

The Preparation of Au Nanoclusters Stabilited by BSA for the Detection of Hg²⁺

Fei Jia^{*}, Xunbin Zhou, Xiran Shen, Xudong Yang

School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun, China

Email address:

jiafei19861112@163.com (Fei Jia), yangxudong@ccut.com (Xudong Yang)

^{*}Corresponding author

To cite this article:

Fei Jia, Xunbin Zhou, Xiran Shen, Xudong Yang. The Preparation of Au Nanoclusters Stabilited by BSA for the Detection of Hg²⁺. *Science Discovery*. Vol. 4, No. 6, 2016, pp. 370-373. doi: 10.11648/j.sd.20160406.14

Received: October 21, 2016; **Accepted:** November 28, 2016; **Published:** December 1, 2016

Abstract: In this paper, we prepared Au nanoclusters through chemical reduction method. The nanoclusters were stabilized by biological macromolecular bovine serum albumin. High resolution transmission electron microscopy (TEM) showed that BSA coating fluorescent Au clusters nanoparticles dispersion was good, no obvious aggregation, uniform particle size, during this process, we changed the reaction conditions of time and pH and researched the influence of their fluorescent intensities. Further, we continued to adjust reaction conditions for the detection of Hg²⁺. In the detection process, we changed the concentration of Hg²⁺, achieve to the intelligent detection of Hg²⁺. Then, we introduced other metal ions to this system and tested the selective detection of Hg²⁺. At last, we researched the action mechanism between Au nanoclusters and Hg²⁺.

Keywords: Fluorescence, Gold Nanoclusters, Ion Detection

基于BSA稳定的Au纳米簇的制备及其对Hg²⁺的检测

贾菲^{*}, 周雄斌, 沈夕然, 杨旭东

化学工程学院环境工程系, 长春工业大学, 长春, 中国

邮箱

jiafei19861112@163.com (贾菲), 892095954@qq.com (周雄斌), xrshen_bio@163.com (沈夕然), yangxudong@ccut.com (杨旭东)

摘要: 本文采用生物大分子牛血清蛋白(BSA)和氯金酸(HAuCl₄)为原料,采用化学还原法制备基于荧光功能的金纳米簇,透射电子显微镜(TEM)显示BSA稳定的Au纳米簇粒子分散性良好,没有发生明显的聚集,粒径均匀。实验过程中,通过控制反应时间,pH来优化和调控金纳米簇的荧光性质。进一步,我们调控Hg²⁺检测所需反应条件,并在离子检测过程中,实现对不同浓度的Hg²⁺的智能检测,并通过引入不同其他金属离子来实现对Hg²⁺的特异性检测。最终,研究所制备的金纳米簇对Hg²⁺检测的作用机理。

关键词: 荧光, 金纳米簇, 离子检测

1. 引言

纳米材料在很多领域包括材料学、电子学、环境科学、生物学、生物化学与医学等都有着重要的应用价值,引起了人们广泛的研究兴趣。金属纳米簇材料由于其超小的尺寸结构及优良的光学、电学、磁学等性质,成为近些年来新的研究热点[1-3]。金纳米簇作为纳米材料的一种,具有荧光性强,无毒,水溶性好等特点。基于生物大分子稳定的金纳米簇可以应用于二价铜离子以及 Hg^{2+} 离子等重金属离子的检测(Hg^{2+} 是一种普遍存在自然环境中的有毒离子。微量的 Hg^{2+} 即可对大脑、神经系统和肾脏等造成极大的伤害,影响正常细胞代谢[4-7]。因此,对于 Hg^{2+} 的检测尤为重要),其检测范围广,且不易受干扰。由于金纳米簇的光学性能独特,在离子检测、传感、成像等方面领域有着较好的应用前景[8-12]。

本论文合成了基于生物大分子稳定的金纳米簇,对其光学性质进行了初步研究,并应用于重金属离子分析检测,并考察了反应时间, pH值对金纳米簇荧光的影响。考察了不同离子与 Hg^{2+} 离子相比其荧光淬灭的效果,试验了不同浓度 Hg^{2+} 离子荧光淬灭的程度,以南湖水替代去离子水实际证明了Au-BSANCs对 Hg^{2+} 离子检测的有效性。

2. 实验

2.1. 原料

牛血清蛋白, 南京生兴生物技术有限公司;
 氯金酸 (HAuCl_4), 湖南制剂厂;
 配制1mol/L HCl和1mol/L NaOH, 调节pH值以及用于配置金纳米簇 (AuNCs);
 氯化钠 (NaCl), 分析纯, 北京化工厂;
 硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津化工厂;
 硫酸锌 (ZnSO_4), 分析纯, 天津化工厂;
 硫酸铜 (CuSO_4), 分析纯, 天津化工厂;
 氯化铁(FeCl_3), 分析纯, 北京化工厂;
 氯化钙 (CaCl_2), 分析纯, 北京化工厂;
 氯化铵 (NH_4Cl), 分析纯, 北京化工厂;
 氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津化工厂;
 硫酸铁 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 分析纯, 北京化工厂;
 氯化钾 (KCl), 分析纯, 天津化工厂;

2.2. 仪器、设备

TU-1901型双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司;
 Spectrum Two傅立叶变换红外光谱仪PerKinElmer;
 LS 55荧光分光光度计, PerKinElmer;
 HL899集热式恒温磁力加热搅拌器, 上海精科实业有限公司;
 L1a45精密pH计, 天津仪器设备有限公司。

2.3. 实验过程

2.3.1. 金纳米簇的合成

称取0.25g BSA以及氯金酸 (HAuCl_4) 1mL (10mmol/L, 37°C), 加入9mL去离子水, 搅拌均匀。2min后, 加入1mol/mL NaOH溶液0.5mL。在碱性条件下BSA双链发生裂解, 形成含巯基的氨基酸单链, 利用氨基酸中的巯基基团与Au原子的特异性作用, 实现对Au原子的保护, 将混合液置于37°C水浴中持续搅拌加热12h, 形成BSA稳定的Au纳米簇。

2.3.2. 测试时间对反应生成Au-BSANCs荧光强度的影响

首先配备各种试剂完成实验初始所需条件, 金纳米簇生成反应开始, 实验反应过程中, 每隔一段时间(1h)通过对正在反应的合Au-BSANCs实验进行取样, 进行监测反应溶液的的吸收和荧光光谱变化情况。

3. 结果与讨论

3.1. 合成金纳米簇的形貌表征

对合成的BSA包覆的荧光Au纳米簇产物进行了高分辨透射电子显微镜(TEM)表征, 如图1所示, 图中显示出的粒子分散性良好, 没有发生明显的聚集, 也没有大尺寸粒子出现, 粒径均匀, 约为2.5nm, 这些构造称为亚显微结构或超微结构, 这也说明我们得到了Au纳米簇产物, 并且这种BSA包覆的Au纳米簇具有均一尺寸粒径。

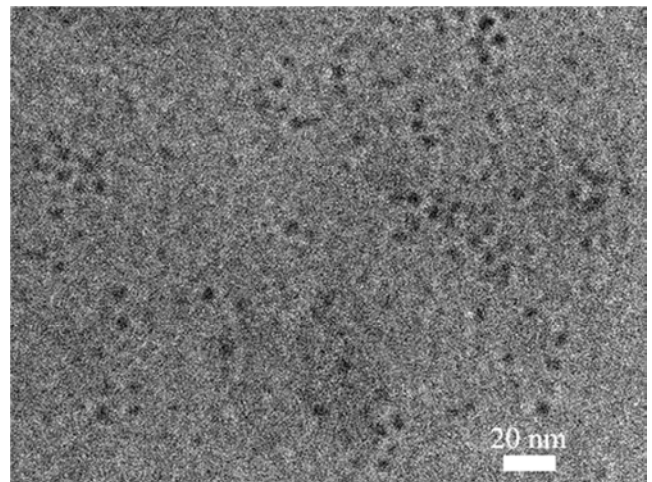


图1 进行透射电子显微镜 (TEM) 测试合成金纳米簇的TEM照片。

3.2. 合成金纳米簇的光学性质

将合成的金纳米簇溶液进行荧光光谱测试, 图2为Au-BSANCs的荧光激发和发射光谱。从图2中可以看出, 金纳米簇的最大荧光激发波长为490nm, 荧光发射峰在650nm左右, 半峰宽约为100nm, 其荧光发射峰峰型对称, 同时具有很宽的荧光激发波长范围400nm~600nm, 制备的金纳米簇具有较好的荧光性能优异, 发光区域主要集中在红色光区范围。

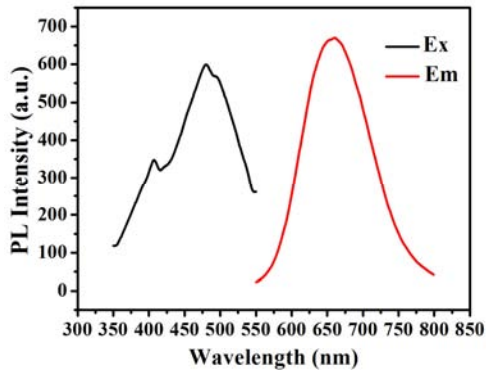


图2 Au-BSA NCs 的荧光发射光谱。

3.3. 反应时间对生成Au-BSANCs荧光强度的影响

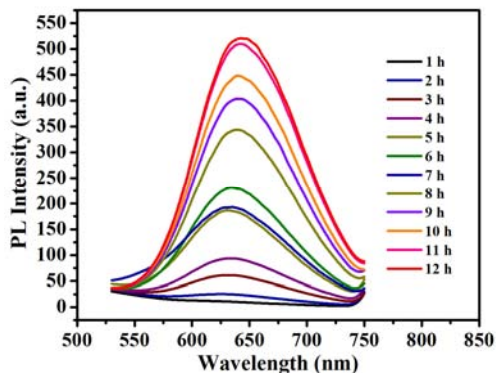


图3 反应时间对所制备的Au-BSANCs荧光强度的影响。

本实验考察了反应所需要的最佳时间。如图3所示,通过荧光强度可知,反应过程中,初始阶段,体系并无荧光,随着反应的进行,Au-BSANCs正在慢慢形成,荧光强度逐渐缓慢增强,随着时间的变化,荧光强度基本呈均与增加趋势,在5h和9h略有波动,整体上非常稳定,最终12h后荧光强度达到了最大值,且强度不再变化,峰值基本固定不变。说明Au-BSANCs的合成反应已经完成。该反应溶液颜色逐渐变化,是一个趋向于稳定生成Au-BSANCs的过程,溶液最终变成深棕色。反应过程中,每一个阶段的对比过程中,在紫外灯的照射下荧光呈现出逐渐增强的趋势。Au纳米簇的最佳合成时间为12h。

3.4. 金纳米簇对汞离子的检测

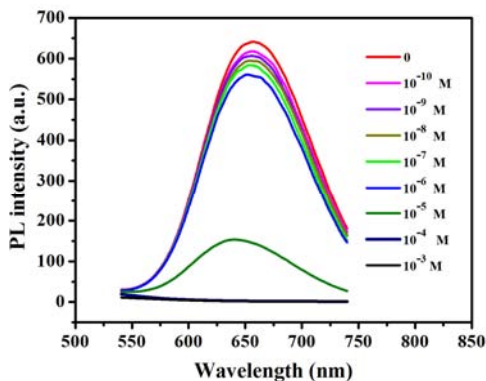


图4 不同浓度 Hg^{2+} 的检测荧光变化曲线。

图4为对不同浓度 Hg^{2+} 的检测的荧光变化曲线。由该图可以看出,当加入 Hg^{2+} 离子后,逐渐引起Au-BSA NCs体系荧光的猝灭,并且随着 Hg^{2+} 浓度的增加,猝灭效果增强。金纳米簇的荧光强度随着 Hg^{2+} 浓度的增大而下降,检测限最低可达 10^{-10}M ,低于欧美国家的饮用水标准。当加入 Hg^{2+} 的浓度为 10^{-4}M 时金纳米簇的荧光完全淬灭。由此,决定在此浓度的基础上研究其它离子对纳米簇的淬灭效果。并且可以利用Au-BSANCs为荧光探针建立测定 Hg^{2+} 离子的分析方法。

3.5. Au-BSANCs对金属离子的选择性

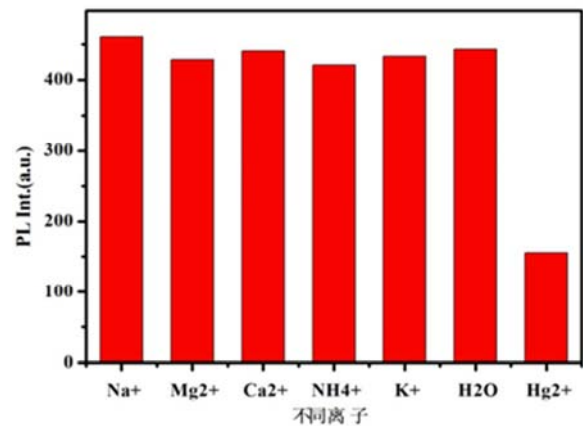


图5 不同离子条件下溶液荧光强度对比。

我们考察了各种金属离子对Au-BSA NCs溶液荧光强度的影响。结果如图5所示,从图中可以看出当体系中加入微量的 Hg^{2+} 离子时就会引起Au-BSA NCs体系荧光较为强烈的淬灭。而其它金属离子对Au-BSA NCs的荧光强度影响很小。这表明Au-BSANCs对 Hg^{2+} 离子具有良好的选择性, Hg^{2+} 离子对金纳米簇Au-BSANCs荧光强度的影响考察了不同浓度的 Hg^{2+} 离子对Au-BSA NCs荧光强度的影响。结果如图5所示。从图5中可以看出,在一定的 Hg^{2+} 离子浓度范围内,随着 Hg^{2+} 离子浓度的增加,体系的荧光强度不断减弱。因此可以利用Au-BSA NCs为荧光探针建立测定 Hg^{2+} 离子的分析方法。

4. 结论

我们以生物大分子BSA一步法制备了荧光金纳米簇,所制备的Au纳米簇的高分辨透射电子显微镜(TEM)显示粒子分散性良好,没有发生明显的聚集,粒径均匀,约为2.5 nm。以Au纳米簇为荧光探针,可以实现对重金属离子污染物 Hg^{2+} 的特异性、灵敏性检测,建立了高选择性测定 Hg^{2+} 离子的分析方法。所制备的金纳米簇在环境、生物、食品安全等领域具有广泛的应用前景。

致谢

本文为国家自然科学基金项目(51603018),吉林省科技厅科技创新人才培养计划(青年科研基金项目20150520012JH)的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] H. C. Chang, Y. F. Chang, N. C. Fan, J. A. Ho, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 18824–18831.
- [2] C. X. Wang, Y. Wang, L. Xu, X. Shi, X. Li, X. Xu, H. Sun, B. Yang, Q. Lin, *Small* 2013, 9, 413–420.
- [3] E. J. Henderson, A. J. Shuhendler, P. Prasad, V. Baumann, F. Maier-Flaig, D. O. Faulkner, U. Lemmer, X. Y. Wu, G. A. Ozin, *Small* 2011, 7, 2507–2516.
- [4] Y. Q. Sun, D. D. Wang, L. Xu, T. X. Zhao, C. X. Wang, H. C. Sun, Q. Lin, *RSC Adv.* 2015, 5, 52088–52094.
- [5] T. Ueno, T. Nagano, *Nat. Methods.* 2011, 8, 642–645.
- [6] Y. Tao, M. Q. Li, J. S. Ren, X. G. Qu, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 8636–8663.
- [7] Y. M. Yang, Q. Zhao, W. Feng, F. Y. Li, *Chem. Rev.* 2013, 113, 192–270.
- [8] L. B. Zhang, E. K. Wang, *Nano Today* 2014, 9, 132–157.
- [9] Z. Q. Guo, S. Park, J. Yoon, I. Shin, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 16–29.
- [10] H. C. Chang, Y. F. Chang, N. C. Fan, J. A. Ho, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 18824–18831.
- [11] H. Cao, Z. Chen, H. Zheng, Y. Huang, *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 62, 189–195.
- [12] H. C. Chang, Y. F. Chang, N. C. Fan, J. A. Ho, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 18824–18831.