E型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), JEM-1200EX透射电子显微镜(日本电子公司)。

2.2 实验药品

磺胺嘧啶(98%, Aladdin), 磺胺二甲基嘧啶(99%, 上海麦克林生化科技有限公司), 磺胺甲基嘧啶(99%, 西亚化学工业有限公司), 磺胺(99.5%, 上海试剂二厂), 红霉素(Aladdin), 诺氟沙星(Aladdin), 孔雀石绿(国药集团化学试剂有限公司), 碲粉(国药集团化学试剂有限公司), NaBH_4 (98%, 国药集团化学试剂有限公司), APTES(99%, Aladdin), TEOS(国药集团化学试剂有限公司), 氨水(国药集团化学试剂有限公司)。

3 实验方法

3.1 CdTe量子点的制备

精确称取0.064 g碲粉与0.113 g NaBH_4 于250 mL的三口烧瓶中, 在 N_2 氛围下加入10 mL Milli-Q水, 磁力搅拌并持续通入 N_2 , 直至得到淡粉色的 NaHTe 溶液, 所得溶液备用。

在另一个250 mL的三口烧瓶中加入100 mL Milli-Q水, 随后依次加入0.228 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

与 0.209 mL MPA,用 1 mol/L NaOH 调节 pH 值至 11,通 N_2 除氧 30 min,然后将 NaHTe 溶液倒入到该三口烧瓶中,在 95 °C 下回流反应 4 h 得到 CdTe 量子点。

3.2 量子点分子印迹聚合物 (CdTe@SiO₂@MIPs) 的制备

取 60 mL 上述实验所得的 CdTe 量子点至旋转蒸发仪中直至水分蒸发完毕,用 60 mL 的致孔剂(乙醇:水=4:1)将旋蒸后的物质洗涤至 250 mL 的三口烧瓶中,超声分散均匀,通 N_2 除氧 20 min。精确称量 0.250 g 磺胺嘧啶加入到上述含有 CdTe 量子点的致孔剂中,搅拌反应 10 min,待模板分子均匀混合后依次加入功能单体 APTES 0.936 mL,交联剂 TEOS 4.460 mL 和 0.1 mL 氨水(25%)。通 N_2 除氧,在 60 °C 下搅拌反应 24 h。反应结束后,将沉淀物用乙醇和 Milli-Q 水分别洗涤 3 次除去分子印迹聚合物中的模板分子,然后在 60 °C 下干燥 24 h。作为对比,用同样的方法制备量子点非印迹荧光聚合物(CdTe@SiO₂@NIPs),唯一的不同就是合成过程中不加入磺胺嘧啶。

3.3 CdTe@SiO₂@MIPs 和 CdTe@SiO₂@NIPs 表征

采用扫描和透射电镜对合成的 CdTe@SiO₂@MIPs 的形貌进行表征以及通过傅里叶变换红外光谱对 CdTe@SiO₂@MIPs 和 CdTe@SiO₂@NIPs 的化学结构进行表征,扫描波长为 0~4 000 cm^{-1} 。

3.4 pH 值对 CdTe@SiO₂@MIPs 荧光强度的影响

为了检测 pH 值对 CdTe@SiO₂@MIPs 荧光强度的影响,首先使用醋酸-醋酸钠缓冲溶液(0.1 mol/L,pH 值 3~5)、硼砂-硼酸缓冲溶液(0.2 mol/L,pH 值 6~9)制备一系列不同 pH 值的缓冲溶液,在 10 mL 离心管中分别加入 5 mg CdTe@SiO₂@MIPs 和 10 mL 缓冲溶液,超声振荡后上机检测荧光强度。

3.5 荧光猝灭响应检测

为了检测 CdTe@SiO₂@MIPs 的荧光猝灭效果,首先制备一系列不同浓度的磺胺嘧啶溶液(2,4,6,8,10 $\mu mol/L$)备用。分别取 10 mL 上述磺胺嘧啶溶液于离心管中,加入 5 mg CdTe@SiO₂@MIPs,并用硼砂-硼酸缓冲溶液调节 pH 值至 8.0,超声震荡后上机检测。不存在和存在磺

胺类药物的荧光强度分别为 F_0 和 F 。荧光检测条件为:狭缝宽度为 10 nm,激发波长为 365 nm,波长范围:500~600 nm,电压 700 V。

3.6 水样中磺胺类药物的加标回收实验

水样取自实验室自来水,储存在准备好的干净玻璃瓶中,进行加标回收实验,向自来水中加入不同体积的磺胺嘧啶标准溶液,配置浓度分别为 3、5、7 和 9 $\mu mol/L$ 的待测液。采用上述分析方法,取所合成的 CdTe@SiO₂@MIPs 加入到待测液中,浓度为 500 mg/L,并用硼砂-硼酸缓冲溶液调节 pH 值至 8.0,上机检测并记录荧光数据。

4 结果和讨论

4.1 CdTe@SiO₂@MIPs 的表征

CdTe 量子点、APTES(功能单体)、磺胺嘧啶(模板分子)和 TEOS(交联剂)通过聚合作用将模板分子镶嵌在 SiO₂ 壳层中,随后利用甲醇洗脱聚合物的模板分子,便得到具有特殊印迹空穴的 CdTe@SiO₂@MIPs。图 1 为洗脱前后 CdTe@SiO₂@MIPs 的荧光光谱图。在去除模板分子之前 CdTe@SiO₂@MIPs 的发光强度相对较弱,如图 1(a),在去除模板分子后 CdTe@SiO₂@MIPs 的发光强度显著增强,如图 1(b)。这是由于通过甲醇的洗脱,模板分子从印迹位点脱离,CdTe@SiO₂@MIPs 的荧光强度恢复。

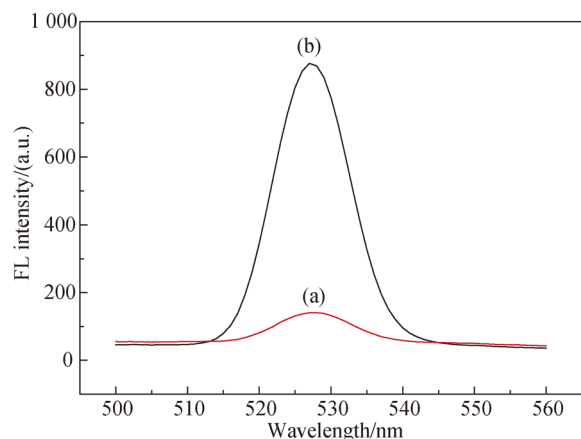


图 1 洗脱前(a)和洗脱后(b)CdTe@SiO₂@MIPs 的荧光光谱图

Fig. 1 Fluorescence spectra of sulfadiazine CdTe@SiO₂@MIPs (a) and CdTe@SiO₂@MIPs (b)

通过扫描和透射电镜来研究所合成的 CdTe

@SiO₂@MIPs 的形貌特征。图 2(a)为 CdTe@SiO₂@MIPs 的扫描电镜图,聚合物具有不规则的球形和窄的尺寸分布。图 2(b)为 CdTe@SiO₂@MIPs 的透射电镜图,聚合物形成了核壳结构,且尺寸均匀,直径约为 20 nm,表明在量子点上成功进行了嫁接^[16]。

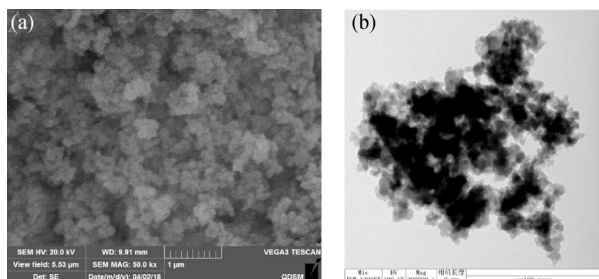


图 2 CdTe@SiO₂@MIPs 扫描和透射电镜图

Fig. 2 SEM and TEM images of CdTe@SiO₂@MIPs

为了进一步验证 CdTe@SiO₂@MIPs 结构的成功合成,对印迹和非印迹聚合物进行了红外光谱扫描,如图 3 所示。在 1 035 cm⁻¹ 处的宽峰是 Si—O—Si 的反对称拉伸振动,466 cm⁻¹ 和 784 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于 Si—O 的对称弯曲振动。1 648 cm⁻¹ 和 2 981 cm⁻¹ 处的特征峰是由于 APTES 中 N—H 的拉伸和弯曲振动。1 569 cm⁻¹ 是 MPA 中 C=O 的伸缩振动。从红外光谱图中可以看出,CdTe@SiO₂@MIPs 和洗脱模板分子的 CdTe@SiO₂@MIPs 具有相同的特征峰,并且位置一致,这进一步表明了 CdTe@SiO₂@MIPs 被成功合成^[17]。

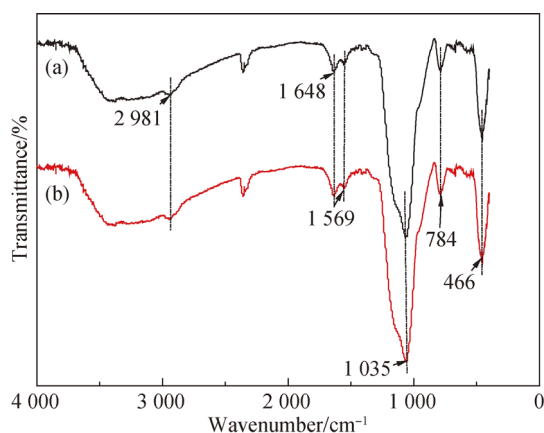


图 3 CdTe@SiO₂@MIPs(a) 和 CdTe@SiO₂@MIPs(b) 的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of CdTe@SiO₂@MIPs (curve a) and CdTe@SiO₂@MIPs (curve b)

4.2 pH 值对 CdTe@SiO₂@MIPs 荧光强度的影响

由于 pH 值对荧光强度有显著的影响,本研究研究了 pH 值在 4.0~9.0 范围内对 CdTe@SiO₂@MIPs 荧光强度的影响,如图 4 所示。

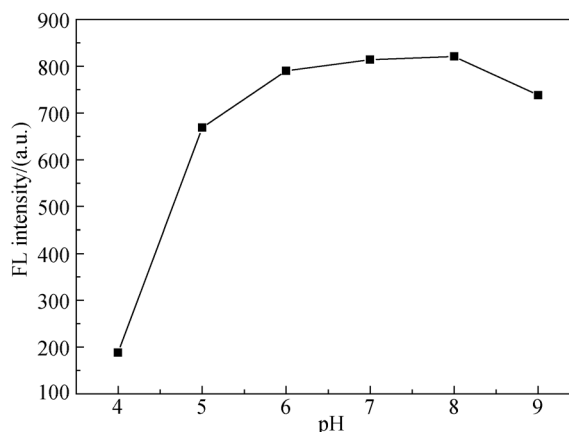


图 4 pH 值对 CdTe@SiO₂@MIPs 荧光强度的影响

Fig. 4 Fluorescence intensity of CdTe@SiO₂@MIPs at pH range of 4.0—9.0

由图 4 可见,pH 值对体系的荧光强度有比较大的影响,当 pH 值从 4.0 改变到 9.0 时,荧光信号值从 188.3 改变到 738。其中,中性条件 (pH 值为 6.0~8.0) 下荧光值相对较大,pH 值为 8.0 时,具有最大的荧光强度。当 pH>8.0 时荧光强度明显降低,这是因为二氧化硅壳在高 pH 值下电离而引起表面缺陷,会对聚合物的荧光产生影响^[18],因此选择 pH 值为 8.0 进行下一步的研究。

4.3 不同浓度 CdTe@SiO₂@MIPs 的荧光强度

为了研究 CdTe@SiO₂@MIPs 的使用量对荧光信号的影响,测试了不同浓度聚合物在 pH 值为 8.0 时的荧光强度,如图 5 所示。

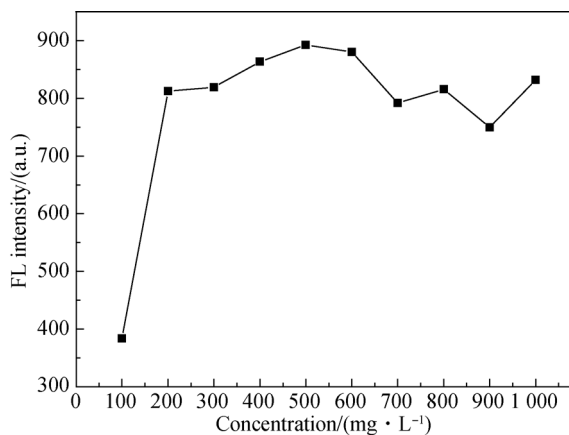


图 5 不同浓度 CdTe@SiO₂@MIPs 的荧光强度

Fig. 5 Fluorescence intensity of different concentrations of CdTe@SiO₂@MIPs

由图5可见,当 CdTe@SiO₂@MIPs 的浓度为 500 mg/L 时,表现出最强的荧光强度。当聚合物的量过小或过大时,荧光强度都有所降低,因此选择 500 mg/L 的 CdTe@SiO₂@MIPs 作为最佳的检测浓度。

4.4 响应时间的影响

磺胺嘧啶在 CdTe@SiO₂@MIPs 表面上吸附后,荧光强度随时间而有所变化,因此优化了 CdTe@SiO₂@MIPs 对磺胺嘧啶荧光猝灭的响应时间。在 pH 值为 8.0 的条件下将磺胺嘧啶与 CdTe@SiO₂@MIPs 混合形成检测溶液,其中磺胺嘧啶浓度为 8 μmol/L, CdTe@SiO₂@MIPs 的浓度为 500 mg/L,每隔 5 min 对其荧光强度进行记录。结果如图6所示, CdTe@SiO₂@MIPs 荧光强度刚开始随时间增加逐渐降低,并在 30 min 后基本保持不变。因此,选择 30 min 作为最佳响应时间。

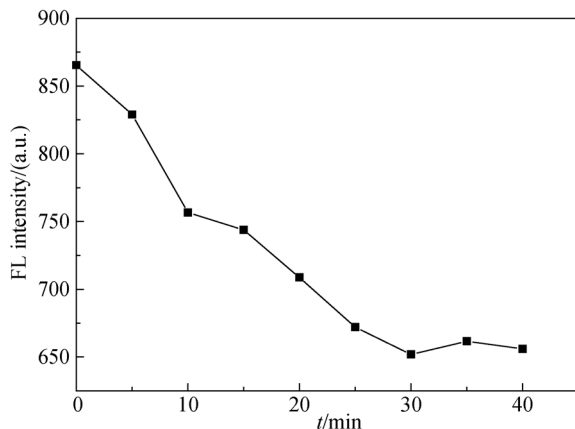


图6 CdTe@SiO₂@MIPs 检测磺胺嘧啶响应时间的研究
Fig. 6 Study on the response time of sulfadiazine detected by CdTe@SiO₂@MIPs

4.5 CdTe@SiO₂@MIPs 的特异选择性研究

为了评价所合成的 CdTe@SiO₂@MIPs 在水相中的特异选择性,选择磺胺类药物磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺与红霉素、孔雀石绿、诺氟沙星的荧光猝灭响应进行比较。CdTe@SiO₂@MIPs 的猝灭响应和选择性可以通过 $F_0 \sim F$ 进行估算。CdTe@SiO₂@MIPs 和 CdTe@SiO₂@NIPs 对磺胺类药物及红霉素、孔雀石绿、诺氟沙星的荧光猝灭强度如图7所示。

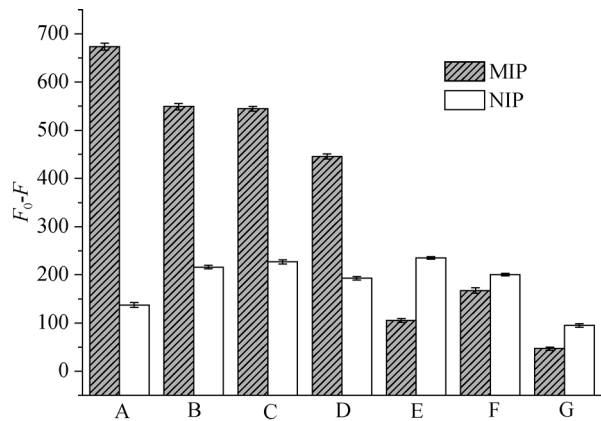


图7 CdTe@SiO₂@MIPs 和 CdTe@SiO₂@NIPs 对 10 μmol/L 分析物(A 磺胺嘧啶, B 磺胺二甲基嘧啶, C 磺胺甲基嘧啶, D 磺胺, E 红霉素, F 孔雀石绿, G 诺氟沙星)的响应能力

Fig. 7 Responsiveness of CdTe@SiO₂@MIPs and CdTe@SiO₂@NIPs to 10 μmol/L assays (A sulfadiazine, B sulfadimidine, C sulfamethyldiazine, D sulfanilamide, E erythromycin, F MalachiteGreen oxalate, G Norfloxacin)

由图7可见, CdTe@SiO₂@MIPs 只对磺胺类药物(磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲基嘧啶和磺胺)具有较强的响应能力,对红霉素、孔雀石绿、诺氟沙星等药物并没有表现出很强的响应能力。而 CdTe@SiO₂@NIPs 对磺胺类药物及红霉素、孔雀石绿、诺氟沙星表现出相似的响应能力,并无明显的选择性。这与 CdTe@SiO₂@MIPs 的合成过程有关。相对 CdTe@SiO₂@NIPs, 在合成 CdTe@SiO₂@MIPs 时, 聚合物表面会产生很多对磺胺类药物具有特异性识别能力的结合位点, 再次接触磺胺类药物时, 模板分子会紧密结合在 CdTe@SiO₂@MIPs 的空穴中, 通过官能团特异性结合后形成氢键, 并最终导致荧光猝灭, 由此所合成的 CdTe@SiO₂@MIPs 具有明显的特异选择性^[19]。

4.6 CdTe@SiO₂@MIPs 对磺胺类药物的荧光检测

在最佳测试条件下, 研究了不同浓度磺胺类药物(2~10 μmol/L)对 CdTe@SiO₂@MIPs 荧光强度的影响, 如图8(a)所示。

如图8(a)所示, 随着磺胺类药物浓度的增加, CdTe@SiO₂@MIPs 的荧光强度逐渐降低, 这与聚合物表面对磺胺类药物具有特异性结合位点有关。荧光强度与磺胺类药物浓度之间的关系可

用 Stern-Volmer 方程表示:

$$F_0/F = 1 + K_{sv}[c],$$

其中: F_0 和 F 分别是不存在和存在磺胺嘧啶的情况下 CdTe@SiO₂@MIPs 的荧光强度, K_{sv} 为 Stern-Volmer 方程的猝灭常数, $[c]$ 为磺胺嘧啶类药物浓度。根据图 8(a), 分析了 F_0/F 与磺胺类药物浓度的相关关系, 如图 8(b) 所示, 在 2~

10 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内, F_0/F 与 $[c]$ 具有良好的线性关系。线性方程为 $F_0/F = 0.0638[c] + 0.9287$ ($R^2 = 0.9827$, $n = 5$), 其中, K_{sv} 为 63800 L/mol。由此可见, 合成的 CdTe@SiO₂@MIPs 量子点聚合物可以定量分析水样中的磺胺类药物。

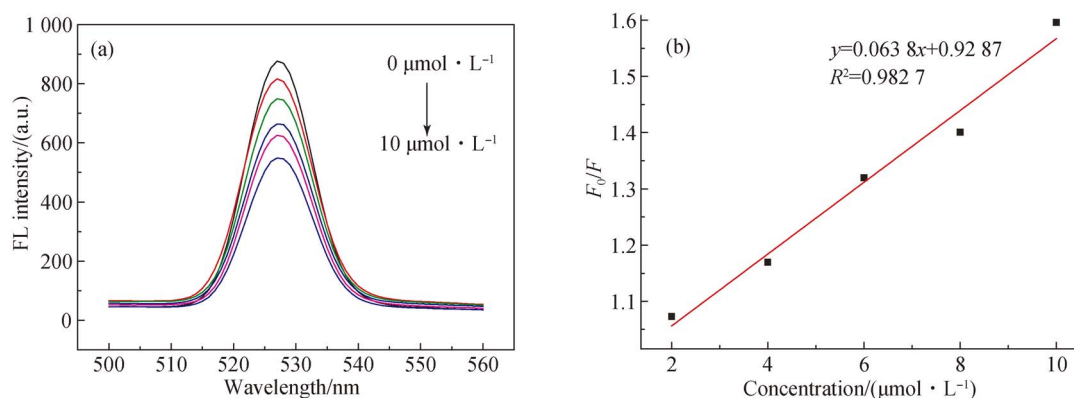


图 8 CdTe@SiO₂@MIPs 对不同浓度磺胺类药物荧光光谱及线性关系图

Fig. 8 Fluorescence emission spectra of CdTe@SiO₂@MIPs with addition of the indicated concentrations of SAs in water

4.7 水样中磺胺类药物加标回收率

加标水样经 CdTe@SiO₂@MIPs 荧光检测后通过图 8(b) 中的标准曲线进行计算, 结果见表 1。由表 1 可见, 在加标浓度为 3~9 $\mu\text{mol/L}$ 时, 磺胺类药物的加标回收率为 90.0%~104.4%, RSD% 范围为 3.5%~14.7%。表明所合成的 CdTe@SiO₂@MIPs 能够定量检出磺胺嘧啶, 可用于自来水中磺胺类药物的检测。

表 1 水样中不同浓度磺胺嘧啶检出值

Tab. 1 Detection of different concentrations of sulfonamides in water samples

样品编号	加标浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出值/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标 回收率/%	RSD/%
1	0	0.0	0.0	0.0
2	3	2.7	90.0	3.5
3	5	5.1	102.0	14.7
4	7	7.3	104.3	8.0
5	9	9.4	104.4	14.7

5 结 论

本文展示了一种在 CdTe 量子点表面合成分子印迹聚合物的简单方法, 用该方法成功合成了一种量子点分子印迹聚合物, 该物质可以用作灵敏识别自来水中磺胺类药物的荧光传感器。由于模板分子和功能单体的特异性结合, 磺胺类药物可与 CdTe@SiO₂@MIPs 表面的特殊官能团形成氢键, 造成 CdTe@SiO₂@MIPs 荧光猝灭。合成的 CdTe@SiO₂@MIPs 在检测磺胺类药物方面具有优越的性能。在溶液 pH 值为 8.0、CdTe@SiO₂@MIPs 的浓度为 500 mg/L 的最优条件下, 当磺胺嘧啶浓度在 2~10 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内时, 其回收率为 90.0%~104.4%, 相对标准偏差不超过 14.7%。该量子点分子印迹传感器的合成和应用为检测环境水体中的抗生素提供了一条新的思路。

参考文献:

- [1] WOJCIECH B, EWA A, JUSTYNA Z, *et al.*. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196:1-15.
- [2] 张婉茹, 那广水, 陆紫皓, 等. 北黄海近岸海域磺胺类抗生素及其抗性 *Escherichia coli* 分布[J]. 应用与环境生物学报, 2014, 20(3):401-406.
- ZHANG W R, NA G SH, LU Z H, *et al.*. Sulfonamide antibiotics and their resistance to *Escherichia coli* distribution in the northern yellow sea inshore waters [J]. *Journal of Applied and Environmental Biology*, 2014, 20(3):401-406. (in Chinese)
- [3] 鲍晓磊, 强志民, 贵伟伟, 等. 磁性纳米复合材料 CoFeM48 对水中磺胺类抗生素的吸附去除研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(2):401-407.
- BAO X L, QIANG ZH M, YAN W W, *et al.*. Magnetic nanocomposite CoFeM48 adsorption removal of sulfa antibiotics in water [J]. *Journal of Environmental Science*, 2013, 33(2): 401-407. (in Chinese)
- [4] BARAN W, ADAMEK E, ZIEMIAŃSKA J, *et al.*. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196(1):1.
- [5] 王曼霞, 林黎明, 邱芳, 等. 高效液相色谱法测定动物组织中磺胺类残留量[J]. 分析化学, 2004, 32(11): 1421-1425.
- WANG M X, LIN L M, QIU F, *et al.*. Determination of sulfonamide residues in animal tissues by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2004, 32(11): 1421-1425. (in Chinese)
- [6] STOEVIĆ G, A MICHAILOVA. Quantitative determination of sulfonamide residues in foods of animal origin by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 871:37-42.
- [7] 赵丕成, 袁大为, 祝润, 等. 抗磺胺嘧啶单克隆抗体的制备及其 ELISA 检测试剂盒的建立[J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2004, 20(2): 191-194.
- ZHAO P CH, YUAN D W, ZHU R, *et al.*. Preparation of anti-sulfadiazine monoclonal antibody and establishment of its ELISA detection kit [J]. *Journal of Cellular and Molecular Immunology*, 2004, 20(2): 191-194. (in Chinese)
- [8] 关嵘, 顾鸣, 魏万贵, 等. 酶联免疫法检测动物组织中磺胺嘧啶残留方法的建立[J]. 检验检疫科学, 2004, 14(1): 9-11.
- GUAN R, GU M, WEI W G, *et al.*. Establishment of enzyme-linked immunosorbent assay for detection of sulfadiazine residues in animal tissues [J]. *Inspection and Quarantine Science*, 2004, 14(1): 9-11. (in Chinese)
- [9] BUNKOED O, KANATHARANA P. Mercaptopropionic acid-capped CdTe quantum dots as fluorescence probe for the determination of salicylic acid in pharmaceutical products [J]. *Luminescence*, 2015, 30(7):1083-1089.
- [10] NURERK P, KANATHARANA P, BUNKOED O. A selective determination of copper ions in water samples based on the fluorescence quenching of thiol-capped CdTe quantum dots [J]. *Luminescence*, 2016, 31(2):515-522.
- [11] ROCHA T L, SABÓIA-MORAIS S M, BEBIANO M J. Histopathological assessment and inflammatory response in the digestive gland of marine mussel *Mytilus galloprovincialis* exposed to cadmium-based quantum dots [J]. *Aquatic Toxicology*, 2016, 177:306-315.
- [12] MONTORO BUSTOS A R, GARCIA-CORTES M, GONZÁLEZ-LEZIQLESIAS H, *et al.*. Sensitive targeted multiple protein quantification based on elemental detection of quantum dots [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 879:77-84.
- [13] HEZINGER A F E, TEBMAR J, GÖPPERICH A. Polymer coating of quantum dots—A powerful tool toward diagnostics and sensorics [J]. *European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics*, 2008, 68(1):138-152.
- [14] WEI X, HAO T, XU Y, *et al.*. Facile polymerizable surfactant inspired synthesis of fluorescent molecularly imprinted composite sensor via aqueous CdTe quantum dots for highly selective detection of λ -cyhalothrin [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 224:315-324.
- [15] PILETSKY S, PILETSKY S, CHIANELLA I. MIP-based sensors [M]. *Molecularly Imprinted Sensors*, 2012:339-354.
- [16] CHULLASAT K, NURERK P, KANATHARANA P, *et al.*. A facile optosensing protocol based on molecularly imprinted polymer coated on CdTe quantum dots for highly sensitive and selec-

- tive amoxicillin detection [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017; 254.
- [17] ZHOU Z, YING H, LIU Y, *et al.*. Synthesis of surface molecular imprinting polymer on SiO₂-coated CdTe quantum dots as sensor for selective detection of sulfadimidine [J]. *Applied Surface Science*, 2017; 404.
- [18] ENSAFI AA, NASRESFAHANI P, REZAEI B. Simultaneous detection of folic acid and methotrexate by an optical sensor based on molecularly imprinted polymers on dual-color CdTe quantum dots [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017.
- [19] WEI X, XU G, GONG C, *et al.*. Fabrication and evaluation of sulfanilamide-imprinted composite sensors by developing a custom-tailored strategy [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018; 255.

作者简介:

谭丽菊(1972—),女,山东潍坊人,副教授,硕士生导师,1996年、1999年、2010年于中国海洋大学分别获得学士、硕士、博士学位,主要从事海洋化学的教学和科研的研究。E-mail: lijutan@ouc.edu.cn

通讯作者:

王江涛(1967—),男,河北承德人,教授,博士生导师,1989年、1994年于中国海洋大学分别获得学士、硕士、博士学位,主要从事海洋化学和生态学的研究。E-mail: jtwang@ouc.edu.cn