



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106290319 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(21)申请号 201610633559.7

(22)申请日 2016.08.04

(71)申请人 福建工程学院

地址 350118 福建省福州市大学新区学院
路3号

(72)发明人 齐莹莹 修福荣

(74)专利代理机构 北京市商泰律师事务所
11255

代理人 王晓彬

(51) Int. Cl.

G01N 21/76(2006.01)

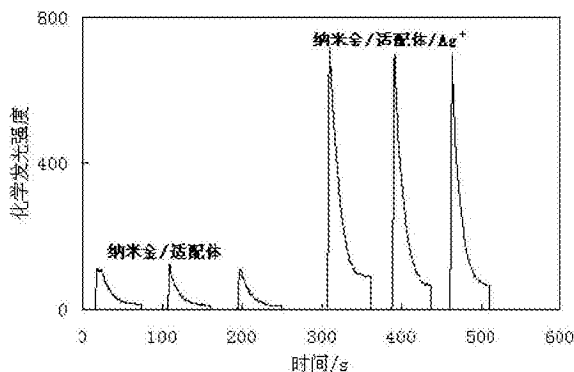
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种化学发光检测水样中银离子的方法

(57)摘要

本发明公开了一种化学发光检测水样中银离子的方法,包括以下步骤:将银离子适配体溶液加入待测样品中,反应5分钟;将纳米金溶液加入待测样品中,反应5分钟;再向待测样品中加入NaCl溶液混匀,得到上机样品;向100体积份上机样品中加入200体积份的鲁米诺-过氧化氢化学发光试剂溶液,通过IFFL-D化学发光分析检测发光信号,同时制作标准曲线,将待测样品测得的发光强度和标准曲线进行比对,计算水样中银离子的浓度。本发明均在液相体系中进行,易于操作,有利于自动化的分析操作;实验操作简便快速,分析测试时间缩短为半小时以内。本发明建立的化学发光分析检测Ag⁺的方法无疑解决了检测低浓度Ag⁺的技术方法所面临的挑战。



1. 一种化学发光检测水样中银离子的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一)将银离子适配体溶液加入待测样品中,反应5分钟;将纳米金溶液加入待测样品中,反应5分钟;再向待测样品中加入NaCl溶液混匀,得到上机样品;

步骤二)向100体积份上机样品中加入200体积份的鲁米诺 过氧化氢化学发光试剂溶液,通过IFFL-D化学发光分析检测发光信号,同时制作标准曲线,将待测样品测得的发光强度和标准曲线进行比对,计算水样中银离子的浓度。

2. 如权利要求书1所述的化学发光检测水样中银离子的方法,其特征在于,所述鲁米诺 过氧化氢化学发光试剂为 5×10^{-5} mol/L鲁米诺和 1.0×10^{-3} mol/L过氧化氢以1:1的体积比混合得到。

3. 如权利要求书1所述的化学发光检测水样中银离子的方法,其特征在于,所述步骤一)中,所述上机样品中纳米金粒径为13nm,浓度为 1.7×10^{-9} mol/L。

4. 如权利要求书1所述的化学发光检测水样中银离子的方法,其特征在于,所述步骤一)中,所述上机样品中银适配体的浓度为 6×10^{-7} mol/L。

5. 如权利要求书1所述的化学发光检测水样中银离子的方法,其特征在于,方法的检出限为 2.0×10^{-11} mol/L。

一种化学发光检测水样中银离子的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学检测领域,涉及一种化学发光检测水样中银离子的方法。

背景技术

[0002] 银广泛存在于自然界中,因其有着很特殊的杀菌、催化和光学特性而被广泛应用于电子、矿山、摄影、化妆品、建筑用材、医药和金属加工等行业。此外,随着纳米技术的发展,银同时也因纳米银而进入水体。相比其他形式的银,离子形式的银是毒性最大的。 Ag^+ 在水中易被生物富集,进而抑制蛋白的活性,间接地影响生物的繁衍,从而导致人体细胞毒性、器官衰竭、线粒体功能降低等。世界卫生组织(WHO)建议饮用水中允许的最大浓度为 0.1mg/L (927nM),美国环境保护署(EPA)建议最大限度为 0.05mg/L (464nM)。因此,对水样中银离子的灵敏检测具有十分重要的意义。

[0003] 通常银离子的检测方法主要有等离子体质谱法(ICP-MS)、原子吸收光谱法、溶出伏安法、荧光分析法、比色法和紫外吸收光谱法等。虽然,这些方法有自身的优势,为银离子的检测提供了可能,但是它们有的检测过程复杂,相当耗时;有的则需要使用昂贵精良的设备,且需要进行复杂的预处理,对技术人员要求高;有的具有背景信号高、灵敏度低等缺点。因此,发展快速、简便、灵敏度高、选择性强且实用的检测低浓度 Ag^+ 的分析技术方法依然面临着挑战。

[0004] 化学发光分析法具有灵敏度高、仪器简单、分析快速、易实现自动化等优点,在发展 Ag^+ 的检测分析技术中,化学发光分析无疑作为首选。纳米金能够催化鲁米诺与过氧化氢的化学发光反应,且其催化性能与其表面结构紧密相关。这为基于适配体纳米金化学发光分析检测 Ag^+ 提供了理论支持。本发明利用 Ag^+ 适配体和 Ag^+ 的相互作用,适配体构型的改变诱导纳米金表面结构的改变,从而导致纳米金催化性能的增强。采用静态注射的方式,实现化学发光分析检测水样中的 Ag^+ 。适配体对于目标物识别所固有的高特异性使得本方法具有高度的选择性;使用纳米金放大的化学发光信号,大大提高了分析的灵敏性,检出限低;操作简便快速,所用仪器设备廉价,对操作人员几乎无要求;整个操作环境温和和无污染,且完成在液相的均相体系中,易于实现自动化。本发明建立的基于适配体化学发光分析检测 Ag^+ 的方法解决了检测低浓度 Ag^+ 的分析技术方法所面临的挑战。

[0005] 技术方案:

[0006] 本发明是采用如下技术方案实现的:

[0007] 一种化学发光检测水样中银离子的方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一)将银离子适配体溶液加入待测样品中,反应5分钟;将纳米金溶液加入待测样品中,反应5分钟;再向待测样品中加入 NaCl 溶液混匀,得到上机样品;

[0009] 步骤二)向100体积份上机样品中加入200体积份的鲁米诺-过氧化氢化学发光试剂溶液,通过IFFL-D化学发光分析检测发光信号,同时制作标准曲线,将待测样品测得的发光强度和标准曲线进行比对,计算水样中银离子的浓度。

[0010] 进一步的改进,所述鲁米诺-过氧化氢化学发光试剂为 $5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 鲁米诺和 1.0

$\times 10^{-3}$ mol/L过氧化氢以1:1的体积比混合得到。

[0011] 进一步的改进,所述步骤一)中,所述上机样品中纳米金粒径为13nm,浓度为 1.7×10^{-9} mol/L。

[0012] 进一步的改进,所述步骤一)中,所述上机样品中银适配体的浓度为 6×10^{-7} mol/L。

[0013] 进一步的改进,方法的检出限为 2.0×10^{-11} mol/L。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0015] 本发明所建立的基于适配体化学发光分析检测 Ag^+ 的方法,克服了上述检测方法的缺点,具有以下优点:(1)采用化学发光分析技术,所用仪器廉价,对技术人员几乎无要求;(2)使用纳米金放大的化学发光信号,大大提高了分析的灵敏性,检出限低;(3)核酸适配体对于目标物识别的高特异性,使得本方法选择性好;(4)整个实验操作温和,且均在液相体系中进行,易于操作,有利于自动化的分析操作;(5)实验操作简便快速,分析测试时间缩短为半小时以内。本发明建立的化学发光分析检测 Ag^+ 的方法无疑解决了检测低浓度 Ag^+ 的技术方法所面临的挑战。

附图说明

[0016] 图1为鲁米诺-过氧化氢-纳米金化学发光信号响应图;

[0017] 图2为化学发光分析检测 Ag^+ 的线性曲线;

[0018] 图3为化学发光分析检测 Ag^+ 的选择性。

具体实施方式:

[0019] 实施例1

[0020] 实施例中用到的仪器有:IFFL-D流动注射化学发光分析仪及其配套设备(西安瑞迈分析仪器有限公司),TU-1901型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司),透射电子显微镜(日立公司,规格型号:H-600),高速冷冻离心机(Z383K,HERMLE)。

[0021] 实施例中用到的药品有: Ag^+ 适配体(5'-CCT CCC TCC TTT TCC ACC CAC C-3'购于北京鼎国生物技术有限公司),用Tris-HCl缓冲溶液(pH 7.5)溶解制备于冰箱冷冻储藏,使用前需于高温 90°C 加热5分钟而后冷却至常温待用。二次水溶解硝酸银(阿拉丁化学试剂有限公司)制得 Ag^+ 标准溶液。将4.43g鲁米诺固体粉末溶解在20mL 0.10M NaOH溶液中并稀释至1L,制备得到 2.5×10^{-2} M鲁米诺储备溶液。使用之前避光保存一星期以确保试剂性质的稳定。鲁米诺的工作溶液通过储备溶液的稀释而得到。 H_2O_2 的工作溶液在每次使用时从30% (w/w) H_2O_2 (上海化学试剂公司)稀释得到。实验用水为二次去离子水。

[0022] 基于纳米金催化静态注射化学发光分析测定 Ag^+ 的实验条件:

[0023] Ag^+ 适配体的浓度 6×10^{-7} mol/L;适配体与 Ag^+ 作用时间为5分钟;采用鲁米诺-过氧化氢-纳米金化学发光反应体系,体系的pH值为10.0;鲁米诺和过氧化氢的浓度分别为 5×10^{-5} mol/L和 1×10^{-3} mol/L;纳米金的粒径为13nm,浓度为 1.7×10^{-10} mol/L;发光池中纳米金溶液的体积为100 μL ,静态注射鲁米诺-过氧化氢发光试剂的体积约为200 μL 。

[0024] 纳米金的制备:采用柠檬酸盐还原法制备。制备过程中所用的玻璃器皿均使用王水浸泡清洗(1:3 HNO_3 : HCl),然后用二次去离子水彻底冲洗干净,烘干备用。制备如下:50mL的 HAuCl_4 (0.01% w/w)溶液加热至沸,然后在强力搅拌下,迅速向漩涡中加入2.8mL1%的柠

檬酸钠溶液。此混合溶液保持沸腾10分钟后关掉加热电源,然后在不断的搅拌下冷却至室温。得到的溶液放于棕色试剂瓶中,在4°C冰箱中保存备用。

[0025] 本发明化学发光检测水样中银离子的方法为:

[0026] 步骤一)将100 μ L银离子适配体溶液加入100 μ L待测样品中,反应5分钟;将200 μ L纳米金溶液加入待测样品中,反应5分钟;再向待测样品中加入50 μ L 0.5mol/L NaCl溶液混匀,得到上机样品。得到的上机样品所用纳米金粒径为13nm,浓度为 1.7×10^{-9} mol/L。制得上机样品所用银离子适配体的浓度为 6×10^{-7} mol/L。

[0027] 步骤二)向100 μ L上机样品中加入200 μ L的鲁米诺-过氧化氢化学发光试剂溶液,所述鲁米诺-过氧化氢化学发光试剂为 5×10^{-5} mol/L鲁米诺和 1.0×10^{-3} mol/L过氧化氢以1:1的体积比混合得到。通过IFFL-D化学发光分析检测发光信号,同时制作标准曲线,将待测样品测得的发光强度和标准曲线进行比对,计算水样中银离子的浓度。本方法的检出限为 2.0×10^{-11} mol/L。

[0028] Ag⁺化学发光分析性能并制得标准曲线:

[0029] 实验结果表明,在优化的实验条件下,随着Ag⁺浓度的增加,化学发光信号逐渐增强。Ag⁺浓度为: 5.0×10^{-10} , 1.0×10^{-9} , 5.0×10^{-9} , 1.0×10^{-8} , 5.0×10^{-8} , 1.0×10^{-7} , 5.0×10^{-7} mol/L,发现化学发光强度与Ag⁺浓度的对数值成线性相关性。根据测得的化学发光强度,绘制标准曲线。如图2所示,其检出限为 2.0×10^{-11} mol/L(S/N=3)。并对 5.0×10^{-7} mol/L的Ag⁺平行测定6次,其相对标准偏差为2.8%。实验结果表明该方法检出限低,精密度好,且操作简便。

[0030] 本发明方法的选择性分析:

[0031] 实验中通过考察Hg²⁺、Ba²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、Al³⁺等金属离子对体系的响应,考察方法对Ag⁺测定的选择性。实验中,适配体浓度均为 6×10^{-7} mol/L,其它对照金属离子浓度和Ag⁺浓度相同,均为 5.0×10^{-7} mol/L,其余实验条件相同。结果如图3所示,相比于其它金属离子的化学发光的响应,Ag⁺显示出一个显著化学发光信号。结果表明:本方法具有很好的选择性。

[0032] 水样分析的结果:

[0033] 为了考查该分析方法实际应用的可靠性,对闽江水和自来水分别采样,进行银离子的回收率实验。所有水样先经0.22 μ m滤膜过滤,以除去水样品中的不溶性物质,然后加热煮沸以除净水中的氯,再冷却至室温。采用标准加入法进行回收率的实验,结果列于表1。实验结果表明,本发明所建立的方法具有较好的准确度和精密度,回收率分别为95.03%~106%,RSD在1.5%~3.8%之间,分析时间短,不需使用大型仪器,可用于水样中Ag⁺的快速检测。

[0034] 表1水样中Ag⁺测定的结果

| 样品 | 加入量 (mol/L) | 测得值 (mol/L) | 回收率% | RSD (n=6)% |
|-------|----------------------|-----------------------|--------|------------|
| 自来水 1 | 5.2×10^{-9} | 5.36×10^{-9} | 103.08 | 3.6 |
| 自来水 2 | 2.0×10^{-8} | 1.92×10^{-8} | 96.0 | 2.8 |
| 自来水 3 | 1.0×10^{-7} | 1.06×10^{-7} | 106 | 1.5 |
| 闽江水 1 | 6.2×10^{-9} | 6.09×10^{-9} | 98.23 | 1.8 |
| 闽江水 2 | 2.0×10^{-8} | 1.94×10^{-8} | 97.0 | 2.6 |
| 闽江水 3 | 1.0×10^{-7} | 0.95×10^{-7} | 95.03 | 3.8 |

[0035]

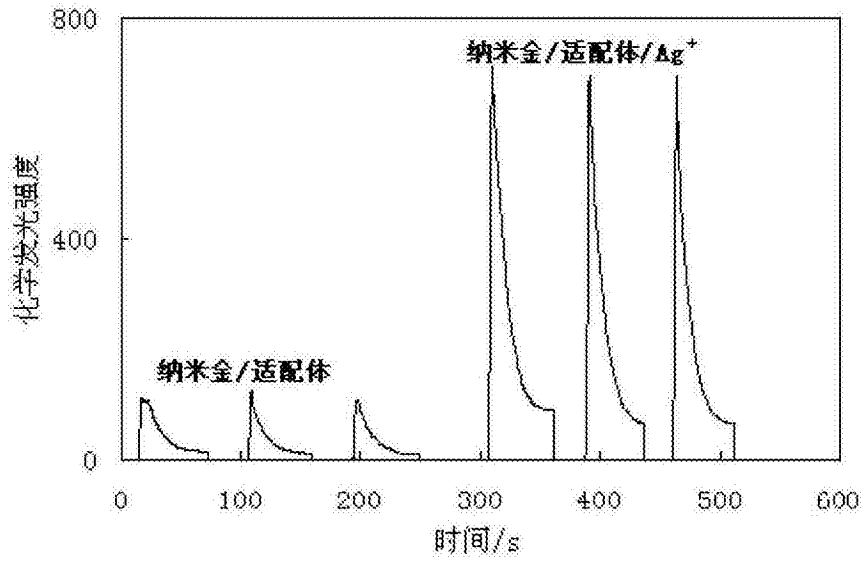


图1

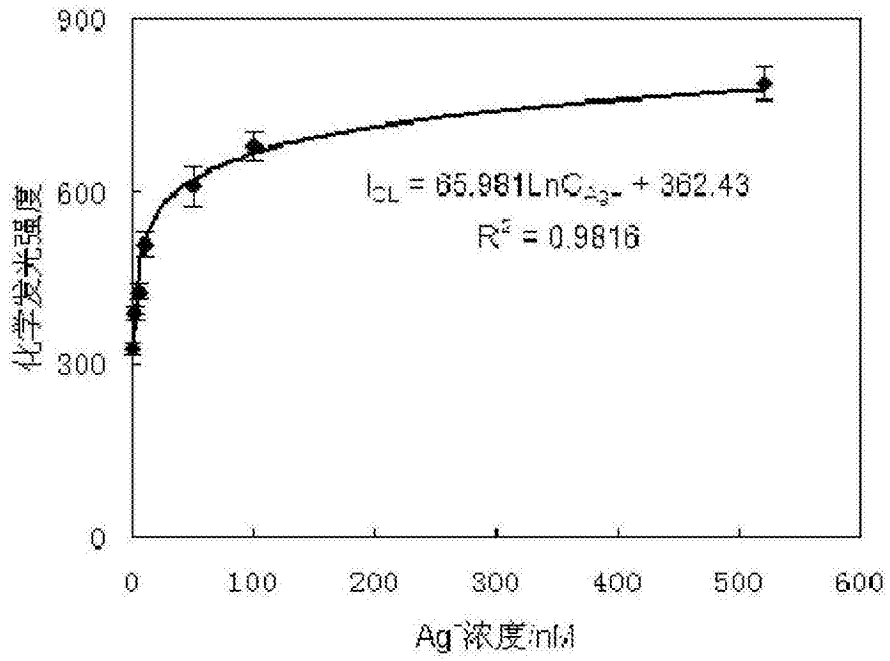


图2

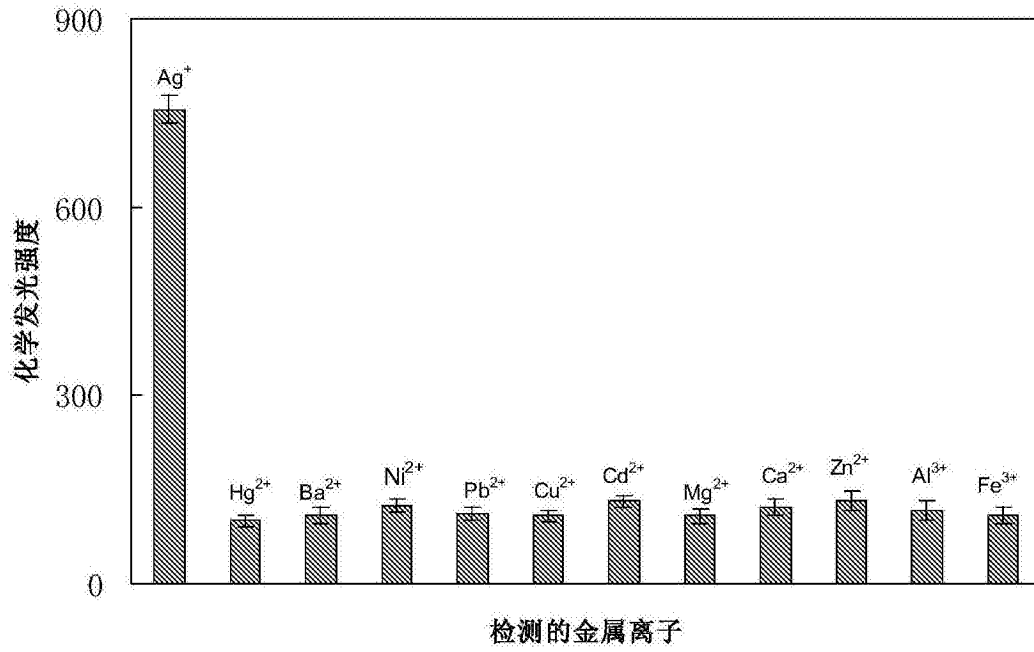


图3