

检测分析

碳量子点/金复合材料荧光增强法测定食用油中 TBHQ

李满秀,李海平,任光明,贾左丽,贾佳,梁彦婷

(忻州师范学院 化学系,山西 忻州 034000)

摘要:以碳量子点为稳定剂和还原剂,与氯金酸作用,制得碳量子点/金纳米复合材料(CQDs/Au)。叔丁基对苯二酚(TBHQ)可使CQDs/Au在445 nm处的荧光明显增强,由此建立了荧光测定TBHQ含量的新方法。考察了pH、反应时间、反应温度对试验的影响。结果表明:在pH 8.69的三酸缓冲溶液中,25℃反应30 min时,体系荧光强度与TBHQ质量浓度呈现良好的线性关系,其线性范围为0.54~5.44 μg/mL,线性方程为 $y = 24.29x + 260.23$,相关性系数为0.993 6,检出限为0.24 μg/mL。将该方法用于测定食用油中TBHQ含量,回收率可达91.9%~103.3%。表明该方法准确可靠、简便快速,适用于食用油中TBHQ的检测。

关键词:碳量子点/金纳米;叔丁基对苯二酚;荧光增强;食用油

中图分类号:TS207.3;TS225 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)07-0145-04

Determination of TBHQ in edible oil by fluorescence enhancement method with carbon quantum dots/gold composite

LI Manxiu, LI Haiping, REN Guangming, JIA Zuoli, JIA Jia, LIANG Yanting

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

Abstract: The carbon quantum dots/gold nanocomposite (CQDs/Au) was prepared by reaction between carbon quantum dots and chloroauric acid, in which carbon quantum dots served as both reducing agent and stabilizer. TBHQ could induce fluorescence enhancement of CQDs/Au in 445 nm. Thus, a new method for determining the content of TBHQ was established. Different influencing factors were studied including pH, reaction time and reaction temperature. The results showed that in Britton - Robinson buffer solution with pH 8.69, reaction for 30 min at 25℃, the system fluorescence intensity and TBHQ mass concentration had good linear relationship, and the linear range was 0.54 - 5.44 μg/mL. The linear equation was $y = 24.29x + 260.23$, the correlation coefficient was 0.993 6, the detection limit was 0.24 μg/mL. The method was used to determine the content of TBHQ in edible oil and the recovery rate was 91.9% - 103.3%. The method was simple, accurate and rapid for the quantitative analysis of TBHQ in edible oil samples with satisfactory results.

Key words: carbon quantum dots/gold nanocomposite; TBHQ; fluorescence enhancement; edible oil

碳量子点/金复合材料(CQDs/Au)^[1-3]是将碳量子点与金纳米粒子两者整合,合成的具有多功能纳米粒子,既实现碳量子点的表面功能化,又降低了

金属量子点的毒性。CQDs/Au复合材料具有比表面积大、极好的光、热、电和化学特性,如大量的活性位点、良好的氧化还原性和高导电性。CQDs/Au复合材料还具有量子限域效应、表面效应和宏观量子隧道效应等特性,在理化性质方面显示出与块状金属显著不同的特性,应用范围涉及催化传感、生物医药、食品安全、光电、抗菌以及表面增强拉曼光谱等多个领域^[4-5]。

叔丁基对苯二酚(TBHQ)是一种高效油脂抗氧

收稿日期:2017-10-08;修回日期:2018-04-25

基金项目:山西省1331工程重点学科建设计划项目(2017);忻州师范学院大学生科技创新项目(2016);材料与计算化学山西省高等学校重点实验室基金

作者简介:李满秀(1955),男,教授,研究方向为发光分析(E-mail) Lmxxz@sohu.com。

化剂,对大多数油脂均有防止腐败作用,具有热稳定性高、遇金属离子不变色,良好的抗细菌、霉菌等诸多优点被广泛应用于食用植物油中,但用量超过国家标准会对人体产生一定危害,因此其用量必须严格控制。目前,检测 TBHQ 的方法有高效液相色谱法^[6-7]、气相色谱法^[8-10]、电化学方法^[11]等。文献调研未见用 CQDs/Au 复合材料荧光法测定 TBHQ。本实验利用 TBHQ 与 CQDs/Au 作用,使 CQDs/Au 在 445 nm 处的荧光增强,且在一定范围内与 TBHQ 质量浓度具有良好的线性关系,由此建立荧光增强测定 TBHQ 的新方法,并将其应用于实际样品中进行 TBHQ 含量测定,结果准确可靠。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

叔丁基对苯二酚(TBHQ):标准品,国药集团化学试剂有限公司;硫酸奎宁:国药集团化学试剂有限公司;氯金酸(HAuCl_4):天津市科密欧化学试剂有限公司;葡萄糖、硼酸、磷酸、乙酸、氢氧化钠:天津市福晨化学试剂厂;所用试剂为分析纯,实验用水为超纯水。调和油样品 1,调和油样品 2:本地超市购买。

F-4500 型荧光分光光度计:日本日立公司;UV-2550 型紫外分光光度计:日本岛津公司;IRAffinity-1S 傅里叶变换红外光谱仪:日本岛津公司;pHS-3B 型酸度计:上海精密科学仪器有限公司;Scientz-10N 冷冻干燥机;DHG-9240 电热恒温鼓风干燥箱;85-2 型恒温磁力搅拌器;透析袋:相对分子质量为 1 000 Da,美国。

1.2 试验方法

1.2.1 溶液的配制

TBHQ 标准溶液的配制:在电子天平上准确称取 0.054 g TBHQ 标准品,溶解并定容至 100 mL,得到 0.54 mg/mL 标准溶液。

三酸缓冲溶液:由 0.04 mol/L 硼酸、磷酸、乙酸组成的混合酸与不同体积的 0.2 mol/mL 氢氧化钠溶液配制。

1.2.2 CQDs 与 CQDs/Au 的制备

准确称取葡萄糖 1.44 g 定容至 50 mL,在单口烧瓶内室温搅拌 10 min 后放入恒温干燥箱中,在 200 °C 下反应 8 h,反应完毕后得到黄色黏稠液体,自然冷却至室温,再次定容至 50 mL,得到试验所需 CQDs^[12]。

取 2 mL 0.01 mol/L HAuCl_4 溶液与 2 mL CQDs 混合,剧烈搅拌 2 min,然后加入 0.4 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液,使反应体系 pH 为 11 左右,继续在室温下剧烈搅拌 2 min,最后将混合溶液置于 37 °C 下搅

拌回流 20 h,反应完成后得到橙黄色 CQDs/Au 溶液,将其定容至 10 mL。

将制备的 CQDs/Au 与 CQDs 在预处理过的透析袋中透析 24 h,同时在冷冻干燥机中冷冻干燥 7 h,得到 CQDs/Au 与 CQDs 固体。

1.2.3 CQDs/Au 与 CQDs 的光谱表征

将上述得到的 CQDs/Au 与 CQDs 进行光谱表征,将两种材料分别与干燥的 KBr 固体混合压片,用傅里叶红外光谱仪测量其红外吸收。在两支比色管中分别加入 1 mL CQDs 和 CQDs/Au 溶液,1 mL 配置好的 pH 8.69 三酸缓冲溶液,定容至 10 mL,分别测定其荧光光谱和紫外吸收光谱。

1.2.4 荧光强度的测定

取一系列 10 mL 的比色管,分别加入 0.3 mL CQDs/Au 溶液,10 μL 0.54 mg/mL TBHQ 标准溶液,再加入 1 mL 不同 pH 的三酸缓冲溶液,用超纯水定容至 5 mL。在室温下反应 30 min,测定其荧光强度(激发和发射狭缝宽度均为 10 nm)。

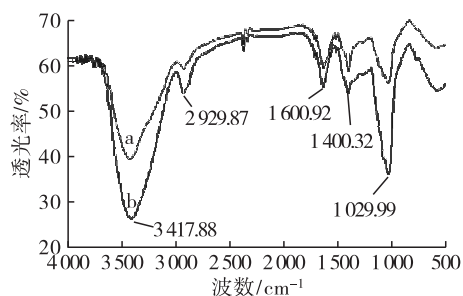
1.2.5 食用调和油样品的预处理^[13]

准确称取调和油样品 12 g,加入 20 mL 石油醚,超声(功率 400 W)10 min,超声后的液体转入分液漏斗进行萃取。向萃取液加入 1.67% 乙酸铵溶液 20 mL 振荡 2 min 后静置,待溶液分层后分离出水层再次萃取石油醚层(根据上述方法萃取两次),将得到的水层合并,加入 10% 乙酸铵溶液 2.5 mL,加水定容至 100 mL,摇匀。将该溶液过滤并弃去初滤液 20 mL,即得到待测试样 1。重复上述步骤处理调和油样品 2 得到待测试样 2。

2 结果与讨论

2.1 CQDs 和 CQDs/Au 的光谱表征

2.1.1 红外光谱(见图 1)



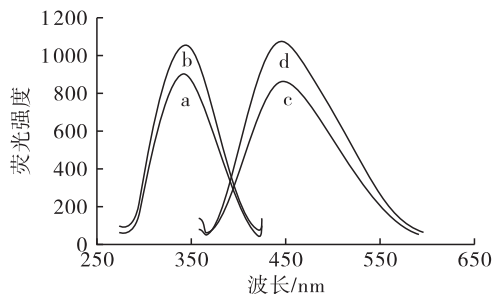
注:图中 a 表示 CQDs/Au,b 表示 CQDs。

图 1 CQDs 与 CQDs/Au 的红外吸收光谱

由图 1 可知,两种材料在 3 417、2 929、1 600、1 400、1 029 cm^{-1} 处均有明显吸收,3 417 处的吸收峰为—OH 的伸缩振动吸收,1 600 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=O 的伸缩振动吸收,1 400 cm^{-1} 处的吸收峰为

C=C的伸缩振动吸收, $1\ 029\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—O 的伸缩振动吸收。由此说明两种材料表面可能存在较多的羟基与羧基。而 CQDs/Au 的吸收峰强度相对于 CQDs 有所降低,且在 $3\ 417\ \text{cm}^{-1}$ 处明显降低, $3\ 417\ \text{cm}^{-1}$ 处为羟基的伸缩振动吸收峰。由此可见,氯金酸可能通过—OH 与 CQDs 作用,从而得到新的复合材料,这与文献[2]的报道一致。

2.1.2 荧光光谱(见图2)

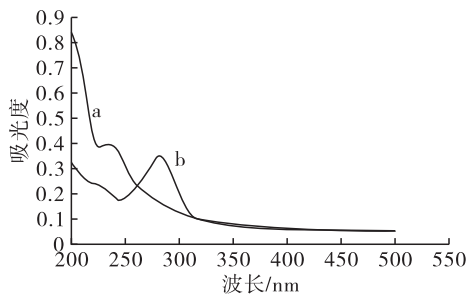


注:图中 a、c 分别表示 CQDs/Au 的荧光激发、发射光谱; b、d 分别表示 CQDs 的荧光激发、发射光谱。

图2 CQDs 与 CQDs/Au 的荧光光谱

由图2可知,CQDs 在 $342\ \text{nm}$ 激发波长下,最大发射波长为 $445\ \text{nm}$,CQDs/Au 与 CQDs 相比激发波长和发射波长几乎没有变化,但其荧光强度明显减弱。这可能是氯金酸与碳量子点表面的羟基结合,致使粒子体积增大,荧光强度明显减弱^[14]。采用硫酸奎宁作参比物质^[15],测得 CQDs/Au 的最大荧光量子产率为 0.433。

2.1.3 紫外吸收光谱(见图3)



注:图中 a、b 分别表示 CQDs/Au、CQDs 的紫外吸收光谱。

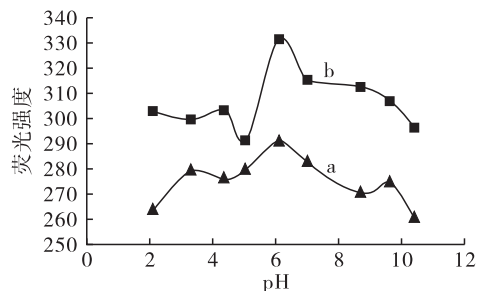
图3 CQDs 与 CQDs/Au 的紫外吸收光谱

由图3可知,CQDs 的紫外最大吸收峰为 $284\ \text{nm}$,CQDs/Au 的最大吸收峰为 $237\ \text{nm}$,两者相比 CQDs/Au 峰位蓝移,峰形发生变化。

2.2 测定条件的优化

2.2.1 pH 的影响

选用三酸缓冲溶液作为反应介质,考察了 pH 分别为 2.09、3.29、4.35、5.02、6.09、7.00、8.69、9.62、10.38 三酸缓冲溶液的影响,结果如图4所示。



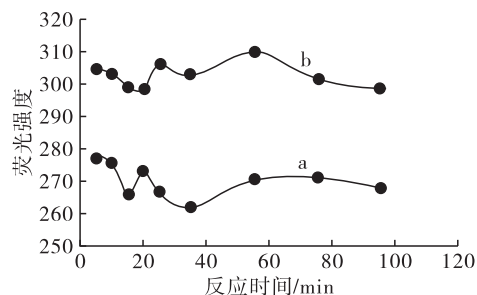
注:图中 a、b 分别表示未加入及加入 TBHQ 时的影响。

图4 pH 对 CQDs/Au 体系荧光强度的影响

由图4可知,在 pH 为 6.09~8.69 时,未加入与加入 TBHQ 标准溶液的 CQDs/Au 荧光强度变化相对较大,其中 pH 为 8.69 时变化最为明显,故选择反应在 pH 8.69 时进行。

2.2.2 反应时间的影响

分别在 5、10、15、20、25、35、55、75、95 min 时对反应体系进行试验,结果如图5所示。



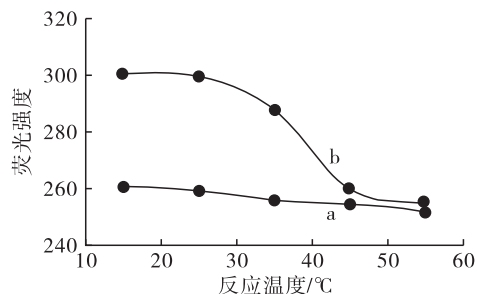
注:图中 a、b 分别表示未加入及加入 TBHQ 时的影响。

图5 反应时间对 CQDs/Au 体系荧光强度的影响

由图5可知,在 30 min 后反应趋于完全,且在 30 min 内荧光强度差值较为稳定,因此试验选择在 30 min 后进行测量。

2.2.3 反应温度的影响

实验考察了反应温度为 15、25、35、45、55 °C 对体系荧光强度的影响,结果如图6所示。



注:图中 a、b 分别表示未加入及加入 TBHQ 时的影响。

图6 反应温度对 CQDs/Au 体系荧光强度的影响

由图6可知,在 15~25 °C 反应时,TBHQ 对 CQDs/Au 体系荧光增量变化较小,25 °C 以上反应时,体系的荧光增强程度明显降低。因此,试验选择最佳反应温度为 25 °C。

2.3 干扰试验

在最佳试验条件下,对 1.09 $\mu\text{g}/\text{mL}$ TBHQ 溶液进行共存物质的干扰试验。结果表明:相对误差在 $\pm 5\%$ 的范围内,各种共存物质的允许量如下(以 TBHQ 质量浓度的倍数计):葡萄糖、柠檬酸(1 000); K^+ 、 Mg^{2+} (600); Na^+ 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} (100);维生素 C、维生素 B₁、维生素 E(10); Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} (1)。

2.4 标准曲线、检出限及精密度

配制 TBHQ 系列(0.54、0.76、1.41、1.85、3.15、3.59、4.35、5.44 $\mu\text{g}/\text{mL}$)标准工作溶液,在最佳试验条件下测定体系的荧光强度,以 TBHQ 质量浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标绘制标准曲线。结果

表明:在 0.54 ~ 5.44 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内质量浓度与体系荧光强度呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $y = 24.29x + 260.23$,相关性系数为 0.993 6,方法的检出限为 0.24 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。对 10 份 1.09 $\mu\text{g}/\text{mL}$ TBHQ 溶液平行测定,计算得 *RSD* 为 5.0%。

2.5 样品加标回收测定

采用加标回收法测定食用调和油样品中 TBHQ 含量,加入 3 种不同质量浓度的 TBHQ 标准溶液平行测定 5 组,计算回收率,结果如表 1 所示。由表 1 可知,本方法的 TBHQ 加标回收率为 91.9% ~ 103.3%,说明本方法准确可靠,能用于实际样品中 TBHQ 含量的测定。

表 1 样品加标回收试验测定结果

样品	样品本底值/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	加标量/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定值/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率/%	<i>RSD</i> /%
样品 1	0.448 8	0.761	1.230	102.7	2.7
		1.848	2.162	92.7	
		3.153	3.347	91.9	
		0.761	0.967	99.3	
样品 2	0.211 6	1.848	2.033	98.6	5.8
		3.153	3.470	103.3	

3 结论

CQDs/Au 是一种新型荧光复合纳米材料,本试验利用 CQDs/Au 为荧光探针与 TBHQ 作用,建立了一种定量检测 TBHQ 的新方法。本方法无需复杂的样品处理过程,操作简便、灵敏度高、重现性好,具有很好的实用价值,可为食用油中 TBHQ 的质量控制提供参考。

参考文献:

- [1] 林振华,唐志姣,胡玉玲,等. 贵金属纳米粒子/碳量子点复合材料的制备及应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2016,7(10):3866-3870.
- [2] 王景霞,郭新秋,王戈,等. 一步法制备高质量产率碳量子点/金复合纳米粒子[J]. 实验室研究与探索,2015,34(10):4-8.
- [3] LIU R, HUANG H, LI H, et al. Metal nanoparticle/carbon quantum dot composite as a photocatalyst for high-efficiency cyclohexane oxidation[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(1):328-336.
- [4] 林海琴. 碳量子点/金属纳米复合材料的制备及其在电化学传感器方面的应用[D]. 福建泉州:华侨大学,2016.
- [5] 吴唤. 碳量子点与金属纳米复合材料的制备及应用[D]. 福州:福州大学,2016.
- [6] 熊巍林,包李林,邹燕娣,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定植物油中的 TBHQ 含量[J]. 中国油脂,2017,42

(10):143-145.

- [7] 卢业举,程静,蒋俊树. 高效液相色谱法测定食品中叔丁基对苯二酚含量[J]. 现代科学仪器,2008(5):59-60.
- [8] 林庆,覃逢强. 食用植物油中叔丁基对苯二酚含量的测定[J]. 中国油脂,2005,30(9):48-49.
- [9] 韩群. 凝胶净化-气相色谱法测定植物油中特丁基对苯二酚[J]. 化学分析计量,2016,25(2):66-68.
- [10] 魏超,姚祖江,冯辉. 凝胶渗透色谱/气相色谱法测定大豆油中抗氧化剂特丁基对苯二酚[J]. 现代农业科技,2016(8):273-274.
- [11] 吴建宏,卫伟. 基于多孔碳固载离子液体修饰电极的叔丁基对苯二酚的检测研究[J]. 分析测试学报,2016,35(6):762-764.
- [12] 李满秀,李永霞,张媛,等. 氨基化碳量子点荧光猝灭法测定焦性没食子酸的研究[J]. 发光学报,2017,38(1):117-123.
- [13] 李丽,王芳,王科玲,等. 食用油中没食子酸丙酯的纳米银催化-高碘酸钠-鲁米诺化学发光测定法[J]. 环境与健康杂志,2015,32(3):263-265.
- [14] LUO P H, LI C, SHI G Q, et al. Synthesis of gold@ carbon dots composite nanoparticles for surface enhanced Raman scattering[J]. Phys Chem Chem Phys,2012,14:7360-7366.
- [15] 魏永巨,李娜,秦身钧. 磺基水杨酸的荧光光谱与荧光量子产率[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(6):647-651.