

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 _____

中国科学院感光化学研究所

博士后研究工作报告

纳米结构分离、检测材料之研究

张昕彤

工作完成日期 1998 年 9 月 — 2000 年 7 月

报告提交日期 2000 年 7 月

中国科学院感光化学研究所（北京）

2000 年 7 月

0604/02

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 _____

中国科学院感光化学研究所

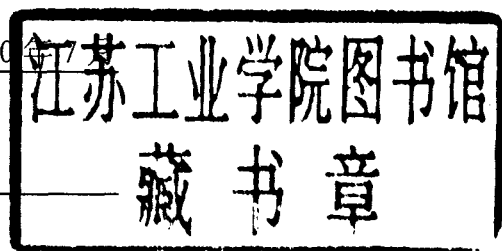
博士后研究工作报告

纳米结构分离、检测材料之研究

张昕彤

工作完成日期 1998 年 9 月 — 2000 年 7 月

报告提交日期 2000 年 7 月



中国科学院感光化学研究所（北京）

2000 年 7 月

纳米结构分离、检测材料之研究

Study on Nanostructured Functional materials for Separation and Detection

博 士 后 姓 名	张昕彤
流动站（一级学科）名称	中科院感光化学研究所 化学
专 业（二级学科）名称	物理化学
研 究 工 作 起 始 时 间	1998 年 9 月 10 日
研 究 工 作 期 满 时 间	2000 年 7 月 10 日

中科院感光化学所

2000 年 7 月

纳米结构分离、检测材料之研究

内 容 摘 要

本报告由两部分工作组成。

第一部分，以氧化锌纳米微粒为模型材料，探讨了表面光电压技术在检测领域应用的可行性。首先，采用溶胶凝胶方法制备了两种氧化锌纳米微粒，以表面光电压谱为主要研究手段，结合红外、热重分析、差热分析等分析手段，对制备条件对颗粒表面性质的影响进行研究，证实表面光电压谱对纳米结构半导体材料表面状态的敏感性。随后，以焙烧手段改变氧化锌颗粒表面乙酸分子的吸附状态。表面光电压谱研究表明，乙酸的脱附在颗粒表面引入表面态能级，在电场诱导下，将氧化锌光响应从 380 纳米拓宽至 800 纳米。这一表面态光响应可随乙酸分子再吸附而被猝灭。最后，结合上述研究提出了表面光电压技术应用于检测领域的进一步研究思路。

在第二部分，进行了纳米结构生物学磁分离材料的制备及磁分离性能研究。利用在位合成方法制备了葡聚糖/ Fe_3O_4 复合纳米微粒；基于表面工程的思路，利用乳液聚合方法，制备了聚合物/ Fe_3O_4 /聚合物三层结构复合纳米乳液球。利用紫外可见吸收光谱、红外光谱、透射电镜、热重分析、电导滴定等手段确定了颗粒的结构。利用穆斯堡尔谱研究了颗粒的磁学性质。最后，利用自制高梯度磁分离装置测试了复合磁性颗粒的磁分离性能。并研究了复合颗粒在不同酸度介质中的稳定性。

关键词：纳米结构材料，检测，磁分离，表面光电压谱，氧化锌， Fe_3O_4 ，乳液聚合

Study on Nanostructured Functional Materials for Separation and Detection

Abstract

This report consists of two parts of work.

In the first part, we discuss the application of surface photovoltaic technique in detection, using ZnO nanoparticles as model material. Firstly, we prepared two kinds of ZnO nanoparticles. Then using surface photovoltage spectroscopy (SPS) as the main means, together with other analytical means such as FTIR, TGA, DTA, we discuss the difference in surface properties of two kinds of particles. This research proved the sensitivity of surface photovoltaic technique on the surface properties of nanostructured semiconductor materials.

Secondly, we change the adsorption state of acetic acid on the surface of particles by calcination. Studying by SPS showed that the desorption of acetic acid introduced surface states in the bandgap of ZnO particles. Induced by electric field, the surface states extended the photovoltaic response from 380 nm to 800 nm. When the particles adsorbed acetic acid vapor again, the photovoltaic response of surface state was quenched. Finally, on the basis of the above research, we put forward the research plan on applying surface photovoltaic technique to detection.

In the second part, we prepared two kinds of nanostructured composite particles for biological magnetic separation and study their separation quality by high gradient magnetic field. We prepared Dextran/Fe₃O₄ composite particles by in-situ synthesis. We prepared polymer/Fe₃O₄/polymer sandwiched composite latex spheres by emulsion polymerization, based on the idea of surface

engineering. We characterized the two kinds of particles by TEM, UV-Vis, FTIR, TGA, conductivity titration. All the results proved the formation of composite particles. We studied the magnetic properties of composite particles by Mossbauer spectroscopy. Finally, we measured the separated quality of composite particles by a home-made high-gradient magnetic separation equipment And study the stability of composite particles in medium with different pH value.

Keywords: *Nanostructured materials, Detection, Magnetic separation, SPS, ZnO, Fe_3O_4 , Emulsion polymerization*

目 录

第一章 引言	1
1.1 纳米结构材料用于化学传感器	2
1.1.1 自组装膜界面敏感材料	2
1.1.2 胶体晶体界面敏感材料	4
1.2 生物学检测材料进展	6
1.2.1 纳米金基因诊断材料	6
1.2.2 半导体纳米晶生物学荧光探针材料	8
1.2.3 生物学磁性分离与检测材料	9
1.2.3.1 生物学磁性分离技术简介	9
1.2.3.2 生物学磁性分离与诊断材料	12
1.3 工作概述	14
1.4 参考文献	14
第二章 表面状态对氧化锌颗粒光电性质的影响	18
2.1 引言	18
2.2 实验部分	19
2.2.1 试剂与仪器	19
2.2.2 样品制备	19
2.3 结果与讨论	20
2.3.1 氧化锌纳米微粒的制备与表征	20
2.3.2 改变氧化锌颗粒表面状态对光电性质的影响	28
2.4 结论	34
2.5 参考文献	34
第三章 两种磁性纳米复合微粒的制备、表征与磁分离性能	36
3.1 概述	36
3.2 实验部分	37
3.2.1 试剂与仪器	37
3.2.2 Fe ₃ O ₄ 纳米晶的制备	37
3.2.3 Fe ₃ O ₄ /葡聚糖复合纳米微粒的制备	37
3.2.4 聚合物/Fe ₃ O ₄ /聚合物三层复合纳米微粒的制备	38
3.2.5 高梯度磁场分离	39
3.3 结果与讨论	40

3.3.1 Fe ₃ O ₄ 纳米晶的制备与表征	40
3.3.2 Fe ₃ O ₄ /葡聚糖复合纳米微粒	44
3.3.3 聚合物/Fe ₃ O ₄ /聚合物三层复合纳米微粒	47
3.3.3.1 聚合物胶乳的制备	47
3.3.3.2 聚合物/Fe ₃ O ₄ /聚合物三层复合纳米微粒的制备与表征	50
3.4 结论	56
3.5 参考文献	57
致谢	59
博士生期间发表论文目录	60
博士后期间发表论文目录	62
个人简历	64
永久通信地址	65

第一章 引言

毫无疑问,在二十世纪末纳米科学的诞生将成为人类科学技术史的一大里程碑。如果说在 1982 年, A. Efros 提出的纳米颗粒的量子限域机制^[1]还令人们感到过于抽象、感到困惑,那么,今天围绕纳米这两个字所发生的一切似乎都是必然的,甚或说,纳米已成为一种时髦。对于物理学家,纳米尺寸是他们从前忽视的一个维度。在这一维度里,物质的性质将介于原子或分子与体相材料之间,介于宏观与微观之间。他们称这一维度为介观。对于生物学家,纳米科学的诞生与发展将推动对生命科学中最为基本的问题的解答。他们研究的本就是纳米的范畴,从此将不在孤单。对于微电子学家,纳米科技意味着体积更小、速度更快、成本更低、耗能更少、效能更佳电子、光子、或光电子器件。那么,对于化学家呢?化学家不必将注意力更多地集中于新的分子结构,而仅通过在纳米尺度上对现有材料的结构进行调控,即可满足对新型功能材料的要求。纳米科学带来了一场观念上的革命。

在化学家的眼中,纳米尺度的魅力在于其赋予材料的巨大的界面。乐于做统计的人会饶有兴趣地讲,粒径 20 纳米的纳米晶表面原子数为总原子数的 10%,粒径 5 纳米的纳米晶表面原子数可达总数的 40%,而粒径 1 纳米的纳米微粒表面原子数将达到总数的 99%。巨大的界面一方面会改变材料通常存在的物相^[2,3],另一方面,又提供了对界面进行修饰、复合以调制材料性质的契机。这可以在一些重要科技文献中获得验证。如,在太阳能利用方面,瑞士洛桑高等工业学校的 M. Gratzel 教授利用联吡啶钌配合物对 TiO_2 纳米晶薄膜敏化,制成的液结太阳能电池在太阳光下的转换效率达 7.1%,制作成本仅为硅基太阳能电池的 1/5-1/10,寿命长达 15 年^[4]。而在 1998 年,他们又报道了全固态 TiO_2 纳米晶薄膜光电池,光电转换效率可达 33%^[3]。在日本,东京大学的藤岛昭教授等开发的超双亲类界面功能材料,对水的接触角可接近 0° ,这类材料可以实现自清洁功能^[6,7]。在发光材料方面,美国加州大学伯克利分校的 A. Alivisatos 教授,借用电子学中的能带工程的概念,制备的 CdSe/CdS 核壳型颗粒的带边荧光量子产率达 50%,光稳定性大大提高,且发光位置随颗粒尺寸而变^[8]。目前,这方面的研究已经拓展到 CdSe/ZnS ^[9], InAs/InP ^[10], InAs/CdSe ^[10]等。在变色材料领域,人们利用 TiO_2 纳米晶与普鲁士蓝类染料复合,得到具有优异光致或光电变色性能的薄膜变色材料^[11,12]。在环保领域,利用半导体纳米颗粒膜降解水中与大气污染物的研究,同样是非常有价值的^[13,14]。对于导电高分子材料,与无机纳米微粒的

复合,大大改善了材料的力学、电学、磁学、及化学性质,这在 A. De 的综述中有详细的介绍^[15]。而作为纳米科学重要应用方向的检测、传感领域,也同样获得了长足的发展。下面,我们将分两部分简要介绍这一领域的若干新进展。

§1.1 纳米结构材料用于化学传感器

高性能化学传感器的开发是涉及国计民生的一类重大科技问题,有着极为广阔的市场前景。为解决已有化学传感器在成本、体积及性能上的弊端,现今化学传感器技术已向微型化、阵列化方向发展,同时兼顾检测方法的简便性和检测灵敏度及选择性^[16, 17]。构建化学传感器阵列包含四个步骤:设计合成合适的敏感界面材料;将界面材料整合到变换元件上;开发图形识别运算规则;系统集成。其中,对特定化学物质敏感的界面材料是传感器阵列的核心。拥有巨大的界面结构的纳米结构材料用于化学传感器是必然的。

1999 年, N. Wu 等在自然杂志上报道了利用 SnO_2 纳米晶薄膜进行 CO 传感的工作^[18]。他们发现由 2 纳米 SnO_2 纳米晶组成的薄膜的灵敏度达到 90 ($R_{\text{air}}/R_{\text{CO}}$), 是由 20 纳米 SnO_2 纳米晶组成的薄膜的 50 倍。M. Ghadiri 等利用多孔硅制成了对生物组分敏感的传感器^[19]。它的检测原理是利用光学干涉方法进行检测,表面修饰后的多孔硅,在吸附特定组分后,干涉图形发生变化,可进行定量分析,而且易于同现有硅基半导体器件相容。利用杂化染料分子^[20-22]或酶^[23]的 SiO_2 气凝胶或溶胶-凝胶膜,以荧光或吸收光谱进行特定组分的传感也是一个较有前途的方向,这类材料可以制备到光纤末端,实现传感元件的微型化^[24]。下面,我们将就近年来出现的两种新型界面敏感材料进行介绍。

1.1.1 自组装膜界面敏感材料

界面敏感材料是多种多样的,可以是无机材料、也可以是有机材料。选择何种材料由检测对象与环境决定,但它们都需要满足选择性、成本、使用寿命、易于制备等方面的要求。对于有机材料,应该是化学专一的、廉价的、可长期使用的、易于固定在变换元件表面的、以及对外界有快速响应。自组装膜技术的发展为有机界面敏感材料的设计提供了新思路。

利用自组装膜技术进行化学传感的研究始于八十年代末期。1988 年 I. Rubinstein 和 J. Sagiv 等人在英国<<自然>>杂志上发表了他们的研究成果^[25]。他们在金基底上组装带有乙酰丙酮基团的巯醇自组装膜,利用这种基团对金属离子的选择性吸附,以电化学方法进行离子检测。随后, W. Gopel

等利用端基为笼状主体基团的自组装膜，利用主客体识别作用，实现了气态小分子四氯乙烯的检测^[26]。而 A. Ricco 等的研究将自组装膜材料进一步拓展到了环糊精和树枝状高分子，利用表面声学特性或质量的变化进行检测^[27-29]。与其他方法相比，自组装膜具有快速响应的优点，但由于膜中活性基团的数目有限，限制了这种方法的检测限度。最近，I. Willner 的研究将这一方法向前推进了一大步^[30]。

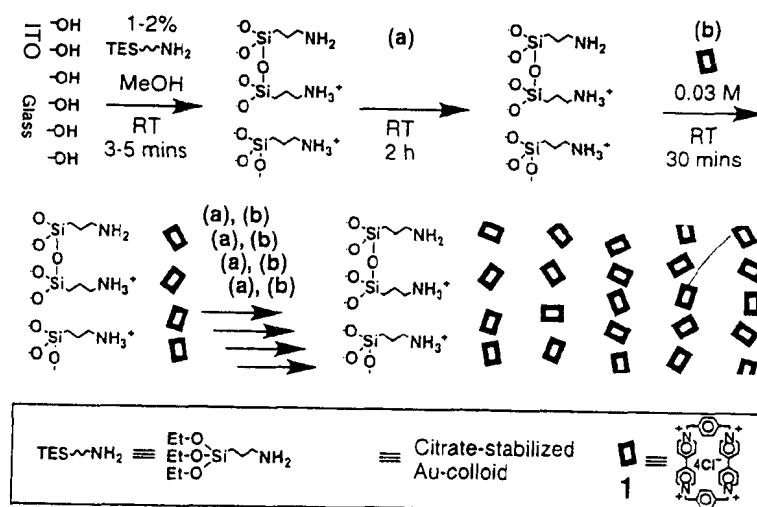


Fig. 1.1 Stepwise Assembly of the Three Dimensional Array of the Bis-Bipyridinium Cyclophane and Au

I. Willner 的研究思路是利用自组装技术制备尽可能粗糙的界面，以提高活性基团的数目。为此，他们制备了金胶粒与环状 π -受体的交替多层膜。制备过程示于图 1.1 中。他们利用柠檬酸还原法制备了表面带有负电荷的金胶粒，而后将金胶粒吸附于表面氨基化的基底上。环状受体中有带正电荷的紫晶基团，可以直接吸附与金颗粒表面，将金颗粒交联。如此交替吸附可制备多层膜。多层膜中，敏感物种是环状受体，它可以与溶液中的 π -给体形成给-受体络合物；金颗粒作为微电极，提供了相对粗糙的界面。利用这种自组装膜，I. Willner 等进行了对苯二酚的检测。图 1.2 是自组装膜对不同浓度对苯二酚的测试结果。这种薄

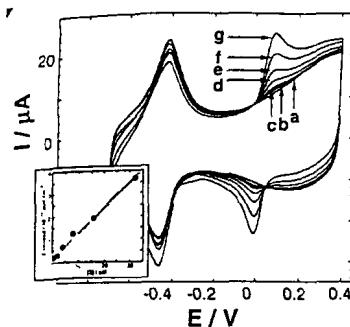


Fig.1.2 Cyclic voltammograms of the layered film in the presence of 1×10^{-5} M hydroquinone : a) unmodified ITO electrode, (b-f) from one to five layers

膜可以检测 10^{-6} - 10^{-4} M 的对苯二酚。而且,简单的淋洗即可使敏感界面再生。

1.1.2 胶体晶体界面敏感材料

胶体晶体(又称光子学晶体)的研究热潮始于本世纪 90 年代^[31-43]。顾名思义,胶体晶体是由尺寸在 50-500 纳米的胶体颗粒堆砌而成的周期性结构,胶体晶体中颗粒间距可以数倍于颗粒直径。由于颗粒与介质介电常数的差别,这种周期结构反映了介电常数的周期性变化。与可衍射 X-射线的原子晶体相似,胶体晶体可以对紫外、可见、及近红外区的电磁辐射进行衍射,衍射条件符合 Bragg 方程。由于胶体晶体中颗粒介电常数可以与介质有很大区别,胶体晶体对光子的散衍射能力是极高的,这一性质导致某一波长范围的光子将无法通过胶体晶体。如:几百微米厚的聚苯乙烯胶体晶体对一定波长光的透过率仅为 10^{-8} ^[44]。借用半导体的语言,胶体晶体有一光子带隙,带隙位置由晶格周期性决定,能量在光子带隙内的光子无法通过晶体。

胶体晶体是由尺寸非常均匀的胶体颗粒在液相中自组织而成,由于颗粒表面带有较高密度的电荷,为将库仑排斥作用降至最小化,颗粒间将形成周期性结构。通常胶体晶体具有两种晶体结构,一种为立方面心结构,另一种为立方体心结构。颗粒单元多选用易于制备的均匀球形颗粒,如 SiO_2 、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺等。而金属及半导体材料等,由于不易获得均匀的球形

颗粒,研究较少。这在一定程度上限制了材料的性能。但是,近两年来,国际上几个小组先后报道利用 SiO_2 或聚苯乙烯胶体晶体为模板,制备具有周期性球形空腔结构的金属、陶瓷、半导体、聚合物材料,这实际是另一种构型的光子学晶体材料^[45-53]。

胶体晶体的光学性质与其晶格周期、颗粒及介质介电常数直接相关,因此在化学传感器领域有潜在的应用背景。图 1.3 是美国的 S.A. Asher 教授的

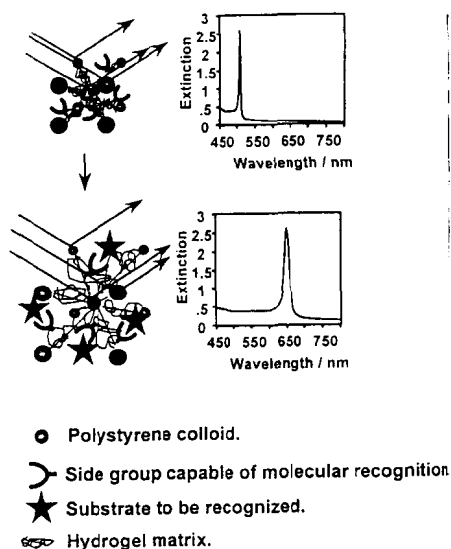


Fig. 1.3 General motif for the PCCA sensors. In principle any molecular recognition agent can be attached to the hydrogel polymer to produce an PCCA sensor.

研究构想^[54]。Asher 在聚苯乙烯胶体晶体中聚合水溶性丙烯酸胺，生成的聚丙烯酰胺在成水凝胶的同时将聚苯乙烯颗粒交联。这样，形成的交联的胶体

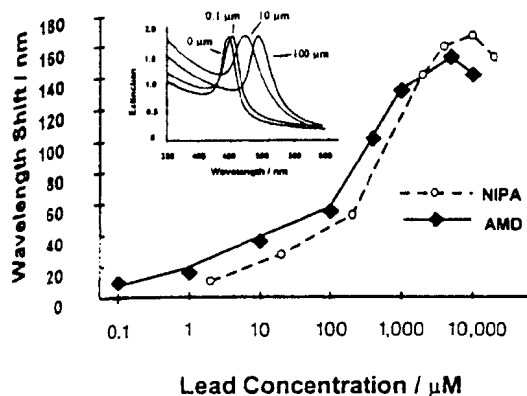


Fig.1.4 Dependence of diffraction on PbAc_2 concentration. Inset shows dependence of the extinction spectra of the PCCA sensor at different PbAc_2 concentration.

晶体的周期结构将不为外界环境所破坏。如果在交联的胶体晶体中引入具有识别功能的化学活性基团，这些基团与底物的识别将引起胶体晶体的收缩或膨胀，引起光学消光带位置的改变。

Asher 等将冠醚取代的丙烯酸胺与聚苯乙烯胶体晶体共聚，制备了对 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 K^{+} 敏感的交联胶体晶体 (PCCA) ^[55,56]。当向 PCCA 中加入上述离子时，离子被冠醚所络合，在凝胶骨架上引入正电荷。为保持体系电中性，负电荷向束缚的正电荷运动，导致凝胶渗透压增高，并发生膨胀。束缚离子越多，膨胀越明显。凝胶的膨胀增大了颗粒间距，引起光学消光带的红移。图 1.4 为 PCCA 对 Pb^{2+} 的检测结果， Pb^{2+} 浓度区间为 20 ppb-2000 ppm。其中，4 ppm Pb^{2+} 引起的光学性质的改变即可为裸眼感知。水凝胶的体积膨胀在 2000ppm 时达到最大值，进一步增大 Pb^{2+} 浓度将引起凝胶的收缩。凝胶的膨胀与收缩是完全可逆的，如果将凝胶浸泡与纯水中，随 Pb^{2+} 的渗出，凝胶的光学性质将复原。

这种检测技术的选择性由识别过程的选择性决定。18-冠醚-6 基团对 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 的络合系数相近，因此这两种离子间的相互干扰是无法排除的。对于 K^{+} ，只有当它的浓度是 Pb^{2+} 的 200 倍时才会产生明显的干扰， Na^{+} 要有 2000 倍的浓度才会影响 Pb^{2+} 的检测。与冠醚不发生识别作用的离子对检测不构成干扰。

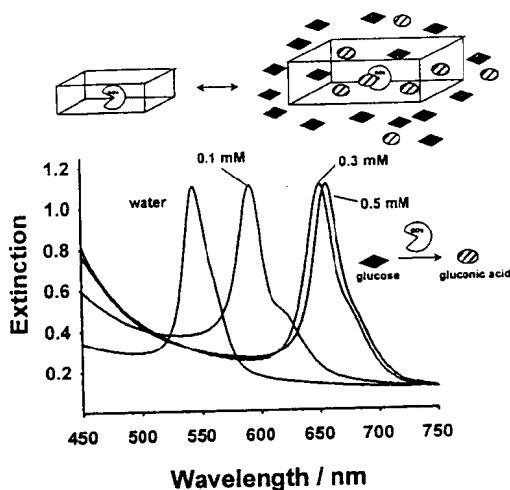


Fig.1.5 Extinction spectra of PCCA sensor at different glucose concentration

Asher 等还制备了对葡萄糖敏感的 PCCA 传感器^[55, 56]。他们利用生物素-亲合素相互作用, 向 PCCA 中引入葡萄糖氧化酶。加入葡萄糖溶液后, 凝胶膨胀, 光学消光带红移(见图 1.5)。这种检测过程的原理是, 葡萄糖酶将葡萄糖氧化成葡萄糖酸后, 自身由电中性变为负电性, 由于渗透压的增高, 凝胶膨胀。这种传感器具有较高的检测灵敏度。在除氧状态下, 对葡萄糖的最低检测浓度为 10^{-12}M 。而且, 由于葡萄糖酶的专一性, 传感器的选择性也较好, 对蔗糖、甘露糖等均无响应。

PCCA 代表了一种全新的检测观念: 利用对光衍射波长的变化可以很方便地进行化学物质的检测; 在将来, 将 PCCA 与光纤复合, 既可以实现对化学物质的遥测, 又可以实现对多种物质的阵列化同时检测。

§1.2 生物学检测材料进展

1.2.1 纳米金基因诊断材料

特定次序 DNA 片段的检测是很重要的科学问题, 其价值不仅在于将对疾病起源的认识推进到基因水平上, 还可以在其他领域如法医学上有重要应用。现有的较为成熟的 DNA 片段检测方法是利用放射性物质或发光分子作为探针, 探针结合到特定次序的寡核苷酸片段上, 与目标 DNA 分子杂化(也就是结合), 通过对放射性或发光的检测实现特定序列 DNA 片段的鉴定。但这些方法在检测的简易性与灵敏度上还存在不足。美国西北大学的 Mirkin 教授基于纳米材料学的最新进展, 开发了利用胶体金颗粒聚集状态与颜色关系实现 DNA 片段检测的方法^[57-64]。

自然界中的单质金颜色为黄色。但当金被制成胶体时, 颜色发生变化^[65-68]。如尺寸为 13 纳米的金颗粒颜色为宝石红色。早在 150 年前, 英国科学家法拉第即发现了这一现象, 法拉第同时发现, 随着颗粒间距的减小, 体系颜色由红色向兰色转变。金胶体特殊颜色的缘由引起科学家极大的兴趣。目前, 一致的认识是金颗粒的颜色缘自表面等离子体吸收^[69]。对于 13 纳米金颗粒, 其等

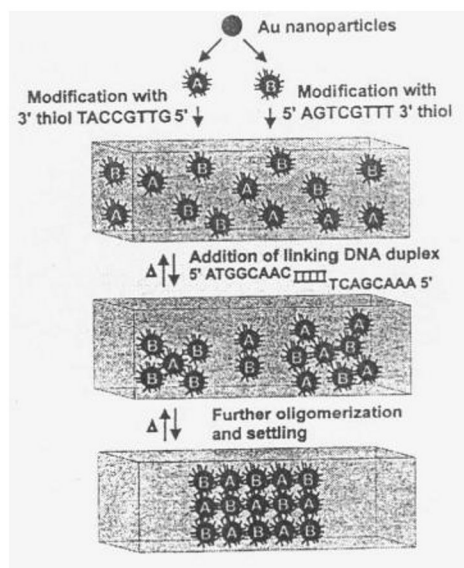


Fig.1.6 The initial assembly strategy adopted, in which two batches of gold nanoparticles were prepared and each was functionalized with noncomplementary single-stranded DNA

离子体吸收带位于 520 纳米, 因此体系呈宝石红色。等离子体吸收带受介质及颗粒间距影响较大。当颗粒因聚集而间距减小时, 吸收带变宽且向长波方向移动, 体系颜色转为兰色。金胶体等离子体吸收带极强, 如 13 纳米金 520

纳米处摩尔消光系数可达 $3.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 是吸收最强的有机染料分子的 10^3 倍^[70]。因此, 利用金胶体颜色变化可以实现超微量比色分析。

C. Mirkin 等用这种方法首先实现了单链寡核苷酸的检测^[58]。过程示于图 1.6 中。他们根据待检核苷酸碱基序列合成了与之相互补的两种寡核苷酸片段, 再利用巯基基团将这两种片段分别连接到金颗粒表面上, 得到两种金颗粒探针。将两种探针与待检寡核苷酸片段在溶液中混合, 由于碱基对间的识别, 金颗粒发生聚集, 颜色由红色转为兰色。这一过程是完全可逆的, 将聚集体系升温至 80°C , 金颗粒重新分散成红色胶体。图 1.7 反映了聚集一再分散过程

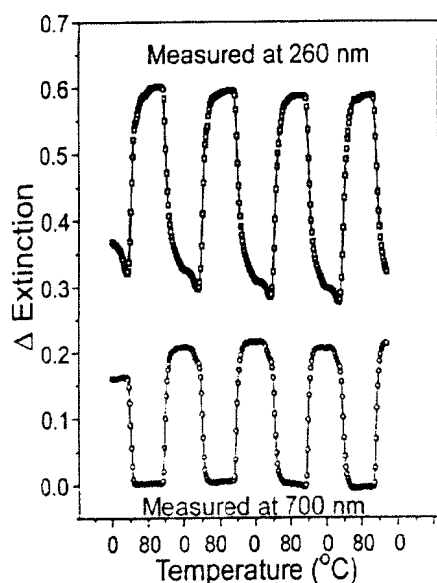


Fig. 1.7 Extinction changes at 260 nm and 700 nm as a function of temperature for DNA-linked particles

体系吸光度的变化。这一方法具有极高的检测灵敏度, 可以检出浓度在 10^{-15} M 的待检片段。

随后, C. Mirkin 等又利用这一方法进行了 DNA 双螺旋的检测。他们选择炭疽 (anthrax) DNA 作为研究对象, 在炭疽 DNA 中部选择一段含 141 个碱基的片段, 利用 PCR 技术得到与之相匹配的两段单链寡核苷酸, 结合到 A,B 两种金胶体上(示于图 1.8

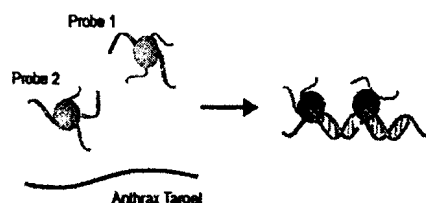


Fig.1.8 Schematic diagram of detection of anthrax DNA

中)。而后, 将炭疽 DNA 升温解旋, 加入这两种标记后的金胶体, 再将体系降温。由于寡核苷酸链较短, 与炭疽 DNA 中可识别片段的结合在动力学更为有利, 因此颗粒与该片段发生作用, 导致颗粒的聚集。

金颗粒比色检验方法与传统方法相比具有明显的优越性。如: 对于含 30

个碱基对的 DNA 片段, 以 260nm 处吸光度的变化测定升温解螺旋过程, 连

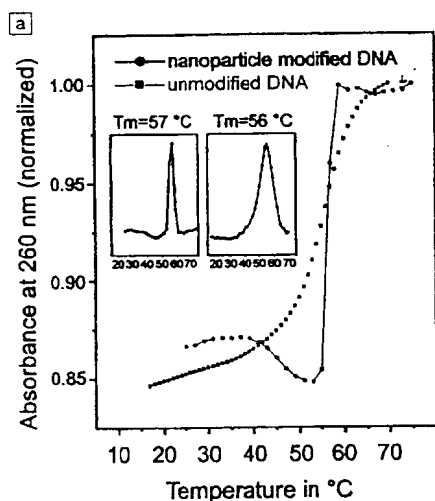


Fig. 1.9 A comparison of the melting transitions for a 30-mer duplex and nanoparticles linked with the same 30-mer duplex

接金颗粒的体系与不含金颗粒的体系相比有更为显著的相变过程 (见图 1.9)。这得益于金颗粒的极强的吸收能力。C. Mirkin 还考察了不同失配情况对检测过程的影响, 结果表明, 只有在待检片段与探针片段完美相配的情况, 才能得到尖锐的相变曲线。由于 PCR 技术可以合成出任意碱基序列的 DNA 片段, 而金胶体的制备技术非常成熟, 这种检测方法预期会有广泛的应用。

1.2.2 半导体纳米晶生物学荧光探针材料

荧光探针技术是生物学、医学中一种常用的检测、标记技术。目前较为成熟的荧光探针多为有机染料分子, 或含有有机染料分子的聚合物微球^[71]。染料分子, 如罗丹明, 具有很高的荧光量子产率。但是, 染料分子共有的缺点是激发光谱较窄, 发射光谱带较宽, 发射峰不对称并在红区有较长的拖尾, 同时稳定性较差。而荧光定量分析方法多采用多色分析技术, 即同时检测多个波长下的发光强度。采用染料探针一方面对激发光源提出较高的要求, 另一方面利用多通道检测技术进行检测时存在交叉表达问题, 难于定量化。因此, 理想的荧光探针应具有窄的、对称的发光带, 尽可能宽的激发光谱带。半导体纳米晶制备技术的发展为这一问题的解决提供了新方向。

现有研究表明, 半导体纳米晶的发光光谱依组成、尺寸而变, 可在 400-2000 nm 区间可调。如 CdSe^[72]、InP^[73] 为可见荧光, InAs^[72] 为近红外荧光。而核壳结构大大提高了半导体纳米晶的荧光量子产率, 对于 CdSe/CdS 核壳颗粒, 其量子产率可达 50%, 可与染料分子相比。图 1.10 为不同粒径的 CdSe、InP

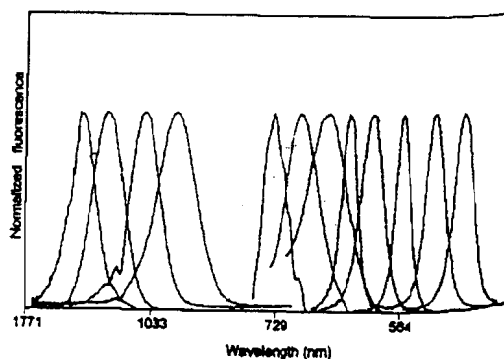


Fig. 1.10 Size- and material-dependent emission spectra of five kinds of CdSe, three kinds of InP and four kinds of InAs nanocrystals

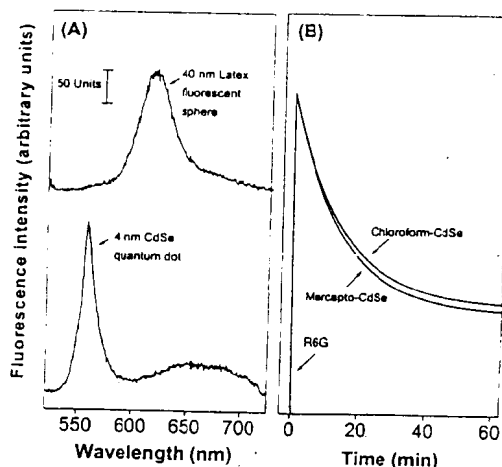


Fig.1.11 Comparison of (a) photophysical properties and (b) photostability of CdSe/ZnS nanocrystals and organic dye fluorescent latex spheres.

制造。

1998 年美国加州大学伯克利分校的 A. Alivisatos 教授^[75]和美国印地安那大学的 S. Nie^[74]研究小组分别在<<科学>>杂志上报道了利用 CdSe 纳米晶探针进行生物学荧光分析的工作。图 1.12 所示是 S. Nie 的研究思路。他利用表面修饰巯基乙酸的 CdSe/ZnS 核壳颗粒与铁传递蛋白结合, 将这种探针与培养的 Hela 细胞进行孵化, 在荧光显微镜下观察到探针已被细胞吞噬。这说明与纳米晶探针复合后的铁传递蛋白仍具有生物活性。S. Nie 等也将核壳颗粒与 IgG 复合, 并利用荧光显微镜观察到抗体与抗原的结合。

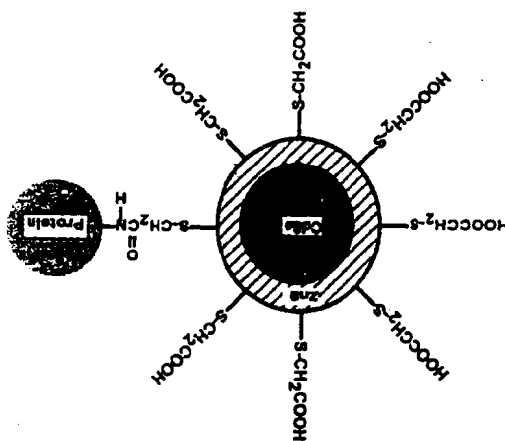


Fig.1.12 Schematic of a CdSe/ZnS nanocrystals that is covalently coupled to a protein

1.2.3 生物学磁性分离与检测材料

1.2.3.1 生物学磁性分离技术简介

磁性药物制剂在医学上的应用已有多年的历史, 各种成型的制剂包括注射用磁性微球、口服磁性片剂和胶囊剂、磁性造影剂、放射性磁性治疗剂等