

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

THE INTERACTION BETWEEN SILVER NANO PARTICLE AND MERCURY (II) ION AND THE CHANGE OF THEIR SURFACE PLASMON RESONANCE

Nguyễn Bá Trung

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng; Email nbtrung@ud.edu.vn

Tóm tắt - Tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt nano, đặc biệt là nano vàng (AuNP), bạc (AgNP) đã và đang được khai thác rộng rãi trong các ứng dụng liên quan đến cảm biến hoá, sinh học. Nano bạc là loại vật liệu thể hiện tính chất cộng hưởng plasmon nổi trội so với các nano kim loại khác nên rất nhạy với sự thay đổi về kích thước, hình dạng và môi trường bên ngoài. Đây chính là cơ sở cho việc định hướng khai thác tính chất này của AgNP trong phát triển hệ cảm biến. Bài báo này trình bày phương pháp điều chế hệ keo AgNP và khảo sát các đặc trưng của vật liệu đã tổng hợp thông qua các phân tích hoá lý như đo phổ cộng hưởng plasmon bề mặt, phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) và chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả thực nghiệm cho thấy màu sắc của dung dịch keo AgNP bị nhạt đến mất màu, kèm theo sự thay giảm kích thước, cũng như tín hiệu cộng hưởng plasmon của nó bị thay đổi khi có mặt ion Hg^{2+} do có tương tác hoá học giữa AgNP với Hg^{2+} . Kết quả thu được này mở ra hướng ứng dụng dung dịch keo AgNP trong phát triển hệ cảm biến trên cơ sở biến đổi màu để phân tích nhanh Hg^{2+} trong nước.

Từ khóa - Nano bạc; cộng hưởng plasmon; cảm biến; thuỷ ngân; phân tích thuỷ ngân trong nước.

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 very 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 and then examines 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 its size and plasmon resonance changed 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.

Key words - silver nanoparticle; plasmon resonance; sensor; mercury; mercury analysis in water sample

1. Đặt vấn đề

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 điện 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 thuyết Mie, 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

Hoá chất sử dụng trong nghiên cứu thuộc loại hoá chất tinh khiết không cần tinh chế lại, bao gồm: $AgNO_3$, Chitosan mua từ hãng Sigma Aldrich. Dung dịch Hg^{2+} được pha từ dung muối $Hg(NO_3)_2$ của hãng Merk (Đức), $NaBH_4$ được cung cấp từ Sigma Aldrich.

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 μ l dung dịch $AgNO_3$ (10mM) 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 $NaBH_4$ 0,1M (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.

2.2.2. 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.

2.2.3. 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 AgNP : H_2O : 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

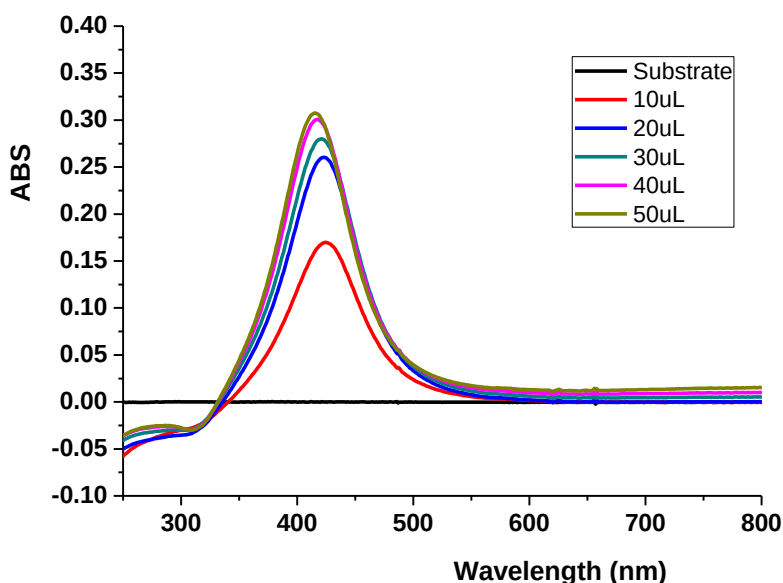
Hình 1 trình bày phổ cộng hưởng plasmon bề mặt của dung dịch keo AgNP được điều chế theo quy trình 2.2.1 ứng với các thể tích dung dịch chất khử NaBH_4 0,1 M khác nhau. Kết quả thể hiện ở hình 1 cho thấy khi tăng thể tích dung dịch NaBH_4 từ 10 μL đến 50 μL , cường độ tín hiệu cộng hưởng plasmon bề mặt 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 làm chất khử.

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 $38,14^{\circ}$; $44,49^{\circ}$; $64,57^{\circ}$. 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.

Khảo sát sự tương tác của dung dịch keo AgNP với ion Hg^{2+} 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 cộng hưởng plasmon của AgNP theo sự thay đổi nồng độ Hg^{2+} . 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].

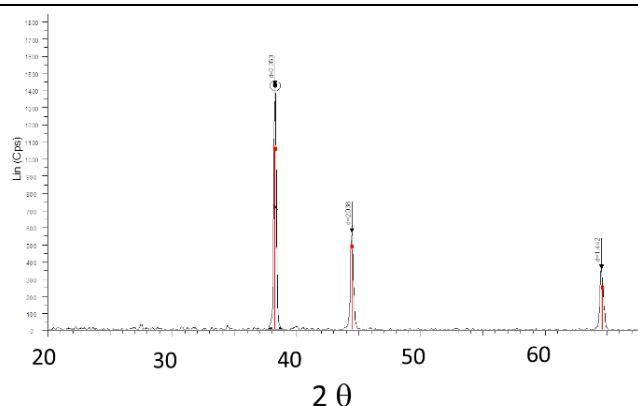
Kết quả nghiên cứu trình bày ở Hình 3 cho thấy: Khi tăng hàm lượng ion Hg^{2+} , màu của dung dịch keo AgNP và cường độ hấp thụ quang của chúng giảm; Đỉnh hấp thụ cực đại của AgNP khi có mặt Hg^{2+} bị dịch chuyển về bước sóng ngắn hơn; Màu của dung dịch keo AgNP hoàn toàn bị biến mất khi lượng Hg^{2+} có tỉ lệ về thể tích giữa AgNP : H_2O : Hg^{2+} = 4800 : 175 : 25. Kết quả nghiên cứu trên cho phép khẳng định sự tương tác giữa ion Hg^{2+} với các hạt keo AgNP là có xảy ra, làm giảm kích thước ban đầu của AgNP.

Hình 4 trình bày kết quả đo TEM của mẫu AgNP trước và sau khi thêm Hg^{2+} . Kết quả đo TEM cho thấy sau khi tương tác với Hg^{2+} , 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 Hg^{2+} .

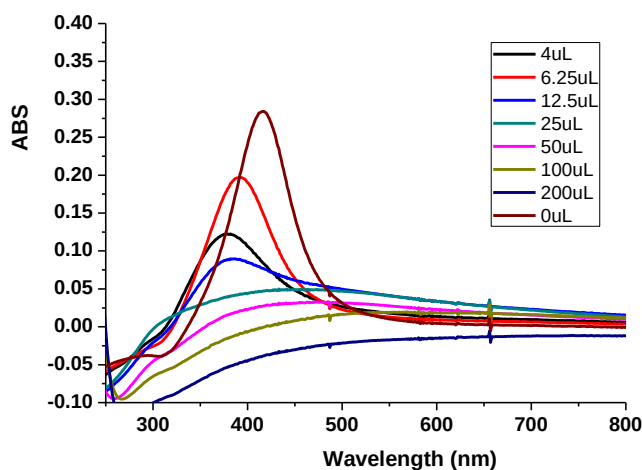


Hình 1. Phổ UV-Vis của dung dịch keo AgNP điều chế ở các thể tích khác nhau của NaBH_4 0,1M.

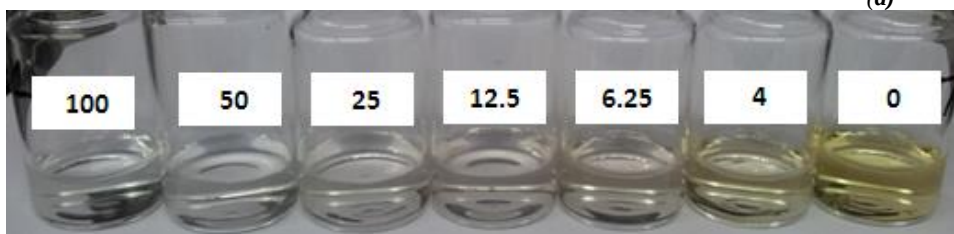
Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng theo tỉ lệ về thể tích: H_2O : 9,7 mL; Chitosan 1%: 240 μL ; AgNO_3 10mM: 40 μL .



Hình 2. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của AgNP tổng hợp ở nhiệt độ phòng theo tỉ lệ thể tích: H_2O : 9,7 ml; Chitosan 1%: 240 μL ; $AgNO_3$ 10mM: 40 μL ; $NaBH_4$ 0,1M: 40 μL .

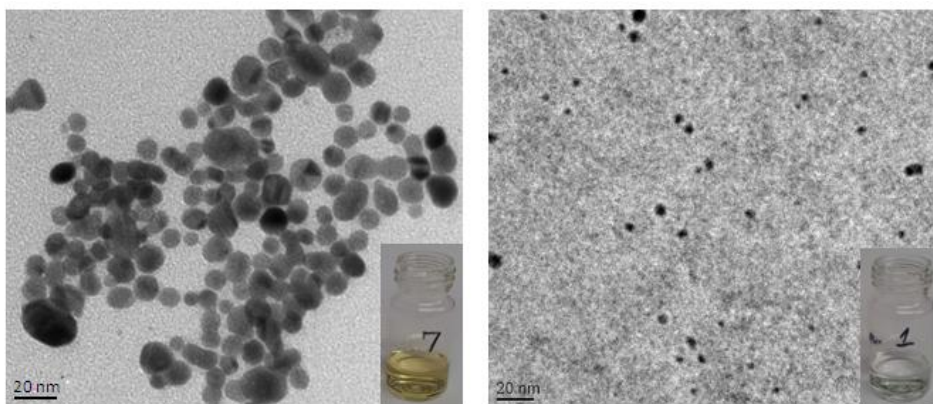


(a)



(b)

Hình 3. (a) Phổ UV-vis của dung dịch keo AgNP khi thêm các thể tích Hg^{2+} khác nhau; (b) Sự thay đổi màu của dung dịch keo AgNP khi thêm Hg^{2+} . Mẫu thử được thực hiện theo tỉ lệ thể tích (μL) dung dịch AgNP: H_2O : Hg^{2+} = 4800: x : y (với x + y = 200)



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) chính là dung dịch keo AgNP trước khi thêm ion Hg^{2+} , - kí hiệu (1) chính là dung dịch keo AgNP sau khi thêm ion Hg^{2+} .

Như vậy, khi có mặt Hg^{2+} , các hạt keo AgNP có trong dung dịch bị oxy 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 ứng dụng 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] [1] V.K. Khanna et al, Nanoparticle-based Sensors, *Defence Science Journal*. 58 (2008), 608 – 616.
- [2] [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 (2007) 331 – 338.
- [3] [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 (2007) 201– 215.
- [4] [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 (2013) 11 e 15.
- [5] Temgire M.K, et al - Optical and structural studies of silver nanoparticles, *Radiat. Phys. Chem*. 71 (2004) 1039 – 1044.

(BBT nhận bài: 14/11/2014, phản biện xong: 27/11/2014)