

**Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника**

**Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу:**

«Хімія неорганічних продуктів»

Лабораторна робота № 5

Синтез наночастинок срібла

Затверджено на засіданні

кафедри хімії

(протокол №__ від “__” _____ 20__р.)

Завідувач кафедри _____ Миронюк І.Ф.

Підготував _____ Миронюк І.Ф.

Івано-Франківськ

201_р.

Основна мета даних методичних вказівок – сприяти практичному засвоєнню студентами теоретичного курсу, набуття ними навиків у проведенні синтезу, фізико-механічних випробувань та експериментальних досліджень наночастинок срібла.

Теоретична частина роботи містить відповідний теоретичний матеріал і опрацьовується студентами, в основному, самостійно. Практична частина включає лабораторну роботу, при виконанні яких студент ознайомлюється з обладнанням, технікою виконання аналізу. Особлива увага приділяється описанню техніки хімічного експерименту, розгляду умов проведення реакцій, методикам визначення, правилам та способам розрахунків.

Порядок виконання лабораторних робіт.

1. Опрацювати перед виконанням лабораторної роботи рекомендовану літературу і скласти відповідний запис, який включає короткі теоретичні відомості, характеристику апаратури, приладів, методику виконання аналізу, хімізм процесу. Зрозуміти мету роботи і методику її виконання.
2. Ознайомитися з інструкцією з техніки безпеки при роботі в лабораторії.
3. Захистити перед виконанням лабораторної роботи практичну частину даної роботи – отримати “допуск”, який передбачає знання теорії і хімізму процесу, обладнання, і, особливо, методики виконання аналізу.
4. Приготувати у чіткій відповідності з методикою необхідні прилади, матеріали, реактиви і посуд.
5. Отримати у викладача дозвіл на включення приладу.
6. Виключити по закінченню роботи прилад, привести в порядок і здати робоче місце лаборанту.
7. Скласти після виконання лабораторної роботи звіт про виконану роботу: записати експериментальні дані, провести їх обробку, зробити висновки.
8. Захистити виконані та оформлені роботи разом з відповідними теоретичними питаннями перед викладачем.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

- 1. ТЕМА:** Синтез і оптичні властивості водних розчинів наночастинок срібла.
- 2. МЕТА:** отримати наночастинок срібла, освоїти роботу на спектрофотометрі, визначити коефіцієнт екстинції наночастинок срібла, розрахувати розміри отриманих наночастинок.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

- 1) 50мл 1×10^{-3} моль / л розчину AgNO_3 ;
 - 2) 100 мл 1×10^{-3} моль/л розчину $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;
 - 3) хімічні склянки на 200 мл (2шт);
 - 4) хімічний стакан на 100 мл (1 шт);
 - 5) колба на 50 мл;
 - 6) магнітна мішалка, що володіє функцією електроплитки;
 - 7) магнітик в термостійкій оболонці;
 - 8) спектрофотометр;
- кристалізатор з льодом.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Особливості будови наночастинок срібла та їх оптичні властивості

Інтерес до отримання наночастинок срібла викликаний властивостями, притаманними тільки цьому матеріалу: найбільшою інтенсивністю смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР), найвищим коефіцієнтом екстинції, явищем гігантського комбінаційного розсіювання світла, особливостями люмінісценції і оптичних характеристик приповерхневого шару поблизу наночастинок срібла. Все більший інтерес набуває вивчення бактерицидних властивостей колоїдних розчинів (наночастинок) срібла.

Кристалічна решітка срібла, як і інших металів, влаштована таким чином, що валентні електрони здатні переміщатися по всьому об'єму речовини, чим обумовлена висока електропровідність металів. Змінне електричне поле світлового променя зміщує електрони провідності і на поверхні наночастинок утворюється диполь, який коливається з частотою поля падаючого світла. Цей коливний поблизу поверхні наночастинок диполь називають поверхневим плазмонів. Виникнення поверхневого плазмона можливо, якщо величина наночастинок багато менше довжини падаючого світла.

Збіг частоти коливань поверхневого плазмона і частоти коливань падаючого світла викликає резонансне поглинання і розсіювання світла, яке називається поверхневого плазмонного резонансу (ППР).

Поглинання світла речовиною розраховується за законом Ламберта -Бера

$$\lg(J_0/J) = \varepsilon Cd \quad (1)$$

де J_0 и J - інтенсивності світла до і після проходження через шар товщини d (см) розчину речовини з концентрацією C (моль/л). Ставлення J_0/J називається погашенням або екстинкцією, величина ε - молярним коефіцієнтом екстинкції.

Коефіцієнт екстинкції срібла найбільший в максимумі ППР порівняно з частинками такого ж розміру з інших матеріалів, тобто, наночастинки срібла пропускають світло в цій області спектра менше будь інших домірних частинок.

При взаємодії світла з нанодротами, наностержнями або контактуючими ланцюжками наносфер, коли довжина частинок порівнянна з довжиною хвилі падаючого світла, диполь, що утворюється на кінці частинки, викликає поляризацію прилеглих ділянок та освіта хвилі, що біжить від одного кінця нанопроволоки або ланцюжка наносфер до іншого. Точне попадання світла, за допомогою лазера, на один кінець наностержнів викликає утворення на іншому кінці коливного диполя, що випромінює світло з довжиною хвилі падаючого світла. Таке явище називається поверхневим плазмонів поларитоні. Це дозволяє використовувати нанопроволоки і ланцюжки наносфер в якості хвилеводів оптичних нанопристроїв.

Комбінаційне розсіювання світла, це розсіювання світла досліджуваним речовиною, пов'язане зі структурою його молекули. Якщо знімати спектри комбінаційного розсіювання (КР) речовин, адсорбованих на поверхні срібних наночастинок, то посилення інтенсивності смуг в спектрі в розрахунку на одну молекулу досягає 10⁵-10⁶ разів, у порівнянні зі спектрами, знятими без участі наночастинок срібла. Це явище отримало назву - гігантське комбінаційне розсіювання світла. За умови точного фокусування падаючого світла, можна отримати посилення комбінаційного розсіювання світла в 10¹⁵ разів, що дозволяє зняти спектр однієї або декількох молекул. Якщо частота падаючого електромагнітного випромінювання і частота коливань поверхневого плазмона однакові і рівні ω , то посилення інтенсивності смуги комбінаційного розсіювання пропорційно ω^4 .

Поверхневий плазмонний резонанс посилює інтенсивність спектрів флуоресценції в 10²-10⁴ разів при збігу довжини хвилі ППР і довжини хвилі збудження флуоресценції. При цьому спостерігається зменшення часу загасання флуоресценції, так як при взаємодії електронних шарів наночастинок срібла та адсорбованих молекул полегшується перехід між основним і збудженим станом флуоресціюючої молекули і швидкість загасання флуоресценції збільшується.

Молекули речовин, що знаходяться у поверхні наночастинок срібла

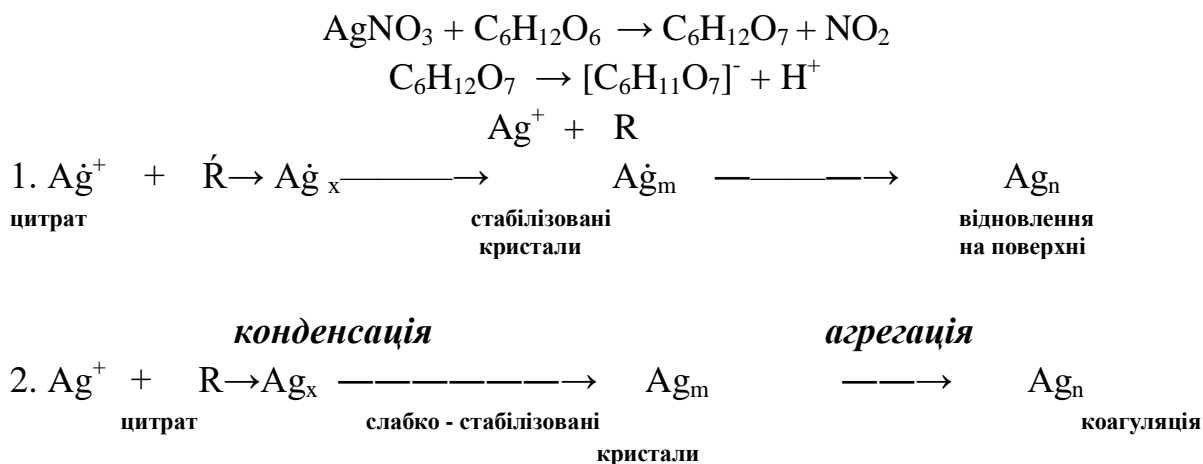
піддаються дії падаючого випромінювання та поверхневого плазмонного резонансу, що збільшує можливість фотохімічних реакцій для цих речовин, фотолюмінісценції, поглинання і розсіяння світла.

Наночастки срібла розмірами до 10 нм здатні не тільки адсорбуватися на клітинній мембрані, а й проникати всередину бактерії. Бактерицидну дію срібла пов'язують з утворенням іонів срібла (Ag^+) при окисленні металу. Особливе значення має форма наночастинок. Вважають, що грань [111] в декаедрах і ікосаедрах, з яких складається до 98% наночастинок в інтервалі 1-10 нм, має високу хімічну активність і присутність цієї грані підсилює антибактеріальну дію наночастинок.

1. Глюконатний метод отримання наночастинок срібла

Глюконатний метод отримання наночастинок золота, застосовується і до отримання наночастинок срібла. Але, оскільки срібло більш активний метал, ніж золото ($E^0_{Ag^+/Ag} = 0,8$ В, $E^0_{Au^{+3}/Au} = 1,5$ В), то синтез наночастинок срібла відбувається більш складно через здатність срібла до швидкого окислення та агрегації. Для посилення стійкості колоїдних розчинів срібла наночастинки необхідно стабілізувати. У глюконатному методі отримання наночастинок срібла і відновником і стабілізатором служить глюконат-аніон, одержуваний при окисленні у воді, а йони золота відновлюються до вільного металу.

Ця кислота адсорбується на поверхні частинок і контролює їх зростання. В даний час існують два механізми, що пояснюють утворення і зростання наночастинок срібла.



де Ag_x – кластери срібла (< 1 нм), Ag_m – первинні частинки, стабілізовані глюконатом (~ 1 нм), Ag_n – кінцеві частинки, R (—глюкоза) – відновник.

І по першому і по другому механізму спочатку утворюються кластери срібла, які потім взаємодіють зі стабілізатором - глюконат-ом і конденсуються,

утворюючи більші частки. Після досягнення розміру ~ 1 нм конденсація кластерів більше не відбувається і утворення наночастинок по першому і другому шляху починає відрізнятись. У першому випадку концентрація стабілізатора виявляється достатньою і подальше зростання часток відбувається за рахунок відновлення іонів срібла на поверхні наночастинок. При цьому збільшення розмірів часток відбувається повільніше, що призводить до утворення стійких колоїдних розчинів наночастинок, в основному сферичної форми.

У другому випадку концентрація стабілізатора (цитрату) виявляється недостатньою, щоб запобігти агрегацію кластерів. Це призводить до утворення наночастинок великого діаметру.

Великий вплив на розміри наночастинок надає співвідношення концентрацій іонів срібла і глюконат-аніону, а так же час кип'ятіння розчину.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Синтез наночастинок срібла глюконатним методом

1. Візьміть 25 мл 1×10^{-3} моль/л приготованого на дистильованій воді AgNO_3 і нагрійте в хімічному стакані об'ємом в 200 мл на магнітній мішалці до кипіння.

2. Приготуйте 100 мл 1×10^{-3} моль/л розчину $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в іншому стакані і, при безперервному розмішуванні, по краплях додавайте в киплячий розчин AgNO_3 .

3. Спостерігайте зміну кольору розчину від безбарвного до жовтуватого-сірого, що свідчить про відновлення іонів срібла.

4. Нагрівання продовжуйте 15 хвилин, а потім охолодіть розчин до кімнатної температури.

Утворений розчин жовтого кольору показує єдиний пік поглинання з довжиною хвилі близько 400 нм. Як показала електронна трансмісійна мікроскопія, що утворюються наночастинки мають сферичну форму, діаметром 1-50 нм, а для деяких препаратів 1-10 нм. На сферичну форму наночастинок вказує жовте забарвлення розчину. Утворені частинки стабільні, не осідають і не змінюють забарвлення протягом декількох тижнів.

За допомогою спектрофотометра визначте коефіцієнт екстинкції і використовуючи формулу

$$C_{\text{ext}} = 24 \pi R \epsilon_m^{3/2} / \lambda \epsilon \quad (1)$$

(де R - радіус наночастинок, ϵ_m - діелектрична проникність середовища, ϵ - діелектрична проникність частинок, λ - довжина хвилі падаючого світла, C_{ext} - коефіцієнт екстинкції)

Контрольні запитання

1. Чим пояснюється виникнення на поверхні наночастинок надлишкової поверхневої енергії?
2. Як явище називається поверхневого плазмонного резонансу?
3. Що називається молярним коефіцієнтом екстинції і як розрахувати його величину, використовуючи закон Ламберта -Бера?
4. Яке явище називають гігантським комбінацій розсіювання світла і де воно застосовується?
5. Які фізичні і хімічні явища можуть відбуватися з молекулами речовин, адсорбованих на поверхні наночастинок срібла під дією поверхневого плазмонного резонансу?
6. Чем пояснюється підвищена бактерицидна активність наночастинок срібла?
7. По якому механізму відбувається відновлення наночастинок срібла за допомогою цитрат-аніону?
8. Які способи отримання наночастинок срібла Ви ще знаєте?

Література:

1. Щукин: Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. -М.: Высшая школа, 2002.
2. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе-М.:ООО "Азбукас-2000"
3. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Успехи химии, 2008, т.77, №3.