

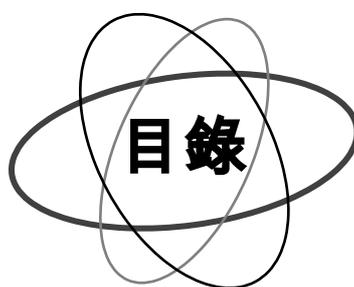
奈米好好玩 - 簡易螢光金奈米團簇製備及重金屬汞離子檢測應用

學生手冊

前言

本實驗主要介紹螢光金奈米團簇的合成與其重金屬檢測的應用。第一部分以家用微波爐進行微波反應，利用雞蛋白做為板模及保護劑 並且以蘇打維持鹼性環境 雞蛋白中胺基酸(色胺酸及酪胺酸)就能將金離子還原成具有螢光性質的金奈米團簇 合成條件以雞蛋白及蘇打做反應試劑 搭配家用微波爐加速反應(反應時間5分鐘) 故符合綠色化學的原則 第二部分，將螢光金奈米團簇與不同的金屬(重金屬)離子混合，可觀察因其量子效應的關係，發現汞離子能使螢光金奈米產生消光反應。

關鍵詞：雞蛋白、蘇打、微波爐 金奈米團簇、汞離子



- 一、緒論
- 二、實驗目的
- 三、實驗準備
- 四、實驗步驟



五、實驗記錄與討論

6

六、實驗結果

8

七、結論

8

八、奈米科技實驗動手做兩階段試題

9



1 緒論

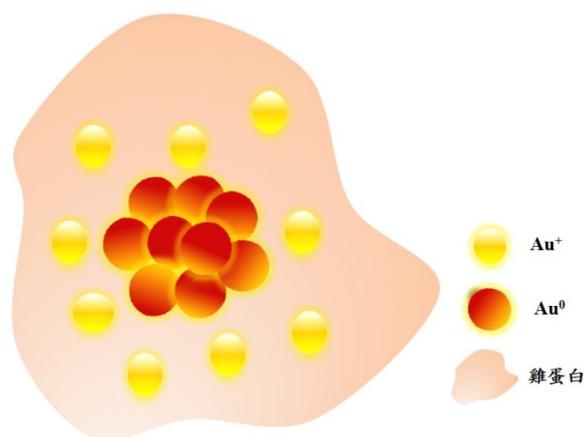
在四氯金酸的還原反應中主要會形成粒子與團簇兩大類。以金奈米粒子為例，主要是利用檸檬酸鈉還原四氯金酸的金離子形成金奈米粒子，可藉由不同反應條件製備出不同尺寸的金奈米粒子，如13 nm、32 nm 金奈米粒子。金奈米粒子廣泛應用於生物醫學或分析檢測中，本實驗室在先前發表的教材即是探討金奈米粒子對重金屬的檢測，請參照〈奈米科技實驗動手做教學教材：力與交互作用力：金奈米粒子合成與穩定度探討〉；團簇是介於分子、原子與物質間的過度狀態，性質不同於原子分子，也不同於物質，是以穩定且獨特的狀態存在，且會因尺度大小的不同而改變，本實驗即是以螢光金奈米團簇(gold nanoclusters, Au NCs)為主要探討對象。

在本實驗中，螢光金奈米團簇是於鹼性的條件下藉由微波爐輔助的方式製備合成。利用四氯金酸與雞蛋白並加入碳酸鈉維持弱鹼的環境，再配合家用微波爐的使用，製備出螢光金奈米團簇。

反應式如下：



雞蛋白在反應中作為模板及保護劑，其所含的色胺酸(Tryptophan)與酪胺酸(Tyrosine)在鹼性條件下可將四氯金酸所提供的 Au^{3+} 還原成 Au^0 及少部分的 Au^+ ，雞蛋白的黏稠性能將金原子(Au^0)聚集成小單元，並於單元外附著少量 Au^+ ，其雞蛋白的立體障礙又能防止過多的金原子(Au^0)聚集，控制螢光金奈米團簇為適當的大小，同時雞蛋白所含的蛋白質能藉由凡得瓦力穩定吸附在金奈米粒子表面上作為保護劑維持螢光金奈米團簇的穩定性。所以螢光金奈米的基本單元為：數個金原子外層附著少量的 Au^+ ，外層再包裹著雞蛋白作為保護劑與模板，其示意圖如下：



螢光金奈米團簇在暗室下受紫外光的照射會顯現出其螢光性質，呈現橘紅色的螢光，原因為螢光金奈米團簇的量子效應所致。當物質的尺度縮小至奈米大小時，其物理性質或化學性質會產生重大改變，能階也會從連續轉為不連續，所以必須將量子效應納入考慮與分析。

由於量子效應，使螢光金奈米團簇的能階變成不連續的能階。螢光物質經過紫外光激發後，電子會由基態 S_0 躍遷至較高的能階 S_2 (激發態)，經過內轉換後，電子會先下降至較低的能階 S_1 ，最後再降至基態 S_0 並放出能量，放出能量的形式為產生橘紅色的螢光。我們利用這樣易觀察的現象來做為螢光量子點，發展重金屬的檢測器。

進一步，我們藉以螢光的特性來檢測重金屬汞，由於 Hg^{2+} 與 Au^+ 在電子殼層間的 d^{10} 軌域中會形成作用力強的金屬親核鍵，此鍵結會影響受紫外光激發的電子躍遷到激發態，因受激發的電子會透過金屬親核鍵傳遞到汞離子，阻礙激發態的產生，而產生消光現象。

金屬	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Na^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Mg^{2+}
原子組態	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 0$	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	$[Kr] 4d^{10}$	$[Ar] 3d^8$	$[Ne]$	$[Xe]$	$[Ar]$	$[Kr]$	$[Ne]$

二、實驗目的

- 學習利用雞蛋白、碳酸鈉、四氯金酸與家用微波爐進行綠色化學合成法，合成螢光金奈米團簇。
- 比較不同種類重金屬離子對螢光金奈米團簇之影響，並探討其選擇性之成效。

三、實驗準備

1. 試藥

藥品名稱	濃度	上課一次的用量	藥品英文名稱
四氯金酸	10 mM	500 μ L	Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate
碳酸鈉	0.5 M	100 μ L	Sodium carbonate
Tris-HCl緩衝液	4 mM	10 mL	Tris-HCl buffer
氯化汞	1 mM	300 μ L	Mercury(II) chloride
硝酸鉛	1 mM	300 μ L	Lead(II) nitrate
硝酸鎘	1 mM	300 μ L	Cadmium(II) nitrate
硝酸鎳	1 mM	300 μ L	Nickel(II) nitrate
硝酸銅	1 mM	300 μ L	Copper(II) nitrate
碳酸鈉	1 mM	300 μ L	Sodium carbonate
氯化鋇	1 mM	300 μ L	Barium dichloride
氯化鈣	1 mM	300 μ L	Calcium Chloride
氯化亞鐵	1 mM	300 μ L	Iron(II) chloride

氯化鐵	1 mM	300 μ L	Iron(III) chloride
硝酸鋇	1 mM	300 μ L	Strontium nitrate
硝酸鎂	1 mM	300 μ L	Magnesium nitrate

2. 儀器與材料

器材名稱	規格	一組的器材數量
新鮮雞蛋		1顆
電磁加熱攪拌器		1個
樣品瓶	20 mL	1個
樣品瓶	50 mL	1個
磁攪拌子	2 cm	1個
燒杯	250 mL	1個
麻布手套		1雙
滴管		11隻

四、實驗步驟

A. 螢光金奈米團簇的合成與檢測



1. 取一顆新鮮雞蛋，將雞蛋白取出於50 mL燒杯中，過程中，蛋帶及蛋黃的流入。
2. 將磁石放入裝有雞蛋白的50 mL燒杯中，放置於攪拌器上並使用轉速650 rpm 均勻攪拌。
3. 持續攪拌約20分鐘後，利用微量滴管吸取500 μ L 雞蛋白於20 mL樣品瓶中。
4. 於20 mL樣品瓶中依序用微量滴管滴入1500 μ L DI water(或蒸餾水) 100 μ L Na_2CO_3 (0.6 M)、500 μ L HAuCl_4 (10 mM)。
5. 接著於20 mL樣品瓶開口封上保鮮膜並輕戳一小孔洞。
6. 將20 mL樣品瓶放入250 mL燒杯中，防止加熱過程突沸後溶液噴濺。
7. 將裝有20 mL樣品瓶的燒杯放入家用微波爐當中，以低火微波的方式微波兩分鐘，間斷兩分鐘，最後再以低火微波兩分半鐘。
8. 待加溫之樣品瓶稍微降溫後，以麻布手套將樣品瓶取出，便完成螢光金奈米團簇的合成。
9. 在暗室中，以紫外燈由下往上照射樣品瓶，便可以觀察到螢光金奈米團簇呈橘紅色的螢光反應。

注意：在觀察時，切勿持續照射紫外燈過久，以免造成能量激發以致螢光消失。螢光金奈米團簇建議保存在暗室中，避免日光燈的激發而產生消光反應。

B. 螢光金奈米團簇對不同金屬進行重金屬檢測



1. 在13個小塑膠管中分別以微量滴管加入0.7 mL 螢光金奈米團簇。
2. 再於各管中分別加入0.1 mL含有鈉離子、鎂離子、鐵離子、亞鐵離子、鈣離子、銅離子、鎳離子、鉛離子、鎘離子、鋇離子、鋇離子及汞離子的溶液，搖晃均勻後並照紫外燈，觀察其螢光的變化。

五、實驗記錄與討論

實驗一、螢光金奈米團簇的合成與檢測



1. 合成螢光金奈米團簇是由雞蛋白與四氫金酸利用微波爐輔助的方式所製備而成的，請問其基本的單元為何？

2. 螢光金奈米團簇的螢光反應原理為何？

3. 螢光金奈米團簇的螢光顏色？

實驗二、螢光金奈米團簇對不同金屬進行重金屬檢測



1. 請在下方表格記錄螢光金奈米團簇分別加入不同金屬後的顏色變化。

金屬離子	空白	鈉離子	鎂離子	鐵離子	亞鐵離子	鈣離子	銅離子	鎳離子	鉛離子	鎘離子	鋇離子	鋇離子	汞離子
顏色變化													

2. 請問螢光金奈米團簇與汞離子(Hg^{2+})的消光反應原理為何？

3. 既然螢光金奈米團簇可以用來檢測汞離子，請想一想可以如何應用於生活中？請將想法下於下方。

6 實驗結果

1. 螢光金奈米團簇的合成與檢測

2. 螢光金奈米團簇對不同金屬進行重金屬檢測

七、結論

八、奈米科技實驗動手做兩階段試題

奈米好好玩 - 簡易螢光金奈米團簇製備及重金屬汞離子檢測應用

- () 下列對於奈米的單位敘述，何者正確？
a. 長度單位 b. 重量單位 c. 時間單位 d. 體積單位
- () 承上題，其大小為何？(以國際通用單位為主SI unit)
a. 10^{-6} b. 10^{-7} c. 10^{-8} d. 10^{-9} (公尺)
- () 在本實驗中，螢光金奈米的螢光顏色為何？
a. 紫色 b. 綠色 c. 橘紅色 d. 藍色
- () 承上題，螢光金奈米可作為金屬離子的感測器，進一步地檢測何種金屬離子？
a. 汞離子 b. 鎳離子 c. 銅離子 d. 鈉離子
- () 下列何者是綠色化學之特色？
a. 實驗產率高 b. 使用較低危害之藥劑 c. 減少廢棄物產生 d. 以上皆是
- () 下列有關螢光之敘述何者正確？
a. 螢光一定是綠色的 b. 必須有激發能量或化學反應才能產生螢光
c. 螢光一定是屬於不可見光 d. 螢光筆的墨水其實不是螢光的一種
- () 下列有關螢光與磷光的比較，何者正確？
a. 螢光放光時間較磷光久 b. 磷光放光時間較螢光久 c. 磷光就是磷燃燒所產生的光源 d. 螢光棒所產生的光即為螢光
- () 在實驗過程中，我們使用微波爐進行加熱反應，期間有間隔兩分鐘沒有加熱，請問目的為何？
a. 冷卻液體避免反應過於激烈 b. 節省電力，符合綠色化學 c. 減少電磁輻射對人體的危害 d. 增加產量
- 螢光金奈米在紫外光的激發之下會產生橘紅色的螢光，試論述整體的發光機制為何？這又與高中化學學到的哪一個單元有關呢？

- 試闡述螢光金奈米團簇與汞離子(Hg^{2+})的消光反應機制為何？
