

基于铜金复合纳米材料的半胱氨酸检测

姜翠凤, 陈佳倩, 阮志凡, 杨馨悦, 袁帆

(盐城工学院材料科学与工程学院, 江苏盐城 224051)

摘要:铜金复合纳米材料作为一种新型探针,可灵敏地选择性检测半胱氨酸。在碘离子存在的情况下,半胱氨酸能够使铜金复合纳米材料的吸收峰信号增强,从而实现半胱氨酸的定量检测,检测限为0.06 mmol/L,线性范围为0~1 mmol/L。与其他氨基酸相比,铜金复合纳米材料传感器对半胱氨酸显示出良好的选择性,所制备的铜金复合纳米材料无需任何处理即可直接用于检测体系,大大简化了检测流程,具有简单、快捷和选择性高等优点,可作为半胱氨酸检测的有力工具。

关键词:铜金;复合纳米材料;半胱氨酸;检测

中图分类号:0652.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5322(2021)04-0007-04

半胱氨酸在蛋白质合成、代谢、解毒等生理过程中起着至关重要的作用^[1]。半胱氨酸缺乏通常与肌肉、肝脏、皮肤等器官损伤有关,而半胱氨酸升高则与神经系统损伤有关。因此,半胱氨酸的准确检测对于人体健康具有重要意义。目前,已有荧光法^[2]、双光子荧光法^[3]、上转换法^[4]、电化学法^[5]和紫外可见吸收光谱法^[6]等多种方法用于半胱氨酸检测。其中,紫外可见吸收光谱法以其简单、快速等优点而备受青睐。但是,大部分紫外可见吸收检测方法都存在探针需要复杂样品修饰的缺点,限制了此类传感器的使用范围。因此,开发一种简单、快速、探针无需修饰的半胱氨酸检测方法对于传感器的发展具有重要意义。

我们发现在碘离子存在的情况下,半胱氨酸能够增强Cu/Au复合纳米材料的紫外可见吸收信号,且信号增强程度与半胱氨酸浓度呈线性关系,据此构建了一种半胱氨酸检测方法。与其他方法相比,该方法具有以下优点:(1)检测快速,整个检测过程不到10 min即可完成;(2)探针无需修饰,所用Cu/Au复合纳米材料探针制备好后即可直接使用,大大简化了检测步骤。实验结果表明,基于Cu/Au复合纳米材料的半胱氨酸检测是一种快速的、选择性好的检测方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:五水合硫酸铜、柠檬酸钠、硼氢化钠、四氯金酸、碘化钾均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司(上海)。

仪器:紫外-可见光光度计(UV-2600),透射电子显微镜(JEM-2100F),X射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi)。

1.2 Cu/Au复合纳米材料的制备

取12.5 μL 0.1 mol/L的CuSO₄溶液和12.5 μL 0.1 mol/L的柠檬酸钠,先后加入装有1.25 mL去离子水的圆底烧瓶中;再将0.25 mL冰水NaBH₄(3.8 mg/4 mL H₂O)加入上述溶液;搅拌15 min后,加入12.5 μL 0.1 mol/L的HAuCl₄,搅拌20 min后,在室温下静置24 h,得到Cu/Au复合纳米材料,在冰箱中避光保存。

1.3 半胱氨酸的检测

将50 μL 0.1 mmol/L碘离子和50 μL不同浓度的半胱氨酸混合,室温下反应5 min;然后将混合液加入100 μL Cu/Au复合纳米材料溶液中,室温反应5 min后进行紫外可见分光光谱测试。

收稿日期:2021-04-23

基金项目:盐城工学院人才引进启动项目(xj201530)。

作者简介:姜翠凤(1982—),女,山东青岛人,副教授,博士,主要研究方向为纳米材料制备及应用。

2 结果与讨论

用透射电子显微镜对所制备样品进行形貌表征,如图 1 所示。由图 1 可以看出,样品颗粒有的呈椭圆形,有的呈长条形,但总体比较均匀。对其光学性质进行研究,得到紫外可见吸收光谱,如图 2 所示。由图 2 可以看出,复合材料在 800 nm、890 nm 呈现出很强的吸收峰。为进一步证实所制备纳米材料为复合材料,对其进行 X 射线光电电子能谱分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,XPS 光谱中同时存在 Au 4f 和 Cu 2p 的电子能谱,说明 Au 和 Cu 元素同时存在,进一步证明 Cu/Au 复合纳米材料制备成功。

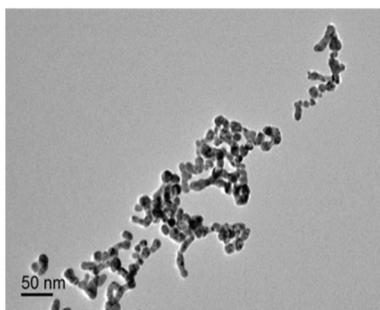


图 1 所制备 Cu/Au 复合纳米材料的透射电子显微镜照片

Fig 1 TEM photos of the prepared Cu/Au composite nanomaterials

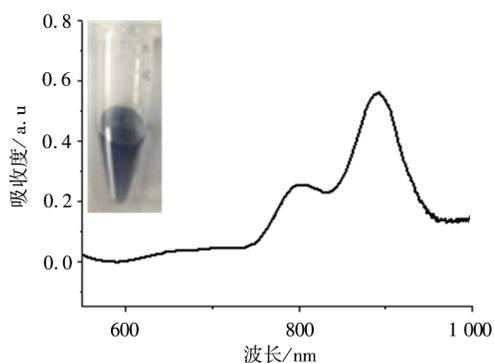


图 2 Cu/Au 复合纳米材料的照片及紫外可见吸收光谱
Fig 2 Photos and UV-vis absorption spectra of Cu/Au composite nanomaterials

据文献[7]报道,半胱氨酸能够引起 Au 纳米颗粒聚集,使其紫外可见吸收光谱发生变化,从而实现半胱氨酸定量检测。然而,半胱氨酸直接加入 Cu/Au 混合溶液后,混合溶液的紫外可见吸收光谱并没有任何变化,可能是因为复合材料表面 Cu 的存在,阻止了半胱氨酸和 Au 的结合。碘

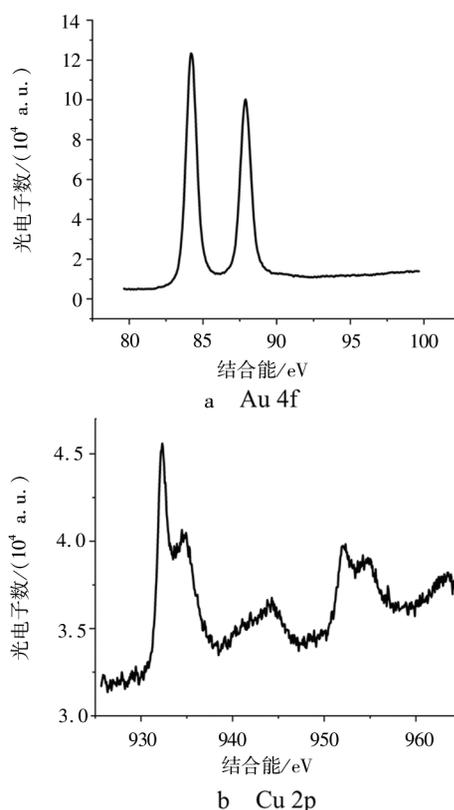


图 3 Cu/Au 复合纳米材料的 X 射线光电电子能谱分析
Fig 3 X-ray photoelectron spectroscopy analysis of Cu/Au composite nanomaterials

离子能够和 Cu 纳米材料发生反应,同时,碘离子可以和半胱氨酸反应,据此推断,在碘离子存在的情况下,半胱氨酸可能会对 Cu/Au 复合材料有影响。为了验证这种假设,将不同浓度的半胱氨酸与碘离子混合,然后加入复合纳米材料溶液中分别进行检测,结果如图 4 所示。由图 4 可知,不同浓度半胱氨酸加入后,Cu/Au 复合纳米材料在 800 nm、892 nm 处的吸收度有所增强,且在 0.2~2 mmol/L 内,吸收度随着半胱氨酸浓度增大而增强。

为定量检测半胱氨酸,取复合纳米材料 892 nm 的吸收度对半胱氨酸浓度作曲线,得到图 5。由图 5 可见,0~1 mmol/L 之间,吸收度随着半胱氨酸浓度的增大基本呈线性变化,最低检测限估算为 0.06 mmol/L; 2 mmol/L 之后,随着半胱氨酸浓度的增大,吸收度大幅度下降。值得一提的是,适当改变碘离子浓度时,该方法的半胱氨酸检测限应该是可以随之改变的。与已报道的直接用金纳米材料检测半胱氨酸方法相比^[7],该方法虽然检测限略高于报道值,但检测时间大大降低,总耗时不到 10 min(文献[7]需要 82 min),检测速

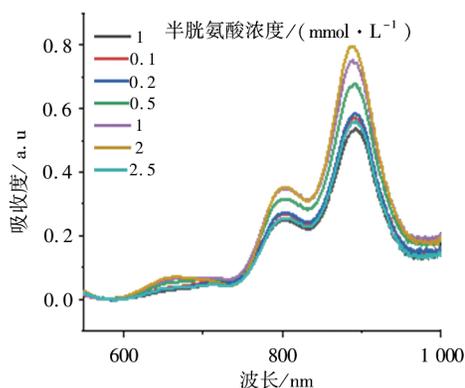


图4 半胱氨酸浓度不同时Cu/Au复合纳米材料的紫外可见吸收光谱

Fig 4 UV-Vis absorption spectra of Cu / Au composite nanomaterials with different cysteine concentrations

度快,有望应用于现场检测。

选择性也是评价检测体系的一个重要参数。因此,本文研究了不同种类氨基酸对所设计传感体系的影响。结果如图6所示。与空白样品相

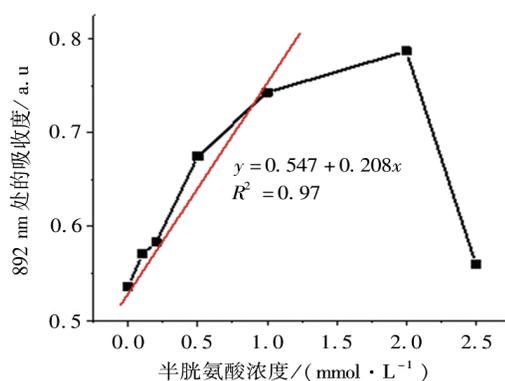


图5 892 nm吸收度与半胱氨酸浓度之间的关系曲线。

Fig 5 The relationship curve between 892nm absorbance and cysteine concentration

比,只有半胱氨酸的加入引起吸收增强,其他氨基酸的加入,都会导致吸收降低。这可能与半胱氨酸既含有巯基又含有羧基有关,而其他氨基酸不含有巯基。因此,可以认为基于Cu/Au复合纳米材料的传感体系对半胱氨酸具有很高的选择性。

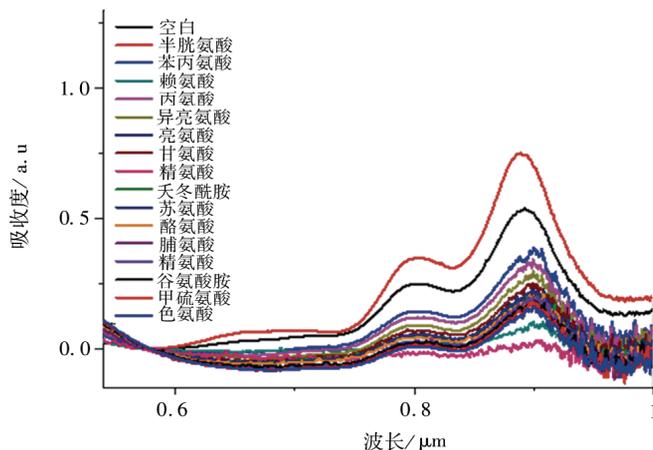


图6 加入不同种类氨基酸后Cu/Au复合纳米材料的紫外可见吸收光谱

Fig 6 UV-Vis absorption spectra of Cu / Au composite nanomaterials after adding different kinds of amino acids

3 结论

本文提出一种简单的免修饰半胱氨酸检测方法。该方法基于碘离子既能和半胱氨酸反应,又能和Cu纳米材料反应,引起Cu/Au复合纳米材料紫外可见吸收峰增强,从而实现定量检测半胱

氨酸的目的。该方法可在10 min内完成检测,检测范围为0~2 mmol/L,检测限为0.06 mmol/L;同时,与其他氨基酸相比,该方法具有很好的选择性。总之,该方法具有快速、灵敏和选择性高的优点,有望应用于半胱氨酸的现场检测。

参考文献:

- [1] DENG J H, LU Q J, HOU Y X, et al. Nanosensor composed of nitrogen-doped carbon dots and gold nanoparticles for highly selective detection of cysteine with multiple signals[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(4): 2195-2203.
- [2] 杨志广, 冯灿灿, 彭鹏, 等. 高选择性半胱氨酸荧光探针的合成及生物成像[J]. *分析科学学报*, 2017, 33(6): 831-834.
- [3] NIU W, GUO L, LI Y, et al. Highly selective two-photon fluorescent probe for ratiometric sensing and imaging cysteine in mitochondria[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(3): 1908-1914.
- [4] YANG Z C, WANG X D, WU Y C, et al. Two emission turn-on optical chemosensors for cysteine detection using up-conversion nanocrystals as excitation host: Synthesis, characterization and performance[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 1587-1594.
- [5] LIU Z N, ZHANG H C, HOU S F, et al. Highly sensitive and selective electrochemical detection of L-cysteine using nanoporous gold[J]. *Microchimica Acta*, 2012, 177(3/4): 427-433.
- [6] FENG S M, FANG Y, FENG W Y, et al. A colorimetric and ratiometric fluorescent probe with enhanced near-infrared fluorescence for selective detection of cysteine and its application in living cells[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 146: 103-111.
- [7] CHEN Z, LUO S L, LIU C B, et al. Simple and sensitive colorimetric detection of cysteine based on ssDNA-stabilized gold nanoparticles[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(2): 489-494.

Detection of Cysteine Based on Copper-gold Composite Nanomaterials

JIANG Cuifeng, CHEN Jiaqian, RUAN Zhifan, YANG Xinyue, YUAN Fan

(School of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu, 224051, China)

Abstract: As a new type of probe, copper-gold composite nanomaterials can sensitively and selectively detect cysteine. In the presence of iodide ion, cysteine can enhance the absorption peak signal of copper-gold composite nanomaterials, so as to realize the quantitative detection of cysteine. The detection limit was 0.06 mmol/L and the linear range was 0 ~ 1 mmol/L. Compared with other amino acids, the sensor showed good selectivity for cysteine. The prepared copper gold composite nano materials can be directly used in the detection system without any treatment, which greatly simplifies the detection process. The sensor has the advantages of simplicity, rapidity and high selectivity, and can be used as a powerful tool for cysteine detection.

Keywords: copper and gold; composite nanomaterial; cysteine; detection

(责任编辑:熊璐璐)