

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018042202

宋兴良, 胡雪萍, 刘洁, 等. 掺氮碳量子点的制备及对偶氮类色素的荧光检测[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 522-530.

SONG Xingliang, HU Xueping, LIU Jie, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots and application to fluorescent detection of azo dyes[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 522-530.

掺氮碳量子点的制备及对偶氮类色素的荧光检测*

宋兴良^{1**} 胡雪萍¹ 刘洁¹ 刘利¹ 于跃²

(1. 临沂大学化学化工学院, 临沂, 276005; 2. 临沂市科学技术合作与应用研究院, 临沂, 276000)

摘要 以苯酚为碳源、乙二胺为氮源, 采用一步水热法制备了水溶性的掺氮碳量子点(N-CQDs), 用于偶氮类色素的荧光检测. 首先对 N-CQDs 的形貌、组成和荧光特性进行了表征, 然后研究了色素柠檬黄和胭脂红对 N-CQDs 体系显著的荧光猝灭效应, 优化了实验条件. 结果表明, 该氮掺杂方法当苯酚-乙二胺摩尔比接近 1:1 时, 在 N-CQDs 表面可形成大量强供电子基团, 有效提高了其荧光效率; 柠檬黄、胭脂红对 N-CQDs 的荧光猝灭在 5min 内达到平衡, 在磷酸盐缓冲溶液 (pH = 7.5) 的条件下荧光猝灭效率最高, 且均为静态猝灭. 最佳条件下, 柠檬黄浓度 [Q] 在 0—80 nmol·L⁻¹ 范围内与 N-CQDs 体系的荧光猝灭程度 (lg F₀/F) 呈现良好的线性关系: lg F₀/F = 0.0047[Q] - 0.015, R² = 0.994, 检出限为 8.20 nmol·L⁻¹; 胭脂红浓度 [Q] 在 0—40 nmol·L⁻¹ 范围内与 N-CQDs 体系的荧光猝灭程度 (lg F₀/F) 也呈现良好的线性关系: lg F₀/F = 0.0252[Q] - 0.0052, R² = 0.996, 检出限为 1.54 nmol·L⁻¹. 本研究为简便、快捷、灵敏地检测废水中偶氮类色素柠檬黄和胭脂红提供了新的方法.

关键词 掺氮碳量子点, 荧光猝灭, 柠檬黄, 胭脂红.

Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots and application to fluorescent detection of azo dyes

SONG Xingliang^{1**} HU Xueping¹ LIU Jie¹ LIU Li¹ YU Yue²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi, 276005, China;

2. Linyi Academy of Technology Cooperation and Application, Linyi, 276000, China)

Abstract: New water-soluble nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) were facilely synthesized by one-step hydrothermal method using hybrid carbon and nitrogen sources of phenol and ethylenediamine, and were applied to fluorescent detection of Azo dyes. The surface morphology, composition and fluorescence properties of the as-prepared N-CQDs were characterized, and the remarkable fluorescence quenching effects of tartrazine and ponceau 4R dyes on N-CQDs were investigated along with experimental condition optimization. Experimental results showed that the fluorescence efficiency of N-CQDs was effectively improved owing to the formation of large amount of strong electron-donating groups on the N-CQDs surface when the molar ratio of phenol-ethylenediamine approached 1:1. Other two main parameters were optimized as the reaction incubation time at 5 min and reaction medium in phosphate buffer (pH = 7.5), and hence the highest quenching efficiency was obtained. The quenching mechanism for the two dyes belonged to

2018 年 4 月 22 日收稿 (Received: April 22, 2018).

* 国家自然科学基金 (21275068) 和山东省自然科学基金 (ZR2016BL25) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21275068) and the Natural Science Foundation of Shandong Province of China (ZR2016BL25).

** 通讯联系人: Tel: 0539-7258621; E-mail: xlssong@yeah.net.

Corresponding author, Tel: 0539-7258621; E-mail: xlssong@yeah.net.

static quenching. Under the optimum conditions, excellent linear relationship between the ratio of fluorescence intensities ($\lg F_0/F$) and the dye concentration was attained in the range of 0—80 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ for tartrazine ($\lg F_0/F = 0.0047 [Q] - 0.015$, $R^2 = 0.994$) and 0—40 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ for ponceau 4R ($\lg F_0/F = 0.0252 [Q] - 0.0052$, $R^2 = 0.996$). The detection limits were down to 8.20 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and 1.54 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ for tartrazine and ponceau 4R, respectively. It was demonstrated that such N-CQDs system can provide an effective fluorescence sensing platform for the simple, fast and sensitive determination of azo dyes (such as tartrazine and ponceau 4R) in waste water samples.

Keywords: nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs), fluorescence quenching, tartrazine, ponceau 4R.

碳量子点(CDs)是一种新型碳纳米材料,具有良好的水溶性、优越的荧光性、强的稳定性、很好的耐光性、可调控的发射波长等优点,还拥有较低的毒性、很好的生物相容性,在荧光成像、传感器、复合催化剂、光电器件、能源转换、药物载体等方向和领域获得广泛研究^[1-5]。一般来说,CDs的表面官能团对CDs的性能有很大影响^[6],为了提高其荧光量子产率,当前主要是利用有机溶剂钝化的作用,但是有机钝化剂一般较为昂贵,并且处理过程复杂。因此,需要发展廉价而又方便的方法来提高CDs的荧光量子产率。研究发现,化学元素掺杂,尤其是氮掺杂是一种提高CDs荧光性能的有效方法^[7]。

人工合成色素的色彩鲜艳、着色力强、稳定性好、价格便宜,深受食品生产商的青睐。但合成色素在生物体内转化为有害的衍生物,在一定程度上危害人体健康。滥用色素案例对人类健康的威胁不断显露,相关研究显示:儿童在饮用了含有晚霞黄、蓝光酸性红、柠檬黄、胭脂红、喹啉黄和艳红等6种色素的饮料后,可能会出现行为冲动、注意力不集中等症状^[8]。因此,欧洲消费者组织(BEUC)已敦促欧盟全面禁止这6种食品色素的使用。柠檬黄和胭脂红的结构式:

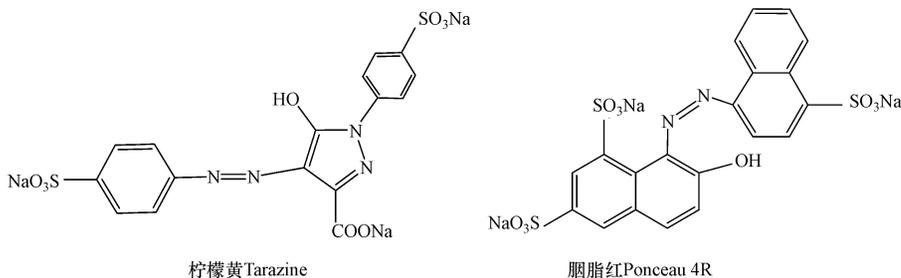


图1 柠檬黄和胭脂红的结构式

Fig.1 Chemical structures of tartrazine and ponceau 4R

目前,我国检测废水中色素的方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[9]、超高效液相色谱法^[10]、紫外-可见分光光度法^[11]、高效液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS)^[12-14]等,但这些方法不适合现场快速检测。因此,建立快速、简便的人工合成色素的检测方法十分必要。

本文以苯酚为碳源、乙二胺为氮源,采用水热法成功制备了一种具有良好荧光稳定性的水溶性绿色荧光碳量子点,研究了合成色素与氮掺杂碳量子点(N-CQDs)的相互作用原理,实验表明痕量的柠檬黄和胭脂红(结构式如图1所示)对N-CQDs具有荧光猝灭效应,并基于此建立了灵敏检测柠檬黄和胭脂红的新方法,可望应用于废水或其他样品中偶氮类色素的检测。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 材料与试剂

KQ 2200B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);真空干燥箱(DZF-6051,上海一恒科技有限公司);聚四氟乙烯衬里不锈钢高压反应釜(50 mL);不锈钢电热恒温水浴锅(北京市医用设备厂);JEM-2100透射电子显微镜(日本电子厂);三用紫外分析仪(ZF-1B型,上海和勤分析仪器有限公司);

FA2004N 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司);RF-5301PC 荧光分光光度计(日本岛津)。

透析袋(1000 Da);柠檬酸(分析纯,天津市鑫铂特化工有限公司);邻苯二酚(天津市光复精细化工研究所);苯酚(天津市大茂化学试剂厂);尿素(分子纯,天津市红岩化学试剂厂);乙二胺(分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司);磷酸(优级纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);磷酸二氢钠(分析纯,天津市鑫铂特化工有限公司);磷酸氢二钠(天津市光复科技发展有限公司);柠檬黄(标准品,上海甄准生物科技有限公司);胭脂红(标准品,上海哈灵生物科技有限公司)。

1.2 掺氮碳量子点的制备

1.2.1 N-苯酚碳量子点的制备

取 25 mL 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚水溶液和 0.15 mL 的乙二胺超声混合 15 min,再转入聚四氟乙烯为衬底的高压反应釜中,在 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温干燥箱中反应 12 h,得到暗黄色的混合溶液,然后加入 20 mL 的水稀释,以 $12000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min,然后将上清液用截留分子量 1000 Da 的透析袋透析 5 h。

1.2.2 N-邻苯二酚碳量子点的制备

取 25 mL 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二酚水溶液和 0.15 mL 的乙二胺超声混合,然后转入 50 mL 以聚四氟乙烯衬底的不锈钢高压反应釜,于 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温干燥箱中反应 12 h,得到的暗棕色混合物加入 20 mL 的水稀释,然后以 $12000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,将上清液用截留分子 1000 Da 的透析袋透析 48 h。

1.3 碳量子点的表征

采用 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)对制备的 N-碳量子点的大小和微观形貌进行观察与测定。采用 KBr 压片,通过傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR200)测定氮掺杂碳量子点的红外光谱图。

1.4 氮掺杂碳量子点荧光的测定。

在 10.0 mL 聚丙烯试管中依次加入 0.6 mL 的 N-碳量子点,1.0 mL($\text{pH}=7.5$)的磷酸盐缓冲溶液,加入适量浓度的柠檬黄或胭脂红,用上述磷酸盐缓冲溶液稀释至 5.0 mL,摇匀。室温下放置 5 min,用 1 cm 荧光比色皿,在 $\lambda_{\text{ex}}=410 \text{ nm}$,扫描 350—650 nm 的发射光谱,于 $\lambda_{\text{em}}=515 \text{ nm}$ 处测定其荧光强度 F。选择所用的磷酸盐缓冲溶液作空白溶液,考察不同条件下柠檬酸和胭脂红浓度对 N-碳量子点的猝灭情况。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 N-碳量子点的选择

图 2 显示了采用同等浓度的原料所制备的两种 N-碳量子点的荧光光谱情况,1 为 N-苯酚碳量子点,2 为 N-邻苯二酚碳量子点。N-苯酚碳量子点和 N-邻苯二酚碳量子点的最大发射波长均在 515 nm 左右,对应的最大激发波长在 410 nm 左右;在紫外灯照射下观察 N-苯酚碳量子点显示亮绿色, N-邻苯二酚碳量子点显示为暗绿色,且 N-苯酚碳量子点的荧光强度较大,故后续实验采用 N-苯酚碳量子点,用于食用色素柠檬黄和胭脂红的检测。

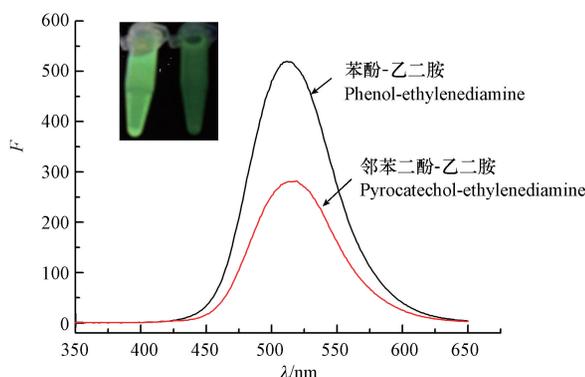


图 2 氮掺杂碳量子点(N-CQDs)荧光光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of two nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs)

进一步,通过透射电镜表征 N-碳量子点的形貌结构,如图 3(a)所示。亮绿色 N-苯酚碳量子点结构清

晰,在水溶液中颗粒大小较均匀,呈球形颗粒状分布,且具有良好的分散性;经过多张 TEM 测定可得出量子点大小分布大致情况,如图 3(b)所示,计算平均粒径大小为 4.3nm。

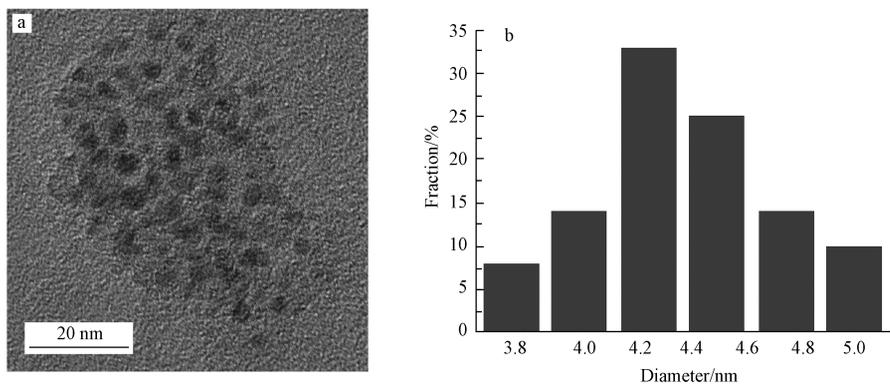


图 3 (a) N-苯酚碳量子点的透射电镜图; (b) 粒径分布图

Fig.3 (a) Transmission electron microscopy(TEM) image of N-CQDs (phenol-ethylenediamine); (b) Diameter distribution histogram

2.2 掺氮量对碳量子点的荧光强度的影响

为了获得更高荧光强度的碳量子点,测定了不同摩尔配比的苯酚和乙二胺合成的碳量子点的荧光强度,实验步骤为:移取 0.3 mL 的含氮摩尔比不同的荧光碳量子点,并稀释至 5.0 mL,用荧光分光光度计测定其荧光强度.制备不同掺氮量的碳量子点过程中,苯酚和乙二胺的摩尔数、含氮的质量分数(W_N)及其对应荧光强度见表 1.

从表 1 和图 3 可以发现,氮掺杂碳量子点可以有效地提高碳量子点的荧光强度,并且随着乙二胺比例的增加,碳量子点荧光强度逐渐增加;当乙二胺含量过多时,N-碳量子点的荧光强度反而降低了,这是因为在缺少足够的苯酚作为成核核心的情况下,大量的乙二胺单独无法有效聚集形成碳量子点.因此,该氮掺杂方法以苯酚-乙二胺摩尔比接近 1:1 时获得荧光量子点的效果最佳.

表 1 不同摩尔比合成的 N-苯酚碳量子点的荧光强度

Table 1 Fluorescence intensity of N-CQDs synthesized using different mole ratio phenol and ethylenediamine

NO.	苯酚的量 Mole number of phenol/mmol	乙二胺的量 Mole number of ethylenediamine/mmol	氮的质量分数 $W_N/\%$	荧光强度(F) Fluorescence intensity
1	4.8	0	0	131
2	3.4	1.4	9.7	148
3	2.5	2.3	17.3	442
4	2.0	2.8	22.0	412
5	1.5	3.3	27.3	209

2.3 氮掺杂碳量子点的红外光谱

图 4 为 N 苯酚($W_N = 17.3\%$)氮掺杂碳量子点的傅立叶变换红外光谱图.从 FT-IR 光谱图可以看出,在 3500—3200 cm^{-1} 为苯酚上的—O—H 键的伸缩振动,1570 cm^{-1} 左右存在胺基 N—H 的剪式振动吸收峰;1201 cm^{-1} 左右存在 C—N 的伸缩振动峰;在 1400—1600 cm^{-1} 处有苯环的特征吸收峰,在 1230 cm^{-1} 处显示苯酚的 C—O 的伸缩振动吸收峰,在 600 cm^{-1} 左右为 C—H、N—H 的变形振动吸收峰.

2.4 测试条件的优化

2.4.1 不同 pH 值的影响

取 0.6 mL 的 N-苯酚碳量子点分别加入到 4 支刻度管中,分别加入一定量的柠檬黄或胭脂红,相互作用一定时间后,再分别用 pH 值为 4、6、7.5、10 的磷酸盐缓冲溶液稀释至 3.0 mL,摇匀.以不加食用色素的相应 N-碳量子点溶液为参比,用荧光分光光度计测定其荧光强度 ΔF 随 pH 值的变化情况.

从图5中可以看出,所制备的 N-CQDs 的荧光强度(a)与柠檬黄(b)或胭脂红(c)相互作用后都产生了比较显著的荧光猝灭效应,其中以胭脂红产生的荧光猝灭效应更强,并且 pH 值大小对其荧光强度都有一定程度的影响.在弱酸性介质中影响较大,在弱碱性和中性介质中影响相对较小,这可能与柠檬黄和胭脂红分子中的酸性基团有关.经综合分析,选择 pH=7.5 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)为反应介质.

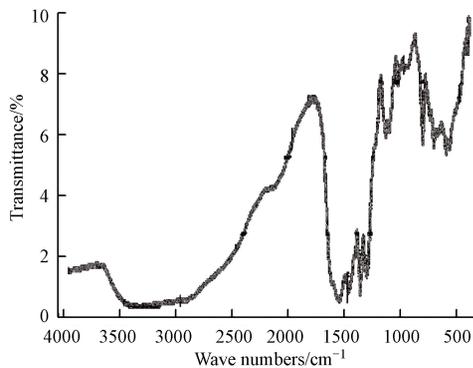


图4 氮掺杂碳量子点(苯酚/乙二胺)的红外光谱图

Fig.4 Fourier transform infrared spectrogram of N-CQDs (phenol-ethylenediamine)

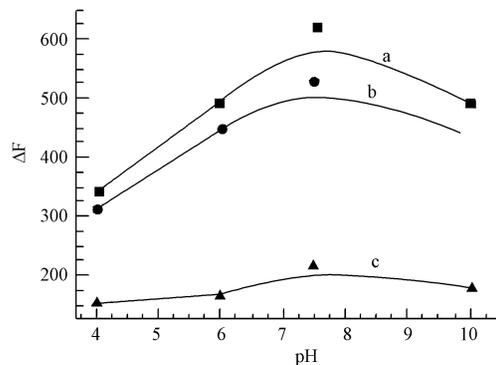


图5 磷酸盐缓冲溶液(PBS)pH 值对 N-CQDs 荧光猝灭效应的影响

(a) N-苯酚碳量子点、(b) N-苯酚碳量子点和柠檬黄、(c) N-苯酚碳量子点和胭脂红

Fig.5 Effect of pH of phosphate buffer solution (PBS) on fluorescence quenching of N-CQDs

2.4.2 N-碳量子点用量的选择

为了提高检测食用色素柠檬黄和胭脂红的灵敏度,选择合适的 N-碳量子点浓度至关重要.移取不同体积的 N-CQDs 并用 pH=7.5 的磷酸盐缓冲溶液稀释至 5.0 mL,测得荧光强度与 N-碳量子点的浓度的关系如图6所示.研究发现,荧光强度随着 N-碳量子点浓度的增加而增强,但当加入 600 μ L 以后,N-碳量子点的荧光强度增加趋于平稳.

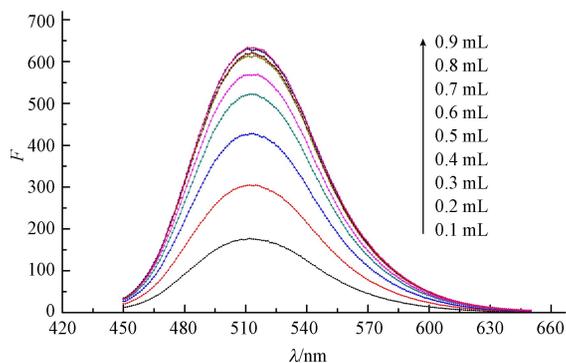


图6 不同浓度 N-碳量子点的荧光光谱图

Fig.6 Fluorescence spectra of different concentrations of N-CQDs

2.4.3 反应时间和温度的选择

为考察反应时间对 N-碳量子点荧光猝灭效应的影响,移取一定量的 N-碳量子点并加入定量的柠檬黄和胭脂红,然后用 pH=8 的磷酸盐缓冲溶液稀释至 5.0 mL,以稀释后不加色素的 N-碳量子点为溶液空白,测定不同反应时间对荧光猝灭效应的影响.经试验发现,在 5 min 时间之内,柠檬黄对 N-碳量子点的荧光猝灭效应趋于平稳;而胭脂红在刚开始的 1 min 之内其猝灭效应变化值 ΔF 较大,随后 ΔF 的变化趋势渐小,到 5 min 时趋于平稳.综合分析,反应时间控制在 5 min 为宜.

在最佳反应时间内,以猝灭剂(柠檬黄和胭脂红)对 N-碳量子点的荧光猝灭效应为参考,考察了 25、32、39 $^{\circ}$ C 下未加入和加入定量猝灭剂时,N-荧光碳量子点的荧光强度变化值 ΔF .结果表明荧光强度变化值 ΔF 随温度的升高而减小,故后续相关试验均在 25 $^{\circ}$ C 室温条件下进行.

2.5 荧光猝灭机理

为了推测食用色素柠檬黄和胭脂红对 N-碳量子点荧光猝灭机制,通常采用 Stern-Volmer 方程来描述^[15-17]:

$$F_0/F = 1 + K_{sv} [Q] = 1 + K_q \tau_0 [Q] \quad (1)$$

式(1)中, F_0 和 F 分别为未加入和加入猝灭剂(食用色素柠檬黄或胭脂红)时 N-荧光碳量子点的荧光强度; K_{sv} 为动态荧光猝灭速率常数; K_q 为猝灭过程的速率常数; τ_0 为无猝灭剂时荧光分子的平均寿命(碳量子点的荧光寿命 τ_0 一般约为 1ns,食用色素小分子的加入对碳量子点的荧光寿命几乎无影响^[18]).

猝灭过程中可能发生动态猝灭,即荧光猝灭剂与荧光物质的激发态分子之间的相互作用,也可能发生静态猝灭即荧光猝灭剂与荧光物质的基态分子之间的相互作用,并生成不发光的基态化合物.对于静态猝灭,猝灭常数 K_{sv} 随着温度升高而减小,而动态猝灭的猝灭常数,则随温度升高而增大^[19].从图 7 和表 2 中可以看出, K_{sv} 随着温度升高而减小,柠檬黄与 N-CQDs 的荧光猝灭是静态猝灭.

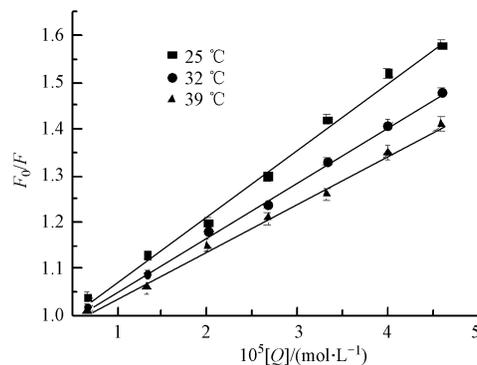


图 7 不同温度下柠檬黄猝灭 N-碳量子点的 Stern-Volmer 曲线

Fig.7 Stern-Volmer plots for the quenching of N-CQDs by Tartrazine at different temperature (The concentrations of N-CQDs = $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Phosphate-buffered saline solutions at pH = 7.5 in $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ solution of sodium phosphate)

表 2 不同温度下柠檬黄与 N-CQDs 相互作用的 Stern-Volmer 猝灭常数

Table 2 Stern-Volmer constants of interaction between N-CQDs and Tartrazine at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	线性回归方程 Linear regression equation	$K_{sv}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$K_q/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	R^2
25	$F_0/F = 1.42 \times 10^4 [Q] + 0.936$	1.42×10^4	1.42×10^{14}	0.994
32	$F_0/F = 1.18 \times 10^4 [Q] + 0.938$	1.18×10^4	1.18×10^{14}	0.998
39	$F_0/F = 1.02 \times 10^4 [Q] + 0.935$	1.02×10^4	1.02×10^{14}	0.995

胭脂红对 N-碳量子点有猝灭效应如图 8 所示.试验结果表明, $(F_0/F - 1)$ 与胭脂红的浓度 $[Q]$ 呈一定的指数关系,说明胭脂红对 N-碳量子点的猝灭也为是静态猝灭,且具有比柠檬黄更强的猝灭效应,其猝灭效率随着磺酸基个数的增加而呈现某种指数状态变化.当静态猝灭时的猝灭剂有多个结合点时,其结合常数与结合位点数可从下式获得^[20]:

$$\lg(F_0/F - 1) = \lg K_a + n \lg [Q] \quad (2)$$

式(2)中, n 为表观结合点, K_a 为表观结合常数.

根据公式(2),由 $\lg(F_0/F - 1)$ 对 $\lg [Q]$ 进行线性拟合,柠檬黄和胭脂红的 $\lg(F_0/F - 1)$ 与 $\lg [Q]$ 之间均存在良好的线性关系.依照线性回归方程中的斜率和截距即可求出食用色素与 N-CQDs 相互作用的结合常数 K_a 及结合位点数 n (见表 3).结果表明:柠檬黄和胭脂红与 N-CQDs 之间都存在较强的结合力,其中胭脂红与 N-CQDs 之间的结合力更强,胭脂红的猝灭效应大于柠檬黄; n 值均大于 1,说明柠檬黄和胭脂红与 N-CQDs 之间存在不止一个结合位点.

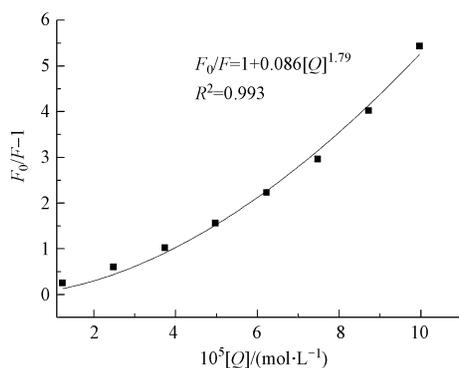


图 8 氮掺杂量子点的荧光猝灭与胭脂红浓度之间的关系

Fig.8 Relationship between the quenching amounts of N-CQDs by Ponceau 4R and the concentrations of Ponceau 4R

表 3 根据 Stern-Volmer 方程得到的胭脂红与 N-CQDs 相互作用的结合参数

Table 3 Binding parameters of N-CQDs by Tartrazine, Ponceau 4R, the number of binding site (n), and binding constants (K_a)

色素 Azo dyes	线性回归方程 Linear regression equation	$K_a/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	n	R^2
柠檬黄 Tartrazine	$\lg(F_0/F-1) = 1.37\lg [Q] + 5.720$	5.25×10^5	1.37	0.991
胭脂红 Ponceau 4R	$\lg(F_0/F-1) = 1.46 \lg [Q] + 6.492$	3.10×10^6	1.46	0.992

2.6 食用色素浓度对 N-CQDs 猝灭效应的影响

柠檬黄储备液的浓度为 $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 胭脂红储备液的浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 参照“2.4”的试验方法, 以 $\text{pH}=7.5$ 的磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 为溶剂, 在最佳条件下, 考察了不同柠檬酸和胭脂红的浓度对 N-碳量子点荧光猝灭效应的影响. 结果表明, 随着食用色素柠檬黄和胭脂红加入量的逐渐增加, 荧光强度逐渐减弱, 猝灭效应增强, 当胭脂红用量达到 $30 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, N-CQDs 荧光几近完全猝灭. 而且, 柠檬黄浓度 $[Q]$ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 $0-80 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与 N-碳量子点体系的荧光猝灭程度 ($\lg F_0/F$) 呈现良好的线性关系: $\lg F_0/F = 0.0047 [Q] - 0.015$, 相关系数 (R^2) 为 0.994. 胭脂红浓度 $[Q]$ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 $0-40 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与 N-碳量子点体系的荧光猝灭程度 ($\lg F_0/F$) 亦呈现良好的线性关系: $\lg F_0/F = 0.0252 [Q] - 0.0052$, 相关系数 (R^2) 为 0.996. 根据 IUPAC 规定, 检出限 (DL) 用 $3\sigma/k$ 计算 (其中 σ 为测定 11 次空白溶液的标准偏差, k 为工作曲线的斜率), 测得柠檬黄和胭脂红的检出限 DL 分别为 8.20 和 $1.54 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 其它方法的检出限见表 4.

表 4 本方法和其他方法检出限的比较

Table 4 The comparison between the detection limit of this method and that reported by other methods

分析方法 Method	柠檬黄 Tartrazine/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	胭脂红 Ponceau 4R/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	文献 References
酶联免疫吸附 (icELISA)	-	1.32	[21]
高效液相色谱法 (HPLC)	4.73	5.48	[22]
	18.5	-	[23]
电分析法 Electrochemical sensor	2.0	0.8	[24]
	8.6	-	[25]
分光光度法 Spectrophotometry method	60	53	[26]
荧光法 Fluorescence analysis	8.20	1.54	本研究

经比较发现, 本方法中食用色素柠檬黄和胭脂红的检出限约等同于或优于部分文献报道方法, 如: 酶联免疫分析法^[20]、高效液相色谱分析法^[21]、分光光度法等^[18,22]. 由于《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准 GB2760—2014》规定食品中柠檬黄和胭脂红的添加限量分别为 $0.05-0.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.025-$

$0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 欧盟规定食品中柠檬黄和胭脂红的添加限量分别为 $0.1\text{—}0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1\text{—}0.25 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 故该法可用于饮料中柠檬黄和胭脂红的灵敏检测。

2.7 样品测量

取一定量的某菠萝饮料样品暴气后, 加热煮沸除去 CO_2 , 取适量用二次水稀释后, 按“1.4 氮掺杂碳量子点荧光的测定”的方法进行试验, 并计算饮料样品中柠檬黄和胭脂红含量。同时, 另取一份样品进行加标试验, 处理方法与平行样品相同, 添加量见表 5。以实际样品测试的平均值作为样品中色素的原含量, 回收率在 $86.7\%\text{—}105.0\%$ 之间, 表明该方法简单快速、选择性好, 可望用于实际样品的检测。

表 5 实际饮料中柠檬黄和胭脂红的测定

Table 5 Analytical results of tartrazine and Ponceau 4R in drinks

样品 Drinks	柠檬黄 Tartrazine			胭脂红 Ponceau 4R		
	测定值 Detected/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量 Spiked/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/% Recovery	测定值 Detected/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量 Spiked/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/% Recovery
矿泉水 Mineral water	—	5.0	102.5	—	4.0	105.0
		10.0	99.1		8.0	101.2
菠萝饮料 Pineapple juice	6.58	5.0	86.7	0.8	4.0	89.3
		10.0	89.4		8.0	87.9

3 结论 (Conclusion)

本文以苯酚作为碳源、乙二胺为氮源, 采用一步水热法制备了荧光量子产率较高的掺氮碳量子点, 分析了柠檬黄、胭脂红对 N-荧光碳量子点的猝灭机制, 并基于该类食用色素对 N-碳量子点体系灵敏的荧光猝灭特性, 构建了一种简便、快速地检测废水中偶氮类色素柠檬黄和胭脂红的新方法, 用于实际样品检测结果令人满意。

参考文献 (References)

- [1] ZHANG J, DOMG L, YU S H. A selective sensor for cyanide ion (CN) based on the inner filter effect of metal nanoparticles with photoluminescent carbon dots as the fluorophore [J]. *Sci Bull*, 2015, 60: 785-791.
- [2] CAO L, WANG X, MEZIANI M J, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(37): 11318-11319.
- [3] 傅鹏, 周丽华, 唐连凤, 等. 碳量子点的制备及其在能源与环境领域应用进展 [J]. *应用化学*, 2016, 33(7): 742-755.
FU P, ZHOU L H, TANG L F, et al. Progress in preparation of carbon quantum dots and its application in the fields of energy and environment [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, 33(7): 742-755 (in Chinese).
- [4] ZHAO Q L, ZHANG Z L, HUANG B H, et al. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite [J]. *Chemical Communications*, 2008, 41(41): 5116-5118.
- [5] SAHU S, BEFERA B, MAITI T K, et al. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: Application as excellent bio-imaging agents [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(70): 8835-8837.
- [6] HSU P C, CHANG H T. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: Role of functional groups [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(33): 3984-3986.
- [7] ZHANG Y Q, MA D K, ZHUANG Y, et al. One-pot synthesis of N-doped carbon dots with tunable luminescence properties [J]. *J. Materials Chemistry*, 2012, 22(33): 16714-16718.
- [8] TALASKA G, AL-ZOUGHLOOL M. Aromatic amines and biomarkers of human exposure [J]. *J. Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 2003, 21(2): 133-164.
- [9] 刘胜男, 张国庆, 王素方, 等. 高效液相色谱法同时测定果蔬汁饮料中 20 种禁限用食品添加剂 [J]. *轻工学报*, 2016, 31(4): 23-29.
LIU S N, ZHANG G Q, WANG S F, et al. Simultaneous determination of 20 restricted food additives in fruit and vegetable juice beverage by HPLC [J]. *Journal of Light Industry*, 2016, 31(4): 23-29 (in Chinese).
- [10] YOSHIOKA N, ICHIHASHI K. Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by high-performance liquid chromatography using a short column with photodiode array detection [J]. *Talanta*, 2008, 74(5): 1408-1413.

- [11] 宋丹萍, 张宏, 李琪. 国内外食用色素标准的比较及检测方法的研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(3): 295-300.
SONG D P, ZHANG H, LI Q. Comparison of national standards for edible pigments between china and foreign countries and progress on analytical techniques [J]. Food Science, 2014, 35(3): 295-300(in Chinese).
- [12] 杨熙, 吴惠勤, 黄芳, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定粉条中6种人工合成色素[J]. 分析实验室, 2015, 34(6): 672-676.
YANG X, WU H Q, HUANG F, et al. Determination of six kinds of synthetic pigments in starch noodles by HPLC-MS/MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(6): 672-676(in Chinese).
- [13] 王雪莲, 马博雅, 王首忠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中9种人工色素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(1): 128-134.
WANG X L, MA B Y, WANG S Z, et al. Simultaneous determination of 9 kinds of synthetic colorants in food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(1): 128-134(in Chinese).
- [14] 朱振宝, 张亚莉, 贾玮, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道离子阱质谱测定植物提取物中的7种合成色素[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 196-201.
ZHU Z B, ZHANG Y L, JIA W, et al. Determination of 7 artificial dyes in plant extracts by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbit trap high-resolution mass spectrometry [J]. Food Science, 2017, 38(24): 196-201(in Chinese).
- [15] WANG Y Q, ZHANG H M, ZHANG G C, et al. Interaction of the flavonoid hesperidin with bovine serum albumin: A fluorescence quenching study [J]. Journal of Luminescence, 2007, 126: 211-218.
- [16] PAPAPOULOU A, GREEN R J, FRAZIER R A. Interaction of flavonoids with bovine serum albumin: A fluorescence quenching study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(1): 158-163.
- [17] 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[J]. 环境化学, 2014, 33(4): 684-688.
BAN R, LI Y M, DU H J, et al. Fluorescence resonance energy transfer base on Mn-doped ZnS quantum dots for the determination of Malachite Green in Water [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(4): 684-688(in Chinese).
- [18] 邓小燕, 李佳渝, 谭克俊. 基于碳量子点荧光分光光度法检测叶酸[J]. 分析化学, 2014, 42(4): 542-546.
DENG X Y, LI J Y, TAN K J. Carbon quantum dots-based fluorescence spectrophotometric assay of folic acid [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 42(4): 542-546(in Chinese).
- [19] XU H, YANG X P, LI G, et al. Green synthesis of fluorescent carbon dots for selective detection of tartrazine in food samples [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(30): 6707-6714.
- [20] ZHAO H W, GE M, ZHANG Z X, et al. Spectroscopic studies on the interaction between riboflavin and albumins [J]. Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2006, 65(3-4): 811-817.
- [21] DONG Y Q, ZHANG J, XING Y, et al. Quantification of ponceau 4R in foods by indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay (icELISA) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(28): 6338-6345.
- [22] 马康, 蒋孝雄, 赵敏, 等. 高效液相色谱法同时测定软饮料中20种食品添加剂[J]. 分析化学, 2012, 40(11): 1661-1667.
MA K, JIANG X X, ZHAO M, et al. Simultaneous determination of 20 food additives in drinks by high performance liquid chromatography coupled with photo-diode array detector [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 40(11): 1661-1667(in Chinese).
- [23] LI W J, ZHOU X, TONG S S, et al. Poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N'-methylene bisacrylamide) monolithic column embedded with γ -alumina nanoparticles microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of synthetic food dyes in soft drink samples [J]. Talanta, 2013, 105: 386-392.
- [24] ZHANG Y Y, HU L T, LIU X, et al. Highly-sensitive and rapid detection of ponceau 4R and tartrazine in drinks using alumina microfibers-based electrochemical sensor [J]. Food Chemistry, 2015, 166: 352-357.
- [25] DENG K Q, LI C X, LI X F, et al. Simultaneous detection of sunset yellow and tartrazine using the nanohybrid of gold nanorods decorated graphene oxide [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 780: 296-302.
- [26] ALTIN Z S, TOPTAN S. Determination of tartrazine and ponceau-4R in various food Samples by Vierordt's Method and ratio spectra first-order derivative UV spectrophotometry [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2002, 15(6): 667-683.