

文章编号 :1009-038X(2004)04-0086-04

纳米金溶胶形成过程的可见光吸收光谱研究

孙秀兰, 赵晓联, 汤坚

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要 :利用紫外-可见吸收光谱研究了金溶胶的形成过程,制备了 10 ~ 50 nm 不同粒径的金溶胶,研究了不同粒径金溶胶的可见吸收光谱变化和分散稳定性. 研究表明:平均粒径为 14 nm 的金溶胶在生成的初级阶段,首先形成大的团状聚集体,随反应时间的延长,紫外吸收降低,可见光吸收逐步增强,最大吸收波长逐渐向短波方向蓝移,在反应时间为 5 min 左右时形成稳定分散的金胶. 随着粒径的增大,反应过程加快,金溶胶的分散稳定性显著降低. 金溶胶的可见吸收光谱还具有一定的尺寸效应,在平均粒径大于 25.1 nm 时,最大吸收峰值和峰宽随粒径的增大而增大;当平均粒径小于 25.1 nm 时最大吸收峰值和峰宽随粒径的减小而增大.

关键词 :可见吸收光谱;金溶胶;形成过程;稳定性

中图分类号 :RS 201

文献标识码 :A

The UV-Visible Spectrum Studies on Formation Process of Colloidal Gold Particles

SUN Xiu-lan, ZHAO Xiao-lian, TANG Jian

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract : The formation and stability of colloidal gold Nano-particles in different diameters by means of sodium citrate reduction was studied in this paper. Reaction kinetics process of the solution behavior of colloidal gold formation was performed at different time by UV-visible spectrophotometer. Results showed that the absorption maximum wavelength at 200nm markedly decreased with the reduction beginning and an obvious visible light absorption occurred at 560nm as the color changing two minutes later during the 14nm gold particles' formation. With the time continuing, the visible light absorption increased and maximum wavelength decreased continuously, the gold was formed within five minutes and the spectra will not change. The formation process of big particles is much shorter than small gold solutions but showed inferior dispersion stability. It was also revealed that the pattern of spectra is dependent on the size of primary particles. While the average diameter is bigger than 25.1 nm, the maximum absorption and width of absorption peak increased with the diameter increasing; while the average diameter is smaller than 25.1 nm, maximum absorption and width increased with the diameter decreasing.

Key words : visible light absorption; colloidal gold; formation; dispersion stability

收稿日期 2003-09-28; 修回日期 2003-11-27.

作者简介:孙秀兰(1976-),女,山东聊城人,食品科学与工程博士研究生.

万方数据

随着纳米科技的兴起与发展,纳米材料以其特有的物化性质在生物学、化学、免疫学等领域展现出广阔的应用前景。金溶胶是一种优异的纳米材料。1859年 Faraday 首次制备出红色金溶胶^[1],就引起了许多技术领域的广泛关注。1971年,Faulk 等利用金溶胶颗粒作为标记物用于免疫电镜技术^[2],从而在免疫分析领域开辟了金溶胶应用的先河。如今纳米金颗粒在生物化学等领域的应用已成为热点课题,但是有关金溶胶的反应过程与稳定性的研究还较少,一定程度上限制了金溶胶的应用。作者研究了纳米金溶胶水相合成过程和稳定性,通过紫外-可见光光谱探讨反应过程,制备了10~50 nm 一系列不同粒径的金溶胶,并研究了不同粒径金溶胶的光学特性和分散稳定性。

1 材料与方法

1.1 试剂

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸钠等均为分析纯,使用前未经进一步纯化。实验用水均为经超纯水装置(Puric-Z)净化的二次去离子水,电阻率 $>15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。玻璃器皿先用洗液浸泡24 h,再用经硅烷化处理过的蒸馏水洗净,最后用双蒸水浸泡24 h以上,烘干备用;

1.2 仪器

分析天平:AB204-S,梅特勒·托利多公司产品;磁力搅拌器:IKA Werke, RCT 公司产品;紫外可见分光光度计:Specronic 1.70, GBC 公司产品;石英比色皿:GBC 公司产品;透射电镜:HG7000,日立公司产品。

1.3 金溶胶的制备

参考 Frens 方法并加以改进^[3]。50 mL 0.01% 的氯金酸溶液经1000 r/min 磁力搅拌,同时加热至沸腾,迅速加入在50℃水浴中保温的1%的柠檬酸钠溶液,反应过程中保持加热温度和搅拌转速不变。

1.4 紫外-可见光吸收光谱评价

采用紫外-可见光分光光度计对金溶胶溶液进行多波长扫描,获得金溶胶紫外-可见光吸收光谱,测定最大吸收波长、吸收峰值和峰宽。

1.5 透射电镜评价胶体金质量

采用带 Formvar 膜并经过多聚赖氨酸处理的铜网,以防止金溶液中颗粒的聚集。具体方法为制备0.01%的聚L-赖氨酸(相对分子质量70 000)水溶液,调pH值至7.4,贮存于-20℃,使用前以10 000 g 低温离心15 min,带膜载网膜面朝上,滴聚L-赖氨酸于载网上,孵育10 min,双蒸水冲洗,剩余水

分经滤纸吸干,取一滴胶体金水溶液滴在干燥后的载网上孵育10 min,双蒸水冲洗,滤纸吸干,彻底干燥。透射电镜下观察颗粒的大小是否均匀一致,拍片放大后测量50个以上的金颗粒,计算平均直径和标准偏差。

1.6 金溶胶分散稳定性的测定

加入电解质 KCl 后的金溶胶的稳定性检测参照 Chen 方法,并稍作改进^[4]。金溶胶稳定性降低的显著标志是金溶胶粒子浓度降低,金溶胶相对粒子浓度通过在500 nm 的金溶胶透光性来评价,即测定500 nm 时的吸光值^[5]。能够代表相对粒子浓度的吸光值同时表征了稳定性。10 mL 金溶胶在1000 r/min 磁力搅拌的同时加入不同浓度的 KCl,然后转速为4000 r/min,4℃条件下冷冻离心15 min,取5 mL 上清液进行吸光值检测。做吸光值对电解质浓度对数值的曲线,取曲线上开始急剧下降的拐点处对应的电解质浓度为临界絮凝浓度(CFC)。

2 结果与讨论

2.1 金溶胶生成的反应动力学过程

金溶胶分散体系的形成主要是通过物质的凝聚原理。氯金酸水溶液加热沸腾的条件下与还原剂柠檬酸钠发生反应,不断生成的金原子之间发生聚集形成金原子团簇,生成机理见图1。

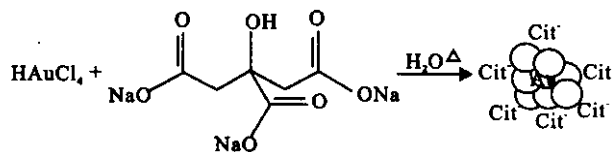


图1 金溶胶的生成机理

Fig.1 Chemical reaction process of colloidal gold formation

金溶胶颗粒的析出过程与结晶过程相似^[6],也符合 Lamer 的成核扩散控制理论,即在第一批晶核出现后,必须控制第二批晶核的形成。金溶胶制备过程中溶液由无色经浅蓝色、紫色变为橘红色,为详细探讨金溶胶制备的反应机理,对不同时间反应液的紫外-可见光吸收进行了研究。在加入1 mL 柠檬酸钠后1 min 左右,溶液迅速从无色经浅蓝色转变为淡紫色,220 nm 的吸收峰显著降低,可见光范围表现出金原子的特征吸收,最大吸收波长为560 nm,吸收峰值较低,电镜下观察形成了粒径为100 nm 左右球状聚集体。随着反应时间的继续延长,可见光吸收也在逐步增强,吸收峰值增大,最大吸收波长则向短波方向蓝移,5 min 左右溶液从紫红色突变为清亮橘红色,最大吸收波长稳定在520 nm,

电镜鉴定金溶胶颗粒的平均直径为 14.4 nm ,颗粒形状规则 ,分散性较好. 结果分别见图 2 和图 3.

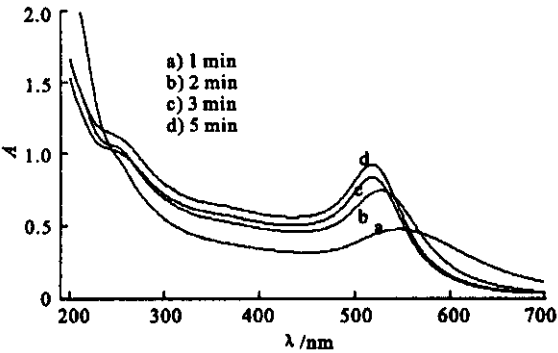


图 2 不同反应时间的紫外可见光吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of a solution at various reduction time with 1ml sodium citrate 1%(w/v)

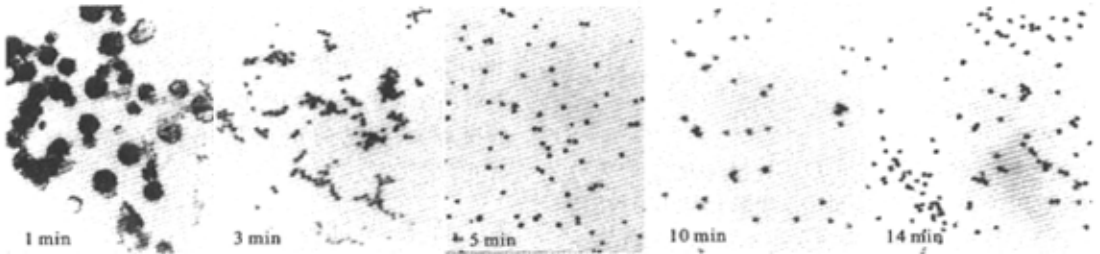


图 3 不同反应时间生成金溶胶的电镜照片(×80 000)

Fig.3 TEM imagines(×80 000)of colloidal gold (14 nm)

随还原剂加入量的减少 ,反应液颜色变化明显加快 ,达到最大吸收波长的时间显著缩短. 当还原剂加入量为 0.4 mL 时 ,反应液在 1 min 内由无色迅速经蓝色、淡紫色、深紫色变为橘红色 ,2.5 ~ 3.0 min 溶液颜色变为紫红 ,继续反应吸收光谱无明显改变 ,结果见图 4. 电镜鉴定所形成的金溶胶 平均粒径为 36.9 nm ,所以进行大粒径金溶胶制备时应相应缩短反应时间.

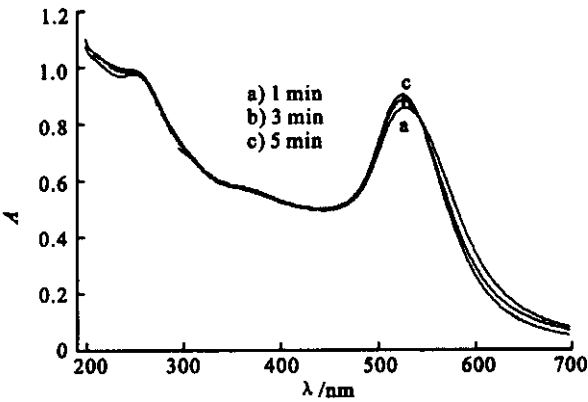


图 4 36.9 nm 的金溶胶形成的可见光谱

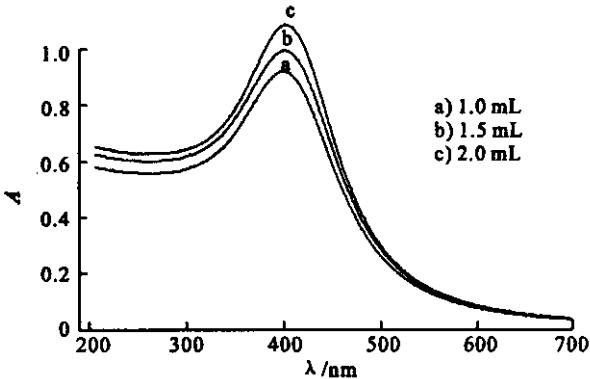
Fig.4 Spectra of formation process of gold particles (36.9 nm)

2.2 不同粒径金溶胶的可见光光谱比较

由金溶胶形成过程的紫外-可见光吸收光谱可以得到两点启示 :首先 ,14 nm 金溶胶形成的反应时间约 5 min. 反应时间过短 ,金溶胶合成反应不完全 ,造成粒径较大且不稳定 ,而反应时间过长则不利于金溶胶的分散 ;其次 ,加热促使布朗运动加快 ,分子碰撞次数增多也造成颗粒聚集. 电镜照片还证实 :14 nm 左右金溶胶生成的初级阶段首先形成 200 nm 大的聚集体 ,起初聚集体很不稳定 ,可能存在颗粒之间的排斥作用 ,使得聚集体不断分散 ,逐步收缩成一定直径稳定的金胶 ,反应时间继续延长 ,分子热运动加快 ,促使颗粒呈现再聚集的趋势.

保持其他条件恒定 ,改变还原剂的加入量 0.2 ~ 2.0 mL ,可得到一系列粒径(11 ~ 50 nm)不断增大的金溶胶. 粒径随还原剂加入量的减小而增大. 不同加入量得到的金溶胶可见光光谱如图 5 所示.

当还原剂加入量大于 1 mL 时 ,最大吸收波长都是 519 nm ,最大吸收值和峰宽随加入量的增大而增大 ;当还原剂加入量小于 0.8 mL 时 ,最大吸收波长、吸收峰值和峰宽随加入量的减少而增大. 还原剂加入体积为 0.8 mL 时 ,平均粒径为 25.1 nm. 金溶胶对光的吸收属等离子共振吸收. 球状颗粒的等离子共振吸收是略高于费米能级的导带中自由电子在交变电磁场的偶极振荡引起的 ,不同的偶极振荡形式与粒径大小有一定的关系^[7 8].



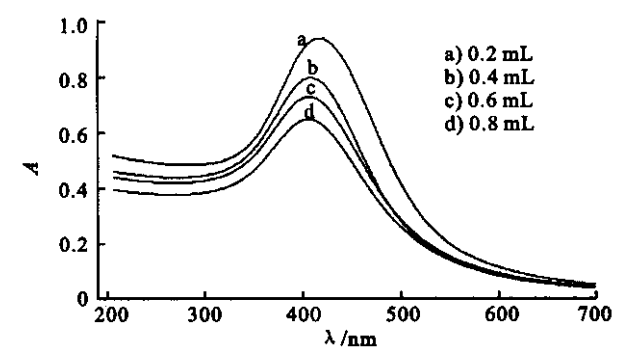


图 5 不同还原剂加入体积的吸收光谱

Fig.5 Spectra of gold colloide with the variation of the volume of sodium citrate

2.3 不同粒径金溶胶的稳定性评价

由于金溶胶具有很大的表面能,就具有自动聚集减少表面能的倾向,因此很容易发生颗粒聚集,导致稳定性下降.用于表征金溶胶分散稳定性的一个重要指标是电解质的临界絮凝浓度(CFC),也就是致使金溶胶开始发生明显聚沉的电解质的最低浓度.研究结果证实,平均粒径 < 25.1 nm,不同粒径金溶胶的临界絮凝浓度无显著差异;平均粒径 > 25.1 nm,随着粒径的增大,临界絮凝浓度明显减小,说明分散稳定性急剧降低(见表 1).根据 DLVO 理论,金溶胶的稳定性取决于胶粒之间的范德华引力和双电层斥力.范德华引力驱使胶粒聚集,双电层斥力使胶粒稳定.金溶胶的粒径越小,表面电荷密度越高,双电层斥力越大,因此小颗粒金溶胶比大颗粒稳定.

3 小 结

纳米金溶胶具有很高的比表面效应和较强的吸附能力,可与生物活性物质结合作为追踪标记探针,单分散性金溶胶在一定的直径范围内呈现鲜艳

表 1 不同粒径金溶胶的评价

Tab.1 Formation of colloidal gold sols					
1% 柠檬酸钠添加量/ mL	反应 时间/ min	颜色	平均 直径/ nm	标准 偏差 (S. D.)/ nm	临界絮凝 浓度(KCl)/ (mol/L)
2.00	5.50	橘红	11.10	1.47	0.15
1.00	5.00	橘红	14.40	1.78	0.13
0.80	4.00	橘红	25.10	1.93	0.12
0.40	3.50	紫红	36.90	6.08	0.07
0.20	4.50	紫红	47.40	7.04	0.06

的酒红色,与样本抗原、抗体或活性蛋白结合后可产生肉眼可见的检测信号,被广泛应用于免疫标记、生物分子识别、DNA 生物传感器、基因治疗和临床诊断等领域.但是,金溶胶合成的重复性差,稳定性和分散性不高,严重影响了检测分析的灵敏度和准确度.作者利用紫外-可见光光谱,研究了纳米金溶胶水相合成的反应过程和稳定性,结果显示:14 nm 金溶胶生成的反应时间为 5 min 左右,最大吸收波长为 519 nm,随着金溶胶粒径的增大,最大吸收波长向长波方向红移,反应过程加快,分散稳定性降低.金溶胶的可见吸收光谱具有一定的尺寸效应.在平均粒径 > 25.1 nm 时,最大吸收峰值和峰宽随粒径的增大而增大;当平均粒径 < 25.1 nm 时最大吸收峰值和峰宽随粒径的减小而增大.与电镜和临界絮凝值的测定结果对照,可见光吸收光谱准确反应了金溶胶存在状态、粒径大小和稳定性.作者建立了金溶胶的可见吸收光谱与其反应机理、稳定性等之间的联系,为优化最佳合成工艺,直观快速的获知金溶胶的化学信息,更广泛地应用到食品及生物学领域提供了一定的依据.

参考文献：

[1] Faraday M. Preparation of Colloidal gold[J]. **Philos Trans R Soc London** ,1857 ,147 :145.

[2] Faulk W P ,Taylor G M. An immunocolloid method for the electron microscope[J]. **Immunochemistry** ,1971 8 :1081 – 1083.

[3] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspension[J]. **Nature Physical Science** ,1973 241(105) 20 – 21.

[4] ChunWei Chen. Studies on Nanomaterial Hybrids Synthesis ,Characterization ,and Utilization of Polymer Stabilized Metal Nanoparticles[M]. Kagoshima :Kagoshima University ,1999.

[5] 郑树亮 黑恩成.应用胶体化学[M]. 上海 :华东理工大学出版社 ,1996. 13 – 14.

[6] 江龙.胶体化学概论[M]. 北京 :科学出版社 ,2002.

[7] Chow M K ,Zukoski C F. Formation of colloidal gold[J]. **Journal of Colloid and Interface Sci** ,1994 ,165 97 – 99.

[8] Kreibig U ,Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters [M]. Berlin :Springer ,1995.

(责任编辑 朱 明)