

TƯƠNG TÁC GIỮA KEO NANO BẠC VỚI ION THUY NGÂN(II) VÀ SỰ THAY ĐỔI TÍNH CHẤT CỘNG HƯỞNG PLASMON BỀ MẶT CỦA NÓ

Nguyễn Bá Trung

Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng

Đền Toà soạn 15-11-2014; Chấp nhận đăng 21-12-2015

Abstract

Localized surface plasmon resonance of nanoparticles, especially AuNP and AgNP, has been extensively exploited in many applications related to chemical and biological sensing. AgNP shows the best dominant plasmon resonance characteristic compared to other nano metals. Therefore, it is quite sensitive to changes in the size and shape of nano particles, as well as external medium on the particle surface. This is the basis for exploiting this nature in the development of sensor systems. This work presents a chemical method to prepare AgNP colloidal systems which was then examined the physical characteristics through physical analyzes, including surface plasmon resonance characteristic, X-ray diffraction analysis (XRD) and TEM. Experimental results showed that the color of AgNP solution was changed, accompanying with a decrease in size of AgNP and a blue shift in absorption wavelength in the presence of Hg^{2+} , due to the chemical reaction between Hg^{2+} and AgNPs. The positive results of this work can be applied to the development of sensors based on the color change for quick screening Hg^{2+} in water samples.

Keywords. Silver nanoparticle, plasmon resonance, sensor, mercury, mercury analysis in water sample.

1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, các hướng nghiên cứu về nano kim loại đang được các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước tập trung khai thác trong nhiều ứng dụng khác nhau nhờ những tính chất lý thú của vật liệu khi ở kích thước tới hạn. Nhiều ứng dụng của vật liệu có kích thước nano đã được triển khai như vật liệu xúc tác, kháng khuẩn, cảm biến hoá học, sinh học, ...[1-4] dựa trên các tính chất đặc trưng về diện tích bề mặt riêng lớn, cũng như tính chất lượng tử của chúng.

Đối với các hạt nano Au, Ag có kích thước nhỏ hơn bước sóng của vùng ánh sáng khả kiến (400-700 nm), tính chất lượng tử được thể hiện rõ nét. Khi chiếu sáng, dưới tác dụng của điện trường ánh sáng tới, các điện tử trên bề mặt hạt AuNP, AgNP được kích thích đồng thời, dẫn tới một dao động đồng pha (dao động tập thể) gọi là hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt. Theo lý thuyết Mie (giới hạn cho các hệ có nồng độ hạt nhỏ và giả thuyết các hạt là tách biệt, không tương tác với nhau) điện trường được sinh ra do kích thích plasmon bề mặt cộng hưởng khi một hạt đơn lẻ không tương tác với phần còn lại trong môi trường xung quanh. Khi khoảng cách giữa hai hạt giảm đi sẽ có một dịch chuyển xảy ra trong phổ cộng hưởng plasmon và ta sẽ quan sát được thêm một đỉnh hấp thụ ở bước sóng dài hơn.

Bản chất của phổ hấp thụ không phải do sự dịch chuyển giữa các mức năng lượng mà là do hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt. Đối với các hạt dạng cầu, vị trí đỉnh cộng hưởng plasmon phụ thuộc vào các yếu tố như: bản chất vật liệu (hằng số điện môi của vật liệu ϵ_0), hình dạng, kích thước của hạt nano, môi trường xung quanh kim loại đó (ϵ_m hoặc tỷ số ϵ_0/ϵ_m). Vì vậy, tính chất cộng hưởng plasmon của vật liệu sẽ thay đổi khi có sự biến đổi về kích thước của hạt hay chiết suất của môi trường trên bề mặt hạt. Điều này cho phép khai thác tính chất cộng hưởng plasmon của AuNP, AgNP trong nhiều ứng dụng khác nhau, đặc biệt trong cảm biến hoá, sinh học.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp điều chế AgNP từ tiền chất ban đầu là $AgNO_3$ với chất khử $NaBH_4$ và khảo sát tính chất cộng hưởng plasmon của dung dịch keo AgNP khi có mặt ion Hg^{2+} , từ đó định hướng cho việc xây dựng hệ cảm biến hoá học dựa trên sự thay đổi tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt keo AgNP khi tương tác với Hg^{2+} .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

Nước cất được sử dụng trong nghiên cứu là

nước cất 2 lần. Hoá chất được dùng thuộc loại tinh khiết, sử dụng không cần tinh chế lại, gồm: AgNO_3 , NaBH_4 , Chitosan (DDA ~ 80 %) được sản xuất ở hãng Sigma-Aldrich; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ của hãng Merck (Đức). Dung dịch chitosan 1 % được chuẩn bị bằng cách hoàn tan chitosan rắn trong dung dịch axit axetic 1 %; dung dịch muối Hg^{2+} được pha từ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; dung dịch NaBH_4 0,1 M được chuẩn bị ngay trước khi sử dụng.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp dung dịch keo AgNP

Dung dịch keo AgNP được tổng hợp bằng phương pháp khử AgNO_3 với tác nhân khử NaBH_4 . Quá trình tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ phòng có sử dụng chitosan là chất làm bền. Quy trình tổng hợp AgNP được thực hiện như sau: Cho vào cốc phản ứng hỗn hợp chứa 97 mL H_2O và 2,4 mL chitosan 1 %, khuấy đều hỗn hợp trên máy khuấy từ. Ngay sau đó, 400 μL dung dịch AgNO_3 (10 mM) được thêm từ từ vào dung dịch trên, khuấy kỹ (nồng độ Ag^+ lúc này sẽ là 0,04 mM) với tốc độ khuấy 500 vòng/phút. Quá trình khử ion Ag^+ thành tập hợp AgNP được thực hiện bằng cách thêm tiếp một lượng chính xác dung dịch NaBH_4 0,1 M (sử dụng ngay sau khi pha). Hỗn hợp phản ứng chuyển dần từ không màu sang màu vàng sẫm, tiếp tục giữ hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ phòng trong 60 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Sản phẩm dung dịch keo AgNP đã tổng hợp được bảo quản ở 10 °C trong lọ thủy tinh tối màu.

2.1.2. Phân tích các đặc trưng của vật liệu AgNP đã tổng hợp

Đặc trưng cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt AgNP được xác định bằng cách đo quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis trong khoảng bước sóng từ 250-800 nm.

Hình dạng và kích thước của các hạt AuNP được xác định thông qua chụp ảnh truyền qua TEM có độ phân giải cao trên máy JEOL JEM 1100.

Cấu trúc tinh thể của các hạt AgNP trong nền chitosan được xác định bằng nhiễu xạ tia X trên máy Bruker AXS D8 Advance.

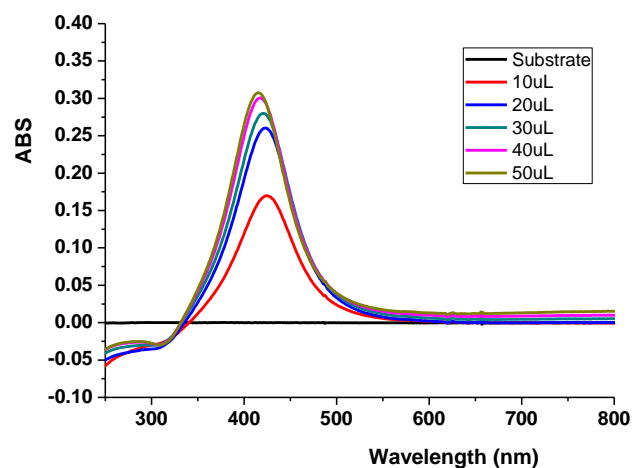
2.1.3. Nghiên cứu tương tác của keo AgNP với ion Hg^{2+} trong nước

Tương tác của ion Hg^{2+} với dung dịch keo AgNP được thực hiện ở nhiệt độ phòng theo quy

trình sau: Lấy 4,8 mL dung dịch keo AgNP, thêm thể tích chính xác nước và muối Hg^{2+} theo tỉ lệ thể tích (μL) dung dịch $\text{AgNP}:\text{H}_2\text{O}:\text{Hg}^{2+} = 4800:x:y$ (với $x + y = 200$). Quan sát sự đổi màu và ghi lại phổ cộng hưởng plasmon bề mặt của dung dịch keo AgNP sau 5 phút phản ứng tính từ thời điểm cho Hg^{2+} vào dung dịch keo AgNP.

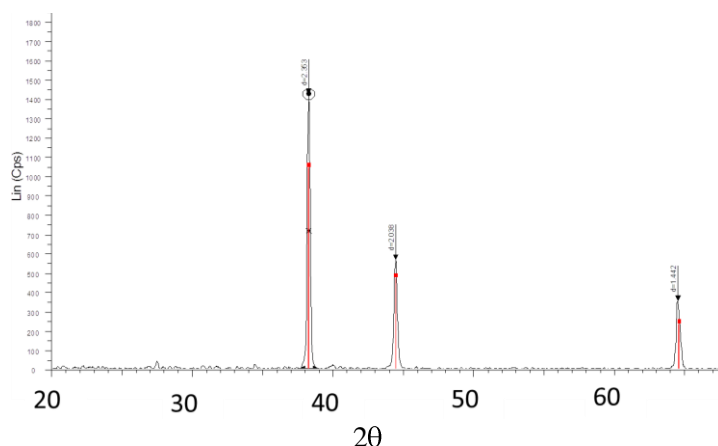
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày phổ cộng hưởng plasmon bề mặt của dung dịch keo AgNP được điều chế theo quy trình 2.2.1 ứng với các thể tích dung dịch chất khử NaBH_4 0,1 M khác nhau. Kết quả thể hiện ở hình 1 cho thấy khi tăng thể tích dung dịch NaBH_4 từ 10 μL đến 50 μL , cường độ tín hiệu cộng hưởng plasmon bề mặt của dung dịch keo AgNP tăng, chứng tỏ có sự tăng lên về nồng độ của dung dịch keo AgNP khi tăng thể tích của chất khử. Nồng độ AgNP trong dung dịch đạt giá trị cực đại và không đổi khi sử dụng 40 μL dung dịch NaBH_4 0,1 M.



Hình 1: Phổ UV-Vis của dung dịch keo AgNP điều chế ở các thể tích khác nhau của NaBH_4 0,1 M. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng theo tỉ lệ về thể tích: H_2O : 9,7 mL; Chitosan 1%: 240 μL ; AgNO_3 10 mM: 40 μL

Dung dịch keo được ly tâm thu lấy AgNP, sau đó được phân tích nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc tinh thể. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của keo AgNP trình bày ở hình 2 cho thấy trên giản đồ xuất hiện 3 đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao ứng với các giá trị góc 2θ tại 38,14°; 44,49°; 64,57°. Đây chính là các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho các mặt (111), (200), (220) của mạng tinh thể lập phương tâm mặt của Ag. Với những đỉnh nhiễu xạ nhận được trên, ta có thể hoàn toàn khẳng định mẫu sản phẩm đã tổng hợp chính là AgNP.

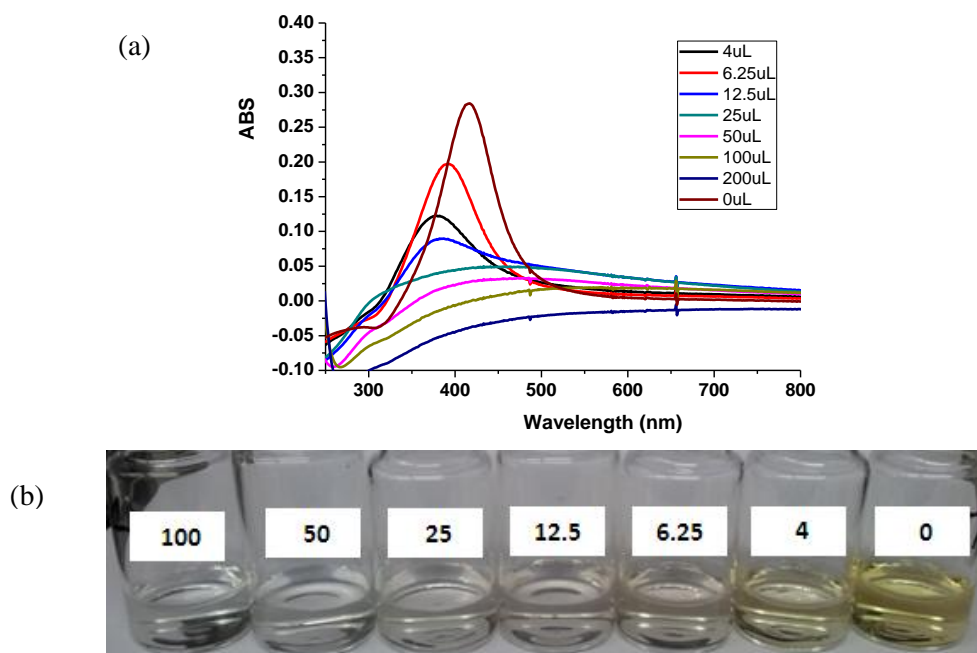


Hình 2: Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của AgNP tổng hợp ở nhiệt độ phòng theo tỉ lệ thể tích: H₂O: 9,7 ml; Chitosan 1 %: 240 μL; AgNO₃ 10 mM: 40 μL; NaBH₄ 0,1 M: 40 μl

Khảo sát sự tương tác của dung dịch keo AgNP với ion Hg²⁺ được thực hiện theo quy trình 2.2.3. Màu của hỗn hợp phản ứng được theo dõi sau 5 phút phản ứng và ghi lại phổ đồ cộng hưởng plasmon của AgNP theo sự thay đổi nồng độ Hg²⁺. Theo thuyết Mie, đỉnh hấp thụ cực đại của hạt nano sẽ dịch chuyển về vùng có bước sóng lớn khi tăng kích thước hạt, nồng độ keo AgNP càng cao thì độ hấp thụ quang càng lớn và ngược lại [5].

Kết quả nghiên cứu trình bày ở hình 3 cho thấy

khi tăng hàm lượng ion Hg²⁺, màu của dung dịch keo AgNP và độ hấp thụ quang của chúng giảm. Đỉnh hấp thụ cực đại của AgNP khi có mặt Hg²⁺ bị dịch chuyển về bước sóng ngắn hơn, màu của dung dịch keo AgNP hoàn toàn bị biến mất khi lượng Hg²⁺ có mặt ở tỉ lệ về thể tích giữa AgNP:H₂O:Hg²⁺ = 4800:175:25. Kết quả trên cho phép khẳng định sự tương tác giữa ion Hg²⁺ với các hạt keo AgNP là có xảy ra, làm giảm kích thước ban đầu của AgNP.



Hình 3: (a) Phổ UV-vis của dung dịch keo AgNP khi thêm các thể tích Hg²⁺ khác nhau; (b) Sự thay đổi màu của dung dịch keo AgNP khi thêm Hg²⁺. Mẫu thử được thực hiện theo tỉ lệ thể tích (μL) dung dịch AgNP: H₂O:Hg²⁺ = 4800:x:y (với x + y = 200)

Hình 4 trình bày kết quả đo TEM của mẫu AgNP trước và sau khi thêm Hg²⁺. Kết quả đo TEM cho thấy sau khi tương tác với Hg²⁺, các hạt AgNP bị giảm đáng kể kích thước hoặc bị hoà tan hoàn

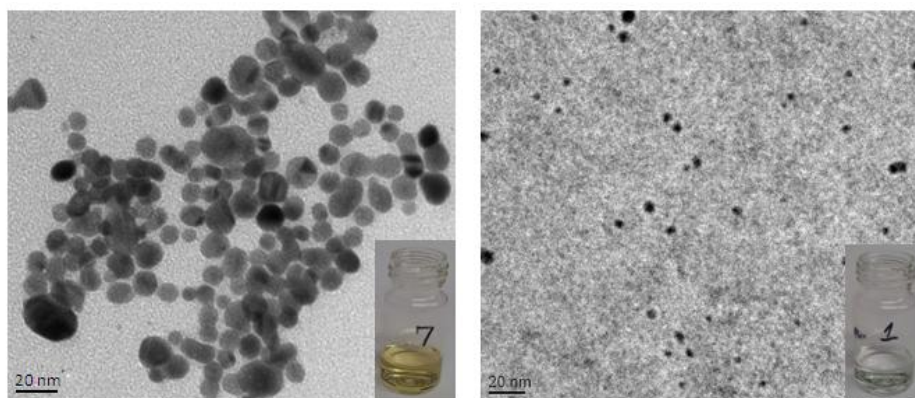
toàn. Hình ảnh thu được từ kết quả chụp ảnh truyền qua TEM phù hợp với kết quả đo cộng hưởng plasmon của dung dịch AgNP trước và sau khi tương tác với ion Hg²⁺.

Như vậy, khi có mặt Hg^{2+} , các hạt keo AgNP có trong dung dịch bị oxi hoá làm giảm kích thước, màu của dung dịch keo AgNP ban đầu nhạt dần, độ hấp thụ cực đại giảm và đỉnh hấp thụ cực đại sẽ dịch chuyển về bước sóng ngắn hơn. Sự thay đổi kích thước và tính chất cộng hưởng plasmon của dung dịch AgNP, kèm theo hiện tượng biến đổi màu của dung dịch keo AgNP cho phép ứng dụng tính chất này trong phân tích Hg^{2+} trong môi trường nước.

4. KẾT LUẬN

Dung dịch keo AgNP đã được tổng hợp thành

công từ chất đầu là muối AgNO_3 với tác nhân khử vô cơ NaBH_4 , được làm bền bằng chitosan. Kết quả nghiên cứu cho thấy có sự thay đổi đáng kể về màu, kích thước và tín hiệu cộng hưởng plasmon bề mặt của AgNP khi có mặt ion Hg^{2+} tự do trong dung dịch keo AgNP. Sự thay đổi màu của dung dịch keo bạc, kèm theo sự giảm độ hấp thụ quang và dịch chuyển bước sóng hấp thụ cực đại có thể mở ra hướng ứng dụng để phát triển phương pháp phân tích Hg^{2+} trong nước cũng như xây dựng hệ cảm biến quang học để xác định nhanh thủy ngân trong môi trường nước dựa trên hiện tượng đổi màu của dung dịch keo AgNP.



Hình 4: Ảnh TEM của dung dịch keo AgNP trước và sau khi tương tác với ion Hg^{2+} trong dung dịch. Hình chèn - kí hiệu (7) là dung dịch keo AgNP trước khi thêm ion Hg^{2+} , - kí hiệu (1) là dung dịch keo AgNP sau khi thêm ion Hg^{2+}

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V. K. Khanna et al. *Nanoparticle-based Sensors*, Defence Science Journal, **58**, 608-616 (2008).
2. Ha Minh Hiep et al. *A localized surface plasmon resonance based immunosensor for the detection of casein in milk*, Science and Technology of Advanced Materials, **8**, 331-338 (2007).
3. Tatsuro Endo et al. *Excitation of localized surface plasmon resonance using a core-shell structured nanoparticle layer substrate and its application for label-free detection of biomolecular interactions*, J. Phys.: Condens. Matter., **19**, 201-215 (2007)
4. Shivika Das et al. *Fabrication of porous chitosan/silver nanocomposite film and its bactericidal efficacy against multi-drug resistant (MDR) clinical isolates*, Journal of pharmacy research, **6**, 11-15 (2013).
5. Temgire M. K., et al. *Optical and structural studies of silver nanoparticles*, Radiat. Phys., Chem., **71**, 1039-1044 (2004).

Liên hệ: Nguyễn Bá Trung

Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng
Số 459, Tôn Đức Thắng, Quận Liên Chiểu, Thành phố Đà Nẵng, Việt Nam
E-mail: nbtrung@ud.edu.vn; Điện thoại: 0905188257.