

金奈米粒子之合成及吸收光譜鑑定

國立臺灣大學化學系普化教學組 2009 年 3 月

一、目的：利用檸檬酸鈉 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 為還原劑將四氯金酸 (HAuCl_4) 還原，製得不同粒徑之金奈米粒子；測量其可見光吸收光譜以比較表面電漿子共振 (surface plasmon resonance, 簡寫為 SPR) 波帶之差異^{(1),(2)}。

二、實驗技能：學習配製王水以清洗器皿，吸量管、電磁加熱攪拌器之使用，架設迴流加熱反應裝置以及分光光譜儀之操作等實驗技能。

三、原理：

(一) 奈米材料

奈米材料是指材料的大小介於 1~100 nm 之間的微小物質，由於尺寸縮小、質量減輕、體積縮小、曲度變大、表面積增加，使得許多物質的特性，例如光學性質、磁性、電性、導熱性等均改變而應用性增加⁽³⁾。以金奈米粒子為例，黃金塊材具有金黃色金屬光澤，但當尺寸縮減至奈米尺度時，因表面電漿子共振吸收效應而呈現紅色，也由於具有明顯的光學、化學及催化等特性，因此金奈米粒子已成功地應用於生醫檢測。表面電漿子共振，是指在適當的條件下，對金奈米粒子施加一電磁輻射，可使其表面自由電子受到激發而發生集體振盪，其量子即表面電漿子 (surface plasmon)，或是表面電漿極化激子 (surface plasmon polariton)，在此過程中特定頻率的電磁輻射與表面電漿子作用而被吸收或散射，這種共振現象通常稱為表面電漿子共振。由於這種振盪侷限於表面，其共振條件對於表面形狀與其周遭環境的改變很敏感，例如，金奈米粒子的共振頻率與其粒徑大小相關，這種現象又稱粒子電漿子共振 (particle plasmon resonance)。

(二) 金奈米粒子之製備

本實驗以檸檬酸鈉為還原劑將四氯金酸還原為金奈米粒子；調控還原

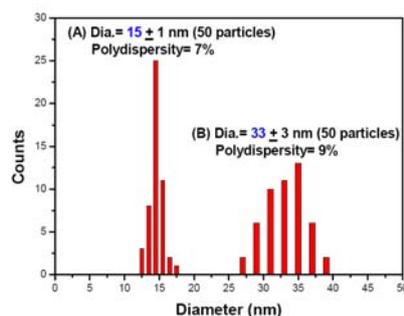


圖2 金奈米粒子粒徑分析結果

四、儀器與材料：

圓底瓶(50 mL)、冷凝管(含 2 條橡皮管)、漏斗、滴管、刻度吸量管(2 mL)、移液吸管(15 mL)、安全吸球、磁攪拌子、電磁加熱攪拌器、砂浴鋼杯、海砂、小廣用夾、計時器、分光光譜儀(Spectronic 20D⁺)、容槽(2 支)、試管(1 支)、樣品瓶(25 mL)、乳膠手套、雷射筆(5 支, 共用)。

五、藥品：

濃鹽酸(hydrochloric acid, 12 M HCl)

濃硝酸(nitric acid, 15 M HNO₃)

1 mM 四氯金酸(gold trichloride, acid, HAuCl₄·3H₂O)

38.8 mM 檸檬酸鈉(sodium citrate, Na₃C₆H₅O₇)

1 M 氯化鈉(sodium chloride, NaCl)

超純水

六、實驗步驟：

(一) 小粒徑金奈米粒子(約 15 nm)之製備

1. 取 5 mL 濃硝酸與 15 mL 濃鹽酸混合於 100 mL 燒杯中配製王水。將所需使用之圓底瓶、吸量管、磁攪拌子、樣品瓶等以王水浸潤約 1 分鐘，再將王水倒入回收燒杯中，以大量去離子水將器皿沖洗乾淨，最後以超純水淋洗 2 次，而後倒置滴乾。

註 1：反應器具需以王水(HNO₃/HCl = 1/3 (v/v)) 浸洗器皿內壁，王水

必須完全沖洗乾淨，以免殘餘王水影響後續製備反應。

註 2：王水因具強腐蝕性及刺激臭味，使用時需穿戴乳膠手套並在排氣櫃中清洗。王水可共用，用後回收作為最後清洗器具之用。

2. 使用已洗淨之 15 mL 移液吸管量取 1 mM 之四氯金酸溶液 15 mL 至 50 mL 圓底瓶中，加入 1 個磁攪拌子。
3. 如圖 3 架設迴流加熱裝置：以小廣用夾固定圓底瓶於鐵支架上，再將圓底瓶置於加熱板上的鋼杯中，調整至適當位置使攪拌子能順利攪拌。
4. 裝接冷凝管於圓底瓶的上方使磨砂口接合緊密，以廣用夾固定冷凝管；連接冷凝管的橡皮管，讓冷卻水自下端流入、上方排出。

註：橡皮管需先沾水以便利裝接，裝接的深度應足夠以免脫落。冷凝管充滿水後，將冷卻水水量調小，以節省用水。

5. 在鋼杯中加入適量海砂作為砂浴加熱系統。調整迴流加熱裝置使整個架設正直不歪斜，經由老師檢查後才進行加熱。
6. 開啟電磁加熱攪拌器之加熱及攪拌調控鈕讓溶液均勻攪拌及加熱至溶液沸騰。
7. 保持四氯金酸溶液在劇烈沸騰與均勻攪拌的狀態下，使用 2 mL 刻度吸量管量取 1.8 mL 之 38.8 mM 檸檬酸鈉溶液，自冷凝管上端快速加入，觀察記錄瓶中溶液顏色之變化及時間。持續攪拌加熱至溶液沸騰 10 分鐘後，關閉加熱電源停止加熱，移除砂浴系統，再繼續攪拌冷卻 15 分鐘。觀察記錄溶液之顏色變化。

注意：加入檸檬酸鈉溶液時，四氯金酸溶液需保持均勻攪拌，以使反應物充分混合。移除高溫之砂浴系統時應戴麻布手套或使用抹布包裹，而此時加熱板也是在高溫狀態，需小心燙傷。

8. 卸除裝置，並將試樣溶液移轉於乾淨的 25 mL 樣品瓶中存放。
9. 完成製備實驗後，反應容器以步驟 1 回收之王水浸潤清洗乾淨。

(二) 大粒徑金奈米粒子 (約 33 nm) 之製備

10. 重覆步驟 1~9，但改為加入 1.0 mL 之 38.8 mM 檸檬酸鈉水溶液，以製備大粒徑之金奈米粒子 (33 nm) 溶液。

註：調控四氯金酸和檸檬酸鈉的比例可控制金奈米粒子的大小。

(三) 金奈米粒子溶液的光譜鑑定

11. 打開分光光譜儀 (Spectronic 20D⁺) 電源，熱機 15 分鐘，將波長設定於 400 nm，調整透過率 (T) 讀值為「0.00」，完成歸零。

註：分光光譜儀之使用，參考實驗技能與示範影片。

12. 取 2 支容槽，一支裝入約 2/3 容積之蒸餾水作為參考溶液，另一支加入約 1 mL 金奈米溶液及 4 mL 蒸餾水並混合均勻作為試樣溶液，以進行吸收光譜測定。

13. 將光譜儀之功能切換至「Absorbance (吸收度測定)」，放入盛裝參考溶液之容槽，轉動「透過率/吸收度」調控鈕，調整吸收度顯示為「.000」完成校正後，改為置入金奈米試樣溶液之容槽，量測並記錄其吸收度。

14. 改變分析波長，每次增加 20 nm，重新以參考溶液校正儀器，再量測試樣溶液吸收度。510~540 nm 之波長範圍內，以 5 nm 間隔變換波長，量測試樣溶液在 400~700 nm 可見光波長範圍內之吸收度變化。

註：每改變一次波長，均需以參考溶液再校正儀器一次，即調整吸收度為「.000」。當分析波長大於 600 nm 時，需將濾片選擇器切換至「600-950 nm」。

(四) 膠體溶液性質觀察

15. 裝盛約 1 mL 之 1 M NaCl 溶液於乾淨試管，以雷射筆為光源分別照射容槽內金奈米溶液及 NaCl 溶液，觀察廷得耳效應。

16. 於步驟 15 之金奈米溶液中逐滴加入 1 M 之 NaCl，觀察並記錄金奈米溶液之變化。

17. 實驗後王水、金奈米廢液應倒入指定回收桶集中處理。

七、參考資料：

1. Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 735.
2. 余瑞琳；張英德；張煥宗；陳竹亭；*化學* **2004**, *62*, 443-450。

3. 王崇人 *科學發展*，2002，354，48。
4. 陳正達；張平；王崇人；*化學* 2003，61，161-170。
5. 示範實驗網頁：
http://www.ch.ntu.edu.tw/~genchem99/doc/d9710/9726_E26.pdf。

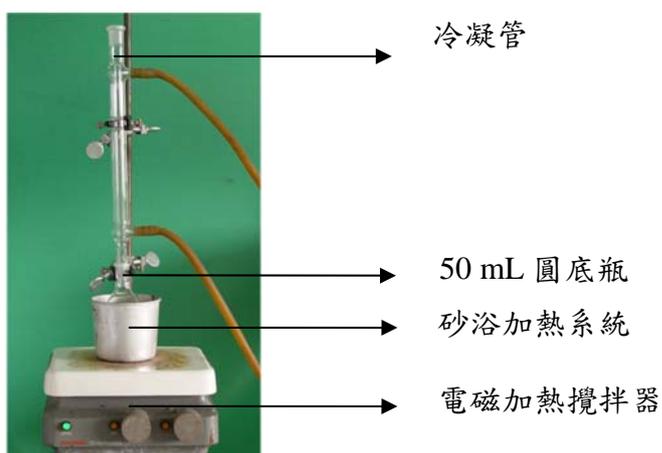


圖 3 迴流加熱反應裝置

姓名 _____ 日期 _____ 室溫 _____ 室壓 _____

金奈米粒子之合成及吸收光譜鑑定

一、實驗數據與結果：

試 驗	1	2
1 mM 四氯金酸 (mL)		
38.8 mM 檸檬酸鈉 (mL)		
反應過程顏色變化		
金奈米溶液顏色		
可見光光譜 λ_{\max} (nm)		
廷得耳效應		
滴加 NaCl 後溶液顏色變化		

二、可見光光譜測定：

波長 (nm)	吸收度	波長 (nm)	吸收度	波長 (nm)	吸收度	波長 (nm)	吸收度

數據處理：以吸收度為縱軸，測定波長為橫軸，繪製金奈米粒子之吸收光譜圖，找出最大吸收波長，比較不同粒徑金奈米粒子溶液的最大吸收波長。

註：可使用 Microsoft Excel 作圖，選取「帶有平滑線的 XY 散佈圖」。

