

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CỦA SINH VIÊN**

**ĐIỀU CHẾ VÀ BƯỚC ĐẦU ỨNG DỤNG
NANO VÀNG ĐỂ XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN
NHẪM XÁC ĐỊNH DOPAMINE**

Thuộc nhóm ngành khoa học: Khoa Học Tự Nhiên

Lâm Đồng, 5/2022

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CỦA SINH VIÊN**

**ĐIỀU CHẾ VÀ BƯỚC ĐẦU ỨNG DỤNG
NANO VÀNG ĐỂ XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN
NHẪM XÁC ĐỊNH DOPAMINE**

Thuộc nhóm ngành khoa học: Khoa Học Tự Nhiên

Sinh viên thực hiện: Đặng Thị Minh Thu Nam, Nữ: Nữ

Dân tộc: Kinh

Lớp, khoa: HHK43SP, Khoa Sư Phạm Năm thứ: 3/Số năm đào tạo: 4

Ngành học: Sư Phạm Hóa Học

Người hướng dẫn: TS. Huỳnh Thanh Trúc

TS. Lê Vũ Trâm Anh

Lâm Đồng, 5/2022

LỜI CẢM ƠN

Trong suốt thời gian thực hiện đề tài nghiên cứu khoa học sinh viên, chúng em đã nhận được sự quan tâm, giúp đỡ tận tình của quý thầy cô, bạn bè và gia đình. Để hoàn thiện đề tài nghiên cứu này, chúng em xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến Ban Giám Hiệu, quý thầy cô Khoa Hóa học và Môi trường, Trung tâm Phân tích và Kiểm định-Trường Đại học Đà Lạt đã hỗ trợ tận tình và tạo điều kiện trong quá trình chúng em thực hiện đề tài. Đặc biệt, chúng em xin bày tỏ lòng biết ơn đến cô Huỳnh Thanh Trúc, cô Lê Vũ Trâm Anh – người đã truyền cảm hứng, tận tình hướng dẫn, giúp đỡ, định hướng cách tư duy và cách làm việc khoa học, chỉ ra những điểm chưa tốt để chúng em có thể hoàn thiện đề tài một cách trọn vẹn nhất dù trong tình hình dịch bệnh căng thẳng. Đó là những hành trang hết sức quý báu không chỉ trong quá trình thực hiện đề tài này mà còn là hành trang cho chúng em trong quá trình học tập và lập nghiệp trong thời gian sắp tới.

Do thời gian còn nhiều hạn chế, kiến thức còn hạn hẹp nên phần nội dung trình bày của đề tài không thể tránh khỏi những thiếu sót. Chúng em rất mong nhận được sự góp ý, phê bình của quý thầy cô, anh chị và các bạn để đề tài được hoàn thiện hơn nữa. Chúng em xin chân thành cảm ơn!

NHÓM NGHIÊN CỨU KHOA HỌC

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
1. Tính cấp thiết của đề tài	1
2. Mục tiêu của đề tài	2
3. Nội dung nghiên cứu của đề tài.....	2
Chương 1 – TỔNG QUAN TÀI LIỆU	3
1.1. Tổng quan về nano vàng	3
1.1.1. Giới thiệu về nano vàng	3
1.1.2. Tính chất bề mặt nano vàng.....	4
1.1.3. Vàng nano dạng cầu.....	5
1.1.4. Cơ sở lý thuyết Mie	7
1.2. Tổng quan về dopamine	7
1.2.1. Giới thiệu	7
1.2.2. Sự tương tác giữa nano vàng và dopamine.....	8
1.3. Tình hình nghiên cứu ngoài nước	9
1.4. Tình hình nghiên cứu trong nước.....	11
1.5. Cơ sở lý thuyết của phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis.....	13
1.5.1. Giới thiệu	13
1.5.2. Nguyên tắc	13
1.5.3. Cơ sở lý thuyết của phương pháp	14
Chương 2 – NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	18
2.1. Nội dung nghiên cứu	18
2.2. Phương pháp nghiên cứu.....	18
2.3. Thực nghiệm	18
2.3.1. Tổng hợp nano vàng	18
2.3.2. Sử dụng nano vàng phát hiện DA.....	20
2.3.3. Xây dựng đường chuẩn xác định dopamine	21
2.4. Cơ sở tính toán	21
Chương 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	22
3.1. Các tính chất đặc trưng của dung dịch nano vàng dạng hạt.....	22
3.1.1. Màu sắc	22
3.1.2. Phổ UV-Vis.....	23
3.1.3. Ảnh TEM (Kính hiển vi điện tử truyền qua) của dung dịch nano vàng	23
3.2. Phản ứng chuyển màu của dung dịch nano vàng và dopamine	24

3.3. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng quá trình tổng hợp nano vàng	25
3.3.1. Kết quả khảo sát yếu tố nhiệt độ đến quy trình tổng hợp nano vàng	25
3.3.2. Kết quả khảo sát nồng độ chất khử trisodium citrate đến quy trình tổng hợp nano vàng	25
3.4. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng của dopamine với nano vàng dạng hạt.....	26
3.4.1. Kết quả khảo sát thời gian ổn định của dung dịch nano vàng mới điều chế	27
3.4.2. Khảo sát thời gian phản ứng của dung dịch nano vàng và dopamine	28
3.4.3. Xây dựng đường chuẩn nhằm xác định dopamine	29
3.5. Kết quả tính LOD, LOQ.....	31
KẾT QUẢ VÀ KIẾN NGHỊ	32
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	33

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Sự hấp thụ màu của các dung dịch màu.....	14
Bảng 2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất cho quy trình tổng hợp nano vàng.....	18
Bảng 2.2. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất của phản ứng AuNPs-DA.....	20
Bảng 3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ.....	25
Bảng 3.2. Khảo sát nồng độ trisodium citrate	25
Bảng 3.3. Kết quả khảo sát để xác định LOD, LOQ của phương pháp	31
Bảng 3.4. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng DA của phương pháp.....	31

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Tương quan giữa kích thước hạt nano vàng với màu sắc dung dịch.....	3
Hình 1.2. Một số hình thái nano vàng phổ biến	4
Hình 1.3. Giải đồ về dao động plasmon cho một hạt nano hình cầu.....	5
Hình 1.4. Hiện tượng SPR của nano vàng dạng cầu	6
Hình 1.5. Nano vàng được bảo vệ bởi một lớp anion citrate	7
Hình 1.6. Miêu tả bệnh parkinson đối với con người.....	8
Hình 1.7. Sự tương tác giữa dopamine và nano vàng	9
Hình 1.8. Quang phổ hấp thụ UV-Vis.....	14
Hình 1.9. Sơ đồ mô tả sự hấp thụ ánh sáng của một dung dịch	15
Hình 1.10. Sự hấp thụ của bức xạ đơn sắc	15
Hình 1.11. Dạng đường cong hấp thụ $A = f(\lambda)$	16
Hình 2.1. Bong bóng được lắp vào hệ điều chế nano vàng.....	20
Hình 3.1. Dung dịch nano vàng sau khi điều chế.....	22
Hình 3.2. Dung dịch nano vàng không chứa dopamine	22
Hình 3.3. Dung dịch nano vàng chứa dopamine	22
Hình 3.4. Phổ UV-Vis của AuNPs	23
Hình 3.5. So sánh phổ UV-Vis của AuNPs và AuNPs-DA 100 μ M	23
Hình 3.6. Ảnh của TEM AuNPs.....	24
Hình 3.7. Ảnh TEM của AuNPs-DA.....	24
Hình 3.8. Màu sắc của nano vàng ở các nồng độ dopamine khác nhau.....	24
Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ trisodium citrate đến sự thay đổi màu của nano vàng	26
Hình 3.10. Đồ thị biểu diễn độ hấp thụ của dung dịch AuNPs-DA ứng với nồng độ dopamine từ 0-100 μ M.....	26
Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn độ hấp thụ của dung dịch AuNPs-DA ứng với nồng độ dopamine từ 0-20 μ M.....	27
Hình 3.12. Đồ thị biểu diễn độ hấp thụ của dung dịch AuNPs-DA (30 phút sau khi làm nguội dung dịch nano vàng)	28
Hình 3.13. Đồ thị biểu diễn độ hấp thụ của dung dịch AuNPs-DA (60 phút sau khi làm nguội dung dịch nano vàng)	28
Hình 3.14. Thời gian phản ứng của dung dịch nano vàng và dopamine.....	29
Hình 3.15. Đường chuẩn xác định DA.....	30

DANH MỤC VIẾT TẮT

AuNPs	Gold Nanoparticles
DA	Dopamine
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantitation
SPR	Surface Plasmon Resonance
SD	Standard Deviation
TEM	Transmission Electron Microscopy
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CỦA ĐỀ TÀI

1. Thông tin chung:

Tên đề tài: Điều chế và bước đầu ứng dụng nano vàng để xây dựng đường chuẩn nhằm xác định dopamine.

Sinh viên thực hiện: Đặng Thị Minh Thu; Kiều Khánh Linh; Võ Nhật Sơn

Lớp: HHK43SP Khoa: Sư Phạm Năm thứ: 3 Số năm đào tạo: 4

Người hướng dẫn: TS. Huỳnh Thanh Trúc, TS. Lê Vũ Trâm Anh

2. Mục tiêu đề tài:

- Tìm hiểu quy trình phù hợp để tổng hợp nano vàng.
- Nghiên cứu sự tạo màu giữa nano vàng và dopamine từ đó ứng dụng xác định hàm lượng dopamine.

3. Tính mới và sáng tạo:

- Thay đổi phương pháp tạo kích thước các hạt vàng (kích thước nhỏ hơn)

4. Kết quả nghiên cứu:

- Nhận biết sự có mặt của dopamine bằng dung dịch nano vàng trong khoảng nồng độ 0,5-35,0 μM .
- Xây dựng được đường chuẩn với hệ số hồi quy $R = 0.9929$

5. Đóng góp về mặt kinh tế-xã hội, giáo dục và đào tạo, an ninh, quốc phòng và khả năng áp dụng của đề tài:

- Góp phần xây dựng phương pháp xác định dopamine dựa trên phản ứng với nano vàng tạo dung dịch có đỉnh hấp thụ trong vùng tử ngoại khả kiến với độ nhạy và độ chính xác cao.

6. Công bố khoa học của sinh viên từ kết quả nghiên cứu của đề tài:

Ngày 10 tháng 5 năm 2022

Sinh viên chịu trách nhiệm chính
thực hiện đề tài



Đặng Thị Minh Thu

Nhận xét của người hướng dẫn về những đóng góp khoa học của sinh viên thực hiện đề tài (phần này do người hướng dẫn ghi):

- Nhóm nghiên cứu hoàn thành các mục tiêu đã trình bày trong thuyết minh, góp phần xây dựng phương pháp xác định dopamine dựa trên nano vàng sử dụng thiết bị UV-Vis.

- Nhóm nghiên cứu thể hiện sự nỗ lực, cầu tiến từ quá trình tìm kiếm tài liệu đến việc rèn luyện các kỹ năng và đức tính tỉ mỉ, cẩn thận của người làm hóa học, kết quả thu được có độ tin cậy.

Xác nhận của trường đại học

(ký tên và đóng dấu)

Ngày 10 tháng 5 năm 2022

Người hướng dẫn

(ký, họ và tên)

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Lê Vũ Trâm Anh', written over a horizontal line.

Lê Vũ Trâm Anh

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

THÔNG TIN VỀ SINH VIÊN
CHỊU TRÁCH NHIỆM CHÍNH THỰC HIỆN ĐỀ TÀI

I. SƠ LƯỢC VỀ SINH VIÊN:

Họ và tên: Đặng Thị Minh Thư

Sinh ngày: 02 tháng 01 năm 2000

Nơi sinh: Đà Lạt, Lâm Đồng

Lớp: HHK43SP

Khóa: 43

Khoa: Sư Phạm

Địa chỉ liên hệ: Tổ 1-Lộc Quý-Xuân Thọ-Đà Lạt-Lâm Đồng

Điện thoại: 0824202143

Email: 190167@dlu.edu.vn

Ảnh 4x6

II. QUÁ TRÌNH HỌC TẬP (kê khai thành tích của sinh viên từ năm thứ 1 đến năm đang học):

*** Năm thứ 1:**

Ngành học: Hóa Học Sư Phạm

Khoa: Sư Phạm

Kết quả xếp loại học tập: Học kỳ I: Giỏi

Học kỳ II: Giỏi

Sơ lược thành tích: Không có thành tích.

*** Năm thứ 2:**

Ngành học: Hóa Học Sư Phạm

Khoa: Sư Phạm

Kết quả xếp loại học tập: Học kỳ I: Xuất sắc

Học kỳ II: Xuất sắc

Sơ lược thành tích: Không có thành tích.

*** Năm thứ 3**

Ngành học: Hóa Học Sư Phạm

Khoa: Sư Phạm

Kết quả xếp loại học tập: Học kỳ I: Xuất sắc

Học kỳ II: Xuất sắc

Sơ lược thành tích: Không có thành tích

Ngày 10 tháng 5 năm 2022

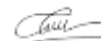
Xác nhận của trường đại học

(ký tên và đóng dấu)

Sinh viên chịu trách nhiệm chính

thực hiện đề tài

(ký, họ và tên)



Đặng Thị Minh Thư

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Các công trình nghiên cứu về nano vàng đang được đặc biệt quan tâm, do có kích thước nhỏ cùng những tính năng ưu việt mà nano vàng ngày càng được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực. Đối với ngành y học các phân tử nano vàng có đặc tính tự phát nhiệt dưới tác dụng của bức xạ laser. Đặc tính này có thể được sử dụng luân phiên hay bổ sung cho liệu pháp tia X trong chữa trị một số bệnh ung thư. Trong lĩnh vực mỹ phẩm, nano vàng được sử dụng như một màng lọc tia tử ngoại, có tác dụng ngăn chặn tác động của tia cực tím lên bề mặt da, qua đó gián tiếp ngăn chặn việc hình thành sắc tố melanine gây nám và sạm da. Trong lĩnh vực xử lý môi trường thì nano vàng được ứng dụng để lọc nước, công nghệ nano giúp tạo ra những vật liệu kích thước nano, màng lọc nano để xử lý muối hòa tan và các chất ô nhiễm có kích thước nhỏ, làm mềm nước và xử lý nước thải. Màng lọc nano đóng vai trò như rào cản vật lý, ngăn chặn các hạt và vi sinh vật lớn hơn lỗ của màng lọc và loại bỏ có chọn lọc các chất ô nhiễm. Nhiều nhà nghiên cứu và kỹ sư khẳng định, công nghệ nano đảm bảo các giải pháp hiệu quả và bền vững hơn vì sử dụng các hạt nano vàng để xử lý nước ít gây ô nhiễm hơn so với các phương pháp truyền thống và đòi hỏi ít nhân công, vốn, đất đai và năng lượng. Nano vàng có phạm vi ứng dụng rộng rãi như vậy và đã được các nhà khoa học dự đoán sẽ làm thay đổi cơ bản thế giới trong thế kỉ XXI. Các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước đã và đang dựa vào những đặc tính đặc biệt để tiếp tục ứng dụng nano vàng phục vụ đời sống của con người.

Dopamine được coi là “hormone hạnh phúc” bởi chúng có nhiều tác dụng tốt đối với tinh thần và thể chất của con người. Khi dopamine trong cơ thể được giải phóng với số lượng lớn sẽ có cảm giác thích thú, hưng phấn, tràn đầy cảm hứng. Ngược lại, mức độ dopamine thấp sẽ làm giảm động lực và sự nhiệt tình, đồng thời giảm khả năng tập trung và hạn chế điều chỉnh các chuyển động của cơ thể. Hormone này cần được cân bằng trong cơ thể người, vì thế các nhà khoa học cũng dành sự quan tâm đặc biệt về nó.

Thông qua quá trình tìm hiểu các tính chất, đặc biệt là tính chất quang học của dung dịch nano vàng thay đổi theo trạng thái tập hợp, chúng có màu đỏ rượu vang khi ở trạng thái phân tán và chuyển sang màu xanh lam khi ở trạng thái kết tụ. Trên cơ sở đó, đề tài hướng tới nghiên cứu và đề xuất một phương pháp phân tích và định lượng một hợp chất có khả năng chuyển trạng thái tập hợp của dung dịch nano vàng thành trạng thái kết tụ đó là dopamine. Thông qua sự việc phân tích và đo độ hấp thụ quang trong vùng UV-Vis của dung dịch nano vàng ở trạng thái kết tụ cho phép phân tích dopamine một cách nhanh chóng và chính xác với độ nhạy cao. Dựa vào những cơ sở trên, nhóm nghiên cứu đề xuất thực hiện đề tài: “Điều chế và bước đầu ứng dụng nano vàng để xây dựng đường chuẩn nhằm xác định dopamine”.

2. Mục tiêu của đề tài

- Tìm hiểu quy trình phù hợp để tổng hợp nano vàng.
- Nghiên cứu sự chuyển màu của dung dịch nano vàng khi có mặt dopamine, từ đó ứng dụng để xác định hàm lượng dopamine.

3. Nội dung nghiên cứu của đề tài

- Điều chế dung dịch nano vàng dạng hạt.
- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quy trình tổng hợp nano vàng dạng hạt và phản ứng chuyển màu của dung dịch nano vàng khi có mặt dopamine bằng phương pháp hấp thụ phân tử UV-Vis.
- Xây dựng đường chuẩn để xác định dopamine.

Chương 1 – TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Tổng quan về nano vàng

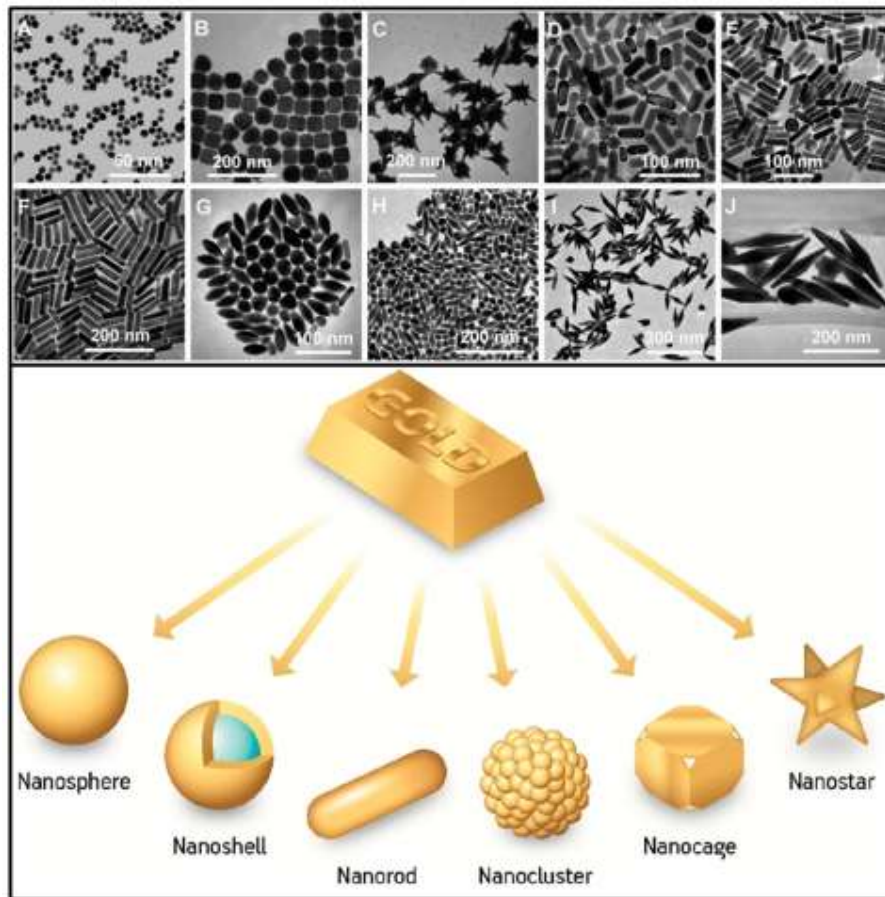
1.1.1. Giới thiệu về nano vàng

Vàng là một kim loại hiếm, có cấu trúc lập phương tâm mặt. Mỗi nguyên tử vàng liên kết với 12 nguyên tử xung quanh tạo nên cấu trúc xếp chặt chẽ. Mỗi nguyên tử lại có các electron rất linh động nên ở dạng khối.



Hình 1.1. Tương quan giữa kích thước hạt nano vàng với màu sắc dung dịch
(Notarianni & ctg, 2014)

Khi được chia nhỏ đến trạng thái phân tử có kích thước vài nanomet (nm), nguyên tố này thể hiện nhiều đặc tính khác biệt như: sự thay đổi màu sắc (chuyển từ màu vàng sang màu đỏ hoặc tím) (Hình 1.1), sự chuyển màu này có được là do trong phân tử nano vàng không hấp thụ ánh sáng có bước sóng nằm trong vùng quang phổ như cả miếng vàng khối thông thường (Lê, 2015). Kích thước và hình dạng hạt là hai thông số quan trọng kiểm soát hầu hết các đặc tính hóa học, quang học, điện tử, cơ học và diện tích bề mặt của vật liệu nano vàng. Các phương pháp tổng hợp nano vàng khác nhau sẽ cho ra hình thái và kích thước hạt khác nhau (dạng cầu, que, dạng lồng hay dạng sao, v.v...) (Hình 1.2), điều này cho phép nano vàng được ứng dụng rộng rãi trong rất nhiều lĩnh vực như xúc tác quang học, dược phẩm, cảm biến, năng lượng mặt trời, năng lượng sạch, v.v... (Sarfranz & Khan, 2021).



Hình 1.2. Một số hình thái nano vàng phổ biến

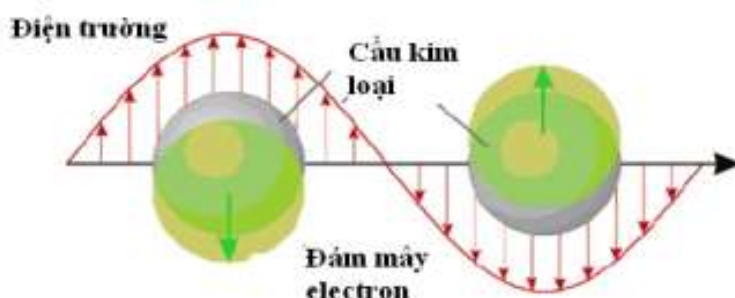
(Nafeesa Sarfraz & ctg, 2021)

1.1.2. Tính chất bề mặt nano vàng

Từ hàng ngàn năm trước người La Mã đã trộn các hạt nano vàng vào trong thủy tinh làm cho các sản phẩm từ thủy tinh có các màu sắc khác nhau. Những màu sắc mà chúng ta nhìn thấy bắt nguồn từ hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt của nano vàng (surface plasmon resonance, SPR) do điện tử tự do trong hạt nano hấp thụ ánh sáng chiếu vào. Vàng là kim loại có nhiều điện tử tự do, các điện tử tự do này sẽ dao động dưới tác dụng của điện trường bên ngoài như ánh sáng. Thông thường các dao động bị dập tắt nhanh chóng bởi các sai hỏng mạng hay bởi chính các nút mạng tinh thể trong kim loại khi quãng đường tự do trung bình của điện tử nhỏ hơn kích thước. Nhưng khi kích thước của kim loại nhỏ hơn quãng đường tự do trung bình thì hiện tượng dập tắt không còn nữa mà điện tử sẽ dao động cộng hưởng với ánh sáng kích thích. Do vậy, các hạt nano vàng thể hiện tính chất quang.

Sự phát quang của các bề mặt vàng và các hạt vàng có cường độ lớn nhất ở bước sóng nằm trong khoảng từ 500 nm đến 590 nm tương ứng với sự dịch chuyển điện tử giữa dải sp ngay dưới mức Fermi và các dải d thấp hơn trong gần đúng điểm đối xứng cao, đây là nguyên nhân chủ yếu gây ra sự phát quang của hạt nano vàng. Sự phát quang

của các cấu trúc nano vàng được gia tăng mạnh (lên từ bốn bậc đến sáu bậc độ lớn) bởi các cộng hưởng plasmon bề mặt xuất hiện trong các cấu trúc nano.

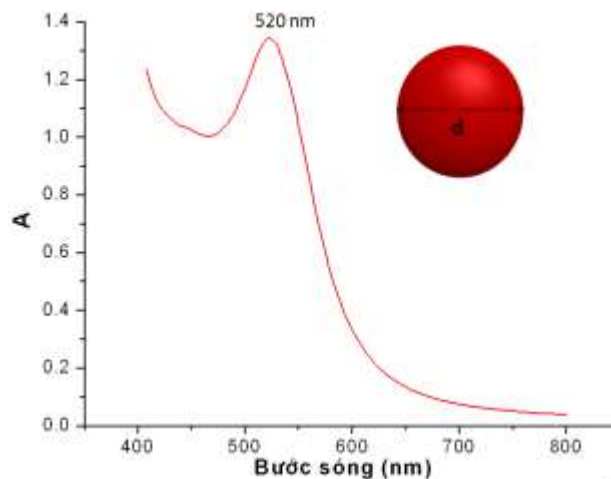


Hình 1.3. Giải đồ về dao động plasmon cho một hạt nano hình cầu

Khi một hạt nano kim loại có hình cầu nhỏ được chiếu sáng, điện trường dao động kết hợp gây nên các dao động của electron dẫn. Đám mây electron di chuyển tương đối so với hạt nhân, một lực hồi phục xuất hiện do sự hấp dẫn Coulomb giữa các electron và hạt nhân, gây nên một dao động tương đối của đám mây electron với lõi hạt nhân (Hình 1.3). Tần số dao động này được xác định bởi bốn yếu tố: mật độ của các electron, khối lượng của electron gây ảnh hưởng, kích thước và hình dạng của các điện tích phân bố. Những dao động chung của các electron này được gọi là cộng hưởng plasmon lưỡng cực của hạt (đôi khi nó có nghĩa là “cộng hưởng plasmon hạt lưỡng cực” để phân biệt với sự kích thích plasmon có thể xuất hiện trong khối kim loại hay các bề mặt kim loại). (Trần, 2011)

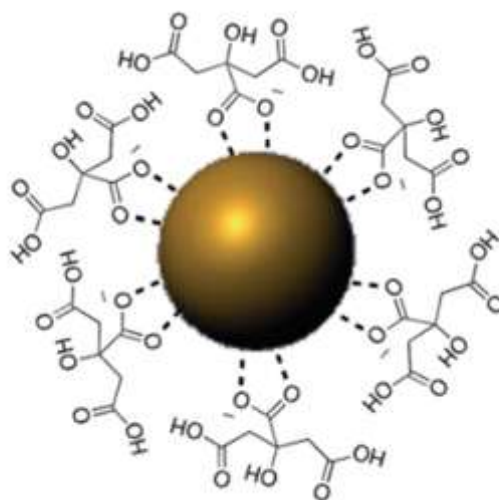
1.1.3. Vàng nano dạng cầu

Tính chất quang của vàng nano dạng cầu có thể được tính toán theo thuyết của Mie. Ông đã mô tả tính chất quang học (tán xạ và hấp thụ) của vàng nano dạng cầu ở bất kỳ kích thước nào. Theo đó, đối với vàng nano dạng cầu, SPR xảy ra ở vùng khả kiến tại bước sóng khoảng 520-540 nm (Hình 1.4). Nếu kích thước của hạt tăng lên thì cực đại hấp thụ ứng với SPR sẽ dịch chuyển về vùng có bước sóng dài, tức là vùng ánh sáng đỏ (red-shift). Tuy nhiên, khi hạt cầu lớn đến một kích thước nào đó, sẽ trở thành dạng khối (bulk) và hiện tượng SPR sẽ biến mất.



Hình 1.4. Hiện tượng SPR của nano vàng dạng cầu

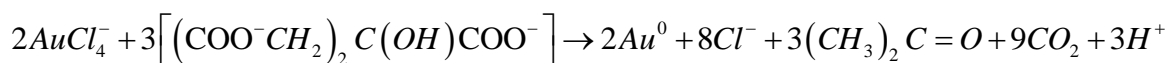
Nguyên tắc chung của phương pháp khử hóa học là sử dụng một chất khử nào đó để khử Au^{3+} trong muối vàng thành nguyên tử Au^0 , để tránh sự kết dính các hạt lại với nhau, chất bảo vệ được sử dụng. Phương pháp này tạo ra các hạt vàng nano phân tán dạng cầu tan trong nước với kích thước từ 10-20 nm và độ bền cao. Các hạt lớn hơn cũng có thể được tạo ra bằng phương pháp này nhưng sẽ mất nhiều quy trình công nghệ hơn trong việc duy trì tính phân tán cũng như hình dạng hạt. Quy trình tạo hạt vàng nano liên quan đến phản ứng giữa một lượng dung dịch nóng chlorauric với dung dịch sodium citrate. Ở đây, sodium citrate vừa đóng vai trò làm chất khử vừa là tác nhân làm bền (Phương pháp này được phát minh bởi Turkevich và các cộng sự, sau đó được cải tiến bởi Frens). Năm 2009, Perault và Chan đã phát minh ra phương pháp mới để tổng hợp vàng nano (phương pháp Perault), sử dụng hydroquinone để khử HAuCl_4 trong dung dịch có chứa sẵn các hạt vàng nano. Trong phương pháp này, các hạt vàng nano có thể đóng vai trò là chất cầu nối với hydroquinone để xúc tác việc khử các ion vàng trên bề mặt. Sự tồn tại các chất ổn định như các ion citrate có thể tạo ra việc mọc các hạt có kiểm soát, phương pháp này có thể tạo ra các hạt nano với kích thước rất lớn, khoảng 30-250 nm.



Hình 1.5. Nano vàng được bảo vệ bởi một lớp anion citrate

(RSC Adv., 2015, 5, 1937)

Phương trình phản ứng giữa muối vàng và dung dịch sodium citrate:



1.1.4. Cơ sở lý thuyết Mie

Vào đầu thế kỉ XX, Gustav Mie đã bắt đầu nghiên cứu tính chất của các hạt chất keo tròn của dung dịch ở dạng lỏng để mô tả tính chất quang học và tính chất điện của chúng. Trong khoảng thời gian này, ông đã phát hiện một lý thuyết có khả năng mô tả một cách toán học sự tán xạ của ánh sáng tới các hạt dạng cầu.

Coi hạt nano có kích thước rất nhỏ so với bước sóng ánh sáng tới, theo tính toán của Mie, chỉ có dao động lưỡng cực là ảnh hưởng đáng kể tới tiết diện tắt dần.

Hiện tượng cộng hưởng chỉ thu được khi thỏa mãn điều kiện với thể tích và kích thước rất nhỏ và ảnh hưởng không đáng kể đến tần số góc.

Đối với các hạt có kích thước nhỏ, sự tán xạ bề mặt electron trở nên đáng kể trong khi quãng đường tự do trung bình của electron dẫn nhỏ hơn kích thước vật lý của hạt nano.

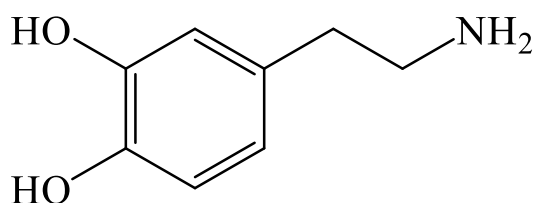
Hạt càng nhỏ thì electron càng nhanh va chạm và tán xạ tại bề mặt, do đó liên kết bị phá vỡ càng nhanh. Vì vậy độ rộng đỉnh plasmon tăng lên khi kích thước hạt giảm.

1.2. Tổng quan về dopamine

1.2.1. Giới thiệu

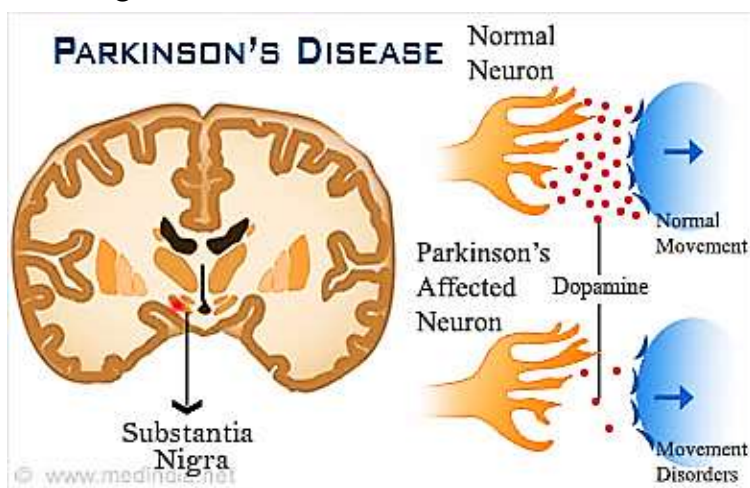
Công thức phân tử: $C_8H_{11}NO_2$

Công thức cấu tạo:



Danh pháp: 4-(2-aminoethyl) benzene-1,2-diol

Dopamine là một hợp chất hữu cơ thuộc họ catecholamine và phenethylamine. Nó có chức năng vừa là hormone vừa là chất dẫn truyền thần kinh, đồng thời đóng một số vai trò quan trọng trong não và cơ thể. Việc thiếu hụt dopamine sẽ gây ra rất nhiều tác động tiêu cực đến cơ thể như mất ngủ, giảm trí nhớ, dễ mắc các bệnh như parkinson (Hình 1.6), rối loạn tăng động giảm chú ý, v.v.... Bên cạnh đó nếu thừa dopamine cũng là nguyên nhân gây ra bệnh tâm thần phân liệt. Do đó, việc cân bằng lượng dopamine trong cơ thể là rất quan trọng.

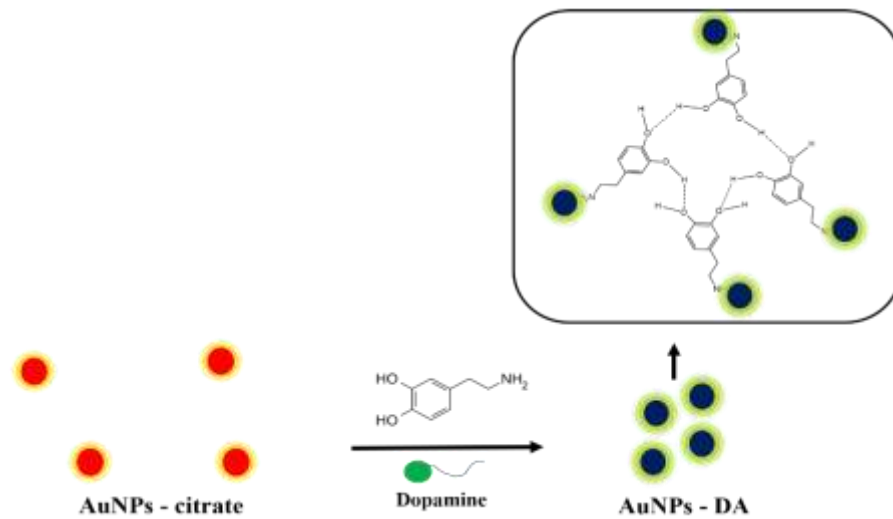


Hình 1.6. Miêu tả bệnh parkinson đối với con người

(Anna Pratima G. Nikalje, 2018)

1.2.2. Sự tương tác giữa nano vàng và dopamine

Dung dịch nano vàng sau khi được tổng hợp sẽ có lớp anion citrate bảo vệ bên ngoài (Hình 1.7). Lớp anion citrate này sẽ tương tác tĩnh điện với nhóm amine của dopamine, các nhóm hydroxyl trên dopamine cũng tiến hành liên kết chéo với các dopamine lân cận, làm cho các hạt nano vàng chuyển từ trạng thái phân tán (màu đỏ rục rục) sang trạng thái kết tụ (màu xanh tím).



Hình 1.7. Sự tương tác giữa dopamine và nano vàng

1.3. Tình hình nghiên cứu ngoài nước

Công nghệ nano ra đời vào giữa thế kỉ XX nhưng đến những năm đầu thế kỉ XXI mới thật sự nhận được sự quan tâm, chú ý của các nhà khoa học. Đặc biệt trong thời gian này, nano vàng được các nhà khoa học nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong các ngành y học, điện tử, mỹ phẩm, nông nghiệp, v.v... Dưới đây là một số công trình nghiên cứu liên quan đến tính chất quang học, cụ thể là sự đổi màu của dung dịch nano vàng.

Ahmed & ctg. (2017) đã sử dụng phương pháp hóa học ướt để điều chế màng hạt nano vàng (AuNPs) trên các chất nền có bề mặt ưa nước hay kỵ nước khác nhau, bao gồm thủy tinh, tấm polystyrene 96 giếng và polydimethyl-siloxane. Hỗn hợp natri formate và dung dịch acid chloroauric được dùng để điều chế màng AuNPs ở nhiệt độ phòng. Các màng AuNPs này tiếp tục được ứng dụng để phát hiện virus cúm bằng phương pháp so màu. Thử nghiệm định lượng virus cúm New Caledonia/H1N1/1999 có khoảng tuyến tính từ 10 pg/ml đến 10 µg/ml và giới hạn phát hiện là 50,5 pg/mL. Khi có virus cúm A (H3N2) được phân lập lâm sàng, mật độ quang học của màu phát triển phụ thuộc vào nồng độ virus (10-50.000 PFU/mL). Giới hạn phát hiện của nghiên cứu này là 24,3 PFU/mL, thấp hơn 116 lần so với kỹ thuật ELISA (Enzyme-linked Immunosorbent assay) là 2824,3 PFU/mL. Độ nhạy cũng lớn hơn 500 lần so với các bộ dụng cụ sắc ký miễn dịch thương mại.

Upadhyay & ctg. (2018) đã nghiên cứu cách đo màu với sự hỗ trợ của điện thoại thông minh để phát hiện ra ion Cr^{3+} trong môi trường nước bằng cách sử dụng nano vàng được chức năng hóa-tổng hợp dựa trên phản ứng giữa vitamin B₆ là một cofactor của pyridoxale 5'-phosphate và cysteamine, sau đó phủ lên các hạt nano vàng điều chế theo phương pháp thông thường đã được công bố. Khi có sự xuất hiện của ion Cr^{3+} dung dịch nano vàng sẽ chuyển từ màu đỏ rượu vang sang màu xanh tím do sự kết tụ của các hạt nano trong khoảng bước sóng từ 525 nm đến 650 nm. Đáng kể hơn, sự thay đổi màu sắc trực quan của các hạt nano vàng chức năng hóa đã được tích hợp thành công với ứng

dùng RGBColorValue trên điện thoại thông minh để phân tích ion Cr^{3+} với giới hạn phát hiện được tính toán xuống tới $11 \mu\text{M}$.

Amanulla & ctg. (2019) đã sử dụng các hạt nano vàng được chức năng hóa bằng chitosan và gắn trên graphitic carbon nitride có chứa lưu huỳnh ($\text{Au@S-g-C}_3\text{N}_4$) để phát hiện ion Hg^{2+} . Dung dịch nano vàng được tổng hợp bằng cách sử dụng chitosan làm chất khử cũng như chất ổn định. Cấu trúc và hình thái của $\text{Au@S-g-C}_3\text{N}_4$ được xác nhận bởi UV-Vis, FT-IR, XRD, Raman, TEM và EDAX. Khi thêm ion Hg^{2+} , cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ của $\text{Au@S-g-C}_3\text{N}_4$ làm dung dịch chuyển màu từ đỏ rượu vang sang không màu do sự thay đổi hình thái của $\text{Au@S-g-C}_3\text{N}_4$ thông qua sự hình thành hỗn hống Au-Hg. Phương pháp này đạt được giới hạn phát hiện $0,275 \text{ nM}$, thấp hơn nhiều so với mức độ độc hại của thủy ngân được quy định bởi cơ quan bảo vệ môi trường (EPA) là 10 nM . Quan trọng hơn, tổ hợp nano $\text{Au@S-g-C}_3\text{N}_4$ được sử dụng thành công để phát hiện ion Hg^{2+} trong các mẫu nước với kết quả tốt và cho thấy tiềm năng ứng dụng của phương pháp này trong phân tích ion Hg^{2+} .

Năm 2020, He & ctg. (2020) đã nghiên cứu sự kết hợp của DNA với các hạt nano vàng để phát hiện kim loại nặng. Các nghiên cứu liên quan đã chỉ ra rằng các gốc DNA có tương tác phối trí ổn định với nano vàng (AuNPs) thông qua nitơ vòng, nhóm amino ngoại vòng hoặc những nhóm keto trong vòng purine hoặc pyrimidine. Khi DNA được gắn trên AuNPs (DNA-AuNPs), AuNPs đóng vai trò là chất chỉ thị màu, trong khi các phân tử DNA chịu trách nhiệm nhận dạng các kim loại nặng tùy thuộc vào chức năng của các DNA như aptamer, DNAzyme sẽ nhận dạng được các kim loại nặng khác nhau. Do đó, khi xuất hiện các ion kim loại nặng như Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} dung dịch DNA-AuNPs sẽ chuyển từ màu đỏ sang xanh lam.

Jayeoye & ctg. (2021) đã sử dụng các hạt nano vàng (AuNPs) biến tính dựa trên dithiobis(succinimidylpropionate) (DSP-AuNPs) gắn kết với creatinine (CRN) tạo thành DSP-AuNPs@CRN làm tín hiệu quang học để phát hiện ion bạc Ag^+ có độ nhạy và độ chọn lọc cao. Dung dịch DSP-AuNPs@CRN ổn định, ở trạng thái phân tán có màu đỏ ruby. Sự có mặt của ion Ag^+ ở các nồng độ khác nhau làm cho dung dịch DSP-AuNPs@CRN thay đổi màu sắc có thể quan sát bằng mắt thường từ đỏ ruby sang tím và xanh xám trong khoảng thời gian 30 phút. Đỉnh hấp thụ của DSP-AuNPs@CRN ở trạng thái phân tán và kết tụ lần lượt là 522 nm và 680 nm . Phương pháp này được áp dụng thành công để phát hiện ion Ag^+ trong mẫu nước với độ chính xác cao.

Do sự tiến bộ vượt bậc của việc nghiên cứu các thành phần siêu nhỏ như nguyên tử hay phân tử đã giúp các nhà khoa học khám phá sâu hơn về cơ thể người. Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu về dopamine-hormone hạnh phúc được các nhà khoa học quan tâm và chú ý. Dưới đây là một số công trình nghiên cứu liên quan đến dopamine.

Kim & ctg. (2018) đã nghiên cứu sử dụng điện cực có gắn nano vàng hình trụ (CAuNE) để phát hiện dopamine. Trong nghiên cứu này, CAuNE có đường kính 700 nm, được mạ trong 150 giây là tốt nhất để phát hiện dopamine với khoảng tuyến tính là 1-100 μM và giới hạn phát hiện là 5,83 μM . Hơn nữa, nhờ khả năng phát hiện dopamine trong sự có mặt của một số tế bào thần kinh được nuôi trong ống nghiệm, điện cực này có tiềm năng phát triển để ứng dụng trong việc chẩn đoán sớm các bệnh thần kinh, kiểm tra chức năng của tế bào thần kinh có liên quan đến dopamine và đánh giá độc tính của thuốc, hóa chất và vật liệu nano trên tế bào thần kinh của con người.

Cho tới hiện nay, các nhà khoa học đã tổng hợp được các nano vàng với hình thái khác nhau với những quy trình khác nhau, trong các quy trình tổng hợp nên nano vàng, họ đã sử dụng nhiều chất khử, chất ổn định khác nhau, nhưng trong công trình nghiên cứu này, chúng em đã dùng sodium citrate vừa là chất khử vừa là chất bảo vệ. Wei & ctg. (2018) đã nghiên cứu phương pháp phát hiện dopamine đơn giản dựa trên phân tích huỳnh quang và polymer hóa dopamine trong khoảng tuyến tính 1-200 μM với hệ số tương quan là 0,99904 và giới hạn phát hiện là 0,3 μM . Phương pháp này có tính chọn lọc cao và có tiềm năng lớn trong việc phát hiện các bệnh liên quan đến dopamine.

1.4. Tình hình nghiên cứu trong nước

Tiếp thu thành tựu của những công trình nghiên cứu về nano vàng ở nước ngoài, các nhà khoa học Việt Nam cũng dành sự quan tâm và có một số công trình nghiên cứu nổi bật liên quan liên quan đến nano vàng được trình bày sau đây.

Ngô & ctg. (2017) đã nghiên cứu phương pháp khử hóa học sử dụng muối natri citrate (Na_3Ct) và acid chloroauric để chế tạo hạt nano vàng sau đó gắn kết với kháng thể kháng vi khuẩn E. coli O157. Nhóm nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp UV-Vis và TEM để đánh giá các tính chất của các hạt nano vàng. Kết quả phổ UV-Vis cho thấy rằng nồng độ muối Na_3Ct là một yếu tố quan trọng trong quy trình tổng hợp và có ảnh hưởng quan trọng đến kích thước hạt nano vàng.

Năm 2015, Lê Thị Lành đã nghiên cứu và chỉ ra rằng melamine có thể thay đổi khoảng cách giữa các hạt nano vàng, khiến màu sắc của dung dịch sữa thay đổi từ vàng sang xanh và ngược lại. Trên cơ sở này, người sử dụng chỉ cần quan sát sự đổi màu của sữa để phán đoán sự hiện diện của melamine. Bước cuối cùng, có thể thêm acid cyanuric vào dung dịch sữa để phản ứng tạo kết tủa của melamine xảy ra và mắt thường có nhận thấy được. Với phương pháp này, chỉ mất 15 phút để kiểm định melamine trong sữa. (Lê, 2015)

Vũ & ctg. (2016) nghiên cứu về hiệu ứng quang nhiệt của hạt nano vàng cấu trúc lõi/vỏ trong mô. Kết quả cho thấy hạt nano vàng cấu trúc lõi/vỏ có thể dùng được trong việc phá hủy mô bằng hiệu ứng quang-nhiệt.

Nguyễn & ctg. (2018) đã nghiên cứu điều chế hạt nano vàng sử dụng chất khử trong lá trà. Đề tài này đã chỉ ra rằng dung dịch trà ở các nồng độ khác nhau thì phổ UV-Vis cũng khác nhau, nằm trong khoảng 500-600 nm. Từ đó tổng hợp thành công nano vàng bằng phương pháp hóa học xanh, sử dụng tác nhân khử từ dung dịch chiết lá trà ở nhiệt độ phòng. Hạt nano vàng tạo thành có dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 13,78 nm. Các tác giả phối trộn thành công dung dịch nano vàng vào kem nền cho kết quả không kích ứng da và hàm lượng vàng trong kem nền là 7,55 ppm.

Nguyễn & ctg. (2018) đã dựa trên aptamer đặc hiệu và hạt nano vàng để thấy khi có sự hiện diện streptomycin, liên kết đặc hiệu giữa DNA aptamer và streptomycin sẽ cạnh tranh với liên kết giữa aptamer với các hạt nano vàng. Từ đó làm giảm tính ổn định của hạt nano vàng trong dung dịch muối được thể hiện bằng sự đổi màu sắc của dung dịch nano vàng, có thể thấy được bằng mắt thường hoặc máy đo quang phổ.

Đỗ & ctg. (2020) đã cùng nhau chế tạo các hạt nano vàng kích thước nhỏ bằng cách sử dụng NaBH_4 làm chất khử cho tiền chất HAuCl_4 trong sự có mặt của cetyl ammonium bromide (CTAB). Kết quả cho thấy, vật liệu có kích thước phân bố từ 1 nm đến 5 nm và kích thước có xu hướng tăng theo thời gian bảo quản tại nhiệt độ phòng. Khi nồng độ tiền chất không đổi, nồng độ CTAB càng thấp thì kích thước hạt càng phát triển mạnh theo thời gian. Khi nồng độ CTAB không đổi, lượng tiền chất HAuCl_4 càng lớn thì kích thước hạt cũng càng lớn.

Tôn & ctg. (2020) đã nghiên cứu điều chế nano hợp kim Au-Ag trên nền dextran. Kết quả nghiên cứu thể hiện sự ảnh hưởng của các thông số tới quá trình tổng hợp nano hợp kim Au-Ag như tỉ lệ nồng độ acid chlorauric và bạc sulfate pentahydrate, nồng độ dextran, nhiệt độ và thời gian. Sự hình thành các hạt nano Au-Ag với hình thái, cấu trúc sau khi tổng hợp được phân tích bởi phổ UV-Vis, SEM, EDX.

Ngày nay bệnh parkinson đang dần phổ biến, nguyên nhân dẫn đến bệnh này là do sự thiếu hụt dopamine trong cơ thể vì vậy việc nghiên cứu phát hiện ra dopamine một cách đơn giản và nhanh chóng đang được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm. Dưới đây là một số công trình nghiên cứu để xác định sự có mặt của dopamine.

Nguyễn & ctg. (2018) đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại ZIF-67 và biến tính điện cực than thủy tinh để xác định dopamine và paracetamol. Vật liệu tổng hợp được xác định các đặc trưng bằng SEM, XRD, đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ. Điện cực biến tính bằng vật liệu ZIF-67 được sử dụng để phát triển phương pháp Volt-Ampere hòa tan nhằm xác định đồng thời paracetamol và dopamine. Các kết quả cho thấy kích thước và hình thái của tinh thể ZIF-67 thu được từ phương pháp vi sóng có khuynh hướng đồng nhất và đều với diện tích bề mặt riêng lớn ($1935,07 \text{ m}^2/\text{g}$).

Giới hạn phát hiện của phương pháp thấp đối với dopamine (0,39 μM) và paracetamol (0,51 μM).

Giáp & ctg. (2020) nghiên cứu khả năng xúc tác điện hóa dopamine của nano bạc trên điện cực graphene/poly(1,8-diaminonaphthalen). Trong nghiên cứu này, các nhà khoa học báo cáo quá trình tổng hợp và mô tả đặc tính điện hóa của màng tổng hợp poly(1,8-diaminonaphthalene)/graphene. Chúng có khả năng hấp phụ các ion Ag^+ và ứng dụng để phân tích dopamine. Sự hiện diện của graphene đã cải thiện đáng kể hình thái cấu trúc và các hoạt động điện hóa của polyme nguyên sinh, khả năng hấp phụ các ion Ag^+ và độ dẫn điện của composite được tăng cường. Điện cực carbon thủy tinh biến tính graphene/poly(1,8-diaminonaphthalene)-Ag đã được sử dụng và làm tăng khả năng hoạt động điện xúc tác của dopamine trong dung dịch đệm phosphate bằng phương pháp Vol-Ampere xung vi phân. Kết quả nghiên cứu mở ra con đường mới để thiết kế cảm biến nhằm xác định dopamine.

Nguyễn & ctg. (2021) đã nghiên cứu nồng độ dopamine cùng các chất chuyển hóa của dopamine (DOPAC) trong dịch não tủy và mối liên quan với một số biểu hiện lâm sàng ở bệnh nhân mắc bệnh parkinson. Kết quả, có sự giảm đáng kể nồng độ dopamine, DOPAC dịch não tủy ở bệnh nhân parkinson so với nhóm chứng, mức độ bệnh càng nặng, giai đoạn bệnh càng tăng thì nồng độ dopamine, DOPAC dịch não tủy càng giảm. Nghiên cứu thể hiện sự tương quan nghịch có ý nghĩa thống kê giữa nồng độ dopamine, DOPAC dịch não tủy với thời gian mắc bệnh.

Các nghiên cứu trên thể hiện dopamine có vai trò quan trọng đối với cơ thể con người, nhưng vẫn chưa nhận được sự quan tâm và chú ý thỏa đáng để phát triển các phương pháp xác định dopamine.

1.5. Cơ sở lý thuyết của phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis

1.5.1. Giới thiệu

Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử hay còn gọi là phương pháp đo quang, là một trong những phương pháp phân tích công cụ thông dụng với rất nhiều thế hệ máy khác nhau, từ các máy đơn giản của thế hệ trước còn được gọi là các máy so màu đến các máy hiện đại được tự động hóa hiện nay, gọi là máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis. Các máy đo quang làm việc trong vùng tử ngoại (UV) và khả kiến (Vis) từ 190 nm đến khoảng 900 nm.

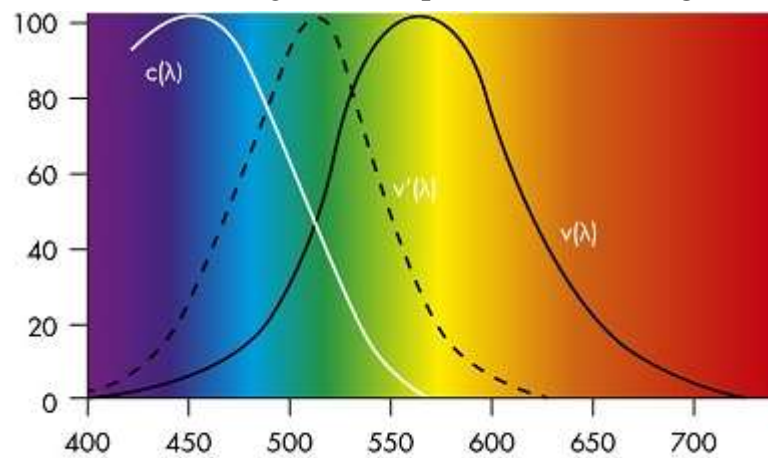
1.5.2. Nguyên tắc

- Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích trắc quang
 - Chuyển cấu tử thành hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng.
 - Đo sự hấp thụ ánh sáng của hợp chất tạo thành và suy ra hàm lượng chất cần xác định.

- Xây dựng đường chuẩn phân tích định lượng
- Đo độ hấp thụ quang của dãy dung dịch màu chuẩn và xây dựng đường chuẩn phân tích.
- So sánh độ hấp thụ quang của dung dịch nghiên cứu với đường chuẩn phân tích.

1.5.3. Cơ sở lý thuyết của phương pháp

- Sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch màu
- Dung dịch có màu là do bản thân dung dịch đã hấp thụ một phần quang phổ (một vùng phổ) của ánh sáng trắng, phần còn lại lọt ra cho ta màu của dung dịch, chính là màu phụ của phần ánh sáng trắng đã bị hấp thụ (vùng quang phổ còn lại).
- Sự hấp thụ bức xạ đơn sắc của dung dịch còn phụ thuộc vào nồng độ của chất hấp thụ.



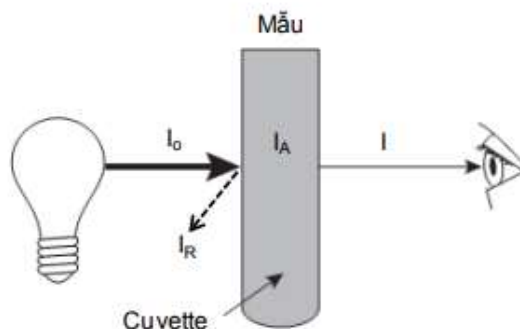
Hình 1.8. Quang phổ hấp thụ UV-Vis

Bảng 1.1. Sự hấp thụ màu của các dung dịch màu

TIA SÁNG ĐƠN SẮC BỊ HẤP THỤ	MÀU CỦA DUNG DỊCH
400 nm ÷ 450 nm: vùng tím	Lục ánh vàng
450 nm ÷ 480 nm: vùng chàm	Vàng
480 nm ÷ 490 nm: vùng chàm lục	Da cam
490 nm ÷ 510 nm: vùng lục chàm	Đỏ
510 nm ÷ 560 nm: vùng lục	Đỏ tía
560 nm ÷ 575 nm: vùng lục ánh vàng	Tím
575 nm ÷ 590 nm: vùng vàng	Chàm
590 nm ÷ 640 nm: vùng da cam	Chàm lục
640 nm ÷ 720 nm: vùng đỏ	Lục chàm
720 nm ÷ 800 nm: vùng đỏ tía	Lục

- Các định luật cơ bản về sự hấp thụ ánh sáng

a. Định luật Bourguear-Lambert:



Hình 1.9. Sơ đồ mô tả sự hấp thụ ánh sáng của một dung dịch

- Khi chiếu một chùm bức xạ đơn sắc có cường độ I_0 qua một lớp vật chất có bề dày l , thì cường độ bức xạ đơn sắc ló ra I bao giờ cũng nhỏ hơn I_0 . Có thể biểu diễn bằng biểu thức:

$$I_0 = I + I_a + I_r$$

- Trong đó: I_a là phần cường độ bị hấp thụ

I_r là cường độ bị phản xạ lại

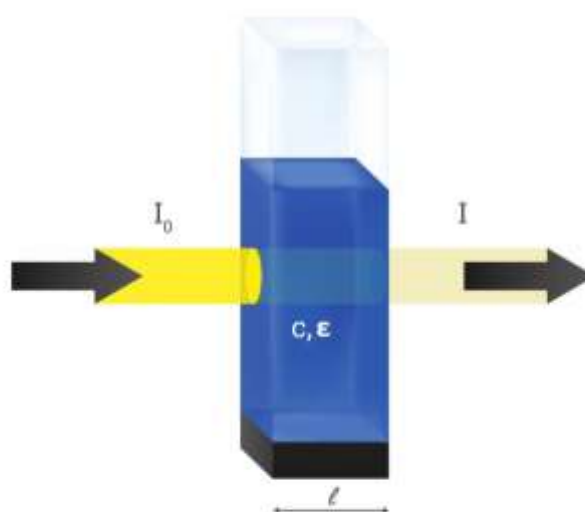
I là phần cường độ ló ra

Định luật hấp thụ ánh sáng có biểu thức:

$$I = I_0 \cdot e^{-kl}$$

- Trong đó: k là hệ số hấp thụ, giá trị của k phụ thuộc vào bản chất của vật chất và vào bước sóng λ của bức xạ đơn sắc.

b. Định luật Lambert-Beer:



Hình 1.10. Sự hấp thụ của bức xạ đơn sắc

- Khi áp dụng định luật Bourguear-Lambert cho trường hợp vật chất là dung dịch có độ dày l (dung dịch đựng trong cuvette có độ dày l) chứa chất hấp thụ có nồng độ (C). Nhà bác học Beer đã đưa ra định luật Lambert-Beer:

Nội dung: Với cùng bề dày của lớp dung dịch, hệ số hấp thụ k tỉ lệ với nồng độ của chất hấp thụ trong dung dịch.

- Biểu thức: $k = \varepsilon \cdot C$ hay $I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}$ hay $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}$

- Trong đó: C là nồng độ dung dịch (mol/L)

l là bề dày của cuvet đựng dung dịch (cm)

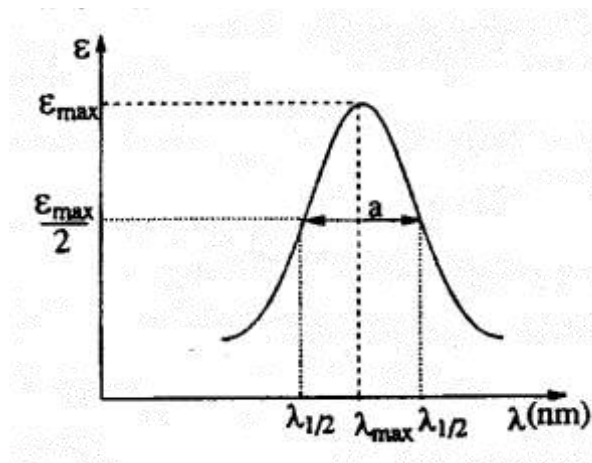
ε là hệ số tắt phân tử hay hệ số hấp thụ phân tử, là đại lượng xác định, phụ thuộc vào bản chất của chất hấp thụ, vào bước sóng λ của bức xạ đơn sắc và vào nhiệt độ.

- Các đại lượng hay sử dụng

- Độ truyền quang T : là tỉ lệ giữa cường độ chùm sáng đơn sắc sau khi đi qua dung dịch I với cường độ chùm sáng đơn sắc chiếu vào I_0 .

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}$$

- Nếu $l = 1$ cm gọi T là hệ số truyền quang. Trên các máy phân tích, T thường được biểu diễn bằng %, thang đo T từ $0 \div 100$



Hình 1.11. Dạng đường cong hấp thụ $A = f(\lambda)$

- Độ hấp thụ quang A : là đại lượng được sử dụng rộng rãi khi ghi phổ UV-Vis, nó được định nghĩa là giá trị logarit âm của độ truyền qua. Khi muốn đo độ hấp thụ quang của chất phân tích ở trong dung dịch có nhiều chất thì phải loại trừ độ hấp thụ quang của các thành phần còn lại, đó chính là độ hấp thụ quang của dung dịch trống hay dung dịch so sánh.
- Dung dịch trống hay dung dịch so sánh là dung dịch chứa tất cả các thành phần trong dung dịch phân tích trừ chất phân tích. Trong thực tế, nhiều khi độ hấp thụ của dung dịch so sánh rất nhỏ, không đáng kể thì người ta có thể thay bằng nước cất.

- Phương pháp đường chuẩn
 - Ưu điểm là chính xác, thực hiện được nhiều lần.
 - Chuẩn bị các dung dịch chuẩn (trong khoảng tuân theo định luật Beer).
 - Thực hiện phản ứng màu giữa các dung dịch nồng độ chuẩn với thuốc thử.
 - Đo độ hấp thụ quang A của dung dịch ở λ_{\max} so với các dung dịch so sánh được chuẩn bị giống như dung dịch tiêu chuẩn nhưng không chứa ion cần xác định.
 - Biểu diễn sự phụ thuộc của A theo C trên đồ thị hoặc tính theo phương trình hồi quy $A = aC + b$ (a và b là hệ số cần tìm của phương trình hồi quy-tương quan).
 - Dung dịch cần xác định nồng độ: chuẩn bị dung dịch và thực hiện phản ứng tạo màu với thuốc thử giống như mẫu chuẩn.
 - Chuẩn bị mẫu trong điều kiện tương tự, đo độ hấp thụ A_x
 - Dựa vào đường chuẩn suy ra nồng độ C_x .

Chương 2 – NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nội dung nghiên cứu

- Quy trình điều chế nano vàng dạng hạt
- Xác định DA từ phản ứng với nano vàng dạng hạt bằng phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV-Vis
- Xây dựng đường chuẩn xác định DA

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Điều chế nano vàng theo phương pháp Turkevich
- Xác định DA theo phương pháp phân tích phổ hấp thụ phân tử UV-Vis

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Tổng hợp nano vàng

- Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

Bảng 2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất cho quy trình tổng hợp nano vàng

Thiết bị	Dụng cụ	Hóa chất
- Máy khuấy từ gia nhiệt - Bếp cách nhiệt - Cân phân tích	- Bình định mức 50 mL, 100 mL - Cốc có mỏ 50 mL, 100 mL - Ống sinh hàn - Găng tay cách nhiệt - Bình cầu 3 nhánh 300 mL - Con từ - Ống kim tiêm - Giấy cân - Bong bóng - Bình tia - Pipet pasteur - Lọ đựng tối màu - Micropipet - Nhiệt kế thủy ngân	- Trisodium citrate (Sigma Aldrich) - AuCl ₄ Na.2H ₂ O Trung Quốc - Nước cất 2 lần - Dầu glixerol

- Cách tiến hành

Bước 1: xếp giấy cân, cân 0,0588 g trisodium citrate

Bước 2: cho lượng trisodium citrate vừa cân vào bình định mức 50 mL, dùng nước cất 2 lần định mức đến vạch, đậy nắp, lắc đều, thu được dung dịch trisodium citrate có nồng độ 4,0 mM.

Bước 3: chuyển toàn bộ dung dịch trisodium citrate vào bình cầu 3 cổ có chứa con từ, gắn nhiệt kế, đậy kín bình bằng nút cao su.

Bước 4: Gắn bình cầu 3 cổ và giá, lắp sinh hàn hồi lưu

Bước 5: đun bếp cách dầu đến nhiệt độ 120⁰C trên bếp khuấy từ gia nhiệt

Bước 6: cho bình cầu 3 cổ chứa trisodium citrate vào bếp cách dầu, khuấy dung dịch liên tục trong quá trình gia nhiệt.

Bước 7: chờ đến khi nhiệt độ trisodium citrate là 98⁰C, bơm nhanh 0,5 mL dung dịch muối vàng 50 mM vào bình phản ứng bằng kim tiêm trong điều kiện dung dịch trisodium citrate được khuấy liên tục 1500 vòng/phút.

Bước 8: tiếp tục chờ cho đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh tím sang màu đỏ rượu vang, rồi tiếp tục khuấy trong vòng 2 phút thì dừng.

Bước 9: cho dung dịch vàng vào cốc có mỏ rồi chờ 60 phút để dung dịch vàng nguội hẳn.

a) Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ trong quá trình tổng hợp nano vàng

Tiến hành quy trình tổng hợp nano vàng như trên, sử dụng thêm bong bóng khí để tăng áp suất và chờ cho nhiệt độ của bình phản ứng đạt đến lần lượt 96⁰C, 98⁰C, 100⁰C thì tiến hành bơm muối vàng.

Khi tiến hành khảo sát nồng độ chúng tôi đã dùng bong bóng để tăng áp suất của hệ từ đó làm tăng nhiệt độ trong lòng dung dịch trisodium citrate bằng cách:

- Ở 94⁰C, áp suất phòng thí nghiệm giúp dung dịch đạt được yêu cầu thực nghiệm nên chúng tôi không lắp thêm bong bóng.

- Ở 96⁰C, vì áp suất trên phòng thí nghiệm thấp nên chúng tôi đã lắp thêm vào hệ 1 quả bong bóng có đường kính 10 cm để tăng áp suất của hệ từ đó tăng nhiệt độ, giúp nhiệt độ trong lòng dung dịch trisodium citrate có thể đạt 96⁰C.

- Ở 98⁰C, tương tự như ở 96⁰C, nhưng lần này chúng tôi phải sử dụng 2 quả bóng lồng vào nhau để tăng độ nén, từ đó áp suất tăng cao hơn giúp cho nhiệt độ trong lòng dung dịch trisodium citrate có thể đạt được nhiệt độ yêu cầu.

- Ở 100⁰C, tương tự như ở 98⁰C, nhưng lần này chúng tôi phải sử dụng 3 quả bóng lồng vào nhau để tăng độ nén, từ đó áp suất tăng cao hơn giúp cho nhiệt độ trong lòng dung dịch trisodium citrate có thể đạt được nhiệt độ yêu cầu.



Hình 2.1. Bong bóng được lắp vào hệ điều chế nano vàng

b) Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất khử trisodium citrate trong quá trình tổng hợp nano vàng

Tiến hành quá trình tổng hợp nano vàng như bình thường, chỉ khác là thay đổi nồng độ chất khử cũng như chất ổn định trisodium citrate là 3,0 mM, 4,0 mM, 5,0 mM. Cho các dung dịch nano vàng vừa điều chế khi thay đổi nồng độ trisodium citrate phản ứng với dung dịch dopamine 20 μ M rồi đem đi đo độ hấp thụ.

2.3.2. Sử dụng nano vàng phát hiện DA

- Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

Bảng 2.2. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất của phản ứng AuNPs-DA

Thiết bị	Dụng cụ	Hóa chất
- Máy đo quang phổ UV-Vis	- Cuvette - Bình định mức 5 mL - Bình tia - Micropipette - Cốc 100 mL - Pitpette pasteur	- Dung dịch nano vàng vừa tổng hợp - Dopamine Trung quốc - Nước cất 2 lần

- Cách tiến hành

Bước 1: dùng micropipette lấy 1,65 mL dung dịch nano vàng vừa tổng hợp cho vào bình định mức 5 mL.

Bước 2: Thêm lần lượt các nồng độ DA từ 0,5 μ M, 1 μ M, 2 μ M, 5 μ M, 10 μ M, 20 μ M vào bình định mức.

Bước 3: Dùng nước cất 2 lần định mức đến vạch.

Bước 4: Sau 20 phút phản ứng, cho dung dịch AuNPs-DA vào cuvette và quét phổ UV-Vis.

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng chuyển màu giữa nano vàng và DA
 - a) Khảo sát thời gian ổn định của dung dịch vàng mới điều chế khi tác dụng với DA
Dung dịch nano vàng sau khi được điều chế sẽ được để nguội trong 30 phút và 60 phút để khảo sát thời gian ổn định tốt nhất của nano vàng trong quá trình phản ứng với dopamine.

b) Khảo sát thời gian phản ứng giữa nano vàng và DA

Lấy 1,65 mL dung dịch nano vàng cho vào bình định mức 5 mL đã chứa một ít nước cất, cho thêm vào đó lượng dung dịch dopamine tương ứng, dùng nước cất hai lần định mức đến vạch, lúc này dung dịch nano vàng được pha loãng 3 lần. Đậy nắp, lắc đều và tiến hành đo độ hấp thụ trong khoảng thời gian từ 1-31 phút.

2.3.3. Xây dựng đường chuẩn xác định dopamine

Chuẩn bị một dãy các bình định mức 5 mL chứa sẵn dung dịch nano vàng, sau đó thêm vào các lượng dung dịch DA tương ứng sao cho tạo ra dãy các nồng độ DA thay đổi từ 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 μM . Lắc đều các dung dịch rồi đem đi đo độ hấp thụ sau 20 phút phản ứng.

2.4. Cơ sở tính toán

Giới hạn phát hiện (LOD) là nồng độ thấp nhất của chất phân tích trong mẫu có thể phát hiện được nhưng chưa thể định lượng được (đối với phương pháp định lượng).

LOD có thể được xác định dựa vào độ dốc của đường chuẩn và độ lệch chuẩn của tín hiệu đo.

$$LOD = \frac{3,3 \times SD}{a}$$

Trong đó:

SD: Độ lệch chuẩn của tín hiệu;

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

a: Độ dốc của đường chuẩn

Giá trị a có thể dễ dàng tính được từ đường chuẩn, giá trị SD có thể được tính dựa trên hệ số chặn của đường chuẩn, làm nhiều lần để tính SD của giá trị b (intercept).

Giới hạn định lượng (LOQ) là nồng độ tối thiểu của một chất có trong mẫu thử mà ta có thể định lượng bằng phương pháp khảo sát.

LOQ được tính theo công thức sau:

$$LOQ = \frac{10 \times SD}{a}$$

Chương 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các tính chất đặc trưng của dung dịch nano vàng dạng hạt

3.1.1. Màu sắc

Tính chất quang của hạt nano vàng: dung dịch nano vàng có màu đỏ rượu vang khi nano vàng ở trạng thái phân tán trong dung dịch (Hình 3.1.) và chuyển sang màu xanh tím khi chúng ở trạng thái kết tụ (Hình 3.3.)



Hình 3.1. Dung dịch nano vàng sau khi điều chế



Hình 3.2. Dung dịch nano vàng không chứa dopamine



Hình 3.3. Dung dịch nano vàng chứa dopamine

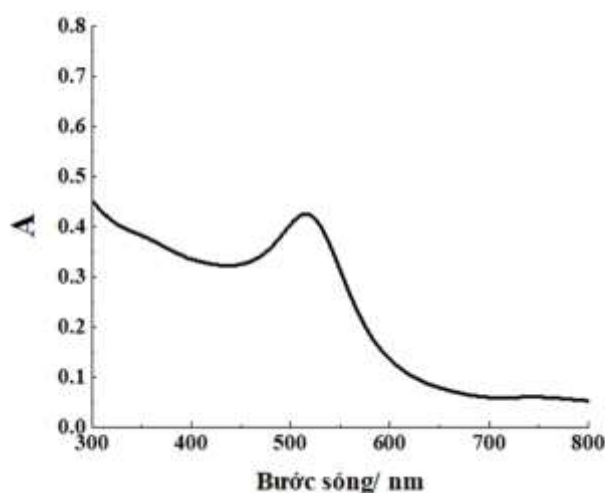
Hạt nano vàng sau khi điều chế được bao bọc xung quanh bởi lớp ổn định là các anion citrate làm cho kích thước của các hạt vàng nhỏ, và được tách ra xa nhau ở trạng thái phân tán.

Nghiên cứu này có điểm mới là thay đổi quy trình tổng hợp dung dịch nano vàng bằng cách cho vàng vào trisodium citrate (citrate khi có hàm lượng nhiều hơn thì khả năng tạo lớp ion lớn xung quanh hạt vàng) nên thu được kích thước hạt vàng nhỏ.

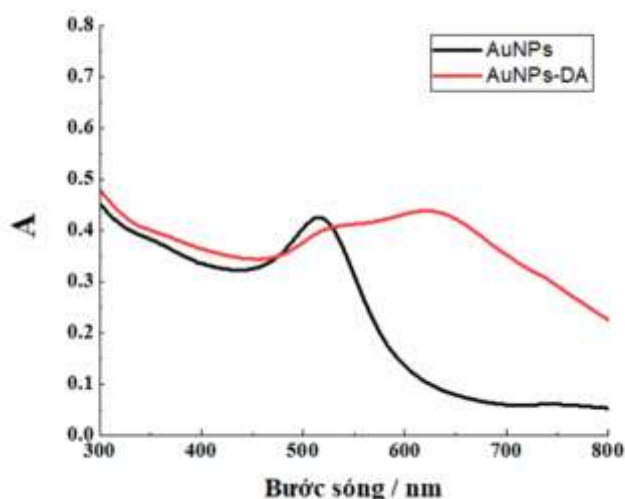
Trong quá trình thực nghiệm khi cho dung dịch vàng phản ứng với DA, ban đầu dung dịch vàng có màu đỏ rượu vang, khi cho DA vào thì xảy ra hiện tượng kết tụ lại với nhau, từ đó làm giảm tính ổn định của hạt nano vàng thể hiện bằng sự đổi màu sắc (từ đỏ rượu vang sang xanh tím) của dung dịch nano vàng (có thể quan sát được bằng mắt hay máy đo quang phổ).

3.1.2. Phổ UV-Vis

Trước khi thêm dung dịch DA vào thì phổ UV-Vis chỉ có một đỉnh hấp thụ đặc trưng của nano vàng dạng hạt ở 520 nm (Hình 3.4.). Sau khi thêm dung dịch dopamine thì phổ UV-Vis thu được có 2 đỉnh hấp thụ, đỉnh mới xuất hiện là đỉnh hấp thụ mới của dung dịch nano vàng-DA ở bước sóng 640 nm (đường màu đỏ trong hình 3.5.).



Hình 3.4. Phổ UV-Vis của AuNPs

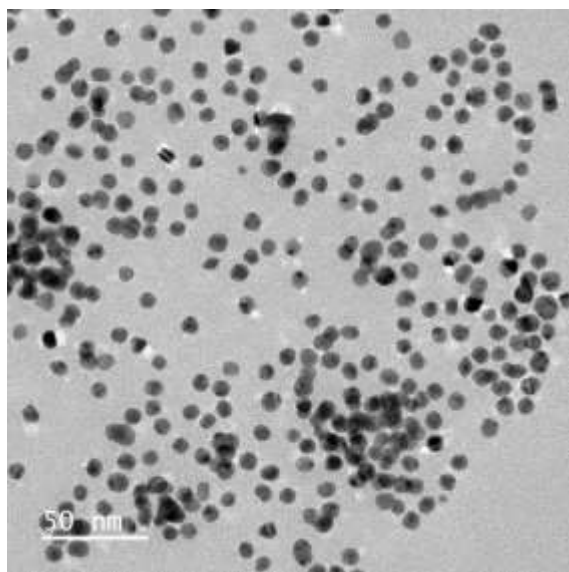


Hình 3.5. So sánh phổ UV-Vis của AuNPs và AuNPs-DA 100 μ M

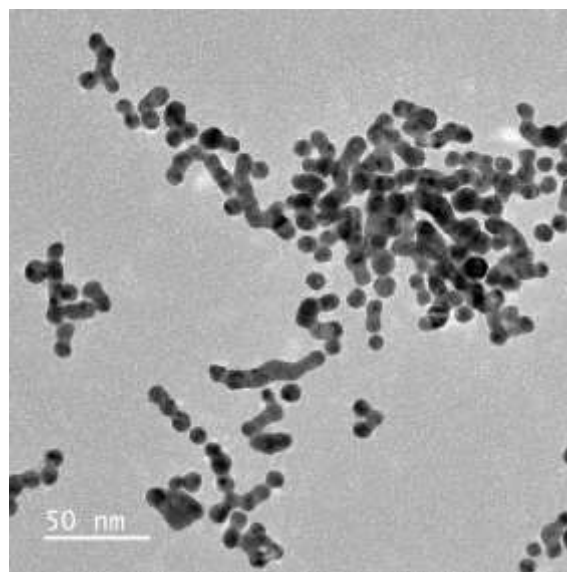
3.1.3. Ảnh TEM (Kính hiển vi điện tử truyền qua) của dung dịch nano vàng

Dung dịch AuNPs và AuNPs-DA sau khi được điều chế 60 phút sẽ được gửi đi đo TEM. Dưới đây là hình ảnh hạt nano vàng được phóng lên 80.000 lần, kích thước hạt

là vào khoảng 8-10 nm. Dung dịch AuNPs khi không có mặt DA thì các hạt nano vàng ở trạng thái phân tán (Hình 3.6), ngược lại dung dịch AuNPs sau khi cho DA vào, các hạt vàng kết tụ lại với nhau, điều này có thể quan sát ở Hình 3.7.



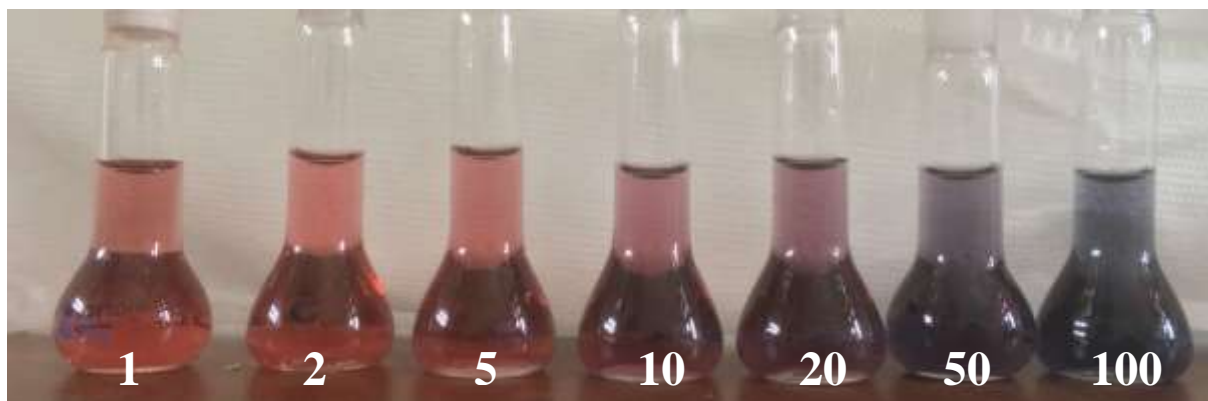
Hình 3.6. Ảnh của TEM AuNPs



Hình 3.7. Ảnh TEM của AuNPs-DA

3.2. Phản ứng chuyển màu của dung dịch nano vàng và dopamine

Ở các nồng độ dopamine khác nhau có sự chuyển màu của dung dịch nano vàng khác nhau. Cụ thể, ở các nồng độ dopamine thấp ($1\mu\text{M}$ - $5\mu\text{M}$) thì không nhận thấy sự chuyển màu của dung dịch nano vàng bằng mắt thường. Nhưng ở nồng độ cao hơn ($10\mu\text{M}$ - $100\mu\text{M}$) sự chuyển màu của dung dịch nano vàng xảy ra rõ rệt.



Hình 3.8. Màu sắc của nano vàng ở các nồng độ dopamine khác nhau

Tuy nhiên, kết quả khảo sát cho thấy, điểm có nồng độ dopamine 50 μM và 100 μM chuyển màu rất nhanh và dễ bị kết tụ thành những hạt kích thước lớn và bắt đầu lắng trong dung dịch, nên bắt đầu từ những thí nghiệm khảo sát tiếp theo chúng tôi quyết định chọn khảo sát nồng độ dopamine ở 20 μM .

3.3. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng quá trình tổng hợp nano vàng

3.3.1. Kết quả khảo sát yếu tố nhiệt độ đến quy trình tổng hợp nano vàng

Kết quả khảo sát sự thay đổi nhiệt độ trong quá trình tổng hợp nano vàng từ 94^oC - 100^oC, sau đó đem lần lượt các dung dịch nano vàng này cho phản ứng với dung dịch DA 20 μ M và thu được kết quả thể hiện trong Bảng 3.1 Có thể thấy rằng độ hấp thụ đo được từ phản ứng giữa dung dịch nano vàng với dopamine 20 μ M tăng dần theo sự tăng của nhiệt độ trong quá trình tổng hợp nano vàng, điều này cho thấy yếu tố nhiệt độ ảnh hưởng rất lớn đến dung dịch nano vàng thu được, nhiệt độ cao phải được đảm bảo trong quá trình tổng hợp dung dịch nano vàng. Tuy nhiên, khi tổng hợp nano vàng ở 100^oC thì độ hấp thụ ghi nhận được lại giảm mạnh so với phản ứng giữa dung dịch nano vàng được điều chế ở 98^oC với DA 20 μ M, điều này có thể là do dung dịch nano vàng điều chế ở 100^oC phản ứng quá nhanh với DA làm cho hiện tượng kết tụ tạo thành các hạt kích thước lớn trong dung dịch và làm giảm độ hấp thụ. Vì vậy nhiệt độ 98^oC được lựa chọn là nhiệt độ tối ưu dùng để điều chế dung dịch nano vàng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ (°C)	94 ^o C	96 ^o C	98 ^o C	100 ^o C
A ₆₄₀	0,246	0,278	0,332	0,118

3.3.2. Kết quả khảo sát nồng độ chất khử trisodium citrate đến quy trình tổng hợp nano vàng

Sự thay đổi nồng độ của chất khử citrate trong quá trình tổng hợp nano vàng dạng hạt được thể hiện trong Bảng 3.2 và Hình 3.15. Các dung dịch nano vàng ứng với nồng độ chất khử citrate khác nhau được cho phản ứng với dung dịch DA 20 μ M.

Kết quả khảo sát nồng độ trisodium citrate cho thấy ở nồng độ 4,0 mM cho độ hấp thụ cao nhất, bên cạnh đó khi quan sát sự đổi màu của dung dịch AuNPs-DA ứng với nồng độ trisodium citrate là 4 mM ta có thể nhận thấy sự đổi màu của dung dịch bằng mắt thường, còn ứng với nồng độ 3 mM và 5 mM không thể nhận ra sự đổi màu. Nên chúng tôi chọn nồng độ trisodium citrate là 4,0 mM là nồng độ chất khử phù hợp để xây dựng đường chuẩn.

Bảng 3.2. Khảo sát nồng độ trisodium citrate

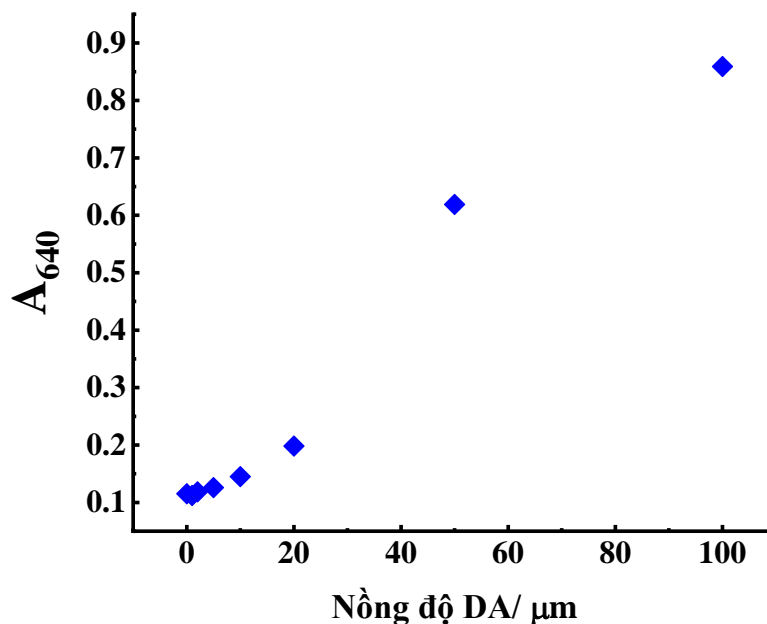
Nồng độ trisodium citrate (mM)	3,0	4,0	5,0
Độ hấp thụ	0,121	0,431	0,098



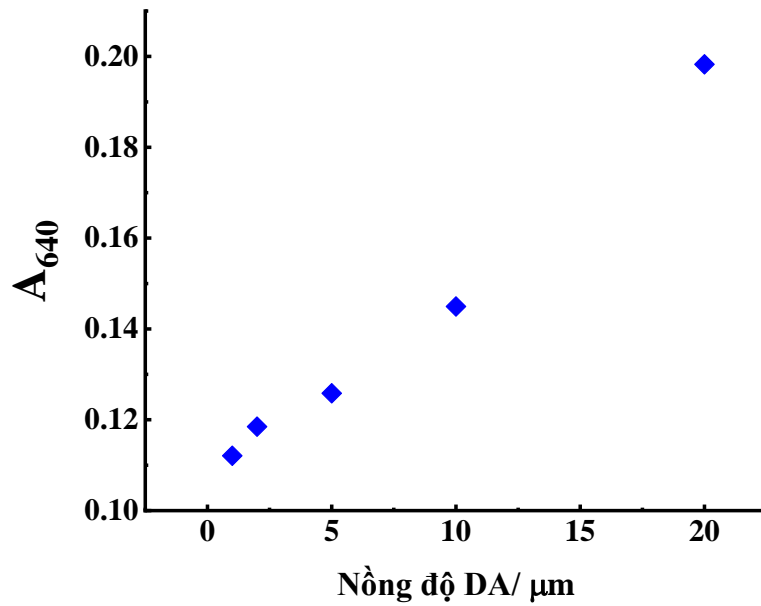
Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ trisodium citrate đến sự thay đổi màu của nano vàng

3.4. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng của dopamine với nano vàng dạng hạt

Khi khảo sát độ hấp thụ quang của dung dịch AuNPs-DA, khi tiến hành thí nghiệm ở nồng độ DA thay đổi từ 0-100 μM thì điểm có nồng độ 50 μM và 100 μM xảy ra hiện tượng kết tụ nhanh của AuNPs làm cho kết quả đo độ hấp thụ của DA không được chính xác (Hình 3.11). Còn đối với điểm có nồng độ DA là 20 μM , hiện tượng kết tụ diễn ra chậm hơn (Hình 3.12), chúng ta có thể quan sát sự chuyển màu của dung dịch nano vàng xảy ra một cách rõ rệt. Nên chúng tôi chọn nồng độ 20 μM là nồng độ chính cho các khảo sát về thời gian, nhiệt độ và nồng độ chất khử ban đầu.



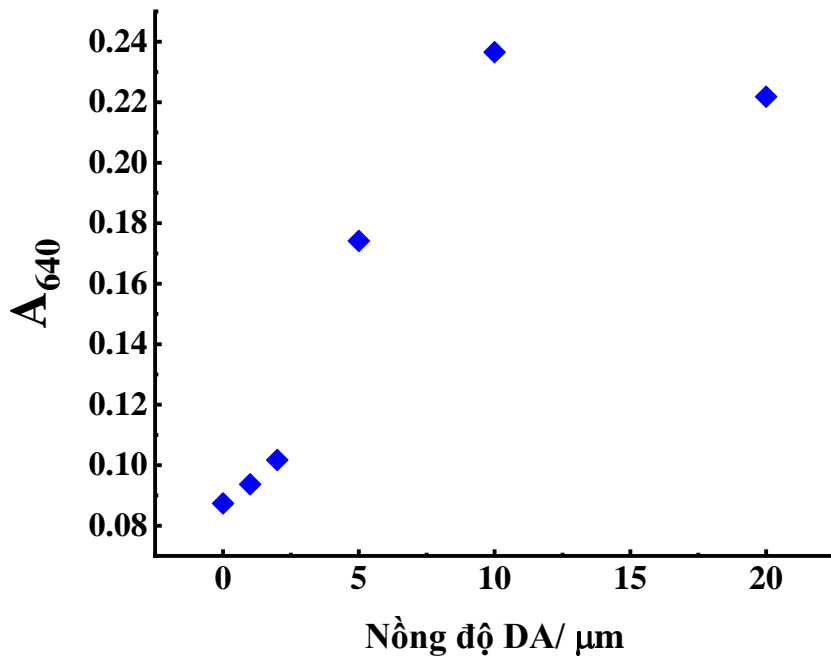
Hình 3.10. Đồ thị biểu diễn độ hấp thụ của dung dịch AuNPs-DA ứng với nồng độ dopamine từ 0-100 μM



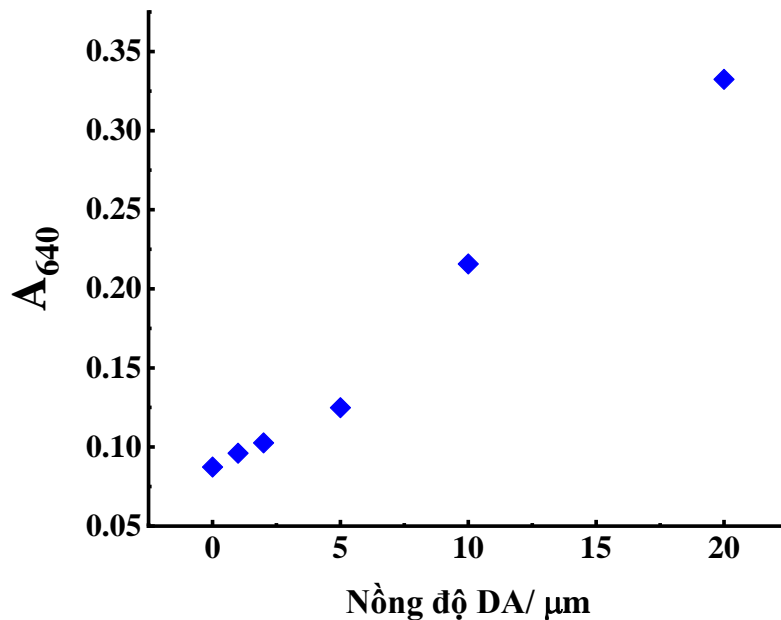
Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn độ hấp thụ của dung dịch AuNPs-DA ứng với nồng độ dopamine từ 0-20 μM

3.4.1. Kết quả khảo sát thời gian ổn định của dung dịch nano vàng mới điều chế

Dung dịch vàng sau khi được điều chế và để nguội, chúng tôi nhận thấy ở các khoảng thời gian khác nhau sẽ cho các kết quả hấp thụ dopamine khác nhau. Cụ thể, sau 30 phút điều chế, cho dung dịch nano vàng tác dụng với dopamine chúng tôi thu được kết quả như Hình 3.12, lúc này các hạt nano vàng chưa có sự đồng nhất về mặt kích thước do ảnh hưởng của quá trình chuyển khối vì vậy khi tác dụng với DA sẽ cho kết quả hấp thụ không ổn định. Ngược lại, độ hấp thụ quang ổn định hơn ở các nồng độ dopamine khác nhau nếu để dung dịch vàng nguội sau 60 phút (Hình 3.13). Vì vậy chúng tôi chọn thời gian ổn định của dung dịch nano vàng là 60 phút cho các thực nghiệm sau này.



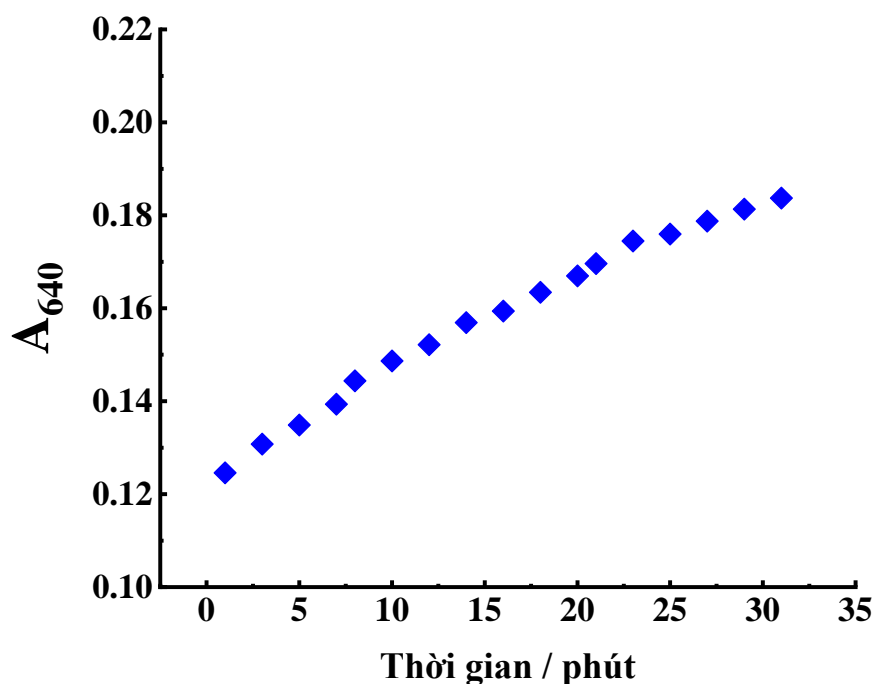
Hình 3.12. Đồ thị biểu diễn độ hấp thụ của dung dịch AuNPs-DA (30 phút sau khi làm nguội dung dịch nano vàng)



Hình 3.13. Đồ thị biểu diễn độ hấp thụ của dung dịch AuNPs-DA (60 phút sau khi làm nguội dung dịch nano vàng)

3.4.2. Khảo sát thời gian phản ứng của dung dịch nano vàng và dopamine

Kết quả đo độ hấp thụ của nano vàng trong khoảng thời gian từ 1-31 phút ứng với nồng độ dopamine là 20 μM được thể hiện trong Hình 3.14.



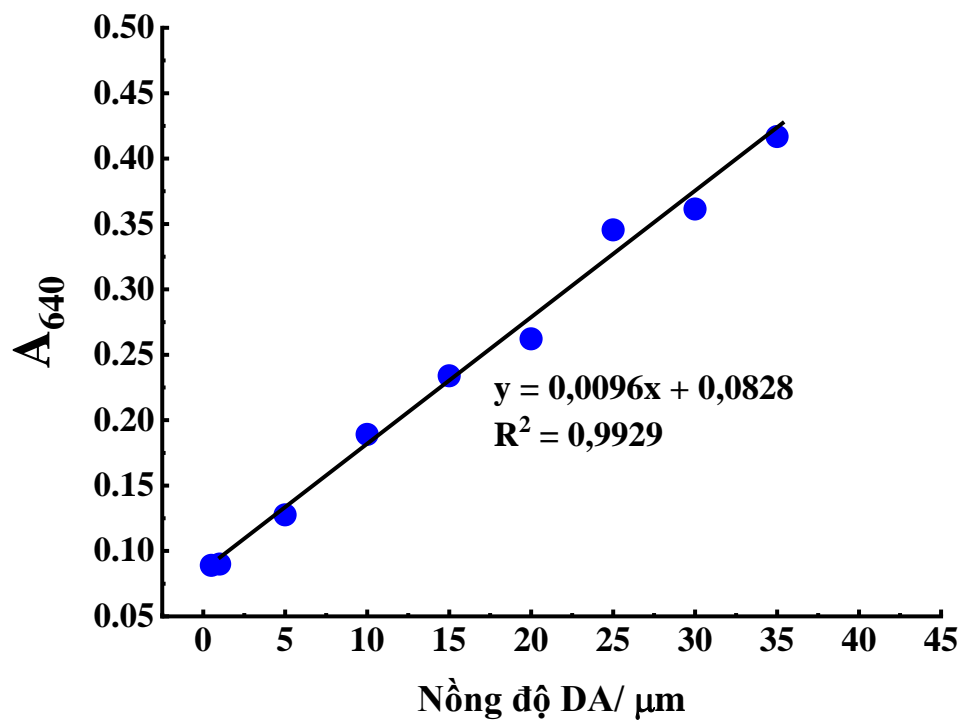
Hình 3.14. Thời gian phản ứng của dung dịch nano vàng và dopamine

Kết quả này cho thấy rằng từ phút đầu tiên đến phút thứ 10, cường độ hấp thụ của dung dịch nano vàng tăng nhanh nên tiến hành đo phổ UV-Vis trong thời gian này sẽ cho ra nhiều sai số. Từ phút 20 trở đi, cường độ hấp thụ của dung dịch nano vàng tăng chậm lại do có sự cạnh tranh của tốc độ kết tụ của AuNPs. Vì vậy để thống nhất cho toàn bộ thí nghiệm và tiết kiệm thời gian, thì thời gian đo ở 20 phút được chọn làm thời điểm để ghi nhận độ hấp thụ ở tất cả các thí nghiệm tiếp theo.

3.4.3. Xây dựng đường chuẩn nhằm xác định dopamine

Kết thúc quá trình khảo sát, chúng tôi chọn được điều kiện tiến hành thí nghiệm tốt nhất cho đề tài này là ở nhiệt độ 98°C, với nồng độ trisodium citrate 4,0 mM, thời gian phản ứng của nano vàng và DA là 20 phút, thời gian ổn định của dung dịch nano vàng là 60 phút. Từ đó chúng tôi xây dựng được đường chuẩn để xác định DA như Hình 3.16.

Dựa vào đường chuẩn có thể nhận thấy, phản ứng giữa dung dịch nano vàng và DA có thể dùng để xác định nồng độ DA trong khoảng tuyến tính từ 0,5 đến 35,0 μM . Kết quả này cho thấy đường chuẩn chúng tôi xây dựng được có khoảng tuyến tính rộng hơn so với nhóm nghiên cứu của nhóm nghiên cứu Neimeh & ctg. (2018).



Hình 3.15. Đường chuẩn xác định DA

3.5. Kết quả tính LOD, LOQ

Bảng 3.3. Kết quả khảo sát để xác định LOD, LOQ của phương pháp

Thí nghiệm		C (μM)										a	b	R ²
		0,5	1	2	5	10	15	20	25	30	35			
Độ hấp thụ	Lần 1	0,1079	0,0914	0,0977	0,1215	0,1581	0,2246	0,2834	0,3346	0,3663	0,4086	0,0095	0,0831	0,9904
	Lần 2	0,0890	0,0899	0,0960	0,1276	0,1891	0,2339	0,2622	0,3454	0,3614	0,4168	0,0096	0,0828	0,9929
	Lần 3	0,0868	0,1085	0,0948	0,1177	0,1688	0,2184	0,2647	0,3443	0,3583	0,4182	0,0096	0,0802	0,9903
Trung bình												0,0096	0,0820	0,9912
SD													0,001332	

Bảng 3.4. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng DA của phương pháp

Chất	SD	LOD (μM)	LOQ (μM)
DA	0,001332	0,458	1,387

KẾT QUẢ VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

- Nghiên cứu này có điểm mới là thay đổi quy trình tạo dung dịch vàng bằng cách cho vàng vào trisodium citrate (citrate khi có hàm lượng nhiều hơn thì khả năng tạo lớp ion lớn xung quanh hạt vàng) nên thu được kích thước hạt vàng nhỏ.
- Nhận biết sự có mặt của DA bằng dung dịch nano vàng trong khoảng nồng độ 0,5- 35,0 μM với giới hạn phát hiện DA là 0,457 μM và giới hạn định lượng DA là 1,387 μM .
- Xây dựng được đường chuẩn với hệ số hồi quy $R = 0,9929$

Kiến nghị

- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình phân tích
- Khảo sát độ chọn lọc của phương pháp
- Tiến hành xác định DA trong mẫu nước tiểu, máu
- So sánh phương pháp nghiên cứu với phương pháp sử dụng HPLC

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu Tiếng Việt

Đỗ, T. H., & Trần, T. T. H. (2020). Chế tạo các hạt nano vàng 1-5 nm sử dụng chất hoạt động bề mặt CTAB theo phương pháp MICELL. *TNU Journal of Science and Technology*, 225 (14), 96-100.

Lê, T. L. (2015). *Nghiên cứu chế tạo vàng nano và một số ứng dụng*. Luận án tiến sĩ, Đại học Huế, Huế.

Lê, T. T. T. Giáo Trình Hóa Phân Tích Công Cụ Phương Pháp Quang (dành cho sinh viên ngành Hóa Học). *Đại học Đà Lạt, Đà Lạt*.

Ngô, V. K. T., Nguyễn, Đ. G., Lâm, Q. V., & Huỳnh, T. Đ. (2013). Nghiên cứu tổng hợp nano vàng và khảo sát khả năng gắn kết với kháng thể kháng vi khuẩn E. coli O157. *Tạp chí phát triển KH&CN*.

Nguyễn, K.T. (2011). *Nghiên cứu tính chất điện - từ của hạt và màng mỏng Au có kích thước nano*. Luận văn Thạc sĩ, Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Hồ Chí Minh.

Nguyễn, L. H. H., Ông, B. N., Trần, L. P. D., Hồ, T. G., Lê, P. U., & Nguyễn, H. D. (2018). Phát hiện nhanh streptomycin bằng DNA aptamer và hạt nano vàng. *Tạp chí Khoa học & Công nghệ Số 4*.

Nguyễn, N. K. A., Nguyễn, T. D. H., & Nguyễn, T. T. N. (2018). Điều chế hạt nano vàng sử dụng chất khử trong lá trà định hướng ứng dụng trong mỹ phẩm. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 54 (7A), 77-84.

Tôn, N. M. P., Nguyễn, T. T. H., & Trần, T. H. (2020). Nghiên cứu điều chế nano hợp kim AU-AG trên nền dextran. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 16 (20).

Trần, T. H. (2011). *Hiện tượng cộng hưởng Plasmon bề mặt của các hạt nano kim loại*, Luận văn Thạc sĩ, Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Hồ Chí Minh.

Trần, T. T. (2011). *Nghiên cứu một số thuộc tính quang của hạt nano kim loại quý*. Luận văn Thạc sĩ, Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Hồ Chí Minh.

Vũ, T. T. D., Trịnh, T. T., Vũ, D., Nguyễn, T. T., Nghiêm, T. H. L., Đỗ, Q. H., & Trần, H. N. (2016). Hiệu ứng quang nhiệt của hạt nano vàng cấu trúc lõi/vỏ trong mô. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 54 (1), 74-81.

Tài liệu Tiếng Anh

Amanullaa, B., Perumal, K. N., & Ramara, S. K. (2019). Chitosan functionalized gold nanoparticles assembled on sulphur doped graphitic carbon nitride as a new platform for colorimetric detection of trace Hg²⁺. *ScienceDirect*, 281, 281-287.

Ahmed, S. R., Kim, J., Tran, V. T., Suzuki, T., Neethirajan, S., Lee, J., & Park, E.Y. (2017). In situ self-assembly of gold nanoparticles on hydrophilic and hydrophobic substrates for influenza virus-sensing platform. *Scientific Reports*, 7, 44495.

- Damier, P., Hirsch, E. C., Agid, Y., & Graybiel, A. M. (1999). The substantia nigra of the human brain II. Patterns of loss of dopamine-containing neurons in Parkinson's disease. *Brain*, 122, 1437-1448.
- He, Z., Yin, H., Chang, C. C., Wang, G., & Liang, X. (2020). Interfacing DNA with Gold Nanoparticles for Heavy Metal Detection. *Biosensors*, 10 (11), 167.
- John, J.T., Ma, J., & Rujiralai, T. (2021). Creatinine assembled on dithiobis(succinimidylpropionate) modified gold nanoparticles as a sensitive and selective colorimetric nanoprobe for silver ion detection. *ScienceDirect*, 9, 105770.
- Kim, D. S., Kang, E. S., Baek, S., Choo, S. S., Yong, H. C., Lee, D. H., Min, J. H., & Kim, T. H. (2018). Electrochemical detection of dopamine using periodic cylindrical gold nanoelectrode arrays. *Scientific Reports*, 8, 14049.
- Naimeh, M., & Morteza, B. (2018). Highly selective and sensitive determination of dopamine in biological samples via tuning the particle size of label-free gold nanoparticles. *ELSEVIER*, 15 (193), 451-457.
- Notarianni, M., Vernon, K., Chou, A., Aljida, M., Liu, J., & Motta, N. (2014). Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells. *Solar Energy*, 106, 23-37.
- Sarfraz, N., & Khan, I. (2021). Plasmonic gold nanoparticles (AuNPs): properties, synthesis and their advanced energy, environmental and biomedical applications. *Chemistry Asian Journal*, 16, 720-742.
- Shrivastava, A., & Gupta, V.B. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2, 21-5.
- Upadhyay, Y., Bothra, S., Kumar, R., & Suban, S. K. (2018). Smartphone-Assisted Colorimetric Detection of Cr³⁺ using Vitamin B6 Cofactor Functionalized Gold Nanoparticles and Its Applications in Real Sample Analyses. *Chemistry Europe*, 24, 6892-6896.
- Wei, X., Zhang, Z., & Wang, Z. (2019). A simple dopamine detection method based on fluorescence analysis and dopamine polymerization. *ScienceDirect*, 145, 55-58.
- Zhang, R., Jin, G. D., Chen, D., Hu, X. Y. (2009). Simultaneous electrochemical determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid using poly (acid chrome blue K) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B*, 138, 174-181.