

INVESTIGATION OF THE pH EFFECT OF METHYL RED ADSORBED ON SILVER NANO PLATE SQUARE TO SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING

Pham Thi Thu Ha¹, Nguyen Thi Loan^{1,2}, Vu Xuan Hoa^{1*}

¹TNU- University of Sciences, ²Pham Kinh An Secondary School, Thai Binh province

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	16/01/2023	In this study, we present the results of investigating the pH effect of methyl red (MR) on surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) using the substrate of the silver nanoparticles (Ag-NPs) and silver plates square (Ag-PS). Ag-PS were fabricated by photochemical method under green light-emitting diode (LED) irradiation ($\lambda = 532$ nm) onto a solution of silver nanoparticles. Morphology and size of the as-obtained Ag-PS were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmtion electron microscopy (TEM). Optical properties were characterized by ultraviolet- visible absorption. The crystal structure of the samples was investigated by X-ray diffraction (XRD). Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy (SERS) was used to investigate the effect of pH = 2.01; 3.91; 5.1; 6.36 and 8.96. The results show that when pH < 5 the Raman spectral intensity is strongly enhanced at 1609 cm ⁻¹ while at pH > 5 it is enhanced at 1396 cm ⁻¹ . Interestingly at pH = 2.01, the linear dependence between the logarithm of the SERS signal intensity (log I) and the logarithm of the MR concentration (log C) occurred in the range from 3*10 ⁻⁸ M to 10 ⁻⁴ M and detection of limit (LOD) reach 3*10 ⁻⁸ M.
Revised:	27/02/2023	
Published:	28/02/2023	
KEYWORDS		
Silver nanoparticles		
Methyl red		
pH		
Surface enhanced Raman scattering		
LED		

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG ĐỘ pH CỦA METHYL ĐỎ HẤP PHỤ TRÊN TẤM VUÔNG NANO BẠC LÊN PHỔ TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

Phạm Thị Thu Hà¹, Nguyễn Thị Loan^{1,2}, Vũ Xuân Hoà^{1*}

¹Trường Đại học Khoa học- ĐH Thái Nguyên, ²Trường Trung học cơ sở Phạm Kinh Ân, tỉnh Thái Bình

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 16/01/2023 Ngày hoàn thiện: 27/02/2023 Ngày đăng: 28/02/2023	Trong nghiên cứu này chúng tôi giới thiệu kết quả khảo sát ảnh hưởng của độ pH của MR lên phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) khi chúng hấp phụ trên đế nano bạc dạng cầu (Ag-NPs) và dạng tấm vuông (Ag-PS). Các nano bạc dạng tấm vuông được chế tạo bằng phương pháp quang hoá dưới kích thích của ánh sáng LED xanh lá ($\lambda = 532$ nm) lên dung dịch các mầm nano bạc. Các nano bạc sau chế tạo được khảo sát các tính chất như: Tính chất quang bằng phổ hấp thụ (UV-Vis), cấu trúc tinh thể bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), hình thái kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) được sử dụng để khảo sát ảnh hưởng của độ pH = 2,01; 3,91; 5,1; 6,36 và 8,96. Kết quả chỉ ra rằng khi pH<5 cường độ phổ Raman tăng cường mạnh tại 1609 cm^{-1} trong khi pH>5 thì tăng cường tại 1396 cm^{-1}. Đặc biệt, ở pH=2,01 logrit của cường độ Raman tại 1609 cm^{-1} phụ thuộc tuyến tính với logarit nồng độ và giới hạn phát hiện $3\cdot 10^{-8}\text{ M}$.
TỪ KHÓA	
Nano bạc Methyl đỏ Độ pH Tán xạ Raman tăng cường bề mặt LED	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7234>

* Corresponding author. Email: hoavx@tnus.edu.vn

1. Giới thiệu

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đang được công nhận như là một kỹ thuật phân tích nhạy dựa trên đặc điểm của “dấu vân tay phân tử” và tín hiệu Raman được khuếch đại đáng kể khi chất phân tích hấp phụ trên bề mặt kim loại có ánh sáng kích thích phù hợp, từ đó có khả năng phát hiện ngay cả đơn phân tử [1], [2]. Các hiệu ứng SERS bắt nguồn từ sự tán xạ ánh sáng không đàn hồi của các phân tử, được tăng cường khi có vật liệu bề mặt phù hợp, do đó cung cấp hoạt động bề mặt cho cả tương tác vật chất nhẹ và kết dính phân tử. Các kim loại plasmonic như Ag có bề mặt xù xì, góc nhọn là ứng viên sáng giá nhất để làm bề mặt do có sự tăng cường trường điện từ tạo nên lân cận các “điểm nóng” mạnh, từ đó dẫn đến sự tăng cường SERS đáng kể [3], [4]. Việc tạo ra các nano Ag có hình dạng và kích thước khác nhau (dạng cầu, thanh, tấm tam giác, vuông,...) sẽ mang lại nhiều lợi thế cho ứng dụng SERS để phát hiện các chất màu hữu cơ và chất bảo vệ thực vật [5], [6]. Tuy nhiên, sự tăng cường SERS của các phân tử trên bề mặt kim loại không những phụ thuộc vào bản chất, hình thái của bề mặt mà còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác như: ánh sáng kích thích, cấu trúc hình học của phân tử phân tích, sự định hướng của phân tử khi hấp phụ trên bề mặt bề mặt,... [7]. Một trong các tham số ảnh hưởng trực tiếp lên sự định hướng phân tử tiếp xúc chính là độ pH của môi trường chất phân tích [8]. Như đối với methyl đỏ chuyển từ dạng trans sang dạng cis dưới ánh sáng khả kiến chiếu xạ ở bước sóng 532 nm và chuyển đổi trở lại cấu hình Trans ở 355 nm. Hơn nữa MR là một chất chỉ thị acid-bazo, cấu trúc phổ của MR trong dung dịch và hấp phụ trên Ag có thể thay đổi khi pH thay đổi bằng cách quan sát phổ SERS với các pic đặc trưng được ưu tiên.

Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của pH thay đổi từ 2,01 đến 8,36 lên phổ SERS khi MR hấp phụ trên bề mặt các nano bạc dạng tấm vuông. Các tấm vuông nano bạc (Ag-PS) được chế tạo bằng phương pháp quang hoá dưới sự kích thích của ánh sáng LED xanh lá ở nhiệt độ phản ứng 85°C.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

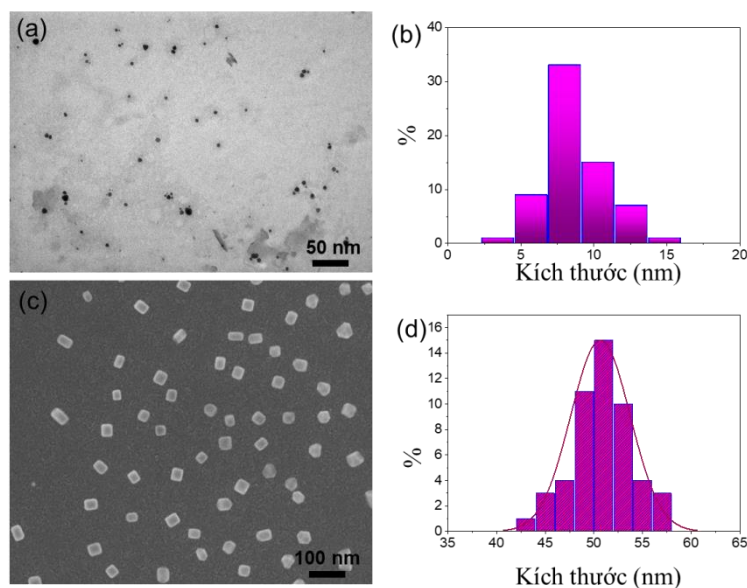
Các nano bạc dạng tấm vuông (Ag-PS) được chế tạo theo phương pháp tổng hợp quang plasmon dưới sự kích thích bởi ánh sáng LED xanh lá có bước sóng 532 nm và công suất 1,2 mW/cm². Một số hoá chất chính gồm: Bạc nitrate (AgNO₃, 99,92%) được sử dụng như tiền chất. Trisodium citrate (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, 99,96%), sodium borohydride (NaBH₄, 99,93%) có tác dụng như tác nhân khử và chất ổn định. Methyl đỏ (2- (N, N-dimetyl-4-aminophenyl) axit azobenzenecarboxylic), ethanol được chuẩn bị để nghiên cứu ảnh hưởng của độ pH lên phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS). Polyvinyl pyrrolidone (PVP, molar weight (MW) 29,000 g/mol) được sử dụng như chất hoạt động bề mặt và đóng vai trò định hướng phát triển hạt nano bạc. Tất cả các hóa chất đều có nguồn gốc từ hãng Merck (Đức). Các dung dịch được chuẩn bị bằng cách sử dụng nước cất khử ion.

Tương tự như quy trình chế tạo các nano bạc dạng tấm tam giác cũng gồm 2 bước: (1) chế tạo các mầm Ag-NPs và (2) phát triển mầm dưới sự kích thích của ánh sáng LED xanh lá. Tóm tắt các bước chế tạo mẫu điển hình như sau: chuẩn bị 1 mL dung dịch muối bạc AgNO₃ (0,01 M), 0,2 mL Na₃C₆H₅O₇·2H₂O (0,3 M), 0,3 mL dung dịch PVP (0,1 mM) được trộn đều, khuấy từ mạnh (1500 vòng/phút, trong 20 phút) trong bình 100 mL nước cất khử ion. Tiếp theo nhỏ từng giọt một lượng 0,5 mL NaBH₄ (0,05 M) vào dung dịch hỗn hợp ở điều kiện lạnh và khuấy từ liên tục trong 1 giờ. Màu của dung dịch bình phản ứng chuyển ngay lập tức từ trong suốt sang màu vàng tươi khi thêm từng giọt NaBH₄. Đây chính là màu của các hạt keo nano bạc dạng cầu hay chính là sản phẩm mầm nano bạc (Ag-NPs). Cuối cùng, lấy 20 mL dung dịch các nano bạc mầm (Ag-NPs) trong ống thạch anh dạng hình trụ có đường kính 3 cm được chiếu LED và giữ nhiệt độ ở 85°C trong 70 phút. Dung dịch dần chuyển sang màu nâu đỏ - đây là các tấm vuông nano bạc (Ag-PS).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hình thái, kích thước và cấu trúc tinh thể

Các mầm nano bạc (Ag-NPs) sau khi chế tạo được quan sát dưới kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) như thể hiện trong hình 1a. Các Ag-NPs có dạng cầu đơn phân tán, kích thước nhỏ (khoảng 8 nm) và khá đồng đều như phân bố trên hình 1b. Sau khi chiếu LED lên Ag-NPs, sản phẩm thu được có dạng phẳng hình vuông (Ag-PS) nhờ vào quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 1c,d cho thấy các Ag-PS có kích thước khoảng 55 nm chiếm đa số và phân bố tựa theo hàm Gauss. Quan sát trên hình 1c cho thấy xuất hiện một số tấm Ag-SP bị kéo dài dạng hình chữ nhật hay dạng đa giác, đây có thể là nguyên nhân của ánh sáng LED không hoàn toàn đơn sắc hoặc do nhiệt độ của dung dịch mầm trong khi chiếu không ổn định tuyệt đối.

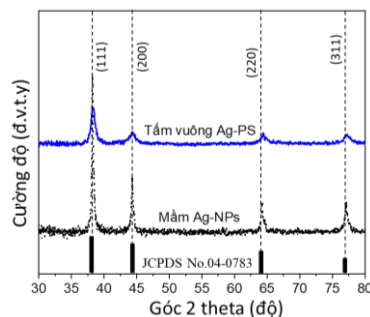


Hình 1. (a, b) Ảnh chụp các mầm nano bạc (Ag-NPs) bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phân bố kích thước tương ứng, (c, d) Ảnh chụp các tấm vuông nano bạc (Ag-PS) bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phân bố kích thước tương ứng

Bây giờ chúng tôi tập trung khảo sát cấu trúc tinh thể của các mẫu mầm Ag-NPs và tấm nano Ag-PS bằng nhiễu xạ tia X (XRD) trên hệ D2 của Perkin Elmer-Mỹ như chỉ ra trên hình 2. Giảm độ nhiễu xạ tia X của Ag-NPs và Ag-PS gồm bốn đỉnh ở góc quét 2θ lần lượt là: $38,04^\circ$, $44,06^\circ$, $63,78^\circ$ và $76,74^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng tinh thể Bragg, phản xạ từ (111), (200), (220) và (311) và có cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC); phù hợp với dữ liệu tiêu chuẩn thẻ pdf: JCPDS số 04-0783. Điều này cho thấy Ag đa tinh thể và kết tinh tốt. Dễ dàng thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ của 2 mẫu Ag-NPs và Ag-PS gần như không có sự khác biệt. Cường độ đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất ở mặt phẳng tinh thể (111) của pha FCC Ag và giảm ở mặt phẳng tinh thể (200), (220) và (311) gợi ý rằng mặt phẳng (111) là định hướng chiếm ưu thế hơn. Kết quả khảo sát này cho thấy khớp với công bố trước đây của nhóm chúng tôi và cộng bố của trước đó [9]. Kích thước tinh thể (D) có thể ước lượng được khi biết độ bán rộng phổ và vị trí góc 2θ . Áp dụng công thức Debye-Scherrer [10] cho mặt điển hình (111), kích thước tinh thể trung bình D của Ag-PS là 16,38 nm.

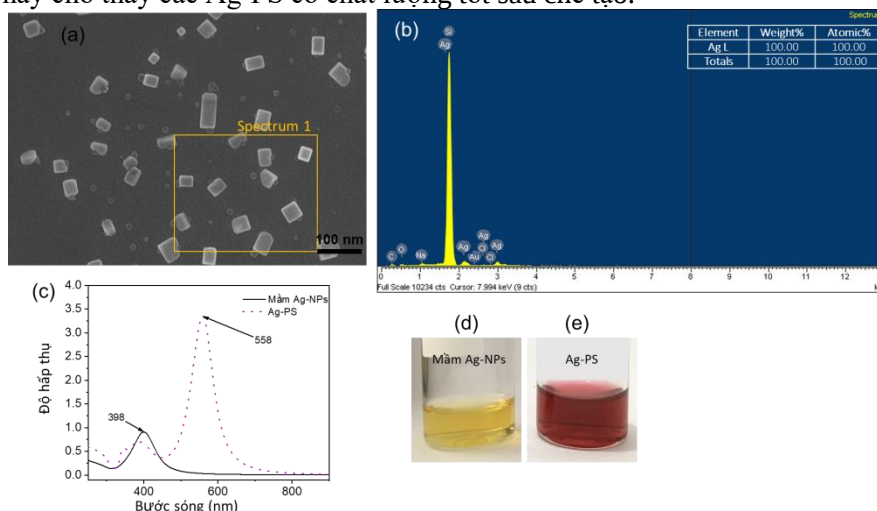
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

trong đó $k = 0,893$ là hằng số Scherrer, $\lambda = 0,154056$ nm là bước sóng của tia X, β là độ bán rộng phổ (FWHM) của đỉnh XRD (rad), θ là góc của đỉnh tương ứng.



Hình 2. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu điển hình Ag-NPs và Ag-PS

Để thấy rõ hơn về chất lượng sản phẩm Ag-PS sau chế tạo, chúng tôi đã đo phổ tán sắc năng lượng (EDX). Kết quả như được chỉ ra trên hình 3. Hình 3b chỉ ra vùng đo phổ EDX cho thấy mẫu có độ sạch cao, nguyên tố Ag chiếm đến 100% trọng lượng nguyên tử ở năng lượng đo 1,8 keV. Điều này cho thấy các Ag-PS có chất lượng tốt sau chế tạo.



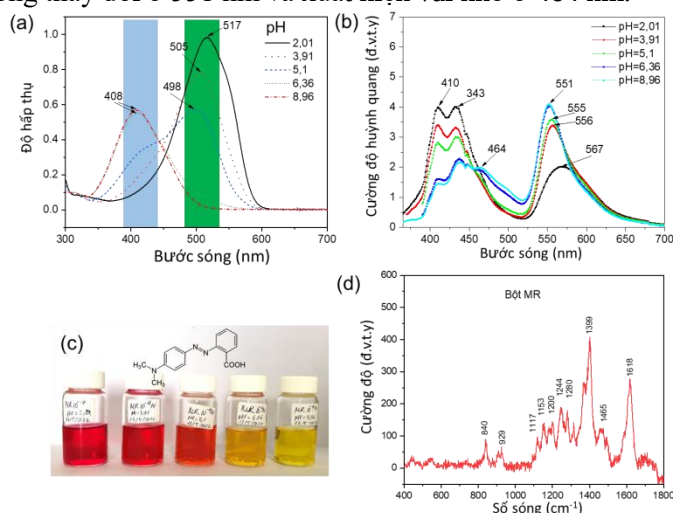
Hình 3. (a) Ảnh SEM của Ag-PS và (b) phổ tán sắc năng lượng tương ứng, (c) Phổ hấp thụ của các Ag-NPs và Ag-PS, (d, e) ảnh chụp kỹ thuật số màu dung dịch tương ứng Ag-NPs và Ag-PS

3.2. Phổ hấp thụ

Tính chất quang của mẫu sau chế tạo được khảo sát bằng phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) trong khoảng bước sóng từ 250 nm - 900 nm của hệ Jasco V770. Hình 3c biểu diễn phổ hấp thụ của các mầm nano bạc Ag-NPs và tấm vuông nano Ag-PS. Dễ dàng nhận thấy phổ hấp thụ của Ag-NPs chỉ gồm 1 đỉnh duy nhất ở bước sóng 398 nm trong khi mẫu Ag-PS có hai đỉnh ở 396 nm và 558 nm. Điều này cho thấy các mầm Ag-NPs có dạng hình cầu và kích thước nhỏ, và Ag-PS có dạng tấm phẳng vuông là phù hợp với lý thuyết Mie và Gans [11]. Màu sắc của dung dịch mầm có màu vàng tươi trong khi Ag-PS có màu đỏ đậm một lần nữa khẳng định thành công của phương pháp chế tạo (hình 3d,e). Một cách chi tiết hơn, phổ UV-Vis của hạt mầm Ag trước khi chiếu ánh sáng LED cho thấy cực đại hấp thụ ở $\lambda_{\max} = 398$ nm, có thể gán cho cộng hưởng lưỡng cực mặt phẳng ngoài của hạt nano Ag. Khi có ánh sáng kích thích có bước sóng gần với cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) sẽ làm cho các điện tử trên bề mặt kim loại dao động mạnh hơn và đồng pha tạo nên một chế độ cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (LSPR) [12]. Số cực đại và vị trí của LSPR phụ thuộc vào kích thước và hình dạng của nano bạc [13]. Khi chiếu ánh sáng LED màu xanh lá vào dung dịch mầm Ag-NPs, từ màu vàng tươi chuyển thành màu nâu đỏ đã xuất hiện thêm một cực đại hấp thụ ở $\lambda_{\max} = 558$ nm. Điều này ngụ ý có sự hình thành và phát triển của các nano dạng tấm vuông tương ứng dao động của lưỡng cực dọc phù hợp với công bố trước [14].

3.3. Ảnh hưởng độ pH của MR lên SERS

Như chúng ta biết, methyl đỏ (MR) là một chỉ thị màu pH, dung dịch có màu đỏ ở pH dưới 4,4 và màu vàng ở pH trên 6,2 và màu cam với pH = 5,1. Để thấy rõ điều này, phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của dung dịch chứa MR ở các pH khác nhau được ghi lại (pH = 2,01; 3,91; 5,1; 6,36 và 8,96). Trên hình 4a,b biểu diễn phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang với pH thay đổi của MR. Dễ dàng thấy rằng khi pH thấp (môi trường axit), pH = 2,01; 3,91; 5,1 đỉnh phổ hấp thụ tương ứng ở bước sóng 517 nm, 505 nm và 498 nm, phù hợp với nghiên cứu của Zhang Jain-Hua [15]. Dải hấp thụ này thuộc vào vùng đỏ tương ứng với màu sắc của dung dịch ở hình 4c. Khi pH tăng trong khoảng 6,36 đến 8,96 đỉnh phổ hấp thụ ở 408 nm thuộc vùng vàng và tương ứng với ảnh chụp của mẫu dung dịch trong hình 4c. Ảnh thêm vào trong hình 4c là cấu trúc phân tử hoá học của MR. Hình 4b cho thấy các đỉnh phát quang có sự dịch nhẹ về sóng ngắn từ 567, 556, 555 và 551 nm theo thứ tự độ pH tăng dần 2,01; 3,91; 5,1; 6,36 và 8,96. Khi pH lớn từ 6,36 và 8,96 thì phát xạ gần như không thay đổi ở 551 nm và xuất hiện vai nhỏ ở 464 nm.

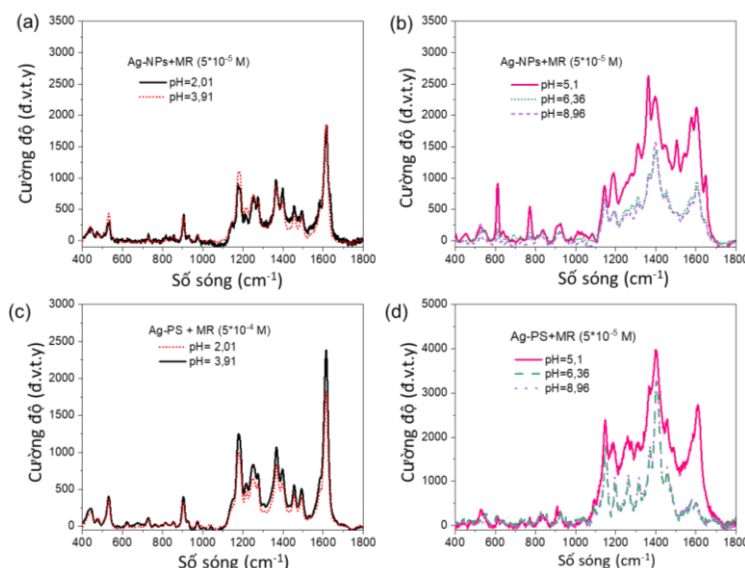


Hình 4. (a, b) Phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của MR theo pH thay đổi từ 2,01 đến 8,96; (c) Ảnh chụp màu dung dịch MR với pH thay đổi tương ứng từ 2,01 đến 8,96, phần thêm vào là cấu trúc hoá học của phân tử MR; (d) Phổ Raman của MR dạng bột

Từ phổ Raman trên hình 4d chỉ ra các đỉnh đặc trưng nhất cho phân tử MR dạng bột ở các số sóng 840, 929, 1117, 1153, 1200, 1244, 1280, 1399, 1465 và 1618 cm^{-1} . Các đỉnh đặc trưng này rất gần với thẻ định danh đã được công bố trước đây [16]. Trong đó 1399 cm^{-1} là đỉnh nổi bật nhất. Dải mạnh nhất ở 1399 cm^{-1} được gán cho mode dao động rung N = N, dải ở 1618 cm^{-1} được gán cho độ rung C = C và C = N của hệ thống vòng quinonoid [17]. Ở các số sóng 1280 và 1200 cm^{-1} lần lượt được gán cho độ kéo căng C-N, uốn cong trong mặt phẳng vòng C và uốn cong N-N [18]. Các dải ở 840 cm^{-1} , 1117 cm^{-1} được quy cho chế độ vòng N-N, đỉnh ở 929 cm^{-1} thuộc về liên kết C-N-C.

Trong phần tiếp theo các dung dịch MR ở các pH trên được khảo sát bằng phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt với đế Ag-NPs và Ag-PS. Hình 5 thể hiện phổ SERS của MR ở nồng độ 5×10^{-5} M có pH thay đổi 2,01; 3,91; 5,1; 6,36 và 8,96 trên Ag-NPs và Ag-PS. Cả 2 loại đế Ag-NPs và Ag-PS đều cho cường độ SERS mạnh nhất khi pH của dung dịch MR ở 5,1 và giảm khi pH giảm, ngoại trừ trường hợp pH = 6,36 và 8,96. Tuy nhiên có hiện tượng lý thú là ở cả 2 đế khi pH = 2,01 và 3,91 (từ pH < 4) thì cường độ SERS ở số sóng 1609 cm^{-1} tăng mạnh, trong khi 3 giá trị pH còn lại (5,1; 6,36 và 8,96) thì cường độ mạnh nhất ở 1396 cm^{-1} . Sự thay đổi về ưu tiên cường độ ở các dải phổ đặc trưng khác nhau do pH gây ra có thể được giải thích như sau: các dải phổ được tăng cường mạnh ở xung quanh vùng 1609 cm^{-1} do có sự xuất hiện proton hoá khi lượng H^+ tăng dần. Hình 5a,c cho thấy, tại 1609 cm^{-1} (dao động biến dạng trong mặt phẳng $\text{N}_\alpha\text{-H}$ của nhóm azo

proton) và 1600 cm^{-1} (C-vòng C=C dao động). Sự tăng cường của hai dải này ở pH 2,01 nổi bật hơn đối với p-MR hơn hai đồng phân còn lại. Nó ngụ ý rằng p-HMR có thể hấp phụ trên bề mặt các hạt Ag với các mặt phẳng phân tử. Theo quy tắc chọn lọc SERS, đường bao quang phổ hấp phụ phụ thuộc nhiều vào sự định hướng của trục phân tử chính của nó đối với bề mặt bị hấp phụ [19]. Các chế độ có thành phần phân cực vuông góc cao hơn đối với bề mặt sẽ có tăng cường lớn hơn. Như vậy, đối với phân tử có vòng benzen mặt phẳng nằm trên bề mặt Ag, các dải trong mặt phẳng tăng cường độ tương đối của chúng bằng hiệu ứng bề mặt. Không xuất hiện sự tăng cường về cường độ của các dải ngoài mặt phẳng được quan sát. Khi pH tăng từ 2,01 lên 8,96 vùng số sóng 1396 cm^{-1} và 1609 cm^{-1} có sự dịch chuyển nhẹ tương ứng lên lần lượt là 3 và 9 cm^{-1} . Hiện tượng đặc biệt hơn cho o-MR (ortho MR), hai hiện tượng đồng phân còn lại có thể được quy cho hệ quả của liên kết hydro. Đối với p-MR (para-MR), mặc dù sự thay đổi tần số là không rõ ràng, cường độ tương đối của 1609 cm^{-1} và 1396 cm^{-1} bị đảo ngược khi pH tăng từ 2 lên 8,96. Đáng chú ý là, ở pH lớn hơn 5,1, chỉ còn lại 1 pic nhỏ cạnh 1613 cm^{-1} . Điều này ngụ ý rằng p-HMR không có nhiều từ -COO^- nhóm được gắn vào C-vòng (C-ring). Mặt khác, trong o-HMR và m-HMR, còn có sự giao thoa (liên kết hydro) từ nhóm -COO^- vẫn ở pH $\geq 5,1$. Dải phổ mạnh quan sát được trong p-MR ở 1396 cm^{-1} , được ấn định cho $\text{N}=\text{N}$ dao động kéo dài của nhóm azo là 20 cm^{-1} cao hơn so với quan sát ở o-MR và m-MR [8]. Nó chỉ ra rằng nhóm $\text{N}=\text{N}$ có thể bị xáo trộn bởi liên kết hydro với -COO^- và do đó mất đặc tính trong o-MR và m-MR. Quang phổ SERS cũng cho thấy hai dải lân cận ở 1392 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$) và 1362 cm^{-1} ($\nu(\Phi_{\text{C}}\text{-C})$, vòng C, kéo dài C - C) khi pH = 2,01 ở p-MR trong khi đối với o- và m-MR, băng tần $\nu(\Phi_{\text{C}}\text{-C})$ chuyển sang khoảng 1366 cm^{-1} mà không tăng cường độ đáng kể. Sự khác biệt nổi bật trong miền này cho thấy rằng định hướng cấu trúc phân tử và hấp phụ trên bề mặt Ag rất nhạy với độ pH. Nó cho thấy rằng chế độ kéo căng $\text{N}=\text{N}$ có thể đáng kể với cả dao động vòng N và vòng C cho p-MR [20]. Sự tăng cường lớn của các dải này là một đặc điểm của mặt phẳng azobenzene trong hấp phụ p-MR song song hoặc gần song song với bề mặt Ag [21].



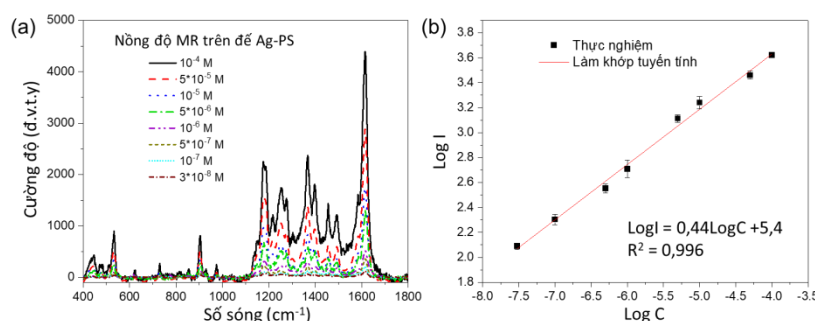
Hình 5. Phổ SERS của MR ($5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) thay đổi theo pH từ 2,01 đến 8,96 hấp phụ trên đế: (a, b) Ag-NPs; (c, d) Ag-PS

Cuối cùng, khảo sát giới hạn phát hiện (LOD) được khảo sát với dung dịch MR có pH = 2,01 tương ứng với các nồng độ $3 \cdot 10^{-8}\text{ M}$, 10^{-7} M , $5 \cdot 10^{-7}\text{ M}$, 10^{-6} M , $5 \cdot 10^{-6}\text{ M}$, 10^{-5} M , $5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ và 10^{-4} M đối với đế Ag-PS. Phổ SERS của các nồng độ này như được chỉ ra trên hình 6a. Dễ dàng thấy rằng cường độ pic đặc trưng ở 1609 cm^{-1} giảm dần khi nồng độ MR giảm. Hình 6b thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa cường độ logarit (logI) và nồng độ logarit (logC) của đỉnh đặc trưng

ở 1609 cm^{-1} trong phạm vi nồng độ từ $3 \cdot 10^{-8}\text{ M}$ đến 10^{-4} M . Nồng độ của dung dịch MR có thể được xác định nhờ mối quan hệ tuyến tính log-log theo biểu thức:

$$\text{Log I} = 0,44 \cdot \text{Log C} + 5,4 \quad (2)$$

Quan sát thấy rằng, khi nồng độ MR ở $3 \cdot 10^{-8}\text{ M}$ ngoại trừ pic ở 1609 cm^{-1} thì các pic còn lại không thể hiện rõ ràng. Do đó, trong khoảng nồng độ khảo sát giới hạn phát hiện MR là $3 \cdot 10^{-8}\text{ M}$. Như vậy, trong khoảng nồng độ từ $3 \cdot 10^{-8}\text{ M}$ đến 10^{-4} M các tấm vuông nano Ag có thể dùng như những cảm biến SERS để định lượng nồng độ MR trong ethanol.



Hình 6. (a) Phổ SERS của MR ở các nồng độ $3 \cdot 10^{-8}\text{ M}$ đến 10^{-4} M trên đế Ag-PS; (b) sự phụ thuộc tuyến tính logarit cường độ vào logarit nồng độ tương ứng

4. Kết luận

Các tấm vuông nano bạc (Ag-PS) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp quang hoá dưới sự kích thích của ánh sáng LED (bước sóng 532 nm) đã hoạt động tốt với các phân tử MR ở nồng độ thấp. Bằng phương pháp phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt các tấm vuông nano bạc đã được sử dụng như những cảm biến để thử nghiệm với các phân tử MR có độ pH khác nhau từ 2,01 đến 8,36. Kết quả cũng đã chỉ ra sự ảnh hưởng của độ pH lên phổ Raman là rõ rệt. Đây là một trong những bằng chứng cho thấy sự định hướng phân tử khác nhau trên đế Ag khi pH khác nhau. Đặc biệt thú vị hơn, các nano Ag-PS rất nhạy khi sử dụng làm các đế SERS phát hiện phân tử MR đạt giới hạn (LOD) đến $3 \cdot 10^{-8}\text{ mol/L}$ khi $\text{pH} = 2,01$. Các cấu trúc nano bạc này có nhiều hứa hẹn trong việc ứng dụng làm các cảm biến SERS để phân tích và phát hiện các chất hữu cơ khó phân huỷ ở nồng độ vết trong nước và trong thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] J. Krajczewski, K. Kołataj, and A. Kudelski, "Plasmonic nanoparticles in chemical analysis," *RSC Advances*, vol. 7, no. 28, pp. 17559–17576, 2017.
- [2] M. Yang, L. Zhang, B. Chen, Z. Wang, C. Chen, and H. Zeng, "Silver nanoparticles decorated nanoporous gold for surface-enhanced Raman scattering," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 5, 2017, Art. no. 055301.
- [3] S. Athukorale, X. Leng, J. X. Xu, Y. R. Perera, N. C. Fitzkee, and D. Zhang, "Surface plasmon resonance, formation mechanism, and surface enhanced raman spectroscopy of Ag⁺-stained gold nanoparticles," *Front. Chem.*, vol. 7, pp. 1–9, 2019.
- [4] N. Venkatesh, "Metallic Nanoparticle: A Review," *Biomed. J. Sci. Tech. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 3765–3775, 2018.
- [5] D.-K. Lim, K.-S. Jeon, J.-H. Hwang, H. Kim, S. Kwon, Y. D. Suh, and J.-M. Nam, "Highly uniform and reproducible surface-enhanced Raman scattering from DNA-tailorable nanoparticles with 1-nm interior gap," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 7, pp. 452–460, 2011.
- [6] S. Liu, G. Chen, P. N. Prasad, and M. T. Swihart, "Synthesis of monodisperse Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles with tunable size and surface plasmon resonance frequency," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 18, pp. 4098–4101, 2011.
- [7] P. E. Cardoso-Avila, J. L. Pichardo-Molina, C. M. Krishna, and R. Castro-Beltran, "Photochemical transformation of silver nanoparticles by combining blue and green irradiation," *J. Nanopart. Res.*,

- vol. 17, no. 160, pp. 2-10, 2015.
- [8] A. Zhang and Y. Fang, "Influence of adsorption orientation of methyl orange on silver colloids by Raman and fluorescence spectroscopy: pH effect," *Chem. Phys.*, vol. 331, no. 1, pp. 55–60, 2006.
- [9] X. H. Vu, D. D. Nguyen, T. T. H. Pham, V. T. Nguyen, X. C. Nguyen, and V. T. Vu, "Tunable LSPR of silver/gold bimetallic nanoframes and their SERS activity for methyl red detection," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 24, pp. 14596–14606, 2021.
- [10] K. Hedayati, "Fabrication and Optical Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Prepared via a Simple Sol-gel Method," *Jns.*, vol. 5, no. 4, pp. 395–401, 2015.
- [11] X. Fan, W. Zheng, and D. J. Singh, "Light scattering and surface plasmons on small spherical particles," *Light Sci. Appl.*, vol. 3, pp. 1–14, March 2014.
- [12] L. Cao, D. N. Barsic, A. R. Guichard, and M. L. Brongersma, "Plasmon-Assisted Local Temperature Control to Pattern Individual Semiconductor Nanowires and Carbon Nanotubes," *Nano Lett.* vol. 7, no. 11, pp. 3523–3527, 2007.
- [13] Q. Zhang, W. Li, C. Moran, J. Zeng, J. Chen, and V. Re, "Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30 - 200 nm and Comparison of Their Optical Properties," *J. Am. Chem. Soc.* vol. 132, no. 32, pp. 11372–11378, 2010.
- [14] L. Au, Y. Chen, F. Zhou, P. Camargo, B. Lim, Z. Li, D S. Ginger & Y. Xia, "Synthesis and optical properties of cubic gold nanoframes," *Nano Res.*, vol. 1, no. 6, pp. 441–449, 2008.
- [15] J. H. Zhang, Q. Liu, Y. M. Chen, Z. Q. Liu, and C. W. Xu, "Determination of acid dissociation constant of methyl red by multi-peaks Gaussian fitting method based on UV-visible absorption spectrum," *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.*, vol. 28, no. 5, pp. 1030–1036, 2012.
- [16] M. Michl, B. Vlčková, and P. Mojžeš, "SERRS spectra of azo dyes from deposited Ag colloid-azo dye films: Investigating the mechanism of film formation," *J. Mol. Struct.*, vol. 482–483, pp. 217–220, 1999.
- [17] R. Giustetto, A. Idone, and E. Diana, "FT-Raman and surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopic study of a methyl red@palygorskite hybrid nanocomposite: isomerization and protonation of the guest dye," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 48, no. 4, pp. 507–517, 2017.
- [18] C. S. Liu, B. H. Li, C. H. Chen, J. W. Peng, and S. Lee, "Enhancement in SERS intensities of azo dyes adsorbed on ZnO by plasma treatment," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, no. 5, pp. 332–337, 2014.
- [19] E. Tourwé, K. Baert, and A. Hubin, "Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of phthalic acid and 4-methyl phthalic acid on silver colloids as a function of pH," *Vib. Spectrosc.*, vol. 40, no. 1, pp. 25–32, 2006.
- [20] S. Lee, J. H. Wong, and S. J. Liu, "Fluorescence and raman study of pH effect on the adsorption orientations of methyl red on silver colloids," *Appl. Spectrosc.*, vol. 65, no. 9, pp. 996–1003, 2011.
- [21] Y. Furukawa, T. Hara, Y. Hyodo, and I. Harada, "Vibrational spectra of polyaniline and its 15N- and 2H-substituted derivatives in as-polymerized, alkali-treated and reduced states," *Synth. Met.*, vol. 16, no. 2, pp. 189–198, 1986.