



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112881585 A

(43) 申请公布日 2021.06.01

(21) 申请号 202110035283.3

(22) 申请日 2021.01.12

(71) 申请人 赣南师范大学

地址 341000 江西省赣州市经济技术开发区
师院南路1号赣南师范大学

(72) 发明人 马小明 王振 冯婷婷 张惠芳
杨钰迎 李勋

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
代理人 赵琪

(51) Int.Cl.

G01N 31/10 (2006.01)

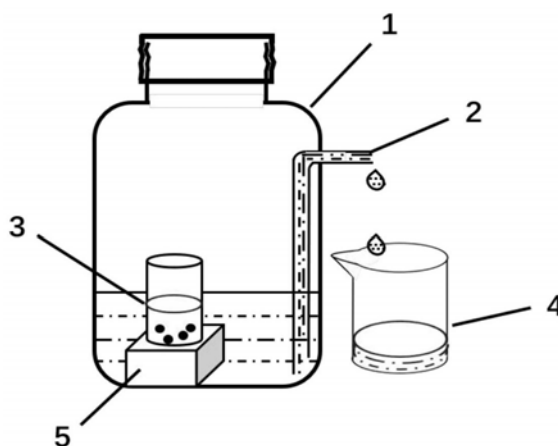
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种基于纳米酶催化驱动的银源检测方法

(57) 摘要

本发明提供一种基于纳米酶催化驱动的银源检测方法,属于化学检测技术领域。本发明以AA-PtNPs作为纳米酶催化剂,其类酶活性会催化过氧化氢分解产生水和氧气;由于AA-PtNPs具有较好的化学稳定性,在加入过量的过氧化氢后,在固定时间内排出水的量一定。当待测样品溶液中存在 Ag^+ 或银纳米颗粒时, Ag^+ 或银纳米颗粒会结合在AA-PtNPs的表面并且占据部分活性位点,导致AA-PtNPs的酶活性明显下降,加入与上述相同体积、浓度的过氧化氢后,在固定时间内排出液体的量明显减少。本发明通过计算两次排液质量的差值,差值与 Ag 的量之间存在线性关系,根据标准曲线计算待测样品溶液中银离子或银纳米颗粒的含量。



1. 铂纳米颗粒在银源检测中的应用,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到,所述银源包括银离子和/或银纳米颗粒。

2. 一种基于纳米酶催化驱动的银源检测方法,包括以下步骤:

(1) 将铂纳米颗粒和过量 H_2O_2 溶液混合发生催化分解反应,通过排液的方式将产生的 O_2 转化为等体积的液体,记录固定时间 t 内排放液体的质量 m_1 ,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到,所述固定时间 t 为28~32min;

(2) 将铂纳米颗粒、过量 H_2O_2 溶液与待测样品溶液混合发生催化分解反应,通过排液的方式将产生的 O_2 转化为等体积的液体,记录相同固定时间 t 内排放液体的质量 m_2 ;所述铂纳米颗粒的质量、 H_2O_2 溶液的浓度和体积与步骤(1)相同;

(3) 根据标准曲线和 m_1 与 m_2 的差值 Δm 得到待测样品溶液中银源的含量;所述标准曲线为银源的浓度与 Δm 的线性关系曲线;

所述银源为银离子或银纳米颗粒;

所述步骤(1)和步骤(2)之间没有时间顺序的限制。

3. 根据权利要求2所述的银源检测方法,其特征在于,所述铂纳米颗粒的制备方法包括以下步骤:

将氯铂酸、抗坏血酸与水混合,进行水热还原反应,得到铂纳米颗粒。

4. 根据权利要求3所述的银源检测方法,其特征在于,所述氯铂酸与抗坏血酸的摩尔比为1:3~4。

5. 根据权利要求3所述的银源检测方法,其特征在于,所述水热还原反应的温度为60~80℃,时间为1~1.5h。

6. 根据权利要求2所述的银源检测方法,其特征在于,所述步骤(1)和步骤(2)中 H_2O_2 溶液的浓度为8~12mol/L;

所述铂纳米颗粒以水分散液的形式加入,铂纳米颗粒水分散液的浓度为0.01~0.1mmol/L,所述铂纳米颗粒水分散液与 H_2O_2 溶液的体积比为1:35~50。

7. 根据权利要求6所述的银源检测方法,其特征在于,所述步骤(2)中待测样品溶液与 H_2O_2 溶液的体积比为1:35~50。

8. 根据权利要求2所述的银源检测方法,其特征在于,所述步骤(1)和(2)在20~35℃进行。

9. 一种基于纳米酶催化驱动的银源检测装置,包括检测容器(1),所述检测容器(1)用于盛装不与氧气反应的液体;所述检测容器(1)能够密闭;

能够连通所述检测容器(1)内外的排液管(2),使用时所述排液管(2)的一端位于检测容器(1)中液体液位以下,另一端与检测容器(1)外部的收集装置(4)连通;

位于检测容器(1)内部放置在底座(5)上的敞口反应容器(3);使用时所述敞口反应容器(3)的敞口位置高于液体液位;在进行检测时,所述敞口反应容器(3)内装有铂纳米颗粒,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到;

位于检测容器(1)外部、且与排液管(2)连通的收集装置(4)。

10. 根据权利要求9所述的银源检测装置,其特征在于,所述不与氧气反应的液体为水、0.01~0.05mmol/L的HCl溶液、0.01~0.05mmol/L H_2SO_4 溶液和0.1~1mmol/L NaOH溶液中的一种或几种。

一种基于纳米酶催化驱动的银源检测方法

技术领域

[0001] 本发明化学检测技术领域,特别涉及一种基于纳米酶催化驱动的银源检测方法。

背景技术

[0002] 银离子 Ag^+ 及其衍生物银纳米颗粒(AgNPs)因其在装饰性、导电性、抗菌和抗炎等方面表现出的能力而受到重视,在消费品(如珠宝)、食品和生物医学领域的应用日益广泛。然而,随着银离子和银纳米颗粒在商业应用中逐渐广泛,人类通过摄入、吸入和皮肤接触银元素带来了更大的健康问题。有报道称,摄入过量银会使人体的蛋白质以及各种酶变性,引起内脏器官水肿等。此外,目前含银废弃物的处理方法是直接排放到环境中,银已被认为是造成生态问题和破坏生态系统的潜在因素之一。因此,准确、快速检测银离子和银纳米颗粒的含量对人体的健康发展和环境保护都具有重要意义。

[0003] 实时检测方法是一种具有良好应用前景的分析检测方法,通过对输出信号实时进行放大、变化处理和显示,对目标物进行分析检测。目前,银离子或银纳米颗粒的实时检测方法主要有紫外可见分光光度计测试法和荧光光谱测试法。但是,这些方法检测仪器价格较为昂贵,且需要操作人员具有较强的专业性,在推广使用上具有一定的限制。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明目的在于提供一种基于纳米酶催化驱动的银源检测方法。本发明提供的方法操作简单,成本低廉,能够快速、准确地对样品中银离子或银纳米颗粒的含量进行实时检测。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了铂纳米颗粒在银源检测中的应用,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到,所述银源包括银离子和/或银纳米颗粒。

[0007] 本发明提供了一种基于纳米酶催化驱动的银源检测方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将铂纳米颗粒和过量 H_2O_2 溶液混合发生催化分解反应,通过排液的方式将产生的 O_2 转化为等体积的液体,记录固定时间 t 内排放液体的质量 m_1 ,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到,所述固定时间 t 为28~32min;

[0009] (2) 将铂纳米颗粒、过量 H_2O_2 溶液与待测样品溶液混合发生催化分解反应,通过排液的方式将产生的 O_2 转化为等体积的液体,记录相同固定时间 t 内排放液体的质量 m_2 ;所述铂纳米颗粒的质量、 H_2O_2 溶液的浓度和体积与步骤(1)相同;

[0010] (3) 根据标准曲线和 m_1 与 m_2 的差值 Δm 得到待测样品溶液中银源的含量;所述标准曲线为银源的浓度与 Δm 的线性关系曲线;

[0011] 所述银源为银离子或银纳米颗粒;

[0012] 所述步骤(1)和步骤(2)之间没有时间顺序的限制。

[0013] 优选的,所述铂纳米颗粒的制备方法包括以下步骤:

[0014] 将氯铂酸、抗坏血酸与水混合,进行水热还原反应,得到铂纳米颗粒。

- [0015] 优选的,所述氯铂酸与抗坏血酸的摩尔比为1:3~4。
- [0016] 优选的,所述水热还原反应的温度为60~80℃,时间为1~1.5h。
- [0017] 优选的,所述步骤(1)和步骤(2)中 H_2O_2 溶液的浓度为8~12mol/L;
- [0018] 所述铂纳米颗粒以水分散液的形式加入,铂纳米颗粒水分散液的浓度为0.01~0.1mmol/L,所述铂纳米颗粒水分散液与 H_2O_2 溶液的体积比为1:35~50。
- [0019] 优选的,所述步骤(2)中待测样品溶液与 H_2O_2 溶液的体积比为1:35~50。
- [0020] 优选的,所述步骤(1)和(2)在20~35℃进行。
- [0021] 本发明提供了一种基于纳米酶催化驱动的银源检测装置,包括检测容器1,所述检测容器1用于盛装不与氧气反应的液体;所述检测容器1能够密闭;
- [0022] 能够连通所述检测容器1内外的排液管2,使用时所述排液管2的一端位于检测容器1中液体液位以下,另一端与检测容器1外部的收集装置4连通;
- [0023] 位于检测容器1内部放置在底座5上的敞口反应容器3;使用时所述敞口反应容器3的敞口位置高于液体液位;在进行检测时,所述敞口反应容器3内装有铂纳米颗粒,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到;
- [0024] 位于检测容器1外部、且与排液管2连通的收集装置4。
- [0025] 优选的,所述不与氧气反应的液体为水、0.01~0.05mmol/L的HCl溶液、0.01~0.05mmol/L H_2SO_4 溶液和0.1~1mmol/LNaOH溶液中的一种或几种。
- [0026] 本发明提供了一种基于纳米酶催化驱动的银源检测方法,本发明以抗坏血酸还原得到的铂纳米颗粒(AA-PtNPs)作为纳米酶催化剂,AA-PtNPs所具有的类酶活性会催化过氧化氢分解产生水和氧气;由于AA-PtNPs具有较好的类酶活性和化学稳定性,加入过量过氧化氢后,在固定时间内排出液体的量一定。当待测样品溶液中存在目标物 Ag^+ 或银纳米颗粒时, Ag^+ 或银纳米颗粒会结合在AA-PtNPs的表面并且占据AA-PtNPs表面的部分活性位点,导致AA-PtNPs的酶活性明显下降,再加入相同浓度和体积的过氧化氢后,在相同的固定时间内排出液体的量明显减少。本发明通过计算两次排液质量的差值,变化量与 Ag 的浓度之间存在线性关系,根据标准曲线计算待测样品溶液中银离子或银纳米颗粒的含量。在本发明中,由抗坏血酸还原氯铂酸得到的铂纳米颗粒表面带有负电荷,银离子带有正电荷,通过正负电荷的作用使得铂纳米材料周围更容易富集银离子,能够提高检测的准确性。在本发明中,信号输出方式是通过排出液体的质量进行称重,避免了分析检测需要精密仪器设备和专业操作人员的限制。同时,AA-PtNPs对 Ag^+ 或银纳米颗粒具有良好的选择性,能够避免其他杂质离子的干扰,从而保证测量结果的准确性。
- [0027] 本发明提供了一种基于纳米酶催化驱动的银源检测装置,包括装有不与氧气反应的液体的检测容器1、位于检测容器1内部放置在底座5上的敞口反应容器3以及位于检测容器1外部与排液管2连接的收集装置4。本发明提供的装置能够简便、快捷地对样品中银离子或银纳米颗粒的含量进行实时检测,且结构简单,成本低廉,适于推广使用。

附图说明

- [0028] 图1是基于纳米酶催化驱动的银源检测装置的结构示意图,其中,1-检测容器,2-排液管,3-敞口反应容器,4-收集装置,5-底座;
- [0029] 图2是银离子浓度与 Δm 的变化关系曲线图;

- [0030] 图3是在0~0.3 μ M内银离子浓度与 Δm 的标准曲线图；
- [0031] 图4是银纳米颗粒浓度与 Δm 的变化关系曲线图；
- [0032] 图5是在0~350pM内银纳米颗粒浓度与 Δm 的标准曲线图；
- [0033] 图6是不同干扰离子的 m_2/m_1 比较图。

具体实施方式

[0034] 本发明提供了铂纳米颗粒在银源检测中的应用,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到,所述银源包括银离子和/或银纳米颗粒。

[0035] 本发明提供了一种基于纳米酶催化驱动的银源检测方法,包括以下步骤:

[0036] (1) 将铂纳米颗粒和过量 H_2O_2 溶液混合发生催化分解反应,通过排液的方式将产生的 O_2 转化为等体积的液体,记录固定时间 t 内排放液体的质量 m_1 ,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到,所述固定时间 t 为30min;

[0037] (2) 将铂纳米颗粒、过量 H_2O_2 溶液与待测样品溶液混合发生催化分解反应,通过排液的方式将产生的 O_2 转化为等体积的液体,记录相同固定时间 t 内排放液体的质量 m_2 ;所述铂纳米颗粒的质量、 H_2O_2 溶液的浓度和体积与步骤(1)相同;

[0038] (3) 根据标准曲线和 m_1 与 m_2 的差值 Δm 得到待测样品溶液中银源的含量;所述标准曲线为银源的浓度与 Δm 的线性关系曲线;

[0039] 所述银源为银离子或银纳米颗粒;

[0040] 所述步骤(1)和步骤(2)之间没有时间顺序的限制。

[0041] 本发明将铂纳米颗粒和过量 H_2O_2 溶液混合发生催化分解反应,通过排液的方式将产生的 O_2 转化为等体积的液体,记录固定时间 t 内排放液体的质量 m_1 ,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到,所述固定时间 t 为30min。在本发明中所述铂纳米颗粒的制备方法优选包括以下步骤:

[0042] 将氯铂酸、抗坏血酸与水混合,进行水热反应,得到铂纳米颗粒。

[0043] 在本发明中,所述氯铂酸与抗坏血酸的摩尔比优选为1:3~4,更优选为1:3.5;在本发明中,所述水热反应的温度优选为60~80 $^{\circ}C$,更优选为60~70 $^{\circ}C$,时间优选为1~1.5h。

[0044] 所述水热反应后,本发明优选对所得水热反应液进行后处理,所述后处理优选包括以下步骤:

[0045] 对所述水热反应液进行离心洗涤,得到铂纳米颗粒。

[0046] 在本发明中,所述离心洗涤的速率优选为15000r/min,时间优选为10~15min;所述离心洗涤用洗涤剂优选为水,所述离心洗涤的温度优选为4 $^{\circ}C$,所述离心洗涤的次数优选为2次。

[0047] 在本发明中,所述 H_2O_2 溶液的浓度优选为10mol/L;所述铂纳米颗粒以水分散液的形式加入,铂纳米颗粒水分散液的浓度优选为0.01~0.1mmol/L,更优选为0.05mmol/L;所述铂纳米颗粒水分散液的与 H_2O_2 溶液的体积比优选为1:30~50,更优选为1:40。在本发明中,所述固定时间 t 优选为28~32min,更优选为30min。

[0048] 得到 m_1 后,本发明将铂纳米颗粒、过量 H_2O_2 溶液与待测样品溶液混合发生催化分解反应,通过排液的方式将产生的 O_2 转化为等体积的液体,记录相同固定时间 t 内排放液体的质量 m_2 ;所述铂纳米颗粒的质量、 H_2O_2 溶液的浓度和体积与步骤(1)相同。

[0049] 在本发明中,当所述待测样品溶液中含有银离子时,所述待测样品中银离子的含量优选为0~0.3 μ M;当所述待测样品中含有银纳米颗粒时,所述待测样品中银纳米颗粒的含量优选为0~350pM。

[0050] 得到 m_2 后,本发明根据标准曲线和 m_1 与 m_2 的差值 Δm 得到待测样品溶液中银离子或银纳米颗粒的含量;所述标准曲线为银源溶液中银源的浓度与 Δm 的线性关系曲线。

[0051] 在本发明中,当标准曲线为银离子浓度与 Δm 的线性关系曲线时,所述标准曲线的绘制方法优选包括以下步骤:

[0052] (1) 提供银离子标准溶液;

[0053] (2) 采用上述方法获得银离子标准溶液的 Δm ,以银离子标准溶液的浓度为横坐标,以 Δm 为纵坐标绘制标准曲线。

[0054] 在本发明中,所述银离子标准溶液中的溶质优选为硝酸银;所述银离子标准溶液的浓度优选为0nM、5nM、10nM、25nM、50nM、100nM、175nM、250nM、500nM、1 μ M、2.5 μ M、3.5 μ M和5 μ M。作为本发明的一个具体实施例,所述银离子浓度与 Δm 的标准曲线为 $\Delta m = -3.2827C + 1.8318$, $R^2 = 0.9984$;其中C为银离子浓度, μ M。

[0055] 在本发明中,当标准曲线为银纳米颗粒浓度与 Δm 的线性关系曲线时,所述标准曲线的绘制方法优选包括以下步骤:

[0056] (1) 提供银纳米颗粒标准溶液;

[0057] (2) 采用上述方法获得银纳米颗粒标准溶液的 Δm ,以银纳米颗粒标准溶液的浓度为横坐标,以 Δm 为纵坐标绘制标准曲线。

[0058] 在本发明中,所述银纳米颗粒的粒径优选为10~100nm,作为本发明的一个具体的实施例,所述银纳米颗粒的粒径为30~50nm;所述银纳米颗粒标准溶液的浓度优选为0pM、10pM、20pM、50pM、100pM、150pM、200pM、300pM和500pM。作为本发明的一个具体实施例,所述银纳米颗粒浓度与 Δm 的标准曲线为 $\Delta m = -0.0055C + 1.8141$, $R^2 = 0.9977$;其中C为银纳米颗粒浓度,pM。

[0059] 本发明提供了一种基于纳米酶催化驱动的银离子或银纳米颗粒检测装置,包括检测容器1,所述检测容器1用于盛装不与氧气反应的液体;所述检测容器1能够密闭;

[0060] 能够连通所述检测容器1内外的排液管2,使用时所述排液管2的一端位于检测容器1中液体液位以下,另一端与检测容器1外部的收集装置4连通;

[0061] 位于检测容器1内部放置在底座5上的敞口反应容器3;使用时所述敞口反应容器3的敞口位置高于液体液位;在进行检测时,所述敞口反应容器3内装有铂纳米颗粒,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到;

[0062] 位于检测容器1外部、且与排液管2连通的收集装置4。

[0063] 本发明提供的基于纳米酶催化驱动的银离子或银纳米颗粒检测装置包括检测容器1。在本发明中,所述检测容器1用于盛装不与氧气反应的液体;所述检测容器1能够密闭。本发明对所述检测容器1的种类没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的可密闭容器即可。作为本发明的一个具体实施例,所述检测容器1优选为带瓶塞的玻璃瓶。本发明对所述检测容器1的尺寸、规格没有特殊的要求,根据实际情况进行相应设计即可。

[0064] 在本发明中,所述不与氧气反应的液体优选为水、0.01~0.05mmol/L的HCl溶液、0.01~0.05mmol/L H_2SO_4 溶液和0.1~1mmol/L NaOH溶液中的一种或几种。

[0065] 本发明提供的基于纳米酶催化驱动的银离子或银纳米颗粒检测装置包括能够与连通所述检测容器1内外的排液管2,使用时所述排液管2的一端位于液体液位以下,另一端与检测容器1外部连通。本发明对所述排液管2的种类、材质没有特殊的要求,能够实现排液功能且不与液体反应即可。

[0066] 本发明提供的基于纳米酶催化驱动的银离子或银纳米颗粒检测装置包括位于检测容器1内部放置在底座5上的敞口反应容器3;所述敞口反应容器3的敞口位置高于液体液位。本发明对所述敞口反应容器3的种类没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的敞口容器即可,具体的如烧杯。本发明对所述敞口反应容器3的尺寸、规格没有特殊的要求,根据实际情况进行相应设计即可。

[0067] 在本发明中,在进行检测时,所述敞口反应容器3内装有铂纳米颗粒,所述铂纳米颗粒由抗坏血酸还原氯铂酸得到。

[0068] 本发明提供的基于纳米酶催化驱动的银离子或银纳米颗粒检测装置还优选包括位于检测容器1内底部的底座5,所述底座5用于放置敞口反应容器3以增加敞口反应容器3在检测容器1内的高度。

[0069] 本发明提供的基于纳米酶催化驱动的银离子或银纳米颗粒检测装置包括位于检测容器1外部与排液管2连接的收集装置4。本发明对所述手机装置没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的收集容器即可。

[0070] 本发明提供的基于纳米酶催化驱动的银离子或银纳米颗粒检测装置的结构示意图如图1所示,其中,1-检测容器,2-排液管,3-敞口反应容器,4-收集装置,5-底座。

[0071] 下面结合实施例对本发明提供的基于纳米酶催化驱动的银源检测方法进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0072] 实施例1

[0073] 基于纳米酶催化驱动的银源检测装置的制备方法,包括以下步骤:

[0074] (1) 使用钻孔机在玻璃瓶上钻穿一个1mm的小孔,小孔的位置处于玻璃瓶身距瓶底3cm处并且应高于玻璃瓶内敞口反应容器的上端。截取长度为5cm,内径为0.9mm,外径为1.1mm的玻璃毛细管,在玻璃毛细管的3:2处使用油性笔做标记,水平持拿玻璃毛细管的一端,使用微小的明火轻微接触,进行轻微灼烧,待玻璃毛细管标记处左右两端形成90°的夹角后立即停止灼烧。将制作好的90°弯曲玻璃毛细管3cm的一端从玻璃瓶身的小孔插入,平行于瓶身;2cm的一端垂直于瓶身。然后,使用10μL502胶水将玻璃毛细管和瓶身接触点黏连,待黏连稳固后,滴加普通胶水和502胶水的混合物封堵孔洞剩余位置,在常温下干燥3个小时。

[0075] (2) 截取一段高1cm,长宽均为0.2cm硬性材料制作底座,再裁剪一个2mL离心管的管盖子,除盖子中心凹槽以外全部裁剪除掉。将底座竖直放置,使用胶水将裁剪完的离心管管盖黏连在底座的上端,且凹槽一面向上;下端涂抹胶水后,将底座竖直放入玻璃瓶内,下端与玻璃瓶底部垂直黏连,常温干燥3个小时。

[0076] (3) 使用封口膜在玻璃瓶瓶口缠绕两圈,保证玻璃瓶的密闭性。

[0077] (4) 验证实验仪器的密闭性,向制备好的玻璃瓶内注入3mL超纯水溶液,拧紧玻璃瓶盖子后,玻璃瓶内的氧气受到挤压导致气压增大。此时,有少量水溶液从导管中排出,并且在瓶内气压稳定后长时间内导管内充满水溶液,不产生倒吸的现象,说明玻璃瓶的密闭

性较好。

[0078] 实施例2

[0079] 铂纳米颗粒的制备：

[0080] (1) 将2mL浓度为2mmol/L的六水合氯铂酸和1mL的超纯水加入到反应容器中，在磁力搅拌下加热到60℃，加入1.5mL浓度为10mmol/L的抗坏血酸，在60℃加热搅拌1小时，水热反应过程中溶液由浅黄色转变为棕色后变为深棕色；

[0081] (2) 水热反应完成后，将反应液冷却至室温，在15000r/min下离心洗涤两次，得到铂纳米颗粒AA-PtNPs，将所得AA-PtNPs重新分散在水中，4℃保存。

[0082] 实施例3

[0083] 银离子浓度与 Δm 的标准曲线：

[0084] (1) 向实施例1敞口反应容器内加入5 μ L 0.05mmol/L AA-PtNPs和200 μ L 10mol/L的H₂O₂溶液，密闭玻璃瓶，记录30min内排放液体的质量 m_1 ；

[0085] (2) 重新向敞口反应容器内加入AA-PtNPs、H₂O₂溶液以及不同浓度的银离子标准溶液(0nM、5nM、10nM、25nM、50nM、100nM、175nM、250nM、500nM、1 μ M、2.5 μ M、3.5 μ M、5 μ M和10 μ M)，密闭检测容器1，记录30min内排放液体的质量 m_2 ，所述AA-PtNPs与H₂O₂溶液的加入量与步骤(1)相同。银离子浓度与 Δm 的变化关系曲线如图2所示。由图2可以看出，在0~0.3 μ M范围内，银离子浓度与 Δm 呈线性负相关，在0~0.3 μ M范围内以银离子标准溶液的浓度为横坐标，以 Δm 为纵坐标绘制标准曲线，所得结果如图3所示。其中，银离子浓度与 Δm 的标准曲线为 $\Delta m = -3.2827C + 1.8318$, $R^2 = 0.9984$; C为银离子浓度， μ M, C在0~0.3 μ M之间。

[0086] 银纳米颗粒浓度与 Δm 的标准曲线：

[0087] (1) 向实施例1敞口反应容器内加入5 μ L 0.05mmol/L的AA-Pt NPs和200 μ L 10mol/L的H₂O₂溶液，密闭玻璃瓶，记录30min内排放液体的质量 m_1 ；

[0088] (2) 重新向敞口反应容器内加入AA-PtNPs、H₂O₂溶液以及不同浓度的银纳米颗粒标准溶液(0pM、10pM、20pM、50pM、100pM、150pM、200pM、300pM、500pM、1000pM和1500pM)，密闭检测容器1，记录30min内排放液体的质量 m_2 ，所述AA-PtNPs与H₂O₂溶液的加入量与步骤(1)相同。银纳米颗粒浓度与 Δm 的变化关系曲线如图4所示。由图4可以看出，在0~350pM范围内，银离子浓度与 Δm 呈线性负相关，在0~350pM范围内以银纳米颗粒标准溶液的浓度为横坐标，以 Δm 为纵坐标绘制标准曲线，所得结果如图5所示。其中，银纳米颗粒浓度与 Δm 的标准曲线为 $\Delta m = -0.0055C + 1.8141$, $R^2 = 0.9977$; 其中C为银纳米颗粒浓度，pM。

[0089] 实施例4

[0090] 自来水中银离子(Ag⁺)的加标回收实验：

[0091] (1) 向实施例1敞口反应容器内加入5 μ L 0.05mmol/L AA-PtNPs和200 μ L 10mol/L的H₂O₂溶液，密闭玻璃瓶，记录30min内排放液体的质量 m_1 ；

[0092] (2) 取自来水溶液室温下放置10min，以自来水溶液配制不同浓度的(5nM、50nM、100nM) Ag⁺。

[0093] (3) 取50 μ L的步骤(2)中的Ag⁺溶液，加入同体积的0.1mmol/L的AA-Pt NPs，混合孵育5min。

[0094] (4) 移取5 μ L步骤(3)中混合样品至反应容器内，加入200 μ L 10mol/L的H₂O₂，密闭玻璃瓶，记录30min内排放液体的质量 m_2 ；

[0095] (5) 将 Δm 代入实施例3中银离子浓度与 Δm 的标准曲线, 计算其浓度。通过实际计算浓度与理论浓度的比值计算其回收率和RSD。所得结果如表1所示。

[0096] 表1自来水中银离子的加标回收实验结果

序号	加入量 (nM)	结果 (mean $\pm$ SD) (nM)	RSD (%)	回收率 (%)
[0097]	5	4.67 $\pm$ 0.33	7.1%	93.4%
	50	49.81 $\pm$ 4.60	9.2%	100%
	100	98.57 $\pm$ 8.61	8.7%	99.6%

[0098] 实施例5

[0099] 自来水中银纳米颗粒 (AgNPs) 的加标回收实验:

[0100] (1) 向实施例1敞口反应容器内加入5 μ L 0.05mmol/L AA-PtNPs和200 μ L 10mol/L的H₂O₂溶液, 密闭玻璃瓶, 记录30min内排放液体的质量 m_1 ;

[0101] (2) 取自来水溶液室温下放置10min, 以自来水溶液配制不同浓度的 (10pM、100pM、1000pM) AgNPs。

[0102] (3) 向步骤 (2) 中的AgNPs溶液中加入1 μ L 10mol/L H₂O₂, 混合1min则AgNPs全部转变为Ag⁺。

[0103] (4) 取50 μ L的步骤 (3) 中的AgNPs溶液, 加入同体积的0.1mmol/L的铂纳米颗粒溶液, 混合孵育5min。

[0104] (5) 移取5 μ L步骤 (4) 中混合样品至反应容器内, 加入200 μ L 10mol/L的H₂O₂, 密闭玻璃瓶, 记录30min内排放液体的质量 m_2 ;

[0105] (6) 将 Δm 代入实施例3中银纳米颗粒浓度与 Δm 的标准曲线, 计算其浓度。通过实际计算浓度与理论浓度的比值计算其回收率和RSD。所得结果如表2所示。

[0106] 表2自来水中银纳米颗粒的加标回收实验数据

序号	加入量 (pM)	结果 (mean $\pm$ SD) (pM)	RSD (%)	回收率 (%)
[0107]	10	10.1 $\pm$ 0.6	5.94%	101.0%
	100	96.4 $\pm$ 5.0	5.21%	96.4%
	1000	980.6 $\pm$ 58	5.92%	98.1%

[0108] 实施例6

[0109] (1) 向实施例1敞口反应容器内加入5 μ L 0.05mmol/L AA-PtNPs和200 μ L 10mol/L的H₂O₂溶液, 密闭玻璃瓶, 记录30min内排放液体的质量 m_1 ;

[0110] (2) 重新向敞口反应容器内加入等量的AA-PtNPs、H₂O₂溶液, 分别加入浓度为500nM的银离子标准溶液和不同干扰离子溶液, 干扰离子分别为钠离子 (Na⁺)、钾离子 (K⁺)、镁离子 (Mg²⁺)、锰离子 (Mn²⁺)、锌离子 (Zn²⁺)、镉离子 (Cd²⁺)、亚铁离子 (Fe²⁺)、铁离子 (Fe³⁺)、铬离子

(Cr^{3+})、锂离子(Li^+)、醋酸根离子(Ac^-)、氟离子(F^-)、溴离子(Br^-)、钡离子(Ba^{2+})、铵根离子(NH_4^+)、镍离子(Ni^{2+})、氯离子(Cl^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})、硝酸根离子(NO_3^-)、碳酸根离子(CO_3^{2-})、亚硫酸根离子(SO_3^{2-}),干扰离子的浓度为 $5\mu\text{M}$,记录30min内排放液体的质量 m_2 ;

[0111] (3) 计算 m_2 与 m_1 的比值,所得结果如图6所示。由图6可以看出,500nM的银离子标准溶液存在下,第二次排水的质量明显下降,其 m_2/m_1 为40.5%,而其他干扰离子存在下,第二次排水的质量并无明显下降,其 m_2/m_1 均在100%左右,说明AA-PtNPs对 Ag^+ 具有良好的选择性,能够避免其他杂质离子的干扰。

[0112] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

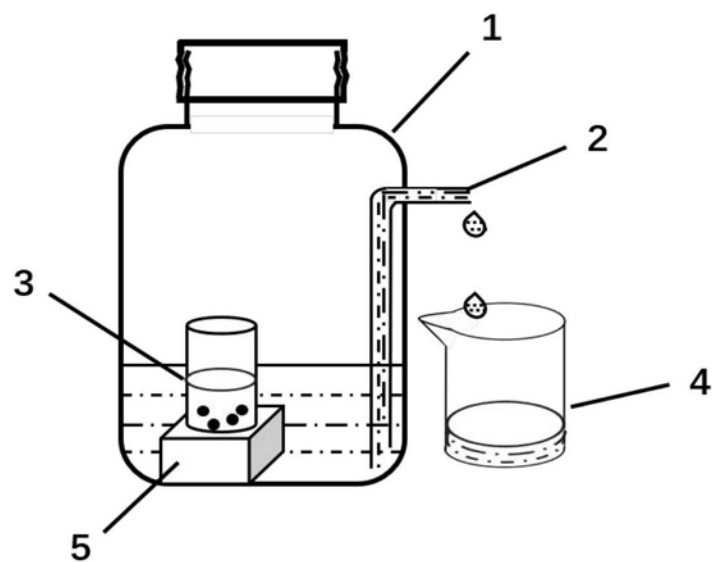


图1

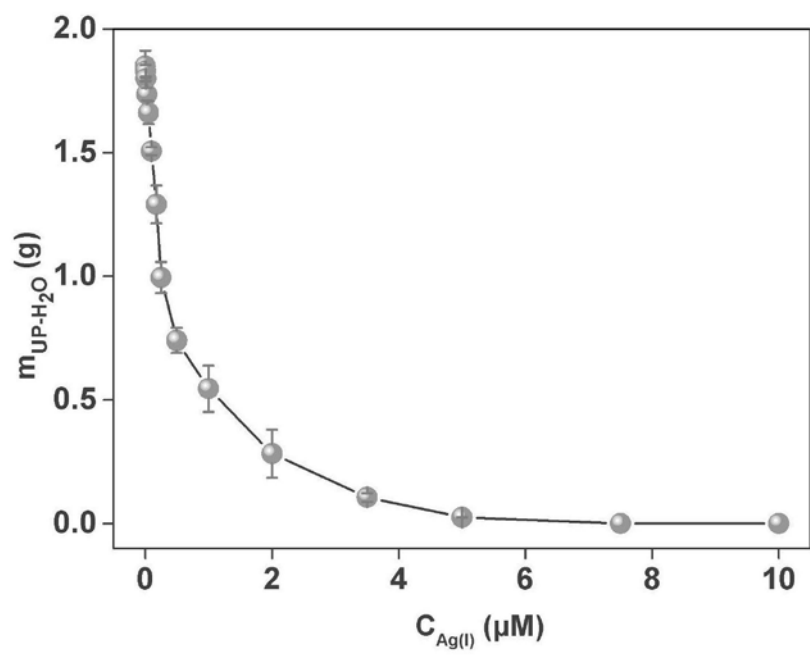


图2

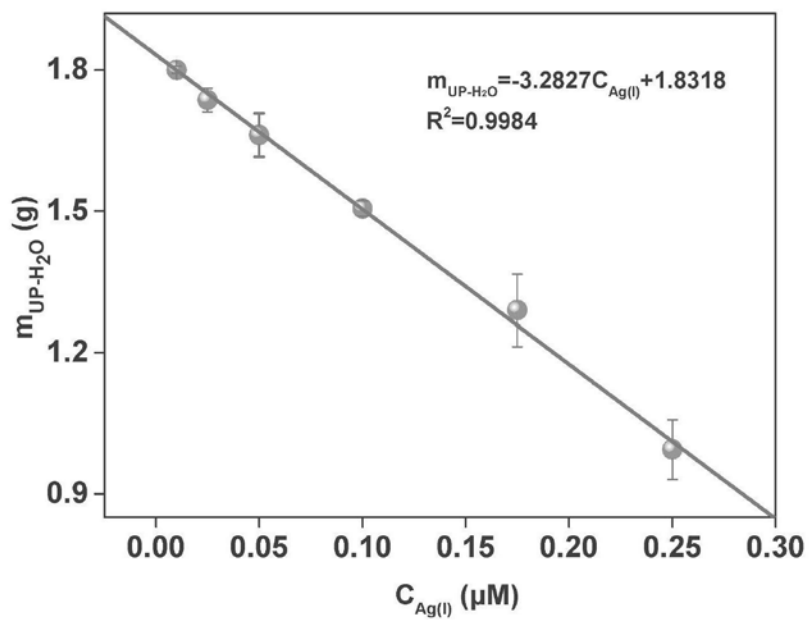


图3

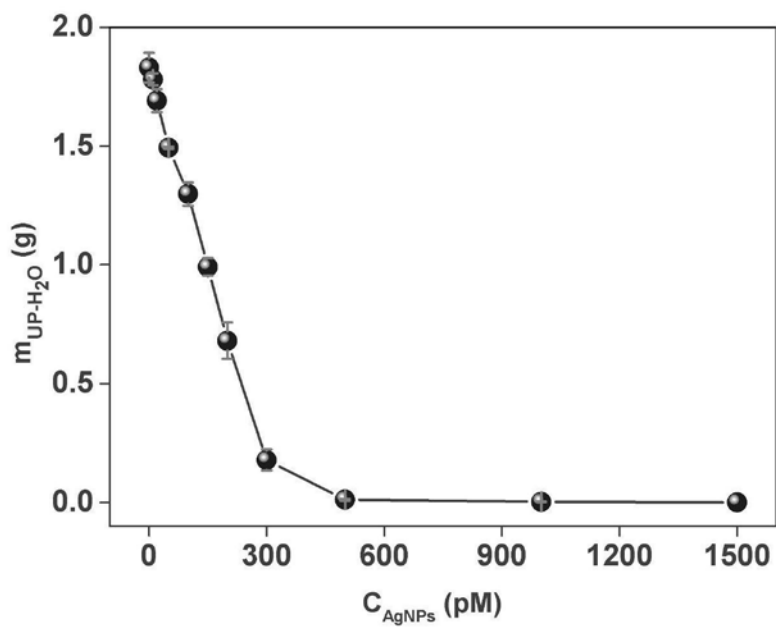


图4

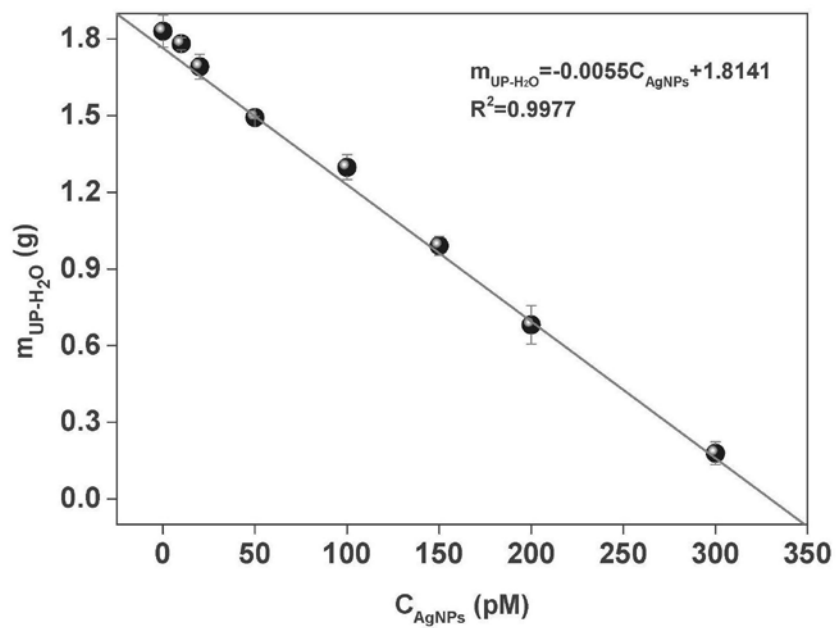


图5

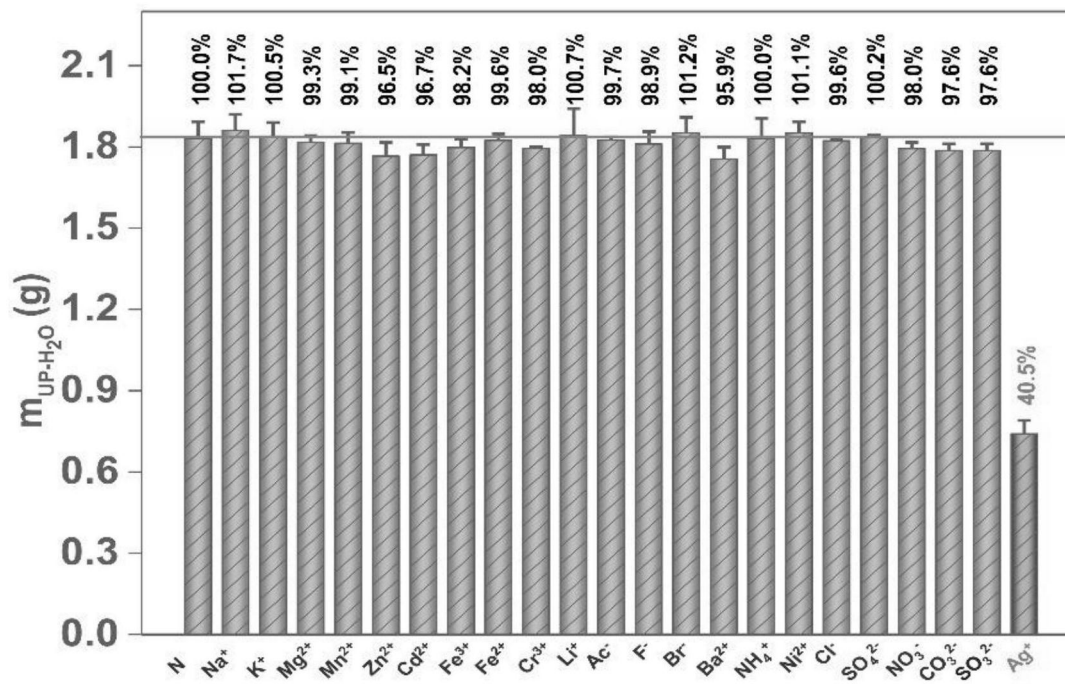


图6