



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108627505 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201710184858.1

(22)申请日 2017.03.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108627505 A

(43)申请公布日 2018.10.09

(73)专利权人 武汉大学
地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

(72)发明人 张海波 漆斌 周晓海

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 马丽娜

(51)Int.Cl.

G01N 21/78(2006.01)

G01N 21/31(2006.01)

(56)对比文件

CN 103852467 A,2014.06.11,

CN 101042352 A,2007.09.26,

CN 106370612 A,2017.02.01,

Frantisek Jelen 等.Electrochemical
DNA Detection Based on the Polyhedral
Boron Cluster Label.《Anal. Chem》.2009,
840-844页.

Alexander V. Safronov 等.Boron
Neutron Capture Therapy of Cancer as a
Part of Modern Nanomedicine.

《International Journal of Medical Nano
Research》.2014,1-2.

审查员 李双浩

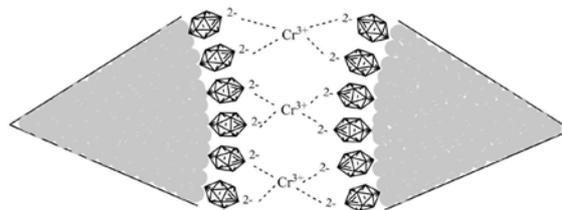
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种快速检测铬(III)离子的纳米金比色法

(57)摘要

本发明公开了一种快速检测铬(III)离子的
纳米金比色法。本发明以硼簇化合物作为还原剂
和稳定剂制备出AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶,利用了纳米
金溶胶具有高吸光系数的特点,将纳米金溶胶作
为显色信号元件,调节pH和电解质的浓度后,即
可快速、高效、特异性地检测出Cr³⁺。这种比色分
析方法具有制备简单、无需纯化处理、无需进一
步修饰、室温下可长时间保存、杂离子干扰度低、
检测Cr³⁺的灵敏度高等优点。



1. 一种快速检测 Cr^{3+} 的纳米金比色法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将十二氢十二硼酸盐溶液迅速加入氯金酸溶液中,搅拌均匀,得到酒红色的 $\text{AuNPs-B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 溶胶;其中,加入的十二氢十二硼酸盐与氯金酸的摩尔比为 $0.1\sim 1:1$,所述的十二氢十二硼酸盐为 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 中的一种; $\text{AuNPs-B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 溶胶中纳米金的浓度为 $0.8\sim 2.2\text{nmol/L}$,纳米金的粒径为 $12\pm 2\text{nm}$;

(2) 将步骤(1)得到的 $\text{AuNPs-B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 溶胶pH值调节至 $8\sim 9$;

(3) 向步骤(2)得到的溶胶中加入 NaCl ,控制溶胶中 NaCl 的浓度为 $50\sim 120\text{mmol/L}$;

(4) 向步骤(3)得到的溶胶中加入待测溶液,混匀,得到最终溶胶,静置 $10\sim 20\text{min}$,通过观察最终溶胶的颜色变化来判断 Cr^{3+} 存在与否,或通过最终溶胶的紫外可见吸收光谱检测 Cr^{3+} 的含量。

2. 根据权利要求1所述的快速检测 Cr^{3+} 的纳米金比色法,其特征在于:步骤(2)中通过加入碱溶液调节 $\text{AuNPs-B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 溶胶的pH值,碱溶液的加入量不超过 $\text{AuNPs-B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 溶胶体积的 4% 。

3. 根据权利要求2所述的快速检测 Cr^{3+} 的纳米金比色法,其特征在于:所述的碱溶液为 NaOH 溶液。

4. 根据权利要求1所述的快速检测 Cr^{3+} 的纳米金比色法,其特征在于:步骤(3)中 NaCl 通过溶液的形式加入, NaCl 溶液的加入量不超过 $\text{AuNPs-B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 溶胶体积的 15% 。

5. 根据权利要求1所述的快速检测 Cr^{3+} 的纳米金比色法,其特征在于:步骤(4)通过最终溶胶的紫外可见吸收光谱检测 Cr^{3+} 的含量的方式为:先测得不同浓度 Cr^{3+} 对应的紫外可见吸收光谱,然后使用吸光度比值 E_{700}/E_{531} 作为纵坐标, Cr^{3+} 的浓度作为横坐标,绘制 Cr^{3+} 的标准曲线,通过最终溶液对应的吸光度比值,得到最终溶胶中 Cr^{3+} 的浓度。

6. 根据权利要求1所述的快速检测 Cr^{3+} 的纳米金比色法,其特征在于:步骤(4)通过观察最终溶胶颜色变化来判断 Cr^{3+} 存在与否的方式为:最终溶胶颜色由红色变为蓝紫色或蓝色,则判断最终溶胶中含有 Cr^{3+} ,且最终溶胶中 Cr^{3+} 的浓度 $\geq 5\text{nmol/L}$;若最终溶胶颜色无变化,则最终溶胶中不含有 Cr^{3+} 或者 Cr^{3+} 浓度 $< 5\text{nmol/L}$ 。

一种快速检测铬(III)离子的纳米金比色法

技术领域

[0001] 本发明属于分析化学领域,具体涉及一种以纳米金为信号元件,通过调节纳米金溶液的 pH,以十二氢十二硼酸根($[B_{12}H_{12}]^{2-}$)作为特异性识别元件检测水溶液中铬(III)离子的化学比色法。

背景技术

[0002] 铬是地壳含量中分布较广的元素之一,它比在它以前发现的钴、镍、钼、钨都多。铬的常见化合物主要是+3、+6价。六价铬由于强的氧化性和毒性,且有很强的致突变作用,是公认的强致癌物,而三价铬的毒性仅次于六价铬。三价铬对人体的生理功能有很多作用:(1)三价铬是葡萄糖耐量因子的重要组成部分,不仅可以调节糖代谢、维持体内正常的耐量,而且还可以作用于葡萄糖代谢中的磷酸变位酶。淀粉可以在胰岛素和三价铬的共同作用下分解为葡萄糖,完成糖类的代谢。(2)三价铬会影响机体的脂质代谢,降低血液中的胆固醇和甘油三酯。(3)三价铬是核酸类的稳定剂,可以防止细胞内某些基因的突变,从而预防癌症。然而,大量的三价铬或者不同的铬化合物会对人体造成有害或者有致癌作用。另外,三价铬的含量对镀铬层的质量起到至关重要的作用,通过测定和控制三价铬的含量,不仅可以了解镀液的性能、溶液的导电性和阳极的状况等等,还能保证镀铬的正常进行。现在铬已经越来越多地应用到工业生产过程中,例如镀铬、染料和颜料制造、皮革鞣革和木材防腐等。

[0003] 目前,传统检测铬的方法主要有伏安法、原子吸收光谱法和表面等离子体场增强的共振光散射等(Margui E et al. Appl. Spectrosc. 2010 (64):547-551; Han Z Q et al. Anal. Chem. 2007 (79):5862-5868; Hosseini M S, Belador F. J. Hazard. Mater. 2009 (165):1062-1067; Chen H et al. Talanta. 2010 (81):176-179; Xiang Y et al. Analytica. Chimica. Acta. 2007 (581):132-136)。然而这些方法都有一些不可避免的缺点,例如需要借助于大型仪器、不能实时检测、在灵敏性和选择性方面有缺陷等。因此,随着铬越来越多地暴露在环境中,一种具有良好选择性的、灵敏的检测三价铬的方法就显得尤为必要。

[0004] 近几年随着纳米技术的迅猛发展,尤其是在重金属分离富集和检测中的运用,使得方便快捷地检测重金属离子成为了可能。研究表明随着纳米粒子的粒径以及聚集程度的变化,其表面等离子共振(SPR)吸收峰会发生改变,并伴随着显著肉眼可见的颜色变化,这一变化可以通过紫外吸收的改变而进行定量评价,从而可以用于化学比色传感器识别重金属离子。蒋兴宇课题组利用二巯基琥珀酸修饰纳米金,当出现 Cr^{3+} 时,纳米粒子表面的配合基与金属络合,使得分散的金纳米粒子聚集,溶液颜色发生肉眼可见的变化,检测限可以达到nM级别。这种方法选择性强,灵敏度高,但需要在纳米粒子表面进行修饰,过程复杂,操作困难,难以推广到实际应用中(X. Y. Jiang. Detection of the nanomolar level of total Cr [(III) and (VI)] by functionalized gold nanoparticles and a smartphone with the assistance of theoretical calculation models. Nanoscale, 2015, 7, 2042-

2049.)。所以发展一种更为方便快捷的纳米金检测铬的方法显得尤为必要。

[0005] 本课题组发明了一种利用硼簇化合物为还原剂和稳定剂原位还原氯金酸制备纳米金溶液,以纳米金为信号元件,通过调节溶液的pH,以十二氢十二硼酸根($[B_{12}H_{12}]^{2-}$)作为特异性识别元件快速高效地检测水溶液中铬(III)离子的化学比色法。与传统的比色法相比,本方法利用硼簇化合物直接原位生成纳米金,硼簇化合物作为保护剂可以使纳米金在溶液中稳定存在很长时间,且硼簇化合物对人体正常细胞无毒,并可以选择性地杀灭癌细胞(Barfh R F, Soloway A H, Fairchild R G, Brugger R M. *Cancer*, 1992, 70 (12) :2995-3007; Hawthorne M F. *Angewandte Chemie International Edition*, 1993, 32 (7) :950-984; Coderre J A, Morris G M. *Radiation Research*, 1999, 151 (1) :1-18; Barth R F, Coderre J A, Vicente M, Blue T E. *Clinical Cancer Research*, 2005, 11 (11) :3987-4002.),得到的纳米金溶液对pH和NaCl抗性强,无需进一步处理,原位得到的纳米金溶液即可用于铬(III)离子的检测,检测限可以达到5nmol/L 级别,具有很大的实际应用前景。硼簇化合物的结构以及铬(III)离子诱导纳米金聚集的示意图如图1所示。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种检测水溶液中 Cr^{3+} 的高效快捷的比色分析方法。该方法以纳米金为信号元件,以十二氢十二硼酸根($[B_{12}H_{12}]^{2-}$)作为特异性识别元件检测 Cr^{3+} 的存在和含量。

[0007] 为实现发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种快速检测 Cr^{3+} 的纳米金比色法,包括以下步骤:

[0009] (1) 将十二氢十二硼酸盐溶液迅速加入氯金酸溶液中,搅拌均匀,得到酒红色的AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶;其中,加入的十二氢十二硼酸盐与氯金酸的摩尔比为0.1~1:1,所述的十二氢十二硼酸盐为 $Na_2B_{12}H_{12}$ 、 $K_2B_{12}H_{12}$ 、 $Cs_2B_{12}H_{12}$ 中的一种;AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶中纳米金的浓度为0.8~2.2nmol/L,纳米金的粒径为 12 ± 2 nm;

[0010] (2) 将步骤(1)得到的AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶pH值调节至8~9;

[0011] (3) 向步骤(2)得到的溶胶中加入电解质,控制溶胶中电解质的浓度为50~120mmol/L;

[0012] (4) 向步骤(3)得到的溶胶中加入待测溶液,混匀,得到最终溶胶,静置10~20min,通过观察最终溶胶的颜色变化来判断 Cr^{3+} 存在与否,或通过最终溶胶的紫外可见吸收光谱检测 Cr^{3+} 的含量。

[0013] 步骤(2)中通过加入碱溶液调节AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶的pH值,碱溶液的加入量不超过 AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶体积的4%。优选地,所述的碱溶液为NaOH溶液。

[0014] 步骤(3)中电解质通过溶液的形式加入,电解质溶液的加入量不超过AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶体积的15%。优选地,所述的电解质为NaCl。

[0015] 步骤(4)通过最终溶胶的紫外可见吸收光谱检测 Cr^{3+} 的含量的方式为:先测得不同浓度 Cr^{3+} 对应的紫外可见吸收光谱,然后使用吸光度比值E700/E531作为纵坐标, Cr^{3+} 的浓度作为横坐标,绘制 Cr^{3+} 的标准曲线,通过最终溶液对应的吸光度比值,得到最终溶胶中 Cr^{3+} 的浓度。

[0016] 本发明与传统的纳米金检测铬(III)离子的方法相比,具有以下优点:

- [0017] 1. 本发明利用硼簇化合物直接原位生成纳米金, 合成步骤简单, 反应条件温和;
- [0018] 2. 本发明硼簇化合物稳定的纳米金溶胶非常稳定, 在室温下可以保存很长时间;
- [0019] 3. 本发明合成的纳米金无需进行修饰即可用于铬(III)离子的检测;
- [0020] 4. 本发明硼簇化合物对人体正常细胞无毒, 并可以选择性地杀死癌细胞;
- [0021] 5. 本发明硼簇化合物稳定的纳米金溶胶对pH和NaCl的抗性强, 实际应用价值高;
- [0022] 6. 本发明原位合成的纳米金溶胶无需进一步纯化处理, 只需调节pH和电解质的浓度, 即可用于铬(III)离子的检测, 灵敏度高。

附图说明

- [0023] 图1为铬(III)离子诱导纳米金聚集的示意图。
- [0024] 图2为纳米金的透射电镜图; 其中, 图2(A)为13nm纳米金的透射电镜图, 图2(B)为铬(III)离子诱导13nm纳米金聚集后的透射电镜图。
- [0025] 图3为纳米金溶胶中分别加入5 μ M的各金属离子后的紫外吸收曲线。
- [0026] 图4为各金属离子诱导纳米金聚集的程度对比图, 其横坐标为金属离子种类, 纵坐标为纳米金溶胶中金属离子浓度为5 μ mol/L时的紫外可见光谱吸光度E650/E525的比值。
- [0027] 图5为不同浓度的Cr³⁺诱导纳米金聚集的紫外变化曲线。
- [0028] 图6为纳米金聚集度与Cr³⁺铬离子浓度的关系图。
- [0029] 图7为纳米金溶胶中加入干扰离子和加入Cr³⁺的紫外吸收变化曲线对比图。
- [0030] 图8为纳米金溶胶的FT-IR表征谱图。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明, 但不以任何方式限制本发明, 在不脱离前后所述宗旨的范围内, 变化实施都包含在本发明的技术范围内。

[0032] 实施例1

[0033] (1) 纳米金溶胶的制备

[0034] 纳米金溶胶采用硼簇化合物还原氯金酸法制得(其透射电镜图如图2(A)所示)。首先, 所有的玻璃仪器和磁子都用王水浸泡干净。将1g H₂AuCl₄·4H₂O溶于100mL蒸馏水中, 制得浓度为1wt%的氯金酸溶液; 准确称取0.9895g Na₂B₁₂H₁₂于100mL容量瓶中, 加入蒸馏水定容, 得到浓度为8×10⁻⁵mol/L的Na₂B₁₂H₁₂溶液。

[0035] 取1mL浓度为1wt%的氯金酸溶液, 置于盛装有100mL去离子水的250mL圆底烧瓶中, 室温搅拌, 然后取浓度为8×10⁻⁵mol/L的Na₂B₁₂H₁₂溶液快速加入到圆底烧瓶中, 使[B₁₂H₁₂]²⁻和氯金酸的摩尔浓度比为0.1~1:1, 1分钟后溶液从无色变为紫红色, 继续搅拌30分钟, 得到AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶。纳米金的粒径大小与加入的[B₁₂H₁₂]²⁻的量有关。制备的纳米金的浓度为1.5nmol/L, 纳米金的粒径为13nm。通过进行FT-IR表征, 说明纳米金的表面包覆了硼簇化合物(如图8所示)。

[0036] (2) 调节AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶的pH

[0037] 发明人发现十二氢十二硼酸根([B₁₂H₁₂]²⁻)捕捉铬(III)离子的特异性与pH值有关, 当pH值在8~9时, 只有Cr³⁺与十二氢十二硼酸根之间具有很强的作用力, 从而可以使得纳米金快速地发生聚集。因此在检测待测溶液之前需要加入适量的0.2mol/L NaOH溶液, 调节

溶液的pH值为9,NaOH溶液的加入量不能超过纳米金体积的4%。

[0038] (3) 调节AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶中盐的浓度

[0039] AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶能稳定存在,是由于其表面通过静电吸附形成了一个双电层,双电层越厚,粒子与粒子之间的斥力越大,纳米金粒子越稳定,反之斥力越小,纳米金粒子越不稳定,而当在溶液中加入电解质溶液时,便可减少纳米金表面的负电荷,使双电层厚度减小,从而降低纳米金粒子之间的静电排斥作用,促进纳米金粒子的凝聚。因此在检测待测溶液之前还需要加入适量的1mol/L NaCl溶液,控制盐的浓度为120mmol/L,NaCl溶液的加入量不能超过AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶体积的15%。

[0040] (4) 待测溶液的检测

[0041] 向步骤(3)中制得的AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶中分别加入浓度为1mmol/L的Mn²⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、Co²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺、Cr³⁺、Ba²⁺、Pb²⁺的干扰离子溶液,控制AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶中干扰离子的浓度为5μmol/L,混匀,10分钟后分别测定溶胶的紫外可见光谱(如图3所示),通过计算E650/E525的比值来反映不同金属离子对纳米金的聚集程度(如图4所示)。pH为8~9时,在所有金属离子中,Cr³⁺对于十二氢十二硼酸根稳定的纳米金具有最强的诱导聚集能力,铬(III)离子诱导纳米金聚集的透射电镜图如图2(B)所示。

[0042] (5) 铬(III)离子的检测

[0043] 向步骤(3)中制得的AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶中加入一定量的Cr³⁺溶液,控制Cr³⁺的浓度分别为5nmol/L、50nmol/L、100nmol/L、500nmol/L、1μmol/L、5μmol/L、10μmol/L、15μmol/L、20μmol/L,混匀后静置10分钟,然后分别测定各溶胶的紫外吸收可见光谱(如图5所示),通过计算E700/E531的值来反映不同浓度的Cr³⁺对纳米金的聚集程度(如图6所示)。可以看到,随着Cr³⁺浓度的增加,E700/E531的值越拉越大,这表示纳米金的聚集程度越来越大。因此,本发明可以依据E700/E531的比值对铬(III)离子进行定量检测。

[0044] (6) 抗干扰实验

[0045] 分别取步骤(3)中制得的纳米金溶液各5mL置于两个PE管中,一个PE管中加入1μmol/L的干扰离子(Mn²⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、Co²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺、Ba²⁺、Pb²⁺),另一个加入1μmol/L的所有金属离子(Mn²⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、Co²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺、Cr³⁺、Ba²⁺、Pb²⁺)。混匀后静置10分钟,然后分别测定各溶液的紫外吸收可见光谱(如图7所示),由图可知,本方法制备的纳米金在识别铬(III)离子时具有很好的抗干扰性。

[0046] 实施例2

[0047] 与实施例1相比,区别点仅在于,本实施例中:

[0048] (1) 采用十二氢十二硼酸铯(Cs₂B₁₂H₁₂)还原氯金酸制备酒红色的AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶,纳米金的浓度为0.8nmol/L,纳米金的粒径为14nm;

[0049] (2) 向AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶中加入适量的NaOH溶液,将溶液的pH调至8.6;

[0050] (3) 向AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶中加入适量的NaCl溶液,控制NaCl的浓度为80mmol/L;

[0051] (4) 向AuNPs-B₁₂H₁₂²⁻溶胶中加入待测的Cr³⁺溶液,混匀,20分钟后测定溶液的紫外可见吸收光谱,得到不同浓度铬(III)离子对应的紫外可见吸收光谱。然后使用吸光度比值E650/E525作为纵坐标,铬(III)离子的浓度作为横坐标,绘制铬(III)离子的标准曲线。

[0052] 实施例3

[0053] 与实施例1相比,区别点仅在于,本实施例中:

[0054] (1) 采用十二氢十二硼酸钾 ($K_2B_{12}H_{12}$) 还原氯金酸制备酒红色的 AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶, 纳米金的浓度为 2.2nmol/L , 纳米金的粒径为 10nm ;

[0055] (2) 向 AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶中加入适量的 NaOH 溶液, 将溶液的 pH 调至 8.4;

[0056] (3) 向 AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶中加入适量的 NaCl 溶液, 控制 NaCl 的浓度为 50mmol/L ;

[0057] (4) 向 AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶中加入待测的 Cr^{3+} 溶液, 混匀, 15 分钟后测定溶胶的紫外可见吸收光谱, 得到不同浓度铬 (III) 离子对应的紫外可见吸收光谱。然后使用吸光度比值 E_{650}/E_{525} 作为纵坐标, 铬 (III) 离子的浓度作为横坐标, 绘制铬 (III) 离子的标准曲线。

[0058] 实施例4

[0059] 与实施例1相比, 区别点仅在于, 本实施例中:

[0060] (1) 采用十二氢十二硼酸钠 ($Na_2B_{12}H_{12}$) 还原氯金酸制备酒红色的 AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶, 纳米金的浓度为 1.9nmol/L , 纳米金的粒径为 12nm ;

[0061] (2) 向 AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶中加入适量的 NaOH 溶液, 将溶液的 pH 调至 8;

[0062] (3) 向 AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶中加入适量的 NaCl 溶液, 控制 NaCl 的浓度为 60mmol/L ;

[0063] (4) 向 AuNPs- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 溶胶中加入待测的 Cr^{3+} 溶液, 混匀, 17 分钟后测定溶胶的紫外可见吸收光谱, 得到不同浓度铬 (III) 离子对应的紫外可见吸收光谱。然后使用吸光度比值 E_{650}/E_{525} 作为纵坐标, 铬 (III) 离子的浓度作为横坐标, 绘制铬 (III) 离子的标准曲线。

[0064] 本领域技术人员不脱离本发明的实质和精神, 可以有多种变形方案实现本发明, 以上所述仅为本发明较佳可行的实施例而已, 并非因此局限本发明的权利范围。此外, 应当理解, 在阅读了本发明讲授的内容之后, 本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改, 这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

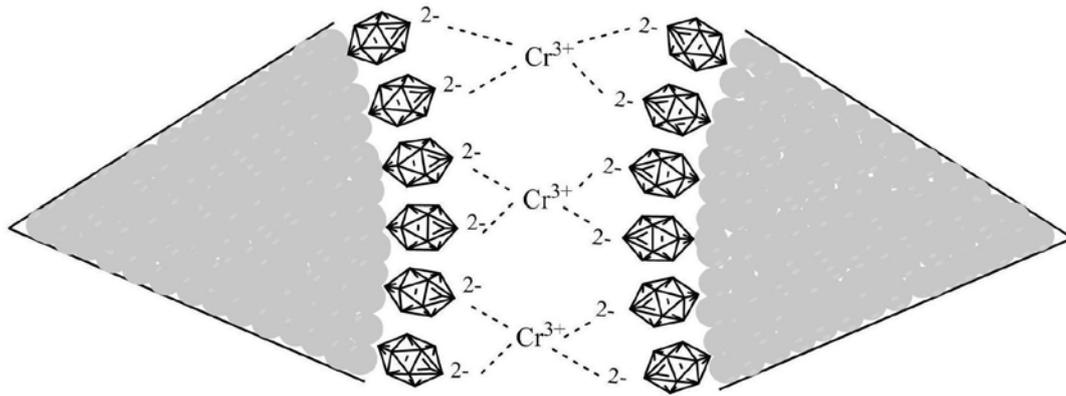


图1

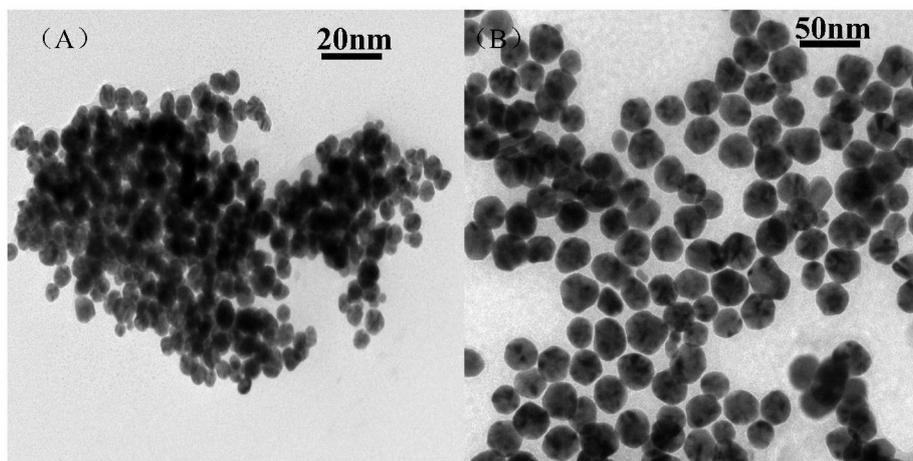


图2

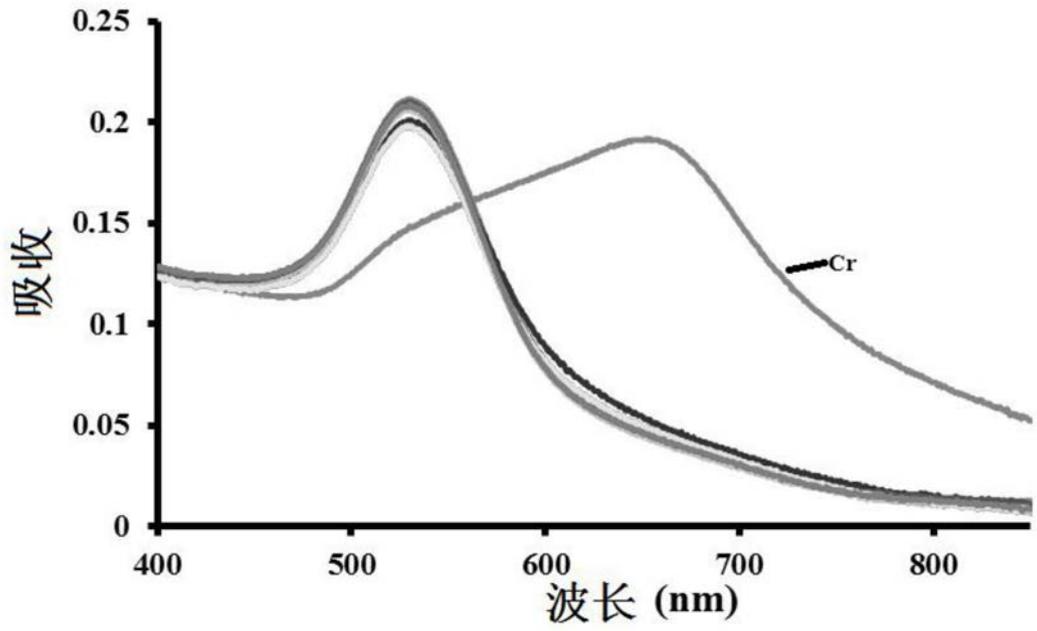


图3

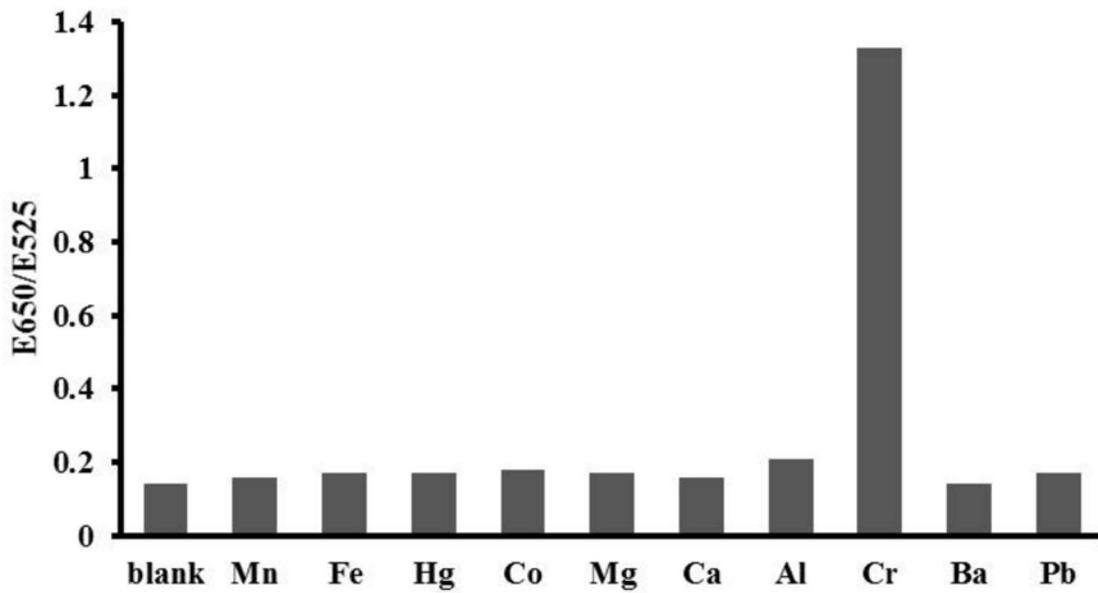


图4

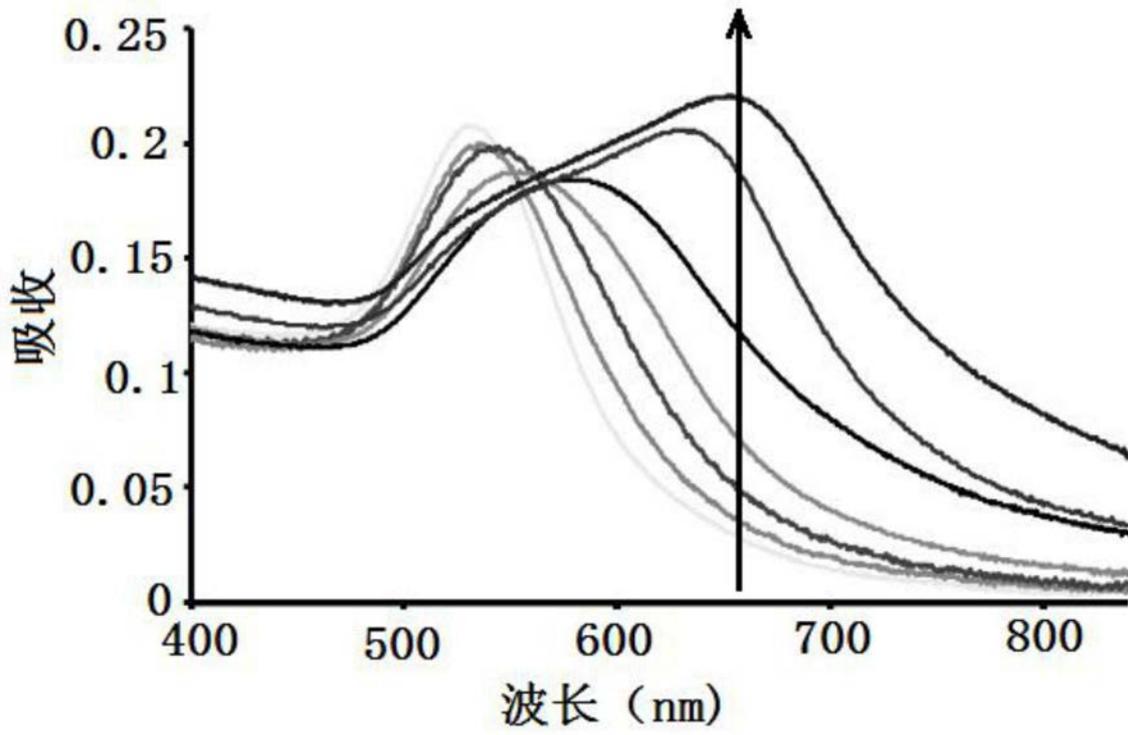


图5

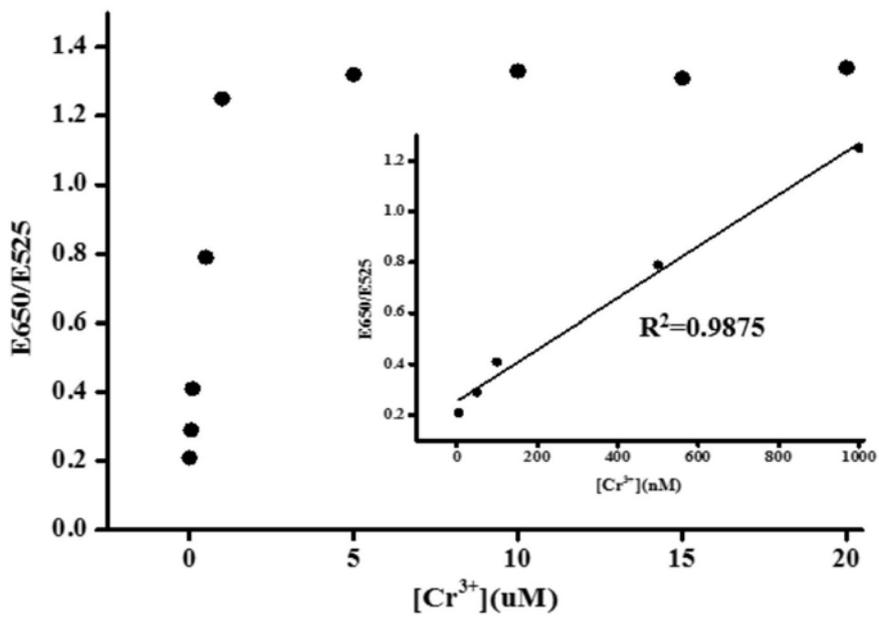


图6

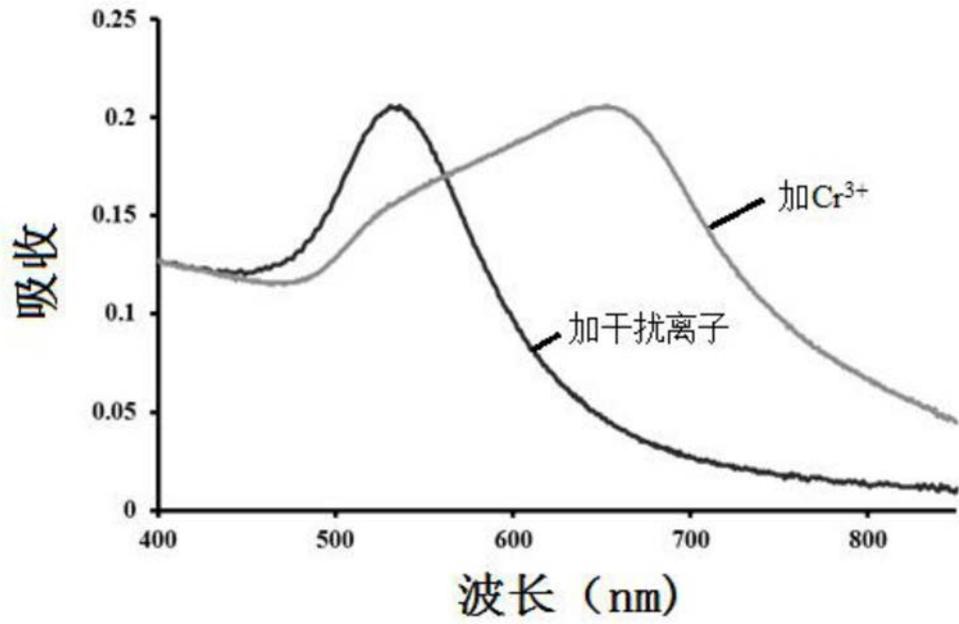


图7

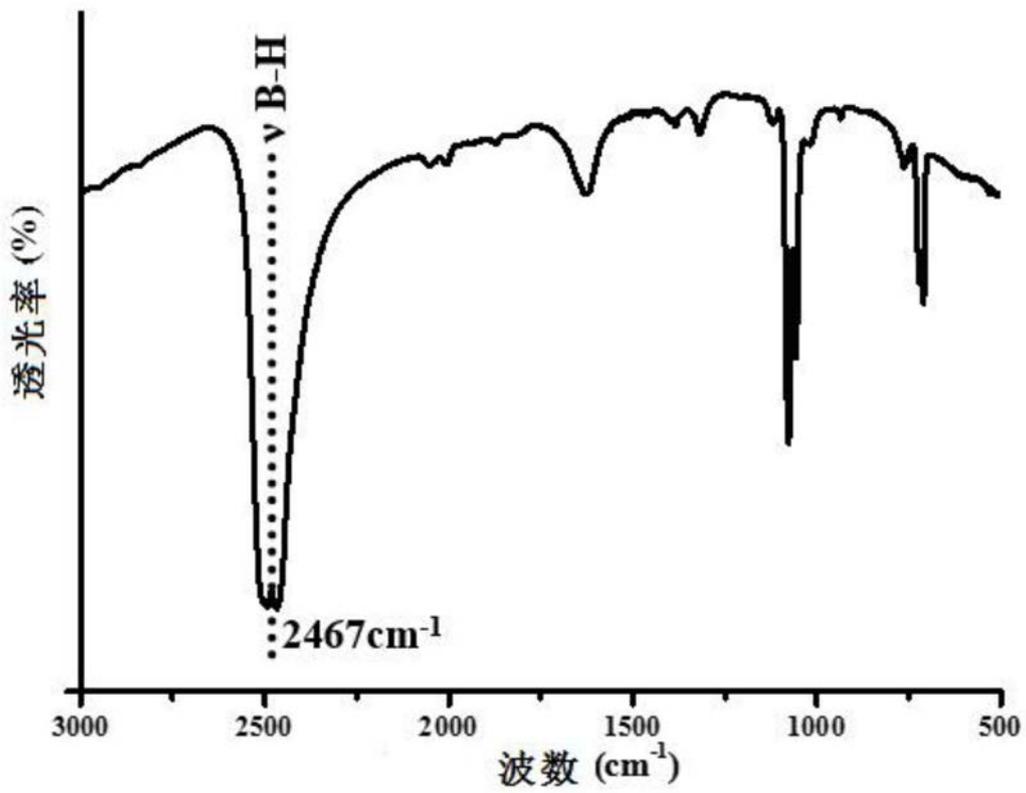


图8