

GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES USING *PIPER CHAUDOCANUM* STEM EXTRACT FOR DETECTION OF TRACE Fe^{3+} IN WATER AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY

Khieu Thi Tam¹, Cao Thanh Hai¹, Ha Xuan Linh^{2*}

¹TNU - University of Sciences, ²TNU - International School

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 30/5/2024	The synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using plant extracts has been extensively studied for the application of colorimetric detection of metal ions and antibacterial activity. In this study, silver nanoparticles were synthesized using <i>Piper chaudocanum</i> extract, application for the detection of Fe^{3+} ions. The structure, optical properties and morphology of AgNPs were determined by UV-Vis spectroscopy, FTIR, Raman, XRD, and SEM. The silver nanoparticles are spherical in shape, stabilized by organic compounds present in the <i>Piper chaudocanum</i> extract, with a size range of approximately 4-17 nm. The detection capability to Fe^{3+} ions by AgNPs was confirmed using UV-Vis spectroscopy. The silver nanoparticles can be utilized for highly sensitive colorimetric detection of Fe^{3+} with LOD and LOQ values of 0.372 μM and 1.244 μM , respectively. The concentration of Fe^{3+} in the domestic water sample determined by AgNPs was 30.0 μM . This result affirms the potential use of <i>Piper chaudocanum</i> extract for the synthesis silver nanoparticles and their application in the colorimetric detection of Fe^{3+} ions in real samples. Moreover, biosynthesized AgNPs exhibited good antibacterial activity.
Revised: 10/7/2024	
Published: 11/7/2024	

KEYWORDS

Piper chaudocanum
AgNPs
Colorimetric detection
 Fe^{3+} ions
Antibacterial

TỔNG HỢP XANH NANO BẠC SỬ DỤNG DỊCH CHIẾT THÂN CÂY TRÀU RỪNG (*PIPER CHAUDOCANUM*) NHẪM PHÁT HIỆN LƯỢNG VẾT ION Fe^{3+} TRONG NƯỚC VÀ HOẠT TÍNH KHÁNG KHUẨN

Khiếu Thị Tâm¹, Cao Thanh Hải¹, Hà Xuân Linh^{2*}

¹Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên, ²Khoa Quốc tế - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 30/5/2024	Tổng hợp xanh nano bạc (AgNPs) sử dụng dịch chiết thực vật đã được nghiên cứu rộng rãi nhằm ứng dụng để phát hiện màu các ion kim loại và hoạt tính kháng khuẩn. Trong công bố này, nano bạc được tổng hợp sử dụng dịch chiết thân cây Tràu rừng, ứng dụng để phát hiện màu ion Fe^{3+} . Cấu trúc và hình thái của AgNPs hình thành được xác định bằng phổ UV-Vis, FTIR, Raman, XRD và SEM. Nano bạc có dạng hình cầu, được bền hoá bởi các hợp chất hữu cơ có trong dịch chiết thân cây Tràu rừng, có kích thước khoảng 4-17 nm. Khả năng phát hiện ion Fe^{3+} của AgNPs được xác định bằng phổ UV-Vis. Các hạt nano bạc có thể dùng để phát hiện màu ion Fe^{3+} có độ chọn lọc, độ nhạy cao và độ bền tốt với giá trị LOD và LOQ lần lượt bằng 0,372 μM và 1,244 μM . Nồng độ Fe^{3+} trong mẫu nước sinh hoạt là 30,0 μM . Kết quả này khẳng định có thể sử dụng dịch chiết thân cây Tràu rừng để tổng hợp nano bạc và ứng dụng để phát hiện ion Fe^{3+} trong mẫu thực. Hơn nữa, AgNPs cũng thể hiện hoạt tính kháng khuẩn tốt.
Ngày hoàn thiện: 10/7/2024	
Ngày đăng: 11/7/2024	

TỪ KHÓA

Piper chaudocanum
AgNPs
Phát hiện màu
 Fe^{3+} ions
Kháng khuẩn

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10491>

* Corresponding author. Email: haxuanlinh@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Sắt là một trong những kim loại được tìm thấy nhiều nhất trong môi trường và trong tất cả các sinh vật sống. Sắt đóng một vai trò quan trọng như một phần của hemoglobin trong quá trình lưu trữ và vận chuyển oxy, điện tử, các phản ứng enzyme, hô hấp ti thể, protein và tổng hợp DNA [1]. Trong tự nhiên, sắt tồn tại chủ yếu ở 2 trạng thái oxy hoá là Fe^{2+} và Fe^{3+} . Nếu cơ thể thừa hoặc thiếu sắt đều gây các vấn đề không tốt cho sức khoẻ [2]. Do đó, việc xác định Fe^{3+} trong nhiều mẫu là cần thiết. Nhiều phương pháp khác nhau như phổ hấp thụ nguyên tử, phổ khối plasma kết hợp cảm ứng và phép đo phổ phát xạ nguyên tử, huỳnh quang và sắc ký ion [3] đã được sử dụng rộng rãi để phát hiện các ion Fe^{3+} . Tuy nhiên, các phương pháp này đòi hỏi thiết bị đắt tiền và hoạt động phức tạp, điều này hạn chế ứng dụng của chúng để phân tích nhanh và phân tích tại hiện trường. Để khắc phục những nhược điểm này, các cảm biến màu dựa trên vật liệu nano kim loại quý đã được phát triển để phát hiện Fe^{3+} và ngày càng thu hút được nhiều sự quan tâm.

Ngày nay, công nghệ nano đặc biệt nano kim loại ngày càng thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong nước cũng như trên thế giới trong đó nano bạc là một trong những nano kim loại được nghiên cứu nhiều. Các hạt nano bạc (AgNPs) có hoạt tính quang điện tốt, tính trơ về mặt hoá học cũng như khả năng tương thích sinh học cao và độc tính thấp nên được ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến để phát hiện nhanh các ion kim loại, thuốc trừ sâu và kháng sinh [4]. Các hạt nano bạc được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp vật lý, hóa học và sinh học. Phương pháp vật lý có nhiều ưu điểm như các hạt nano thu được có kích thước nhỏ, độ tinh khiết cao, được tổng hợp nhanh, không dùng hoá chất nhưng nhược điểm là yêu cầu sử dụng dung môi, nguồn năng lượng lớn với các thiết bị phức tạp [5]. Phương pháp hóa học được sử dụng nhiều nhất trong tổng hợp AgNPs do mang lại hiệu quả cao và thiết bị đơn giản nhưng phương pháp này chi phí lớn và không thân thiện với môi trường [6]. Trong khi đó, tổng hợp AgNPs bằng phương pháp sinh học có nhiều ưu điểm như đơn giản, dễ thực hiện, không độc và giá thành rẻ [7] – [9]. Nano bạc có khả năng phát hiện ion kim loại như Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} với độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp và dễ dàng quan sát bằng mắt thường [10], [11]. Hơn nữa, nano bạc có khả năng kháng khuẩn tốt.

Trầu rừng (*Piper chaudiacaum*) thuộc chi *Piper*, là cây thân leo, cành nhẵn, màu xám khi khô và được dân gian sử dụng rộng rãi để chữa các bệnh như đau đầu, cảm cúm, xương khớp [12]. Cho đến nay, chỉ có một công bố về thành phần hoá học của cây Trầu rừng trong đó piperine là hợp chất được phân lập từ loài này [11]. Piperine, một alkaloid được phân lập nhiều nhất từ chi *Piper*, thể hiện hoạt tính kháng khuẩn, kháng viêm và gây độc tế bào đáng kể [13] đồng thời có thể sử dụng như tác nhân khử hoá và bền hoá trong quá trình tổng hợp xanh nano bạc. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp nano bạc sử dụng dịch chiết từ thân cây Trầu rừng ứng dụng để phát hiện lượng vết ion Fe^{3+} dựa trên sự thay đổi màu sắc của dung dịch và đánh giá hoạt tính kháng khuẩn của AgNPs.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu

Các hoá chất được sử dụng gồm $AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$, H_3AsO_4 , NaOH, HCl và EtOH của hãng Merck, có độ tinh khiết cao > 99%. Cây Trầu rừng (*Piper chaudiacaum*) được thu hái vào tháng 3 năm 2022 tại huyện Mai Châu, tỉnh Sơn La.

2.2. Điều chế dịch chiết thân cây Trầu rừng

Dịch chiết từ thân cây Trầu rừng được chiết theo quy trình sau: Thân cây Trầu rừng sau khi cắt nhỏ được rửa sạch bằng nước cất hai lần, sau đó sấy khô ở 50 °C đến khối lượng không đổi. Thân cây Trầu rừng khô được nghiền nhỏ để điều chế dịch chiết. 1 L nước khử ion vào 100 g bột khô thân cây Trầu rừng và chiết siêu âm trong thời gian 2 giờ. Dịch chiết thu được bằng cách lọc

hỗn hợp chiết trên giấy lọc Whatman số 1 và được bảo quản ở nhiệt độ 4 °C để dùng cho chế tạo vật liệu nano bạc.

2.3. Tổng hợp nano bạc (AgNPs)

Hạt nano bạc được chế tạo theo quy trình của nhóm nghiên cứu Khiếu Thị Tâm có cải tiến [11]: Nhỏ từ từ 20 mL dịch chiết từ thân cây Trầu rừng vào cốc đựng 200 mL dung dịch AgNO₃ nồng độ 1,25 mM, sau đó thêm từ từ dung dịch NaOH 1 M vào dung dịch trên cho đến khi pH của dung dịch là 12. Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ 60 °C. Dung dịch nano bạc thu được có màu nâu vàng được ly tâm ở tốc độ 13000 vòng/phút trong thời gian 10 phút và được rửa nhiều lần bằng nước cất 2 lần đến pH bằng 7 để loại bỏ tạp chất và được dùng để xác định các đặc trưng của vật liệu.

2.4. Phương pháp đánh giá tính chất của vật liệu

Tính chất đặc trưng của AgNPs chế tạo được đánh giá bằng các phương pháp phân tích hoá lý hiện đại như phổ FTIR, Raman, XRD được thực hiện đo tại phòng thí nghiệm của trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, SEM được đo tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam và TEM được đo ở Viện vệ sinh dịch tễ. Liên kết của AgNPs được đánh giá dựa vào phổ hồng ngoại (thiết bị Perkin Elmer Spectrum Two) với dải đo từ 4000 cm⁻¹ đến 500 cm⁻¹ và phổ Raman (thiết bị Horiba XploRa, Pháp) với số sóng từ 200 đến 4000 cm⁻¹. Cấu trúc tinh thể của AgNPs được đánh giá dựa vào giản đồ XRD (Bruker, Japan) hoạt động ở 30 kV với bức xạ Cu-K α (bước sóng $\lambda = 0,154056$ nm) với góc quét 2 θ từ 20 đến 80°. Hình thái của AgNPs được tiến hành khảo sát qua phép đo kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4800 và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị JEOL 2100F.

2.5. Phát hiện màu ion Fe³⁺ bằng AgNPs

2.5.1. Đánh giá độ chọn lọc phát hiện ion Fe³⁺ của AgNPs

Để đánh giá độ chọn lọc phát hiện ion Fe³⁺ của AgNPs, 0,5 mL dung dịch chứa ion As⁵⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ và Fe³⁺ có nồng độ 10⁻⁴ M được thêm vào 3 mL dung dịch AgNPs đã được pha loãng. Sau đó, lắc đều, quan sát sự thay đổi màu và đo hấp thụ UV-Vis.

2.5.2. Đánh giá độ nhạy phát hiện ion Fe³⁺ của AgNPs

Độ nhạy phát hiện màu ion Fe³⁺ của AgNPs được đánh giá bằng sự thay đổi độ hấp thụ UV-Vis: 0,5 mL dung dịch chứa ion Fe³⁺ với nồng độ từ 1,0 μ M đến 200 μ M được thêm vào dung dịch AgNPs được pha loãng bằng nước khử ion. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp nhận biết ion Fe³⁺ dựa trên sự biến đổi màu của dung dịch AgNPs được xác định dựa vào phương trình đường chuẩn và công thức (1) và (2) [14]:

$$LOD = 3 \times S_y/b \quad (1)$$

$$LOQ = 10 \times S_y/b \quad (2)$$

Trong đó S_y, là độ lệch chuẩn của phương trình đường chuẩn, được tính bằng phần mềm Origin 9.0; b là hệ số hồi quy của nồng độ trong phương trình đường chuẩn. Giá trị S_y của phương trình y = bx + a được tính theo công thức:

$$S_y^2 = \frac{\sum(y_i - a - bx_i)^2}{n-2}; S_y = \sqrt{S_y^2} \quad (3)$$

2.5.3. Ứng dụng nhận biết ion Fe³⁺ trong mẫu nước sinh hoạt

Để đánh giá khả năng ứng dụng thực tế của AgNPs trong việc phát hiện ion Fe³⁺, chúng tôi tiến hành phát hiện ion Fe³⁺ trong mẫu nước được lấy ở Phòng thí nghiệm Khoa Hoá học, trường Đại học Khoa học Thái Nguyên. Mẫu nước được lọc qua giấy lọc trước khi dùng để xác định ion Fe³⁺. 0,5 mL mẫu nước được thêm vào 3 mL dung dịch AgNPs đã được pha loãng bằng nước khử ion.

2.6. Hoạt tính kháng khuẩn

Hoạt tính kháng khuẩn của mẫu AgNPs được thử nghiệm ba lần trên 2 chủng vi khuẩn là *P. aeruginosa* (ATCC 15442) và *S. aureus* (ATCC 25923) sử dụng phương pháp khuếch tán thạch. Khả năng kháng khuẩn của AgNPs được xác định dựa vào đường kính vòng kháng khuẩn xung quanh giếng thạch chứa mẫu thử nghiệm. AgNPs được pha trong DMSO thành các nồng độ 100, 50 và 25 $\mu\text{g/mL}$. 100 μL dịch vi khuẩn với mật độ 10^6 được trải đều trên đĩa thạch Luria Bertani. Tiến hành đục lỗ tạo giếng thạch có đường kính 6 mm và nhỏ 50 μL dịch chiết thân cây trà rừng và AgNPs với các nồng độ khác nhau. Các đĩa thử nghiệm được ủ ở 37 ± 2 °C trong 24 giờ và sau đó đo đường kính vùng ức chế.

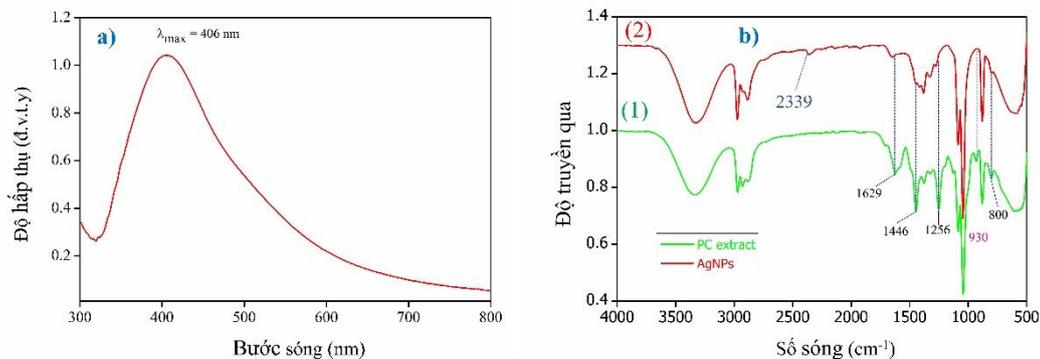
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả tổng hợp AgNPs

Để xác định sự hình thành của AgNPs, hỗn hợp sau phản ứng được pha loãng bằng nước khử ion và được đo phổ hấp thụ quang (UV-Vis). Hình 1a thể hiện phổ hấp thụ quang của mẫu dung dịch AgNPs. Kết quả cho thấy trên phổ hấp thụ có thể quan sát được 1 đỉnh cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) tại vị trí 406 nm đặc trưng cho vật liệu nano Ag. Phổ UV-Vis của AgNPs chỉ có một vị trí SPR duy nhất chứng tỏ hạt nano bạc thu được có dạng tựa cầu. Kết quả này phù hợp với công bố trước đây [11].

3.2. Phân tích đặc trưng của nano bạc

Khả năng phát hiện màu ion kim loại của AgNPs và khả năng kháng khuẩn của chúng phụ thuộc vào tính chất của hạt nano như kích thước, tính chất bề mặt, thành phần và hình dạng của hạt nano. Để đánh giá sự có mặt của các nhóm chức và liên kết của các nhóm chức hữu cơ với hạt nano bạc, việc phân tích phổ FTIR của AgNPs là rất quan trọng. Hình 1b thể hiện phổ FTIR của dịch chiết thân cây Trà rừng (ký hiệu 1) và AgNPs chế tạo được (ký hiệu 2).

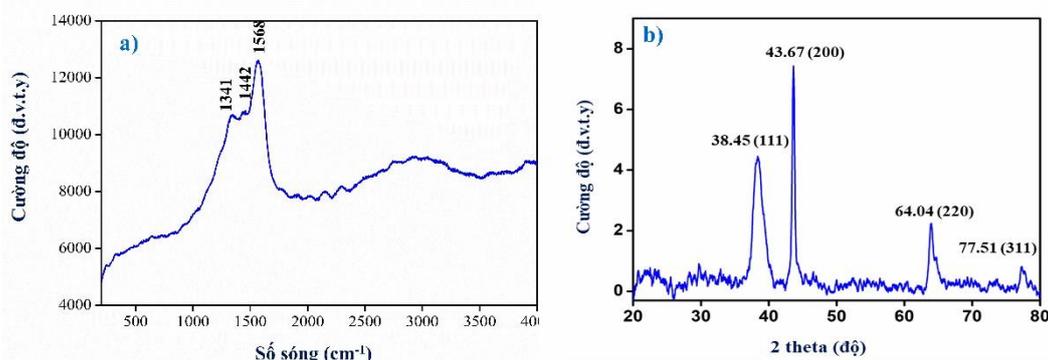


Hình 1. a) Phổ UV-Vis của AgNPs; b) Phổ FTIR của dịch chiết từ thân cây Trà rừng (1) và AgNPs (2)

Phân tích phổ FTIR của AgNPs cho thấy trên bề mặt của hạt nano bạc có các liên kết của các nhóm chức có trong dịch chiết thân cây Trà rừng gồm đỉnh hấp thụ tại 3348 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết O-H. Các đỉnh hấp thụ ở 2977 , 1725 , 1629 , 1446 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho các dao động hoá trị của các liên kết C-H, C=O, C=C liên hợp với C=O hoặc dao động biến dạng của liên kết N-H và dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của liên kết C-O-H, tuy nhiên vị trí của các đỉnh hấp thụ bị chuyển dịch và giảm cường độ tại các đỉnh hấp thụ ở 1629 , 1446 cm^{-1} . Ngoài ra, phổ FTIR của AgNPs xuất hiện thêm đỉnh hấp thụ ở 2339 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết C \equiv N. Kết quả này chứng tỏ các nhóm chức này đã tham gia khử hoá Ag^+ thành Ag^0 đồng thời chúng đóng vai trò là tác nhân bền hoá, bao bọc các hạt nano bạc do các nhóm chức này có ái lực tương tác với các hạt nano bạc. Kết quả này giống với các kết quả công bố trước đây [11].

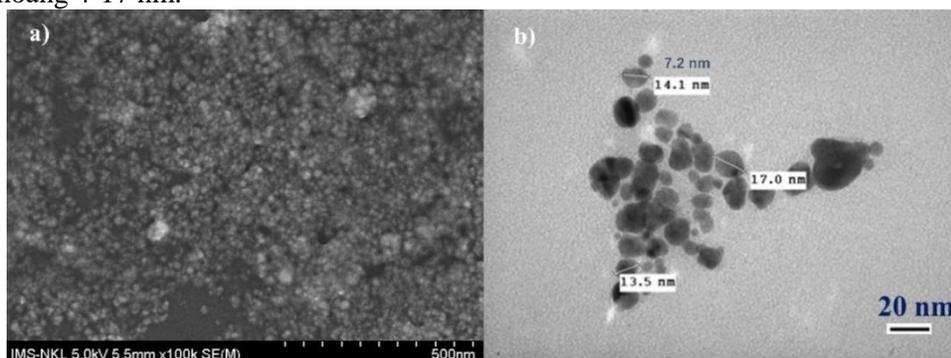
Quang phổ Raman là một kỹ thuật hữu ích để nghiên cứu cấu trúc hoá học của các phân tử sinh học có trong dịch chiết thực vật và các phân tử sinh học được thêm vào dung dịch nano bạc bằng cách tạo ra các tần số rung động cụ thể. Phổ Raman của AgNPs được thể hiện ở hình 2a chỉ ra các đỉnh có cường độ mạnh ở 1568, 1442 và 1341 cm^{-1} đặc trưng cho sự tương tác của các nhóm chức C=C, O-H trong dịch chiết với AgNPs [15]. Các dải nằm ở 1568 cm^{-1} và 1341 cm^{-1} cho thấy sự có mặt của AgNPs [15].

Mức độ tinh thể hoá cũng như cấu trúc pha của các hạt nano được đánh giá bằng cách phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt nano bạc chế tạo được. Hình 2b thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của AgNPs. Kết quả phân tích chỉ ra rằng chúng có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt (fcc) với các thông số mạng được so sánh với thể PDF chuẩn (JCPDS, No.04-0783). Các đỉnh điển hình nằm tại các vị trí $2\theta = 38,45^\circ$; $43,67^\circ$, $64,04^\circ$ và $77,51^\circ$ tương ứng với mặt phẳng tinh thể (111), (200), (220) và (311), ứng với cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện của hạt bạc [15]. Kích thước tinh thể trung bình của hạt nano bạc được tính toán công thức Debye-Scherrer là 10,54 nm.



Hình 2. a) Phổ Raman của AgNPs; b) Giản đồ nhiễu xạ tia X của AgNPs

Đặc điểm hình thái của AgNPs tổng hợp được đánh giá thông qua phân tích hình ảnh SEM và TEM của AgNPs. Phân tích hình ảnh SEM (hình 3a) cho thấy rõ ràng rằng các hạt nano bạc được tổng hợp bằng dịch chiết thân cây Trà rừng có dạng cầu, kích thước hạt khá đồng đều. Kết quả phân tích ảnh TEM (hình 3b) cho thấy các hạt nano bạc có dạng hình cầu với kích thước hạt trong khoảng 4-17 nm.



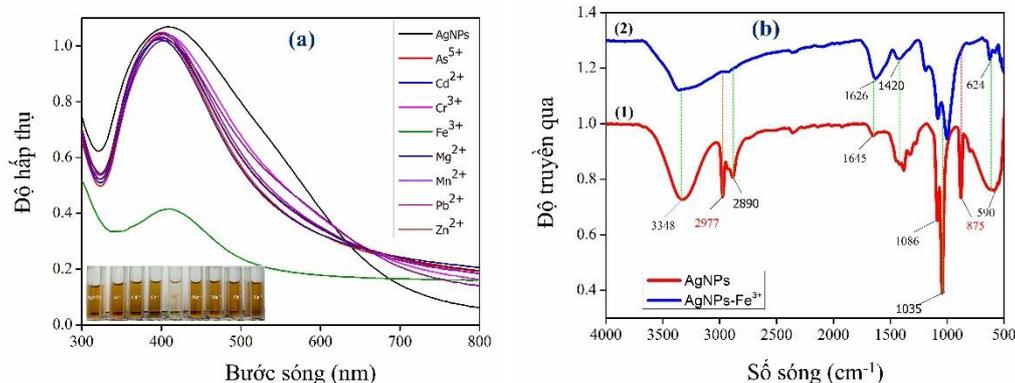
Hình 3. a) Ảnh SEM của AgNPs; b) Ảnh TEM của AgNPs

3.3. Khả năng nhận biết ion Fe^{3+} của AgNPs

3.3.1. Độ chọn lọc của AgNPs

Để đánh giá độ phát hiện chọn lọc của AgNPs đối với ion Fe^{3+} , sự thay đổi màu sắc và độ hấp thụ quang của dung dịch AgNPs trước và sau khi thêm dung dịch chứa lần lượt các ion kim loại As^{5+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} và Mg^{2+} với nồng độ 10^{-4} M được quan sát. Hình 4a là phổ hấp thụ của dung dịch AgNPs trước và sau khi thêm dung dịch chứa lần lượt các ion kim loại

khảo sát, hình nhỏ là màu sắc của dung dịch hạt nano bạc sau khi thêm các ion kim loại. Kết quả cho thấy khi nhỏ dung dịch chứa ion Fe^{3+} vào dung dịch AgNPs thì ngay lập tức dung dịch AgNPs bị mất màu, ngược lại khi thêm từng dung dịch chứa các ion còn lại vào dung dịch AgNPs thì màu sắc của dung dịch hầu như không thay đổi.



Hình 4. a) Phổ UV-Vis của AgNPs khi có mặt các ion kim loại khác nhau;
b) Phổ FTIR của AgNPs (1) và AgNPs- Fe^{3+} (2)

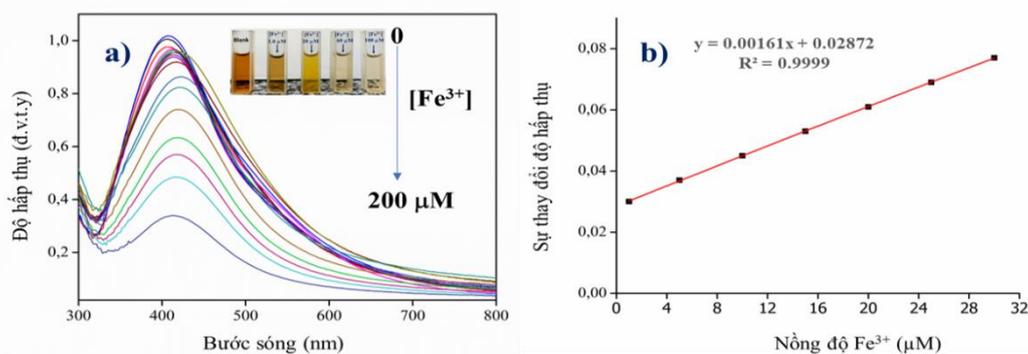
Phổ FTIR của AgNPs- Fe^{3+} (ký hiệu 2) thể hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các liên kết của nhóm chức trên bề mặt của hạt nano bạc (ký hiệu 1) gồm đỉnh hấp thụ ở 3348, 1086, 1035, 590 cm^{-1} tuy nhiên cường độ hấp thụ của các đỉnh này giảm và có sự dịch chuyển nhẹ vị trí hấp thụ. Ngoài ra, cường độ của đỉnh hấp thụ tại 1645 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C=C liên hợp với C=O tăng cùng với sự chuyển dịch đỉnh hấp thụ về 1626 cm^{-1} . Điều này giải thích liên kết C=C này đã tham gia vào quá trình oxy hoá khử đồng thời tạo liên kết với Fe^{3+} . Hơn nữa, đỉnh hấp thụ ở 875 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết Ag-N bị biến mất trên phổ FTIR của AgNPs- Fe^{3+} . Kết quả này có thể giải thích do Ag^0 bị oxy hoá thành Ag^+ .

3.3.2. Độ nhạy của phương pháp

Độ nhạy của AgNPs trong việc phát hiện màu ion Fe^{3+} được đánh giá bằng sự thay đổi màu và độ hấp thụ quang của dung dịch AgNPs khi thêm dung dịch chứa ion Fe^{3+} với nồng độ từ 1,0 μM đến 200 μM . Kết quả về độ nhạy của AgNPs được thể hiện ở hình 5a cho thấy cường độ hấp thụ của AgNPs giảm dần khi thêm dung dịch chứa ion Fe^{3+} với nồng độ tăng dần đồng thời vị trí cực đại hấp thụ λ_{max} chuyển dịch về phía sóng đỏ từ 406 nm về 423 nm khi nồng độ của dung dịch chứa ion Fe^{3+} tăng từ 1 đến 100 μM , tiếp tục tăng nồng độ của dung dịch chứa ion Fe^{3+} từ 100 μM đến 200 μM thì λ_{max} chuyển dịch về phía sóng xanh từ 423 về 414 nm đồng thời màu của dung dịch AgNPs giảm dần và có thể nhìn thấy bằng mắt thường sự thay đổi màu sắc bắt đầu từ Fe^{3+} với nồng độ bằng 60 μM . Kết quả này có thể giải thích rằng khi thêm dung dịch chứa ion Fe^{3+} có thể do sự tương tác của ion Fe^{3+} với các nhóm chức hữu cơ có khả năng cho electron trên bề mặt các hạt nano bạc làm cho các hạt nano bạc bị keo tụ trong dung dịch và xảy ra quá trình khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} và oxy hoá Ag^0 thành Ag^+ . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố trước đây [10]. Kết quả này cho thấy có thể sử dụng AgNPs tổng hợp từ dịch chiết từ thân cây Trà rừng để phát hiện ion Fe^{3+} .

Để đánh giá giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng, chúng tôi tiến hành dựng đường chuẩn dựa vào sự biến đổi cường độ hấp thụ quang tại giá trị $\lambda = 406$ nm của AgNPs trước và sau khi thêm dung dịch chứa ion Fe^{3+} . Hình 5b là đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa nồng độ Fe^{3+} với sự thay đổi độ hấp thụ. Phương trình đường chuẩn $y = 0,00161x + 0,02872$ với khoảng tuyến tính từ 1 đến 30 μM với hệ số tương quan tốt $R^2 = 0,9999$ thể hiện mối quan hệ tuyến tính cao giữa sự biến đổi độ hấp thụ với nồng độ chất phân tích. Kết quả cho thấy rằng đường chuẩn này có thể được áp dụng để xác định nồng độ của ion Fe^{3+} trong các mẫu thực. Dựa vào kết quả xây

dựng đường chuẩn, giá trị LOD và LOQ tính theo công thức 1 và 2 tương ứng là $0,372 \mu\text{M}$ và $1,244 \mu\text{M}$ trong đó $b = 0,00161$, $S_y = 0,00020$. So sánh giá trị LOD của phương pháp này với các giá trị LOD của các phương pháp đã công bố (bảng 1) cho thấy AgNPs chế tạo từ dịch chiết Trà rừng có giới hạn phát hiện thấp tương đối hơn so với một số công bố trước đây.



Hình 5. a) Phổ hấp thụ UV-Vis của hỗn hợp AgNPs và Fe^{3+} với các nồng độ Fe^{3+} khác nhau (0-200 μM); b) Phương trình đường chuẩn giữa nồng độ Fe^{3+} với sự thay đổi độ hấp thụ

Bảng 1. Giá trị LOD của AgNPs được tổng hợp sử dụng các dịch chiết khác

Vật liệu nano	Kích thước và hình dạng	LOD (μM)	Khoảng tuyến tính	TLTK
<i>S. mukorossi</i> -AgNPs	40 nm, hình cầu	5,0	10-100 μM	[16]
<i>T. foenum</i> -AgNPs	21 nm, dạng hình cầu	195,24	6-100 μM	[17]
<i>B. variegata</i> -AgNPs	22,07 nm, hình cầu	2,08	6-100 μM	[18]
<i>G. lucidum</i> -AgNPs	50 nm, hình cầu	0,0185	0,1-500 nM	[10]
<i>P. chaudiocanum</i> – AgNPs	10,54 nm, hình cầu	0,372	1-30 μM	Báo cáo này

3.3.3. Mẫu thực

Kết quả phát hiện và xác định nồng độ ion Fe^{3+} của AgNPs trong mẫu nước máy tại Phòng thí nghiệm Khoa Hoá học, trường Đại học Khoa học được thể hiện bằng bảng 2. Từ kết quả thu được, sự thay đổi độ hấp thụ quang tính được bằng 0,078. Dựa vào phương trình đường chuẩn $y = 0,00161x + 0,02872$, chúng tôi tính được nồng độ của Fe^{3+} trong mẫu nước sinh hoạt thu thập được bằng $30,0 \pm 1,245 \mu\text{M}$, nằm trong khoảng tuyến tính từ 1 đến 30 μM .

Bảng 2. Xác định Fe^{3+} trong mẫu nước sinh hoạt bằng AgNPs chế tạo được

Mẫu	Độ hấp thụ quang tại $\lambda = 406 \text{ nm}$	Nồng độ Fe^{3+} (μM)
AgNPs	$1,006 \pm 0,018$	0
Nước sinh hoạt	$0,928 \pm 0,002$	$30,0 \pm 1,245$

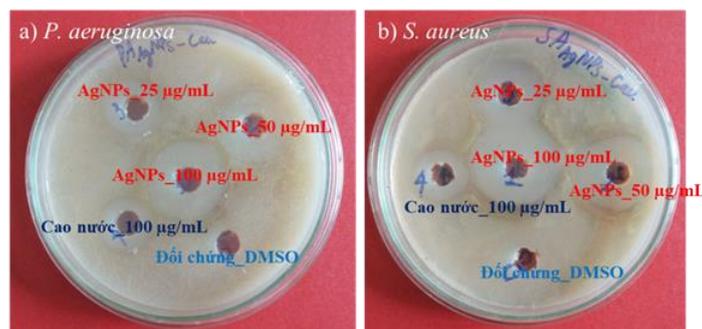
Kết quả cho thấy vật liệu AgNPs-Trà rừng có thể sử dụng để phát hiện và xác định ion Fe^{3+} trong các mẫu nước sinh hoạt.

3.4. Hoạt tính kháng khuẩn

Kết quả thử hoạt tính kháng khuẩn của AgNPs ở các nồng độ khác nhau (100, 50 và 25 $\mu\text{g/mL}$) trên hai chủng vi khuẩn gây bệnh gồm *P. aeruginosa* và *S. aureus* thể hiện trên hình 6, bảng 3.

Bảng 3. Khả năng kháng khuẩn của dịch chiết thân cây trà rừng và AgNPs đối với các chủng vi khuẩn

Mẫu	Nồng độ ($\mu\text{g/mL}$)	Đường kính vòng kháng khuẩn (mm)	
		<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>
Dịch chiết thân Trà rừng	100	$15 \pm 0,5$	$17 \pm 0,5$
	25	$18 \pm 1,0$	$18 \pm 0,5$
AgNPs	50	$23 \pm 0,5$	$23 \pm 1,0$
	100	$29 \pm 1,0$	$30 \pm 1,0$



Hình 6. Hình ảnh kháng khuẩn của AgNPs: a) *P. aeruginosa*; b) *S. aureus*

Kết quả chỉ ra rằng AgNPs có khả năng ức chế sự phát triển của 2 chủng vi khuẩn thử nghiệm. Mức độ kháng khuẩn phụ thuộc vào nồng độ của AgNPs trong đó ở nồng độ 100 µg/mL, AgNPs có khả năng kháng khuẩn tốt nhất với đường kính vòng kháng khuẩn ức chế sự phát triển của 2 chủng vi khuẩn *P. aeruginosa* và *S. aureus* lần lượt là $30 \pm 1,0$ và $29 \pm 1,0$ mm, tốt hơn so với kết quả kháng khuẩn của AgNPs ở cùng nồng độ của nhóm nghiên cứu Khiếu Thị Tâm [11]. Điều này có thể giải thích do các hạt nano bạc tổng hợp được có kích thước hạt bé hơn nên khả năng kháng khuẩn tốt hơn. Như vậy, AgNPs được tổng hợp từ dịch chiết trà rừng có khả năng kháng khuẩn hiệu quả hơn đối với 2 chủng vi khuẩn thử nghiệm so với các kết quả công bố trước đây [19], [20].

4. Kết luận

Tóm lại, nghiên cứu này đã thông báo rằng nano bạc được tổng hợp xanh sử dụng dịch chiết thân cây Trà rừng có thể ứng dụng để phát hiện lượng vết ion Fe^{3+} và khả năng kháng khuẩn. Nano bạc được tổng hợp xanh sử dụng dịch chiết thân cây Trà rừng có dạng hình cầu, kích thước khoảng 4-17 nm, được bao bọc bởi các thành phần hữu cơ có trong dịch chiết. Các hạt nano bạc có thể dùng để phát hiện màu ion Fe^{3+} có độ chọn lọc và độ nhạy cao với giá trị LOD và LOQ lần lượt bằng 0,372 µM và 1,244 µM, có thể ứng dụng AgNPs chế tạo được để xác định lượng vết ion Fe^{3+} trong nước sinh hoạt. Nồng độ Fe^{3+} trong mẫu nước sinh hoạt được xác định bằng AgNPs là $30,0 \pm 1,245$ µM. Nano bạc thể hiện khả năng kháng khuẩn tốt với 2 chủng vi khuẩn thử nghiệm là *P. aeruginosa* và *S. aureus*.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam hỗ trợ tài chính theo dự án số B2022-TNA-44.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. Rong, Y. Feng, Y. Wang, and X. Chen, "One-pot solid phase pyrolysis synthesis of nitrogen-doped carbon dots for Fe^{3+} sensing and bioimaging," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 245, pp. 868-74, 2017.
- [2] R. Azadbakht, M. Hakimi, and J. Khanabadi, "Fluorescent organic nanoparticles with enhanced fluorescence by self-aggregation and their application for detection of Fe^{3+} ions," *New J. Chem.*, vol. 42, pp. 5929-36, 2018.
- [3] D. V. Biller and K. W. Bruland, "Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)," *Mar. Chem.*, vol. 130, pp. 12-20, 2012.
- [4] M. Rafique, I. Sadaf, M. S. Rafique, and M. B. Tahir, "A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications," *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, vol. 45, pp. 1272-1291, 2017.
- [5] R. F. Elsupikhe, K. Shameli, M. B. Ahmad, N. A. Ibrahim, and N. Zainudin, "Green sonochemical synthesis of silver nanoparticles at varying concentrations of κ -carrageenan," *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, pp. 1-8, 2015.

- [6] R. Güzel and G. Erdal, "Synthesis of silver nanoparticles," *IntechOpen*, vol. 12, pp. 24-30, 2018.
- [7] C. Vanlalveni, S. Lallianrawna, A. Biswas, M. Selvaraj, B. Changmai, and S. L. Rokhum, "Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: A review of recent literature," *RSC Advances*, vol. 11, pp. 2804-2837, 2021.
- [8] M. A. Huq, M. Ashrafudoulla, M. M. Rahman, S. R. Balusamy, and S. Akter, "Green synthesis and potential antibacterial applications of bioactive silver nanoparticles: A review," *Polymers* vol. 14, pp. 742-748, 2022.
- [9] K. Vadakkan, N. P. Rumjit, A. K. Ngangbam, S. Vijayanand, and N. K. Nedumpillil, "Novel advancements in the sustainable green synthesis approach of silver nanoparticles (AgNPs) for antibacterial therapeutic applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 499, 2024, doi: 10.1016/j.ccr.2023.215528.
- [10] T. H. A. Nguyen, V.-C. Nguyen, T. N. H. Phan, Y. Vasseghian, M. A. Trubitsyn, A.-T. Nguyen, T. P. Chau, and V.-D. Doan, "Novel biogenic silver and gold nanoparticles for multifunctional applications: Green synthesis, catalytic and antibacterial activity, and colorimetric detection of Fe (III) ions," *Chemosphere*, vol. 287, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132271.
- [11] T. T. Khieu, T. T. Nguyen, T. K. N. Nguyen, M. K. Nguyen, and V. T. Dang, "Green synthesis of Piper chaudiocanum stem extract mediated silver nanoparticles for colorimetric detection of Hg²⁺ ions and antibacterial activity," *Royal Society Open Science*, vol. 10, 2023, doi: 10.1098/rsos.220819.
- [12] H. H. Pham, *An Illustrated Flora of Vietnam*, vol. 3, Tre Publishing House, 1999, p. 294.
- [13] R. M. P. Gutierrez, A. M. N. Gonzalez, and C. Hoyo-Vadillo, "Alkaloids from piper: a review of its phytochemistry and pharmacology," *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, vol. 13, pp. 163-193, 2013.
- [14] A. Shrivastava and V. B. Gupta, "Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods," *Chronicles of Young Scientists*, vol. 2, pp. 21-25, 2011.
- [15] M. Kgatshe, O. S. Aremu, L. Katata-Seru, and R. Gopane, "Characterization and antibacterial activity of biosynthesized silver nanoparticles using the ethanolic extract of *Pelargonium sidoides* DC," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2019, pp. 1-10, 2014.
- [16] K. Dayanidhi and N. S. Eusuff, "Distinctive detection of Fe²⁺ and Fe³⁺ by biosurfactant capped silver nanoparticles via naked eye colorimetric sensing," *New J. Chem.*, vol. 45, pp. 9936-9943, 2021.
- [17] M. Moond, S. Singh, S. Sangwan, P. Devi, A. Beniwal, J. Rani, A. Kumari, and S. Rani, "Biosynthesis of Silver Nanoparticles Utilizing Leaf Extract of *Trigonella foenum-graecum* L. for Catalytic Dyes Degradation and Colorimetric Sensing of Fe³⁺/Hg²⁺," *Molecules*, vol. 28, p. 951, 2023.
- [18] D. Uzunoğlu, M. Ergüt, C. G. Kodaman, and A. Özer, "Biosynthesized Silver Nanoparticles for Colorimetric Detection of Fe³⁺ Ions," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 49, pp. 7783-7794, 2024.
- [19] M. Nakhjavani, V. Nikkhah, M. Sarafraz, and S. Shoja, "Green synthesis of silver nanoparticles using green tea leaves: Experimental study on the morphological, rheological and antibacterial behaviour," *Heat Mass Transfer.*, vol. 53, pp. 3201-3209, 2017.
- [20] H. A. Widatalla, L. F. Yassin, A. A. Alrasheid, S. A. R. Ahmed, M. O. Widdatallah, S. H. Eltilib, and A. A. Mohamed, "Green synthesis of silver nanoparticles using green tea leaf extract, characterization and evaluation of antimicrobial activity," *Nanoscale Advances*, vol. 4, pp. 911-915, 2022.