

# 一锅法合成聚乙烯吡咯烷酮修饰的铜纳米团簇用于槲皮素的检测

张 申<sup>a</sup> 郭玉玉<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>太原师范学院化学系 山西 晋中 030619; <sup>b</sup>太原理工大学化学化工学院 太原 030024)

**摘 要** 作为检测槲皮素的有效途径,在荧光法中如何通过简单的方法合成性能优良的荧光探针具有重要的意义。本文以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂,抗坏血酸为还原剂,化学还原法合成 PVP 保护的分散性好、稳定性高、强荧光的铜纳米团簇(PVP-Cu NCs)。样品表现出良好的水溶性,光稳定性和强离子稳定性。通过紫外可见光谱(UV-Vis)、分子荧光光谱、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)对铜纳米团簇的光学性质和结构进行了分析。结果表明:该铜纳米团簇的最大激发和发射波长分别为 366 和 429 nm,平均粒径大小为 2 nm。基于槲皮素对该铜纳米团簇的猝灭作用,构建了一种可用于检测槲皮素的荧光传感器。该传感体系检测槲皮素的线性范围为 0.1 ~ 0.9  $\mu\text{mol/L}$  和 15 ~ 60  $\mu\text{mol/L}$ ,检测限为 0.053  $\mu\text{mol/L}$  ( $S/N = 3$ )。该传感器对槲皮素的检测具有很高的灵敏度和良好的选择性,可用于实际样品中槲皮素的检测。

**关键词** 铜纳米团簇; 聚乙烯吡咯烷酮; 槲皮素; 荧光猝灭

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2020)09-1069-07

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2020.09.200045

黄酮类化合物作为一种中草药,因其对人体健康的有益作用而备受关注。槲皮素(Que)作为黄酮类化合物的一种,广泛存在于水果、蔬菜和饮料中,具有抗氧化和抗炎特性,用于治疗糖尿病、心血管疾病和癌症等疾病,同时作为抗组胺药、抗炎药、抗氧化剂和抗凝剂的主要成分<sup>[1-3]</sup>。Kim 等<sup>[4]</sup>发现槲皮素可以增加肿瘤坏死因子相关凋亡诱导配体诱导的细胞凋亡。Gil 等<sup>[5]</sup>证明了替莫唑胺和 Que 的组合在神经胶质瘤细胞程序性细胞死亡诱导中更有效。到目前为止,市场上已有大量含槲皮素的药物制剂,然而缺乏快捷便利的分析槲皮素含量的方法。目前,已经报道用于测定槲皮素的分析方法主要包括液相色谱法<sup>[6]</sup>、高效液相色谱法<sup>[7]</sup>、电化学<sup>[8]</sup>和荧光法<sup>[9-11]</sup>。在这些方法中,荧光法因其具有高灵敏度、高选择性、快速响应和简单性等优势而受到相当大的关注,已经报道了许多用于检测槲皮素的荧光探针<sup>[9-11]</sup>。然而,大多数报道的有机探针和荧光量子点稳定性差,易于氧化和光稳定性差。此外,它们复杂的合成路线限制了其实际的应用。

近年来,具有优异的光致发光性质、电化学性质、催化功能、生物相容性及光稳定性的金属纳米团簇得到广泛关注<sup>[12-17]</sup>。这些特性使其成为化学和生物检测应用中理想的荧光探针。贵金属金和银纳米团簇是目前亚纳米尺度上研究最多的过渡金属纳米团簇<sup>[18-20]</sup>。随着制备方法的改进,铜纳米团簇得到越来越多的关注。据统计,迄今为止用于检测槲皮素的铜纳米团簇(Cu NCs)的荧光探针尚未见报道。

在本文中,我们以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂,抗坏血酸(AA)为还原剂,采用简单的一锅合成法制备了超稳定的铜纳米团簇。采用透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)对 PVP-Cu NCs 的结构和组成进行表征,通过分子荧光和紫外可见光谱对 PVP-Cu NCs 的光学性质进行分析,同时研究了影响该 PVP-Cu NCs 稳定性的因素。在此基础上,成功开发了一种简单、可靠、有效的荧光检测槲皮素的方法,并用于检测实际样品中槲皮素的含量。

# 1 实验部分

## 1.1 试剂和仪器

氯化铜, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 抗坏血酸(AA), 氯化钠, 氯化钾, 氯化铵, 氯化钙, 氯化镁, 氯化亚铁, 氯化铁, 氯化铅, 氯化钡, 槲皮素(Que), 谷氨酸(Gla), 丙氨酸(Ala)、精氨酸(Arg), 脯氨酸(Pro), 半胱氨酸(Cys), 葡萄糖(Glu)(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 磷酸氢二钠, 磷酸二氢钠(分析纯, 天津市富宇有限公司)。实际样品牛血清购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。截留相对分子质量(MWCO)2000 透析袋(西安优博生物科技有限公司)。

JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM, 日本电子公司); ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱分析(XPS, 美国 ThermoFisher Scientific 公司); UV-vis8453 型紫外可见光谱仪(UV-Vis, 美国安捷伦公司); F-7000型荧光光谱仪(FL, 日本日立公司); FE20 型 pH 计(上海梅特勒仪器公司); TS-14S 型恒温加热搅拌器(韩国杰奥特有限公司)。

## 1.2 PVP-Cu NCs 的制备

首先, 将 0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮溶于 8 mL 超纯水中, 然后依次加入氯化铜溶液(0.01 mol/L, 1 mL)和抗坏血酸溶液(0.1 mol/L, 1 mL)保持搅拌 5 min。随后将上述溶液 pH 值调节至 4.0 左右, 该混合物在 75 °C 下反应 3 h。最后, 采用 MWCO 为 2000 的透析袋透析溶液 24 h。获得的铜纳米团簇溶液(母液)在 4 °C 下储存用于进一步检测实验。

## 1.3 槲皮素的检测

首先, 将槲皮素溶液添加至 1 mL PVP-Cu NCs 溶液(母液)和 1 mL PBS(磷酸二氢钠和磷酸氢二钠混合缓冲溶液, pH = 5.7)中, 并保持反应 2 min。随后检测溶液的荧光强度。研究了该 PVP-Cu NCs 对槲皮素相对于其他物质的选择性, 包括:  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、谷氨酸、丙氨酸、精氨酸、脯氨酸、半胱氨酸和葡萄糖。其中被检测物的浓度为 100  $\mu\text{mol/L}$ 。

## 1.4 实际样品的分析

牛血清首先稀释 20 倍该血清母液, 随后加入不同标准浓度的槲皮素溶液, 5 min 后记录该溶液的荧光强度。

# 2 结果与讨论

## 2.1 铜纳米团簇的表征

采用紫外可见光谱和分子荧光光谱对 PVP-Cu NCs(母液)的光学性质进行分析, 结果如图 1 所示。

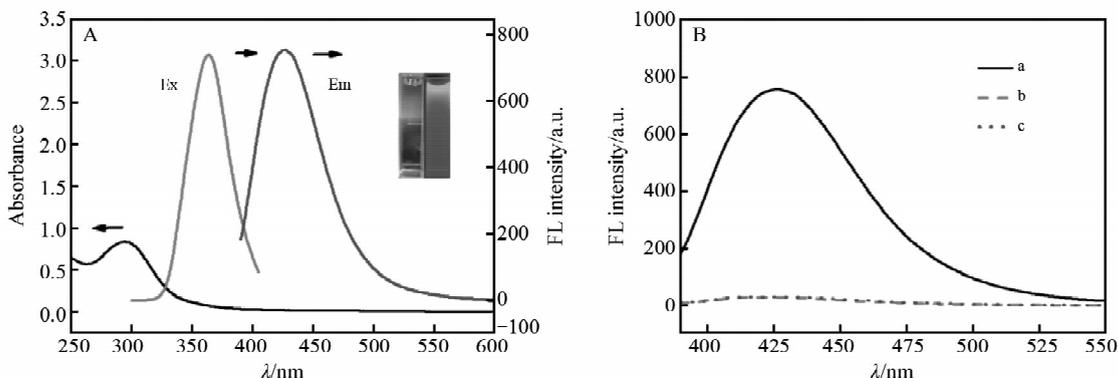


图 1 (A)PVP-Cu NCs 的紫外吸收光谱, 荧光激发光谱和荧光发射光谱; (B)PVP-Cu NCs、聚乙烯吡咯烷酮和抗坏血酸的荧光光谱图

Fig. 1 (A)UV-Vis absorption spectra, the fluorescence excitation and emission spectra of PVP-Cu NCs; (B)The fluorescence emission spectra of PVP-Cu NCs, PVP and AA

B: a. PVP-Cu NCs, b. PVP, c. AA;  $c(\text{PVP-Cu NCs}) = 0.9 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{PVP}) = c(\text{AA}) = 100 \mu\text{mol/L}$

由图 1A 可见,铜纳米团簇的 UV-Vis 谱图中在 300 nm 左右处出现明显的吸收峰,在 500 ~ 600 nm 处没有发现吸收峰,表明所合成的铜纳米团簇中没有较大颗粒的铜粒子。此外,PVP-Cu NCs 的最大激发和发射波长分别为 366 和 429 nm,而且 PVP-Cu NCs 水溶液在日光下呈淡黄色,在紫外可见光下发出蓝色荧光。分别对 PVP-Cu NCs、PVP 和 AA 的荧光性质进行分析,由图 1B 可见,PVP-Cu NCs 的荧光谱图中出现明显的峰,而 PVP 和 AA 没有出现,表明该蓝色荧光来源于 PVP-Cu NCs,而不是来源于 PVP 和 AA。

分别采用 TEM 和 XPS 对 PVP-Cu NCs 的形貌、颗粒分散性和铜的氧化态进行分析,结果如图 2 所示。由图 2A 可见,PVP-Cu NCs 具有较高的分散性,尺寸大小为 2 nm,没有明显形成较大尺寸的铜纳米颗粒或聚集。对 PVP-Cu NCs 中铜的氧化状态进一步分析,由图 2B 可见,铜的 XPS 谱图中在 932.5 和 953.2 eV 处出现两个明显的峰,它们分别对应于 Cu(0) 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  的电子结合能吸收峰。且在 942.0 eV 附近没有出现峰,表明在所制备的 PVP-Cu NCs 溶液中没有出现 Cu(II),Cu(II) 已被完全还原。由图 2C 可见,铜纳米团簇表面的官能团主要是 PVP 的官能团。综上所述,采用该方法能够成功地制备出发蓝色荧光的 PVP-Cu NCs。

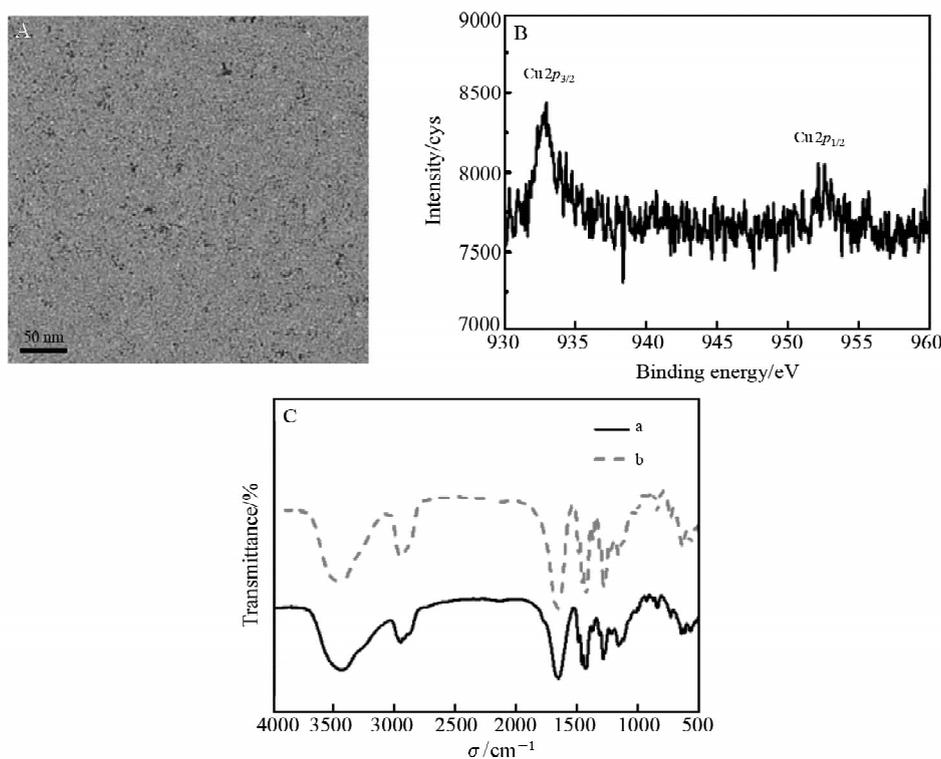


图 2 (A) 铜纳米团簇的 TEM; (B) Cu $2p$  的 XPS 谱图; (C) 铜纳米团簇(a)和 PVP(b)的红外谱图

Fig. 2 (A) TEM image of PVP-Cu NCs. (B) XPS spectrum of Cu $2p$ . (C) FT-IR spectra of PVP-Cu NCs (a) and PVP(b)

## 2.2 铜纳米团簇的稳定性

众所周知,只有满足良好的水溶性和较强的荧光强度的要求,PVP-Cu NCs 才能在实际应用中作为水性介质中的荧光传感器。其次,PVP-Cu NCs 必须在周围环境中表现出很强的稳定性。因此,我们研究了储存时间、紫外照射时间和氯化钠浓度对该铜纳米团簇稳定性的影响,研究结果如图 3 所示。首先,我们研究了储存时间的影响,如图 3A 可见,该铜纳米团簇在 4 °C 下储存 35 d 后,其荧光强度没有出现明显变化。随后,我们研究了紫外照射对该铜纳米团簇荧光强度的影响,由图 3B 可见,PVP-Cu NCs 的荧光强度在 360 nm 的紫外光下照射 60 min 后保持稳定,表明该 PVP-Cu NCs 具有优异的光稳定性。最后,我们研究了高离子强度对 PVP-Cu NCs 荧光强度的影响,如图 3C 所示,即使在 250 mmol/L NaCl 溶液中,该铜纳米团簇的荧光强度与没有 NaCl 情况下的荧光强度没有明显变化,表明 PVP-Cu NCs 在高离子条件下具有出色的稳定性。

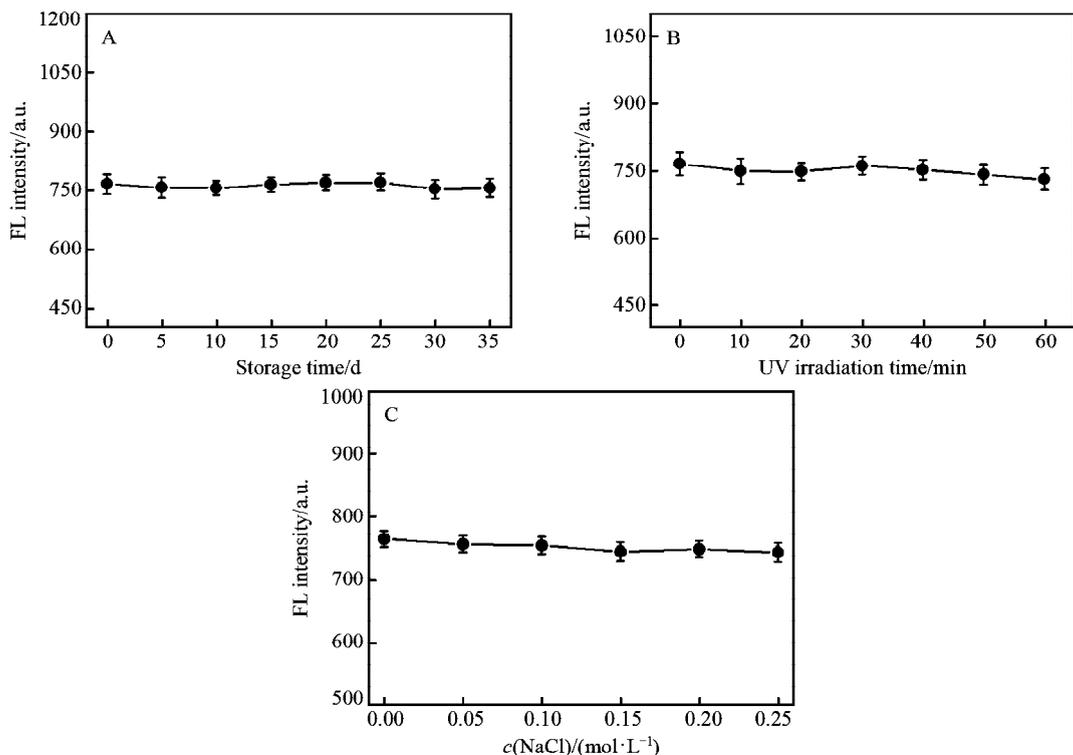


图 3 储存时间(A)、紫外照射时间(B)和氯化钠(C)对 PVP-Cu NCs 荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of the storage time (A), UV-light illumination time (B), and concentrations of NaCl (C) on the fluorescence intensity of PVP-Cu NCs

### 2.3 检测条件的优化

我们研究了 pH 值和反应时间对该铜纳米团簇检测槲皮素的影响,结果如图 4 所示。如图 4A 所示,随着检测系统 pH 值增大,铜纳米团簇的相对荧光强度 ( $F_0 - F$ ) 逐渐降低,结合实际情况,随后在 pH = 6 的情况下研究了反应时间对检测系统的影响。由图 4B 可见,当反应时间为 2 min 时,  $F_0 - F$  值基本达到最大。可见,该铜纳米团簇检测槲皮素的最优检测条件为: pH = 6 和反应时间为 2 min。

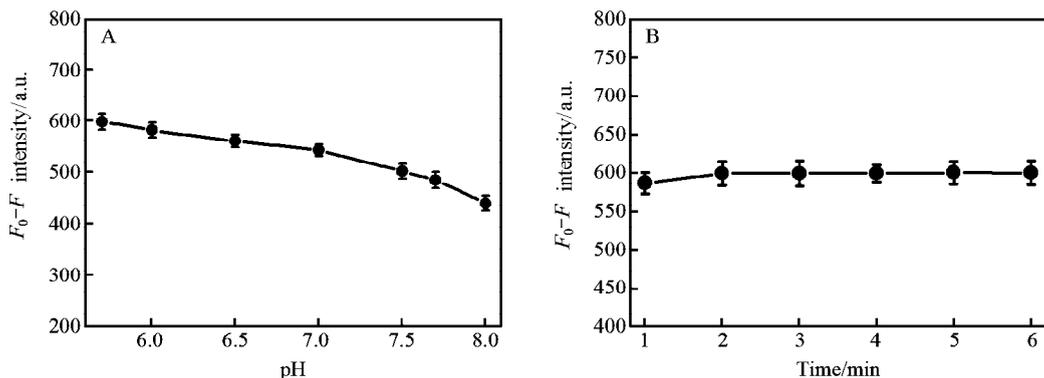


图 4 溶液 pH 值(A)和反应时间(B)对检测系统的影响

Fig. 4 Effect of pH (A) and reaction time (B) on the  $F_0 - F$  of the Cu NCs-Que system

### 2.4 槲皮素的检测

基于该铜纳米团簇出色的荧光稳定性,研究了该探针的荧光响应。为了评估 PVP-Cu NCs 探针对槲皮素的灵敏性,测量了添加不同浓度槲皮素后探针的荧光响应。其中槲皮素的最终浓度分别为 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、3、5、15、20、30、40、50、60、70、80、90 和 100  $\mu\text{mol/L}$  (图 5A)。由图 5A 可见,随着槲皮素浓度逐渐增加,探针的荧光响应逐渐减弱。当槲皮素的浓度增加至 100  $\mu\text{mol/L}$  时,荧光猝灭程度达

到 93.2%。以 429 nm 处的荧光强度为基准,以槲皮素浓度为横坐标,以探针的  $F_0/F$  为纵坐标考察了探针检测槲皮素的线性范围。当槲皮素的浓度范围为 0.1 ~ 0.9  $\mu\text{mol/L}$  和 15 ~ 60  $\mu\text{mol/L}$  时,  $F_0/F$  对槲皮素的浓度表现出很好的线性关系,其中线性拟合方程分别为  $F_0/F = 0.1555[\text{Que}] + 0.9927$  ( $R^2 = 0.9957$ ) (图 5B) 和  $F_0/F = 0.058[\text{Que}] + 0.3990$  ( $R^2 = 0.9727$ ) (图 5C),其中,  $F$  和  $F_0$  分别是存在和不存在槲皮素情况下探针的荧光强度),槲皮素的检测限为 0.053  $\mu\text{mol/L}$ 。

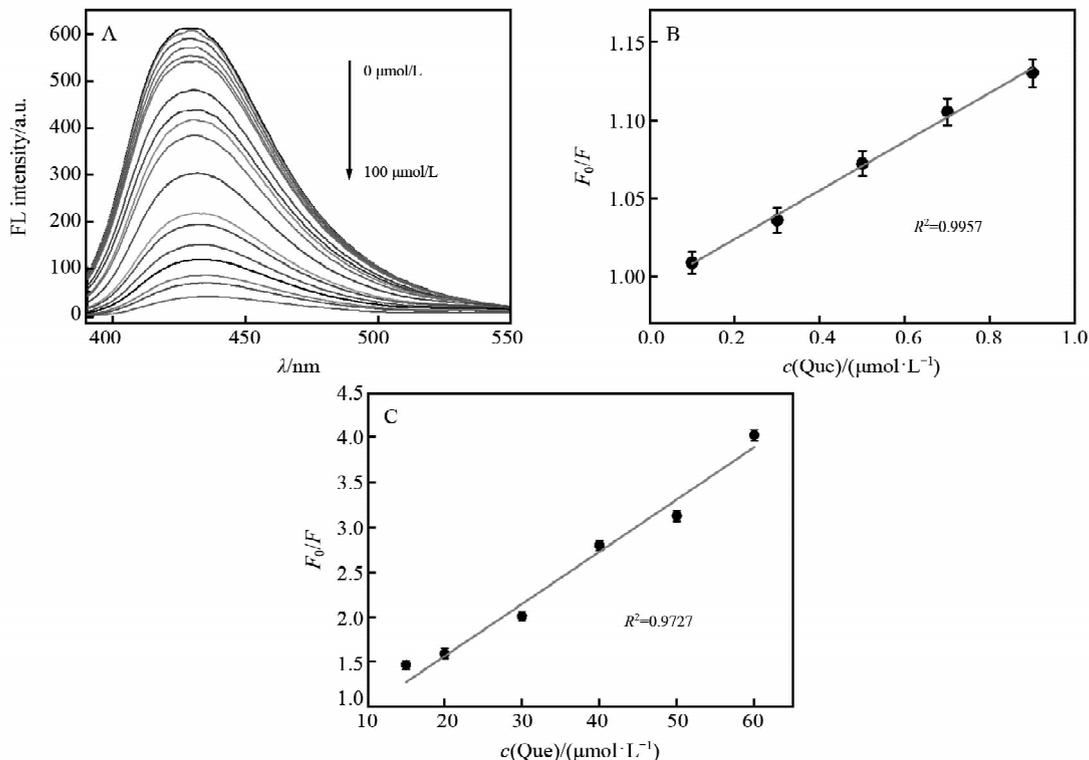


图 5 (A)不同浓度的槲皮素对 PVP-Cu NCs 荧光强度的荧光光谱图;(B)相对荧光强度( $F_0/F$ )与槲皮素浓度(0.1 ~ 0.9  $\mu\text{mol/L}$ )的线性关系;(C)相对荧光强度( $F_0/F$ )与槲皮素浓度(15 ~ 60  $\mu\text{mol/L}$ )的线性关系

Fig.5 (A) Fluorescence emission spectra of PVP-Cu NCs with the addition of different Que concentrations. (B) The calibration plot of  $F_0/F$  vs Que concentrations range from 0.1 to 0.9  $\mu\text{mol/L}$ . (C) The calibration plot of  $F_0/F$  vs Que concentrations ranging from 15 to 60  $\mu\text{mol/L}$

A:  $c(\text{Que}) = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 3, 5, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$  and  $100 \mu\text{mol/L}$

### 2.5 选择性检测

为了研究 PVP-Cu NCs 探针对槲皮素的选择性,以  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、谷氨酸、丙氨酸、精氨酸、脯氨酸、半胱氨酸和葡萄糖为对照,研究了其对探针荧光强度的响应程度。如图 6 所示,当加入槲皮素以后,探针的荧光发生明显的猝灭,而加入其它对照物后,探针的荧光强度几乎不发生变化。可见,基于 PVP-Cu NCs 建立的荧光检测系统对检测槲皮素具有出色的选择性。

### 2.6 实际样品的检测

我们进一步评估了该探针在实际样品(牛血清)中检测槲皮素的实用性。牛血清经过一定稀释,然后加入不同浓度槲皮素,同时对其荧光强度进行测定。通过表 1 可见,槲皮素的检测结果与加入浓

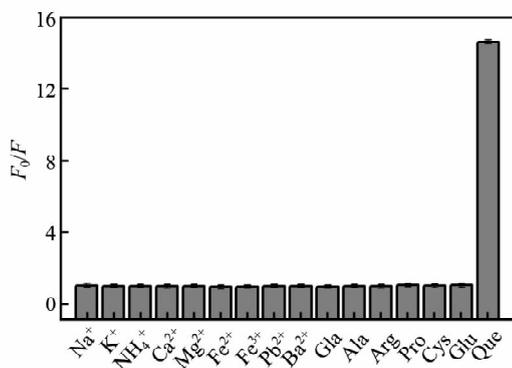


图 6 在不同物质存在下 PVP-Cu NCs 的相对荧光强度  
Fig.6 Relative FL intensities of PVP-Cu NCs at 429 nm with addition of different substances  
 $c(\text{PVP-Cu NCs}) = 0.45 \text{ mmol/L}$ ;  $c(\text{Test object}) = c(\text{disruptors}) = 100 \mu\text{mol/L}$

度基本一致,其回收率在 93.9% ~ 108.0% 之间。研究表明,该探针检测实际样品中的槲皮素具有很好的应用前景。

表 1 牛血清中槲皮素的测定 ( $n=3$ )  
Table 1 Detection of Que in spiked bovine serum samples ( $n=3$ )

Sample	Added/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Found/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery/%
Bovine serum	0.5	0.54	108.0
	20	20.21	101.1
	35	36.80	105.1
Lake water	0.5	0.48	96.0
	20	18.78	93.9
	35	36.89	105.4

### 3 结 论

本文以聚乙烯吡咯烷酮为保护剂,抗坏血酸为还原剂,在 75 °C 下通过一步还原法合成聚乙烯吡咯烷酮稳定的水溶性铜纳米团簇(PVP-Cu NCs),具有分散性好、稳定性高、强荧光等特性。基于槲皮素对 PVP-Cu NCs 的猝灭作用,建立了一种用于检测槲皮素的荧光检测系统。该探针检测槲皮素的线性范围为 0.1 ~ 0.9  $\mu\text{mol/L}$  和 15 ~ 60  $\mu\text{mol/L}$ ,检测限为 0.053  $\mu\text{mol/L}$ ,该探针表现出很高的灵敏度和选择性,对实际样品中槲皮素的检测具有很好的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] Borska S, Chmielewska M, Wysocka T, *et al.* In Vitro Effect of Quercetin on Human Gastric Carcinoma: Targeting Cancer Cells Death and MDR[J]. *Food Chem Toxicol*, 2012, **50**(9):3375-3383.
- [2] Rogerio A P, Dora C L, Andrade E L, *et al.* Anti-inflammatory Effect of Quercetin-loaded Microemulsion in the Airways Allergic Inflammatory Model in Mice[J]. *Pharmacol Res*, 2010, **61**(4):288-397.
- [3] Ferrer E G, Salinas M V, Correa M J, *et al.* Synthesis, Characterization, Antitumoral and Osteogenic Activities of Quercetin Vanadyl(IV) Complexes[J]. *J Biol Inorg Chem*, 2006, **11**(6):791-801.
- [4] Kim Y H, Lee D H, Jeong J H, *et al.* Quercetin Augments TRAIL-Induced Apoptotic Death: Involvement of the ERK Signal Transduction Pathway[J]. *Biochem Pharmacol*, 2008, **75**(10):1946-1958.
- [5] Gil J J, Langner E, Wertel I, *et al.* Temozolomide, Quercetin and Cell Death in the MOGGCCM Astrocytoma Cell Line[J]. *Chem Biol Interact*, 2010, **188**(1):190-203.
- [6] Pejic N, Kuntic V, Vujic Z, *et al.* Direct Spectrophotometric Determination of Quercetin in the Presence of Ascorbic Acid[J]. *Il Farmaco*, 2004, **59**(1):21-24.
- [7] Nugroho A, Lim S C, Lee C M, *et al.* Simultaneous Quantitative Determination and Validation of Quercetin Glycosides with Peroxynitrite-Scavenging Effects from *Saussurea grandifolia*[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2001, **61**(5):247-251.
- [8] Yu J B, Jin H, Gui R J, *et al.* A Facile Strategy for Ratiometric Electrochemical Sensing of Quercetin in Electrolyte Solution Directly Using Bare Glassy Carbon Electrode[J]. *J Electroanal Chem*, 2017, **795**:97-102.
- [9] Wu D D, Chen Z. ZnS Quantum Dots-Based Fluorescence Spectroscopic Technique for the Detection of Quercetin[J]. *Luminescence*, 2014, **29**(4):307-313.
- [10] Dwiecki K, Kwiatkowska P, Siger A, *et al.* Determination of Quercetin in Onion (*Allium cepa*) Using  $\beta$ -Cyclodextrin-Coated CdSe/ZnS Quantum Dot-Based Fluorescence Spectroscopic Technique[J]. *Int J Food Sci Tech*, 2015, **50**(6):1366-1373.
- [11] Gao Y F, Jin X, Kong F Y, *et al.* One-pot Green and Simple Synthesis of Actinian Nickel-Doped Carbon Nanoflowers for Ultrasensitive Sensing of Quercetin[J]. *Analyst*, 2019, **144**(24):7283-7289.
- [12] Aparna R S, Devi J S A, Anjana R R, *et al.* Reversible Fluorescence Modulation of BSA Stabilised Copper Nanoclusters for the Selective Detection of Protamine and Heparin[J]. *Analyst*, 2019, **144**(5):1799-1808.
- [13] Aparna R S, Syamchand S S, George S. Tannic Acid Stabilised Copper Nanocluster Developed Through Microwave Mediated Synthesis as a Fluorescent Probe for the Turn On Detection of Dopamine[J]. *J Clust Sci*, 2017, **28**(4):2223-2238.
- [14] Bhamore J R, Jha S, Mungara A K, *et al.* One-step Green Synthetic Approach for the Preparation of Multicolor Emitting copper Nanoclusters and Their Applications in Chemical Species Sensing and Bioimaging[J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, **80**:243-248.
- [15] Ai L, Jiang W R, Liu Z Y, *et al.* Engineering a Red Emission of Copper Nanocluster Self-assembly Architectures by Employing Aromatic Thiols as Capping Ligands[J]. *Nanoscale*, 2017, **9**:12618-12627.

- [16] Basu K, Gayen K, Mitra T, *et al.* Different Color Emissive Copper Nanoclusters and Cancer Cell Imaging [J]. *ChemNanoMat*, 2017, **3**:808-814.
- [17] Bagheri H, Afkhami A, Khoshafar H, *et al.* Protein Capped Cu Nanoclusters-SWCNT Nanocomposite as a Novel Candidate of High Performance Platform for Organophosphates Enzymeless Biosensor[J]. *Biosens Bioelectron*, 2017, **89**:829-836.
- [18] Baig M M F, Chen C T, Chen Y C. Photoluminescence Determination of Aluminum Using Glutathione-Capped Gold Nanoclusters[J]. *Anal Lett*, 2016, **49**(14):2246-2258.
- [19] Chen P C, Ma J Y, Chen L Y, *et al.* Photoluminescent AuCu Bimetallic Nanoclusters as pH Sensors and Catalysts[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(7):3503-3507.
- [20] Lu D T, Chen Z, Li Y F, *et al.* Determination of Mercury (II) by Fluorescence Using Deoxyribonucleic Acid Stabilized Silver Nanoclusters[J]. *Anal Lett*, 2014, **48**(2):281-290.

## One-Pot Synthesis of Fluorescent Polyvinyl Pyrrolidone-Stabilized Cu Nanoclusters for the Determination of Quercetin

ZHANG Shen<sup>a</sup>, GUO Yuyu<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Jinzhong, Shanxi 030619, China;

<sup>b</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract** As an effective way to detect quercetin, it is important to synthesize fluorescent probe with excellent performance by a simple method. In this work, a facile one-pot approach has been developed to prepare blue-emitting Cu nanoclusters (NCs) using ascorbic acid as a reducing agent and polyvinyl pyrrolidone (PVP) as a capping agent. The PVP-stabilized PVP-Cu NCs display good dispersion, high stability and strong fluorescence. It exhibits good water solubility, excellent photostability and high stability toward high concentration of sodium chloride. The optical performance and structure of PVP-Cu NCs were characterized by ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The characterization results show that PVP-Cu NCs have a strong symmetric emission at 429 nm with a maximum excitation at 366 nm. TEM analysis shows that the average diameter of PVP-Cu NCs is 2.0 nm. We construct a fluorescent sensor for the detection of quercetin on the basis of the quenching effect of quercetin on the fluorescence of PVP-Cu NCs. The experimental results show that the quercetin sensing system has a linear range of 0.1 ~ 0.9  $\mu\text{mol/L}$  and 15 ~ 60  $\mu\text{mol/L}$  with a low detection limit ( $S/N = 3$ ) of 0.053  $\mu\text{mol/L}$ . The sensor has high sensitivity and good selectivity for the detection of quercetin, and can be applied for quercetin detection in real samples.

**Keywords** copper nanoclusters; polyvinyl pyrrolidone; quercetin; fluorescence quenching