

氨基化碳量子点荧光猝灭法测定铜

李满秀, 任光明, 杨俊芳, 孟志蓉, 胡 艳

(忻州师范学院化学系, 山西忻州 034000)

摘要:利用水热法以葡萄糖为碳源制备碳量子点,并用乙二胺使其表面氨基化。根据铜离子可使氨基化碳量子点荧光发生猝灭,建立了荧光猝灭法测定痕量铜的新方法。在比色管中分别加入 1.0 mL 氨基化碳量子点和不同浓度的铜离子溶液、1.0 mL pH 7.7 磷酸盐缓冲溶液,用水定容到 5 mL,混合均匀室温反应 20 min 后在最大激发/发射波长($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$)为 465 nm/522 nm 处测定体系的相对荧光强度。结果发现,铜离子浓度在 $4.0 \times 10^{-6} \sim 3.8 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内与其相对荧光强度具有良好的线性关系,相关系数为 0.994 6,方法检出限为 4.5×10^{-7} mol/L。采用实验方法对本地灌溉水和耕地土壤中痕量铜进行测定,结果与原子吸收光谱法(AAS)基本一致,相对标准偏差(RSD, $n=5$)为 3.2%和 2.3%,回收率为 92%~108%。

关键词:氨基化碳量子点;荧光猝灭法;铜

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2017)06-0061-04

铜是生命系统中重要的微量元素和必要的营养素,同时也是工业上应用广泛的金属,在环境中分布很广。因此研究测定痕量铜的方法备受人们的关注。目前,检测痕量铜的方法有原子吸收光谱法(AAS)^[1-2]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[3]、分光光度法^[4]、荧光光谱法^[5-6]和电化学分析法^[7-8]等。碳量子点(CQDs)又称碳纳米点,是一种球形纳米颗粒。相对于金属量子点材料,碳量子点具有光学稳定性好,生物毒性低,生物相容性好等特点^[9-11]。把氨基接入到碳量子点表面成为氨基化碳量子点,能明显提高量子点的发光性能,使得碳量子点与被测物质之间更好地作用。本文合成了乙二胺修饰的碳量子点并进行表征,利用铜离子使氨基化碳量子点荧光发生猝灭,建立了一种氨基化碳量子点荧光猝灭法测定 Cu^{2+} 的新方法。方法用于实际水样和土样的测定,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司);F-4500 型荧光分光光度计(日本日立公司);

pHS-3B 型酸度计(上海雷磁仪器公司);85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器厂);DHG-9240 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司)。

Cu^{2+} 标准储备溶液: 1.0×10^{-3} mol/L,称取 0.018 8 g 硝酸铜,用水溶解,定容至 100 mL 容量瓶中,测定时将 Cu^{2+} 标准储备溶液逐级稀释成所需浓度的 Cu^{2+} 标准溶液;磷酸盐缓冲溶液(pH 7.7):将 89.5 mL 0.2 mol/L NaH_2PO_4 溶液与 10.5 mL 0.3 mol/L Na_2HPO_4 溶液混合;葡萄糖(天津市申泰化学试剂有限公司)。

实验所用试剂均为分析纯;实验用水为超纯水。

1.2 碳量子点的合成和氨基化

称取 1.44 g 葡萄糖用水溶解并定容于 50 mL 容量瓶,之后转移至 100 mL 圆底烧瓶中,室温搅拌 10 min,放入电热恒温箱在 200 °C 下加热 8 h,冷却后用水定容于 50 mL 容量瓶中,制备得到碳量子点。取 200 μL 乙二胺和 10 mL 碳量子点于 100 mL 圆底烧瓶中混合均匀,放入电热恒温箱于 200 °C 加热 5 h 后取出,冷却至室温,得到氨基化碳量子点(浓度以葡萄糖计为 1.6×10^{-1} mol/L,使用时将原液稀释 100 倍,下同)。

收稿日期:2016-01-05

基金项目:材料与计算化学山西省高等学校重点实验室基金(2013);忻州师范学院重点学科项目(XK201303);忻州师范学院大学生科技创新项目(2015)

作者简介:李满秀(1955—),男,教授,研究方向发光分析等;E-mail: Lmxxxz@sohu.com

1.3 Cu²⁺ 的定量检测

在 10 mL 比色管中分别加入 1.0 mL 氨基化碳量子点和不同量的 Cu²⁺ 标准溶液、1.0 mL pH 7.7 磷酸盐缓冲溶液,用水定容到 5 mL,混合均匀,室温反应 20 min 后在最大激发/发射波长 ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) 为 465 nm/522 nm 处测定体系的相对荧光强度 F_0/F , (其中: F_0 、 F 分别为不加和加入 Cu²⁺ 后体系的荧光强度),其激发和发射光谱通带均为 10 nm。

1.4 样品处理与测定

水样处理:取一定量水样(本地灌溉用水)于烧杯中,加入 5 mL 王水,在不断搅拌下,加热至近干,再加 5 mL 盐酸,搅拌后再加热至近干,冷却后加入水,定容于 50 mL 容量瓶中。

土样处理:称取 20 g 表层土样(本地耕地土壤)放入锥形瓶中,加入 50 mL 水,充分振荡,抽滤至透明,移入 50 mL 容量瓶中。

分别取上述 1.0 mL 水样和土样溶液于 10 mL 比色管中,再依次加入 1.0 mL 氨基化量子点、1.0 mL pH 7.7 的磷酸盐缓冲溶液,用水定容至 5 mL,室温反应 20 min 后在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 为 465 nm/522 nm 处测定其荧光强度。

2 结果与讨论

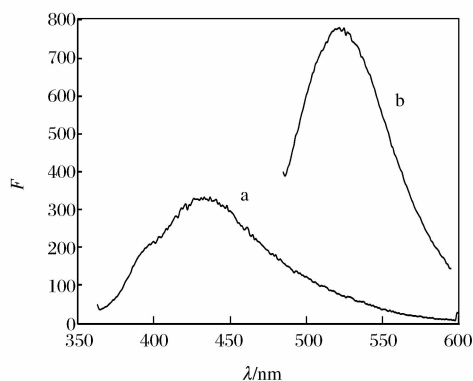
2.1 碳量子点和氨基化碳量子点的光谱表征

如图 1 所示,按实验方法合成的碳量子点在 352 nm 激发波长下,最大发射波长为 433 nm;氨基化的碳量子点在 465 nm 激发波长下,最大发射波长为 522 nm,且荧光强度明显增加。其原因可能是碳量子点表面的环氧基团和羧基基团是非辐射复合的中心,氨基化后氮源可以与之发生亲核反应,生成了酰胺和醇类,减少了非辐射复合,从而增强了碳量子点的荧光发射强度。

2.2 Cu²⁺ 与氨基化碳量子点作用效果与机理探讨

图 2 为不同浓度 Cu²⁺ 与氨基化碳量子点作用的荧光光谱图。如图 2 所示,随着 Cu²⁺ 浓度的增加,氨基化碳量子点在最大发射波长下的荧光强度依次降低,且体系的相对荧光强度与 Cu²⁺ 的浓度呈一定的线性关系,因此实验通过测定荧光强度的猝灭程度来检测到痕量的 Cu²⁺。

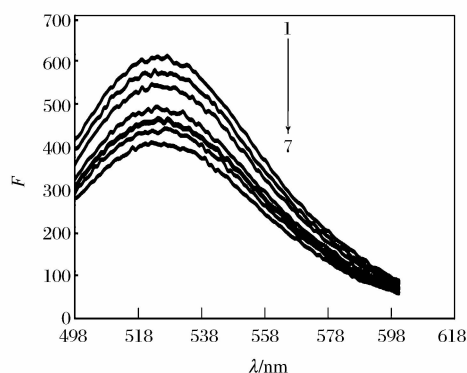
氨基化碳量子点与 Cu²⁺ 作用后,荧光强度明显减弱,且随 Cu²⁺ 浓度的增加而不断减弱。其原因可能是 Cu²⁺ 是 d⁹ 结构的顺磁性离子,可促进体系间跨越,使得激发单重态的荧光分子转变至三重态,促使氨基化碳量子点的荧光发生猝灭。



a. 3.2×10^{-2} mol/L; b. 1.6×10^{-3} mol/L。

图 1 碳量子点(a)和氨基化碳量子点(b)的荧光发射图

Fig. 1 Fluorescence emission spectra of CQDs (a) and NH₂-CQDs (b)



1→7: Cu²⁺ 浓度依次为 0、 0.4×10^{-5} 、 0.8×10^{-5} 、 1.6×10^{-5} 、 1.8×10^{-5} 、 3.0×10^{-5} 、 3.8×10^{-5} mol/L。

图 2 氨基化碳量子点与 Cu²⁺ 作用的荧光发射图

Fig. 2 Fluorescence emission spectra of amino-functional carbon quantum dots

2.3 Cu²⁺ 与氨基化碳量子点作用的条件优化

2.3.1 缓冲体系及 pH 值

按照实验方法,控制溶液中 Cu²⁺ 浓度为 1.6×10^{-5} mol/L,分别以 pH 8.0 硼酸-硼砂缓冲溶液、pH 7.0 Britton-Robinson 缓冲溶液、pH 5.2~8.2 的磷酸盐缓冲溶液为反应介质,测定体系加入 Cu²⁺ 前后的相对荧光强度 (F_0/F)。结果发现,在 pH 7.7 的磷酸盐缓冲溶液介质中,体系相对荧光强度最大,这说明 Cu²⁺ 对氨基化碳量子点荧光猝灭效果最好。实验选择 pH 7.7 的磷酸盐缓冲溶液为反应介质。

2.3.2 反应温度和时间

在 10 mL 比色管中依次加入 1.0 mL 氨基化碳量子点、1.0 mL 1.6×10^{-5} mol/L Cu²⁺ 标准溶液、1.0 mL pH 7.7 磷酸盐缓冲溶液,用水定容至 5

mL, 进行反应温度和时间试验。结果发现, 在 15、25、35、45、55 °C 时 Cu^{2+} 对氨基化碳量子点的相对荧光强度 (F_0/F) 基本不变。所以实验选择在室温 (25 °C) 下对反应体系进行测定。进一步试验表明, Cu^{2+} 对氨基化碳量子点荧光的相对荧光强度 (F_0/F) 在 20 min 到 40 min 变化不大, 实验选择反应 20 min 后测定。

2.4 干扰实验

最佳实验条件下, 在含 1.6×10^{-5} mol/L Cu^{2+} 的反应体系中对共存离子进行干扰试验。结果发现, 在误差为 $\pm 5\%$ 的范围内, 共存离子的允许量如下(以“倍”计): SiO_3^{2-} (625), Cl^- (188), NO_3^- (125), Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ (63), Fe^{3+} 、 Co^{3+} (62), Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ (12)。

2.5 线性范围、检出限和精密度

在最佳实验条件下, 氨基化碳量子点体系的相对荧光强度 (F_0/F) 与 Cu^{2+} 浓度在 $4.0 \times 10^{-6} \sim 3.8 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内有良好的线性关系, 线性回归方

程为 $F_0/F = 0.1781c + 0.9613$, 相关系数 r 为 0.9946。方法检出限按 $3\delta/k$ (δ 为连续测定 10 次空白溶液的标准偏差, k 为线性回归方程的斜率) 计算为 4.5×10^{-7} mol/L。按照实验方法对 1.4×10^{-5} mol/L Cu^{2+} 标准溶液平行测定 10 次, 测得结果为 $(1.4 \pm 0.031) \times 10^{-5}$ mol/L, 计算相对标准偏差为 2.2%。

3 样品分析

在 10 mL 比色管中加入 1.0 mL 氨基化碳量子点、1.0 mL 处理好的样品, 再加入 1.0 mL pH 7.7 磷酸盐缓冲溶液, 用水定容至 5 mL, 混合均匀后, 平行测定 5 次, 并采用 AAS^[12] 进行方法对照试验, 结果见表 2。在相同的实验条件下, 选择 3 个浓度的 Cu^{2+} 标准溶液, 加入 1.0 mL 氨基化碳量子点和 1.0 mL 处理好的水样和土样样品, 再加入 1.0 mL pH 7.7 磷酸盐缓冲溶液, 用水定容至 5 mL, 混合均匀后, 分别进行 3 次加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 水和土壤样品中铜的测定结果

Table 1 Analytical results of copper in water and soil samples

样品 Sample	本文方法 Proposed method					AAS 测定值 Found by AAS/ (10^{-5} mol/L)
	测定值 Found/ (10^{-5} mol/L)	相对标准 偏差 RSD ($n=5$)/%	加标量 Added/ (10^{-5} mol/L)	测定总量 Total found/ (10^{-5} mol/L)	回收率 Recovery/ %	
本地灌溉用水	0.87	3.2	0.40	1.30	108	0.91
			1.20	1.97	92	
			2.00	2.80	97	
本地耕地土壤	1.20	2.3	1.00	2.13	93	1.26
			1.80	3.11	106	
			2.40	3.69	104	

参考文献:

[1] 刘建波, 张萍, 范广, 等. 微波消解样品-火焰原子吸收光谱法测定美白化妆品中铅和铜[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(5): 520-522.
LIU Jian-bo, ZHANG Ping, FAN Guang, et al. FAAS determination of lead and copper in whitening cosmetics with microwave assisted sample digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(5): 520-522.

[2] 于刚, 秦朋, 陈丕茂, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定壳聚糖膜中铜离子含量[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 201-203.
YU Gang, QIN Peng, CHEN Pi-mao, et al. Atomic absorption spectrophotometry determination of copper ion in chitosan membrane by microwave digestion and

graphite furnace[J]. Food Science, 2015, 36(2): 201-203.

[3] 陈金忠, 陈凤玲, 丁振瑞, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定自来水中铜汞和铅[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(2): 417-418.
CHEN Jin-zhong, CHEN Fen-ling, DING Zhen-ru, et al. ICP-AES determination of copper mercury and lead in tap water[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(2): 417-418.

[4] 葛昌华, 潘富友, 梁华定, 等. 2,7-双(5-羧基-1,3,4-三氮唑偶氮)-H 酸和过氧化氢催化动力学光度法测定痕量铜(II)的研究[J]. 冶金分析, 2011, 31(5): 49-52.
GE Chang-hua, PAN Fu-you, LIANG Hua-ding, et al. Catalytic kinetic spectrophotometric determination of trace copper(II) with 2,7-bi(5-carboxy-1,3,4-triazole)-H acid and hydrogen peroxide[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(5): 49-52.

- [5] 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 He-nan, DAI Wei-jian, ZHANG Si-bao, et al. Determination of copper based on fluorescence switch of CdTe quantum dots-dithizone[J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(7): 21-24.
- [6] 王佳佳, 连曼, 熊杰, 等. 新型水溶性咪唑基硅量子点制备及用于果蔬中痕量铜的荧光检测[J]. *分析化学*, 2016, 44(3): 367-376.
WANG Jia-jia, LIAN Man, XIONG Jie, et al. Synthesis of novel water-soluble silicon quantum dots with imidazole groups and its application in fluorescent detection of trace copper in fruits and vegetables[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(3): 367-376.
- [7] 李敏, 孔慧芳, 郭志慧. 基于铜离子与 DNA 相互作用的铜离子检测[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(7): 1269-1275.
LI Min, KONG Hui-fang, GUO Zhi-hui. Detection of copper ion based on the interaction between DNA molecules and copper ions[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(7): 1269-1275.
- [8] 侯国忠, 焦晨旭, 王磊, 等. 对叔丁基杯[4]芳烃修饰碳糊电极测定痕量铜[J]. *现代化工*, 2016, 36(10): 184-188.
HOU Guo-zhong, JIAO Chen-xu, WANG Lei, et al. Determination of Cu^{2+} in carbon paste electrode modified by p-tert-butyl-calix[4] arene[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(10): 184-188.
- [9] 娄庆, 曲松楠. 基于超级碳点的水致荧光“纳米炸弹”[J]. *中国光学*, 2015, 8(1): 91-98.
LOU Qing, QU Song-nan. Water triggered luminescent "nano-bombs" based on supra-carbon-nanodots[J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(1): 91-98.
- [10] 李腾飞, 李映玮, 肖璐, 等. 荧光可调控的碳量子点的电化学制备及性质研究[J]. *化学学报*, 2014, 72: 227-232.
LI Teng-fei, LI Yi-wei, XIAO Lu, et al. Electrochemical preparation of color-tunable fluorescent carbon quantum dots[J]. *Acta Chim Sinica*, 2014, 72: 227-232.
- [11] 王莉, 吕婷, 阮枫萍, 等. 水热法制备的荧光碳量子点[J]. *发光学报*, 2014, 35(6): 706-709.
WANG Li, LÜ Ting, RUAN Feng-ping, et al. Synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles by hydrothermal method [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(6): 706-709.
- [12] 国家环境保护局. GB/T 7475-1987 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.

Determination of copper by amino-functional carbon quantum dots fluorescence quenching method

LI Man-xiu, REN Guang-ming, YANG Jun-fang, MENG Zhi-rong, HU Yan

(Department of Chemistry, Xinzhou Teachers' University, Xinzhou 034000, China)

Abstract: The carbon quantum dots were prepared by hydrothermal method with glucose as carbon source. Then its surface amination was conducted with ethanediamine. On the basis of fact that the fluorescence of aminated carbon quantum dots could be quenched by copper ions, a new determination method of trace copper by fluorescence quenching method was established. 1.0 mL of aminated carbon quantum dots, the copper ion solution with various concentrations and 1.0 mL of phosphate buffer solution at pH 7.7 were added into colorimetric tube. The solution was diluted to 5 mL with water. After the solution was mixed uniformly and reaction at room temperature for 20 min, the relative fluorescence intensity of testing system at the maximum excitation/emission wavelength of 465 nm/522 nm ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) was measured. The results showed that the concentration of copper ion in range of 4.0×10^{-6} - 3.8×10^{-5} mol/L was linear to its corresponding relative fluorescence intensity. The correlation coefficient was 0.994 6. The detection limit was 4.5×10^{-7} mol/L. The proposed method was applied to the determination of trace copper in the local irrigation water sample and arable soil sample. The results were consistent with those obtained by atomic absorption spectrometry(AAS). The relative standard deviations (RSD, $n=5$) were 3.2% and 2.3%. The recoveries were between 92% and 108%.

Key words: amino-functional carbon quantum dot; fluorescence quenching method; copper