

分析测试

基于 β -环糊精功能化金纳米粒子 检测铅离子的研究

关桦楠*, 薛悦, 刘博, 宋岩, 彭勃, 吴巧艳, 徐丽萍, 璠阿敏
(哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150076)

摘要:采用 β -环糊精作为还原剂和稳定剂对金纳米粒子进行功能化,当溶液中有铅离子存在时,会导致功能化金纳米粒子的聚集,体系颜色发生变化,从而实现对铅离子残留的比色检测。研究表明,伴随 Pb^{2+} 浓度的提高,体系颜色由淡红色转变为蓝色或紫色;紫外-可见光谱分析结果表明,当铅离子浓度处于 $0.01\sim 2\,000\ \mu\text{mol/L}$ 时, R^2 值为 $0.983\,2$,工作曲线方程为 $y=-31.457\,3x+6.398\,4$,最低检测限为 $8.98\ \mu\text{mol/L}$;该检测体系稳定且有优异的重复性,并对4种常见氨基酸和3种常见金属离子具有明显的抗干扰性能。

关键词:铅离子;比色法; β -环糊精;金纳米粒子;食品分析

中图分类号:TS201.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0235-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.049

Detection of lead ions based on β -cyclodextrin functionalized gold nanoparticles

GUAN Hua-nan*, XUE Yue, LIU Bo, SONG Yan, PENG Bo, WU Qiao-yan,
XU Li-ping, NAO A-min

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: β -Cyclodextrin is used as reductant and stabilizer to functionalize gold nanoparticles. If lead ions exist in a solution, which can lead to the aggregation of β -CD-AuNPs and therefore the color of the system changes, and the targeted detection of lead ions can be realized. It is demonstrated that a red-to-blue color change can be observed in the solution with the increasing Pb^{2+} concentration. The results by UV-Vis spectrum indicate that R^2 value is $0.983\,2$ and the working curve equation is $y = -31.457\,3x + 6.398\,4$ when Pb^{2+} concentration is in the range of $0.01\sim 2\,000\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The detection limit is $8.98\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Additionally, the proposed colorimetric method exhibits excellent repeatability and shows significant anti-interference performance against 4 kinds of common amino acids and 3 kinds of common metal ions.

Key words: lead ion; colorimetry; β -cyclodextrin; gold nanoparticles; food analysis

近年来,我国随着城市化和工业化的快速发展,重金属在环境中的暴露程度日益增加^[1]。重金属因难以降解的特性,使其可以残留于水、土壤和空气环境中,最终成为人们食物链的一部分,进而引发诸多食品安全问题^[2]。铅元素被认为是典型的重金属危害物之一,对痕量铅的有效监测成为一个至关重要的问题^[3-6]。目前,已经开发出许多用于测定痕量铅离子的方法,如电感耦合等离子体质谱法(ICP-AES)^[7-8]、原子吸收光谱法(AAS)^[9-10]、荧光法^[11-13]、阳极溶出伏安法(ASV)^[14-15]以及共振光

散射光谱法(RLS)^[16-17]等。但是这些方法都存在着成本高、仪器体积大、需要专业的操作人员操作、测试周期长和无法进行现场测量的缺陷。重金属残留比色快速检测法因高效简单的特点而引起了极大的关注^[18]。金纳米粒子具有优良的光学性能,溶液颜色与粒径及颗粒间距有关,因此常被用作比色反应探针。当金纳米粒子的颗粒间距明显小于粒径时,金纳米颗粒就容易发生团聚,宏观上溶液颜色由红色变为紫色或蓝色,利用这一性质,在控制金纳米粒子粒径大小的同时,结合各种表面改性方法就可

收稿日期:2019-12-16;修回日期:2020-07-28

基金项目:国家自然科学基金项目(31871747,31201376,31370649);黑龙江省自然科学基金项目(C2016034);黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(UNPYSCT-2016060);中国博士后基金项目(2014T70304,2013M531009);黑龙江省博士后资助项目(LBH-Z13002);哈尔滨商业大学科研项目(17XN026);哈尔滨商业大学大学生创新创业训练计划项目(201810240080)

作者简介:关桦楠(1983-),男,博士,教授,研究方向为食品安全检测及生物催化分析,通讯联系人,0451-84844281,hsdghn@163.com。

以设计出多种类型的金纳米探针^[19]。

β -环糊精(β -CD)是由 7 个 D-(+)-吡喃型葡萄糖单元通过糖苷键连接而成的环形低聚糖,具有还原性,且 β -CD 具有丰富的氨基和巯基基团,能够选择性地吸附重金属离子^[20-21]。本文中以环糊精作为还原剂和稳定剂制备金纳米粒子,所制备出的环糊精功能化金纳米粒子具有固定铅离子特性,当体系中存在铅离子时,可以通过吸附作用引起聚集,从而造成溶液颜色发生变化,进而判断样品中铅离子的浓度。本研究的开展使重金属铅离子的检测方法更加简单、省时,并且降低了检测成本,为水样中铅离子的现场检测提供了新的策略。

1 材料与试剂

氯金酸,东莞市瓦西化工有限公司; β -环糊精,平原旭鑫实验仪器有限公司;硝酸铅,沈阳市试剂五厂;硫酸钾、氯化镁和硝酸钙,陕西晨明生物科技有限公司;苯丙氨酸和赖氨酸,广东翁江化学试剂有限公司;脯氨酸和甘氨酸,北京泛博生物化学有限公司;饮用水的水样品,哈尔滨市自来水;本实验所需药品皆为分析纯。傅里叶变换红外光谱仪,上海诺顶仪器设备有限公司;激光粒度分布仪,广东科宝试验设备有限公司;透射电子显微镜,日本电子株式会社;磁力搅拌加热器,深圳市博大精神科技有限公司;紫外-可见分光光度计,北京中西远大科技有限公司。

2 实验方法

2.1 β -环糊精功能化金纳米粒子的合成

取 20 mL 的双蒸水(预冷至 4℃),将 0.5 mL 金纳米粒子溶胶(质量分数为 1%)和 0.1 mL 碳酸钾溶液(浓度为 0.2 mol/L)加入其中;在磁力搅拌加热器中搅拌一段时间后(10 min 左右),依次分别加入体积为 1 mL 不同浓度的 β -环糊精标准液(质量浓度分别为 1、5、10、20、50 mg/mL),观察体系颜色变化;当体系颜色为酒红色时即刻停止搅拌,取滤膜(0.22 μ m)过滤上述溶液后得到 β -CD 制备的 AuNPs 溶胶(β -CD-AuNPs),并于冰箱中冷藏(冰箱温度控制在 4℃左右)。采用紫外-可见分光光度计将金纳米粒子探针的吸收光谱进行扫描,确定其最大吸收峰波长。采用透射电子显微镜观察金纳米粒子表观形貌特征;采用傅里叶红外光谱表征金纳米粒子的表面基团情况。

2.2 β -CD-AuNPs 比色检测铅离子体系的构建

取 2 mL 样品瓶,依次量取去离子水 0.2 mL,铅标液 0.1 mL(浓度分别为 0.01、0.1、1、10、50、100、200、500、1 000、2 000 μ mol/L)倒入其中。充分混合样品瓶中的物质后再加入金纳米粒子溶胶 0.5 mL,在室温条件下反应 15 min,观察并拍照记录溶液颜色的变化。

2.3 比色检测体系的抗干扰性研究

以去离子水作为实验对照,分别向比色检测体系中依次添加铅标液、3 种常见的金属离子(K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})及 4 种常见的氨基酸(苯丙氨酸、甘氨酸、赖氨酸和脯氨酸)(浓度均为 500 μ mol/L),观察溶液中颜色的变化并拍照记录下来,采用紫外-可见分光光度计将整个体系的吸收光谱进行扫描,并分析上述 7 种物质的加入对检测结果的影响程度。

2.4 实际样品的检测

为了探究本研究体系在实际样品检测 Pb^{2+} 的效果(加标回收率及精密度),以饮用水(哈尔滨市自来水)作为饮用水样本进行实验。选择最适浓度的铅离子工作液(用自来水配置)并进行 5 次重复试验。

3 结果与讨论

3.1 β -环糊精功能化金纳米粒子的表征

采用 β -环糊精为还原剂制备金纳米粒子。在 β -CD 存在的情况下,羟基起主要作用,可作为还原剂还原 Au^{3+} 并同时可被氧化成羧酸。因此,纳米颗粒可通过羧酸基团的相互作用稳定。从图 1 中可清楚看出,已制备的 β -CD-AuNPs 形状均一(大多为球型),颗粒饱满,均匀分散,基本无聚集现象。

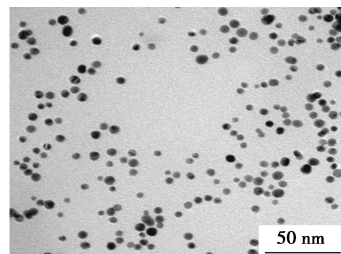


图 1 β -CD-AuNPs 透射电子显微镜照片

傅里叶红外光谱图的曲线可以清楚地观察到(见图 2), β -CD-AuNPs 具有 2 个吸收带,是 AuNPs 表面羧基的特征,说明 β -环糊精成功地修饰到金纳米粒子表面上。图 2 所示的 FT-IR 光谱为 β -CD 在

AuNP 表面上的稳定化提供了证据。在本实验中,通过 β -环糊精功能化的金纳米粒子稳定性长达1周,这也表明 β -CD 在该系统中发挥了良好的稳定剂作用。

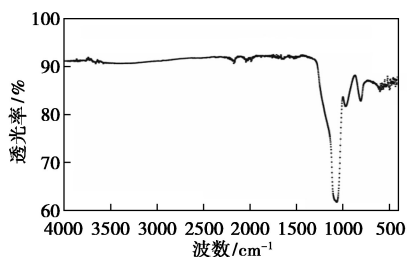


图2 β -CD-AuNPs 傅里叶红外光谱图

3.2 基于 β -CD-AuNPs 比色检测铅离子残留

3.2.1 比色检测体系的构建

以 β -环糊精作为还原剂和稳定剂制备金纳米粒子,从而增加了 AuNPs 的表面积,且制备出的环糊精功能化金纳米粒子具有固定铅离子特性。当体系中存在 Pb^{2+} 时,便会被 β -CD-AuNPs 吸附,使 AuNPs 的尺寸逐渐变大并形成网状大分子结构,溶液的颜色发生转变。

伴随着样品中 Pb^{2+} 浓度的增加,检测体系颜色由淡红色逐渐转变为蓝紫色。在 Pb^{2+} 的浓度为 $0.1 \mu\text{mol/L}$ 时,检测体系与对照组的颜色基本无差异;当 Pb^{2+} 浓度增加到 $100 \mu\text{mol/L}$ 时,溶液颜色从淡红色变为深红色;当 Pb^{2+} 浓度增加到 $500 \mu\text{mol/L}$ 时,溶液颜色从深红色变为紫色;当 Pb^{2+} 浓度增加到 $2000 \mu\text{mol/L}$ 时,溶液颜色继续加深直至变为蓝紫色。利用该特性,可构建 β -CD-AuNPs 比色探针,进行 Pb^{2+} 浓度的测定。

由图3可知,当体系无铅离子残留时(对照组),检测体系在 520 nm 处出现特征吸收峰(此为 β -CD-AuNPs 特征吸收峰),此时对应的溶液为淡红色(见图2)。当在体系中加入 Pb^{2+} 溶液后,在 550 nm 处出现一个特征峰,这可能是由于 Pb^{2+} 造成了 β -CD-AuNPs 轻微聚集,导致 β -CD-AuNPs 整体粒径增大,颜色也会随之发生变化,转变为蓝紫色。选择波长 520 nm 与 550 nm 处的吸光度进行对比,测定不同浓度下铅离子的吸光度比值 A_{550}/A_{520} ,进行3次重复实验,确定最低检出限 ($3s/b$)。由紫外-可见光光谱的结果显示,基于 β -CD-AuNPs 比色检测铅离子体系中,当铅离子浓度处于 $0.01 \sim 2000 \mu\text{mol/L}$ 时, R^2 值为 0.9832 ,说明该比值 (A_{550}/A_{520}) 与铅离子浓度具有较为明显的线性关

系,工作曲线方程为 $y = -31.4573x + 6.3984$ 。最低检测限为 $8.98 \mu\text{mol/L}$,此结果低于国家标准。

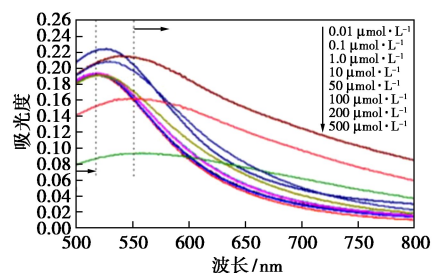


图3 基于 β -CD-AuNPs 比色探针检测铅离子的紫外-可见光光谱

3.2.2 检测体系抗干扰性研究

为了评估 β -CD-AuNPs 比色探针在检测 Pb^{2+} 中的抗干扰性能,本实验以 $500 \mu\text{mol/L}$ 铅离子浓度作为参照标准,选取食品中常见的3种金属离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 和4种氨基酸(苯丙氨酸、甘氨酸、赖氨酸和脯氨酸)作为干扰性物质,这些干扰物质在食品中常见且可能对体系变色具有影响。上述干扰物质的浓度均为铅离子浓度的5倍,在相同条件下进行实验并检查颜色变化情况。

实验结果表明,除添加 Pb^{2+} 的溶液以外,其他干扰物质的溶液均未显示出任何明显的颜色变化,与对照组(未添加任何干扰物质)颜色几乎没有差异,仍保持淡红色。而加入了 Pb^{2+} ($500 \mu\text{mol/L}$) 的溶液,体系颜色发生了肉眼可见的变化。

由图4可知,只有加入了 Pb^{2+} 的 β -CD-AuNPs 溶液的特征吸收峰发生迁移,在 550 nm 处出现特征峰,且吸收量下降。在相同条件下,对照组以及其他干扰物质体系的光谱未表现出明显的变化,进一步说明在 β -CD-AuNPs 比色探针检测体系具有优异的抗干扰能力。

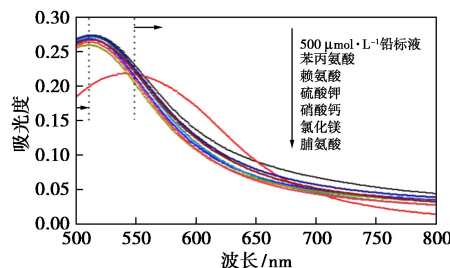


图4 β -环糊精功能化金纳米粒子比色传感体系的抗干扰性的紫外-可见光光谱

3.2.3 实际样品的检测

本实验选取当地自来水为饮用水样本,将已知浓度的铅离子溶液(自来水配置)添加到 β -CD-

AuNPs 比色检测体系中,观察体系的颜色变化。结果表明,伴随着 Pb^{2+} 浓度的增加,溶液的颜色依旧呈现由淡红色逐渐加深直至转变为蓝色或紫色的现象。

4 结论

采用 β -环糊精作为还原剂和稳定剂制备金纳米粒子,构建出能够高效检测铅离子残留的 β -CD-AuNPs 比色探针。通过观察颜色变化实现了待检测样品中铅离子的比色分析,且该体系具有较高的灵敏度和抗干扰性。本研究的开展使重金属铅离子的检测方法更加简单、高效、省时且实时性好,可用于分析饮用水中 Pb^{2+} 含量的测定,将为食品安全检测技术的改良提供新的策略。

参考文献

- [1] Tuzen M. A new robust, deep eutectic-based floating organic droplets microextraction method for determination of lead in a portable syringe system directly couple with FAAS[J]. *Talanta*, 2019, 196:71-77.
- [2] Balouch A, Talpur F N, Kumar A, et al. Synthesis of ultrasonic-assisted lead ion imprinted polymer as a selective sorbent for the removal of Pb^{2+} in a real water sample[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 146:1160-1168.
- [3] Sun T, Niu Q, Guo Z, et al. A simple highly sensitive and selective turn-on fluorescent chemosensor for the recognition of Pb^{2+} [J]. *Tetrahedron Letters*, 2017, 58(3):252-256.
- [4] Chen Y Y, Chang H T, Shiang Y C, et al. Colorimetric assay for lead ions based on the leaching of gold nanoparticles[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(22):9433-9439.
- [5] Kim H N, Ren W X, Kim J S, et al. Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(8):3210-3244.
- [6] Sirilaksanapong S, Sukwattanasinnit M, Rashatasakhon P. 1,3,5-Triphenylbenzene fluorophore as a selective Cu^{2+} sensor in aqueous media[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(2):293-295.
- [7] Wang S L, Hsieh C Y, Wang Y L. FET Based heavy metal ion selective sensors for lead ion detection in whole blood[J]. *ECS Transactions*, 2019, 89(6):25-29.
- [8] Mathuthu M, Khumalo N. Determination of lead isotope ratios in uranium mine products in South Africa by means of inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 315(1):1-12.
- [9] Zounr R A, Tuzen M, Kihuhawar M Y. A simple and green deep eutectic solvent based air assisted liquid phase microextraction for separation, preconcentration and determination of lead in water and food samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 259:220-226.
- [10] Martfnez D, Grindlay G, Gras L, et al. Determination of cadmium and lead in wine samples by means of dispersive liquid-liquid microextraction coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, 67:178-183.
- [11] Wu D, Chen L, Lee W, et al. Recent progress in the development of organic dye based near-infrared fluorescence probes for metal ions[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 354:74-97.
- [12] Niu X, Zhong Y, Chen R, et al. A "turn-on" fluorescence sensor for Pb^{2+} detection based on graphene quantum dots and gold nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255:1577-1581.
- [13] Singh R, Das G. "Turn-on" Pb^{2+} sensing and rapid detection of biothiols in aqueous medium and real samples[J]. *Analyst*, 2019, 144(2):567-572.
- [14] Dahaghin Z, Kilmartin P A, Mousavi H Z. Simultaneous determination of lead(II) and cadmium(II) at a glassy carbon electrode modified with GO @ Fe_3O_4 @ benzothiazole-2-carboxaldehyde using square wave anodic stripping voltammetry[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 249:1125-1132.
- [15] Dali M, Zinoubi K, Chrouda A, et al. A biosensor based on fungal soil biomass for electrochemical detection of lead(II) and cadmium(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 813:9-19.
- [16] Wang H, Sun Y, Li H, et al. A smartphone-based ratiometric resonance light scattering device for field analysis of Pb^{2+} in river water samples and immunoassay of alpha fetoprotein using PbS nanoparticles as signal tag[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 271:358-366.
- [17] Kaewprom C, Sricharoen P, Limchoowong N, et al. Resonance light scattering sensor of the metal complex nanoparticles using diethyl dithiocarbamate doped graphene quantum dots for highly Pb(II)-sensitive detection in water sample[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 207:79-87.
- [18] Huang W, Deng Y, He Y. Visual colorimetric sensor array for discrimination of antioxidants in serum using MnO_2 nanosheets triggered multicolor chromogenic system[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 91:89-94.
- [19] Lin Y W, Huang C C, Chang H T. Gold nanoparticle probes for the detection of mercury, lead and copper ions[J]. *Analyst*, 2011, 136(5):863-871.
- [20] Fang L, Wang P, Wen X, et al. Layer-by-layer self-assembly of gold nanoparticles/thiols β -cyclodextrin coating as the stationary phase for enhanced chiral differentiation in open tubular capillary electrochromatography[J]. *Talanta*, 2017, 167:158-165.
- [21] Luo S, Wu Y, Mou Q, et al. A thio- β -cyclodextrin functionalized graphene/gold nanoparticle electrochemical sensor: A study of the size effect of the gold nanoparticles and the determination of tetrabromobisphenol A[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(31):17897-17904. ■