

金奈米粒子之合成與吸收光譜鑑定

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗，第十二版，國立臺灣大學出版中心：台北，民國九十七年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組林育申助教，2007年4月19日。

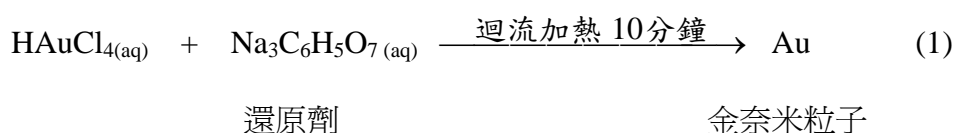
一、目的：利用檸檬酸鈉（ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ）為還原劑將四氯金酸（ HAuCl_4 ）還原，製得不同粒徑之金奈米粒子；測量其可見光吸收光譜以比較表面電漿共振波帶之差異，並觀察膠體溶液之性質。

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，架設迴流加熱裝置，以及可見光吸收光譜儀之操作。

三、原理：

（一）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；調控還原劑之用量比例，以合成不同粒徑之金奈米粒子；當檸檬酸鈉/四氯金酸比例高時，製備所得金奈米粒子之粒徑小，反之亦然，其反應如式 1：



由於金奈米粒子之合成環境條件要求高，因此所有實驗器皿須以王水浸潤洗淨表面；王水必須完全沖洗乾淨不得殘留；配製藥品需使用超純水（電阻值大於 $15 \text{ M}\Omega$ ）；並且檸檬酸鈉與四氯金酸反應時，要持續均勻加熱及攪拌以使粒徑均一。

（二）金奈米粒子之光譜鑑定

金奈米粒子最常用紫外光/可見光（UV-vis）光譜儀及穿透式電子顯微鏡（transmission electron microscope, TEM）分析鑑定其形狀及粒徑大小分布。金奈米粒子在吸收光譜中有一特性吸收波帶，稱作表面電漿子共振波帶，通

常與粒子的形狀和大小有關。因此我們以分光光譜儀量測此特性波帶，判斷所合成的金奈米粒子大小是否符合其表面電漿子共振波帶。例如本實驗所合成小粒徑（約 15 nm）及大粒徑（約 33 nm）之金奈米粒子，其表面電漿子共振吸收波長分別在 520 及 528 nm。二者經穿透式電子顯微鏡觀察及其粒徑分佈分析分別如圖 1 及 2 之(A)、(B)所示。

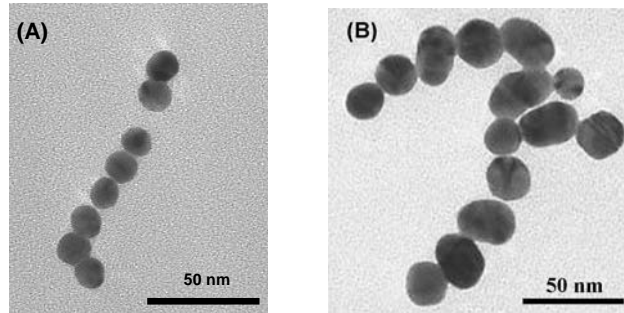


圖 1 穿透式電子顯微鏡觀察金奈米粒子
(A) 1.8 mL之38.8 mM檸檬酸鈉與15 mL之1 mM四氯金酸反應產物
(B) 1 mL之38.8 mM檸檬酸鈉與15 mL之1 mM四氯金酸反應產物

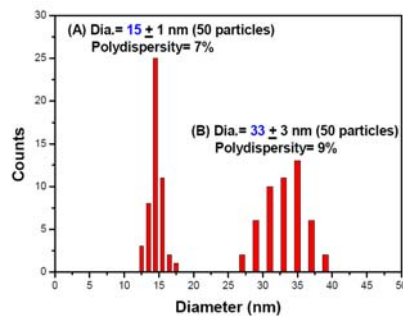


圖 2 金奈米粒子粒徑分析結果


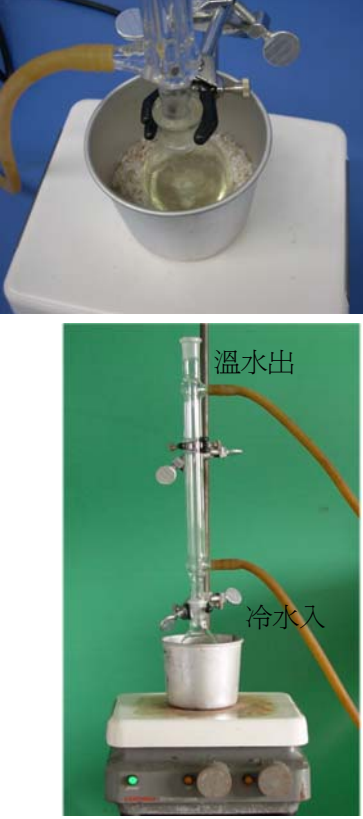
四、儀器與材料：圓底瓶（50 mL）、冷凝管（含 2 條橡皮管）、漏斗、滴管、刻度吸量管（2 mL）、移液吸管（15 mL）、安全吸球、磁攪拌子、電磁加熱攪拌器、砂浴鋼杯、海砂、小廣用夾、計時器、分光光譜儀（Spectronic 20D⁺）、容槽（2 支）、試管（1 支）、樣品瓶（25 mL）、乳膠手套、雷射筆（5 支，共用）。



五、藥品：濃鹽酸（12 M HCl）、濃硝酸（15 M HNO₃）、1 mM 四氯金酸（HAuCl₄·3H₂O）、38.8 mM 檸檬酸鈉（Na₃C₆H₅O₇）、超純水。



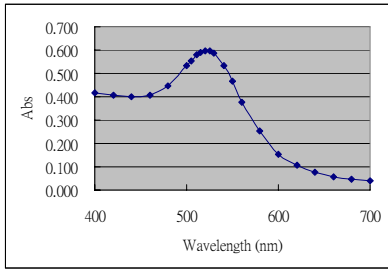


實驗流程



六、實驗步驟

步驟	圖片示範
(一) 金奈米粒子之合成	
<p>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。</p> <p>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。</p> <p>註 1：反應器具需以王水 ($\text{HNO}_3/\text{HCl} = 1/3$ (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。</p> <p>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。</p>	
<p>2 用吸量管量取 15 mL、1 mM 四氯金酸 (HAuCl_4) 水溶液至 50 mL 圓底瓶中，加入磁攪拌子。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>註 1：橡皮管應先沾水以便利裝接，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。</p> <p>註 2：容器必須放在加熱攪拌器中心位置，確定攪拌子能順利攪拌。</p>	

3	<p>在四氯金酸溶液劇烈沸騰與攪拌的狀態下，使用 2 mL 吸量管量取 1.8 mL（單號組）或 1.0 mL（雙號組） 38.8 mM 檸檬酸鈉溶液，自冷凝管上端快速加入瓶中，觀察記錄溶液顏色之變化及時間。</p> <p>注意：加入檸檬酸鈉溶液時，四氯金酸溶液需保持均勻攪拌，以使反應物混合均勻。</p>	
4	<p>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、記錄並比較溶液之顏色。</p> <p>注意：移除高溫之砂浴系統時應戴麻布手套或使用抹布包裹，以免燙傷，而此時加熱板也是在高溫狀態。</p>	
<p>(二) 金奈米粒子溶液的光譜鑑定</p>		
5	<p>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。</p>	 <p style="text-align: center;">試樣溶液 參考溶液</p>
6	<p>儀器歸零</p> <p>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。</p> <p>註：分光光譜儀之使用，請參考實驗技能與示範影片。</p>	 <p style="text-align: center;">歸零</p>

7	<p>儀器校正</p> <p>光譜儀功能切換至「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。</p> <p>試樣溶液吸收度測定</p> <p>置入金奈米試樣溶液之容槽，量測並記錄其吸收度。</p> <p>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。</p> <p>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」。</p>	 <p>置入空白液校正儀器</p>  <p>濾片選擇器</p>
8	<p>以吸收度為 Y 軸，測定波長為 X 軸，製作金奈米溶液之吸收光譜圖，並測得其最大吸收波長。</p>	
(四) 膠體溶液性質觀察		
9	<p>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。</p>	
10	<p>於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。</p>	
11	<p>實驗後廢液倒入指定回收桶，集中處理。</p>	