

桑色素修饰金纳米粒子自组装膜的制备及其性能研究

何菲, 孙向英*, 刘斌

华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021

摘要 采用水相硅烷化方法, 将 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$] (APES) 组装在石英表面, 在基底表面修饰上氨基为末端的单层膜, 并进一步在这种功能化的单层膜基底上组装金纳米粒子得到金纳米粒子/APES/石英的纳米复合结构。以制备的金纳米粒子自组装膜修饰石英为基底及 DL-半胱氨酸为中介, 利用桑色素 (Morin) 和 DL-半胱氨酸的化学吸附作用, 将桑色素间接组装在金纳米粒子自组装膜修饰石英基底表面, 所构建的桑色素修饰金纳米粒子自组装膜对三苯基锡有灵敏的荧光识别作用。文章着重研究了桑色素修饰金纳米粒子自组装膜的制备以及组装条件对其荧光行为的影响, 探讨了膜的响应特性及响应机理。

关键词 荧光; 自组装膜; 金纳米; 桑色素; 三苯基锡

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)10-2102-05

引言

有机锡广泛用作塑料稳定剂和防污油漆的生物杀灭剂及催化剂, 但三取代基有机锡 (如三丁基锡 TBT 及三苯基锡 TPhT) 的毒性即使在低浓度水平时也是很大的, 因此对这类产品及环境中有机锡的分析颇受关注^[1]。目前对有机锡的分析, 已有气相色谱原子吸收联用法^[2]和荧光检测法^[3]。前者发挥了色谱的高效分离性能及原子光谱检测的特效性功能, 但在实际应用中却存在气相色谱多步骤的前处理以及液相色谱要专用柱子的麻烦; 后者方便简单, 但目前有关桑色素荧光法检测有机锡的研究主要在液相中进行, 而基于自组装膜在固/液界面进行的桑色素荧光识别的则少有报道。由于分子自组装技术具有特殊的界面分子识别功能, 基于分子自组装技术的固/液界面分析通过对自组分子的设计, 控制表面组成、结构及其功能, 可提高分析检测的选择性。通过自组装膜表面识别位点密集而对被识别物种“富集”致密, 可大大提高分析检测的灵敏度, 因此和纯液相分析相比, 基于自组装膜的界面分析在提高选择性和灵敏度上有独特的优越性^[4, 5]。

本文采用水相硅烷化方法, 将 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$] (APES) 组装在石英表面, 在基底表面修饰上氨基为末端的单层膜, 并进一步在这种功能化的单层膜基底上组装金纳米粒子, 得到金纳米粒子/APES/石

英的纳米复合结构。以 DL-半胱氨酸为中介, 利用桑色素和 DL-半胱氨酸的化学吸附作用, 将荧光试剂间接组装在金纳米粒子自组装膜修饰石英基底表面, 制备有荧光性的自组装多层膜, 并用于对溶液中三苯基锡的测定, 方法简单、快速、准确。

1 实验部分

1.1 仪器

荧光分光光度计 (美国 Varian Cary Eclipse); Milli-Q 基础型 (美国 Millipore 公司) 纯化水系统; 紫外-可见分光光度计 (Shimadzu UV(2401C)); SY1200 超声清洗仪 (上海超声波仪器公司)。

1.2 试剂

(1) 金胶的合成: 单分散金溶胶的制备采用 Frens 的方法^[6]。快速且准确称取 0.01 g 氯金酸于 100 mL 二次水中, 然后将溶液加热至沸腾, 并剧烈搅拌, 在这种状态下快速加入 1% (w) 的柠檬酸三钠水溶液 2 mL, 15 min 后停止加热和搅拌, 自然冷却至室温, 溶液呈酒红色。

(2) DL-半胱氨酸 (曹杨第二中学化工厂); 桑色素 (Fluka chemika 瑞士); 三苯基锡 (东京化工业株式会社); γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (上海化学试剂有限公司); 其余试剂均为分析纯, 所用水为 Mill-Q 高纯水。

收稿日期: 2006-07-08, 修订日期: 2006-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20575023), 福建省自然科学基金项目 (D0310016 和 D0410019), 福建省国际合作重点项目 (2006I0021) 和中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金项目 (20040102) 资助

作者简介: 何菲, 女, 1981年生, 华侨大学应用化学专业硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: liumy@hqu.edu.cn

1.3 自组装膜的制备

1.3.1 金纳米粒子自组装膜修饰石英基底的制备

将石英片切割成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的方片, 然后按如下步骤处理: (1) 依次在甲苯、丙酮、超纯水中超声清洗 2 min; (2) 在 Piranha 溶液 (98% H_2SO_4 : 30% H_2O_2 为 4:1(φ)) 中 80°C 处理 10 min, 超纯水清洗, 高纯氮气吹干^[7]。经上述处理的石英放入 1%(φ) APES 水溶液中 3 h, 以便在基底表面修饰上氨基为末端的单层膜, 取出石英片后用超纯水清洗, 高纯氮气吹干^[7]。再浸入金溶胶中 12 h, 金纳米粒子则在基底表面吸附, 随吸附时间的增长在基底表面逐渐形成单层膜,

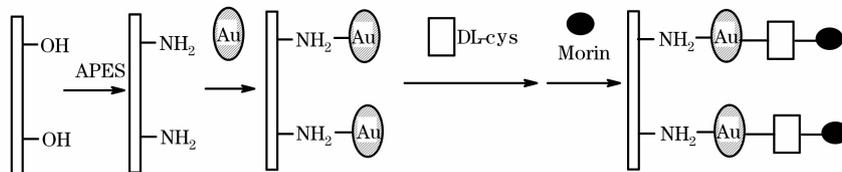


Fig. 1 The assembly mechanism of morin-modified self-assembled multilayer films of gold nanoparticles

1.3.3 桑色素修饰金纳米粒子自组装膜荧光光谱测定

将上述制得的桑色素修饰金纳米粒子自组装膜在美国 Varian Cary Eclipse 型荧光光谱仪上测绘荧光光谱。调整膜的位置, 使其表面与入射光夹角保持在 50° , $\lambda_{\text{ex}} = 400\text{ nm}$, $\text{Slit} = 5/5\text{ nm}$ 时对膜表面进行荧光光谱测定。

2 实验结果与讨论

2.1 金纳米粒子自组装膜修饰石英基底的紫外-可见吸收光谱和荧光显微镜表征

研究发现, 荷电胶体在特定固体表面上的吸附, 由于粒子间的库仑排斥作用, 即使饱和吸附也只能得到粒子在表面上随机分布的亚单层膜, 无法实现二维或三维密堆排列^[10, 11]。本研究预先在基底表面修饰上氨基为末端的单层膜, 进一步浸入金溶胶中 12 h, 金纳米粒子在修饰后的基底表面逐渐形成单层膜, 重复上述过程, 则可以增加纳米粒子在表面上的饱和吸附密度。

Turkevich^[12]等发现, 金胶体在粒径小于 33 nm 时, 吸收峰都在 522 nm, 当粒径超过 33 nm 时, 吸收峰将逐渐红

移。重复上述过程, 可以增加纳米粒子在表面上的饱和吸附密度^[8, 9]。

1.3.2 桑色素/DL-半胱氨酸/金纳米粒子/石英自组装膜制备

先将金纳米粒子修饰石英基底置入 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 5.7 的 DL-半胱氨酸浸泡 6 h, 然后用二次水冲洗干净, 用 N_2 吹干后将组装有半胱氨酸的金纳米粒子自组装膜置入 $0.001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的桑色素/乙醇溶液中浸泡 24 h, 取出用二次水冲洗干净后, 用 N_2 吹干, 即得桑色素自组装膜, 组装机理如图 1 所示。

移。将合成的金胶在紫外-可见分光光度计上测定, 在 522 nm 处有一个强吸收峰, 是金胶体的典型吸收光谱[如图 2(a) 所示]。分别测定组装不同次数金纳米粒子的石英片表面吸收光谱[如图 2(b) 所示], 结果表明金纳米粒子自组装膜的紫外-可见吸收峰的强度随组装金纳米粒子层数的增加而不断增强。但与金溶胶的紫外-可见吸收光谱相比较, 自组装金纳米粒子薄膜的表面等离子体共振吸收峰出现了明显的红移^[13], 峰形增宽, 这是由于金纳米粒子固体薄膜的表面等离子体共振吸收与其周围的介质、粒子的大小和间距有关^[14]。

由于纳米尺度的贵金属颗粒具有量子效应和小尺寸效应, 使得金纳米颗粒具有较为丰富的能级结构^[15]。激发光可能使处于低能态的电子跃迁到不同的高能态, 由于高能态不稳定, 电子将再次落回到不同的低能态或基态, 于是产生了频率不同的荧光发射^[16, 17]。由于金纳米薄膜中存在着多重散射并形成了环状谐振腔, 在荧光发射光谱中, 发射峰的数目和强度随薄膜层数及激励光强度变化, 随着金纳米粒子自组装次数的增加, 荧光发射光谱的长波波段和短波波段都出现了新的发射峰^[18], 本实验重复浸泡金溶胶 5 次以提高表面粒子密度并避免自组装次数过多而产生的发射峰。

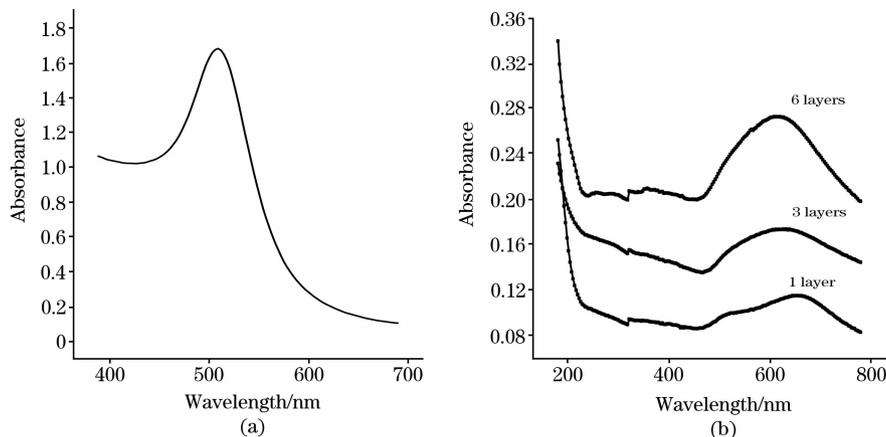


Fig. 2 UV-Visible absorption spectra of gold colloid (a) and gold thin films (b)

在荧光显微镜下观察金纳米粒子自组装膜修饰石英基底(如图 3 所示),粒子在基底表面呈较均匀的分布,观察同一样品的不同区域可以得到大致相同的结果,在整个照片所示范围内,没有发现表面粒子密度异常的区域,进一步证明相对于金纳米粒子单次自组装,金纳米粒子多次自组装能够有效的提高表面粒子密度和改善表面粒子堆积的有序性。



Fig. 3 Fluorescence spectra of self-assembled multilayer films of gold nanoparticles

2.2 桑色素/DL-半胱氨酸/金纳米粒子/石英自组装条件的选择

2.2.1 DL-半胱氨酸的浓度、浸泡时间和 pH 的选择

巯基与金基底的键合反应与链状分子间力共同作用,可以形成比较稳定的 Au—S 键。由于半胱氨酸的等电点是 pH 5.7,在等电点附近,半胱氨酸膜相对较均匀致密,膜与桑色素的作用较强。将组装金纳米的石英片置于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH 5.7 的半胱氨酸溶液浸泡 6 h,通过巯基与金纳米粒子间较强的相互作用,半胱氨酸就会在金纳米粒子表面吸附,并定向排列形成末端含活性基团的单分子层。

2.2.2 桑色素浓度和浸泡时间的选择

通过分子的自组装可以实现单分子有序排列,但组装物质浓度的选择非常重要。若组装物质浓度太高,会使组装在膜上的物质杂乱无章而影响组装效果;若浓度太低,修饰物荧光强度低,影响检测灵敏度。选择不同浓度的桑色素/乙醇溶液进行组装后的荧光检测显示,当浓度较低时,荧光强度随着桑色素/乙醇溶液的浓度的增加而增大,但是当浓度增加到 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后,再增加其浓度荧光强度的变化不明显,因此实验中选用浓度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的桑色素/乙醇溶液进行组装。

将半胱氨酸修饰的金纳米粒子自组装膜浸泡在荧光试剂溶液中并改变浸泡时间,实验结果显示浸泡 24 h 时组装效果最佳。

2.2.3 桑色素 pH 值的选择

分别选用不同 pH 值的桑色素进行组装。当桑色素的 pH 4.7 时组装效果最好。桑色素在 pH < 3 的 50% 乙醇溶液中,几乎无荧光。在 pH 4 时出现绿色荧光,随着溶液的 pH 值增大,直至 pH 8~9,绿色荧光逐渐转变为黄绿光^[19]。当

pH < 4.7 时,荧光强度随 pH 的增大而增加,在 pH 4.7 时达到最大值; pH > 4.7 后,荧光强度随 pH 的增大而降低。在碱性溶液中,荧光峰变差甚至完全消失。因此,桑色素的 pH 以选 4.7 左右为佳。

2.3 桑色素修饰金纳米粒子自组装膜荧光光谱

桑色素属羟基黄酮类试剂,是一种五元酸(H_2R),Morin 分子中含有醌基活性基团,具有发射长波荧光的性质。在 $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, Slit = 5/5 nm 条件下,对桑色素修饰金纳米粒子自组装膜表面进行荧光光谱测定(如图 4 所示),在 480 nm 附近出现荧光峰。和桑色素乙醇溶液的荧光光谱比较,发射峰位置出现蓝移,说明桑色素在膜表面处于低极性环境中^[20]。

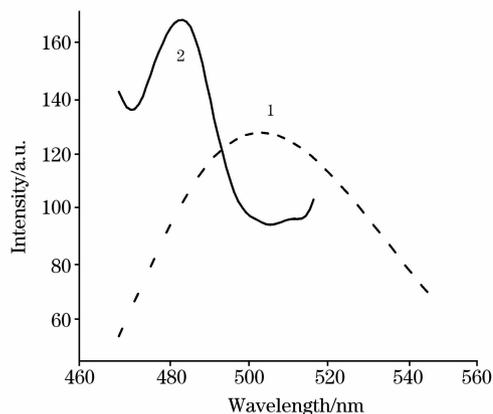


Fig. 4 Fluorescence emission spectra of morin and morin-modified self-assembled gold thin films

1: Morin; 2: Morin/D-Lys/gold colloid/quartz

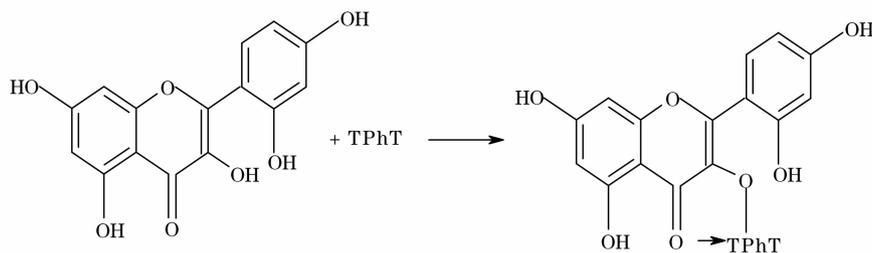
2.4 桑色素/DL-半胱氨酸/金纳米粒子/石英自组装多层膜对三苯基锡(TPhT)的荧光识别

在 pH 4~5 的 HAC-NaAc 缓冲溶液中,三苯基锡可与桑色素形成具有强发射荧光性质的络合物,用等摩尔连续变化法测定络合物的组成,络合比为 1:1。由于三苯基锡及桑色素在水中的溶解度较低,以桑色素作荧光试剂测定三苯基锡的检出限较高,我们采用 Triton X-100 胶束体系增敏测定痕量三苯基锡以降低方法检出限。

溶液中的 Triton X-100 胶束,对三苯基锡及桑色素有强烈的增容作用,使反应物在胶束体系中高度分散,大大提高了荧光络合物的生成率,同时,增容在胶束体系中的荧光络合物,很大程度上避免了水分子的争夺,提高了荧光络合物的稳定性。测定不同浓度的 Triton X-100 对 Morin-TPhT 体系荧光强度的影响,随着 Triton X-100 加入量的增加,体系的荧光强度明显增强,当 Triton X-100 的浓度为 $2.136 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时体系的荧光强度达到最大。在 Morin-Triton X-100-TPhT 体系中,由于 Triton X-100 的增敏作用荧光大大增强,三苯基锡的含量在 $2.01 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与荧光强度呈良好的线性关系,检出限为 $5.033 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从桑色素的响应特性可以推测:荧光增强机理是桑色素分子中的醌基氧和处在邻位上的羰基氧与三苯基锡生成具有

五元环结构的配合物。该配合物具有强发射荧光的性质，能发射出比桑色素本身更强的荧光。反应过程如 Scheme 1，



Scheme 1 Reaction formula

基于液相中桑色素对三苯基锡的线性响应特性以及自组装膜的界面分析在提高选择性和灵敏度上具有的独特优越性，将制备的桑色素修饰金纳米粒子多层自组装膜，在无表面活性剂存在的条件下，用于溶液中三苯基锡的测定。固定桑色素修饰金纳米粒子多层自组装膜于比色皿中，使其表面与入射光保持夹角在 50° ，以保证最强发射和最小干扰，在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc-NaAc 底液中，测定桑色素修饰金纳米粒子多层自组装膜与不同浓度三苯基锡溶液作用的荧光光谱。结果显示：桑色素修饰自组装多层膜的荧光强度随着三苯基锡浓度的增加而增加，三苯基锡的浓度和自组装多层膜的荧光强度呈良好的线性关系，线性方程为 $Y = 769.475 + 1.730c$ ，其中， Y 为相对荧光强度， c 为三苯基锡的浓度，线性相关系数 $r = 0.999$ ($n = 6$)，检测下限为 1.297×10^{-8}

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，与液相中 Morin-Triton X-100-TPhT 体系的检测下限 $5.033 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比，灵敏度有所提高，表明基于自组装膜的界面荧光分析能提高分析的灵敏度，在无表面活性剂存在的条件下仍可用于痕量三苯基锡的检测。

3 结 论

本文提出利用半胱氨酸的中介作用将桑色素间接组装在金纳米粒子自组装膜修饰石英基底表面，形成桑色素/DL-半胱氨酸/金纳米粒子/石英的纳米复合结构，并对多层膜的性能进行了研究，探讨了该多层膜对三苯基锡的荧光响应特性及响应机理。

参 考 文 献

- [1] Les E, Steve J, Gistina R. Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17(5): 277.
- [2] Cai Y, Rapsomanikis S, Andreae M D. Anal. Chem. Acta, 1993, 274(2): 243.
- [3] Leal C, Granados M, Part M D, et al. Talanta, 1995, 42: 1165.
- [4] Sun Xiang-ying, Liu Bin, Weng Wen-ting, et al. Talanta, 2004, 62(2): 1035.
- [5] Sun Xiang-ying, Liu Bin, Jiang Yun-bao. Analytica Chimica Acta, 2004, 515(2): 285.
- [6] Frens G. Phys. Letters, 1973, 44(3): 208.
- [7] Wang J, Zhu T, Song T Q, et al. Thin Solid Films, 1998, 327: 591.
- [8] Grabr K, Smith P, Musick M, et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118: 1148.
- [9] Sato T, Brown D, Johson B. Chem. Commun., 1997, (11): 1007.
- [10] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisato A P. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 5221.
- [11] ZHANG Bo, ZHANG Zhan-jun, JIN Ping, et al(张波, 张占军, 靳平, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2001, 59(11): 1932.
- [12] Turkevich J, Garton G. J. Colloid Sci., 1954, 9(1): 26.
- [13] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 8706.
- [14] YU Hai-hu, JIANG De-sheng(余海湖, 姜德生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(3): 511.
- [15] YANG Zhi-lin, LI Xiu-yan, HU Jian-qiang, et al(杨志林, 李秀燕, 胡建强, 等). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2003, 15(1): 1.
- [16] Boyd G T, Yu Z H, Shen Y R. Phys. Rev. B, 1986, 33: 7923.
- [17] Boyd G T, Rasing T H, Shen Y R. Phys. Rev. B, 1984, 30: 519.
- [18] ZHAO Jun-wu, WANG Yong-chang, ZHU Jian(赵军武, 王永昌, 朱键). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1609.
- [19] DUAN Qun-zhang(段群章). Nonferrous Metals in Shanghai(上海有色金属), 2000, 21(3): 132.
- [20] Naujok R R, Duevel R V, Corn R M. Larmuir, 1993, 9: 1771.

Preparation and Characterization of Morin-Modified Self-Assembled Multilayer Films of Gold Nanoparticles

HE Fei, SUN Xiang-ying*, LIU Bin

College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China

Abstract Quartz substrate was modified with self-assembled monolayer of γ -aminopropyl-triethylsilane by aqueous phase silanization, giving an homogenous surface terminated with amino groups. Colloidal gold nanoparticles were further assembled on this functionalized monolayer substrate, forming a gold nanoparticles/APES/quartz nanocomposite structure. Fluorescent reagent morin was assembled onto the self-assembled multilayer films of gold nanoparticles *via* DL-cystenine (Cys) intermediate. The morin-modified self-assembled multilayer films of gold nanoparticles could detect triphenyltin fluorimetrically with high sensitivity, and the detection limit was as low as $1.297 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The effects of various factors such as concentration of solution, pH, and assembling time were investigated. The response mechanism behind caused the enhancement of relative fluorescence intensity was also discussed.

Keywords Fluorescence; Self-assembled monolayer; Gold nanoparticles; Morin; Triphenyltin

(Received Jul. 8, 2006; accepted Sep. 28, 2006)

* Corresponding author