

Preparation of Nano Gold and Its Application in Detection of Heavy Metal Cr³⁺ in Water

Jiajie Huang, Run Su, Jin Yan, Yahong Zhou*

Department of Criminal Science and Technology, Jiangsu Police Institute, Nanjing Jiangsu
Email: 1041869041@qq.com

Received: Apr. 17th, 2019; accepted: May 2nd, 2019; published: May 9th, 2019

Abstract

The functionalized nanogold solution was neutralized by modifying the surface of the gold nanoparticles (AuNPs) with ammonium metatungstate and adjusting the pH with a small amount of mixed phosphate buffer solution with pH = 6.86. When ammonium metatungstate-AuNPs are reacted with an aqueous solution of Cr³⁺, a color change is produced which can be used for colorimetric analysis. The experimental results show that the linear equation of spectrophotometry is $y = 0.8901x - 0.2814$, the linear range is 0.3 - 1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, and the detection limit is 0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Therefore, the study of ammonium metatungstate-AuNPs spectrophotometry can be used for the rapid detection of Cr³⁺ in water.

Keywords

Metal Chromium Ion, Nanogold, Functionalization, AMT, Colorimetric Analysis

纳米金的制备及其检测水中重金属Cr³⁺的应用研究

黄嘉婕, 苏润, 严瑾, 周亚红*

江苏警官学院刑事科学技术系, 江苏 南京
Email: 1041869041@qq.com

收稿日期: 2019年4月17日; 录用日期: 2019年5月2日; 发布日期: 2019年5月9日

摘要

用偏钨酸铵修饰于纳米金颗粒(AuNPs)表面,并用少量的pH = 6.86的混合磷酸盐缓冲溶液调节pH值,使功能化纳米金溶液呈中性。当偏钨酸铵-AuNPs与Cr³⁺水溶液反应时,会产生颜色变化,可以用于比色分析。实验结果得到分光光度法的线性方程为 $y = 0.8901x - 0.2814$,线性范围0.3~1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,其检出限*通讯作者。

达 $0.14 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。因此, 研究偏钨酸铵-AuNPs分光光度法可用于水中 Cr^{3+} 的快速检测。

关键词

金属铬离子, 纳米金, 功能化, 偏钨酸铵, 比色分析

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铬是人体的一种必需微量元素。虽然需要量很少, 正常人体内只含有 6~7 毫克, 但对人体很重要。主要分布于骨骼、皮肤、肾上腺、大脑和肌肉之中。它是正常生长发育和调节血糖的重要元素。同时具有保护心血管、控制体重的功能。但体内过量摄入的 Cr^{3+} 则会与 DNA 结合, 影响细胞结构和破坏细胞的组成成分, 甚至诱发肿瘤[1]。

铬及其化合物所引起的环境污染主要来源于劣质化妆品原料、皮革制剂、金属部件镀铬部分, 工业颜料以及鞣革、橡胶和陶瓷原料等; 如误食饮用, 可致腹部不适及腹泻等中毒症状, 引起过敏性皮炎或湿疹, 呼吸进入, 对呼吸道有刺激和腐蚀作用, 引起咽炎、支气管炎等。水污染严重地区居民, 经常接触或过量摄入者, 易得鼻炎、结核病、腹泻、支气管炎、皮炎等。因此开发一种快速、高灵敏检测水中 Cr^{3+} 的简单方法尤为必要。但是, 目前广泛采用的原子吸收光谱法和电感耦合等离子质谱法[2] [3]均存在费时、仪器昂贵以及操作繁琐等问题。

纳米金(AuNPs)的尺寸一般处在 1~100 纳米之间, 在可见光区具有很高的稳定性以及良好的生物相容性, 任何表面结构的改变、聚集, 或介质折射率的改变可能都会改变其分散性, 最终导致颜色变化, 成为最常用的光学传感材料[4] [5]。本论文主要以 AuNPs 为基础与偏钨酸铵合成功能化纳米金, 寻找反应的最佳条件, 建立偏钨酸铵-AuNPs 快速检测 Cr^{3+} 方法, 该方法操作简便, 灵敏度高, 能应用于食药环案件现场快速检测食品或水中的 Cr^{3+} 。

2. 材料与方法

2.1. 仪器设备

UV/VIS Lambda 25 紫外 - 可见分光光度计, 美国 PerkinElmer 公司;

JEOL-2100 透射电镜, 日本电子公司;

85-2 型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司;

超声波清洗器, 上海金棋实业公司;

十万分之一电子天平, 德国赛多利斯公司。

2.2. 试剂及溶液配制

铬标准溶液(G62024-90) $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (10% HCl); 偏钨酸铵/AMT (含量不少于 99%都莱生物); 氯金酸 (分析纯, 上海试剂一厂), 柠檬酸三钠(分析纯, 南京化学试剂厂)。

称取偏钨酸铵 0.0224 g 用 100 mL 容量瓶定溶配置成 $0.22 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的偏钨酸铵溶液。

氯金酸称得 0.9280 克于棕色容量瓶中配成 100 mL 溶液, 置内避光存放。

柠檬酸三钠配成质量分数为 1% 的溶液。

精确移取 1.00 mL 铬标准溶液于 100 mL 容量瓶中，加二次蒸馏水稀释至刻度，配成 $0.0100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 母液。

3. 实验内容

3.1. 纳米金(AuNPs)的合成

纳米金制备[6] [7] [8] [9]: 移取 2.00 mL 1% 的氯金酸至装有 100 mL 水和磁石的烧杯中，将烧杯置于磁力加热搅拌器上加热至沸腾，开动磁力搅拌器搅拌的同时迅速加入 4 mL 1% 柠檬酸钠溶液，开始有些变黑，经过一段时间，变蓝，再加热出现红色。煮沸两到三分钟后，出现透明的酒红色，继续加热搅拌至 5 分钟，移去热源同时停止搅拌。冷却至室温，避光保存即得胶体金溶液。

用紫外可见光谱仪在 400~700 nm 波长范围和透射电镜表征纳米金溶液，并考察其稳定性。

3.2. 功能化纳米金的合成

取冷却后的胶体金溶液，然后加入不同浓度($0.6\sim 4.8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)偏钨酸铵与 AuNPs 溶液充分混合后，调节溶液的 pH，用紫外可见分光光度计进行表征，选择最佳功能化纳米金的条件。

3.3. 水中铬离子的测定

Cr^{3+} 标准曲线的制备: 在一定量的偏钨酸铵-AuNPs 溶液，分别加入 15 μL 、20 μL 、30 μL 、40 μL 、50 μL 的铬离子溶液，充分混合，使其浓度为 $0.3 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ， $0.4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ， $0.6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ， $0.79 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ， $0.98 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，用紫外分光光度计测量其吸光度，建立标准曲线。

4. 结果与讨论

4.1. 纳米金的合成与表征

按照 2.1 制备纳米金溶液，得到酒红色溶液，并考察了氯金酸与柠檬酸三钠的配比，见图 1。图中样品 1.1 是氯金酸与柠檬酸三钠的比值为 1:1 时合成的 1% 的 AuNPs 溶液，样品 1.2 是氯金酸与柠檬酸三钠的比值为 1:2 时合成的 1% 的 AuNPs 溶液。实验结果表明，合成 AuNPs 溶液氯金酸与柠檬酸三钠的优化比例为 1:2，此时特征峰为 520.07 nm。

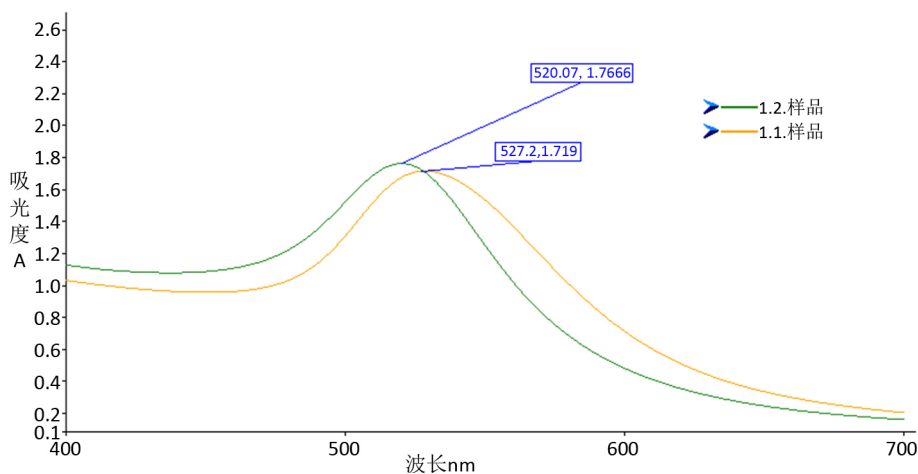


Figure 1. Chlorauric acid and citric acid three sodium and ratio spectra

图 1. 氯金酸和柠檬酸三钠比例不同的光谱图

在最佳比例条件下合成纳米金溶液的颗粒度在透射电镜下检测，其结果见图 2。

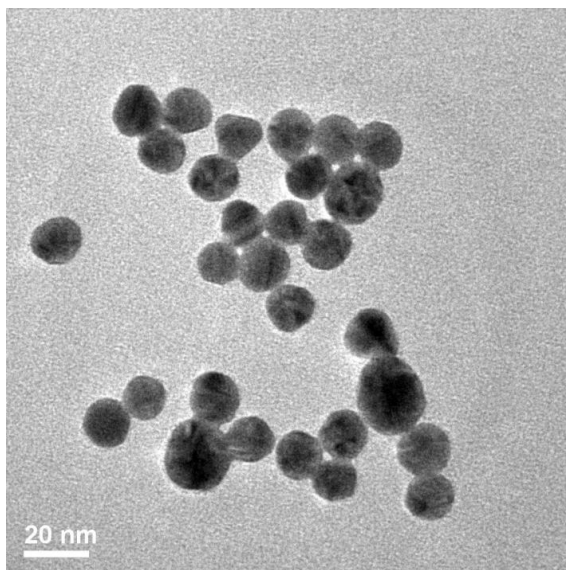


Figure 2. Determination of nanoscale gold transmission electron microscopy

图 2. 纳米金透射电子显微镜测定表征

由图 2 可以看出制备的纳米金颗粒大小在 10~15 nm 之间，分离度较好。

将合成的纳米金溶液在棕色瓶中放置 6 个月后，测定其可见区的吸收光谱，并与之前的吸收光谱比较，考察了该纳米金溶液的稳定性。

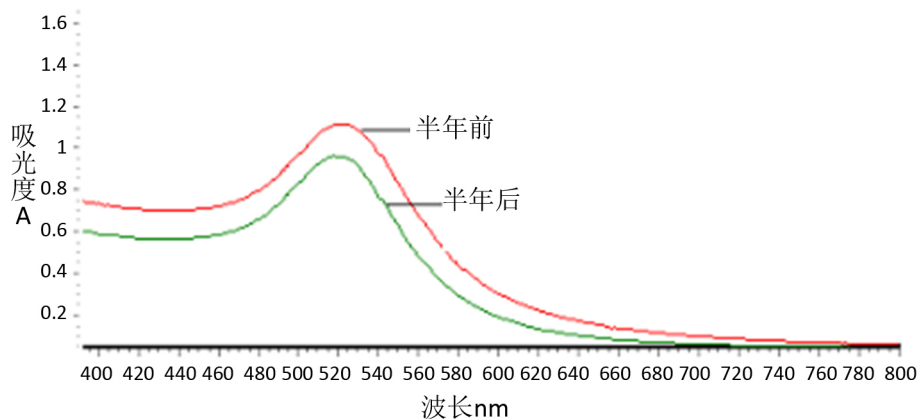


Figure 3. Stability comparison of nanoscale gold solution before and after half a year

图 3. 纳米金溶液半年前后稳定性比较

由图 3 可以知道所合成的纳米金溶液在半年前后的最大吸收峰的波长不变，只是吸光度略微减小，因此，纳米金溶液在避光保存的条件下稳定性较好，可以长期保存。

4.2. 功能化纳米金的制备与表征

采用偏钨酸铵为功能化试剂，制备功能化纳米金。在溶液 pH = 6.86 的情况下，通过调整加入的偏钨酸铵溶液的浓度，选择功能化纳米金的最佳浓度，用紫外可见吸收光谱表征实验结果，见图 4。

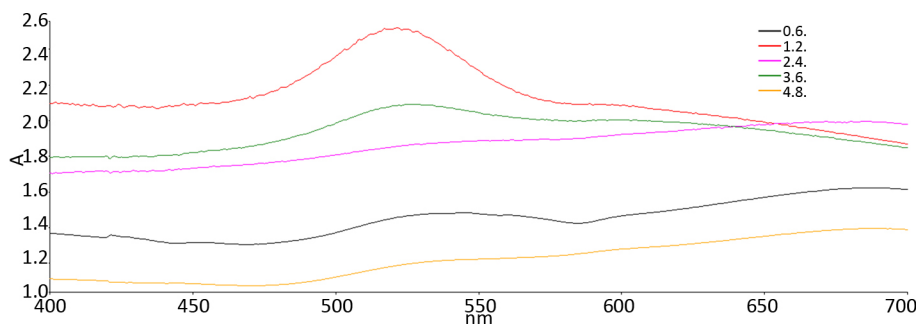


Figure 4. Spectra of Ammonium Metatungstate in nanogold at different concentrations
图 4. 纳米金中偏钨酸铵浓度不同的光谱图

实验结果表明, 当加入的偏钨酸铵的浓度为 $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 合成的偏钨酸铵-AuNPs 溶液吸光度最高, 为最佳比例。故本实验选取修饰 AuNPs 的偏钨酸铵浓度为 $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

4.3. 酸度对偏钨酸铵-AuNPs 的稳定性的影响

如图 5 所示, 溶液体系 pH 值会影响偏钨酸铵-AuNPs 的稳定性以及检测的选择性。在偏钨酸铵-AuNPs 溶液中加入 $\text{pH} = 4$ 的磷酸缓冲溶液, 溶液为蓝紫色, 说明偏钨酸铵-AuNPs 颗粒已发生聚集。其原因可能为过量的 H^+ 中和了 AuNPs 表面的负电荷, 使 AuNPs 间的静电排斥降低, 从而导致偏钨酸铵-AuNPs 发生团聚。而当偏钨酸铵-AuNPs 溶液中加入 $\text{pH} = 6.86$ 的混合磷酸盐缓冲溶液, 溶液颜色未发生改变, 说明此时偏钨酸铵-AuNPs 未发生团聚。当偏钨酸铵-AuNPs 溶液中加入 $\text{pH} = 9.18$ 的 $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 溶液颜色发生改变, 变为紫色, 说明此时的偏钨酸铵-AuNPs 发生了高度聚集, 且考虑到碱性条件下, OH^- 会与 Cr^{3+} 结合, 会影响实验结果, 故本实验选取溶液 $\text{pH} = 6.86$ 作为较优化反应条件。

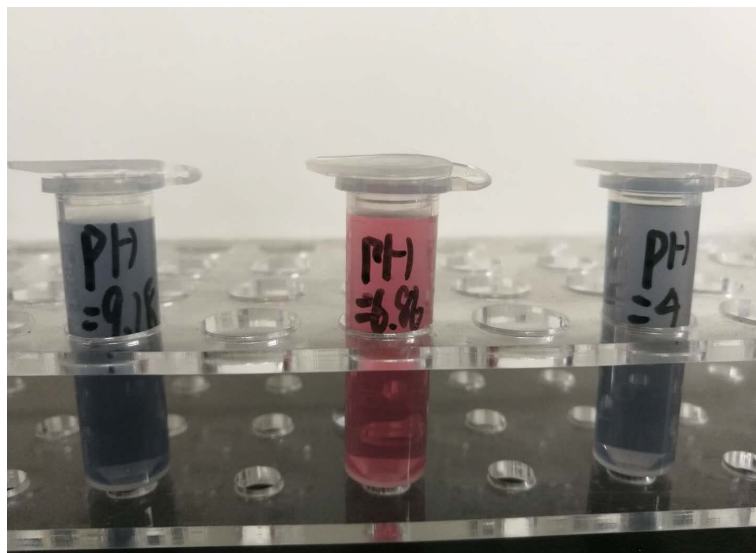


Figure 5. Color of Ammonium Metatungstate-AuNPs Solution at Different pH
图 5. 不同 pH 下偏钨酸铵-AuNPs 溶液的颜色

4.4. 偏钨酸铵-AuNPs 测定水中 Cr^{3+} 方法的建立

4.4.1. 偏钨酸铵-AuNPs 测定水中 Cr^{3+} 标准曲线

在上述优化条件下, 在偏钨酸铵-AuNPs 溶液中分别加入不同浓度 ($0.3\sim 0.98 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 的 Cr^{3+} , 反应 5 min。

结果发现, 随 Cr^{3+} 浓度的增加, 溶液逐渐由红色变为蓝紫色, 且在 520 nm 处的吸光度逐渐降低。体系对不同浓度 Cr^{3+} 的响应表明, 在 $0.3\sim 1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内, 偏钨酸铵-AuNPs 溶液在 520 nm 处的吸光度减去和不同浓度 Cr^{3+} 离子反应后的溶液在 520 nm 处的吸光度即为 $\Delta A_{520}(y)$ 与 Cr^{3+} 浓度 $(x, \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ 呈良好的线性关系, 标准曲线见图 6。

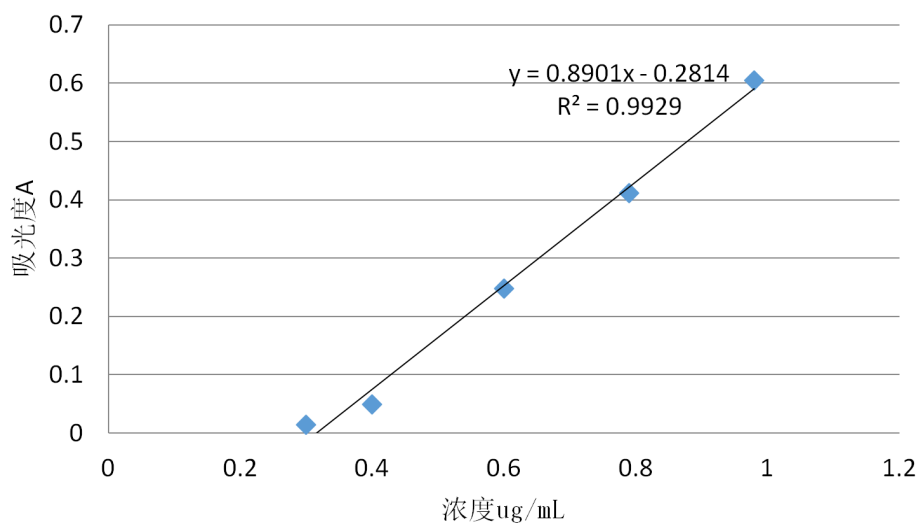


Figure 6. Standard curve of functionalized nanogold chromium ion concentration
图 6. 功能化纳米金定铬离子浓度的标准曲线

实验结果得到: 线性方程为 $y = 0.8901x - 0.2814$, $R^2 = 0.9929$, 线性范围 $0.3\sim 1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

4.4.2. 功能化纳米金测定铬离子的精确度和检出限

在同样条件下, 取三份 1 mL $0.6\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铬溶液分别加入偏钨酸铵-AuNPs 溶液, 按照本方法进行测定, 计算得出, 其相对标准偏差(RSD, $n = 3$)为 2.18%, 如图 7 所示。

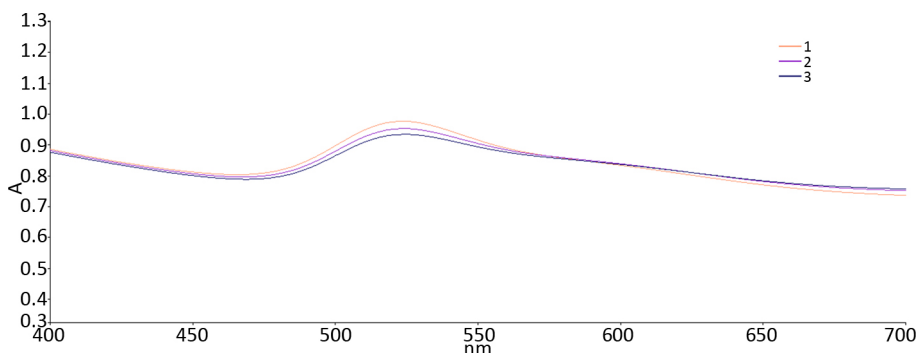


Figure 7. Spectrogram of ammonium Metatungstate-AuNPs solution accuracy measurement
图 7. 偏钨酸铵-AuNPs 溶液精确度测定光谱图

取不同浓度的铬标准溶液分别加入 1 mL 偏钨酸铵-AuNPs 溶液中。经过紫外分光光度计测定, 以信噪比 $S/N = 3$ 计算, 本方法的检出限可达 $0.14\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

4.5. 排除干扰离子

本实验考察了偏钨酸铵-AuNPs 方法对水环境中常见重金属离子 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的响应情况(见图 8) (金属离子浓度均为 $0.6\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。结果显示, 除 Cr^{3+} 出现明显的颜色变化外, 其他离子均未

出现颜色变化，说明该方法具有很好的选择性。



Figure 8. Reactions of ammonium Metatungstate-AuNPs with different heavy metal ions

图 8. 偏钨酸铵-AuNPs 与不同重金属离子的反应

5. 结论

基于 Cr^{3+} 离子能够引起含巯基(-SH)的偏钨酸铵-AuNPs 溶液相互形成 Cr-S 键，诱导纳米金发生团聚导致溶液颜色发生变化，实现了对水中 Cr^{3+} 的快速检测，其检出限为 $0.14 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ， Cu^{2+} 、 Hg^+ 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 重金属离子不干扰测定；同时，该方法具有操作简单、成本低、效益高和快速比色法检测 Cr^{3+} 离子等优点。因此，在水环境中 Cr^{3+} 的检测方面具有很好的应用前景。

基金项目

江苏警官学院重点项目，项目编号：SJYX2017Zd05；江苏省教育厅自然科学重大项目(18KJA620001)；江苏警官学院科研创新团队(2018SJYTD03)；江苏省“十三五”一级学科省重点建设学科资助项目；江苏省食品药品与环境犯罪检验技术工程实验室。

参考文献

- [1] Bagchi, D., Stohs, S.J., Downs, B.W., Bagchi, M. and Preuss, H.G. (2002) Cytotoxicity and Oxidative Mechanisms of Different Forms of Chromium. *Toxicology*, **180**, 5-22.
- [2] 索卫国, 胡清源, 陈再根, 王芳. ICP-MS 法同时测定卷烟纸中元素铬、镍、铜、砷、硒、镉、铅[J]. 应用化学, 2008, 25(2): 208-211.
- [3] Hosseini, M.S. and Belador. F. (2008) Cr(III)/Cr(VI) Speciation Determination of Chromium in Water Samples by Luminescence Quenching of Quercetin. *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 1062-1067. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.084>
- [4] 戚红卷, 陈雯雯, 岳丽君, 王卓, 孟洋, 刘雪林. 纳米金比色法快速检测水中重金属的研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(1): 21-28.
- [5] Cui, L., Wu, J. and Ju, H.X. (2015) Electrochemical Sensing of Heavy Metal Ions with Inorganic, Organic and Bio-Materials. *Biosensors and Bioelectronics*, **63**, 276-286. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.052>
- [6] 赵艳燕. 胶体金——牛血清蛋白复合物制备的研究[Z]. 江苏警官学院毕业设计, 2009.

-
- [7] 王亚楠, 王晓斐, 牛琳琳, 雷壮, 张海棠, 王自良. 食品中镉离子胶体金免疫层析快速检测方法的建立及应用[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 152-158.
- [8] 谷苗苗, 沈翊涵. 没食子酸修饰纳米金探针高灵敏检测三聚氰胺[J]. 广州化工, 2017, 45(18): 101-102.
- [9] 牛书操, 吕珍珍, 刘金钊, 蒋小玲, 李诚. 基于适配体的纳米金比色法快速检测雌二醇研究[J]. 分析测试学报, 2014, 33(7): 835-839

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: hjctet@hanspub.org