

# 基于硫代巴比妥酸修饰的银纳米粒子 对 $Pb^{2+}$ 的比色分析研究

伍小艳,许云波,杨 帅,祝宁宁\*

(上海师范大学 生命与环境科学学院,上海 200234)

**摘 要:**将硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid, TBA)修饰在新制备的银纳米粒子(Ag nanoparticles, AgNPs)表面,制备成小型的TBA-AgNPs比色传感器.在相同条件下利用TBA-AgNPs的颜色变化对16种不同金属离子进行分析测定,发现当pH值为11时,该传感器只对 $Pb^{2+}$ 有明显响应,其他离子无明显干扰,且 $A_{540}/A_{402}$ 与 $Pb^{2+}$ 的浓度在 $3.97 \sim 27.8 \mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系.该方法具有简便快速,选择性好,结果可视化等优点,有望用于环境样品中 $Pb^{2+}$ 的快速测定.

**关键词:**银纳米粒子;硫代巴比妥酸;比色传感器; $Pb^{2+}$

中图分类号:O 648.1, O 654.1 文献标识码:A 文章编号:1000-5137(2012)02-0142-06

## 0 引 言

近年来,随着环境污染不断加重,铅中毒事件也十分频繁地出现在人们的生活当中.研究发现铅不仅严重威胁着人类尤其是青少年的身心健康<sup>[1]</sup>,对动植物也具有极强的毒副作用<sup>[2]</sup>.因此,发展一种简便、快速、低成本的测定铅的方法是非常必要的.已有的相关报道中,有借助荧光团、DNA酶、聚合物或贵金属纳米粒子等的方法<sup>[3-6]</sup>对铅进行定量分析测定.其中,具有良好光学特性的贵金属纳米粒子尤为引人注目,基于该方法具有良好的选择性、较低的检出限、仪器简单、可视化等优点<sup>[7-12]</sup>.此方法的关键是找到一种能修饰或者包裹在贵金属纳米粒子表面既能稳定纳米粒子,又能与待分析物特异结合的功能化分子.当体系中存在待测物时,该待测分子与功能化分子之间的特异性结合会使原本分散良好的纳米粒子发生交联聚集,进而导致粒子表面等离子共振吸收发生改变,并伴随着溶液颜色的变化,从而实现目标分析物的测定.

有文献报道<sup>[13]</sup> $Pb^{2+}$ 可以与没食子酸分子中的酚式羟基配位.受其启发,本实验中选择含有羟基及巯基基团的硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid, TBA)作为修饰物修饰纳米银(Ag nanoparticles, AgNPs).一方面, TBA可以通过分子中的硫及氮原子与银纳米粒子结合<sup>[14-15]</sup>稳定纳米银;另一方面,分子中的羟基会与 $Pb^{2+}$ 配位,实现对铅的测定.实验结果发现,当pH值接近11,将相同浓度的各种离子加入到同样体积的TBA-AgNPs中时,只有含 $Pb^{2+}$ 的样品溶液颜色由黄色变为橙红色,同时光谱表现为540 nm处出现一个新的吸收峰,而402 nm处吸收峰降低,表明原来分散良好的银纳米粒子已经聚合,通过肉眼观察及光谱分析便可实现对 $Pb^{2+}$ 的选择分析,该方法快速、简单、结果可视化.

收稿日期:2011-11-28

基金项目:国家自然科学基金(20705020)

作者简介:伍小艳(1984-),女,上海师范大学生命与环境科学学院硕士研究生;祝宁宁(1973-),女,上海师范大学生命与环境科学学院副教授.

\* 通信作者

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

氯化钾、氯化钠、氯化钙、硫酸镁、重铬酸钾、氯化锌、硝酸铅、硫酸镍、硫酸铜、氯化铬、硝酸钡、硫酸镉、硫酸锰、氯化铝、氯化钴、氯化铁、硝酸银、硫代巴比妥酸(TBA)、氢氧化钠(上海试剂二厂);硼氢化钠(上海润捷化学试剂有限公司)。实验中所用玻璃仪器均用王水浸泡过并用二次蒸馏水清洗,试剂均分析纯,溶液均由二次蒸馏水配制。

### 1.2 实验仪器

UV-2102PC型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司),DSC-W80照相机(索尼);pHS-3C型pH计(上海洛奇特电子设备有限公司);JBZ-12H型磁力搅拌器(美国Veeco Nano III a Multimode)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 AgNPs的合成及TBA-AgNPs的制备

AgNPs采用文献<sup>[16]</sup>中的化学还原法制备,简述如下:取已配制好的 $10^{-3}$  mol/L硝酸银溶液4 mL稀释至40 mL,加入硼氢化钠溶液,使其浓度约为3 mmol/L,用保鲜膜将烧杯口封住并在黑暗中剧烈搅拌30 min,得到淡黄色、稳定均匀的纳米银溶液,该溶液的最大吸收波长为390 nm。

在上述新鲜合成的AgNPs中加入新配制的100  $\mu$ L  $10^{-2}$  mol/L的TBA均匀搅拌1 min后,得到硫代巴比妥酸修饰的纳米银溶液(TBA-AgNPs),再加入650  $\mu$ L新配的0.1 mol/L的氢氧化钠溶液将TBA-AgNPs的pH值调至11备用,制备示意图如图1所示。

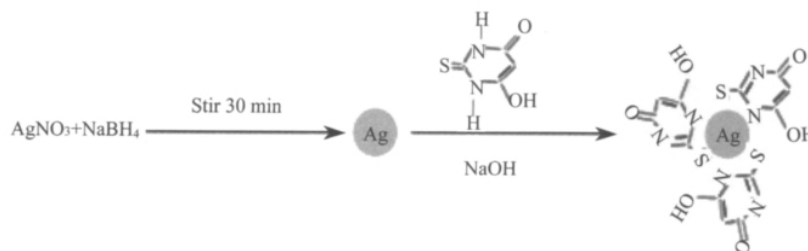


图1 TBA-AgNPs的制备示意图

#### 1.3.2 TBA-AgNPs对金属离子的比色测定

准确配制浓度均为 $5 \times 10^{-4}$  mol/L的各种金属离子,往16支各加有1 000  $\mu$ L上述实验中制备的TBA-AgNPs的小离心管中分别滴入40  $\mu$ L  $5 \times 10^{-4}$  mol/L的16种不同金属离子,同时做空白对照,测定方法的选择性。当滴入 $Pb^{2+}$ 时,TBA-AgNPs瞬间变为橙黄色,说明TBA-AgNPs遇 $Pb^{2+}$ 发生了聚合,通过拍照记录现象,并各取900  $\mu$ L用蒸馏水稀释三倍测紫外吸收光谱;将0~80  $\mu$ L的 $5 \times 10^{-4}$  mol/L  $Pb^{2+}$ 分别加入到10支1 000  $\mu$ L TBA-AgNPs的小离心管中,用蒸馏水调至总体积均为1 080  $\mu$ L,观察随 $Pb^{2+}$ 浓度的升高后TBA-AgNPs的颜色变化规律,并各取900  $\mu$ L用蒸馏水稀释3倍测紫外,以上实验均在相同条件下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 新制备的AgNPs及TBA-AgNPs的表征

图2a是新制备的AgNPs的透射电镜图(TEM),从图2中可以看出,粒子分散均匀,粒径大致在6~8 nm。其对应的吸收光谱图如3中所示,其最大吸收波长为390 nm,溶液呈淡黄色。而当AgNPs表面修饰TBA后,其最大吸收波长从390 nm红移至402 nm,溶液颜色也略微加深。这是由于功能化分子通过某种化学作用修饰在AgNPs表面会使得AgNPs的最大吸收波长发生一定程度的红移<sup>[16]</sup>,该现象与文献报道是一致的。表明TBA已经成功修饰到AgNPs表面。而当体系中存在 $Pb^{2+}$ 时,溶液颜色由黄色变

为橙红色,同时 TBA - AgNPs 明显凝聚,结果如图 2b 所示.

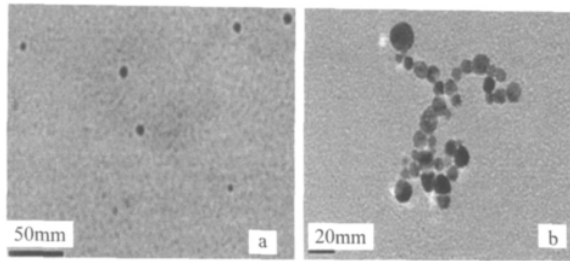


图2 (a) 新制备的 AgNPs 的 TEM 图和 (b) Pb<sup>2+</sup> 引起的 TBA - AgNPs 聚合 TEM 图

### 2.2 TBA - AgNPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的选择性分析

研究了 TBA - AgNPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的选择性. 实验中首先分别对 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 16 种离子在不同 pH 下进行分析测定,考察了这些金属离子对 TBA - AgNPs 的颜色及紫外可见吸收光谱的影响. 发现当 pH 值接近 11 时, TBA - AgNPs 只对 Pb<sup>2+</sup> 有良好的响应,其余离子无干扰. 这可能是因为 pH 值接近 11 时,高浓度的氢氧根也参与与金属离子络合<sup>[17]</sup>,使得选择性进一步提高. 因此本实验选择体系的 pH 值为 11. 图 4a 照片为存在相同浓度的不同离子时 TBA - AgNPs 的颜色变化图. 从中可以发现,在离子最终浓度为 19.2 μmol/L 时,只有含 Pb<sup>2+</sup> 的溶液颜色由黄色变为橙色,其他离子几乎无干扰. 将样品稀释 3 倍所测紫外可见光谱图如 5a 所示,该图显示只有含 Pb<sup>2+</sup> 的样品在 540 nm 处又出现了一个很明显的新的吸收峰,同时 402 nm 处的吸收峰大大降低,而其他离子光谱图变化不明显. 该结果进一步表明了 Pb<sup>2+</sup> 的存在引起了 TBA - AgNPs 的团聚. 另外,用不同离子的紫外可见光谱的 A<sub>540</sub>/A<sub>402</sub> 作柱状图,结果见 5b. 可以看出, Pb<sup>2+</sup> 存在时, TBA - AgNPs 体系的 A<sub>540</sub>/A<sub>402</sub> 最大,表明 TBA - AgNPs 对 Pb<sup>2+</sup> 有良好的选择性,而基本不受其他离子的干扰. 而往未修饰的 AgNPs 中加入各种不同金属离子尤其是重金属离子时,发现 AgNPs 溶液颜色均有不同程度的变化,进一步表明 AgNPs 表面修饰 TBA 后,其对金属离子的选择性大大改善,可以实现对 Pb<sup>2+</sup> 的选择性测定而不受其他离子的干扰.

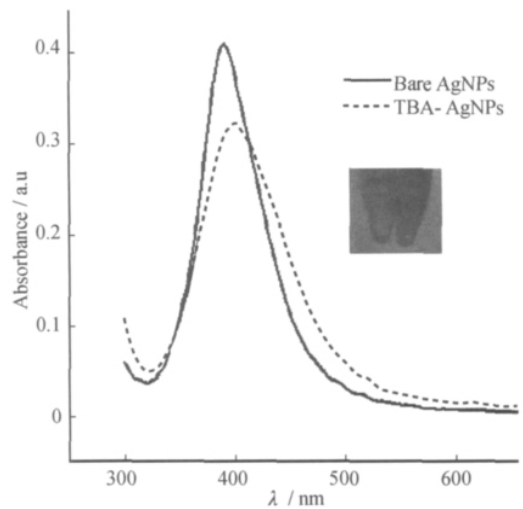


图3 TBA - AgNPs 紫外表征及照片

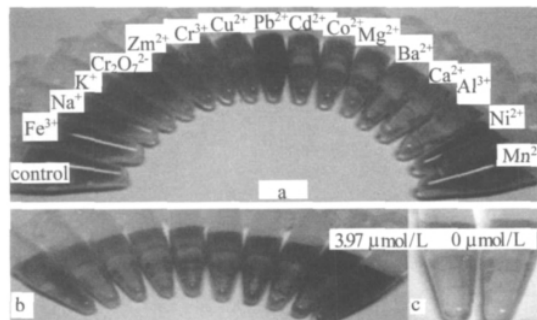


图4 (a) 浓度为 19.2 μmol/L 的不同金属离子引起的 TBA - AgNPs 颜色变化, (b) 浓度分别为 0, 2.31, 3.97, 6.94, 11.57, 16.20, 20.80, 27.80, 32.41, 37.00 μmol/L 的 Pb<sup>2+</sup> 引起 TBA - AgNPs 的颜色变化和 (c) 含浓度为 3.97 μmol/L Pb<sup>2+</sup> 的 TBA - AgNPs 与不含 Pb<sup>2+</sup> 的 TBA - AgNPs 的颜色比较图

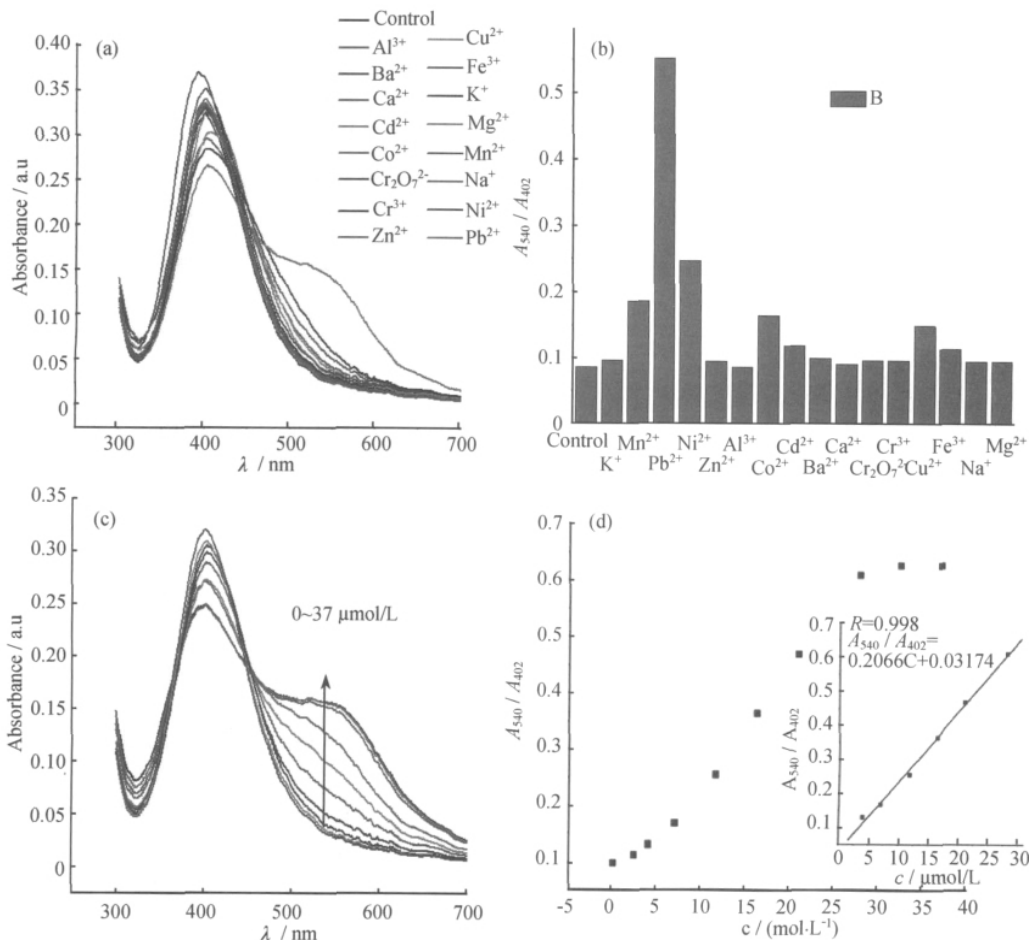


图 5 (a) 含浓度为 19.2 的不同金属离子引起的 TBA - AgNPs 紫外可见吸收谱图; (b) 根据含不同离子的 TBA - AgNPs 体系的  $A_{540}/A_{402}$  所作的柱状图; (c) 含浓度分别为 0, 2.31, 3.97, 6.94, 11.57, 16.20, 20.80, 27.80, 32.41, 37.00  $\mu\text{mol/L}$  的  $Pb^{2+}$  的 TBA - AgNPs 的紫外可见吸收谱图; (d) 用  $A_{540}/A_{402}$  对浓度 (0 ~ 37.00  $\mu\text{mol/L}$ ) 所作散点图 (内插图为  $A_{540}/A_{402}$  与浓度 (3.97 ~ 27.80  $\mu\text{mol/L}$ ) 的线性关系)

根据文献报道<sup>[14]</sup>, TBA 分子有 10 种同分异构体, 而最有可能以图 6 中结构存在. 分子通过 S 原子和其中一个 N 原子修饰在 AgNPs 表面后<sup>[14-15]</sup>, 不同粒子表面 TBA 分子中剩余基团与  $Pb^{2+}$  相互作用, 形成配位化合物, 使 TBA - AgNPs 之间距离产生变化而聚合, 并伴随溶液颜色的变化.

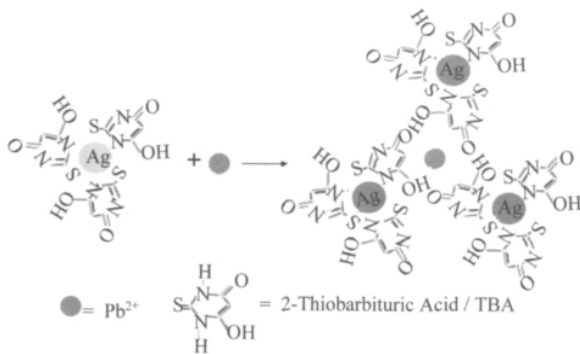


图 6  $Pb^{2+}$  引起的 TBA - AgNPs 的聚合

### 2.3 TBA - AgNPs 对 $Pb^{2+}$ 的定量分析

研究了 TBA - AgNPs 对不同浓度的  $Pb^{2+}$  的响应. 如图 4b 中照片所示, 随着  $Pb^{2+}$  浓度的逐渐升高 (0 ~ 37  $\mu\text{mol/L}$  时), 粒子的颜色也逐渐从亮黄色变化为橙红色, 其对应光谱图表现为 540 nm 的吸收峰逐渐升高, 同时 402 nm 处的吸收峰逐渐减小(图 5c). 用  $A_{540}/A_{402}$  表示聚合粒子与分散粒子的摩尔比<sup>[12]</sup>, 其与铅离子的浓度  $c$  在一定范围内 (3.97 ~ 27.8  $\mu\text{mol/L}$ ) 存在良好的线性关系(线性方程为  $A_{540}/A_{402} = 0.02066c + 0.03174$ ,  $R = 0.998$ ) (如图 5d 及其内插图所示). 同时从图 4c 可以看出,  $Pb^{2+}$  离子的浓度为 3.97  $\mu\text{mol/L}$  时, 依然可以看到颜色有些许加深. 这表明用肉眼可检测的  $Pb^{2+}$  浓度为 3.97  $\mu\text{mol/L}$ .

## 3 结 论

将硫代巴比妥酸(TBA)作为功能化分子修饰到新制备的 AgNPs 表面, 制备成小型的 TBA - AgNPs 比色传感器, 实现了对  $Pb^{2+}$  的选择性响应. 该方法具有操作简便快速, 选择性良好, 检测限低, 结果可视化等优点, 有望用于某些实际体系中  $Pb^{2+}$  的快速分析测定.

## 参考文献:

- [1] SHEN L, CHEN Z, LI Y H, et al. Electrochemical DNAzyme sensor for lead based on amplification of DNA-Au bio-bar codes [J]. *Anal Chem* 2008, 80(16): 6323 - 6328.
- [2] LI Y F, CHEN C Y, LI B, et al. Elimination efficiency of different reagents for the memory effect of mercury in using ICP-MS [J]. *J Anal At Spectrom* 2006, 21(1): 94 - 96.
- [3] ZUO P, YIN B C, YE B C. DNAzyme-based microarray for highly sensitive determination of metal ions [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2009, 25(4): 935 - 939.
- [4] LI T, WANG E K, DONG S J. Potassium-lead-switched G-quadruplexes: a new class of DNA logic gates [J]. *J Am Chem Soc* 2009, 131(42): 15082 - 15083.
- [5] SLOCIK J M, ZABINSKI J S, PHILLIPS D M, et al. Colorimetric Response of Peptide-Functionalized Gold Nanoparticles to Metal Ions [J]. *Small* 2008, 4(5): 548 - 551.
- [6] SI S, RAULA M, PAIRA T K, et al. Reversible self-assembly of carboxylated peptide-functionalized gold nanoparticles driven by metal-ion coordination [J]. *Chem Phys Chem* 2008, 9(11): 1578 - 1584.
- [7] CHEN Y Y, CHANG H T, SHIANG Y C, et al. Colorimetric assay for lead ions based on the leaching of gold nanoparticles [J]. *Anal Chem* 2009, 81(22): 9433 - 9439.
- [8] BEQA L, SINGH A K, KHAN S A, et al. Gold nanoparticle-based simple colorimetric and ultrasensitive dynamic light scattering assay for the selective detection of Pb(II) from paints, plastics and Water Samples [J]. *Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(3): 668 - 673.
- [9] XUE H, TANG X J, WU L Z, et al. Highly selective colorimetric and electrochemical  $Pb^{2+}$  detection based on TTF- $\pi$ -pyridine derivatives [J]. *J Org Chem* 2005, 70(24): 9727 - 9734.
- [10] LI T, WANG E K, DONG S J. Lead(II)-induced allosteric G-quadruplex DNAzyme as a colorimetric and chemiluminescence sensor for highly sensitive and selective  $Pb^{2+}$  detection [J]. *Anal Chem* 2010, 82(4): 1515 - 1520.
- [11] LIU J W, LU Y. Accelerated color change of gold nanoparticles assembled by DNAzymes for simple and fast colorimetric  $Pb^{2+}$  detection [J]. *J Am Chem Soc* 2004, 126(39): 12298 - 12305.
- [12] CHAI F, WANG C G, WANG T T, et al. Colorimetric detection of  $Pb^{2+}$  using glutathione functionalized gold nanoparticles [J]. *ACS Appl Mater Interfaces* 2010, 2(5): 1466 - 1470.
- [13] HUANG K W, YU C J, TSENG W L. Sensitivity enhancement in the colorimetric detection of lead(II) ion using gallic acid-capped gold nanoparticles: improving size distribution and minimizing interparticle repulsion [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2010, 25(5): 984 - 989.

- [14] MÉNDEZ E ,CERDÁM F ,GANCHEFF J S ,TORRES J ,et al. Tautomeric forms of 2 - thiobarbituric acid as studied in the solid in polar solutions and on gold nanoparticles [J]. J Phys Chem C 2007 ,111( 8 ) : 3369 - 3383.
- [15] MÉNDEZ E ,WÖRNER M ,LAGES C ,et al. Topological and electron - transfer properties of the 2 - thiobarbituric acid ad-layer on polycrystalline gold electrodes [J]. Langmuir 2008 24( 9 ) : 5146 - 5154.
- [16] LI H B ,LI F Y ,HAN C P ,et al. Highly sensitive and selective tryptophan colorimetric sensor based on 4 - bipyridine - functionalized silver nanoparticles [J]. Sensors and Actuators B: Chemical 2010 ,145( 1 ) : 194 - 199.
- [17] KOUTSOULIS N P ,GIOKAS D L ,VLESSIDIS A G ,et al. Alkaline earth metal effect on the size and color transition of citrate - capped gold nanoparticles and analytical implications in periodate - luminol chemiluminescence [J]. Anal Chim Acta 2010 669 ( 1 - 2 ) : 45 - 52.

## Colorimetric detection of $Pb^{2+}$ based on thiobarbituric acid (TBA) - functionalized Ag nanoparticles

WU Xiao-yan ,XU Yun-bo ,YANG Shuai ,ZHU Ning-ning\*

( College of Life and Environment Sciences ,Shanghai Normal University ,Shanghai 200234 ,China)

**Abstract:** A simple and highly selective thiobarbituric acid - modified silver nanoparticles ( AgNPs ) was synthesized and used as a probe for the colorimetric detection of lead ions (  $Pb^{2+}$  ) based on the fact that  $Pb^{2+}$  ions induced the aggregation of the AgNPs as a consequence of a chelation process between  $Pb^{2+}$  ion and thiobarbituric acid on the AgNPs. It was found that at pH 11 ,TBA - AgNPs displayed good selectivity to  $Pb^{2+}$  ions ,and other 15 kinds of metal ions did not interfere. The  $A_{540}/A_{402}$  ( ratio of adsorption value at 540 and 402 nm ) showed a good linear relationship with  $Pb^{2+}$  concentration ( c ) ranging from 3.97  $\mu\text{mol/L}$  to 27.8  $\mu\text{mol/L}$ . The present method was simple ,rapid ,highly selective and visible ,which offered good potential for rapid detection of  $Pb^{2+}$  in environmental samples.

**Key words:** AgNPs; thiobarbituric acid; colorimetric;  $Pb^{2+}$

( 责任编辑: 郁 慧)