

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO BẠC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾU XẠ GAMMA Co-60 SỬ DỤNG ALGINAT LÀM CHẤT ỔN ĐỊNH

Đến Tòa soạn 10-7-2009

NGUYỄN THỊ KIM LAN, ĐẶNG VĂN PHÚ, VÕ THỊ KIM LĂNG, NGUYỄN NGỌC DUY,
TRƯỜNG THỊ HẠNH, NGUYỄN TUỆ ANH, NGUYỄN QUỐC HIẾN

Trung tâm Nghiên cứu Triển khai Công nghệ Bức xạ, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

ABSTRACT

Silver nanoparticles have been widely applied in many fields. In this study, silver nanoparticles were prepared by gamma Co-60 irradiation using alginate as stabilizer. The conversion dose ($Ag^+ \rightarrow Ag^0$) was determined by UV-vis spectroscopy and the average size of silver nanoparticles was characterized by transmission electron microscopy (TEM). As a result, the particle sizes were in the range of 6 - 12 nm for Ag^+ concentration from 1 to 5 mM. The effect of alginate concentration and the stability of colloidal silver nanoparticles solution were also investigated.

I - MỞ ĐẦU

Vật liệu kích thước nano đã được nghiên cứu, ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như cảm biến sinh học (biosensors), quang xúc tác,... [1, 2]. Bạc nano được chú ý nhiều do có hoạt tính kháng khuẩn [3]. Kích thước hạt bạc nano càng nhỏ hoạt tính kháng khuẩn càng cao [4]. Vì vậy, phương pháp chế tạo có vai trò quan trọng để kiểm soát kích thước hạt và phương pháp bức xạ gamma được đánh giá là hiệu quả bao gồm cả điều chỉnh kích thước hạt [5]. Trong những năm gần đây, nghiên cứu chế tạo Ag nano hướng đến sử dụng các polyme sinh học làm chất ổn định để chế tạo vật liệu nano tương hợp sinh học ứng dụng trong lĩnh vực sinh y học và dược phẩm [4, 6]. Polysacarit tự nhiên như tinh bột [7], chitosan [2, 8] đã được sử dụng làm chất ổn định để chế tạo bạc nano. Trong bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo bạc nano bằng phương pháp chiếu xạ sử dụng alginate làm chất ổn định và khảo sát các thông số ảnh hưởng đến quá trình như nồng độ bạc ion

và alginate. Độ ổn định của dung dịch keo bạc nano theo thời gian lưu giữ cũng được khảo sát.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất

Alginate dạng bột của hãng Hayashi Pure Chemical Industries Ltd., Nhật Bản có khối lượng phân tử $M_n = 4,35 \times 10^5$ g/mol. Bạc nitrat ($AgNO_3$) tinh khiết là sản phẩm của hãng Shanghai Chemical Co., Trung Quốc, nước khử ion được sử dụng để pha dung dịch thí nghiệm.

2. Phương pháp

Hòa tan alginate vào nước (nhiệt độ $\sim 50^\circ C$), nồng độ alginate là 0,25; 0,5; 1,0 và 2%. Cân một lượng $AgNO_3$ cần thiết pha vào dung dịch alginate với nồng độ Ag^+ là 1; 2,5 và 5 mM. Đưa dung dịch ion bạc vào ống nghiệm có nút vặn kín khí, sục khí nitơ và chiếu xạ trên nguồn gamma Co-60 (SVST Co-60), suất liều 1,3 kGy/h tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai

Công nghệ Bức xạ, Thành phố Hồ Chí Minh.

Đo phổ UV-Vis: mẫu dung dịch Ag^+ /alginate sau mỗi liều chiếu xạ để ổn định trong 24 giờ, pha loãng bằng nước đến nồng độ 0,1 mM tính theo nồng độ Ag^+ và đo phổ trong dải bước sóng từ 200 - 800 nm trên máy UV-2401PC, Shimadzu (Nhật Bản), dùng cuvet thạch anh có độ dày 1cm. Từ phổ UV-vis, xác định bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{max}), mật độ quang (OD) và liều xạ chuyển hóa bão hòa (D_{bh}) Ag^+ thành Ag^0 .

Chụp ảnh TEM: Chụp ảnh TEM các mẫu dung dịch keo bạc nano chế tạo được trên kính hiển vi điện tử truyền qua TEM-2010 JEOL, Tokyo, Nhật Bản. Kích thước hạt trung bình (d_{tb}) và phân bố kích thước hạt được xác định từ ảnh TEM với số hạt từ 500-1000 hạt sử dụng phần mềm photoshop.

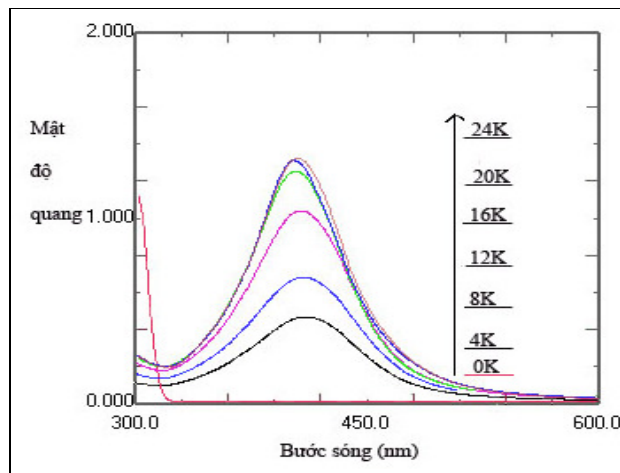
Độ ổn định dung dịch keo bạc nano theo thời gian được khảo sát thông qua sự thay đổi mật độ quang, bước sóng hấp thụ cực đại ở dạng không pha loãng và pha loãng bằng nước đến nồng độ bạc nano là 0,1 mM.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 cho thấy sự biến đổi mật độ quang mẫu Ag^+ 2,5 mM/alginate 0,5% được chiếu xạ với liều từ 0 đến 24 kGy. Sau khi chiếu xạ dung dịch phản ứng chuyển từ màu vàng sáng sang màu vàng nâu. Mẫu dung dịch Ag^+ /alginate trước chiếu xạ (0K) không có pic đặc trưng của bạc nano. Sau khi chiếu xạ 4 kGy (4 K) xuất hiện pic hấp thụ cực đại (λ_{max}) ở 410,5 nm, như vậy bạc nano được tạo thành. Tiếp tục chiếu xạ đến 24 kGy, mật độ quang tăng từ 0,6796 đến 1,3230 và λ_{max} giảm từ 408 nm đến 404,5 nm. Liều xạ 16 kGy là liều xạ đạt chuyển hóa bão hòa $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ và λ_{max} tại liều xạ này là 402,5 nm.

Kết quả trên hình 2 cho thấy liều xạ chuyển hóa bão hòa đối với nồng độ bạc 1; 2,5 và 5 mM tương ứng là 8, 16 và 28 kGy; λ_{max} tương ứng là 402,5; 404 và 407 nm.

Từ kết quả (hình 2) nhận thấy khi nồng độ ion bạc ban đầu càng nhỏ mật độ quang của mẫu bạc nano càng lớn.



Hình 1: Phổ UV-Vis của mẫu Ag^+ 2,5 mM/alginate 0,5% theo liều xạ

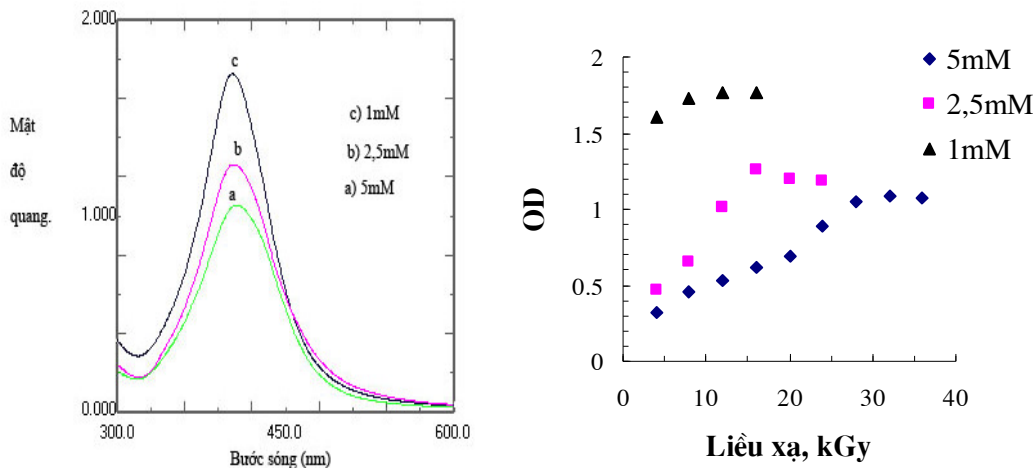
Kích thước hạt bạc nano xác định được là $6,4 \pm 0,5$; $8,5 \pm 0,5$ và $11,7 \pm 0,6$ nm tương ứng với nồng độ bạc là 1; 2,5 và 5 mM. Liu et al. cũng nghiên cứu chế tạo bạc nano sử dụng alginate làm chất ổn định bằng phương pháp chiếu xạ tia gamma và Ag nano nhận được có kích thước hạt

trong khoảng 5-30nm đối với nồng độ Ag^+ ban đầu 10mM và hàm lượng alginate là 0,3% [4].

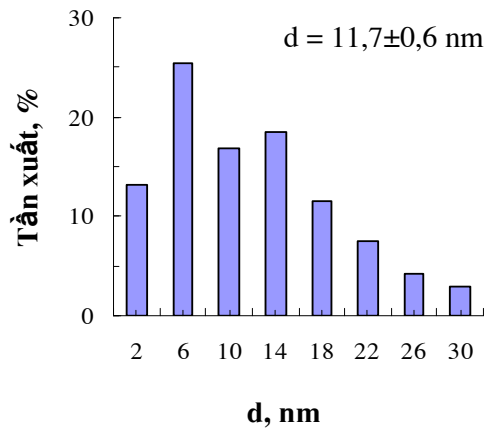
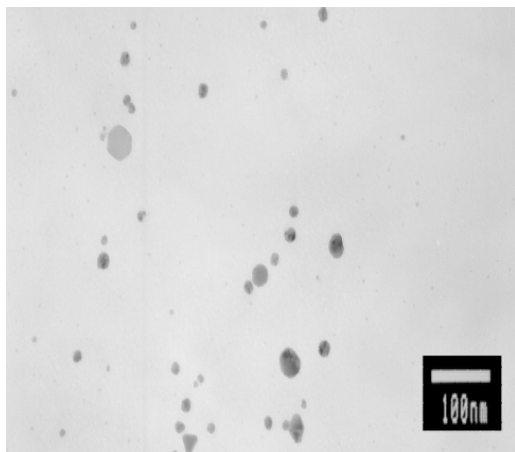
Về cơ chế quá trình khử Ag^+ thành Ag^0 bằng phương pháp chiếu xạ đã được trình bày trong công trình trước đây [8]. Sản phẩm phân ly bức xạ nước e_{aq}^- và $\cdot\text{H}$ là tác nhân khử với

$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/e_{\text{aq}}^-) = -2,87 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^\bullet/\text{H}) = -2,3 \text{ V}$, trong khi đó $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = -1,8 \text{ V}$ [9, 10].

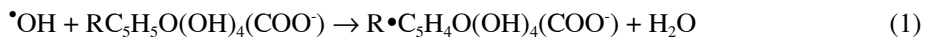
Alginate đóng vai trò vừa là chất ổn định vừa là chất bắt gốc tự do $\bullet\text{OH}$.



Hình 2: Phổ UV-Vis và mật độ quang của mẫu $\text{Ag}^+/\text{alginate}$ 0,5% theo liều xạ



Hình 3: Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của mẫu Ag nano 5 mM/alginate 0,5%



Cấu trúc của alginate bao gồm 3 loại khối trong mạch polyme cụ thể là polyguluronat (poly-G), polymannuronat (poly-M) và copolyme của poly-G và poly-M liên kết ngẫu

nhiên trong chuỗi mạch [11]. Alginate có các nhóm chức $-\text{OH}$ và $-\text{COO}^-$ có thể kết hợp với bạc ion tạo thành các phân tử nền Ag^+R . Trong quá trình chiếu xạ, Ag^+R bị khử bởi e_{aq}^- tạo

thành Ag⁰R. Nguyên tử Ag⁰ kết hợp với Ag⁺ gần nó tạo thành dimer (Ag₂R), trimer Ag₃R,... và tạo Ag_nR cluster. Giai đoạn cuối cùng e⁻_{aq} và gốc [R•C₅H₄O(OH)₄(COO⁻)] sẽ khử Ag_nR cluster

tạo thành Ag nano (Ag_nR). Như vậy alginate bảo vệ Ag nano tạo thành cũng như ngăn cản sự kết tụ của chúng thông qua liên kết phối hợp và hiệu ứng không gian.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ alginate đến đặc trưng của keo bạc nano

Alginate, %	Ag ⁺ , mM	OD	λ _{max} , nm	d, nm
0,25%	2,5	0,9705	405,0	9,4±0,7
0,5%	2,5	1,2965	402,0	8,5±0,5
1%	2,5	1,3223	404,0	8,9±0,6
2%	2,5	1,1703	409,5	9,1±0,4

Các mẫu Ag nano/alginate với nồng độ alginate từ 0,5 đến 2% có OD lớn hơn mẫu Ag nano/alginate 0,25%. Từ kết quả nhận thấy rằng nồng độ alginate 0,5% là nồng độ tối ưu (tối hạn) để chế tạo bạc nano đạt kích thước nhỏ nhất (~9 nm) đối với nồng độ Ag⁺ là 2,5 mM. Du và cộng

sự đã nghiên cứu chế tạo bạc nano bằng phương pháp chiếu xạ gamma sử dụng polyvinyl ancol (PVA) làm chất ổn định. Kết quả cho thấy nồng độ PVA tối hạn khoảng 2 - 3% đối với Ag⁺ 20mM, kích thước hạt bạc nano nhận được là nhỏ nhất (~10 nm) [12].

Bảng 2: Mật độ quang của dung dịch keo bạc nano theo thời gian lưu giữ

Thời gian lưu giữ, ngày	Mật độ quang (OD)			
	1	30	60	90
Ag nano 0,1 mM/alginate 0,05%	1,76	1,40	1,38	1,40
Ag nano 1,0 mM/alginate 0,5%	1,77	1,60	1,49	1,47
Ag nano 0,1 mM/alginate 0,02%	1,27	0,99	0,97	0,99
Ag nano 2,5 mM/alginate 0,5%	1,32	1,24	1,16	1,11
Ag nano 0,1 mM/alginate 0,01%	1,02	0,73	0,67	0,67
Ag nano 5,0 mM/alginate 0,5%	1,09	1,14	1,00	1,00

Độ ổn định mật độ quang của dung dịch keo Ag nano/alginate theo thời gian lưu giữ ở nhiệt độ thường được trình bày trong bảng 2. Kết quả cho thấy, các mẫu Ag nano/alginate không pha loãng có độ ổn định tốt. Các mẫu pha loãng Ag nano 0,1 mM và nồng độ alginate từ 0,05% đến 0,01% có mật độ quang thay đổi giảm từ 20 đến 40% sau khoảng 3 tháng.

nano chế tạo được trong khoảng 6 - 12 nm. Nồng độ alginate tối ưu đối với 2,5 mM bạc ion ban đầu là 0,5%. Các mẫu dung dịch keo Ag-nano/alginate chế tạo được có độ ổn định tốt.

IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chế tạo dung dịch keo bạc nano có nồng độ trong khoảng 1-5mM bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60 sử dụng alginate làm chất ổn định. Kích thước hạt bạc

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Kapoor. Langmuir, 1021 - 1025 (1998).
2. D. Long, G. Wu, S. Chen. Rad. Phys. Chem., 76, 1126 - 1131 (2006).
3. Y. M. Mohan, K. Lee. Polymer, 48, 158 - 164 (2007).
4. Y. Liu, S. Chena, L. Zhong, G. Wu. Rad. Phys. Chem., 251 - 255 (2009).

5. Bui Duy Du et al. *J. Exper. Nanosci.*, 3 (3), 207 - 213 (2008).
6. A. Travan et al. *Biomolecules*, 10, 1429 - 1435 (2009).
7. M. Z. Kassae et al. *Rad. Phys. Chem.*, 77, 1074 - 1078 (2008).
8. Đặng Văn Phú và cs. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 46 (3), 81 - 86 (2008).
9. J. W. T. Spinks and R. J. Woods. *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons (2003).
10. M. K. Temgire and S. S. Joshi. *Rad. Phys. Chem.*, 71(5), 1039 - 1044 (2004).
11. Nguyễn Quốc Hiến và cs. *Tạp chí Hóa học*, T. 36(4), 19 - 23 (1998).
12. B. D. Du, D. V. Phu, B. D. Cam, Ng. Q. Hien. *J. Chem.*, 45, 136 - 140 (2007).

Liên hệ: **Nguyễn Quốc Hiến**

Trung tâm Nghiên cứu Triển khai Công nghệ Bức xạ
202A, đường 11, phường Linh Xuân, quận Thủ Đức, Tp. Hồ Chí Minh
Email: hien7240238@yahoo.com.