

(Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒-火焰原子吸收光谱法测定过氧化氢

蒋治良^{1,2}, 汤亚芳², 梁爱惠², 龚琦³

1. 广西师范大学环境科学系, 广西 桂林 541004
2. 桂林工学院材化系, 广西环境工程与保护评价重点实验室, 广西 桂林 541004
3. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004

摘要 在 90 °C 水浴条件下, 以粒径为 10 nm 的纳米金做晶种, 用柠檬酸三钠还原硝酸银, 制备了平均粒径为 30 nm 的(Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒, 用高速离心纯化除去过量的柠檬酸三钠获得了较纯的(Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒。在 pH 3.8 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, Fe²⁺ 催化 H₂O₂ 反应产生的羟基自由基可氧化(Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒生成银离子。离心后, 离心液中的银离子可用火焰原子吸收光谱法在 328.1 nm 波长处测量。随着 H₂O₂ 浓度增大, 离心液中银离子浓度增加, 其吸光度值增加。H₂O₂ 浓度在 2.64~42.24 μmol·L⁻¹ 范围内与上清液中银离子的原子吸收值 ΔA 呈良好的线性关系, 回归方程为 ΔA=0.014c-0.013 1, 相关系数为 0.998 4, 检出限为 0.81 μmol·L⁻¹ H₂O₂。当用于水样中 H₂O₂ 的测定, 获得了满意的结果。

关键词 (Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒; Fenton 反应; 离心分离; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1990-03

引言

目前, H₂O₂ 的检测方法主要有光度法、化学发光法、荧光法、电化学法、色谱法、共振散射光谱法^[1-10], 这些方法各有其优缺点。核壳结构纳米微粒具有特殊的理化性质, 已引起化学、物理和生命科学等工作者的极大兴趣^[11-15]。原子吸收光谱是一种灵敏、准确、选择性测定金属元素的较好方法^[16, 17], 但迄今未见(Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒用于原子吸收光谱分析。本文利用亚铁催化 H₂O₂ 氧化(Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒, 用原子吸收光谱法测量离心液中银离子, 建立了一种简便快速测定 H₂O₂ 的原子吸收光谱新方法, 用于废水分析, 获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2.94×10⁻³ mol·L⁻¹ AgNO₃; 1.0% HAuCl₄ (国药集团化学试剂公司); 1% 的柠檬酸三钠溶液; 2.0×10⁻³ mol·L⁻¹ 硫酸亚铁溶液; 用 0.2 mol·L⁻¹ 乙酸和 0.2 mol·L⁻¹ 乙酸钠溶液配制不同的 pH 值(pH 3.6~4.8)缓冲溶液。H₂O₂

储备液用 KMnO₇ 标定, 其浓度为 3.96×10⁻² mol·L⁻¹ H₂O₂。以上试剂均为分析纯, 所用水为亚沸水。

TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司), 分析波长为 328.1 nm, 银空心阴极灯电流为 2.0 mA, 空气流量为 6.0 L·min⁻¹, 乙炔流量为 1.5 L·min⁻¹, 光谱带宽为 0.4 nm, 燃烧器高度为 6.0 mm, 测量模式为积分模式, 测量时间 3 s。XT-9900 型智能微波消解仪(上海新拓公司); Sigma 3K30 型高速冷冻离心机(德国); SK1200H 型超声波清洗器; DK-8B 型电热恒温水槽。

1.2 (Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒的制备及纯化

采用柠檬酸三钠法制备粒径为 10 nm 的胶体金^[18]。移取 4.0 mL 58.0 μg·mL⁻¹ 金胶于 25 mL 具塞比色管中, 加入 1.0 mL 1% 的柠檬酸三钠, 2.94×10⁻⁴ mol·L⁻¹ AgNO₃ 溶液, 混匀, 将比色管置于 90 °C 水浴中反应 10 min, 取出后流水冷却至室温, 得到金银复合纳米微粒。取金银复合纳米微粒 10 mL 于 80 mL 的离心管中, 采用转速 10 000 r·min⁻¹ 于高速冷冻离心机离心 15 min, 用取样器吸出上清液弃去, 加入 10 mL 水于离心管中, 超声 15 min 使其分散均匀, 采用相同的方法继续离心两次, 将离心后超声分散均匀的(Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒定容 5 mL 后得到浓度为 2.94×10⁻⁴ mol·L⁻¹ (Au)_核(Ag)_壳 纳米微粒(以 Ag 计), 置于 4 °C

收稿日期: 2008-03-06, 修订日期: 2008-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20667001, 20865002), 广西自然科学基金项目(0728213, 0832260)和广西环境工程与保护评价重点实验室(桂科能 0701K008)项目资助

作者简介: 蒋治良, 1965 年生, 广西师范大学环境科学系教授 e-mail: zjiang@mailbox.gxnu.edu.cn

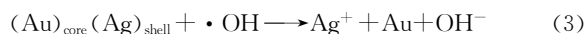
保存备用。

1.3 实验方法

在5 mL的具塞刻度试管中,分别加入0.20 mL pH 3.8 HAc-NaAc 缓冲溶液和50 μL 2.0 mmol \cdot L⁻¹ FeSO₄ 溶液以及60 μL 2.94 \times 10⁻⁴ mol \cdot L⁻¹的(Au)_核(Ag)_壳纳米微粒,再加入一定量的H₂O₂溶液,用水定容至3.0 mL,混匀后置60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴反应20 min,倒入10 mL离心管中,以14 000 rpm,离心10 min。吸取离心液2.0 mL置于5 mL带刻度的试管中,用原子吸收测定其吸光度A。不加H₂O₂做空白,测其吸光度A_b。计算 $\Delta A = A_b - A$ 。

2 结果与讨论

在弱酸性条件下,H₂O₂很难氧化(Au)_核(Ag)_壳纳米微粒。当有Fe²⁺催化剂存在时,Fe²⁺催化H₂O₂产生羟基自由基,羟基自由基具有较强的氧化性,可将(Au)_核(Ag)_壳纳米微粒的银层氧化为银离子。该过程主要反应方程式如下。



随着H₂O₂浓度增大,羟基自由基浓度随之增大,被氧化的(Au)_核(Ag)_壳纳米微粒愈多,离心液中银离子增多,吸光度值线性增大。据此,可建立测定H₂O₂的原子吸收光谱法。

2.1 条件优化

考察了不同pH值HAc-NaAc缓冲液对体系 ΔA 的影响。当pH为3.8时,体系的 ΔA 最大。故选用pH值为3.8

的HAc-NaAc缓冲溶液,其浓度为13.33 mmol \cdot L⁻¹(0.20 mL)。当(Au)_核(Ag)_壳浓度为5.88 $\mu\text{mol} \cdot$ L⁻¹时,体系的 ΔA 最大。当FeSO₄浓度为0.033 mmol \cdot L⁻¹时,体系的 ΔA 最大。故选择0.033 mmol \cdot L⁻¹ FeSO₄。考察了温度(20~90 $^{\circ}\text{C}$)对体系的 ΔA 影响。实验结果表明,60 $^{\circ}\text{C}$ 时体系 ΔA 值达到最大。在60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中反应20 min后体系 ΔA 值达到最大,用水冷却停止反应。分别考察了离心转速和离心时间对 ΔA 的影响。结果表明,离心转速大于14 000 r \cdot min⁻¹,离心时间超过10 min时, ΔA 达到最大值且保持不变。故本实验选择离心转速为14 000 r \cdot min⁻¹离心10 min。

2.2 线性关系

按实验优化条件,分别测定了不同H₂O₂浓度的吸光度值 ΔA ,H₂O₂浓度在一定范围内与 ΔA 之间存在良好的线性关系。其线性范围、回归方程、相关系数、检出限分别为2.64~42.24 $\mu\text{mol} \cdot$ L⁻¹, $\Delta A = 0.014c - 0.0131$,0.998 4,0.81 $\mu\text{mol} \cdot$ L⁻¹ H₂O₂。

2.3 共存物质的影响

按实验方法,考察了共存物质对测定H₂O₂的影响。当H₂O₂浓度为13.2 $\mu\text{mol} \cdot$ L⁻¹,相对误差在 $\pm 10\%$ 内,100倍的葡萄糖、Cu²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺,50倍的尿素、BSA、Mn²⁺、Pb²⁺,30倍的Cr³⁺等对过氧化氢的测定无干扰。

2.4 样品测定

准确取适量水样溶液于试管中,按实验方法测定,结果如表1。本法与文献[1]光度法测定结果一致,回收率在91.0%~98.5%之间。

Table 1 Analytical results of H₂O₂ (n=5)

样品	样品 H ₂ O ₂ 含量/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加入 H ₂ O ₂ 量/ μg	测得 H ₂ O ₂ 量/ μg	回收率/%	参考结果/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
1	0.171 \pm 0.010	0.67	0.61	91.0	0.164
2	0.222 \pm 0.014	0.67	0.63	94.0	0.232
3	0.740 \pm 0.022	0.67	0.66	98.5	0.720

参 考 文 献

- [1] Wu Z S, Zhang S B, Guo M M, et al. Anal. Chim. Acta, 2007, 584: 122.
- [2] Rana S, Tamagake K. Bioelectrochem., 2006, 68: 31.
- [3] Svensson S, Olin A C, Larstad M, et al. J. Chromatograph. B, 2004, 809: 199.
- [4] Tang B, Zhang L, Xua K H. Talanta, 2006, 68: 876.
- [5] Chen H Q, Yu H P, Zhou Y Y, et al. Spectrochim. Acta Part A, 2007, 67: 683.
- [6] Gao L, Gao Q M. Biosensors and Bioelectronics, 2007, 22: 1454.
- [7] Wang K X, Glaze W H. J. Chromatograph. A, 1998, 822: 207.
- [8] LI Zhen-zhong, JIANG Zhi-liang, YANG Guang, et al (李振中, 蒋治良, 杨光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1286.
- [9] LIANG Ai-hui, JIANG Zhi-liang, TAO Hui-lin(梁爱惠, 蒋治良, 陶慧林). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 120.
- [10] Hsu C L, Chang K S, Kuo J C. Food Control, 2008, 19: 223.
- [11] Jiang Z L, Huang Y J, Liang A H. J. Fluorescence, 2008, 18: 563.
- [12] Chen Z P, Peng Z F, Luo Y, et al. Biosensors and Bioelectronics, 2007, 23: 485.
- [13] Kim K, Kim K L, Lee S J. Chem. Phys. Lett., 2005, 403: 77.
- [14] Jiang Z L, Huang W X, Li J P, et al. Clin. Chem., 2008, 54: 116.

- [15] Jiang Z L, Huang W X, Liang A H, et al. *Talanta*, 2007, 73: 926.
- [16] WANG Yuan-zhong, LI Tao, LIU Hong-gao, et al(王元忠, 李涛, 刘鸿高, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(5): 1021.
- [17] LIANG Ai-hui, JIANG Zhi-liang, WANG Xiu-li(梁爱惠, 蒋治良, 王秀丽). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(1):184.
- [18] Jiang Z L, Sun S J, Huang W X, et al. *Clin. Chem.*, 2006, 52: 116.

Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of H_2O_2 Using $(\text{Au})_{\text{core}}(\text{Ag})_{\text{shell}}$ Nanoparticles

JIANG Zhi-liang^{1,2}, TANG Ya-fang², LIANG Ai-hui², GONG Qi³

1. School of Environment and Resource, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

2. The Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

Abstract The 10 nm gold nanoparticles were prepared by Frens procedure. Using tri-sodium citrate as reducer of AgNO_3 , and 10 nm gold nanoparticles as seed, the $(\text{Au})_{\text{core}}(\text{Ag})_{\text{shell}}$ nanoparticles the size of about 30 nm were prepared at 90 °C for 10 min. Then it was separated by centrifuge at $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ for 15 min to obtain pure $(\text{Au})_{\text{core}}(\text{Ag})_{\text{shell}}$ nanoparticles. In pH 3.8 sodium acetate-acetic acid buffer solution, hydroxyl free radical from Fenton reaction between $\text{Fe}(\text{II})-\text{H}_2\text{O}_2$ oxidized $(\text{Au})_{\text{core}}(\text{Ag})_{\text{shell}}$ nanoparticles to form silver ions. The silver ions in the centrifugal solutions can be measured by flame atomic absorption spectrometry at 328.1 nm. The silver ions in the centrifugal solutions increased with the H_2O_2 concentration increasing, and the absorption value at 328.1 nm was enhanced linearly. The influence factors such as pH value, buffer solution volume, concentration of $(\text{Au})_{\text{core}}(\text{Ag})_{\text{shell}}$ and $\text{Fe}(\text{II})$, reaction temperature and time, and centrifuging velocity and time were considered, respectively. Under the conditions of 0.20 mL pH 3.8 sodium acetate-acetic acid buffer solution, 50 μL of $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 , 60 μL of $2.94 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{Au})_{\text{core}}(\text{Ag})_{\text{shell}}$ nanoparticle solution, reaction time of 20 min at 60 °C, and centrifugalization at 14 000 rpm for 10 min, the increased value ΔA is proportional to the H_2O_2 concentration (c) from 2.64 to 42.24 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with a detection limit of 0.81 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The regress equation was $\Delta A = 0.014c - 0.0131$, with a coefficient of 0.9984. The effect of foreign substances such as 100-times glucose, Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , 50-times urea, bovine serum albumin, Mn^{2+} , Pb^{2+} , and 30-times Cr^{3+} on the determination of $13.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 was examined respectively, with a relative error of $\pm 10\%$. Results showed that there was no interference. This assay showed high sensitivity and good selectivity for quantitative determination of H_2O_2 in waste water samples, with satisfactory results. The analytical results were in agreement with that of the reference results.

Keywords $(\text{Au})_{\text{core}}(\text{Ag})_{\text{shell}}$ nanoparticle; Fenton reaction; Centrifugalization; Flame atomic absorption spectrometry

(Received Mar. 6, 2008; accepted Jun. 8, 2008)