

高度規則排列的 Langmuir-Blodgett 銀截半立方體薄膜 作為表面輔助雷射脫附質譜之無基質樣品載台

國立臺灣師範大學化學系(所) 陳家俊
國立臺東大學應用科學系 胡焯淳 陳尹杰

前言

表面輔助雷射脫附質譜(SALDI/MS)已被廣泛用於分析小分子($m/z < 500$ Da)。透過無機奈米材料作為基質, SALDI/MS 有以下幾種優勢:簡單的樣品製備、高的訊雜比、優異的耐鹽性及快速的數據收集。

近年來,許多科學家利用各種無機奈米材料如:金屬、金屬氧化物、半導體及碳材作為基質應用於 SALDI/MS 的檢測,並證實無機奈米材料是檢測小分子的有效基質。由於無機奈米材料在滴入樣品孔中經常分佈不均勻,在樣品載台上產生熱點(hot spot),導致檢測的再現性不佳。然而最近的一些研究中,利用基質塗覆於鋼板上形成薄膜的方式,可控制輔助基質的含量及均勻性,增強檢測時的訊號強度及再現性。

Langmuir-Blodgett (LB)是一種控制奈米粒子及奈米結構組合的技術,具有高生產力、低成本及簡單操作等優點。此技術可連續調整粒子的密度、間距,達到均勻排列的效果。此外 LB 薄膜可很容易的利用浸塗(Dip-coating)的方式,等水蒸散後即可得到固態薄膜。本研究藉由此技術大規模製備出高品質且均勻的薄膜作為 SALDI/MS 樣品載台,改善檢測時的訊號強度及再現性。

在此研究中,我們利用立方體(cube)、截半立方體(cuboctahedron)及八面體(octahedron)三種不同形狀的銀奈米晶體分別製備出三種 LB 薄膜,作為樣品的載台。並利用 SALDI/MS 檢測葡萄糖,同時並與常用的商用基質如 CHCA 和 DHB 比較其檢測性能。

銀奈米晶體製備

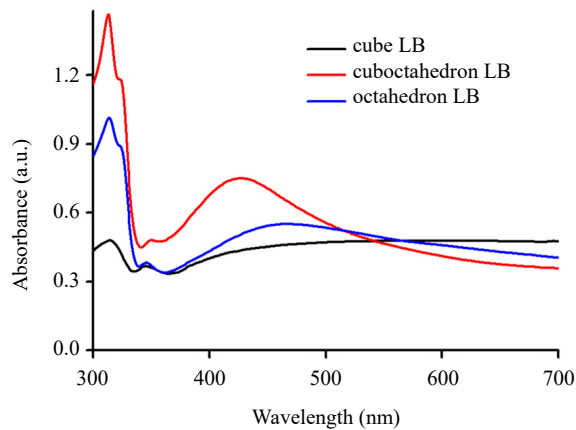
我們利用多元醇反應來合形成狀可控的銀

奈米晶體。首先,將 0.80 g CuCl_2 溶解於 10 mL 1,5-pentanediol (PD),裝於小瓶中並以超音波/渦旋震盪約 10 分鐘。接著配製含有 120 mM 及 240 mM 兩種不同濃度的 AgNO_3 溶液作為反應的前驅物。其中 120 mM AgNO_3 是將 0.2 g AgNO_3 和 20 μL CuCl_2 溶液分散在 10 mL PD 中,並以超音波處理約 30-60 分鐘至完全分散,來作為合成銀立方體的前驅物。而 240 mM 的 AgNO_3 前驅物是以 0.40 g AgNO_3 和 40 μL CuCl_2 溶液分散在 10 mL PD 中,再超音波處理約 60-120 分鐘至完全分散,作為合成截半立方體及銀八面體的前驅物。另外,將 0.20 g PVP 懸浮於 10 mL PD 並超音波/渦旋震盪約 30 分鐘後形成 PVP 母液。在進行多元醇反應之前,將 20 mL PD 裝在 100 mL 圓底燒瓶中,然後放置在 190°C 油浴槽中,攪拌預熱 10 分鐘。

合成銀立方體時,每分鐘注入 500 μL 的 120 mM AgNO_3 至上述加熱的 20 mL PD,並每 30 秒加入 250 μL PVP 母液,直至溶液變成不透明表示生成銀立方體。所合成出的銀立方體之後繼續加入 240 mM AgNO_3 前驅物和 PVP 母液以合成截半立方體和銀八面體,持續添加 20-25 分鐘以形成截半立方體,持續添加 65-70 分鐘以形成銀八面體。之後,利用乙醇洗滌,再以 12000 rpm 離心 20 分鐘把銀奈米晶體從 PD 溶劑中分離出。去除上清液後,將銀奈米晶體重新分散於 25 mL 乙醇中。洗滌過程重複兩次。最後將銀奈米晶體分散於 5 mL 乙醇中用於 LB 組裝過程。

Langmuir-Blodgett 薄膜組裝

將銀奈米晶體懸浮於溶液表面,是組裝銀奈米 LB 薄膜最重要的關鍵,本研究利用 200 μL 上述合成的銀奈米加入 500 μL 氯仿中。將含有銀奈米晶體的乙醇/氯仿溶液滴置 LB 槽中的淨



圖一 立方體、截半立方體及八面體的紫外/可見光光譜

水表面，再以 10 cm min^{-1} 的速度向內進行壓縮，直到表面壓力達 16 m Nm^{-1} 為止。把裁剪好的鋼板 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) 垂直浸入溶液中，再緩慢拉出，即可得到銀奈米晶體 LB 薄膜。

SALDI/MS 測量

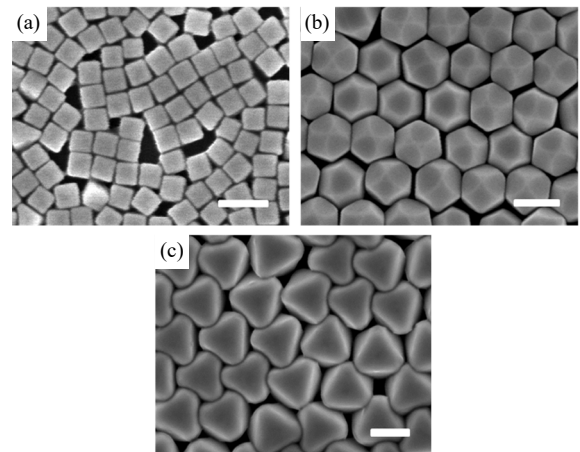
使用 1.25 m 飛行管柱的反射式 SALDI/MS 以正離子模式下進行質譜分析，採用 337 nm 波長的氮氣雷射，放射脈衝持續時間為 4 ns ，頻率為 10 Hz 。檢測葡萄糖時，將 $1.5 \mu\text{L}$ 葡萄糖溶液直接沉積在 LB 薄膜上，不須再而外添加其他基質，並在空氣中乾燥後上機偵測。所有實驗皆重複至少三次，以確保再現性。

結果與討論

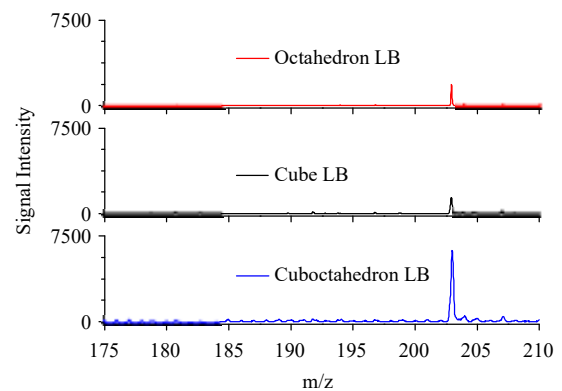
紫外/可見光光譜中，三種銀奈米晶體 LB 薄膜在 337 nm 波長處皆有良好的吸收（圖一），與 SALDI/MS 的雷射波長很接近，可吸收雷射波長並轉移能量至樣品上，適用為輔助基質。而且，三種銀奈米晶體 LB 薄膜中又以銀截半立方體 LB 薄膜在 337 nm 波長處，具有最高的吸收值。

SEM 圖像中（圖二），銀截半立方體 LB 薄膜相較於立方體與八面體 LB 薄膜有較多的六方形排列，缺陷處也來的較少，堆疊的完整性也是比較好的。

將三種奈米晶體利用 LB 法直接成膜於不銹鋼板上，並用於 SALDI/MS 檢測葡萄糖，可在 $m/z = 203$ 看到明顯的訊號，此為 $[\text{Glucose} + \text{Na}]^+$ 的訊號（圖三）。其中銀截半立方體 LB 薄膜有最



圖二 (a)立方體(b)截半立方體(c)八面體 LB 薄膜（比例尺為一微米）

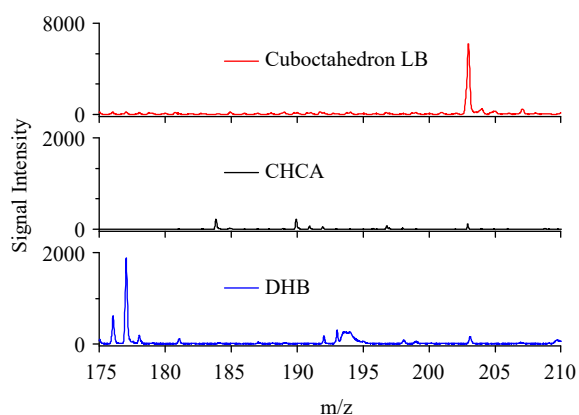


圖三 立方體、截半立方體與八面體 LB 薄膜為樣品載台檢測葡萄糖之質譜圖

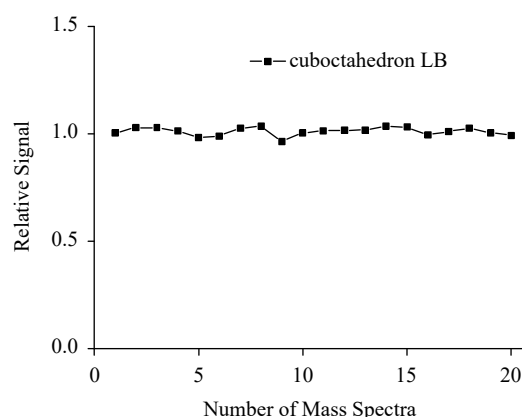
強的訊號值。可能的原因有兩種：一、銀截半立方體薄膜在 337 nm 波長有最高的吸收值，可以吸收更多雷射能量，然後轉化為熱量輔助葡萄糖的脫附與游離。二、晶體間空隙較小，可以將熱量均勻的傳遞給葡萄糖，減少熱的損失。

利用銀截半立方體薄膜作為基質，檢測葡萄糖的偵測極限為 $1 \mu\text{M}$ 。與商業基質 CHCA 和 DHB 比較檢測葡萄糖的能力，發現商業基質的訊號強度很弱，且訊雜比很低，說明以奈米晶體製成的 LB 薄膜較適合作為輔助基質檢測葡萄糖（圖四）。此外也成功檢測麥芽糖 $m/z = 364.51$, $[\text{Maltose} + \text{Na}]^+$ ，並可檢測血漿中的葡萄糖。

當使用無機奈米材料做為基質用於 SALDI/MS 檢測時，最常遇到的問題就是訊號的再現性。為了證實 LB 薄膜確實可以改善再現性間



圖四 截半立方體 LB 薄膜、CHCA 和 DHB 檢測葡萄糖之質譜圖



圖五 銀截半立方體 LB 薄膜為樣品載台量測葡萄糖的質譜再現性

題，將銀截半立方體 LB 薄膜作為基質重複偵測葡萄糖，相對訊號為 5.7%，說明具有良好的再現性（圖五）。理論上，銀截半立方體具有低熱容量及高熱導率，有利於葡萄糖脫附和離子化。且 LB 薄膜的均勻性質更促進了熱的傳遞效率，達到高靈敏度並改善再現性的問題。

結論

本篇成功開發了一種大量、高質量及簡單製備銀奈米晶體 LB 薄膜的方法，並作為 SALDI MS 檢測時的樣品載台。以立方體、截半立方體

及八面體三種銀奈米晶體 LB 薄膜製備作為樣品基板，用於 SALDI MS 檢測葡萄糖。並直接將葡萄糖直接沉積在樣品載台上，不需再添加另外的基質，即可得到高品質的質譜訊號。銀截半立方體 LB 薄膜它有獨特的物理性質及良好的均勻性，使其檢測葡萄糖時具有最高的訊號強度。且相比於商業基質，例如：CHCA 和 DHB，利用銀奈米晶體 LB 薄膜作為基質有較小的背景干擾及較大的訊雜比。此外在檢測葡萄糖時，能表現出很高的檢測靈敏度及良好的再現性。