

浅谈金纳米团簇在分析化学中的应用

杨忠萍 (鄂尔多斯应用技术学院, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要: 金纳米团簇 (AuNCs) 在尺寸方面和电子的费米波长是相当的, 同时可以形成诸如离散电子态与尺寸依赖性荧光等相关的分子的特性。AuNCs 由于有着制备简单、光稳定性高、生物兼容性好等特点, 也被广泛地使用在荧光传感、生物成像等各个方面。本文分析了金纳米团簇的物理化学性质, 指出了金纳米团簇在分析化学中的应用。

关键词: 金纳米团簇; 分析化学; 应用

1 前言

随着人们的不断探索与发展, 科学家对于纳米材料研究的逐渐深入, 让其广泛地运用在人们日常生活与工作的各个方面在某些传感系统中展现出良好的发展前景, 特别是一些由多个小于 2Nm 的原子组成而来的金属纳米团簇, 更是被运用到各个领域。在大量的金属纳米团簇中, 金纳米团簇 (AuNCs) 由于本身有着优异的抗氧化与稳定性, 多年以来一直深入科研人员的关注与重视。金纳米团簇的粒径 ($< 2\text{Nm}$) 尺寸与电子的费米波长相当, 可以起到阻碍价电子的表面运动, 并且形成离散电子跃迁, 展现出类似于分子的性质的作用。例如: HOMO-LUMO 跃迁, 光致发光, 尺寸依赖性荧光等等。与此同时, 金纳米团簇与包含了 Cd 等重金属的量子点以及有机簇进行比较, 金纳米团簇又有着良好的生物相容性, 低毒性等特点, 所以, 被广泛地使用在传感、生物成像、药物运输等各种场景中。

2 金纳米团簇的物理化学性质

2.1 荧光性质

金纳米团簇与一些尺寸比较大的纳米材料存在着一定的差异, 金纳米团簇的价电子不可以与纳米团簇表面进行自由转移。所以, 其本身并没有大尺寸纳米粒子出现的典型的连续能带和表面等离子体共振的特点。只是, 金纳米团簇有着能从可见到近红外的荧光。现时, 科学界可以金纳米团簇的荧光发射主要有两个理论依据: 一个将其划分为金纳米团簇的结构, 能够利用改变组成 AuNCs 里面的 Au 原子的数量的方式, 实现了对当中的发射波长作出简单的调节; 另一个则指出 AuNCs 主要是通过零价金原子的核 (Au^0) 与一价金离子的壳 (Au^+) 构建起来的, 之后再利用核与壳两者间的能量转移关系, 形成荧光。金纳米团簇的荧光发射会受到模板的类型与浓度, 溶液本身的 pH 值与溶剂等多种因素带来的影响, 金纳米团簇的荧光受到配体带来的影响是比较显著的。Tseng 等, 通过以聚腺嘌呤作为模板, 进而合成了金纳米团簇, 一旦激发波长为 290Nm 时, 金纳米团簇在 475Nm 处可以有着比较强的荧光发射。而 Chattopadhyaya 等, 通过了双链 DNA 作为模板进而合

成了荧光的金纳米团簇, 一旦, $\lambda_{\text{ex}}=320\text{Nm}$ 的时候, $\lambda_{\text{em}}=580\text{Nm}$ 处时, 便会得到最大荧光发射。金纳米团簇的荧光性质同时还会受到溶液 pH 的作用。Kawasaki 等利用了调节溶液 pH 值的方式, 进而可以合成以胃蛋白酶作为模板的有着蓝色、绿色以及红色荧光的 AuNCs, 进而得到了 Au5 (Au8)、Au13 以及 Au25 纳米团簇。

与此同时, 溶剂对于 AuNCs 的荧光发射有着一定的影响。Xie 等^[1]指出了, 在将乙醇添加至以谷胱甘肽作为模板合成的金纳米团簇中的时候, 荧光强度会出现显著的提高, 这很有机会是由于聚集诱导荧光所带来的。换言之, 在金纳米团簇里添加乙醇的时候, 金纳米团簇会发生聚集, 进而形成了更加强烈的内部与内部复合物间的相互作用, 进而抑制了分子内振动与复合物的旋转, 降低了激发态非辐射弛豫的机会, 进而形成了金纳米团簇荧光强度的提高的结果。

2.2 电致化学发光性质

电致化学发光 (ECL) 是因为电化学形成的高反应性自由基物质间的相互作用进而形成的发光效果。与光致发光进行比较, ECL 有着成本低、分析物范围广、灵敏度高等方面的明显优势。所以, ECL 在分析化学中也获得了广泛的使用。

3 金纳米团簇的应用

AuNCs 因为有着斯托克斯位移大, 生物相容性强以及易于实现表面功能等特点, 而被广泛地运用到蛋白质、小分子检测等方面检测里面。下面对其进行具体地说明:

3.1 在蛋白质与核酸检测方面的应用

近些年以来, 金纳米团簇已经被广泛使用在蛋白质检测进程中。Yang 等^[2]合成了通过 BSA 作为模板的新型金纳米团簇里面, 同时使用这个探针开发了一种能够灵敏地对人血清蛋白进行检测的荧光方法。这种金纳米团簇经过低温等离子体 (LTP) 处理可以实现荧光的作用和。与传统的染色检测方法进行比较, 这一种方法的灵敏度可以显著提高 7-14 倍, 就算是一些低丰度的蛋白质, 也可以被轻易地检测到。

Yoshimoto 等^[5]研究开发了一种 C 反应蛋白 (CRP) 的传感法。这样的传感法检测限 5Nm, 远远地低于心血管疾病里面的风险阈值。

Yan 等研究了一种灵敏高效的检测血红蛋白的方法。这样的一种实验结果显示, 过氧化氢与血红蛋白均可以做到猝灭金纳米团簇的荧光的功能。一旦两者一起使用在醇类捕集剂的时候, 淬灭效率将会显著增强。大量的事实资料也显著, 这样的增强作用来源于血红蛋白对于羟基自由基带来的催化功能。

金纳米团簇还可以使用在酶的检测方面。2018 年, Tseng 等在使用了 GSH 为模板进而在合成的金纳米团簇里添加了铈 (III), 形成了聚集诱导发光效应 (AIE), 让金纳米团簇的荧光显著增强。与此同时, 这样的方法还能够对碱性磷酸酶 (ALP) 起到良好的选择性作用, 可以使用在碱性磷酸酶的检测中。

Ni 等针对 BSA-AuNCs 的类过氧化物酶活性以及荧光的特点, 研究了一种比色-荧光双通道的检测法, 同时可以很好地检测出 ALP 的活性。与此同时, 金纳米团簇还可以被广泛使用在无机焦磷酸酶、蛋白激酶等各种酶的活性的检测上面。

同时, DNA 也能够充当起合成荧光金纳米团簇的模板, 而这一点也为 DNA-AuNCs 使用于核酸的检测过程中, 带来了理论与依据。在双链整合染料环境下, 通过使用有着成核序列与杂交序列构建起来的单链 DNA 作为模板进而可以合成金纳米团簇, 同时研究得出了一种基于金纳米团簇的比率荧光探针。在单波长激发的环境作用下, 进而形成了 ssDNA 的 AuNCs/SG 在 475Nm 与 525Nm 处发出了强烈的荧光。同时, 这样的荧光探针可以很好地实现对特定核酸靶标开展比率检测, 很好地实现选择性与灵敏的检测所需要用到的特定核酸靶标。之后, 更是成功地研发了将这样的一种比率探针运用到人血清里面, 对特定的核酸靶标进行检测。

金纳米团簇也可以使用在 miRNAs 的检测中。Ganjali 等^[3]使用了 DNA 充当模板并且合成了荧光 DNA-AuNCs。通过 DNA-AuNCs 作为探针能够使用在 mi-RNA-21 (潜在癌症检测筛选生物标记物) 的检测工作中。这样的一种方法先是在 DNA-AuNCs 与 mi-RNA-21 间构建起一种 DNA-RNA 异源双链体。之后, 也随着 mi-RNA-21 浓度的逐渐提高, 实现导致金纳米团簇的荧光强度不断地增强, 最后便可以完成了对 mi-RNA-21 选择性以及灵敏方面的检测。

3.2 在氨基酸的检测方面的应用

2012 年, Song 等^[4]使用了 BSA-AuNCs 作为探针成功地实现了检测了组氨酸。具体的方法是, 先在 BSA-AuNCs 里面添加进 Ni^{2+} , 之后出现了荧光猝灭现象。然后, 在 AuNCs- Ni^{2+} 的体系里面添加组氨酸, 因为组氨

酸本身是可以与 Ni^{2+} 结合, 同时实现将其由 AuNCs 的表面里面去除的, 于是便可以实现了 AuNCs- Ni^{2+} 体系的荧光增强, 进而达到了检测目的。这样的一种方法其检测限是 30Nm, 而且有着比较强的选择性, 可以很好地实现了无毒、经济以及灵敏等优势下进行组氨酸的检测工作。而且, 这一种方法已经可以成功地检测出人体尿液里面的组氨酸, 得到了很好的加标回收率。

3.3 在小分子的检测方面的应用

在近年研究过程中, 人们合成了系列新型的发光金纳米团簇, 同时, 已经将其运用至可以调节细胞代谢与生化途径的生物小分子的检测工作中。2013 年, Wang 等^[5]在生理环境下, 利用了使用蚀刻法成功地制备出了新型的金纳米团簇, 当中的四 (羟甲基) 磷保护的金纳米颗粒便是前体, 而当中的硫辛酸修饰的葡萄糖氧化酶充当着蚀刻剂。另外, 这个纳米团簇可以共轭葡萄糖氧化酶的活性基本不变, 而且可以实现催化葡萄糖以及有效地溶解 O_2 反应成生的 H_2O_2 猝灭金纳米团簇的荧光。这种方法的线性范围是 2.0-140 μm 之间, 其检测限是 0.7 μm 。

4 结束语

综上所述, 金纳米团簇已经广泛地在分析化学领域中进行研究与应用。有着金纳米团簇荧光性质与电致化学发光性质。利用这些特性已经在蛋白质与核酸检测、氨基酸检测、小分子的检测方面进行了广泛的运用。值得我们未来继续深入研究, 将其运用到更多的场景之中。

参考文献:

- [1] Buining P A, Humbel B M, Philipse A P, et al. *langmuir*, 1997, 13:3921
- [2] Zhang, J., Sajid, M., Na, N., Huang, L., He, D., Ouyang, J. The application of Au nanoclusters in the fluorescence imaging of human serum proteins after native PAGE: Enhancing detection by low-temperature plasma treatment [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 35(1): 313-318.
- [3] Hosseini, M., Ahmadi, E., Borghei, Y. S., Ganjali, M.R. A new fluorescence turn-on nanobiosensor for the detection of micro-RNA-21 based on a DNA-gold nanocluster [J]. *Methods Appl Fluoresc*, 2017, 5(1): 015005.
- [4] He, Y., Wang, X., Zhu, J., Zhong, S., Song, G. Ni^{2+} -modified gold nanoclusters for fluorescence turn-on detection of histidine in biological fluids [J]. *Analyst*, 2012, 137(17): 4005-4009.
- [5] Xia, X., Long, Y., Wang, J. Glucose oxidase-functionalized fluorescent gold nanoclusters as probes for glucose [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 772: 81-86.