

硫离子修饰的金纳米棒用于汞离子检测^①

陈 述 范 亚 叶丽英 龙云飞^②

(湖南科技大学化学化工学院 湖南省湘潭市桃园路 1 号 411201)

摘 要 表面修饰硫离子的金纳米棒可与汞发生相互作用, 导致体系的共振光散射(RLS)和紫外-可见吸收光谱发生变化。利用这种特殊的选择性结合反应建立了一种采用 RLS 技术定量检测水溶液中汞离子的新方法。在优化的实验条件下, 汞离子分析测定的线性范围为 $0.1\text{--}10.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 检出限为 $0.096\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词 金纳米棒; 硫离子; 汞离子; 共振光散射

中图分类号: O657.32; X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-1972-03

1 引言

汞是一种有毒的重金属元素, 在环境水体中污染的持久性和在生物体内的累积性, 使得它能在极低浓度下即可产生危害, 因此, 探索和发展对环境中汞的定量分析检测方法具有十分重要的意义^[1, 2]。金纳米棒与球形的金纳米粒子相比, 性质更为特殊, 可通过控制纵横比而方便的调控其局域表面等离子体共振带^[3-5]。其特殊的光学性质使得它在 DNA 检测、医学显微成像、高效催化以及金属离子的测定等领域中呈现巨大的应用潜力。本文利用硫离子修饰的金纳米棒建立了一种运用共振光散射技术检测溶液中汞离子的新方法。研究发现在酸性介质条件下, 该体系的共振光散射(RLS)强度与汞在一定浓度范围内呈线性关系, 并能成功用于环境中汞离子的测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LS-50B 型荧光分光光度计(美国 PE 公司); Lambda 35 型紫外-可见分光光度计(美国 PE 公司)。

硫化钠、硝酸汞购于广东汕头西陇化学试剂厂; 氯金酸和柠檬酸三钠购于天津 Kermel 试剂公司; 所用试剂为分析纯。实验用水为二次蒸馏水(新鲜配制)。

2.2 实验方法

金纳米棒根据文献金种子生长法分步合成^[4], 其紫外-可见吸收光谱(图 1 中的插图)特征与文献[4]一致。取 10mL 新制备金纳米棒溶液 $10000\text{r}/\text{min}$ 离心 5min, 重悬, 再加入 0.01mL , $0.1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 溶液, 摇匀后冰箱中静置 15h。然后取 0.1mL 混合液, 依次加入一定体积的汞

① 湖南省自然科学基金(09JJ6021); 湖南省青年骨干教师培养项目、湖南科技大学博士科研启动基金(E51084)

② 联系人, 电话: (0731) 58372324; E-mail: l_yunfei927@163.com

作者简介: 龙云飞(1969—), 男, 湖南省安仁县人, 教授, 博士, 主要从事纳米材料与光谱分析研究工作。

收稿日期: 2011-01-20; 接受日期: 2011-03-02

溶液, 0. 2mL pH 4. 72 的 B-R 缓冲液, 加二次水定容至 2mL, 30min 之后测定光谱。在荧光分光光度计上采用同步波长扫描测试 RLS 光谱。根据 RLS 光强度(I) 和试剂空白的散射光强度 I_0 , 计算 $\Delta I = (I - I_0)$ 并做出校准曲线。

3 结果与讨论

3. 1 光谱特征

体系加入汞离子前后的 RLS 光谱变化见图 1, 随着汞离子浓度的增大, 体系 RLS 强度变化逐渐增强, 其原因可能是表面修饰 S^{2-} 的金纳米棒能与溶液中 Hg^{2+} 有效结合形成稳定的 $Hg-S$ 键, 缩短了金纳米棒之间的距离, 从而反应体系的 RLS 强度增大。与此同时, 体系的紫外-可见吸收光谱强度也随着汞离子浓度的增大吸收强度也逐渐加强(插图), 这也说明金纳米棒表面电子极化和耦合情况发生变化。

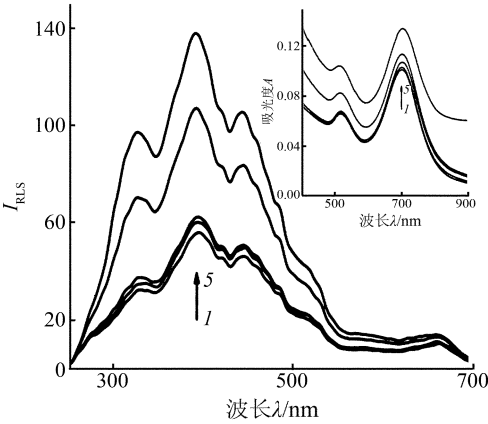


图 1 体系的 RLS 和紫外-可见吸收谱图(插图)
 I ——空白; 2—5—— Hg^{2+} 的浓度分别是
0. 1, 1. 0, 5. 0, 10. 0($\mu mol \cdot L^{-1}$)。

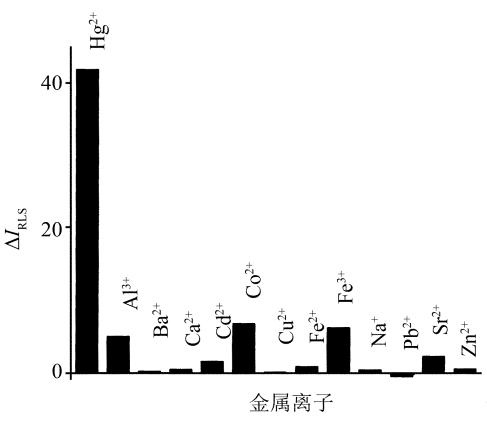


图 2 汞的选择性
各种金属离子的浓度均是 $5. 0\mu mol \cdot L^{-1}$ 。

3. 2 实验条件优化选择

以 pH 为 3. 6—6. 0 的 B-R 缓冲溶液对该体系进行优化, RLS 强度在 4. 2 到 5. 5 之间较强且变化较小, 故选择 pH 4. 72 为工作条件。考察了硫离子的浓度对体系的影响, 当 S^{2-} 浓度为 $0. 5-5. 0\mu mol \cdot L^{-1}$ 时, 体系的散射变化不大; 但达 $10. 0\mu mol \cdot L^{-1}$ 后, 反应前后体系的 RLS 强度变化明显增强, 所以选择 S^{2-} 浓度为 $10. 0\mu mol \cdot L^{-1}$ 为最佳浓度。实验表明, 当金纳米棒浓度为 $0. 23\mu mol \cdot L^{-1}$ 时, 体系的 RLS 强度变化最大。

3. 3 测定的选择性

为了检验该方法对其他金属离子的选择性, 按实验条件, 常见的 12 种金属离子的信号响应值都很小, 如图 2, 说明该体系能选择性地测定汞离子。

3. 4 线性范围和检出限

按上述实验方法, 将不同浓度的汞加入到修饰好的金纳米棒溶液中, 测定体系的 ΔI , 在 $0. 1-10. 0\mu mol \cdot L^{-1}$ 范围内, ΔI 与汞的浓度 $C_{Hg^{2+}}$ 呈线性关系; 回归方程为: $\Delta I = 2. 81 + 8. 25C_{Hg^{2+}}$; 相关系数 $r = 0. 9912$; 检出限为 $0. 096\mu mol \cdot L^{-1}$ 。

3. 5 合成样品测定

采集校园内明湖水, 按实验方法对合成水样进行测定, 测定结果见表 1, 结果表明该方法可靠。

表 1 合成水样中汞的测定结果

(n= 3)

本底值 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得值 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
0. 093, 0. 155, 0. 181	0. 250	0. 354, 0. 423, 0. 422	102. 7	5. 5

4 结 论

本文利用硫离子修饰的金纳米棒成功建立了一种汞离子的 RLS 分析方法, 能用于水样中汞的检测, 该方法操作简单, 结果满意。

参考文献

[1] Nolan E M, Lippard S J. Tools and Tactics for the Optical Detection of Mercuric Ion[J] . *Chem. Rev.* , 2008, **108**(9) : 3443—3480.
[2] Long Y F, Jiang D L, Zhu X *et al.* Trace Hg^{2+} Analysis Via Quenching of the Fluorescence of a CdS-Encapsulated DNA Nanocomposite[J] . *Anal. Chem.* , 2009, **81**(7) : 2652—2657.
[3] Chen H M, Peng H C, Liu R S *et al.* Controlling the Length and Shape of Gold Nanorods[J] . *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(42) : 19553—19555.
[4] Sau T K, Murphy C J. Seeded High Yield Synthesis of Short Au Nanorods in Aqueous Solution[J] . *Langmuir* , 2004, **20**(15) : 6414—6420.
[5] Jiang X C, Brioude A, Pileni M P. Gold Nanorods: Limitations on Their Synthesis and Optical Properties[J] . *Colloids Surface A* , 2006, **277**(1—3) : 201—206.

Determination of Hg^{2+} by S^{2-} Modified Gold Nanorods

CHEN Shu FAN Ya YE Li-Ying LONG Yun-Fei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, P. R. China)

Abstract The gold nanorods modified by sulfur ions can interact with mercury ions, resulted in the change of resonance light scattering (RLS) and UV-Visible absorption spectra. A method for quantitative detection of mercury ions in aqueous solution was established by RLS technology on the basis of above specific reaction. In the optimum experimental conditions, the linear range of the concentration of Hg^{2+} was 0. 1—10. 0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with detection limit of 0. 096 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words Gold Nanorods; S^{2-} ; Hg^{2+} ; RLS

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2007 及以前)的期刊, 凡同行中有需要者均可免费赠送, 但邮费(含包扎费和人工费)自付, 每 6 本(不同卷、期)为 1 个单元, 约重 2. 0—2. 5kg, 收费(可用邮票支付)20 元。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址, 同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址: 北京市延庆石河营东街 10 号楼 201 室 光谱实验室编辑部 何 霜, 邮政编码: 102100, 电话: (010)52513126。

光谱实验室编辑部