

高荧光 CdTe 量子点荧光探针测定 Cu^{2+}

Water soluble CdTe quantum dots as fluorescence probes for copper(II) detection

王书源 李忠海 付湘晋 张 慧 黎继烈

WANG Shu-yuan LI Zhong-hai FU Xiang-jin ZHANG Hui LI JI-lie

(中南林业科技大学, 湖南 长沙 410004)

(Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:以亚碲酸钠为碲源, 巯基丙酸(MPA)和柠檬酸三钠为稳定剂在水相中一步合成了具有良好荧光性质的 CdTe 量子点, 并利用 CdTe 量子点与 Cu^{2+} 混合后会发生荧光猝灭的现象, 建立 Cu^{2+} 测定方法, 并对反应条件如缓冲体系的浓度和 pH 值、反应时间、量子点浓度以及试剂添加顺序进行优化。优化结果为: 在 pH 6.6、浓度为 0.01 mol/L 的磷酸一氢钠—磷酸氢二钠缓冲液中, 量子点浓度 5×10^9 mol/L, 以量子点—缓冲液—金属离子的添加顺序反应 30 min, 可得到最佳反应效果。研究显示, 最佳试验条件下, Cu^{2+} 浓度为 $0 \sim 5 \times 10^7$ mol/L 范围内, CdTe 量子点的荧光强度猝灭程度与 Cu^{2+} 浓度之间呈良好的线性关系, 线性相关系数 $R^2 = 0.9884$, 检出限为 1×10^8 mol/L。

关键词: 碲化镉量子点; 铜离子; 荧光猝灭

Abstract: CdTe quantum dots(QDs) with high luminescent is synthesized in aqueous phase through one step which is capped with mercaptopropionic acid (MPA) and sodium citrate. As it is found that the fluorescence of CdTe QDs can be quenched by Cu^{2+} , the quantitative analysis of Cu^{2+} has been established. The effects of pH value, concentration of the buffer, time of reaction and the concentration of QD are investigated. Under optimal conditions, it is found that the linear range is from 0 to 5×10^7 mol/L and the limit of detection is 1×10^8 mol/L.

Keywords: CdTe quantum dots; copper ions; fluorescence quenching

铜离子(Cu^{2+})是有毒重金属离子, 过量铜会在生物体内富集, 对蛋白质和酶产生毒害作用, 可能导致机体代谢紊乱甚至死亡^[1]。目前对于 Cu^{2+} 的检测方法主要有分光光度法

和原子吸收光谱法^[2,3], 这些方法存在着仪器设备昂贵, 检测速度较慢, 前处理过程复杂等缺点。量子点(quantum dot, QD)是一种胶质半导体纳米晶体, 由 II-IV、III-V、IV-VI 族元素组成, 直径 1~100 nm。与常规荧光基团相比, 量子点具有高荧光量子产率、很强的光稳定性、抗光漂白能力强等光学性能, 这些优点使得量子点得到越来越多的关注, 也有越来越多的研究关注于量子点用于重金属离子的检测, 并有多量子点已应用于 Cu^{2+} 的检测^[4,5]。

Chen Yong-fen 等^[6]利用量子点作为金属离子探针, 并发现硫代甘油修饰的 CdS 量子点对 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 具有专一性, 而 L-半胱氨酸修饰的 CdS 量子点对 Zn^{2+} 具有专一性, 其反应不受 Cu^{2+} 等金属离子的影响。Zhang Yao-hai 等^[7]则利用 L-半胱氨酸修饰 CdSe/CdS 核壳型量子点用于 Cu^{2+} 检测, 并发现此种量子点对 Cu^{2+} 具有很强的专一性, 检出限可达 3.0×10^9 mol/L(S/N=3)。Wang Jia-zi 等^[8]利用二乙基二硫代氨基甲酸酯功能化的 CdSe/CdS 作为 Cu^{2+} 探针, 专一性相比于文献^[7]有一定的增强, 检出限为 4.5×10^9 mol/L。Hao Yang-qiang 等^[9]用 650 nm 处的 Cu_2S 修饰的 CdS 量子点对 Cu^{2+} 进行检测, 检出限 0.5×10^9 mol/L, 并将此方法用于实际样品(河水)的分析, 得到了较为准确的结果。有研究者^[10]利用亚碲酸钠为碲源, 还原型谷胱甘肽为稳定剂合成了 CdTe 量子点, 并在合成中添加了柠檬酸三钠, 使得量子点合成速度较快, 合成方法简单, 条件温和, 且在量子点的合成过程中加入柠檬酸三钠可增强量子点的稳定性。本试验在前人研究的基础上, 同时利用巯基丙酸和柠檬酸三钠共同作为稳定剂一步合成了具有良好荧光性质的 CdTe 量子点, 并利用此种量子点中稳定剂巯基丙酸的巯基与 Cu^{2+} 的螯合作用造成的量子点荧光猝灭和荧光衰减程度与 Cu^{2+} 的浓度关系, 对 Cu^{2+} 进行了检测。

基金项目: 国家科技支撑计划课题(编号: 2012BAD29B05, 2012BAC01B07); 质检公益性行业科研专项(编号: 201310128-2)

作者简介: 王书源(1988—), 女, 中南林业科技大学在读硕士研究生。
E-mail: 1075101362@qq.com

通讯作者: 付湘晋

收稿日期: 2014-11-26

1 材料与方法

1.1 试验试剂

亚碲酸钠(Na_2TeO_3):分析纯,西亚试剂有限公司;

氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$):分析纯,天津市科密欧试剂有限公司;

3-巯基丙酸(MPA):分析纯,上海笛柏化学品技术有限公司;

二水合柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;

硼氢化钠(NaBH_4):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;

试验用水为超纯水。

1.2 试验仪器

荧光分光光度计:F96Pro 型,上海棱光科技有限公司;

紫外分光光度计:UV-1800 型,日本岛津公司;

高速离心机:MIKRO20 型,德国 Hettich 科学仪器有限公司;

真空冷冻干燥机:LGJ-10 型,宁波新芝生物科技股份有限公司。

1.3 CdTe 量子点制备方法

量子点的制备参照文献[10]的方法并适当改进。称取 0.456 7 g 左右的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$,溶于 100 mL 超纯水中,搅拌条件下加入一定量的 3-巯基丙酸和柠檬酸三钠溶液(0.02 mol/L),固定 $\text{Cd/Te/MPA/柠檬酸三钠}=1:0.1:1.4:0.014$ 。用 1 mol/L NaOH 调节 pH 值到 9 后,将混合液加入到 250 mL 三颈烧瓶中。随后向三颈烧瓶中加入过量的 NaBH_4 (0.1 g 左右)和 0.022 2 g 左右 Na_2TeO_3 ,反应液于 100 ℃条件下加热回流 30 min。

使用异丙醇将量子点沉淀,12 000 r/min 离心后除去上清液,将量子点于 20 ℃冷藏 4 h 后,置于真空冷冻干燥机中冷冻干燥,得到 CdTe 量子点颗粒。将纯化后的量子点溶于一定量的超纯水中,得到 CdTe 量子点水溶液,于 4 ℃冰箱中保存备用。

1.4 CdTe 量子点的粒径、浓度及荧光量子产率计算

由 Peng 等^[11]提供的公式[式(1)~(3)],计算出量子点的粒径 D 以及浓度 c :

$$D = (9.8127 \times 10^{-7}) \lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3}) \lambda^2 + (1.0064) \lambda - (194.84) \tag{1}$$
$$\epsilon = 10\,043 D^{2.12} \tag{2}$$
$$A = \epsilon c L \tag{3}$$

式中:

D ——量子点粒径,nm;

λ ——量子点第一激子吸收峰的波长,nm;

ϵ ——量子点的摩尔消光系数,L/mol;

A ——量子点第一激子吸收峰的吸光度;

c ——样品浓度,mol/L;

L ——比色皿的透光厚度,本文定为 1 cm。

本试验制备的量子点纯化后,浓度为 6.6×10^{-6} mol/L。利用罗丹明 B 为参照物,根据式(4)计算荧光量子产率:

$$\varphi_x = \frac{\varphi_s A_u F_u n_u^2}{A_x F_s n_s^2} \tag{4}$$

式中:

φ_x, φ_s ——分别为待测物和参比物的量子产率(罗丹明 6G 的量子产率为 65%),%;

F_u, F_s ——分别为待测物和参比物的积分荧光强度;

A_u, A_s ——分别为待测物和参比物在该激发波长入射光的吸光度;

n_u, n_s ——分别代表待测物和参比物所用溶剂的折射率。

1.5 CdTe 量子点与 Cu^{2+} 的作用

Cu^{2+} 溶液用 1 000 $\mu\text{g/L}$ Cu^{2+} 标准液稀释配制;其他金属离子溶液利用其硝酸盐溶液精确配制成 0.05 mol/L 溶液。

取一定浓度的 CdTe 量子点于 10 mL 容量瓶中,加入缓冲液后,加入一定量的 Cu^{2+} ,定容至 10 mL,摇匀,室温下反应一段时间,用荧光分光光度计测其荧光强度(I),激发波长 365 nm。同时按照上述方法将 CdTe 量子点用缓冲液定容至 10 mL,加入不含 Cu^{2+} 的同体积超纯水,测定未加 Cu^{2+} 的量子点的荧光强度(I^0)。以 I^0/I 表示的相对荧光强度进行定量分析。

潜在干扰离子对 CdTe 量子点荧光性能的影响:取一定量的 CdTe 量子点,加入缓冲液后再加入 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 各 1 mL,摇匀静置,激发波长 365 nm 的条件下用荧光分光光度计测其荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 CdTe 量子点的表征

图 1 为按试验方法制备的用于 Cu^{2+} 检测的 CdTe 量子

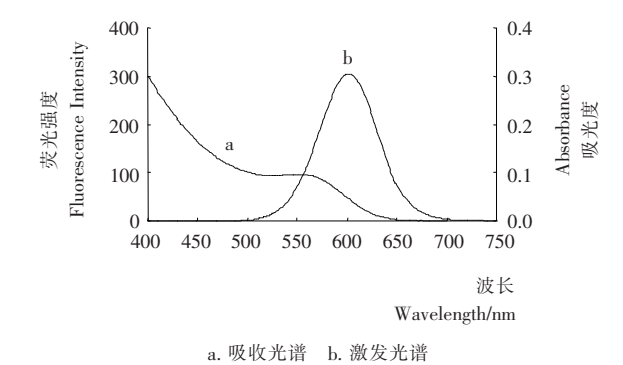


图 1 CdTe 量子点的激发光谱和吸收光谱
Figure 1 Fluorescence spectra and Absorbance spectra

点的激发光谱和紫外吸收光谱。经过 60 min 反应,量子点的荧光发射波长 601 nm,半峰宽 34 nm,可看出量子点具有较好的荧光性质,具有良好的均匀性与分散性。由式(1)计算量子点的粒径为 3.7 nm,本试验量子点的溶剂为去离子水,折射率为 1,罗丹明 6G 以无水乙醇为溶剂,25 ℃ 条件下折射率为 1.096,通过式(4)计算出的荧光量子产率为 40%,得到了较高的荧光量子产率。

2.2 Cu^{2+} 的检测条件优化

2.2.1 缓冲液浓度及 pH 值对量子点荧光强度的影响 溶液 pH 值以及缓冲液的离子强度会对 CdTe 量子点的荧光强度造成一定的影响。本试验考察了 3 个浓度梯度(0.1,

0.01,0.001 mol/L)的 pH 值范围为 6.0~8.0 的磷酸一氢钠—磷酸氢二钠缓冲液。结果表明,缓冲液浓度为 0.1 mol/L 时,会造成 CdTe 量子点荧光强度较大幅度降低。当浓度为 0.01 mol/L 时,对量子点荧光强度影响不大,当浓度为 0.001 mol/L 时,pH 值为 6~7 时 CdTe 量子点的荧光有所增强,在 pH 值为 6.5 时增强效果最为明显,当 pH 值高于 7 时量子点的荧光强度会随着 pH 值的增加有小幅度降低,同时,在此浓度条件下,pH 值低于 6 时量子点的荧光强度降低也较为明显。因此,CdTe 量子点与 Cu^{2+} 的作用在 pH 6.5 磷酸一氢钠—磷酸氢二钠缓冲液中进行。

2.2.2 量子点用量的选择 由于一定数量的 Cu^{2+} 离子可

表 1 缓冲液浓度、pH 值对 CdTe 量子点荧光猝灭的影响

Table 1 Effect of different concentration and pH value on fluorescence intensity of CdTe QDs

浓度/(mol·L ⁻¹)	pH	I/I ⁰	浓度/(mol·L ⁻¹)	pH	I/I ⁰	浓度/(mol·L ⁻¹)	pH	I/I ⁰
0.1	6.0	0.77	0.01	6.0	1.01	0.001	6.0	1.07
0.1	6.5	0.94	0.01	6.5	1.03	0.001	6.5	1.14
0.1	7.0	0.82	0.01	7.0	0.98	0.001	7.0	1.09
0.1	7.5	0.72	0.01	7.5	0.92	0.001	7.5	0.95
0.1	8.0	0.61	0.01	8.0	0.86	0.001	8.0	0.92

以猝灭一定量的量子点,所有量子点的用量很大程度上影响检测的灵敏度和线性范围。量子点用量较大时,表现为量子点猝灭度较低,灵敏度较低,但检测的线性范围较大;若量子点用量较小,量子点猝灭效应较为明显,检测灵敏度较高,但检测的线性范围较窄。本试验制备的纯化后量子点浓度由式(2)计算,为 6.6×10^{-6} mol/L。

图 2 是不同含量的量子点用于 Cu^{2+} 检测。由图 2 可知, 1×10^{-8} mol/L 和 5×10^{-9} mol/L 量子点含量时量子点荧光强度改变较小。但试验中同时判断出 1×10^{-9} mol/L 量子点检测线性范围较窄, Cu^{2+} 浓度在 1.25×10^{-7} mol/L

时量子点荧光已几乎猝灭完全,而 5×10^{-9} mol/L 和 1×10^{-8} mol/L 量子点的检出范围要宽于 1×10^{-9} mol/L。

2.2.3 反应时间及试剂加入顺序的选择 CdTe 量子点与 Cu^{2+} 的反应时间的优化结果显示,在反应进行到 20 min 左右时反应基本达到平衡,荧光强度变化趋于平稳(图 3)。为了使反应完全,检测中采取 30 min 为反应时间。试剂分别按照 ① 量子点— Cu^{2+} —缓冲液、② 量子点—缓冲液— Cu^{2+} 、③ Cu^{2+} —缓冲液—量子点 3 种顺序进行,结果表明,试剂添加顺序与 Cu^{2+} 对量子点的荧光猝灭作用无明显影响。最后采用量子点—缓冲液— Cu^{2+} 再定容的顺序进行试验。

2.3 检测方法的线性及检出限

图 4 是不同浓度 Cu^{2+} 与量子点混合后量子点荧光强度

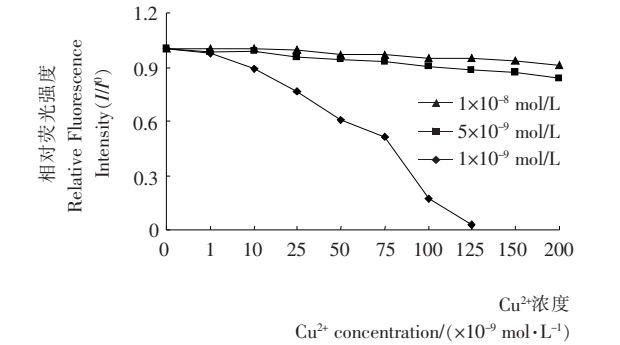


图 2 量子点浓度对 Cu^{2+} 致荧光猝灭的影响

Figure 2 Effects of Cu^{2+} concentration on the fluorescence Intensity of QD with concentrations of 1×10^{-8} mol/L, 5×10^{-9} mol/L and 1×10^{-9} mol/L

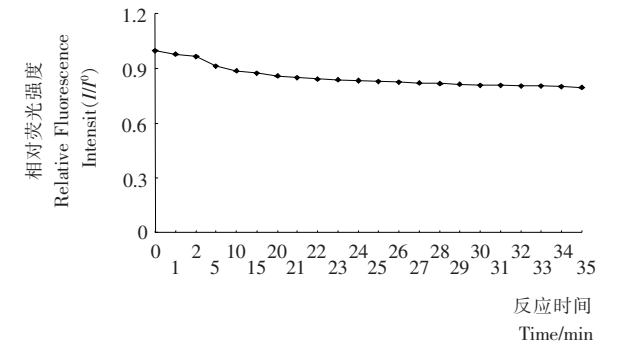
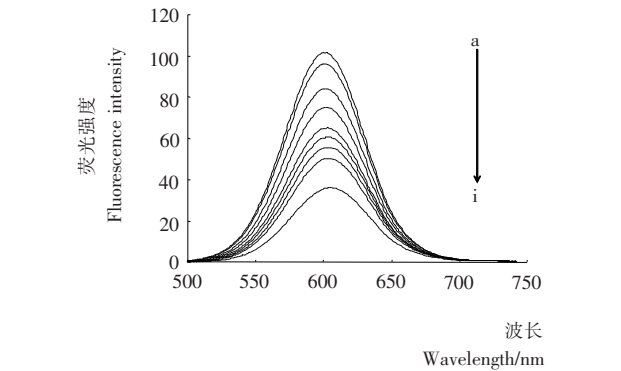


图 3 量子点相对荧光强度随反应时间的变化曲线

Figure 3 Effects of reaction time on fluorescence intensity

变化的激发光谱图。荧光激发光谱显示,量子点的荧光强度很大程度上与 Cu^{2+} 的浓度有关。 Cu^{2+} 浓度越高,量子点的荧光猝灭程度越大,在 Cu^{2+} 达到一定浓度时,量子点荧光完全猝灭。 Cu^{2+} 对量子点的作用还体现在会造成量子点激发光谱的红移。由图 4 可知, Cu^{2+} 浓度由 $0\sim 2\times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 的增加过程中,量子点的激发波长由 601 nm 红移到 605 nm,红移了 4 nm。当 Cu^{2+} 浓度继续增加至量子点荧光强度完全猝灭时,量子点红移 7 nm。根据 Stern-Volmer 方程对量子点荧光强度与 Cu^{2+} 浓度进行进一步研究。Stern-Volmer 方程可以表示为 $I^0/I=1+K_{sv}[Q]$,其中, $[Q]$ 是猝灭剂(Cu^{2+})的浓度, K_{sv} 是 Stern-Volmer 常数, I^0/I 为相对荧光强度。研究显示(图 5),最佳试验条件下, Cu^{2+} 浓度为 $0\sim 5\times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 范围内,CdTe 量子点的荧光强度猝灭程度与 Cu^{2+} 浓度之间呈良好的线性关系,线性相关系数 $R^2=0.988\ 4$,线性回归方程为 $I^0/I=1.1\times 10^{-3}Q+0.997\ 8,Q$



a~i. Cu^{2+} 浓度分别为 $0, 1.00\times 10^{-8}, 2.50\times 10^{-8}, 5.00\times 10^{-8}, 7.50\times 10^{-8}, 1.00\times 10^{-7}, 1.25\times 10^{-7}, 1.50\times 10^{-7}, 2.00\times 10^{-7}\text{ mol/L}$

图 4 Cu^{2+} 浓度对量子点荧光强度的影响
Figure 4 Fluorescence spectra of CdTe QDs with different concentrations of Cu^{2+}

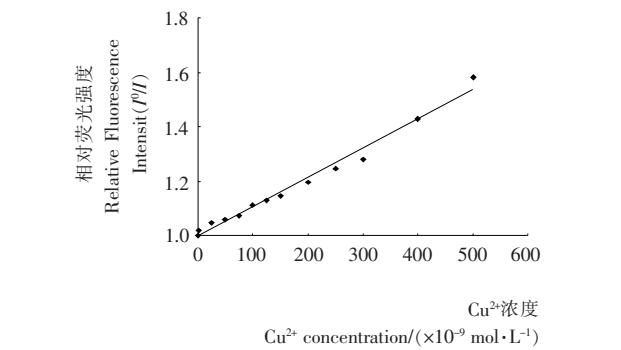


图 5 不同浓度的 Cu^{2+} 对应的标准曲线
Figure 5 Stern-Volmer plot of intensity changes corresponding to the concentration of Cu^{2+} (10^{-9} mol/L)

为 Cu^{2+} 浓度(单位: mol/L)。根据公式 $\text{LOD}=3S_0/K$ (LOD 为检出限; S_0 为空白对照的相对标准偏差; K 为校准曲线的斜率)计算出此方法的检出限为 $1\times 10^{-8}\text{ mol/L}$ 。

2.4 检测方法的抗干扰性

研究了可能存在的离子 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 对 Cu^{2+} 与 CdTe 量子点间作用的影响。由图 6 可知, NH_4^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 对 CdTe 量子点的荧光强度几乎没有影响, Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 则会造成量子点荧光强度的改变,但影响不大。研究发现, Fe^{2+} 离子的存在会对 Cu^{2+} 的检测造成很大的影响,如图 6 中 $5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ Fe^{2+} 对 CdTe 量子点荧光强度的影响与等量的 Cu^{2+} 相差不大。但当降低 Fe^{2+} 的浓度,研究其对 CdTe 量子点的选择性的影响时发现, Fe^{2+} 浓度低于 $2\times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 时对量子点与 Cu^{2+} 的作用无明显影响(表 2)。

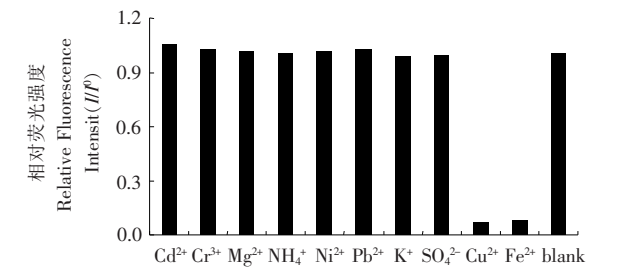


图 6 不同离子对 Cu^{2+} 致荧光猝灭的影响
(金属离子浓度: $5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$)

Figure 6 Effects of different ions on the fluorescence intensity of CdTe QDs

表 2 Fe^{2+} 对 Cu^{2+} 致荧光猝灭的影响
Table 2 Effects of different concentration of Fe^{2+} on the fluorescence quenching of Cu^{2+}

Cu^{2+} 浓度/ $(\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{Fe}^{2+}/(\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	I^0/I
2	0	1.19
2	2	1.18
2	5	1.18

3 讨论: Cu^{2+} 与 CdTe 的作用机理

程芳等^[13]发现,量子点的荧光猝灭机制主要包括内滤效应、粒子表面的能量转移、电子转移及离子吸附作用等。本试验中制备的 CdTe 量子点由 3-巯基丙酸修饰,量子点表面带有巯基和羧基,且 3-MPA 与 CdTe 是通过硫原子结合,而 CuS 和 Cu_2S 的溶度积常数(K_{sp})分别为 8×10^{-36} 和 3×10^{-49} ,远低于 CdS 的 $K_{sp}=1\times 10^{-27[9]}$,因此,在 Cu^{2+} 存在的情况下, Cu^{2+} 与硫原子结合,破坏了 3-MPA 对量子点的修饰,造成量子点稳定性降低,荧光强度下降。

本试验中还发现,CdTe 量子点的荧光强度在随着 Cu^{2+} 浓度升高而下降的过程中还伴随着激发光谱的红移(图 4),

这可能是由于电子转移作用造成的。Chen 等^[6]的研究显示,在 Cu²⁺ 存在的情况下,由于电子的转移,Cu²⁺ 被还原成 Cu⁺,在量子点表面形成 CdS⁺—Cu⁺ 复合物,而 CdS⁺—Cu⁺ 能级低于 CdS,从而造成量子点的红移。王珂敏等^[14]对未加 Cu²⁺ 和加了 Cu²⁺ 离子的量子点溶液进行光解试验并跟踪检测吸收光谱,结果显示在 Cu²⁺ 存在时量子点光解迅速,随着照射时间的延长发生蓝移并吸收强度减小,证实了量子点荧光猝灭是电子转移造成的。

4 结论

本试验以 Na₂TeO₃ 为碲源,MPA 和柠檬酸三钠同时为稳定剂,NaBH₄ 为还原剂一步合成了 CdTe 量子点,合成条件温和,方法简单、迅速,并对这种一步合成的方法制备的量子点用于 Cu²⁺ 的检测进行了研究。研究显示,一步合成的 CdTe 量子点用于检测 Cu²⁺ 具有灵敏度高,操作简便,反应迅速等优点,并在一定程度上扩大了检测的线性范围;但在 Fe²⁺ 浓度达到一定高度时,会对量子点检测 Cu²⁺ 的抗干扰性造成一定的影响,若要消除这种影响,仍需对量子点进行进一步修饰。

参考文献

1 宋波澜,张华. Cu 离子浓度对杂交鲟幼鱼行为、血液指标和抗氧化酶的而影响[J]. 大连海洋大学学报,2014,29(3):241~245.

2 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.6—2006 生活饮用水标准检验方法金属指标[S]. 北京:中华人民共和国卫生部,2006.

3 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.13—2003 食品中铜的测定[S]. 北京:中华人民共和国卫生部,2010.

4 Bruchez M J, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels [J]. Science,1998(281): 2 013~2 015.

5 Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, et al. Quantum dot for live cells, in vivo imaging, and diagnostics[J]. Science, 2000

(307):538~544.

6 Chen Yong-fen, Zeev Rosenzweig. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes [J]. Anal. Chem., 2002 (74): 5 132~5 238.

7 Zhang Yao-hai, Zhang Hua-shan, Guo Xiao-feng, et al. L-Cysteine-coated CdSe/CdS Core-shell quantum dots as selective fluorescence probe for copper determination [J]. Microchemical Journal, 2008(889): 142~147.

8 Wang Jia-zi, Zhou Xiao-pan, Ma Hong-bing, et al. Diethyldithiocarbamate functionalized CdSe/CdS quantum dots as a fluorescent probe for copper ion detection [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011(81): 178~183.

9 Hao Yuan-qiang, Liu Lin, Long Yun-fei, et al. Sensitive photoluminescent detection of Cu²⁺ in real samples using CdS quantum dots in combination with a Cu²⁺-reducing reaction[J]. Biosensors and Bioelectronics,2013(41):723~729.

10 张璐瑶.水溶性 CdTe 量子点的制备与应用[D]. 杭州:浙江大学,2011.

11 Yu W Willian, Qu Lian-hua, Peng Xiao-gang, et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals[J]. Chem. Mater., 2003(15): 2 854~2 860.

12 Wang Jian-hao, Zhang Hai-li, Li Yong-qiang, et al. A feasible method of improving the quantum yield of CdTe/CdS quantum dots by the first heating-cooling cycle and their application in cancer cell recognition[J]. Journal of Nanoparticle Reasearch, 2010, 12(5):1 687~1 695.

13 程芳,刘贞,胡育筑,等.高灵敏 CdTe 量子点探针的构建基于金属离子的作用[J]. 高等学校化学学报,2012,33(3):475~480.

14 王珂敏,王益林,李朝辉,等. CdTe 量子点荧光猝灭法测定铜离子的研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2005,32(3): 1~5.

信息窗

欧盟将于四月起废除牛奶配额制度

据外媒报道,欧盟将于 4 月起废除牛奶配额制度,然而欧盟委员会预计,受奶牛数量减少影响,2015 至 2016 年间牛奶产量的增长率会低于 2%。

欧盟奶农已受牛奶配额制度限制 30 年,相关人士担心配额制废除后,牛奶产量会大幅提升。然而专家认为,由于目前奶牛数量呈现小幅下滑,任何增长都应该是提升生产率的结果。

经济学家 Nathan Penny 同意这个观点并认为,有效率的农民会提高产量,但没有效率的将会落户。重要的是,欧盟委员会没有对当前的全脂奶粉的出口的转变抱有期望。

目前新西兰全脂奶粉仍是最大的盈利者。

Penny 称,全脂奶粉会继续维持我们和中国的产业,新西兰将会继续成为世界第一的出口商以及中国头号的供应商。

但他指出了全脂奶粉的产量和价格停滞不前,奶酪将成为下一个增长的领域,奶酪价格的提升还有空间。Penny 预言中国人会吃更多的披萨,奶酪的需求量会增长。

荷兰合作银行经济学家 Hayley Moynihan 表示,澳大利亚与中国的自贸协定只是乳业贸易增长的敲门砖。在这样做之前,澳大利亚需要提升自身的牛奶供应。

(来源:www.foodmate.net)