

功能化金纳米颗粒对湖水样品中 Pb^{2+} 的检测研究

张秀娟^{1,2*}, 刘红艳², 张海荣², 张冠华²

(1. 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 山西大同大学化学与环境工程学院, 山西 大同 037009)

摘要:通过功能化金纳米颗粒 GSH@ AuNPs 的显色反应实现对 Pb^{2+} 的简单、快速以及灵敏的可视化以及定量检测。谷胱甘肽上的巯基为谷胱甘肽活性基团, 当铅离子存在时, 谷胱甘肽与之结合发生配位作用。巯基捕捉铅离子, 形成稳定的配位结构, 使得金纳米颗粒发生团聚, 颜色由酒红色变为蓝色, 实现了对铅离子的检测, 并且具有良好的选择性, 检测灵敏度达到 $0.05 \mu\text{mol/L}$ 。该方法简单便捷, 同时实现了对实际样品水样中铅离子的检测。

关键词:功能化金纳米颗粒; 谷胱甘肽; 可视化; Pb^{2+}

中图分类号: O65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0236-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.054

Detection of Pb^{2+} in lake water samples based on functionalized gold nanoparticles

ZHANG Xiu-juan^{1,2*}, LIU Hong-yan², ZHANG Hai-rong², ZHANG Guan-hua²

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Datong University, Datong 037009, China)

Abstract: In this paper, a simple, fast and sensitive visualized and quantitative detection for Pb^{2+} is realized through the color change of the functionalized gold nanoparticle GSH@ AuNPs. The —SH group is the active group on glutathione. There will be a coordination reaction between glutathione and Pb^{2+} in the presence of Pb^{2+} . The —SH can capture Pb^{2+} to form a stable coordination structure, which induces GSH@ AuNPs to aggregate, reflecting with a color change from claret to blue. The detection to Pb^{2+} with the detection limit of $0.05 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ is therefore realized. This method is simple and convenient, and can achieve the detection of Pb^{2+} in lake water sample.

Key words: functionalized gold nanoparticles; glutathione; visualization; Pb^{2+}

随着现代科技和社会经济水平的不断发展和提高, 伴随而来的环境污染给人们的生活带来了很大的影响。日益严重的重金属污染对环境和生物的危害极大, 重金属离子如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等广泛存在于人们的生活环境中, 如水质、土壤等, 并且他们不会被降解而消失, 而是以不同的形式发生转移, 危害人类的健康^[1-2]。

铅作为重要的工业原料, 目前在工业生产中被广泛使用, 而其产生的废物则以各种形式排放到环境中, 造成大量的人群包括儿童铅中毒, 而铅中毒会引发各种疾病, 如肝肾功能障碍、神经系统功能损害、消化道疾病以及造血系统功能障碍等^[3-6]。由于铅在环境中无法降解消除, 进入生物体后无法排出, 会持续性损害人体的健康, 因此实现对环境中的铅离子的含量检测具有重要的意义。

目前铅离子检测最常用的方法有紫外-可见分光光度法^[7-8]、原子吸收光谱法^[9]、原子发射光谱法^[10]、电化学分析法^[11]等。这些方法虽然都实现了对铅离子的定量检测, 但是由于其昂贵的仪器、繁复的操作步骤等限制了其在实验室外以及资源匮乏

地区的应用。近年来, 纳米材料如金纳米材料、量子点等, 因其独特的性质引起了广大学者的关注, 并且被广泛应用于生物传感器领域, 如纳米荧光探针^[12]、金纳米颗粒探针^[13]以及 DNA 酶^[14]等。因此, 为了实现对铅离子快速、选择性、便捷检测, 通过使用还原型谷胱甘肽制备了一种功能化金纳米颗粒, 加入目标物铅离子后, 通过金纳米颗粒颜色以及吸光度值的变化实现对铅离子的可视化以及定量检测, 同时应用于水样中铅离子检测。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水合氯金酸 ($HAuCl_4\cdot 4H_2O$)、还原型谷胱甘肽 (GSH)、硼氢化钠 ($NaBH_4$), 国药集团化学试剂有限公司生产。实验中所用干扰离子 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} , 均购买于天津市光复精细化工研究所。

紫外-可见分光光度计, U3010 型, 日本 Hitachi 生产; 超声波清洗机, KQ-218 型, 昆山市超声仪器有限公司生产; 电子分析天平, BSA124S 型, 赛多利

收稿日期: 2017-12-11; 修回日期: 2018-05-21

作者简介: 张秀娟 (1981-), 女, 博士研究生, 讲师, 研究方向为二维材料, 通讯联系人, 837626898@qq.com。

斯生产。

1.2 谷胱甘肽功能化金纳米颗粒制备

向1 mL 25 mmol/L的HAuCl₄·4H₂O溶液中加入8 mL 20 mmol/L的GSH溶液,充分搅拌后,溶液变为乳白色浑浊液体,通过氢氧化钠调节溶液pH,直至溶液变为无色澄清状态。之后向溶液中加入2 mg/mL NaBH₄至溶液变为酒红色,继续搅拌反应12 h后,离心去除多余的谷胱甘肽溶液,将沉淀重新分散于水溶液中,即得到谷胱甘肽功能化的金纳米颗粒(GSH@ AuNPs)。

1.3 Pb²⁺的可视化以及定量检测

分别取200 μL的GSH@ AuNPs溶液,向其中加入200 μL不同浓度的Pb²⁺(0.5、1、10、50、100 μmol/L),充分反应30 min后,观察溶液颜色的改变以及记录520 nm处紫外吸光度值。

1.4 Pb²⁺的特异性检测

取20 μL 0.1 μmol/L的Pb²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、Co²⁺,分别加入到200 μL的GSH@ AuNPs溶液中,充分反应30 min后,观察溶液颜色的改变并记录520 nm处紫外吸光度值。

1.5 湖水样中Pb²⁺的检测

利用湖水分别配制浓度分别为0.5、1、5、10、20 μmol/L和50 μmol/L的铅离子,分别取20 μL加入到GSH@ AuNPs溶液中,充分反应30 min后,观察溶液颜色的改变并记录520 nm处紫外吸光度值。根据铅离子检测标准曲线,计算出湖水样品中铅离子浓度,并与实际加入的铅离子浓度进行对比分析。

2 结果与讨论

2.1 Pb²⁺检测机理研究

谷胱甘肽作为一种含有巯基—SH、羧基—COON以及氨基—NH₂的三肽,广泛存在于人体的每一个细胞,具有排毒、提高免疫力的功效。谷胱甘肽上的

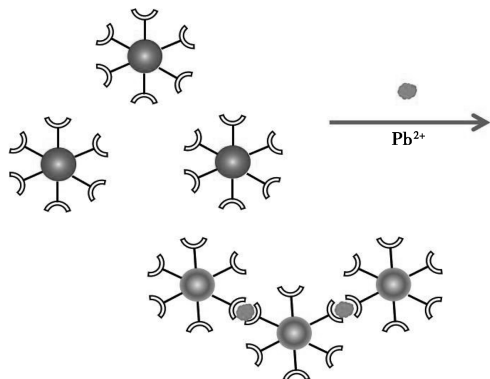
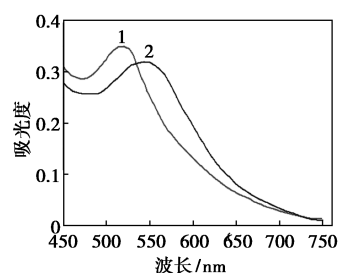


图1 谷胱甘肽功能化金纳米颗粒对铅离子检测原理示意图

巯基为谷胱甘肽活性基团,当重金属离子存在时,谷胱甘肽与之结合发生配位作用。如图1所示,当重金属Pb²⁺存在时,巯基捕捉Pb²⁺,形成稳定的配位结构,使得金纳米颗粒发生团聚,颜色由酒红色变为蓝色。

取20 μL 1 μmol/L的Pb²⁺加入到200 μL的GSH@ AuNPs溶液中,充分反应30 min后,检测其紫外吸收光谱图,如图2中谱线1所示,酒红色金纳米颗粒在520 nm处有明显的吸收峰,在加入Pb²⁺后,溶液的颜色由酒红色变为蓝色,吸收峰发生了明显的红移。由图3可知,金纳米颗粒发生了团聚。



1—GSH@ AuNPs 紫外吸收光谱;

2—向GSH@ AuNPs中加入Pb²⁺后溶液的紫外吸收光谱

图2 Pb²⁺检测紫外吸收光谱图

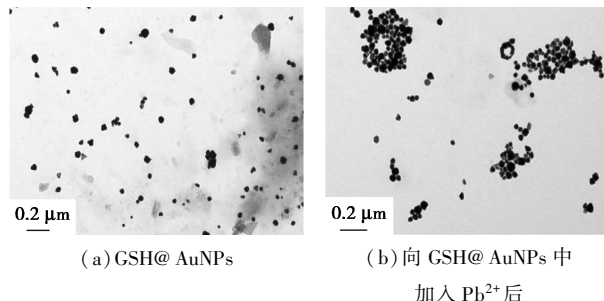


图3 GSH@ AuNPs溶液以及向其中加入Pb²⁺后的TEM电镜图

2.2 Pb²⁺可视化以及定量检测

分别取200 μL的GSH@ AuNPs溶液,向其中加入200 μL不同浓度的Pb²⁺(0.05、0.1、1、10、50 μmol/L),充分反应30 min后,溶液颜色变化的可视化照片如图4所示。由图4可以观察到,溶液随着Pb²⁺浓度的增大逐渐由酒红色变为紫色,最后变为蓝色。紫外吸收光谱图如图5所示。由图5可以看出,在加入不同浓度的Pb²⁺后,吸收峰发生了明显的红移,浓度越大,吸光度值下降越明显,检测灵敏度达到0.05 μmol/L。Pb²⁺检测标准曲线如图6所示。由图6可以看出,当Pb²⁺浓度在0.1~5 μmol/L时,吸光度值的改变具有明显的线性,线性方程 $\Delta A = 0.0499 + 0.02588c$,相关系数 $R^2 = 0.98928$ 。

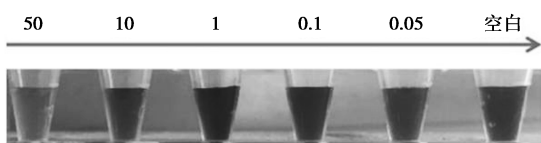


图 4 不同 Pb²⁺ 浓度下溶液颜色变化的可视化照片

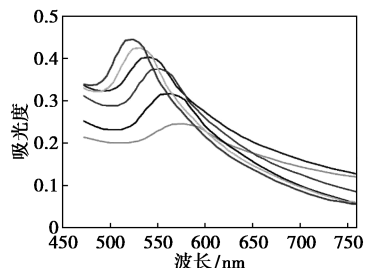


图 5 Pb²⁺ 检测紫外吸收光谱图

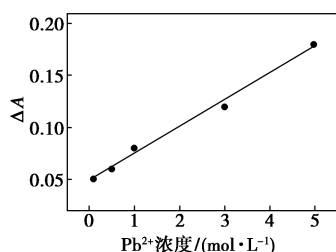


图 6 Pb²⁺ 检测标准曲线

2.3 特异性实验

分别将 20 μL 0.5 μmol/L 的 Pb²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、Co²⁺ 加入到 200 μL 的 GSH@AuNPs 溶液中,考察其对 Pb²⁺ 检测的特异性,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,只有当加入 Pb²⁺ 后, GSH@AuNPs 的等离子体共振吸收峰发生明显的红移,同时伴随着颜色由酒红色变为紫色,而其他离子存在时,吸收峰没有明显的移动,只有吸光度值发生了轻微的下降,因此,该体系对 Pb²⁺ 的检测具有很好的特异性。

表 1 Pb²⁺ 检测特异性实验

离子	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺
ΔA	0.02	0.03	0.1	0.01	0.021	0.019	0.023	0.008

2.4 实际样品检测

铅作为重要的工业原料,目前在工业生产中被广泛使用,而其产生的废物则以各种形式排放到环境中,对人们的生活和身体健康造成了一定的危害。通过加标回收法实现了对实际样品水样中 Pb²⁺ 浓度的检测,分别取不同浓度的 Pb²⁺ 标准液加入到湖水样品中,然后通过 GSH@AuNPs 进行检测,将检测结果与实际浓度进行对比,结果如表 2 所示。检测结果表明,通过 GSH@AuNPs 对 Pb²⁺ 的检测与实际浓度基本保持一致,证明该方法具有一定的准确性

以及可行性。

表 2 湖水中 Pb²⁺ 检测结果

样品编号	1	2	3	4	5	6
标准加入浓度/(μmol·L ⁻¹)	0.5	1	5	10	20	50
检测浓度/(μmol·L ⁻¹)	0.52	0.96	4.86	7.89	21.23	51.12
回收率/%	105	96	97.2	98.6	106.15	102.2

3 结论

基于谷胱甘肽功能化金纳米颗粒的团聚引起的颜色以及吸光度值的改变实现了对目标分子 Pb²⁺ 的可视化以及定量检测。在 Pb²⁺ 存在的情况下,与谷胱甘肽上的巯基结合,引发了金纳米颗粒的团聚。结果表明,该检测方法具有很高的灵敏度以及选择性。同时通过标准加入法实现了对湖水样品中 Pb²⁺ 的检测。该方法简单便捷,在生物体或环境中对 Pb²⁺ 的检测具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 276-303.
- [2] Rusyniak D E, Arroyo A, Acciani J, et al. Heavy metal poisoning: management of intoxication and antidotes [J]. EXS, 2010, 100: 365-396.
- [3] Monika D P, Katarzyna S K. Damage to liver, kidney, and testis with reference to burden of heavy metals in yellow-necked mice from areas around steelworks and zinc smelters in Poland [J]. Toxicology, 2003, 186(1-2): 1-10.
- [4] Schwartz J. Societal benefits of reducing lead exposure [J]. Environ Res, 1994, 66: 105-124.
- [5] Umit T, Willima J C, Raleigh O J. Differential ototoxicities induced by lead acetate and tetraethyl lead [J]. Hearing Res, 2002, 166(1-2): 113-123.
- [6] Winder C, Carmichael N G, Lewis P D. Effects of chronic low-level lead exposure on brain development and function [J]. Trends Neurosci, 1982, 5: 207-209.
- [7] 余自力, 程光磊. 金属离子分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [8] Paradkar R P, Williams R R, Micellar C. Determination of dithizone metal chelates [J]. Anal Chem, 1994, 66: 2752-2756.
- [9] Leermakers M, Baeyens W, Quevauviller P, et al. Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts, and validation [J]. Trends Anal Chem, 2005, 24: 383-393.
- [10] Greenfield S, Jones I L, Berry C T. High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources [J]. Analyst, 1964, 89: 713-720.
- [11] Hai H, Yang F, Li J P. Electrochemiluminescence sensor using quantum dots based on a G-quadruplex aptamer for the detection of Pb²⁺ [J]. RSC Adv, 2013, 3: 13144-13148.
- [12] Dubertret B, Calame M, Libchaber A J. Single-mismatch detection using gold-quenched fluorescent oligonucleotides [J]. Nature Biotechnology, 2001, 19: 365-370.
- [13] Grzelczak M, Pérez-Juste J, Mulvaney P, et al. Shape control in gold nanoparticles synthesis [J]. Chem Soc Rev, 2008, 37: 1783-1791.
- [14] Liu J W, Cao Z H, Lu Y. Functional nucleic acid sensors [J]. Chem Rev, 2009, 109: 1948-1998. ■