

HS-PEG修饰金溶胶的储存

伍乔

长沙卫生职业学院

[摘要]研究了HS-PEG修饰金溶胶在浓缩至干燥后的稳定性。测量了浓缩至干燥前后金溶胶的UV-vis吸收光谱和SERS光谱,通过光谱的变化揭示其稳定性。结果表明:HS-PEG修饰的金溶胶浓缩至干燥前后,金溶胶的理化性质一致。利用这种性质,可以将金溶胶浓缩至固态保存,使用时,加水恢复至所需金溶胶浓度即可。

[关键词]金溶胶;稳定性;浓缩;保存

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.11.973

金纳米粒子自身具备优异的光学、电学性质以及良好的催化活性,在医学影像、癌症治疗以及检测等方面具备广泛的应用前景^[1-7]。但在实际工作中,金纳米颗粒稳定性差,不容易保存,极大限制了金纳米粒子应用性。用高分子保护金纳米粒子,可大大增强其在实际应用中的所需的稳定性和生物相容性。HS-PEG修饰金纳米粒子后并不改变金溶胶所具备的优异性能,反而能引进HS-PEG一些特性,如稳定性、生物相容性、亲水性,这些特性将使得它们医药学领域有着重要的应用,这也有助于它们在后续农药残留检测等方面的应用。

金纳米粒子的稳定性是其进一步应用的前提,为此,本文在合成巯基PEG-金纳米颗粒的基础上,对其稳定性以及SERS进行了研究。

一、实验部分

(一) 试剂

HS-PEG为化学纯,购与北京建凯科技公司科技有限公司;对巯基苯甲酸含量>95%购于Sigma-Aldrich;四水合氯金酸、柠檬酸三钠、氯化钠均为分析纯,购于上海国药集团;氯化钠为分析纯,购于西陇化工股份有限公司;实验用水均经湖南禹之神环保科技有限公司纯水系统(YZS-R0-S50型)纯化,再经二次蒸馏处理。

(二) 实验

按照经典的Frens法^[8]制备55nm金纳米颗粒。

在室温条件下,直接往金溶胶中加入HS-PEG^[9],使溶胶中HS-PEG的浓度达到 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应过夜。

在室温条件下,取多份2 mL PEG修饰的金溶胶,并且标号,然后加入不同浓度的NaCl溶液和去离子水使金溶胶处于不同浓度的NaCl溶液中。轻轻振荡均匀,立即用UV-vis分光光度计检测,得到不同NaCl浓度下金溶胶的吸收光谱。

在室温条件下,取5 mL HS-PEG修饰的金溶胶,离心,不搅动下层金溶胶的条件下,取出上层清液。浓缩后的金溶胶放在干燥器中,抽真空干燥,直到溶胶全部干燥。再加入5mL去离子水,晃动静置至固态金完全溶解,立即用UV-vis分光光度计检测。

取2份5 mL HS-PEG修饰的55 nm金颗粒,加入20μL 0.001 mol/L对巯基苯甲酸溶液,放置过夜,离心不搅动下层金溶胶的条件下,取出上层清液。浓缩后的金溶胶放在干燥器中,抽真空干燥,直到溶胶全部干燥。再往离心管中加入

10μL去离子水,晃动静置至固态金完全溶解;第二份放在有变色硅胶的干燥器中,抽真空蒸发水分,直至水分蒸发至溶胶体积为10μL。对两份处理过的样品进行SERS测量。

二、结果与讨论

(一) 金溶胶的PEG修饰与表征

图1为HS-PEG修饰金溶胶的SEM图,由图可以看出,金纳米粒子表面有一层清洗的薄膜,经过计算,薄膜的厚度大概6nm。HS-PEG中的巯基与金纳米粒子形成Au-S键^[9],从而将PEG固定在金纳米了粒子表面,当HS-PEG的浓度足够大时,就会在表面形成薄膜。

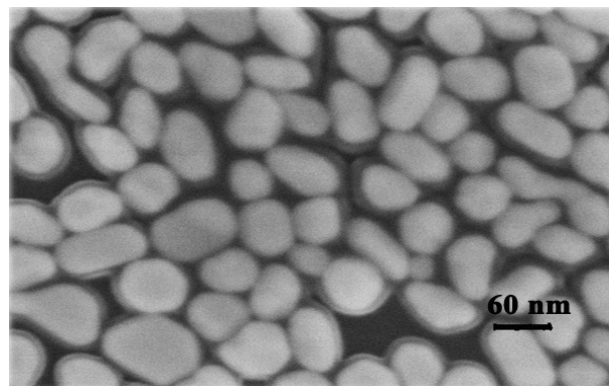


图1 HS-PEG修饰过金溶胶的SEM图

(二) HS-PEG修饰金溶胶的稳定性

用HS-PEG修饰金溶胶后,往溶胶中加入不同浓度的NaCl,并用纯化水调节溶胶中的金纳米粒子数,用由图2可以看出HS-PEG修饰的金颗粒在NaCl浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,吸收峰强度与峰的位置并没有变化,上述结果表明在NaCl浓度高达 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下仍然稳定存在,大大提高了金溶胶在苛性环境中的稳定性^[9]。

HS-PEG修饰的金溶胶干燥后,可以看到一层金黄色物质覆盖在瓶内壁,当往瓶中加水,超声分散后,可以看到金溶胶又重新分散在水中。从肉眼来看,干燥后重新分散的金溶胶与原液并无区别,用紫外-可见分光光度计检测得出的紫外光谱来看(图2),二者的峰位、强度一致,且在长波数方向并没有新峰出现。上述实验结果表明在干燥的过程中HS-PEG修饰金溶胶的性质很稳定,并没有发生聚集,理化性质完全没有变化^[10-11],为金溶胶的储存、运输以及商业化使用提供了可能。

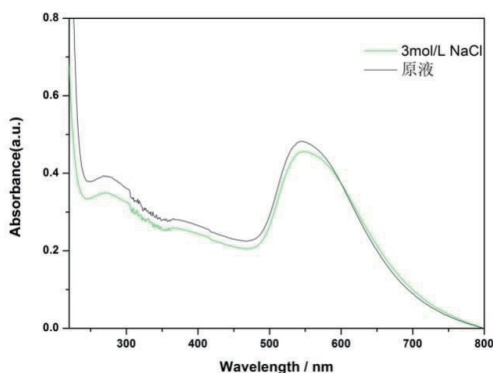


图2: HS-PEG修饰金溶胶在盐溶液中的UV-vis吸收光谱图。黑线表示HS-PEG修饰的金溶胶UV-vis吸收光谱图;绿线表示HS-PEG修饰的金溶胶中加入NaCl,直至溶液中NaCl浓度高达 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

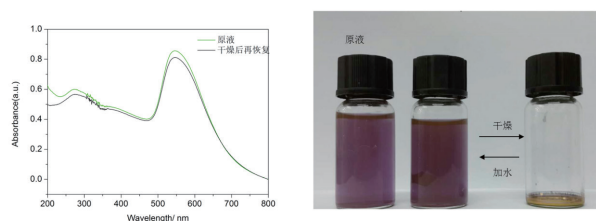


图3 HS-PEG修饰金溶胶干燥前后UV-vis吸收光谱图与光学照片

(三) HS-PEG修饰金溶胶干燥前后的SERS表征

取修饰与对巯基苯甲酸标记过的金溶胶,将其浓缩至 $23.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;取修饰与对巯基苯甲酸标记过的金溶胶,将其干燥,加去离子水稀释至浓度为 $23.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如图3所示,干燥前后的金溶胶峰位一致,并没有发生偏移,其中 1065 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} , 这两峰分别归属于对巯基苯甲酸的C-C伸缩振动峰和苯环取代基的敏感伸缩振动。上述实验结果表明,HS-PEG修饰的金颗粒具有很好的稳定性,并且在高浓度下稳定存在,干燥的过程对探针分子的SERS检测不存在影响,HS-PEG修饰的金溶胶在干燥前后保留金纳米粒子自身优异的光学性质。

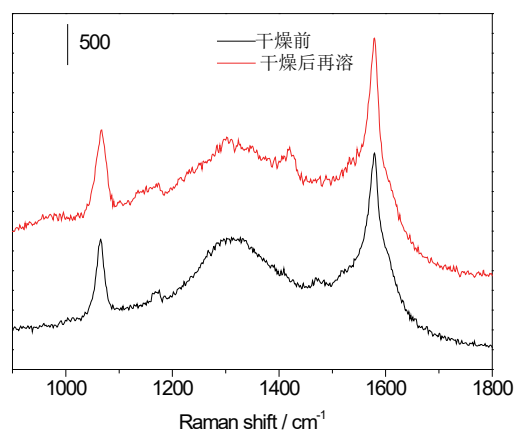


图4 HS-PEG修饰金溶胶浓缩至浓度为 $23.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和浓缩

至干燥后再加水至金溶胶浓度为 $23.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的SERS图,信号分子为对巯基苯甲酸

三、结论

用HS-PEG修饰金溶胶,克服了金溶胶在外界环境中容易聚沉,不能长久保存,不能批量化生产的缺点。采用了SEM、UV-vis吸收光谱、SERS图等,证明了HS-PEG修饰的金溶确实具备很强的稳定性。并且通过真空干燥的方法可以快速实现金溶胶的固态保存,一旦需要,就可以通过加水超声分散成金溶胶,应用于分析检测,因而这项技术有利于金溶胶的储存、运输以及商业化使用。

参考文献:

- [1]陈刚,李玉氏,刘涛, et al. PEG-PLGA纳米颗粒载体药物靶向治疗肿瘤的研究进展[J]. 国际外科学杂志, 2010, 37(6).
- [2]詹求强,张欣,李心,何赛灵. 几种先进的光学纳米探针在光学生物诊疗中的应用[J]. 激光生物学报, 2015, 24(03): 207-219.
- [3]崔腾,洪瑾,丁娅,张灿. 聚合物修饰的金纳米粒在癌症治疗中的研究进展[J]. 药科学报, 2016, 51(02): 281-286.
- [4]谷伟,张锦岚,彭亮,曹为午,邓海华,陶文铨. 不同尺寸、形状和组成的金纳米颗粒的光热特性:在癌症治疗中的应用(英文)[J]. 红外与激光工程, 2018, 47(11): 386-394.
- [5]史晓凤,张心敏,严霞,马丽珍,张旭,马海宽,马君. 基于三维表面增强拉曼基底的水中多环芳烃检测[J]. 光学学报, 2018, 38(07): 296-304.
- [6]刘婉华,刘健,赵雪松,李云涛. 基于表面增强拉曼光谱的肝癌血清检测方法研究[J]. 激光杂志, 2018, 39(03): 68-71.
- [7]史雅莉,郎成忠,马骥,蒋美萍. 模板法制备有序金纳米帽SERS活性基底及其在水产品违禁药痕量检测中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(08): 328-333.
- [8]Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra from electrode surfaces. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1973(3): 80-81
- [9]吴超,郭红燕,胡家文. 巯基聚乙二醇5000修饰的金溶胶的稳定性:DLVO稳定到空间稳定[J]. 化学学报, 2009, 67(14): 1621-1625
- [10]Marsh D, Bartucci R, Sportelli L. Lipid membranes with grafted polymers: physicochemical aspects[J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes, 2003, 1615(1): 33-59
- [11]Li D, Li J. Self-assembly of 4-ferrocene thiophenol capped electroactive gold nanoparticles onto gold electrode[J]. Surface science, 2003, 522(1): 105-111