

# 基于L-苯丙氨酸一步水热合成碳量子点 及其对Cu<sup>2+</sup>的检测

周乐山<sup>1</sup>, 史雪严<sup>2</sup>, 杨梦娇<sup>2</sup>, 姜慧君<sup>2</sup>

(1. 南京金陵中等专业学校理化教研室, 江苏 南京 210014)

(2. 南京医科大学药学院, 江苏 南京 211166)

[关键词] L-苯丙氨酸, 碳量子点, 双缩脲反应, Cu<sup>2+</sup>

[中图分类号] O657 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2016)02-0147-02

铜是人体中必不可少的微量元素之一, 广泛参与人体中多种酶的代谢活动, 是人体内继锌、铁之后第三丰富的过渡金属元素, 正常成人体内一般含铜为 100 mg~200 mg, 主要分布在脑、血液和肝脏中。铜在人体生理和病理方面都有着重要作用<sup>[1]</sup>, 可维持造血机能、维护毛发正常结构、软化心血管、强壮骨骼、促进生长发育、保证内分泌功能正常等。正常成人体内铜离子在血清检测中的含量范围约为 11.0 μmol/L~22.3 μmol/L, 铜离子在人体内过多或过少都会导致多种疾病, 如胃肠道紊乱、肝肾衰竭、动脉粥样硬化、冠心病和促进肿瘤细胞生长等, 此外, 人类的神经系统退行性疾病, 如阿尔茨海默病和帕金森综合症的发生也均与铜有关<sup>[2]</sup>。因此, 寻找一种高效灵敏的检测方法实现对痕量 Cu<sup>2+</sup>的检测具有十分重要的现实意义。

碳量子点 CQDs (Carbon Quantum Dots) 是一类尺寸小于 10 nm 的新型碳纳米荧光材料, 作为荧光传感器具有发光性质稳定、荧光寿命长、毒性小、化学惰性强、生物相容性好等优点, 在生物医学、催化、光电子和生物传感等领域有着广泛的应用价值, 是极具希望在临床疾病检测上实现应用的荧光纳米材料。本文首次采用 L-苯丙氨酸作为碳前驱体, 一步水热法制备了水溶性好、毒性低、表面富含氨基和羧基的碳量子点, 探索了水热法制备碳量子点的最佳合成条件; 同时以此量子点作为荧光探针, 建立了一种新型的基于碳量子点表面双缩脲反应检测痕量 Cu<sup>2+</sup>的方法。

以 L-苯丙氨酸作为碳前驱体的碳量子点的制备方法如下: 称取 L-苯丙氨酸 0.05 g, 加入 4.0 mL 水和 1.0 mL 0.1 mol/L 的氢氧化钠, 超声溶解, 通氮气除氧 30 min, 在 180 ℃ 聚四氟乙烯不锈钢高压釜内加热反应 8 h, 冷却后加水 10.0 mL, 12 000 rpm 离心 20 min, 取上清液透析 24 h 即得水溶性荧光碳量子点。采用紫外-可见分光光度法和荧光分光光度法对碳量子点的荧光特性进行了研究, 图 1 为荧光碳量子点的紫外可见吸收光谱图和荧光发射光谱图。由曲线 a 可知, 荧光碳量子点在 250 nm 波长处有一紫外特征吸收峰, 该吸收峰是由苯环中共轭  $\pi-\pi^*$  电子转移引起的, 吸收带延伸至 350 nm 波长处, 表明纳米碳的形成<sup>[3]</sup>。由曲线 b 可知, 荧光碳量子点在 291 nm 激发波长下的发射波长为 402 nm, 峰窄, 峰形左右对称。在最佳的合成条件下(反应时间 8 h, 反应温度 180 ℃), 制备的水溶性碳量子点在紫外波长下呈明亮的蓝色荧光, 量子产率高达 8.54%, 一步法水热合成制备的荧光碳量子点符合分析检测要求。

制备得到的荧光碳量子点由于表面含有丰富的氨基和羧基, 水溶性好, 其荧光强度在 pH 值为 7.0~12.0 的范围内没有明显变化, 稳定性高; 同时量子点的平均粒径约为 1.8 nm, 且分布均匀。在碱性条件下, 量子点溶液中加入 Cu<sup>2+</sup>后发生荧光猝灭, 且随着铜离子浓度的增加, 荧光强度逐渐降低。图 2 A 为 Cu<sup>2+</sup>与碳量子点荧光猝灭作用的机理示意图, 碱性条件下 Cu<sup>2+</sup>与荧光碳量子点表面的氨基氮和羧基氧配位, 在

收稿日期: 2016-03-07.

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20141433).

通讯联系人: 姜慧君, 教授, 研究方向: 纳米材料合成及应用研究. E-mail: huijun\_jiang@njmu.edu.cn

碳量子点表面形成缩二脲型的铜离子配合物,并通过荧光内滤效应使得碳量子点的荧光迅速猝灭<sup>[4-5]</sup>.图2B为固定荧光碳量子点浓度、 $\text{Cu}^{2+}$ 离子浓度与碳量子点溶液的荧光猝灭率关系曲线.研究表明,在最优的反应条件下,即 pH 8.5 的水溶液中,室温孵化反应 15 min,随着  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度的不断增加,荧光碳量子点的猝灭率越来越明显(图中  $F_0$  表示未加  $\text{Cu}^{2+}$  前的碳量子点荧光强度,  $F$  表示加入  $\text{Cu}^{2+}$  后的荧光强度),当  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度高于  $30 \mu\text{mol/L}$  时达到平衡.由图2B内插图可知,在  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度  $8 \text{ nmol/L} \sim 100 \text{ nmol/L}$  范围内,碳量子点的荧光猝灭率与  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度成良好的线性关系,线性方程为  $(F_0-F)/F_0=1.3629X+0.0496$  ( $r=0.9954$ ),检测限可低至  $5.0 \text{ nmol/L}$ .

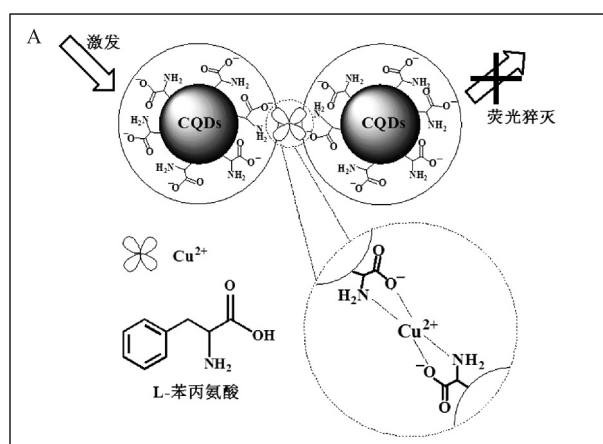


图2  $\text{Cu}^{2+}$ 与碳量子点荧光猝灭作用的机理示意图(A)和  $\text{Cu}^{2+}$ 离子浓度与量子点溶液的荧光猝灭率关系曲线(B)

Fig.2 Schematic diagram for the fluorescence of the carbon quantum dots quenched by copper ions (A) and fluorescence quenching efficiency of the CQDs upon the addition of copper ions (B)

本文提出了一种新颖的基于双缩脲反应的荧光检测痕量  $\text{Cu}^{2+}$  的方法,采用原料廉价易得的 L-苯丙氨酸作为有机碳源,一步水热法制备了水溶性的荧光碳量子点,毒性低、操作简便快捷,且得到的量子点不需要进一步的修饰或表面钝化,表面富含大量的氨基和羧基活性基团,有望用于生物医药及环境等领域中痕量  $\text{Cu}^{2+}$  的分析检测,进一步的应用还在研究中.

### [参考文献]

- [1] 陶慧林,孙超,廖秀芬,等. 碳点-荧光桃红荧光共振能量转移体系在铜离子检测中的应用研究[J]. 分析测试学报, 2015, 34(2): 77-182.
- [2] GUO Y M, ZHANG L Y, ZHANG S S, et al. Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ions[J]. Biosensors and bioelectronics, 2015, 63: 61-71.
- [3] JAISWAL A, GHOSH S S, CHATTOPADHYAY A, et al One step synthesis of C-dots by microwave mediated caramelization of poly(ethylene glycol)[J]. Chemical communications, 2012, 48(3): 407-409.
- [4] 张川洲,谭辉,毛燕,等. 发光碳量子点的合成、性质和应用[J]. 应用化学, 2013, 30(4): 367-372.
- [5] HORTIN G L, MEILINGER B. Cross-reactivity of amino acids and other compounds in the biuret reaction; interference with urinary peptide measurements[J]. Clinical chemistry, 2005, 51(8): 1 411-1 419.

[责任编辑:顾晓天]

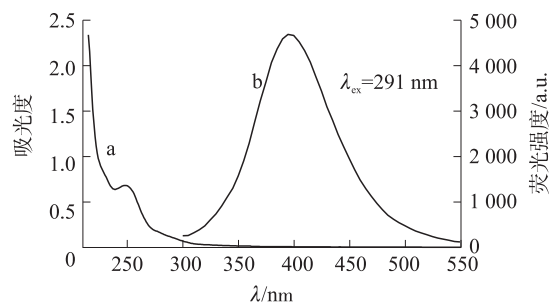


图1 荧光碳量子点的紫外-可见吸收光谱图(a)和荧光发射光谱图(b)

Fig.1 UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence emission spectra (b) of carbon quantum dots

