

文章编号: 1000-5862(2021)05-0480-05

以豆渣为原料制备荧光碳量子点并用于 柠檬黄检测的研究

张 灏 郝晓亮* 朱 琳 李 月

(辽宁科技大学化学工程学院 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 该文以大豆渣为原料制备荧光碳量子点,并将其用于食品添加剂柠檬黄的检测。制备荧光碳量子点的最佳生产工艺条件为:豆渣在 200 °C 下碳化 24 h,豆渣和水的固液比为 1:2。根据淬灭反应效应实现豆渣碳量子点对食品添加剂柠檬黄的检测。检测结果显示:随着柠檬黄溶液浓度的增大,碳量子点溶液的荧光强度逐渐减弱,且呈良好的线性关系。实验结果证明所合成的荧光碳量子点可以应用于食品添加剂柠檬黄的检测。检测限为 0.2 μmol ,线性范围为 0 ~ 16 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词: 豆渣; 柠檬黄; 碳量子点; 荧光检测

中图分类号: TS 201.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.05.06

0 引言

豆渣是豆类在制作产品过程中的副产物,目前主要作为一种劣质低廉的纤维资源用于饲喂动物,甚至作为废物被丢弃^[1]。中国豆渣产量巨大,然而对于豆渣利用的研究相对较少^[2],因此,探索开发豆渣更高的利用价值成为近年来的研究热点。碳量子点是一种新型荧光纳米材料^[3],已被应用于金属离子和有机物的定量测定中^[4]。碳量子点在医学成像技术、环境监测、化学分析、催化剂制备、能源开发等许多领域中都有较好的应用前景^[5-9]。

柠檬黄是一种常见的食品着色剂,广泛被应用于面包、饼干及各种饮料制品中^[10]。过量添加的柠檬黄可能会引起过敏、腹泻等症状^[11-12],也能对肾脏、肝脏产生一定伤害^[13]。目前针对柠檬黄的检测主要使用各种仪器分析方法^[14]。相比于传统的分析方法,荧光分析法以其测定速度快、灵敏度高的特点已经开始被应用于柠檬黄的检测,如测定饮料和枸杞酒中柠檬黄^[15]等。

基于豆渣含有较丰富的蛋白质、脂肪、碳水化合物^[16],而碳量子点可以由选择比较大直径的碳源通过打碎等方法使其变成小尺度的碳材料^[17]制备而

成。经查阅,将豆渣制备成荧光碳量子点的研究较少,鲜见豆渣用于柠檬黄检测的研究。因此,本文以豆腐渣为原料合成碳量子点,并用于检测食品中的柠檬黄。

1 材料与方法

1.1 材料

豆渣来源于市售,其他化学试剂均为国产分析纯试剂。

1.2 仪器与设备

仪器与设备包括:FA-1004 型电子天平,上海上天精密仪器有限公司;T6 型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;F-2700 型荧光分光光度计,日本日立公司;202-20A 型电热恒温干燥箱,江苏省常州市华普达数学仪器有限公司;KQ250B 型超声振荡器,上海福玛实验设备有限公司;WQF-200 型傅里叶变换红外光谱仪,Thermo Electron。

1.3 试验设计

1.3.1 豆渣碳量子点的制备 碳量子点的合成方法有很多,如溶剂热法、激光法、高温碳化法等,其中高温碳化法是最常用的方法之一,所需设备简单。本文先称取一定量的豆渣,然后按照一定的固液比将

收稿日期:2020-09-21

基金项目:国家自然科学基金(U1860112)和辽宁科技大学 2022 年大学生创新创业训练课题资助项目。

通信作者:郝晓亮(1980—)男,山东昌邑人,讲师,博士,主要从事生物质提取及利用研究。E-mail: haoxiaoliang1980@163.com

豆渣配成溶液,在恒温干燥箱高温下将豆渣碳化成碳量子点,根据碳量子点的荧光特性进行后续的应用研究。

1.3.2 碳量子点理化性质的测定 理化性质实验包括最适波长和最佳 pH 值的确定及红外光谱分析。首先用荧光分光光度计分别于 320、340、360、380、400 nm 波长下测定豆渣碳量子点的荧光强度,根据荧光强度的大小来寻找最适激发波长。

pH 值是碳量子点溶液进行反应的重要指标,在后续应用反应前应对 pH 值进行考查。实验设置 10 个不同的 pH 值,分别为 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12。取 10 个 10 mL 的容量瓶,用移液枪各移取碳量子点溶液 1 mL 至容量瓶中,然后往 10 个容量瓶中分别加入不同 pH 值的缓冲液定容,混合均匀,标记容量瓶,使用荧光分光光度计测定其荧光强度。

碳量子点发光的根本原因是其表面具有发光团,而决定这些发光团的是在碳量子点表面上各种基团。因此,本文用红外分光光度计对碳化前后豆渣的官能团性质及透过率的变化进行了测定,就其结果分析原因。

1.3.3 碳量子点制备条件的优化 在上述最适波长和最佳 pH 值条件下,进行单因素实验,分别对碳化温度、时间、原料配比进行优化,得到最佳优化条件范围后进行正交实验,通过荧光强度的大小来确定最佳制备条件。

1.3.4 柠檬黄淬灭试验 配制物质的量浓度分别为 0、0.4、0.8、1.2、1.6、4.0、8.0、12.0、16.0、40.0、80.0、120.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬黄溶液。取 12 个 10 mL 容量瓶,用移液枪移取 $0.5 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 碳量子点溶液 1 mL 至各容量瓶中,用去离子水定容,混合均匀,标记容量瓶,使用荧光分光光度计测定碳量子点荧光强度。再分别加入不同物质的量浓度的柠檬黄溶液,混合均匀,再次测定,最终得到柠檬黄物质的量浓度与碳量子点溶液荧光强度及淬灭率的相关曲线。

2 结果分析

2.1 理化性质的测定结果分析

2.1.1 最适激发波长的确定 如图 1 所示,在 320 ~ 400 nm 的扫描范围内,随着激发波长增大,豆渣碳量子点的荧光强度出现了先增强后减弱的趋势。在 380 nm 处碳量子点荧光强度达到最高,即 380 nm

为豆渣碳量子点的最适激发波长。

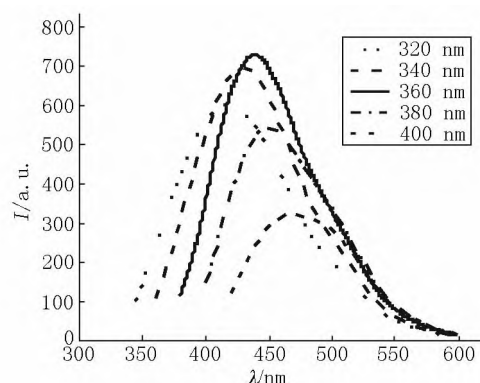


图 1 在不同波长下豆渣碳量子点的荧光强度

2.1.2 豆渣碳量子点的激发和发射光谱图 如图 2 所示,豆渣碳量子点在 380 nm 波长激发时发出最高强度的荧光,且在谱图中 460 nm 处观察到荧光,后续操作将在 460 nm 处比较荧光强度的大小。

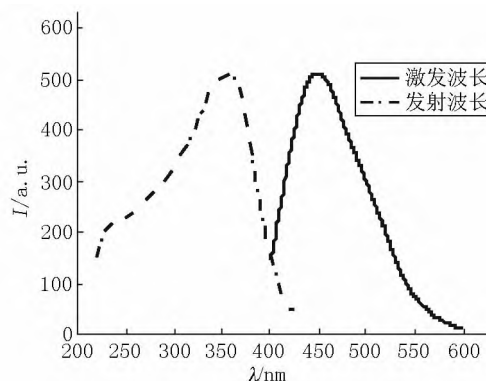


图 2 荧光碳量子点的激发和发射光谱图

2.1.3 不同 pH 值对碳量子点荧光强度的影响

图 3 是在不同 pH 值条件下碳量子点的荧光强度变化曲线图。从图 3 可以看出:随着 pH 值的升高,碳量子点溶液的荧光强度呈先升后降的趋势,造成此趋势的原因是过多的 H^+ 和过多的 OH^- 均会使荧光发生淬灭。在 pH 值为 6 ~ 8 的范围内,碳量子点荧光强度有直线增强的趋势,碳量子点具有良好的稳定性。在 pH 值为 8.0 处碳量子点荧光强度最强。故后续实验选择在 pH 值为 8.0 的缓冲体系中进行。

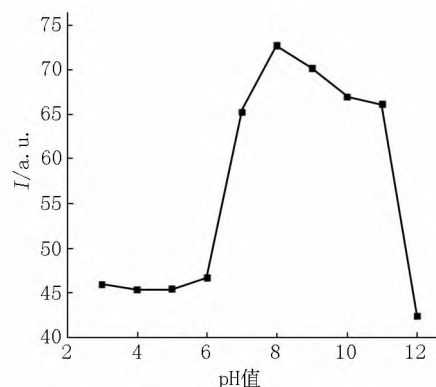


图 3 不同 pH 值对荧光强度的影响

2.1.4 豆渣碳量子点红外光谱分析 如图4所示,在 $3\,230\text{ cm}^{-1}$ 处为 —NH 吸收峰,碳化后该峰消失;在 $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=O 伸缩振动区;在 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处出现最强吸收峰,可判断存在 CH_3^- ,表征含有双键化合物;在 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 处为酰卤化合物的吸收峰,含共轭双键;在 630 cm^{-1} 处为脂肪酮的吸收峰,此处为碳化后新出现的峰。由分析红外光谱可知:碳化前后的豆渣官能团种类并未发生明显变化,仅有个别官能团的消失或新出现,这说明豆渣经过碳化后某些性质发生改变。碳化后的豆渣官能团吸收峰值显著增强,其中包括含共轭双键的官能团,这可能是碳化后豆渣产生荧光现象的原因之一,同时这表明碳化后豆渣具有良好荧光性能。

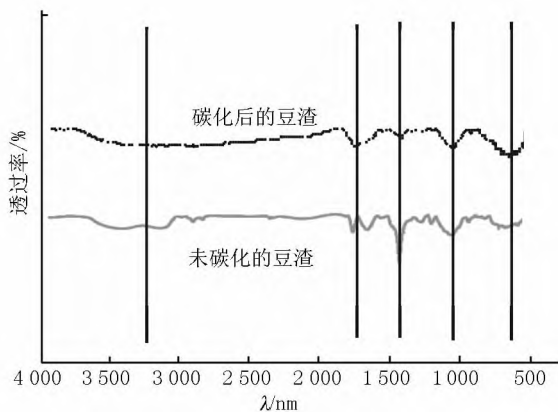


图4 红外光谱图

2.2 豆渣碳量子点制备条件的优化

2.2.1 单因素实验结果 由图5可知:随着碳化温度的不断升高,荧光强度先增强后减弱。原因可能是:当碳化温度过低时不能形成发光团;当碳化温度过高时会使产生的发光团遭到破坏。实验表明当碳化温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时较为合适。

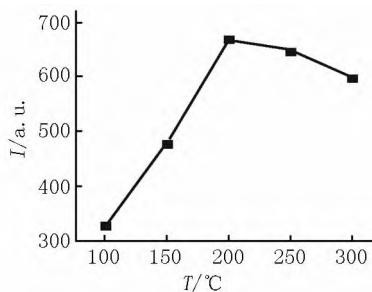


图5 碳化温度对荧光强度的影响

由图6可知:随着碳化时间的增加,荧光强度先增强后减弱。分析其原因可能是:碳化过程需要一定的时间积累,时间过短不能使豆渣很好地碳化,但碳化时间过长会使产生的发光团发生分解。通过单因素实验确定:当碳化时间为 24 h 时,荧光强度最大。

在图7中的固液比是指豆渣与溶剂水的比例。

由图7可知:当固液比为 $1:1$ 时,由于溶剂过少,使豆渣不能被完全覆盖,因此碳化过程不充分。随着固液比的逐渐增大,荧光逐渐增强,但是过多的溶剂将会使荧光发光团得到稀释,因而荧光强度下降。通过单因素实验确定:当固液比为 $1:2$ 时较为适宜。

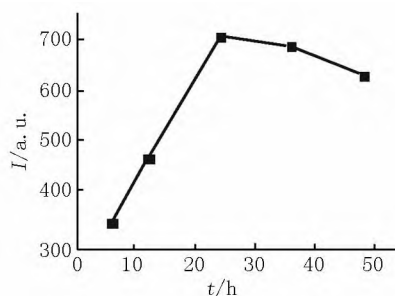


图6 碳化时间对荧光强度的影响

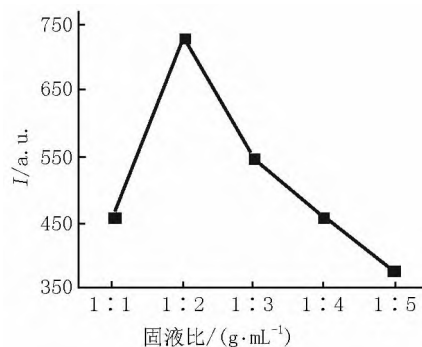


图7 固液比对荧光强度的影响

2.2.2 正交实验结果 将单因素实验确定的最佳条件进行编码并进行正交实验设计(见表1)。

表1 因素水平表

水平	因素		
	A/ $^{\circ}\text{C}$	B/h	C/($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
1	150	12	1:1
2	200	24	1:2
3	250	36	1:3

注:A为碳化温度,B为碳化时间,C为固液比。下同。

由表2可知:当碳化温度和时间分别为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 24 h 、碳化豆渣与水的比例为 $1:2$ 时得到的碳量子点荧光强度最大。由极差分析可知:对于豆渣碳量子点影响最大的因素是碳化时间,其次是碳化温度。进行验证性实验,分别取3组平行的样品,重复实验,最终得到的结果与正交实验结果相差值小于 5% ,可以认为此条件下得到的最优值可信。

图8(a)是未经碳化的豆渣,为黄白色粉末状固体;图8(b)是经过高温碳化后的豆渣,呈褐色粉末状固体;图8(c)是制成碳量子点溶液,在日光下为黄色烧焦味液体;图8(d)是碳量子点溶液在紫外光下呈强烈的蓝色荧光。图8说明豆渣碳化前不具有荧光性质,而碳化后的豆渣具有荧光性质。

表 2 正交设计实验表

样品号	因素			荧光强度/ a. u.
	A	B	C	
1	1	1	1	460
2	1	2	2	690
3	1	3	3	620
4	2	1	2	570
5	2	2	3	710
6	2	3	1	650
7	3	1	3	480
8	3	2	1	540
9	3	3	2	510
均值 1	590.000	503.333	550.000	
均值 2	643.333	646.667	590.000	
均值 3	510.000	593.333	603.333	
极差	133.333	143.334	53.333	

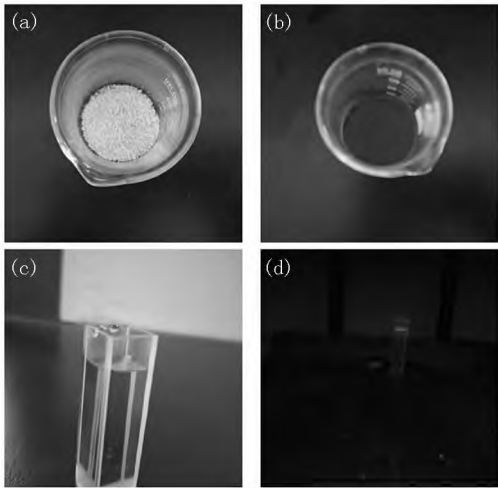


图 8 豆渣碳化前后图片

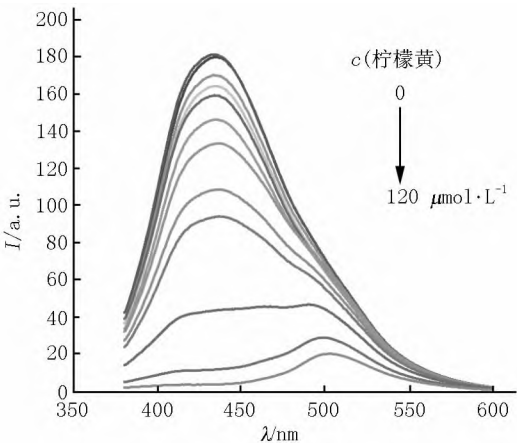


图 9 柠檬黄对碳量子点荧光溶液的淬灭

2.3 柠檬黄对豆渣碳量子点荧光的淬灭

如图 10 所示,在 $0 \sim 16 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,柠檬黄对碳量子点的荧光能产生明显的淬灭效应.由图 11 可见:在 $0 \sim 120 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,柠檬黄浓度越高,碳量子点淬灭率随之升高,当柠檬黄物质的量浓度达到 $80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,淬灭率接近饱和.随

后根据柠檬黄对碳量子点的淬灭曲线可得 Stern-Volmer 方程,根据方程可以得出:在 $0 \sim 16 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,柠檬黄物质的量浓度与碳量子点淬灭呈良好线性关系,线性方程为 $(F_0 - F)/F_0 = 0.0041 + 0.0299C$,相关系数为 $R = 0.993$.

将合成的碳量子点溶液应用于自来水和湖水中柠檬黄的检测,结果如表 3 所示.由表 3 可知:合成的碳量子点溶液用于自来水和湖水中柠檬黄的检测均取得了较好的回收效果,回收率均在 95% 以上,相对标准偏差小于 5%,属于误差可控的范围.因此,以豆渣合成的碳量子点溶液可以应用于水中柠檬黄的检测.

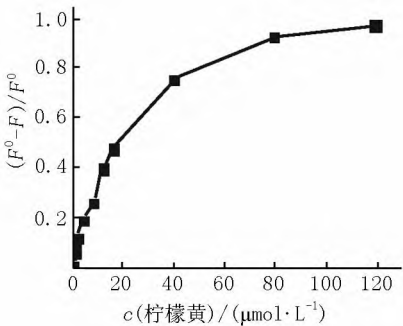


图 10 柠檬黄溶液物质的量浓度与淬灭率的关系

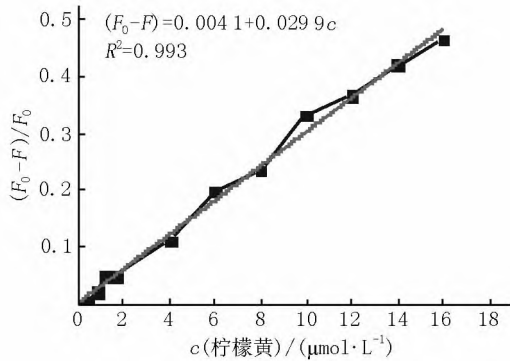


图 11 柠檬黄溶液的线性淬灭曲线

表 3 碳量子点应用于水中柠檬黄的检测 ($n = 3$)

样品	分布浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收 率/%	相对 标准偏 差/%
自来水	3.8	3.671	96.61	0.66
	8.0	8.007	100.09	0.89
	10.0	9.990	99.90	0.61
湖水	3.8	3.769	99.18	0.61
	8.0	8.069	100.86	0.10
	10.0	10.626	106.26	4.09

3 结论

本文通过高温碳化法将豆渣制备成荧光碳量子点,通过理化性质研究,确定了最适波长和最适 pH

值;通过红外光谱分析了豆渣碳化后具有荧光性质的可能原因.根据碳化豆渣形成的碳量子点溶液能够被食品添加剂柠檬黄淬灭的性质,设计了在真实水样中对柠檬黄进行检测.实验结果表明:豆渣碳量子点的最适激发波长为 380 nm,最适 pH 值为 8.0.合成豆渣碳量子点最佳制备条件是:豆渣在 200 ℃ 的温度下碳化 24 h,豆渣和水的固液比为 1:2.在 0~16 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,豆渣碳量子点可应用于食品添加剂柠檬黄的检测,检测限为 0.2 μmol .研究结果为豆渣的利用提供了实验依据.

4 参考文献

- [1] 方冬冬,李长乐,师园园,等.豆渣膳食纤维研究与综合利用[J].粮食加工,2018,43(2):62-64.
- [2] 闵翔宇,马梓涵,罗昇宇,等.豆渣的利用现状及应用研究进展[J].饲料博览,2019(5):17-19.
- [3] 白秋月,杨春亮,叶剑芝,等.碳量子点荧光探针的设计及其在农残检测中的应用进展[J].分析测试学报,2019,38(4):488-494.
- [4] 曹雨虹.基于量子点的荧光淬灭效应检测金属离子[D].石家庄:河北大学,2015.
- [5] 关凤.碳量子点及其复合物的制备与生物性能研究[D].甘肃:兰州理工大学,2016.
- [6] 郑若彤.碳量子点的制备与修饰探讨[J].现代商贸工业,2019,40(12):197-198.
- [7] 许婉晴,郝晓亮,张美玉,等.餐厨垃圾制备荧光碳量子点并用于柠檬黄检测的研究[J].辽宁科技大学学报,2020,43(5):344-348.
- [8] 宋玮,钱群丽,卢阳阳,等.基于荧光纳米传感的 DEHP 快速检测方法研究[J].江西师范大学学报:自然科学版,2021,45(4):432-437.
- [9] 张洪格,朱佳,章永凡. Zn 掺杂 MoS_2 的构型、电子结构及电催化析氢性能的理论研究[J].江西师范大学学报:自然科学版,2020,44(4):417-423.
- [10] 孙晓娟,许泳吉.高效液相色谱法同时测定饮料中柠檬黄、日落黄和诱惑红的含量[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2019,40(2):30-35.
- [11] 李亚,梁剑锋,梁峰.果汁饮料中柠檬黄的检测方法的研究[J].饮料工业,2018,21(6):11-15.
- [12] 王小宝,宿宇婷,应璐,等.饮料中柠檬黄的检测能力研究[J].食品安全质量检测学报,2018,9(3):647-651.
- [13] 丁玲,肖文,钱诗卉,等.碳量子点荧光淬灭法检测 Hg^{2+} 及其淬灭机理研究[J].武汉科技大学学报,2019,42(2):111-116.
- [14] 张文龙,侯世澄,梁羽,等.利用豆渣一步合成水溶性碳点[J].安徽工程大学学报,2015,30(1):36-39.
- [15] 温娟,杨彩玲,赵国虎,等.氮掺杂碳量子点荧光淬灭法测定柠檬黄[J].化学研究与应用,2019,31(7):1293-1298.
- [16] 张振山,叶素萍,李泉,等.豆渣的处理与加工利用[J].食品科学,2004(10):400-406.
- [17] 汪晨凯.碳量子点的制备方法与其性质研究[J].化工管理,2020(12):17-18.

The Study on the Preparation of Fluorescent Carbon Quantum Dots from Soybean Slags and Their Application in Tartrazine Detection

ZHANG Hao, HAO Xiaoliang*, ZHU Lin, LI Yue

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan Liaoning 114051, China)

Abstract: In order to improve the utilization value of soybean dregs, fluorescent carbon quantum dots are prepared from soybean dregs and are used to the detection of food additive tartrazine. It is found that the optimal production conditions for preparing fluorescent carbon quantum dots are as follows: soybean dregs are carbonized at 200 ℃ for 24 h, and the solid-liquid ratio of bean dregs to water is 1:2. The detection results show that the fluorescence intensity of carbon quantum dots decreased with the increase of the concentration of tartrazine solution, and show a good linear relationship. The experiment results show that the synthesized fluorescent carbon quantum dots can be used for the detection of tartrazine in food additive. The detection limit is 0.2 μmol and the linear range is 0—16 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: tofu slag; tartrazine; carbon quantum dots; fluorescence detection

(责任编辑:刘显亮)