

文章编号: 1000-7032(2018)03-0388-06

# 以香烟过滤嘴为原料制备碳量子点应用于多巴胺的测定

彭小珊, 苏安梅, 文辉忠\*, 钟青梅, 陈羽烨, 王益林\*

(广西大学化学化工学院 广西生物炼制重点实验室, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 以香烟过滤嘴为原料, 采用水热法制备碳量子点; 基于多巴胺能猝灭碳量子点荧光的实验现象, 发展了一种以碳量子点为荧光探针、在 pH = 8.0 的磷酸盐缓冲溶液中测定多巴胺的分析方法, 并探讨了荧光猝灭机理。在选定的实验条件下, 当多巴胺浓度在 1.2 ~ 84.0  $\mu\text{mol/L}$  范围内时, 荧光强度的猝灭值与浓度呈良好的线性关系, 方法的检出限( $3\sigma/k$ )为 0.80  $\mu\text{mol/L}$ 。采用该方法对实际样品中的多巴胺进行测定, 结果满意。

**关键词:** 碳量子点; 荧光猝灭; 测定; 多巴胺

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183903.0388

## Preparation of Carbon Quantum Dots from Cigarette Filters for Detection of Dopamine

PENG Xiao-shan, SU An-mei, WEN Hui-zhong\*, ZHONG Qing-mei, CHEN Yu-ye, WANG Yi-lin\*

(Guangxi Key Laboratory of Biorefinery, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: gxuwen@126.com; theanalyst@163.com

**Abstract:** Carbon quantum dots (CQDs) were prepared by hydrothermal treatment with cigarette filters as raw material. The results indicate that the fluorescence could be quenched by dopamine with high specificity. Based on this phenomenon, a fluorescence sensor was developed for the detection of dopamine in phosphate solutions (pH = 8.0). Furthermore, the quenching mechanism of the CQDs was elucidated. The fluorescence quenching value showed linear responses with dopamine concentration ranging from 1.2 to 84.0  $\mu\text{mol/L}$  with the detection limit of 0.80  $\mu\text{mol/L}$  ( $3\sigma/k$ ). Satisfactory results were achieved when the method was submitted to the determination of dopamine in real samples.

**Key words:** carbon quantum dots; fluorescence quenching; detection; dopamine

## 1 引 言

多巴胺(Dopamine, DA)是哺乳动物体内一种重要的神经传递物质,它在神经系统、心血管系统、肾脏及内分泌系统中发挥着重要作用<sup>[1]</sup>。若生物体内的DA分泌不足,会导致神经肌肉失调,甚至引发帕金森氏症、老年痴呆症、心脏病、癫痫症和各种精神

疾病<sup>[2]</sup>。因此,DA是一些疾病检测的重要指标。此外,作为一种心血管药物,DA在临床上广泛用于治疗神经紊乱、支气管哮喘、高血压及感染性休克等<sup>[3]</sup>。因此,检测DA既有重要的理论意义也有临床应用价值。目前,已报道的DA检测方法主要有电化学法<sup>[4]</sup>、化学发光法<sup>[5]</sup>、高效液相色谱法<sup>[6]</sup>、比色法<sup>[7]</sup>及荧光法<sup>[8]</sup>等。

收稿日期: 2017-07-24; 修订日期: 2017-09-28

基金项目: 广西自然科学基金(2014GXNSFAA118328); 广西生物炼制重点实验室开放基金(GXKLB-2)资助项目

Supported by Natural Science Foundation of Guangxi (2014GXNSFAA118328); Opening Project of Guangxi Key Laboratory of Biorefinery (GXKLB-2)

碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)是一种新型荧光探针,与传统的半导体量子点相比,CQDs具有制备成本低、没有毒性、生物相容性好等优势,在化学分析<sup>[9-10]</sup>和生物传感<sup>[11-12]</sup>等研究领域得到了广泛应用。文献报道的CQDs制备方法很多,但一般采用人工制备的含碳化合物为原料<sup>[13-15]</sup>。近年来,一些利用天然生物质,如苹果汁<sup>[16]</sup>和枸杞<sup>[17]</sup>等为原料,采用绿色概念制备CQDs的方法相继出现。本文以丢弃的香烟过滤嘴为原料,制备荧光强度高、水溶性和稳定性好的CQDs;基于DA在碱性条件下的氧化产物(多巴胺醌)与CQDs发生电荷转移而使CQDs发生荧光猝灭的原理,发展一种荧光猝灭测定DA含量的分析方法,并应用于实际样品的测定,测定结果令人满意。

## 2 实 验

### 2.1 主要试剂与仪器

主要试剂有:盐酸多巴胺(99.0%,上海毕得医药科技有限公司), $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (分析纯,广东光华科技股份有限公司), $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (分析纯,广东光华科技股份有限公司),抗坏血酸、尿酸、麦芽糖、葡萄糖、乳糖、苏氨酸、苯丙氨酸、甘氨酸、丙氨酸(分析纯,天津市大茂化学试剂厂),蔗糖、葡萄糖、果糖(分析纯,天津登科化学有限公司)。

测试仪器包括RF-5301荧光分光光度计(岛津),UV-4802紫外可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司),HH-S2数显恒温水浴锅(金坛市医疗仪器厂),DHG-9146A电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

### 2.2 实验步骤

#### 2.2.1 碳量子点的制备

本文以丢弃的香烟过滤嘴为碳源,采用水热法制备CQDs。具体方法简述如下:将香烟过滤嘴外边的纸撕掉,取出过滤嘴并掰开成片状,水洗后在烘箱中低温(60℃)烘干;称取上述过滤嘴0.40g,放入聚四氟乙烯内衬,加40mL去离子水,盖好盖子,放入反应釜中,将拧紧后的反应釜放入烘箱,在200℃下反应6h后自然冷却;收集反应后的溶液,经0.45μm的滤膜过滤后定容到250mL备用。

#### 2.2.2 多巴胺的测定

在系列10mL比色管中依次加入5.0mL磷

酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液(pH=8.0)、1.0mL CQDs、1.0mL不同浓度的DA胺标准溶液,充分混匀,用去离子水定容到刻度后放入35℃的恒温水浴锅中培育4h。随后,将比色管从水浴锅中取出并在室温下冷却,用RF-5301型荧光分光光度计测荧光强度( $F$ )。同时做DA试剂空白( $F_0$ )。测定时激发波长选用356nm,激发和发射狭缝都设置为5.0nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 碳量子点的表征

图1是CQDs的透射电镜及粒径分布图,可以看出,制备的CQDs分散性好,颗粒呈球状,粒度分布比较均匀,尺寸介于2.8~9.6nm之间,平均粒径5.9nm,与文献[18]报道的CQDs粒度范围一致。

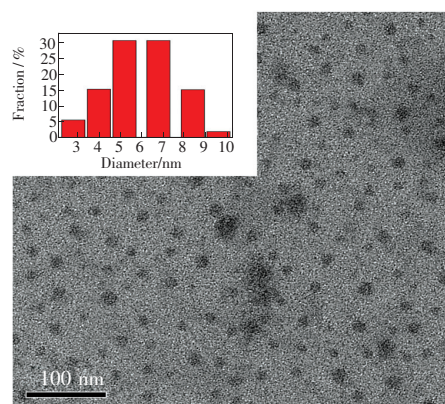


图1 碳量子点的透射电镜及粒径分布图

Fig. 1 TEM image of CQDs and the corresponding size distribution histogram

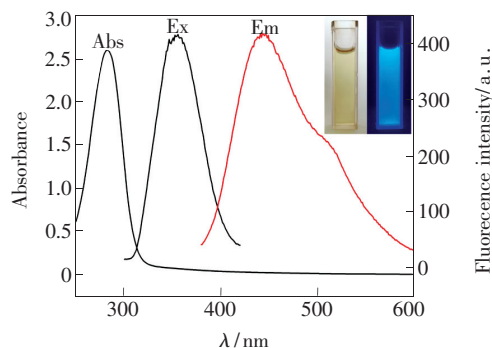


图2 碳量子点的紫外可见光谱及荧光光谱图。插图为在日光(左)和紫外光(右)下的实物照片。

Fig. 2 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of CQDs. Inset: photographs of the solution of CQDs taken under visible light (left) and under 365 nm UV light (right).

从图 2 可以看出, CQDs 溶液在日光下呈淡黄色, 在 365 nm 紫外光的照射下, 发明亮的蓝色荧光。如文献[19]报道, 本文制备的 CQDs 的荧光发射波长也随激发波长的变化而变化。我们认为产生这一现象的原因可能与 CQDs 的粒度分布有关, 一定波长的光激发一定粒度的 CQDs 发射一定波长的荧光。光谱测量表明, 本实验制备的 CQDs 在 356 nm 光激发下具有最强的荧光发射, 荧光光谱的最大发射波长位于 460 nm 处(图 2)。根据文献[20]方法, 以罗丹明 6G(荧光量子产率 95%)为参比, 测得 CQDs 的荧光量子产率为 11%; 紫外可见吸收光谱在 260 nm 处有一强吸收峰, 该峰来自于 C=C 共轭双键的  $\pi-\pi^*$  跃迁<sup>[21]</sup>。

### 3.2 多巴胺对碳量子点的荧光猝灭及其机理探讨

常温下, 在 CQDs 溶液中加入 DA 后其荧光强度没有变化; 经低温加热一定时间后, DA 能猝灭 CQDs 的荧光。图 3 是在磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液中, CQDs 及 CQDs-DA 在 35 °C 的恒温水浴锅中反应 4 h 后的荧光光谱。可以看出, 在 CQDs-DA 体系中, CQDs 的荧光明显降低。研究表明, 碱性条件下, DA 可被 O<sub>2</sub> 氧化而产生多巴胺醌, 而多巴胺醌是强吸电子体<sup>[22]</sup>。因此, 我们认为 DA 猝灭 CQDs 荧光的可能机理是电荷转移, 即 DA 被氧化后生成的多巴胺醌与 CQDs 激发态分子之间发生电荷转移而引起荧光猝灭。

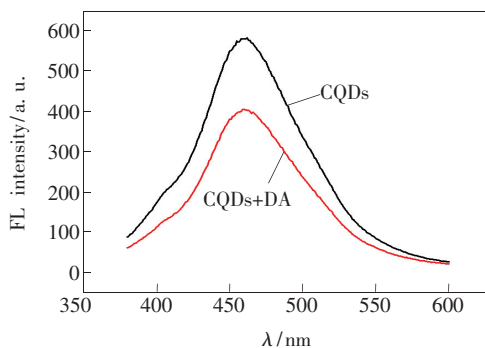


图 3 加入多巴胺前后碳量子点的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of CQDs in the absent and presence of dopamine

### 3.3 多巴胺的测定

#### 3.3.1 测定条件的选择

pH 值的大小既影响 CQDs 的荧光强度也影响多巴胺醌的生成。本文在磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲体系中研究了 pH 值对 CQDs 荧光猝灭

的影响。图 4 数据表明, 在 pH = 6 ~ 8 的范围内, CQDs 的荧光随 pH 值的升高而增强; 而 CQDs-DA 体系的荧光随 pH 值的升高而降低, 这与碱性条件有利于多巴胺醌的产生一致。后续实验选择在 pH = 8.0 的缓冲溶液中进行。

DA 的还原性比较强, 但在常温下被溶液中溶解 O<sub>2</sub> 氧化的速度非常慢。图 5 实验数据表明, 常温下 DA 对 CQDs 的荧光几乎没有猝灭作用; 随着温度的升高, 荧光猝灭逐渐增强, 当温度到

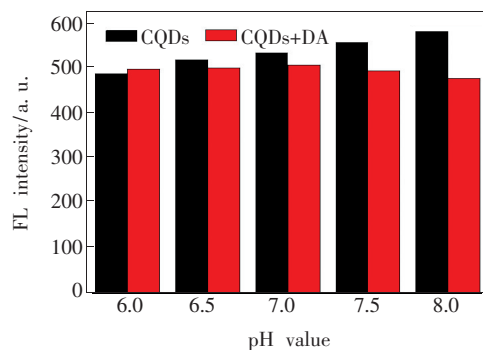


图 4 不同 pH 值条件下加与不加多巴胺时碳量子点的荧光响应

Fig. 4 Fluorescence responses of CQDs in the absence and presence of dopamine at different pH values

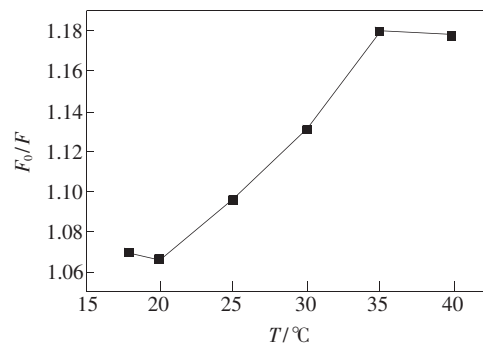


图 5 温度对荧光响应的影响

Fig. 5 Temperature-dependent fluorescence response

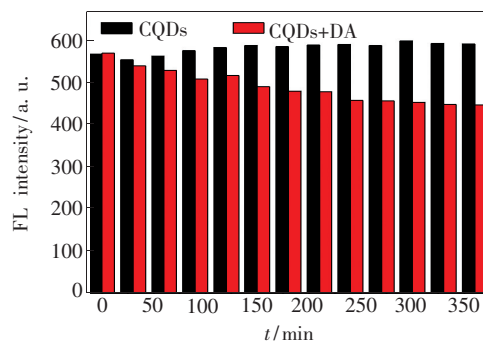


图 6 时间对荧光响应的影响

Fig. 6 Time-dependent fluorescence response

35 ℃后,继续升温则效果甚微。因此,实验选择在35 ℃的温度下培育一定时间后进行荧光测定。

图6是在35 ℃水浴锅中培育不同时间后CQDs及CQDs-DA体系的荧光测定结果。可以看出,CQDs-DA体系的荧光强度随反应时间延长而明显下降,且4小时后继续延长时间而效果甚微。因此,实验选择在35 ℃水浴锅中培育4 h后进行荧光测定。

### 3.3.2 方法的分析性能

根据实验方法,在选定的实验条件下测定了CQDs在不同浓度DA溶液中的荧光光谱。数据表明,当DA浓度在1.2~84.0 μmol/L范围内时,荧光强度的猝灭值与DA浓度呈良好的线性

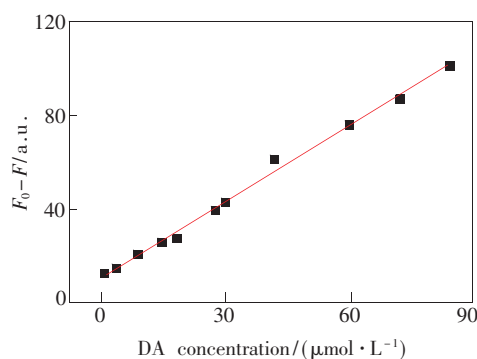


图7 荧光猝灭与DA浓度的关系

Fig.7 Relationship between the fluorescence quenching and the concentration of DA

关系(图7),线性回归方程为 $\Delta F = 1.08C + 11.1$  ( $\Delta F = F_0 - F$ ,  $C$ 为DA浓度,单位:μmol/L),相关系数 $R^2$ 为0.996,方法检出限( $3\sigma/k$ )为0.80 μmol/L。对含36 μmol/L DA的溶液连续测定5次,测定结果的相对标准偏差为2.7%。说明该方法的灵敏度和精密度较高,满足微量分析要求。

### 3.3.3 共存物的影响

本文拟对尿液样品中的DA进行分析测定。因此,我们考察了尿液中可能存在的其他成分如氨基酸、糖类、抗坏血酸、尿酸及常见阴阳离子等对测定结果的影响。当DA浓度为60 μmol/L时,可允许的共存成分倍数为:5倍的抗坏血酸和尿酸;20倍的甘氨酸、苯丙氨酸、苏氨酸、精氨酸、丙氨酸、赖氨酸;50倍的葡萄糖、麦芽糖、果糖、乳糖、蔗糖;100倍的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ ;200倍的 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。该方法的选择性好,可应用于实际样品的测定。

### 3.3.4 分析应用

为进一步研究方法的实用性,收集2名志愿者尿液用磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液(pH=8.0)稀释5倍,取稀释后的尿液1.0 mL,按实验方法进行多巴胺的回收率测定,具体结果如表1所示。可以看出,测定结果相对标准偏差和方法回收率都在可以接受的范围内,该方法可应用于实际样品的分析。

表1 尿液样品中盐酸多巴胺的回收率实验( $n=5$ )

Tab.1 Recovery of standard addition of dopamine hydrochloride in real urine samples ( $n=5$ )

样品	加入量/(μmol·L <sup>-1</sup> )	回收量/(μmol·L <sup>-1</sup> )	相对标准偏差 RSD/%	回收率/%
1	12.0	11.5	2.8	95.8
2	60.0	61.6	3.5	102.6

## 4 结 论

以丢弃的香烟过滤嘴为原料制备水溶性碳量子点;基于多巴胺在碱性条件下的氧化产物(多巴胺醌)与碳量子点发生电荷转移而使碳量子点

发生荧光猝灭的原理,发展一种荧光猝灭测定多巴胺含量的分析方法,并应用于实际样品的测定,测定结果令人满意。本研究提供了一种以废弃物为原料制备碳量子点的新方法,具有操作简单、成本低、对环境无污染、对人体健康无害等优势。

## 参 考 文 献:

[1] 刘伟祿,李聪,唐柳,等. 石墨烯-聚苯乙烯磺酸盐-铂复合物的制备及在多巴胺检测中的应用[J]. 分析化学, 2013, 41(5):714-718.

LIU W L, LI C, TANG L, et al. Synthesis and application of graphene-poly(styrene sulfonate)-Pt nanocomposite in amperometric determination of dopamine [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2013, 41(5):714-718. (in Chinese)



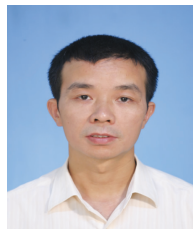
- [ 2 ] QIAN T, YU C F, ZHOU X, *et al.*. Ultrasensitive dopamine sensor based on novel molecularly imprinted polypyrrole coated carbon nanotubes [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2014, 58:237-241.
- [ 3 ] 张翠忠, 王丽伟, 卢永课, 等. 基于单壁碳纳米管/Nafion/铜纳米粒子复合材料的多巴胺传感器的研制 [J]. *分析化学*, 2016, 44(8):1263-1269.  
ZHANG C Z, WANG L W, LU Y K, *et al.*. A novel dopamine sensor based on single-walled carbon nanotubes/nafion/copper nanoparticles nanocomposites [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2016, 44(8):1263-1269. (in Chinese)
- [ 4 ] 李冲, 贾丽萍, 马荣娜, 等. 聚乙烯亚胺功能化石墨烯修饰电极同时测定抗坏血酸、多巴胺、尿酸和色氨酸 [J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(7):1282-1290.  
LI C, JIA L P, MA R N, *et al.*. Simultaneous detection of ascorbic acid, opamine, uric acid and tryptophan on the PEI-graphene modified electrode [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2015, 36(7):1282-1290. (in Chinese)
- [ 5 ] LI L L, LIU H Y, SHEN Y Y, *et al.*. Electrogenerated chemiluminescence of Au nanoclusters for the detection of dopamine [J]. *Anal. Chem.*, 2011, 83(3):661-665.
- [ 6 ] FERRY B, GIUF E P, SANDU I, *et al.*. Analysis of microdialysate monoamines, including noradrenaline, dopamine and serotonin, using capillary ultra-high performance liquid chromatography and electrochemical detection [J]. *J. Chromatogr. B*, 2014, 951:52-57.
- [ 7 ] 冯娟娟, 赵祎曼, 王海燕. 纳米银比色法检测多巴胺 [J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(7):1269-1274.  
FENG J J, ZHAO Y M, WANG H Y. Colorimetric detection of dopamine based on silver nanoparticles [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2015, 36(7):1269-1274. (in Chinese)
- [ 8 ] 赵振盛, 郭旭东, 李沙瑜, 等. 反应型比例荧光探针检测多巴胺 [J]. *化学学报*, 2016, 74:593-596.  
ZHAO Z S, GUO X D, LI S Y, *et al.*. Reaction-based ratiometric fluorescence probes for dopamine detection [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2016, 74:593-596. (in Chinese)
- [ 9 ] 苏安梅, 钟青梅, 余姝轶, 等. 碳量子点荧光猝灭法测定饮料中日落黄 [J]. *发光学报*, 2017, 38(4):530-534.  
SU A M, ZHONG Q M, YU S Y, *et al.*. Fluorescence quenching method for determination of sunset yellow in drinks with carbon quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(4):530-534. (in Chinese)
- [ 10 ] HUANG H, WANG B D, CHEN M, *et al.*. Fluorescence turn-on sensing of ascorbic acid and alkaline phosphatase activity based on graphene quantum dots [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, 235:356-361.
- [ 11 ] WANG G L, FANG X, WU X M, *et al.*. Label-free and ratiometric detection of nuclei acids based on graphene quantum dots utilizing cascade amplification by nicking endonuclease and catalytic G-quadruplex DNAzyme [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2016, 81:214-220.
- [ 12 ] 马红燕, 王艳妮. 石墨烯量子点荧光探针测定肾上腺色腺 [J]. *发光学报*, 2016, 37(2):230-236.  
MA H Y, WANG Y N. Detection of carbazochrome by graphene quantum dot fluorescence probe [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(2):230-236. (in Chinese)
- [ 13 ] PAN J H, ZHENG Z Y, YANG J Y, *et al.*. A novel and sensitive fluorescence sensor for glutathione detection by controlling the surface passivation degree of carbon quantum dots [J]. *Talanta*, 2017, 166:1-7.
- [ 14 ] KE J, LI X Y, ZHAO Q D, *et al.*. Upconversion carbon quantum dots as visible light responsive component for efficient enhancement of photocatalytic performance [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2017, 496:425-433.
- [ 15 ] LI H, HE X, LIU Y, *et al.*. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties [J]. *Carbon*, 2011, 49:605-609.
- [ 16 ] XU Y, TANG C J, HUANG H, *et al.*. Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots for detection of  $Hg^{2+}$  [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2014, 42(9):1252-1258.
- [ 17 ] 胡月芳, 张亮亮, 林丽云, 等. 基于枸杞为原料的碳量子点制备及作为荧光探针高灵敏检测 D-青霉胺 [J]. *中国科学:化学*, 2017, 47:258-266.  
HU Y F, ZHANG L L, LIN L Y, *et al.*. Preparation of carbon quantum dots from lycium chinensis and as a fluorescent probe for high sensitive detection of D-penicillamine [J]. *Sci. Sin. Chim.*, 2017, 47:258-266.
- [ 18 ] LIANG Z C, ZENG L, CAO X D, *et al.*. Sustainable carbon quantum dots from forestry and agricultural biomass with amplified photoluminescence by simple  $NH_4OH$  passivation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2:9760-9766.
- [ 19 ] DONG Y Q, SHAO J W, CHEN C Q, *et al.*. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by

tuning the carbonization degree of citric acid [J]. *Carbon*, 2012, 50: 4738-4743.

- [20] GRABOLLE M, SPIELES M, LESNYAK V, *et al.*. Determination of the fluorescence quantum yield of quantum dots: suitable procedures and achievable uncertainties [J]. *Anal. Chem.*, 2009, 81:6285-6294.
- [21] CHENG C G, SHI Y N, LI M, *et al.*. Carbon quantum dots from carbonized walnut shells: structural evolution, fluorescence characteristics, and intracellular bioimaging [J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, 79:473-480.
- [22] ZHAO D, SONG H J, HAO L Y, *et al.*. Luminescent ZnO quantum dots for sensitive and selective detection of dopamine [J]. *Talanta*, 2013, 107:133-139.



彭小珊(1992-),女,广西北流人,2017年于广西大学获得学士学位,主要从事环境监测方面的研究。  
E-mail: 601888541@qq.com



王益林(1968-),男,湖南邵阳人,博士,教授,2010年于广西大学获得博士学位,主要从事量子点荧光材料的合成与应用的研究。  
E-mail: theanalyst@163.com



文辉忠(1966-),男,广西兴安人,讲师,1987年于广西大学获得学士学位,主要从事光谱分析方面的研究。  
E-mail: gxuwen@126.com