



一步制备双功能磁性纳米粒子@金-普鲁士蓝的复合核壳材料用于化学/生物传感

黎玉晴¹, 刘静², 傅迎春^{1,*}, 谢青季², 姚守拙², 李延斌^{1,3}

¹生物系统工程与食品科学学院, 浙江大学, 杭州 310058

²化学生物学与中药分析教育部重点实验室, 化学化工学院, 湖南师范大学, 长沙 410081

³Department of Biological and Agricultural Engineering, University of Arkansas, AR 72701, USA

摘要

本文中, 我们提出了一种自牺牲模板合成新型复合材料的方法。以磁性纳米粒子 (MNPs) 为核以及自牺牲前驱体源, 在表面合成金和普鲁士蓝 (PB) 的复合壳层, 制备 MNPs@Au-PB 磁性纳米复合物。双成分复合壳 (Au-PB) 赋予了 MNPs@Au-PB 以金和普鲁士蓝的强催化性能, 以及金位点的出色结合能力。电化学测试发现, MNPs@Au-PB 催化过氧化氢的线性检测范围 (LDR) 与大部分的同类物相比拟。此外, 将该磁性纳米复合物用于固定胆碱氧化酶 (ChOx), 使其表面形成酶层, 再通过光学和电化学方法检测氯化胆碱, 效果满意。该双功能壳层的磁性纳米复合物有望通过酶和普鲁士蓝的协同催化作用, 建立生物传感平台, 应用于不同的纳米器件。同时, 该合成法快速、便捷、温和, 适用于制备类似的核壳结构磁性纳米复合材料。

背景

- ✓ 核壳结构的磁性纳米复合物可以将磁学性能与其他多样化的功能结合在一起, 有助于其在不同领域中发展广泛应用。
- ✓ 常规核壳结构磁性复合物的制备方法只利用了磁性纳米粒子的物理性质, 并仅赋予外壳单一的性能。此外, 也存在操作复杂和步骤繁琐等不足。

方法

将 MNPs (Fe_3O_4) 加入含有 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, HAuCl_4 和 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 的酸性溶液中, MNPs 释放出 Fe^{3+} 与 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 进行反应并生成具有电化学活性的普鲁士蓝。这一过程同时也伴随着 HAuCl_4 的还原和金的生成。几分钟之后, MNPs 核就会被 Au-PB 复合壳所覆盖, 形成 MNPs@Au-PB 磁性纳米复合物。

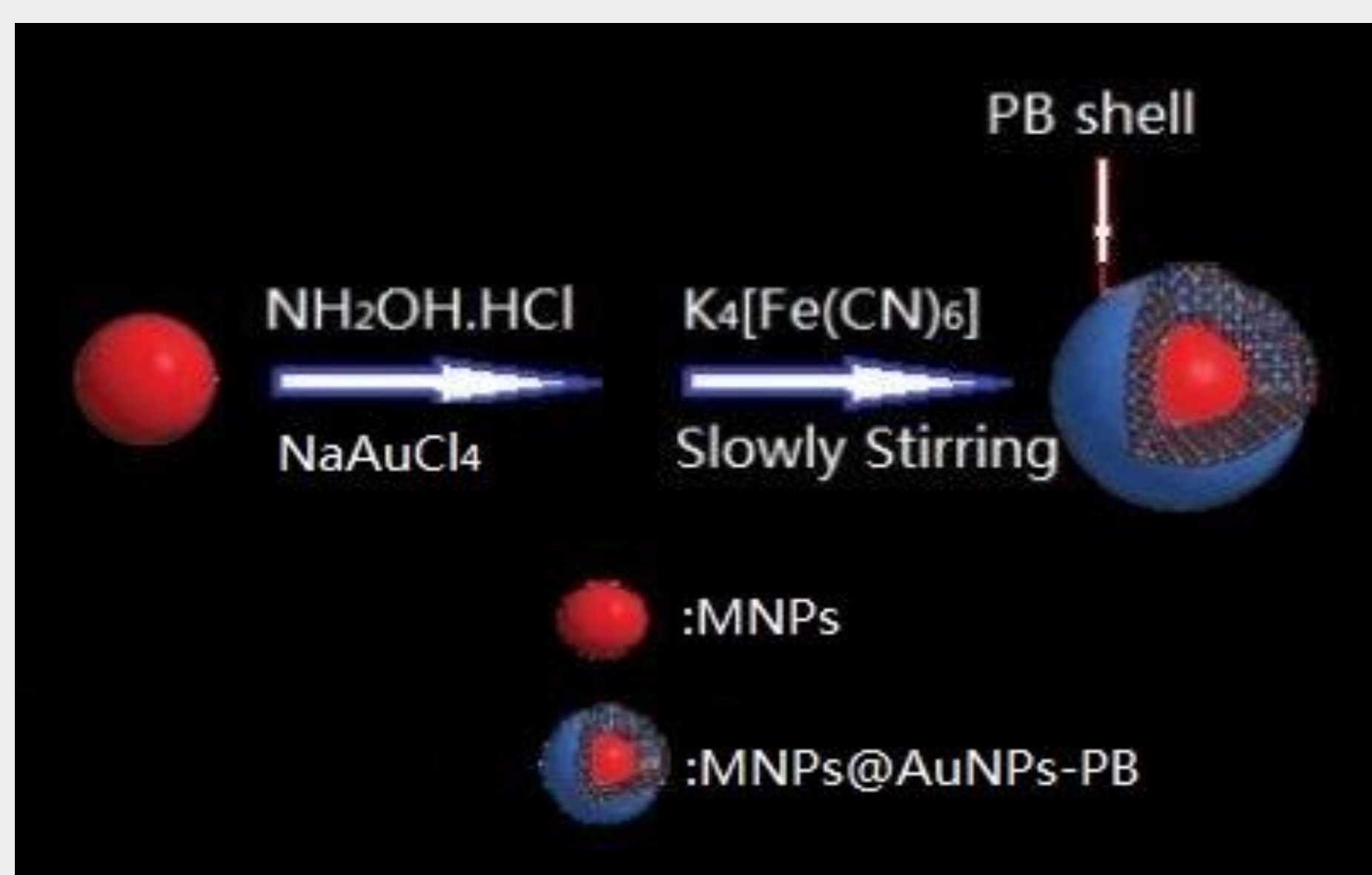


图1. 自牺牲模板法的图示

结果与讨论

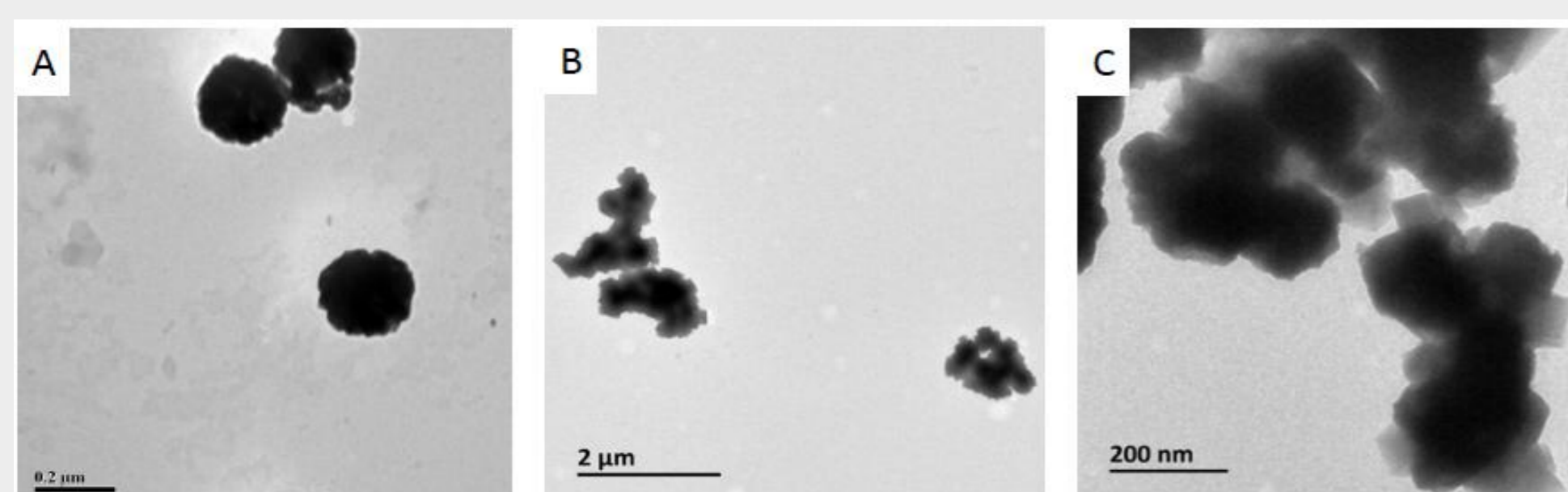


图2. MNPs (A) 和 MNPs@Au-PB (B-C) 的透射电镜 (TEM) 图

如图D-G所示, 材料中C, N, O, Au和Fe元素的分布标志着普鲁士蓝、金以及磁性纳米粒子的存在, 也可以看出, 普鲁士蓝和金的复合壳包覆在球形的MNPs核的表面。TEM图展示出一层浅色的, 方块状的壳 (即普鲁士蓝晶体) 覆盖在深色的、球形的MNPs核表面, 该结果与扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 的结果相一致。

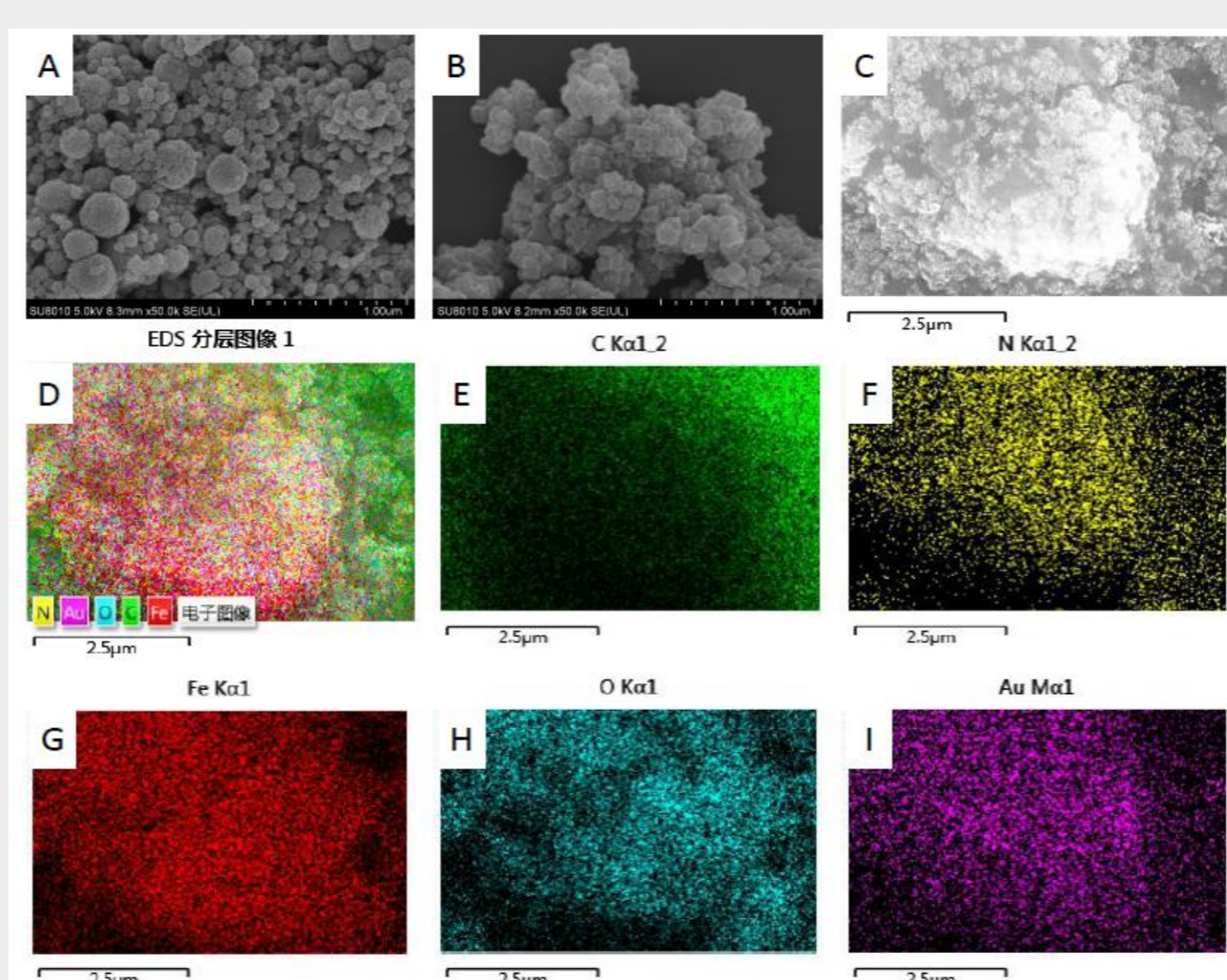


图3. MNPs (A), MNPs@Au-PB (B), 未镀金复合物 (C) 的 SEM 图及 MNPs@Au-PB 的 EDS 图 (D-G)

将复合物于金电极表面滴干, 发现 MNPs@Au-PB 在 0.2 V 左右呈现一对标准的氧化还原峰, 这一对峰与普鲁士蓝薄膜的相似, 证明了复合物中普鲁士蓝的存在。用玻碳电极表征碱处理后的复合物, 只有金的特征峰在 0.9 V 和 1.3 V 左右处出现, 标志着金的存在。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 光电子能谱 (XPS) 的结果也确认了复合物上金和普鲁士蓝的存在。

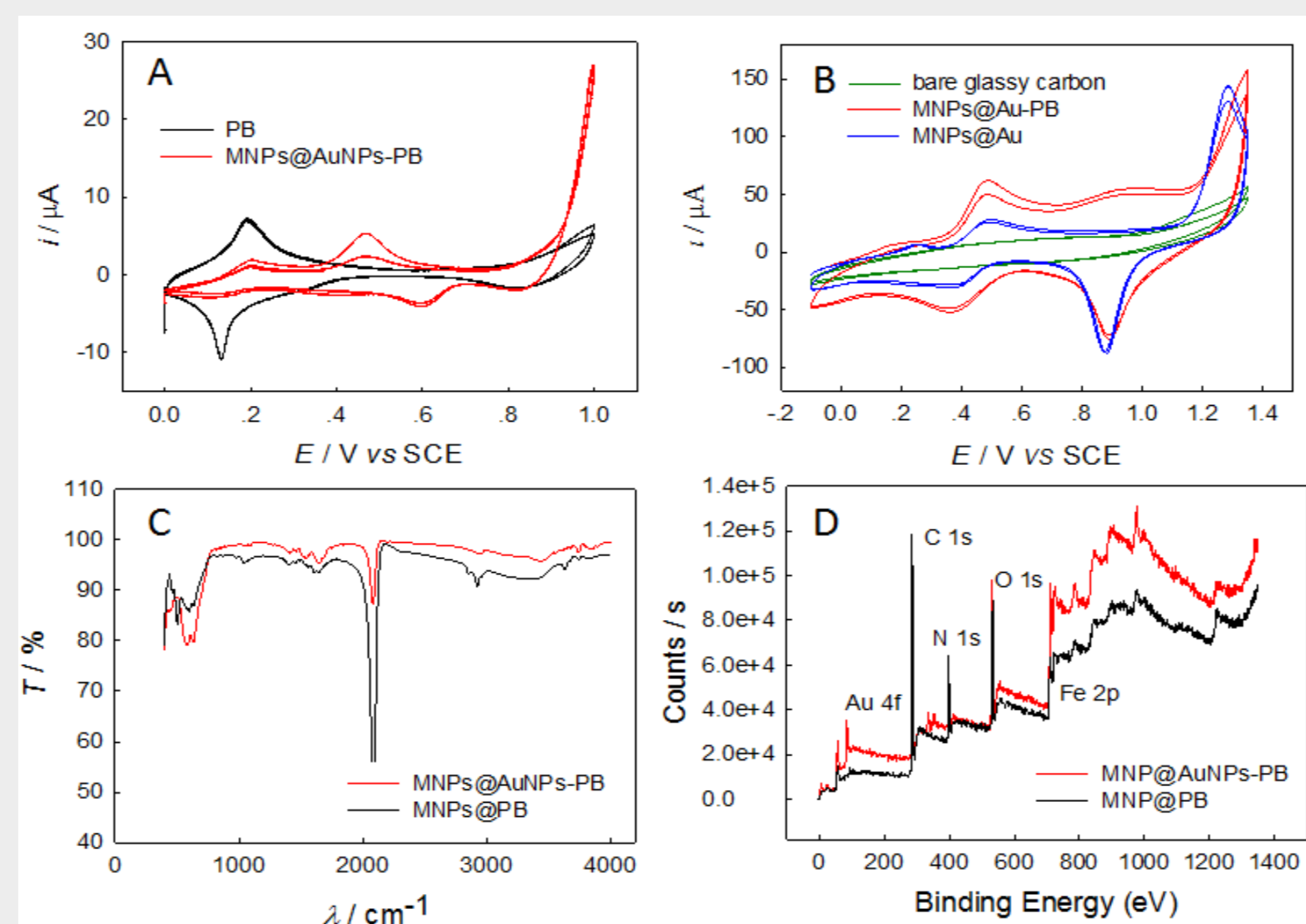


图4. (A) PB 薄膜和 MNPs@Au-PB 修饰的金电极的 CV 曲线图; (B) 裸玻碳电极和在 0.5 M NaOH 中移除普鲁士蓝前后的 MNPs@Au-PB 修饰玻碳电极的 CV 曲线图; (C) MNPs@Au-PB 和 MNPs@PB 的 FTIR 谱; (D) MNPs@Au-PB 和 MNPs@PB 的 XPS 图

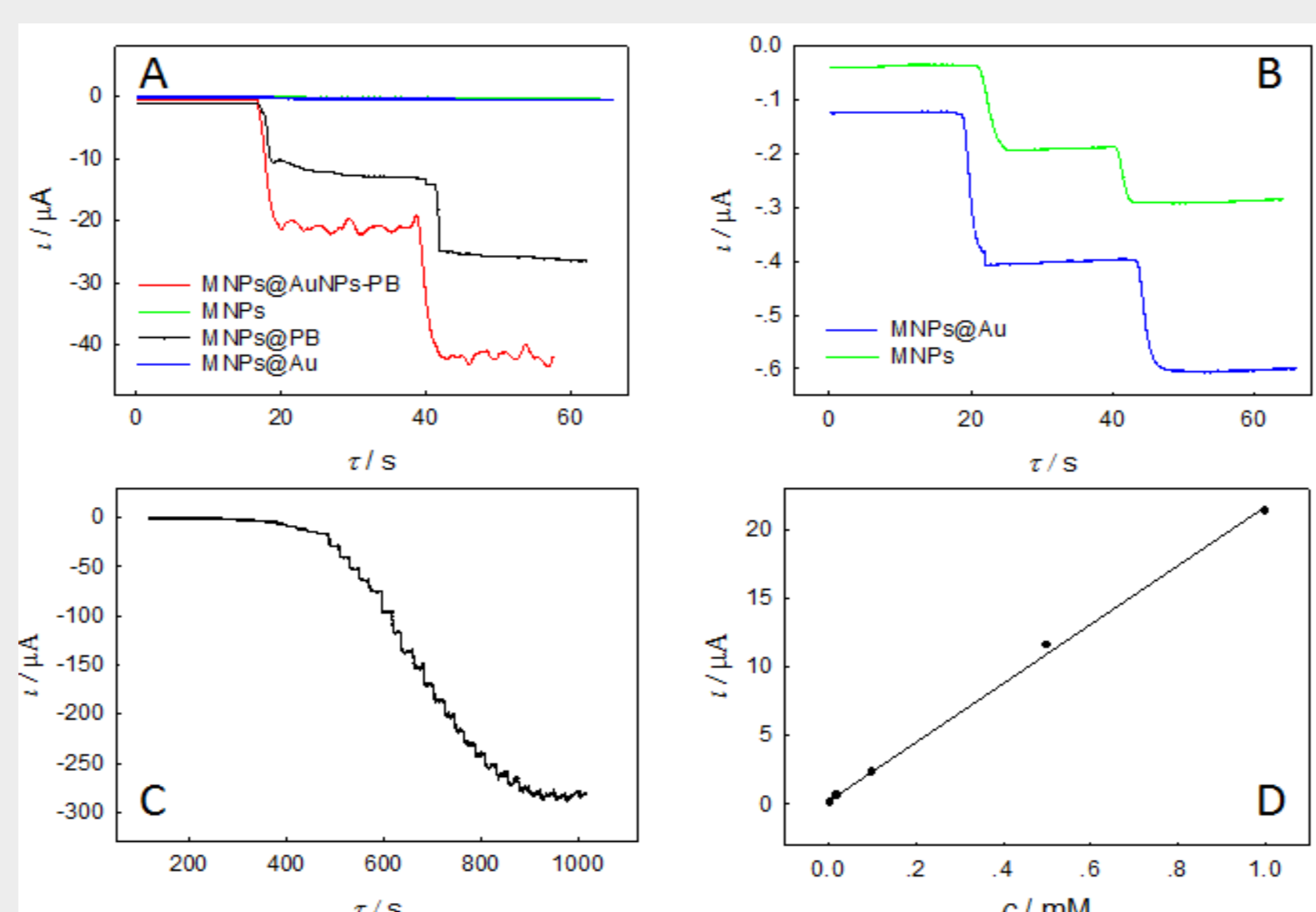


图5. (A) MNPs@PB, MNPs, MNPs@Au-PB 和 MNPs@Au 修饰的金电极对 1 mM H_2O_2 的计时安培响应; (B) (A) 中 MNPs@Au 和 MNPs 曲线的放大; (C) MNPs@AuNP-PB 修饰金电极对连续加入的 H_2O_2 的计时安培响应; (D) 校准曲线。(电压恒定为 -0.05 V)

与 MNPs@Au, MNPs@PB 和 MNPs 相比, MNPs@Au-PB 在催化过氧化氢上呈现出了更好的性能。经过修饰的电极对过氧化氢的灵敏度达 $647 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$, 检测限为 $1.1 \mu\text{M}$ (信噪比为 3), 检测范围从 0.004 mM 到 22.12 mM。相比于一些已报道的传感器, 本文所制备的传感器拥有更低的检测限和更宽的检测范围。

MNPs@Au-PB 可以有效固定胆碱氧化酶, 且相比于 MNPs@PB (162 mg/g) 和 MNPs (429 mg/g), MNPs@Au-PB 拥有更高的固定率 (593 mg/g)。负载了胆碱氧化酶的复合物分别记为 MNPs@Au-PB/ChOx, MNPs@PB/ChOx 和 MNPs/ChOx。

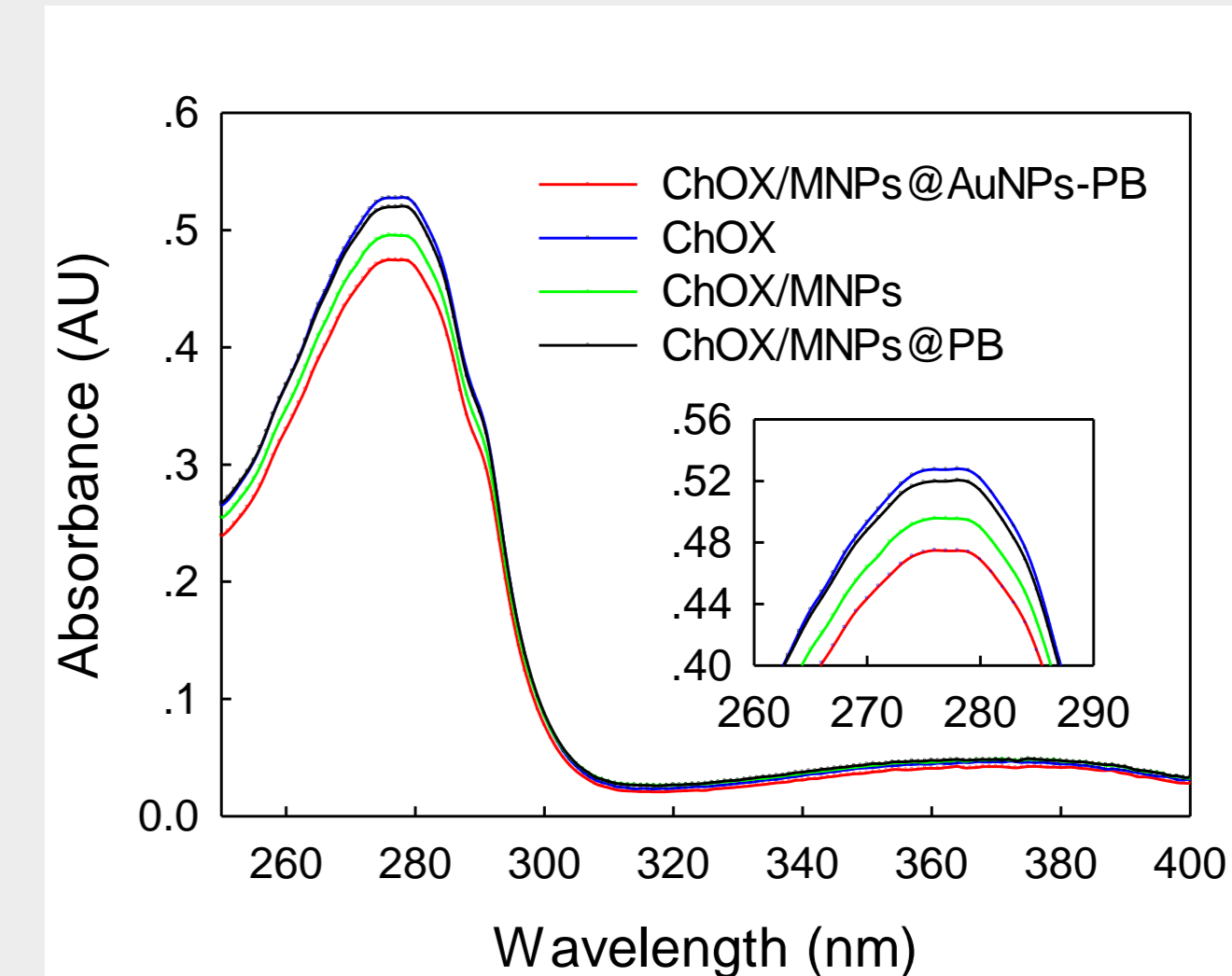


图6 MNPs/ChOx, MNPs@PB/ChOx, MNPs@Au-PB/ChOx 和 ChOx 磁分离后上清液的紫外-可见吸收光谱

MNPs@Au-PB/ChOx 可催化氯化胆碱产生过氧化氢, 使 TMB 显色, 展示出类 HRP 酶的活性。

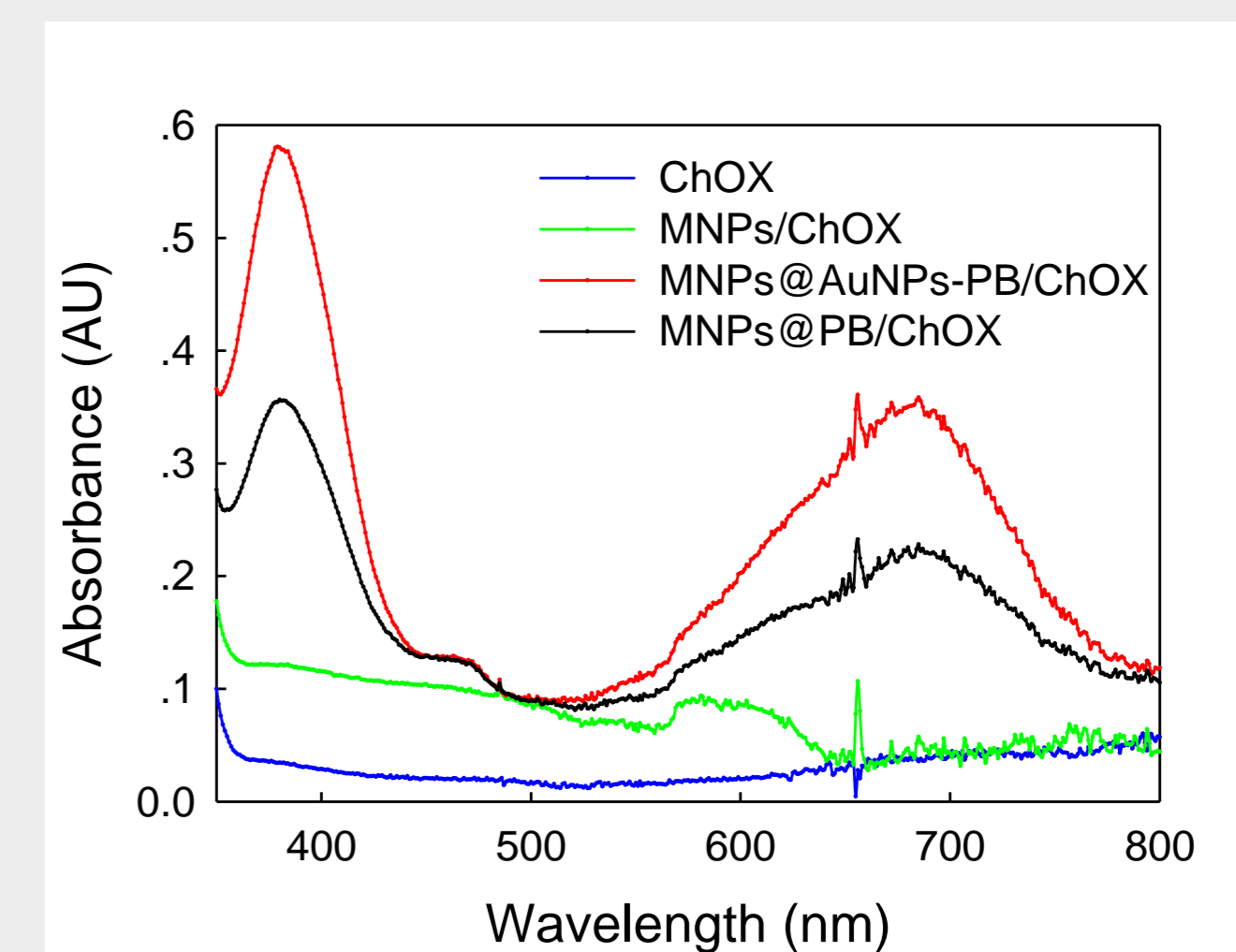


图7 加入 TMB 和氯化胆碱后, MNPs/ChOx, MNPs@PB/ChOx, MNPs@Au-PB/ChOx 和 ChOx 磁分离后上清液的紫外-可见吸收光谱

结论

- ✓ 开发了一种新型自牺牲模板法制备 MNPs@Au-PB 磁性纳米复合物;
- ✓ MNPs@Au-PB 化学催化过氧化氢性能优异, 可与大部分同类物相媲美;
- ✓ MNPs@Au-PB 可以有效地固定胆碱氧化酶, 生成 MNPs@Au-PB/ChOx, 用于检测氯化胆碱效果满意。

致谢

沃尔玛百货公司国际合作研究项目“优质优禽计划” (0402-70013-21-0000)

参考文献

- [1] R. Sharma, S. Dutta, S. Sharma, R. Zboril, R. Varma, M. Gawande, *Green Chem.*, 2016, 18: 3184-3209.
- [2] S. Ansari, Q. Husain, *Biotechnol. Adv.*, 2012, 30:512-523.

通讯作者: 傅迎春; 邮箱: ycfu@zju.edu.cn