

Sinteza koloidnog srebra kemijskim taloženjem pomoću natrijevog borohidrida

Meheš, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:138784>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Sinteza koloidnog srebra kemijskim
taloženjem pomoću natrijevog borohidrida**

DIPLOMSKI RAD

MARIO MEHEŠ

Matični broj: 155

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER MATERIJALI

Sinteza koloidnog srebra kemijskim
taloženjem pomoću natrijevog borohidrida

DIPLOMSKI RAD

MARIO MEHEŠ

Matični broj: 155

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNIVERSITY GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATIONS MATERIALS

Synthesis of Colloidal Silver by Chemical Precipitation with Sodium Borohydride

DIPLOMA THESIS

MARIO MEHEŠ

Parent number: 155

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Sveučilišni diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj dana 30. studenog 2016. godine.

Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir
Pomoć pri izradi:

SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA KEMIJSKIM TALOŽENJEM POMOĆU NATRIJEVOG BOROHIDRIDA

Mario Meheš, 155

Sažetak: Jedinstvena antibakterijska svojstva srebra su poznata još od vremena egipatskih faraona. Otkrićem antibiotika početkom dvadesetog stoljeća srebro je uglavnom istisnuto iz uobičajene upotrebe u medicini. Prekomjernom upotrebom antibiotika pojavile su se superbakterije koje su stvorile otpornost na antibiotike, stoga je povećan interes za proučavanje antibakterijskih djelovanja koloidnog srebra. U ovom radu istražen je utjecaj različitih koncentracija srebrovog nitrata na stvaranje koloidnih čestica srebra u otopini. Koloidno srebro je pripremljeno metodom kemijskog taloženja pomoću natrijeva borohidrida. Za karakterizaciju dobivenih koloida su korišteni boja otopine, Tyndallov efekt, apsorpcija UV/Vis zračenja te veličina čestica koja je procijenjena PWHM i Mie metodom. Boja otopina je s porastom koncentracije srebra varirala od žute do tamno smeđe. Sve otopine su podjednako pokazivale Tyndallov efekt. UV/Vis spektrofotometrom je ustanovljeno da otopine apsorbiraju zračenje valnih duljina 390-402 nm, a intenzitet opada s porastom koncentracije. PWHM i Mie metodom procijenjeno je da otopine sadrže čestice srebra veličine 12-20 nm.

Ključne riječi: koloidno srebro, Tyndallov efekt, PWHM, UV/Vis spektrofotometrija

Rad sadrži: 49 stranica, 41 slika, 10 tablica, 9 priloga, 43 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. dr. sc. Miće Jakić - član
3. doc. dr. sc. Damir Barbir - član-mentor

Datum obrane: 6. rujna 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
University Graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21 from 30th November 2016.

Mentor: Ph.D. Damir Barbir, assistant prof.
Technical assistance:

SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER BY CHEMICAL DEPOSITION WITH SODIUM BOROHYDRIDE

Mario Meheš, 155

Abstract: Unique antibacterial properties of silver have been known since the time of Egyptian pharaohs. With the discovery of antibiotics at the beginning of the twentieth century silver is mostly pushed out from the conventional medicine. With excessive use of antibiotics, superbugs have emerged that developed resistance to antibiotics. Therefore, there is an increased interest in studying the antibacterial effects of colloidal silver. In this paper, the influence of various concentrations of silver nitrate on the formation of colloidal silver particles in the solution was investigated. Colloidal silver was prepared by a chemical precipitation method using sodium borohydride. For characterization of the obtained colloids were used color of the solution, Tyndall effect, UV/Vis absorption and particle size which was estimated by PWHM and Mie method. The color of the solution is with the increase in the concentration of silver varied from yellow to dark orange. All solutions showed Tyndall's effect equally. The UV/Vis spectrophotometer determined that the solutions absorb wavelengths of 390-402 nm and intensity decreased with increase of concentration. With PWHM and Mie method was estimated that the solutions contain silver particles of 12-20 nm.

Keywords: colloidal silver, Tyndall effect, PWHM, UV/Vis spectrometry

Thesis contains: 49 pages, 41 figures, 10 tables, 9 supplements, 43 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. prof. dr. sc. Pero Dabić – chair person
2. dr. sc. Miće Jakić - member
3. doc. dr. sc. Damir Barbir - supervisor

Defense date: 6th September 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od travnja do svibnja 2017. godine.

Zadatak diplomskog rada

- Pripremiti standardne otopine 0,0005 M AgNO_3 , 0,0010 M AgNO_3 , 0,0015 M AgNO_3 i 0,0020 M AgNO_3 .
- Pripremiti standardnu otopinu 0,0020 M NaBH_4 .
- Provesti sintezu koloidnog srebra uz različite koncentracije AgNO_3 .
- Nakon sinteze procijeniti kvalitetu koloidnog srebra na osnovi intenziteta Tyndallovog efekta.
- U dobivenim koloidima odrediti apsorbanciju UV-Vis spektrofotometrom u valnom području 300-600 nm.
- Na osnovi dobivenih pikova, procijeniti veličinu koloidnih čestica srebra te zaključiti koja je koncentracija AgNO_3 najpovoljnija za sintezu koloidnog srebra.

Sažetak

Jedinstvena antibakterijska svojstva srebra su poznata još od vremena egipatskih faraona. Otkrićem antibiotika početkom dvadesetog stoljeća srebro je uglavnom istisnuto iz uobičajene upotrebe u medicini. Prekomjernom upotrebom antibiotika pojavile su se superbakterije koje su stvorile otpornost na antibiotike, stoga je povećan interes za proučavanje antibakterijskih djelovanja koloidnog srebra.

U ovom radu istražen je utjecaj različitih koncentracija srebrovog nitrata na stvaranje koloidnih čestica srebra u otopini. Koloidno srebro je pripremljeno metodom kemijskog taloženja pomoću natrijeva borohidrida kao reducensa. Za karakterizaciju dobivenih koloida su korišteni boja otopine, Tyndallov efekt, apsorpcija UV/Vis zračenja te veličina čestica koja je procijenjena PWHM i Mie metodom.

Boja otopina je s porastom koncentracije srebra varirala od žute do tamno smeđe. Sve otopine su podjednako pokazivale Tyndallov efekt. UV/Vis spektrofotometrom je ustanovljeno da otopine apsorbiraju zračenje valnih duljina 390-402 nm, a intenzitet opada s porastom koncentracije. PWHM i Mie metodom procijenjeno je da otopine sadrže čestice srebra veličine 12-20 nm.

Ključne riječi: koloidno srebro, Tyndallov efekt, PWHM, UV/Vis spektrofotometrija

Summary

Unique antibacterial properties of silver have been known since the time of Egyptian pharaohs. With the discovery of antibiotics at the beginning of the twentieth century silver is mostly pushed out from the conventional medicine. With excessive use of antibiotics, superbugs have emerged that developed resistance to antibiotics, therefore there is an increased interest in studying the antibacterial effects of colloidal silver.

In this paper, the influence of various concentrations of silver nitrate on the formation of colloidal silver particles in the solution was investigated. Colloidal silver was prepared by a chemical precipitation method using sodium borohydride as a reducing agent. For characterization of the obtained colloids were used color of the solution, Tyndall effect, UV/Vis absorption and particle size which was estimated by PWHM and Mie method.

The color of the solution is with the increase in the concentration of silver varied from yellow to dark orange. All solutions showed Tyndall's effect equally. The UV/Vis spectrophotometer determined that the solutions absorb wavelengths of 390-402 nm and intensity decreased with increase of concentration. With PWHM and Mie method was estimated that the solutions contain silver particles of 12-20 nm.

Key words: colloidal silver, Tyndall effect, PWHM, UV/Vis spectrophotometry

Sadržaj

Uvod.....	1
1. Opći dio.....	2
1.1. Disperzni sustavi	2
1.2. Koloidni sustavi.....	2
1.3. Svojstva koloidnih sustava.....	3
1.3.1. Tyndallov efekt.....	5
1.4. Metode dobivanja koloidnih sustava.....	6
1.5. Srebro.....	6
1.6. Koloidno srebro	7
1.6.1. Primjena koloidnog srebra	7
1.7. Metode dobivanja koloidnog srebra.....	8
1.7.1. Fizikalne metode	8
1.7.2. Kemijske metode.....	9
1.8. Karakterizacija koloidnog srebra.....	10
1.8.1. Mie metoda	12
2. Eksperimentalni dio.....	13
2.1. Kemikalije	13
2.2. Priprava otopina	13
2.3. Sinteza koloidnog srebra	14
2.4. Aparatura za analizu nastalih koloida srebra.....	14
3. Rezultati i rasprava	15
3.1. Kemijska reakcija.....	15
3.2. Boja	15
3.3. Tyndallov efekt	17
3.4. UV/Vis analiza	18
3.5. pH vrijednost.....	21
3.6. Veličina čestica	22

4. Zaključak.....	26
5. Literatura.....	27
6. Popis korištenih simbola	27
7. Prilozi	32

Uvod

Još od vremena egipatskog i rimskog carstva, srebro se koristilo za čuvanje pitke vode od mikroba. U 18. stoljeću imigranti u Ameriku su stavljali srebrnjake u mlijeko kako bi mu produljili vijek trajanja.¹ Korištenje srebra u medicinske svrhe datira još od osmog stoljeća. Otkrićem antibiotika početkom 20. stoljeća, korištenje srebra u medicini se smanjilo. Međutim, zbog pojave tzv. superbakterija koje su otporne na antibiotike pojavio se interes za proučavanje antibiotskih djelovanja srebra.¹

Koloidno srebro je vodena disperzija nanočestica srebra. Posebno svojstvo koloidnog srebra je njegovo antibakterijsko djelovanje.² Solovi koloidnog srebra imaju antibakterijska svojstva zbog oligodinamskog djelovanja srebra i velike specifične površine koja omogućuje bolju interakciju s membranom mikroba.³

Postoje razne metode dobivanja koloidnog srebra, ali najčešće se nanočestice dobivaju redukcijom srebrovih soli u otopini pomoću nekog reducensa uz prisustvo stabilizatora. Promjenom načina sinteze moguće je dobiti čestice različitih oblika i veličina.⁴

Poznato je da je u slučaju nanočestica srebra, UV/Vis apsorpcijski spektar veoma osjetljiv na veličinu čestica i njihovo agregatno stanje, budući da nanočestice srebra apsorbiraju vidljivi dio svjetlosti uslijed rezonancije površinskog plazmona.⁵ Apsorbancijski pik se javlja pri valnim duljinama oko 400 nm.⁶

U ovom radu istražen je utjecaj koncentracije srebrovog nitrata na sintezu koloidnog srebra redukcijom pomoću natrijeva borohidrida.

1. Opći dio

1.1. Disperzni sustavi

Disperzni sustavi su smjese dviju ili više tvari u kojima je jedna tvar raspršena u drugoj tvari pri čemu raspršena tvar čini disperznu fazu, a tvar u kojoj je druga tvar raspršena naziva se disperzno sredstvo.⁷

Svojstva disperznog sustava ovise o veličini čestica disperzne faze te prema veličini raspršenih čestica disperzne faze u disperznom sredstvu razlikuje se nekoliko tipova disperznih sustava:

a) Grubo disperzni sustavi ili suspenzije

Suspenzije su heterogene smjese u kojima su disperzne faze veće od 200 nm. Takve čestice brzo sedimentiraju, pa je disperznu fazu moguće odvojiti dekantacijom ili filtracijom.

b) Koloidno disperzni sustavi ili solovi

U koloidnim sustavima je veličina čestice disperzne faze od 1 do 200 nm. Karakterizira ih Tyndallov efekt u kojem koloidne čestice rasipaju zraku svjetlosti u svim smjerovima i tako čine zraku vidljivom.

c) Molekulsko disperzni sustavi ili prave otopine

Čestice disperzne faze raspršene su do razine molekula ili iona i manje su od 1 nm.

Stupanj disperzije je odnos zbroja površina čestica disperzne faze prema zbroju njihovog volumena:

$$\text{Stupanj disperzije} = \frac{\sum \text{površina}}{\sum \text{volumen}} \quad (1)$$

Stupanj disperzije je obrnuto proporcionalan dimenziji čestica što znači da sitnije čestice imaju veći stupanj disperzije.

1.2. Koloidni sustavi

Koloidno disperzni sustavi su heterogeni sustavi i podvrsta su disperznih sustava koji imaju čestice veličine od 1 do 200 nm.⁷ Ponekad i veće čestice s promjerom do čak 50 µm ili pak male čestice do 0,5 nm mogu imati koloidna svojstva.⁸

Disperžno sredstvo i disperzna faza kod koloidnih sustava mogu biti plinovi, tekućine i krutine. U tablici 1 su prikazani nazivi pojedinih sustava u odnosu na agregatna stanja.

Tablica 1. Disperzni sustavi u odnosu na agregatna stanja⁹

Faza \ Sredstvo	Plin	Kapljevina	Krutina
Plin	-	Pjena	Kruta pjena
Kapljevina	Tekući aerosol	Emulzija	Gel
Krutina	Kruti aerosol	Sol	Kruti sol

Prema veličini čestica koloidni sustavi mogu biti monodisperzni, kada su čestice jednake veličine i polidisperzni, kada su čestice različitih veličina.¹⁰

Prema obliku čestica koloidni sustavi mogu biti globularni (sferni), dvodimenzionalni (filmovi) i jednodimenzionalni (igličasti).

Prema sposobnosti apsorpcije molekula disperznog sredstva koloidni sustavi se dijele na liofilne, liofobne i asocirane koloide, odnosno na hidrofilne i hidrofobne koloide kada je voda disperžno sredstvo. Liofilni koloidi općenito imaju neke kemijske sličnosti s disperznim sredstvom, tj. s otapalom, kao što su $-OH$ i $-NH_2$ skupine koje stvaraju jake vodikove veze i tako stabiliziraju koloid.^{11, 12} Liofobni koloid je onaj u kojemu postoje samo slabe privlačne sile između otapala i površina koloidnih čestica¹² te ne pokazuje afinitet prema disperznom sredstvu. Liofobnim koloidima pripadaju koloidi metala srebra. Asocirani koloidi sastoje se od stotina ili tisuća udruženih molekula koje imaju afinitet za polarna i nepolarna otapala.

1.3. Svojstva koloidnih sustava

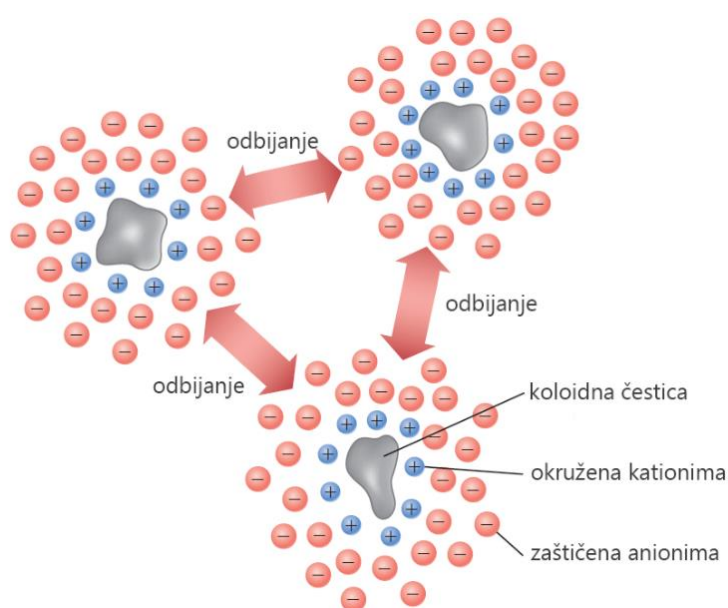
Karakteristična svojstva koloidnih sustava ne ovise o prirodi čestica nego o njihovoj veličini.⁸ Čestice koloida su dovoljno velike da raspršuju vidljivu svjetlost kada su dispergirane u otapalu, ali ipak nisu toliko velike da bi se taložile.¹² Koloidne čestice imaju veliku specifičnu površinu koja privlači druge

čestice preko različitih međumolekularnih sila.¹³ Povećanje površine usitnjavanjem čestica prikazano je u tablici 2.

Tablica 2. Povećanje površine usitnjavanjem čestica⁷

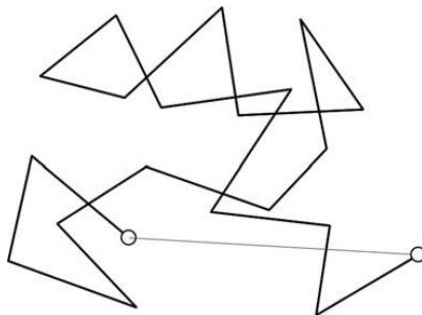
Duljina brida kocke	Broj nastalih čestica	Ukupna površina nastalih čestica
1 cm	1	6 cm ²
1 mm	10 ³	60 cm ²
10 nm	10 ¹⁸	600 m ²

Zbog velike specifične površine čestica velika je i površinska energija, ali unatoč tome ne dolazi do koagulacije čestica.⁷ Ne talože se, odnosno ne koaguliraju, zato što čestice imaju nabijene površine koje stabiliziraju koloid pomoću ion-dipolnih veza.¹³ Takvo svojstvo se može pojasniti na primjeru ionskih parova AgCl. Ako se pretpostavi da ionski parovi AgCl tvore male čestice i ako su Ag⁺ ioni prisutni u značajnoj koncentraciji u otopini, oni kao pozitivni ioni mogu privlačiti negativne Cl⁻ ione na površinu čestice. Na taj način nakupina AgCl ionskih parova postaje pozitivno nabijena što omogućuje privlačenje sekundarnog sloja aniona. Čestice, okružne slojem iona, se međusobno odbijaju i tako je onemogućeno njihovo taloženje.¹² Na slici 1 je grafički prikaz stabilizacije koloida.



Slika 1. Grafički prikaz stabilizacije koloida s anionima i kationima¹²

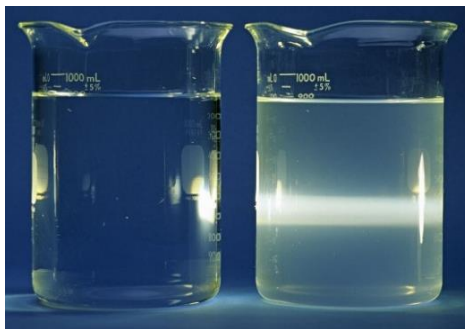
Koloidne čestice karakterizira lebdjenje u disperznom sredstvu i čestice su u stalnom pokretu, slika 2.¹⁰ Takvo gibanje naziva se Brownovo gibanje. Brownovo gibanje je kaotično i neprestano kretanje koloidnih čestica koje je posljedica nasumičnih sudara molekula sa stjenkom ili međusobnih sudara u disperznom sredstvu.⁸



Slika 2. Shematski prikaz Brownovog gibanja⁸

1.3.1. Tyndallov efekt

Tyndallov efekt, slika 3, je pojava raspršivanja svjetlosti na pojedinim česticama koloidnih dimenzija u otopini.⁷ Količina raspršenja ovisi o frekvenciji svjetlosti i gustoći čestica.



Slika 3. Usporedba raspršenja zrake svjetlosti na koloidnoj (desno) i pravoj otopini¹⁴

Primjeri Tyndallovog efekta:¹⁴

- Efekt se može vidjeti ako se u čašu vode stavi kap mlijeka i zatim osvijetli s uskom zrakom svjetlosti.
- Kada se upale automobilska svjetla u magli, kapljice vode raspršuju svjetlost.
- Plava boja očiju nastaje u prozirnom sloju iznad šarenice oka.

1.4. Metode dobivanja koloidnih sustava

Koloidni sustavi dobivaju se disperzijskim i kondenzacijskim metodama. Kod disperzijskih metoda polazi se od krute faze, grubo disperznih suspenzija ili taloga.¹⁰ Čvrste tvari se mljevenjem u koloidnom mlinu usitnjavaju u vrlo fini disperzni prah. Za usitnjavanje se može koristiti i ultrazvuk pri čemu nastaju solovi.¹⁰ Talozi i grubo disperzne faze prelaze koloidno u otopinu ako su prisutne neznatne količine peptizatora. Za sprječavanje ponovnog stvaranja krupnijih čestica upotrebljavaju se stabilizatori.

Kondenzacijske metode, za razliku od disperzijskih metoda, zasnivaju se na grupiranju sitnijih čestica u krupnije agregate čije dimenzije spadaju u područje koloidnih sustava. Otopljena tvar u jednom otapalu se dovodi u drugo otapalo koje se miješa s prvim, a u kojem je tvar netopljiva.¹⁰ Metode kondenzacije zasnivaju se na različitim kemijskim reakcijama taloženja pri kojima nastaje netopljivi produkt koji taloži.¹⁰ Također je koloide moguće prirediti reakcijama oksidacije, hidrolize, dvostruke izmjene i metodom električnog raspršivanja.

1.5. Srebro

Srebro je element 11. (IB) skupine ili skupine bakra. Kao elementarna tvar srebro je bijeli sjajni metal, neobično kovak i rastezljiv. Ima manji električni otpor i veću toplinsku vrijednost od bilo kojega drugog metala.¹⁵ Neka svojstva srebra nalaze se u tablici 3.

Koncentracija srebra u prirodi je relativno niska i iznosi oko 10 ppm.¹⁶ Srebro se uglavnom nalazi u sklopu olovnih i bakrenih ruda koje su ujedno i glavni izvor za dobivanje srebra. Ponegdje se može naći i elementarno srebro ili u obliku argentita.¹⁵

Najvažniji spojevi srebra pripadaju stupnju oksidacije +1, dok su spojevi stupnja oksidacije +2 i +3 malobrojni i teško se dobivaju. Među spojevima srebra stupnja oksidacije +1 najzanimljiviji su halogenidi i to srebrov fluorid, srebrov klorid, srebrov bromid i srebrov jodid.

Tablica 3. Svojstva srebra^{7, 17}

Atomski broj	47
Relativna atomska masa	107,868 g/mol
Elektronska konfiguracija	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Boja	Srebrna, bijeli sjajni metal
Struktura	Plošno centrirana kocka
Vrelište	2212 °C
Talište	962 °C
Gustoća	10,5 g/cm ³
Metalni radijus	0,144
Ionski radijus	M ⁺ = 113 pm
	M ²⁺ = 89 pm

1.6. Koloidno srebro

Kao i većina plemenitih metala, srebro stvara vrlo stabilne koloidne otopine u vodi. Većina komercijalnih koloida srebra ima prosječnu veličinu čestica između 10 i 50 nm što odgovara specifičnoj površini srebra od 50 do 250 m²/g. Nanočestice srebra, za razliku od srebra s većim česticama, u otopini daju boju koja varira od žute do smeđe.¹⁶

1.6.1. Primjena koloidnog srebra

Nanočestice srebra su posebno zanimljive zbog njihovih jedinstvenih svojstava koji se koriste u antimikrobnim primjenama, biosenzorskim materijalima, kompozitnim vlaknima, kriogenim supravodljivim materijalima, kozmetici i u elektroničkim komponentama.¹⁸ Materijali i spojevi koji sadrže srebro imaju veliku ulogu u liječenju opekline.¹⁹ Popis nekih važnih primjena nanočestica srebra je dan u tablici 4.

Šira primjena koloidnog srebra započela je otkrićem površinski poboljšanog Ramanovog raspršenja svjetlosti u ranim 1970-ima.²⁰

Dawei i suradnici su objavili da koloidno srebro može potencijalno unaprijediti efikasnost lijekova protiv leukemije.²¹

Prekomjerna konzumacija koloidnog srebra može uzrokovati argiriju. Argirija je pojava taloženja čestica srebra u koži i sluznici nakon dugotrajne upotrebe srebrnih preparata. Koža i sluznice pri tome postaju sivkasto obojene.²²

Tablica 4. Važne primjene nanočestica srebra¹⁸

Primjena
Liječenje akni
Liječenje dermatitisa
Inhibicija HIV-1
Napredna Ramanova spektroskopija
Antimikrobno djelovanje
Molekularni pregled stanica raka
Premazivanje liječničke odjeće
Premazivanje kirurške mreže za rekonstrukciju zdjelice
Premazivanje zatvarača maske za disanje
Premazivanje zglobnih implantata
Ortopedske čarape
Hidrogel za zamatanje rana

1.7. Metode dobivanja koloidnog srebra

Koloidno srebro se uglavnom proizvodi redukcijom razrijeđene otopine srebrovog nitrata¹⁶, ali osim kemijskim metodama moguće je nanočestice srebra dobiti i fizikalnim metodama. Nekoliko tehnika dobivanja nanočestica je prikazano u tablici 5.

1.7.1. Fizikalne metode

Isparavanje-kondenzacija i laserska ablacija²³ su najvažniji fizikalni postupci dobivanja koloidnog srebra. Prednost fizikalnih metoda je odsutnost onečišćenja otapala i jednolika raspodjela čestica.

Nedostatak u slučaju korištenja cijevne peći pri atmosferskom tlaku je u tome što zahtjeva potrošnju velike količine energije i puno vremena da se postigne toplinska stabilnost.¹⁸ Jedan od načina kako se može riješiti taj

nedostatak je korištenjem malog keramičkog grijača za isparavanje, jer je temperaturni gradijent u blizini grijače površine vrlo strm u odnosu na gradijent u cijevnoj peći.²⁴

Najveća prednost dobivanja nanočestica srebra laserskom ablacijom u odnosu na druge tehnike dobivanja metalnih koloida je izostanak kemijskih reagensa u otopinama te se tako dobivaju čisti metalni koloidi.²⁵

Od ostalih fizikalnih metoda, koristi se metoda elektrolučnog izboja¹ i metoda izravnog prskanja metala u tekućinu.²⁶

Tablica 5. Neke metode dobivanja nanočestica srebra¹⁸

Metoda	Prekursor	Reducens	Stabilizator	Veličina, nm
Kemijska redukcija	AgNO ₃	DMF	-	<25
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Natrijev borohidrid	Surfaktin	3-28
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Trinatrijev citrat	Trinatrijev citrat	30-60
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Askorbinska kiselina	-	200-650
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Natrijev borohidrid	DDA	7
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Parafin	Oleilamin	10-14
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Dekstroza	PVP	22
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Hidrazin	-	2-10
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Etilen glikol	PVP	5-25
Fizikalni proces	Ag žice	-	-	10
Fizikalni proces	AgNO ₃	-	Natrijev citrat	14-27
Fotokemijska red.	AgClO ₄	Etilen glikol	-	17-70
Fotokemijska red.	Ag ₂ SO ₄	X-zrake	-	28
Fotokemijska red.	AgNO ₃	UV svjetlost	-	4-10
DMF: N,N'-dimetilformamid; DDA: dodekanska kiselina; PVP: polivinilpirolidon				

1.7.2. Kemijske metode

Uobičajena kemijska metoda sinteze nanočestica srebra je kemijska redukcija s organskim i anorganskim reducensima. Kao reducens se koriste natrijev citrat, trinatrijev citrat^{27, 28}, natrijev askorbat, natrijev borohidrat,

elementarni vodik, Tollensov reagens, eriokrom crno T²⁹, N,N'-dimetilformamid³, polietilengliko-blok kopolimeri i dr. Reducensi reduciraju Ag⁺ ione u Ag⁰ nakon čega dolazi do aglomeracije u oligomerne klastere koji u konačnici dovode do formiranja koloidnih čestica srebra.¹⁸ U nekim slučajevima je potrebno koristiti stabilizatore kako bi se ograničio rast čestica te spriječila njihova sedimentacija i aglomeracija.¹⁸

Sve su češća istraživanja zelene sinteze koja kao reducense koriste prirodne spojeve poput ekstrakta mirisne metvice³⁰, meda³¹, bijelog šećera³², arapske gume³³, šećera dobivenog iz kukuruza³⁴, sericina dudovog svilca³⁵ i dr.

Sinteza je moguća i korištenjem rotirajućeg disk reaktora s glukozom i škrobom kao jeftinim i netoksičnim stabilizatorima³⁶. Dobivene su čestice veličine do 10 nm i ostale su stabilne duže od 40 dana³⁷.

Čestice veličine 2-6 nm su dobivene sintezom pomoću listova eukaliptusa³⁸.

Od ostalih kemijskih metoda koriste se još i metode gama zračenja, metode elektronskog zračenja, fotokemijske metode, mikrovalna obrada i termalna razgradnja srebrovog oksalata i sintetske biološke metode.¹⁸

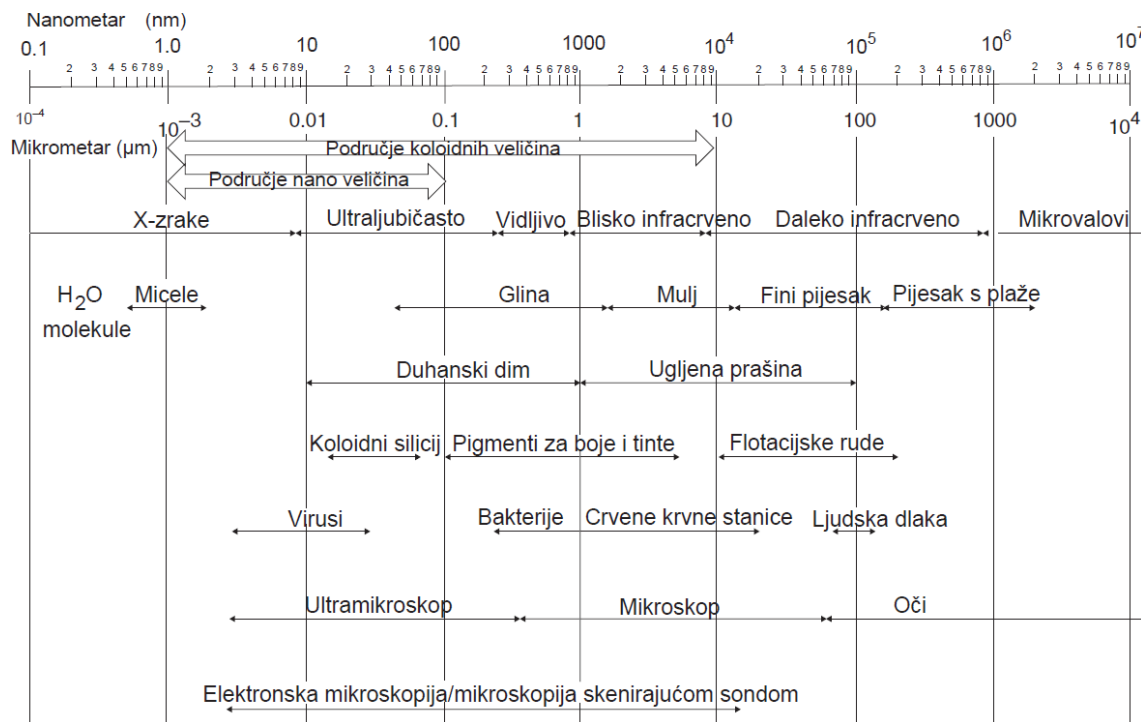
1.8. Karakterizacija koloidnog srebra

Dostupne su razne metode za procjenu veličine čestica i njihovu raspodjelu, slika 4. Napredne metode u pravilu su bolje i točnije, ali se za potrebe kontinuiranih mjerenja u industriji, češće biraju jednostavnije metode.⁸

Najjednostavniji način za procjenu koncentracije nastalog koloidnog srebra u otopini je praćenje napona i jakosti struje iz kojih se preko Faradayeva zakona može izračunati broj iona srebra u otopini. Za procjenu količine ionskog srebra mjerenjem vodljivosti može koristiti PWT mjerač (engl. *Pure Water Tester*). TDS mjeračem (engl. *Total Dissolved Solids*) se koncentracija određuje mjerenjem količine otopljenih minerala u otopini.³⁹

Veličina čestica se može procijeniti korištenjem UV/Vis spektrofotometra i analizom spektrograma PWHM metodom (engl. *Peak Width at Half Maximum*).

PWHM ili FWHM metoda (engl. *Full Width at Half Maximum*) može se koristiti i za procjenu raspodjele čestica u otopini. Što je pik širi to je šira raspodjela i veličina čestica.⁴ DLS analiza (engl. *Dynamic Light Scattering*) također može se koristiti za procjenu veličine čestica, a PCS analiza (engl. *Photon Correlation Spectroscopy*) daje prikaz disperzije čestica u otopini.³⁹



Slika 4. Procjene veličine uobičajenih čestica i neke metode za karakterizaciju koloidnih čestica⁸

Za određivanje stvarne koncentracije srebra u otopini koristi se atomska emisijska spektrometrija. Za određivanje oblika i veličine čestica srebra koristi se transmisijski elektronski mikroskop. XRD analizom (engl. *X-ray diffraction*) se može provjeriti čistoća dobivenih čestica, a AFM analizom (engl. *Atomic-Force Microscopy*) se dobiva pregled raspodjele veličine čestica. Zajednička osobina ovih metoda analize je visoka cijena opreme koja je potreba za njihovu provedbu pa se češće koriste metode procjene.

1.8.1. Mie metoda

Metoda se temelji na Mie teoriji koja se primjenjuje za čestice malih dimenzija, uzimajući u obzir optička svojstva uzorka te difuziju i apsorpciju svjetlosti. Mie teorija polazi od sljedećih pretpostavki:⁴⁰

- Čestice su sfernog oblika.
- Prije mjerenja veličine čestica, mjeri se raspršenje svjetlosti koje daje jako razrijeđena suspenzija uzorka, tzv. pozadinska slika.
- Optička svojstva medija i čestica su poznata.
- Čestice su homogeno raspodijeljene u mediju.

Bitan parametar koji se može izračunati korištenjem Mie teorije je poprečni presjek. Poprečni presjek je geometrijska vrijednost koja povezuje upadnu svjetlost s raspršenom, apsorbiranom i poništenom energijom. Iz Mie teorije moguće je za proizvoljnu sfernu česticu izračunati apsorbirani, raspršeni, jednađba 2, i poništeni poprečni presjek, jednađba 3:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)Re\{a_n + b_n\} \quad (3)$$

gdje su k i n optički koeficijenti, a a_n i b_n koeficijenti raspršenja. Poništena energija jednaka je zbroju raspršene i apsorbirane energije, pa je apsorpcijski poprečni presjek jednak:

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} \quad (4)$$

Detaljnu razradu Mie teorije napravili su Bohren i Huffman.⁴¹

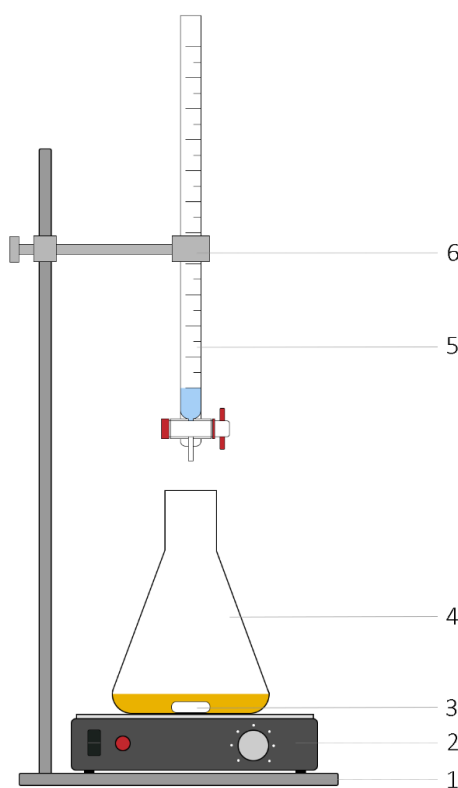
2. Eksperimentalni dio

2.1. Kemikalije

U radu je korišten srebrov nitrat tvrtke, p.a., T.T.T. (Sveta Nedjelja, Hrvatska). Kao reduzens korišten je natrijev borohidrid ($w = 97\%$) tvrtke Alfa Aesar (Ujedinjeno Kraljevstvo) u granulama. Za pripremu razrijeđenih otopina korištena je destilirana voda s pH vrijednosti 7,38 i 6,08, te demineralizirana voda s pH vrijednosti 7,05.

2.2. Priprava otopina

Srebrov nitrat je pripremljen s destiliranom vodom u tikvicama od 100 mL u četiri koncentracije od $0,0005 \text{ mol/dm}^3$, $0,0010 \text{ mol/dm}^3$, $0,0015 \text{ mol/dm}^3$ i $0,0020 \text{ mol/dm}^3$ s odvagama od 0,0085 g, 0,0170 g, 0,0255 g i 0,0340 g. Natrijev borohidrid je pripremljen s destiliranom vodom u tikvici od 500 mL u koncentraciji od $0,0020 \text{ mol/dm}^3$ s odvagom od 0,0378 g. Sve su otopine do vremena provedbe eksperimenta skladištene u mraku.



Slika 5. Shematski prikaz aparature za sintezu koloidnog srebra: 1. metalni stalak, 2. magnetska miješalica, 3. magnetsko miješalo, 4. Erlenmeyerova tikvica, 5. bireta, 6. metalna hvataljka.

2.3. Sinteza koloidnog srebra

Sinteza koloidnog srebra je provedena metodom kemijskog taloženja redukcijom s natrijevim borohidridom. Pomoću menzure je preneseno 30 ml pripremljene otopine natrijeva borohidrida u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 ml. Tikvica je zatim uronjena u ledenu kupelj. Nakon 20 minuta se tikvica postavila na magnetsku miješalicu. U tikvicu se stavi magnetno miješalo i uključi se magnetska miješalica tako da bude intenzivno miješanje, a da nema prskanja. Otopina srebrovog nitrata je ulivena u biretu, a 10 mL se ispušta u tikvicu kap po kap, otprilike jedna kap svake sekunde. Nakon dodatka srebrovog nitrata miješanje se odmah prekine kako ne bi došlo do agregacije čestica. Postupak je proveden jednako za svaku pripremljenu koncentraciju srebrovog nitrata od najniže koncentracije prema višim. Aparatura je prikazana na slici 5.

2.4. Aparatura za analizu nastalih koloida srebra

Nastala otopina koloida je prenesena u plastičnu bočicu od 100 mL i pomoću lasera ($\lambda = 630\text{-}680\text{ nm}$) je provjeren intenzitet Tyndallovog efekta. Zatim je izmjerena apsorbancija otopine pomoću UV/Vis spektrofotometra Analytik Jena SPECORD® 200 Plus Edition 2010, slika 6, s kvarcnim kivetama duljine optičkog puta od 1 cm u području valnih duljina od 300-600 nm. pH Vrijednost otopina izmjerena je pH-metrom s pripadajućom elektrodom (Schott handylab LF12). Nakon 14 dana ponovno je izmjerena apsorbancija i pH vrijednost.

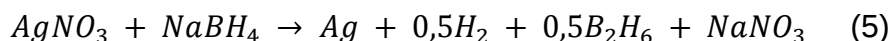


Slika 6. Analytik Jena SPECORD® 200 Plus Edition 2010 UV/Vis spektrofotometar

3. Rezultati i rasprava

3.1. Kemijska reakcija

Reakcija redukcije srebra s natrijevim borohidridom iz Ag^+ u Ag^0 se odvija prema jednadžbi 5:



3.2. Boja

Prvi indikator razlike dobivenih otopina je njihova boja. Tako je reakcijom NaBH_4 koncentracije $0,0020 \text{ mol/dm}^3$ s AgNO_3 koncentracije $0,0005 \text{ mol/dm}^3$ nastala otopina tamno žute boje (uzorak 1). Reakcijom s AgNO_3 koncentracije $0,0010 \text{ mol/dm}^3$ nastala je otopina žute boje (uzorak 2). Reakcijom s AgNO_3 koncentracije $0,0015 \text{ mol/dm}^3$ nastala je otopina smeđe boje (uzorak 3), a reakcijom s AgNO_3 koncentracije $0,0015 \text{ mol/dm}^3$ nastala je otopina tamno smeđe do crne boje (uzorak 4). Nakon 14 dana stajanja u mraku, boje su djelomično izgubile svoj intenzitet. Otopina pripremljena s AgNO_3 koncentracije $0,0015 \text{ mol/dm}^3$ je promijenila boju iz smeđe u sivo crnu. Otopine različitih koncentracija poredane jedna do druge, neposredno nakon sinteze i 14 dana nakon sinteze, prikazane su na slici 7 (serija 1).



Slika 7. Otopine koloidnog srebra pripremljene destiliranom vodom s $\text{pH} = 7,38$ poredanih s lijeva na desno počevši s najnižom koncentracijom. Slika desno prikazuje stanje boja otopina nakon 14 dana.

Prilikom ponavljanja eksperimenta dobivene su otopine sive i crne boje, slika 8, što ukazuje na činjenicu da se jedan ili više uvjeta promijenio prilikom rada ili je tijekom rada došlo do kontaminacije otopina. Nakon nekoliko dana otopina se razbistrila, a na dnu se stvorio crni talog (serija 2).



Slika 8. Otopine koloidnog srebra pripremljene destiliranom vodom poredanih s lijeva na desno počevši s najnižom koncentracijom.

Serijska 3 je stoga napravljena pripremajući otopine s demineraliziranom vodom. Sve dobivene otopine su bile tamno žute do smeđe boje, slika 9.



Slika 9. Otopine koloidnog srebra pripremljene demineraliziranom vodom s $pH = 7,05$ poredanih s lijeva na desno počevši s najnižom koncentracijom.

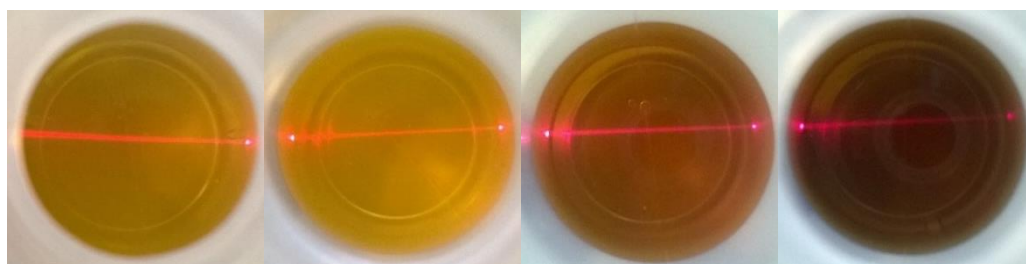
Serijska 4 napravljena je s destiliranom vodom iz drugog izvora. Dobivene su tri otopine žuto smeđe boje. Žute boje je bila otopina s najmanjom koncentracijom srebra, slika 10.



Slika 10. Otopine koloidnog srebra pripremljene demineraliziranom vodom s $pH = 6,08$ poredanih s lijeva na desno počevši s najnižom koncentracijom.

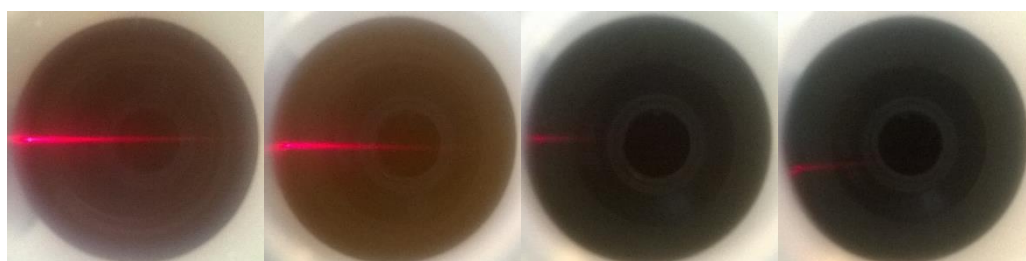
3.3. Tyndallov efekt

Sve četiri dobivene otopine su pokazivale Tyndallov efekt što ukazuje da je u sva četiri slučaja nastala određena količina koloidnih čestica. Kod prve tri otopine zraka prolazi cijelim promjerom plastične bočice (4 cm) dok kod otopine s najvećom koncentracijom srebra zraka pred kraj lagano počinje gubiti intenzitet.



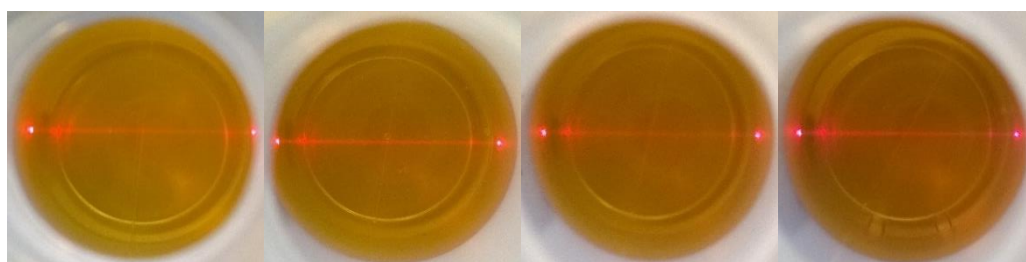
Slika 11. Tyndallov efekt prve serije otopina poredanih s lijeva na desno počevši s najnižom koncentracijom. Zraka lasera prodire kroz otopinu s lijeve strane.

U drugoj seriji laserska zraka je sve manje pokazivala Tyndallov efekt kako je koncentracija srebra u otopina rasla, slika 12.



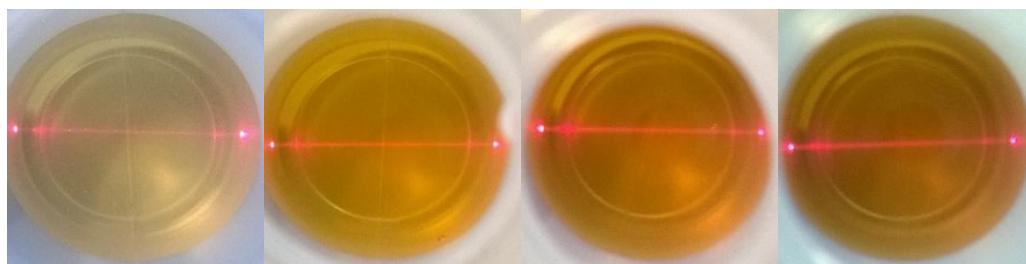
Slika 12. Tyndallov efekt druge serije otopina.

U trećoj seriji sve otopine su pokazivale Tyndallov efekt sličnog intenziteta što znači da su u sve četiri pripremljene otopine dobivene čestice sličnih veličina, slika 13.



Slika 13. Tyndallov efekt treće serije otopina.

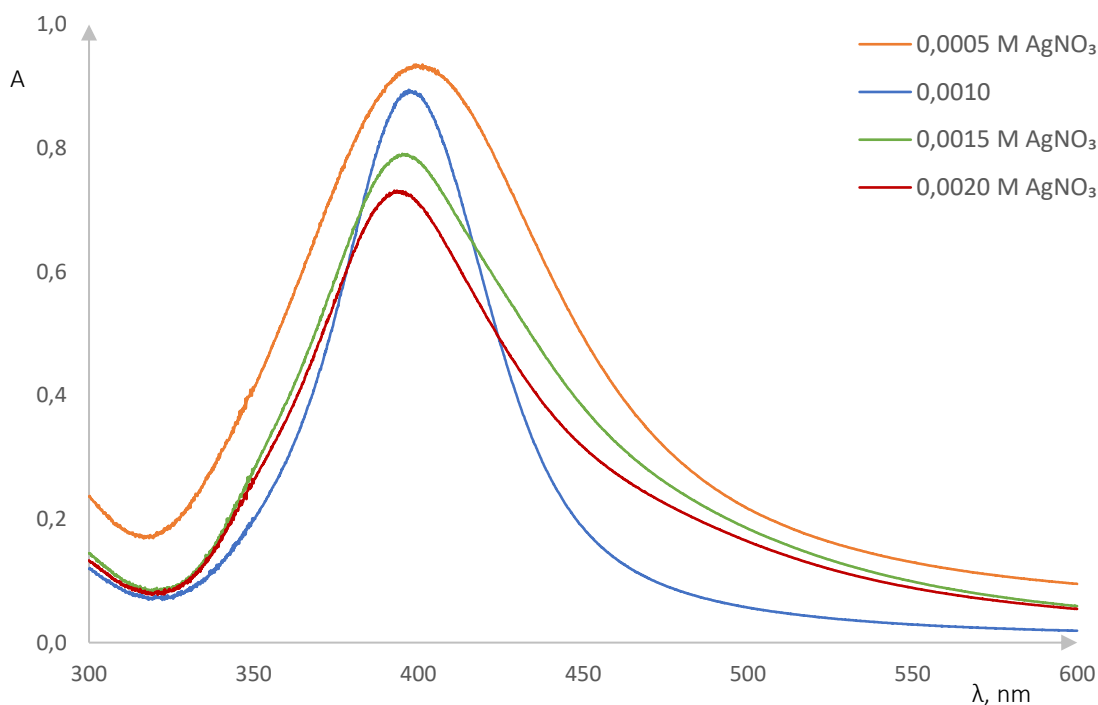
Četvrta serija otopina je također pokazivala prisutstvo koloidnih čestica Tyndallovim efektom, slika 14.



Slika 14. Tyndallov efekt četvrte serije otopina.

3.4. UV/Vis analiza

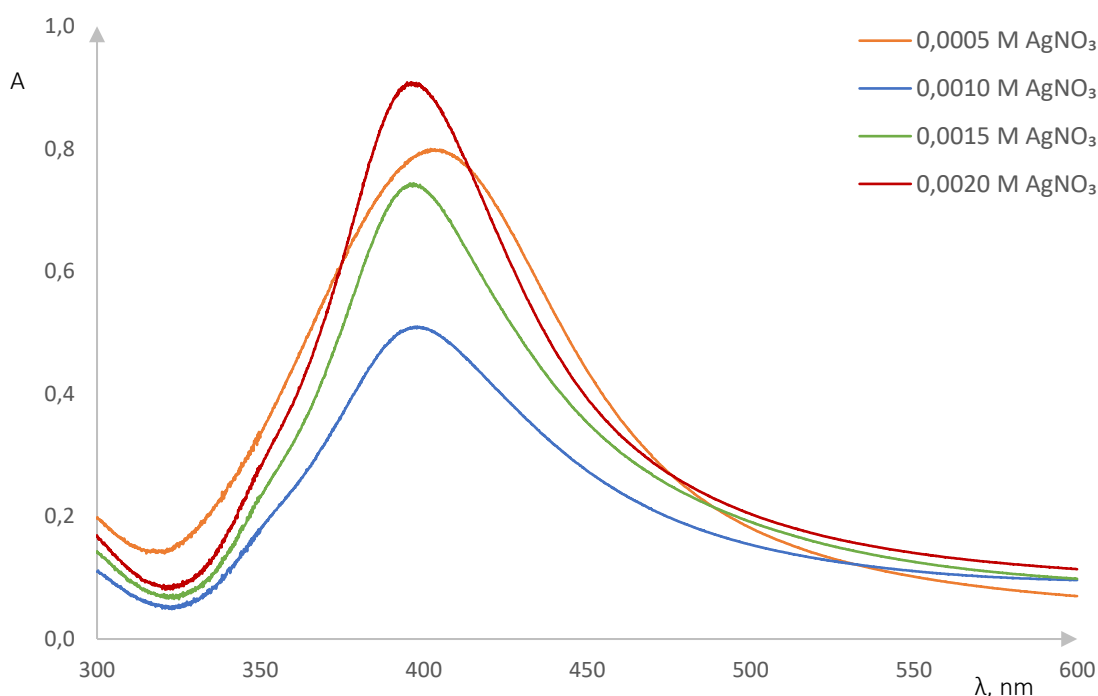
UV/Vis analiza je pokazala da koloidno srebro apsorbira zračenje valne duljine 390-402 nm. Prilog 6 prikazuje apsorpcijske pikove i pripadajuće apsorbancije za svaku pripremljenu otopinu, dok su pojedinačni spektri su prikazani u prilogima 1 – 5. Iz dobivenih apsorpcijskih spektara može se vidjeti kako apsorbancija pada s porastom koncentracije srebra.



Slika 15. Apsorpcijski spektar prve serije otopina

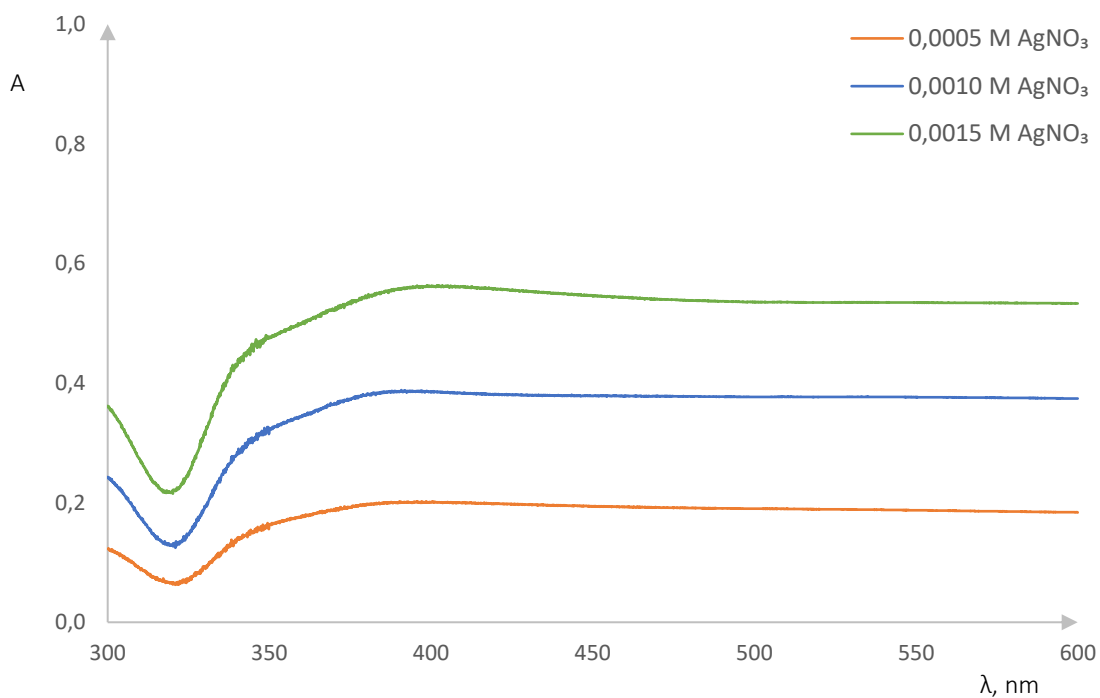
U zajedničkom apsorpcijskom spektru za mjerenja prve serije napravljena neposredno nakon sinteze, slika 15, vidljivo je da spektar otopine dobivene iz otopine AgNO_3 koncentracije $0,0010 \text{ mol/dm}^3$ ima najuži apsorpcijski pik što znači da je s tom koncentracijom dobivena najpovoljnija raspodjela veličina čestica.

Zajednički apsorpcijski spektar, slika 16, za mjerenja prve serije napravljena 14 dana nakon sinteze pokazuje da je najstabilnija otopina s najvećom koncentracijom srebra, a najnestabilnija otopina dobivene iz otopine AgNO_3 koncentracije $0,0010 \text{ mol/dm}^3$.



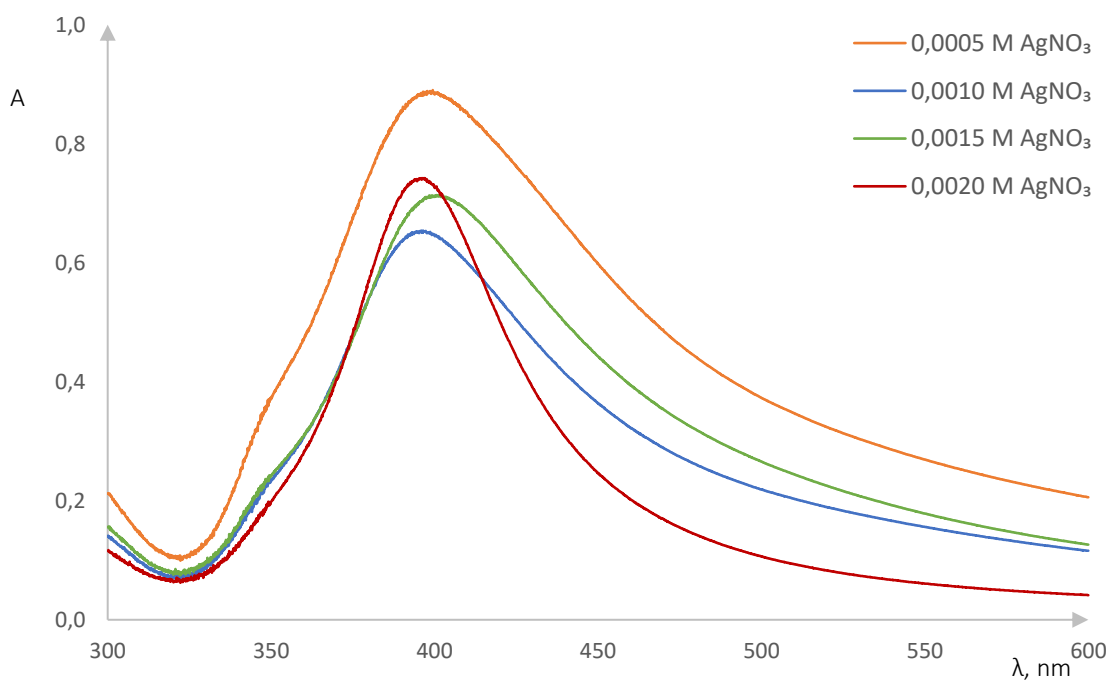
Slika 16. Apсорpcijski spektar prve serije otopina nakon 14 dana

Apsorpcijski spektar druge serije otopina, slika 17, pokazuje široke apsorpcijske pikove što znači da je riječ o otopinama koje sadrže veće čestice srebra i to je u skladu s činjenicom da je nakon nekoliko dana došlo do sedimentacije čestica.



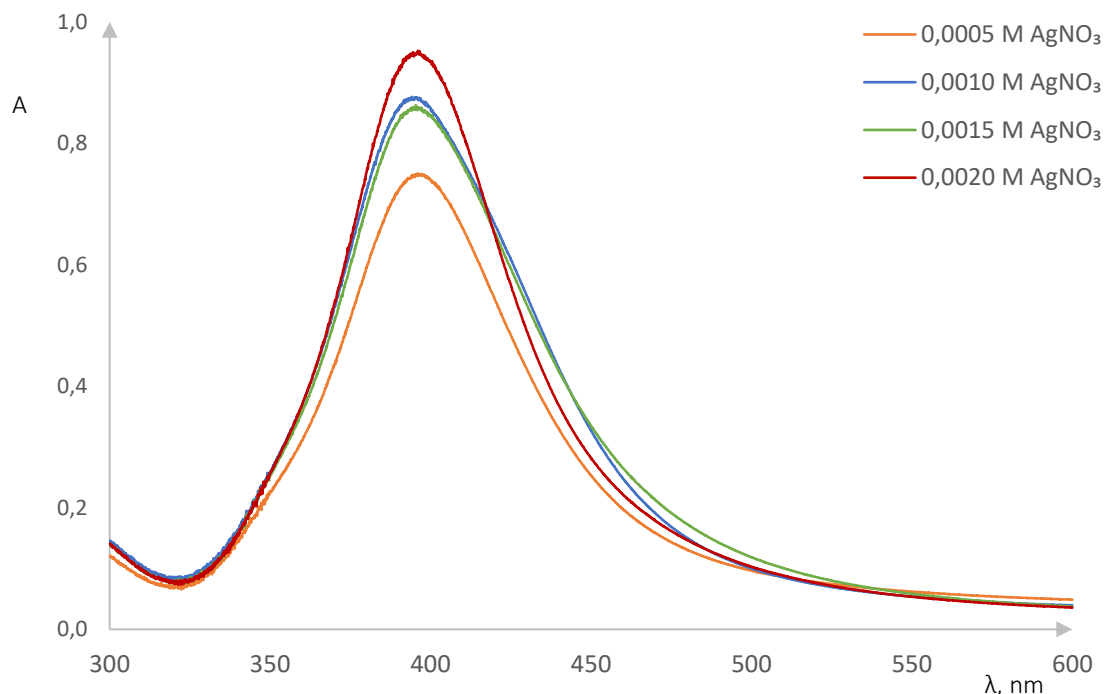
Slika 17. Apsorpcijski spektar druge serije otopina

Zajednički apsorpcijski spektar treće serije, slika 18, otopina pripremljenih demineraliziranom vodom pokazuje da, za razliku od ostalih dobivenih spektara, najvišu apsorbanciju ima otopina s najnižom koncentracijom srebra.



Slika 18. Apsorpcijski spektar treće serije otopina

Apsorpcijski spektar četvrte serije, slika 19, pokazuje da najveću apsorpciju ima otopina s najvišom koncentracijom srebra, a najmanju ona s najnižom koncentracijom.



Slika 19. Apsorpcijski spektar četvrte serije otopina

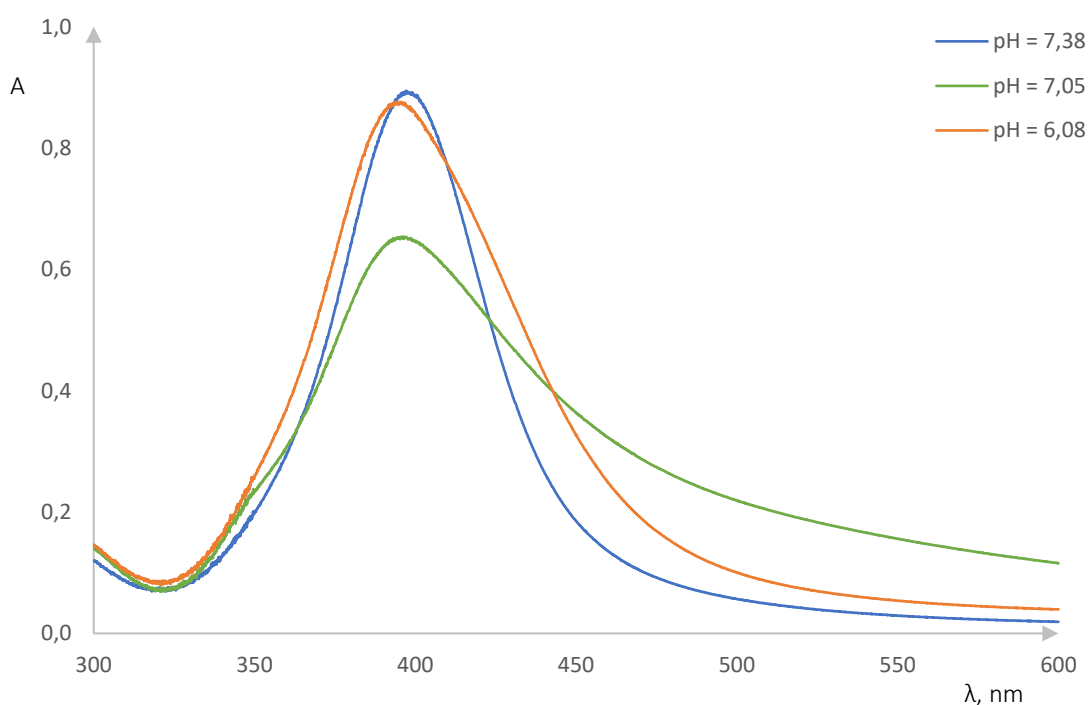
3.5. pH vrijednost

Za svaku pripremljenu otopinu izmjeren je pH neposredno nakon sinteze, a za prvu seriju otopina pH vrijednost je ponovno izmjerena 14 dana nakon sinteze. Vrijednosti pH za sve otopine su dane u prilogu 7, dok je promjena pH za prvu seriju prikazana u tablici 6. Nakon 14 dana pH vrijednost se smanjila za 0,67-0,88 što znači da se s vremenom kiselost koloidne otopine srebra povećava.

Tablica 6. Promjena pH vrijednosti 14 dana nakon sinteze

$c(\text{AgNO}_3)$, mol/dm^3	pH	pH nakon 14 dana	ΔpH
0,0005	8,50	7,83	0,67
0,0010	8,63	7,75	0,88
0,0015	8,39	7,62	0,77
0,0020	8,35	7,49	0,86

Prilikom ponavljanja eksperimenta ustanovljeno je da sinteza koloidnog srebra ovisi i o pH vrijednosti vode s kojom se pripremaju otopine. Promjena intenziteta apsorbancije s obzirom na pH vode je prikazana na slici 20. Vidljivo je da povećanjem pH vrijednosti apsorbancija opada, ali za bolje razumijevanje utjecaja pH vrijednosti potrebno je provesti dodatna istraživanja.



Slika 20. Promjena apsorbancije u odnosu na pH pri $c(\text{AgNO}_3) = 0,0010 \text{ mol/dm}^3$

3.6. Veličina čestica

Veličina čestica je procijenjena PWHM metodom. Postupak procijene je opisan u prilogu 8. Izmjerene širine pikova na polovici apsorpcijskog maksimuma za sve serije otopina su dane u tablici 7. Za drugu seriju mjerenja zbog prevelike širine pika nije bilo moguće izmjeriti širinu na polovici apsorpcijskog maksimuma.

S.D. Solomon i suradnici⁴² su u svom istraživanju iz UV/Vis apsorpcijskih spektara PWHM metodom su dobili širinu pika 50-70 nm. Transmisijskim elektronskim mikroskopom pokazali da je pri toj širini pika i apsorpcijskom maksimumu 395-405 nm veličina koloidnih čestica srebra 10-14 nm.

Tablica 7. Širina pika na polovici apsorpcijskog maksimuma

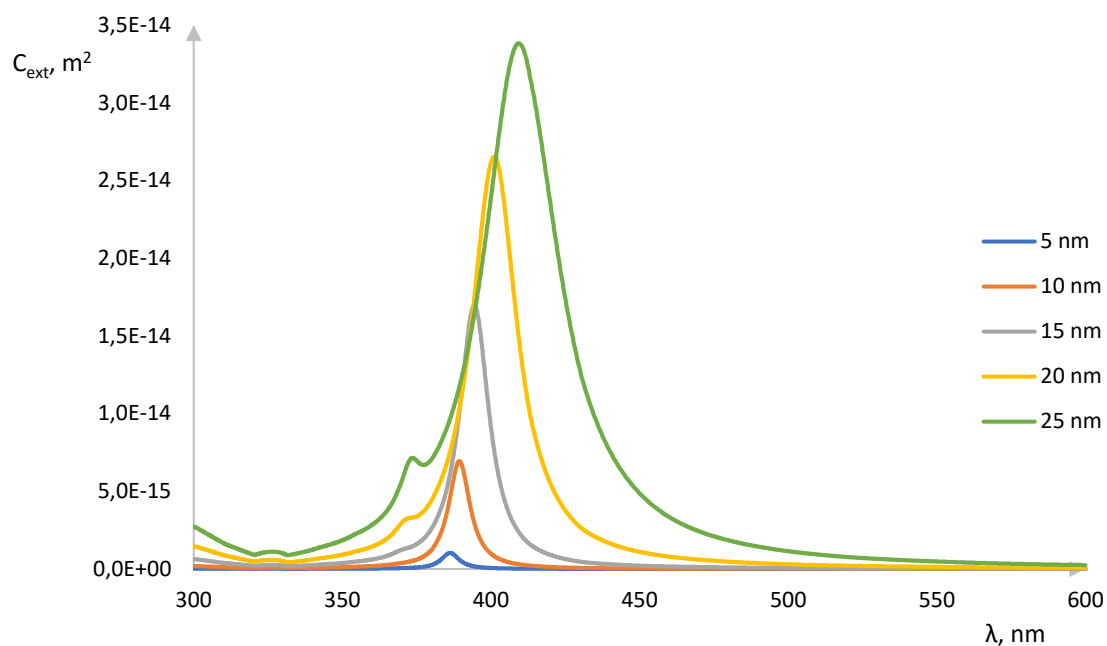
$c(\text{AgNO}_3)$, mol/dm ³	$\Delta\lambda_1$, nm	$\Delta\lambda_1$, nm (nakon 14 dana)	$\Delta\lambda_2$, nm	$\Delta\lambda_3$, nm	$\Delta\lambda_4$, nm
0,0005	82,95	84,14	-	106,23	63,75
0,0010	52,69	83,90	-	84,98	68,65
0,0015	78,32	74,03	-	91,11	67,94
0,0020	71,94	69,56	-	58,90	59,62

Jegatha Christy i suradnici³ su sintetizirali koloidno srebro pomoću N,N'-dimetilformamida i dobili su širinu pika od 66 nm pri apsorpcijskom maksimumu od 410 nm, a TEM analizom su ustanovili da se radi o česticama veličine od 12-22 nm.

Koloidno srebro sintetizirano pomoću sericina dudovog svilca ima čestice veličine oko 15 nm pri apsorpcijskom maksimumu od 399 nm sa širinom pika od 60 nm³⁵.

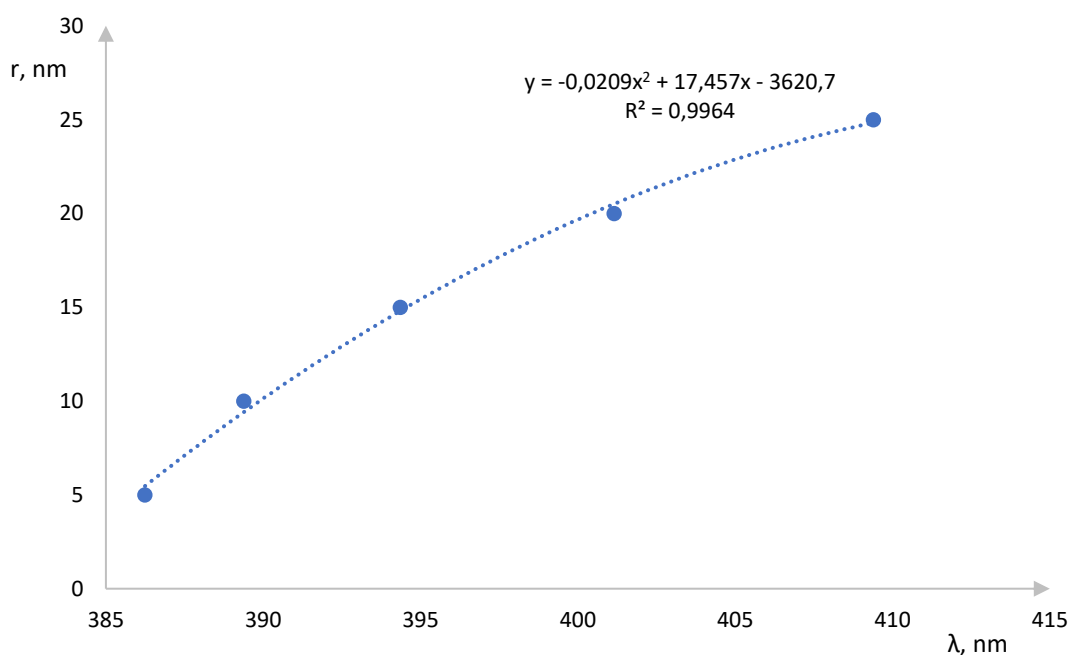
Prema Mie-ovoj teoriji⁴¹, veličina čestica je izravno povezana s položajem pika površinskog plazmona⁴³. Apsorpcijski spektar koloidnog srebra ima samo jedan pik, što ukazuje da elektroni osciliraju samo po jednoj glavnoj osi. Proračun promjera čestica izrađen je pomoću simulacijskog računalnog programa MiePlot v4.6.07. Postupak je opisan u prilogu 9.

Proračun je proveden za čestice srebra radijusa 5, 10, 15, 10 i 25 nm pri čemu je dobivena ovisnost poprečnog presjeka poništene energije o valnoj duljini. Iz dobivene ovisnosti prikazane na slici 21 vidljivo je da se s povećanjem veličine čestice pik postaje širi i pomiče se k većim valnim duljinama. Pik za veličinu čestica od 5 nm predstavlja rezonanciju dipolnog plazmona. Povećanjem čestica pojavljuje se drugi pik, koji kod veličine čestica od 25 nm predstavlja rezonanciju kvadrupolnog plazmona.



Slika 21. Ovisnost poprečnog presjeka poništene energije o valnoj duljini

Iz ovisnosti poprečnog presjeka poništene energije o valnoj duljini moguće je dobiti valne duljine pri kojima nastaje površinskog plazmona za pojedine radijuse čestica srebra. Ovisnost tih valnih duljina o radijusima čestica srebra prikazan je na slici 22.



Slika 22. Ovisnost promjera nanočestica srebra o valnoj duljini pika površinskog plazmona

Iz ovisnosti tih valnih duljina o radijusima čestica srebra izračunati su radijusi čestica srebra u pripremljenim otopinama koji su prikazani u tablici 8.

Tablica 8. Promjeri čestica prema Mie-ovoj teoriji

$c(\text{AgNO}_3)$, mol/dm^3	r_1 , nm	r_1 , nm (nakon 14 dana)	r_3 , nm	r_4 , nm
0,0005	17,57	19,56	17,65	14,82
0,0010	15,79	16,54	14,82	13,12
0,0015	13,99	14,54	19,16	14,27
0,0020	12,43	13,80	15,70	14,82

Na temelju provedenih istraživanja i rezultata dobivenih ovim eksperimentom može se procijeniti da su ovom radu dobivene čestice sličnih dimenzija 12-20 nm.

4. Zaključak

- Na temelju dobivenih apsorbancijskih pikova može se zaključiti da je za sintezu koloidnog srebra najpovoljnija koncentracija AgNO_3 od $0,0010 \text{ mol/dm}^3$. Pri toj koncentraciji čestice su ujednačenije veličine, ne aglomeriraju i ne sedimentiraju.
- Koloidno srebro apsorbira UV/Vis zračenje pri valnim duljinama od 390 do 402 nm.
- Apsorbancija UV/Vis zračenja se smanjuje porastom koncentracije koloidnog srebra.
- Nakon 14 dana pH vrijednost otopine koloidnog srebra opada.
- Procijenjena veličina čestica PWHM metodom iznosi 10-22 nm, dok veličina procijenjena Mie metodom iznosi 12-20 nm.

5. Literatura

1. *D. C. Tien, K. H. Tseng, C. Y. Liao, J. C. Huang, T. T. Tsung*, Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method, *Journal of Alloys and Compounds*, **463** (2008) 408-411.
2. *A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V. K. Sharma, T. Nevěčná, R. Zbořil*, Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity, *Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006) 16248-16253.
3. *A. Jegatha Christy, A. Kevin, L. C. Nehru, M. Umadevi*, Optical, Structural and morphological properties of Silver nanoparticles and their antimicrobial activity, *International Journal of ChemTech Research*, **7** (2015) 1191-1197.
4. *A. Šileikaitė, J. Puišo, I. Prosyčevs, S. Tamulevičius*, Investigation of Silver Nanoparticles Formation Kinetics During Reduction of Silver Nitrate with Sodium Citrate, *Material science (Medžiagotyra)*, **15** (2009) 21-27.
5. *C. S. Ki, M. L. Sung, S. P. Tae, L. Bum Suk*, Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **26** (2009) 153-155.
6. *E. Goharshadi, H. Azizi-Toupkanloo*, Silver colloid nanoparticles: Ultrasound-assisted synthesis, electrical and rheological properties, *Powder Technology*, **237** (2013) 97-101.
7. *D. Nöthig Hus, M. Herak*, *Opća kemija 2*, 1. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1998.
8. *G. M. Kontogeorgis, K. Søren*, *Introduction to applied colloid and surface chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2016.
9. *T. Cosgrove*, *Colloid Science. Principles, methods and applications*, 2. izd., Wiley-Blackwell, Bristol, 2010.
10. *R. Brdička*, *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1969., str. 740-783.
11. *P. Atkins, J. de Paula*, *Physical chemistry*, 9. izd., W. H. Freeman, New York, 2009.
12. *J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend, D. A. Treichel*, *Chemistry & chemical reactivity*, 9. izd., Cengage Learning, 2014., str. 498-500.

13. *M. Silberberg, P. Amateis*, Chemistry. The molecular nature of matter and change, 7. izd., McGraw-Hill Education, 2014.
14. URL: <https://www.thoughtco.com/definition-of-tyndall-effect-605756> (22.6.2017.).
15. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, 9. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1995.
16. *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, 7. izd., Wiley-VCH, 2011.
17. *National Center for Biotechnology Information*, URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23954> (21.6.2017.).
18. *S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfag*, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods, Research in Pharmaceutical Sciences, **6** (2014) 385-406.
19. *J. P. Sterling*, Silver-resistance, allergy, and blue skin: Truth or urban legend?, Burns, **40** (2014) S19–S23.
20. *L. Kvítek, R. Prucek, A. Panáček, R. Novotný, J. Hrbáč, R. Zbořil*, The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis, Journal of Materials Chemistry, **15** (2005) 1099-1105 .
21. *D. Guo, J. Zhang, Z. Huang, S. Jiang, N. Gu*, Colloidal silver nanoparticles improve anti-leukemic drug efficacy via amplification of oxidative stress, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **126** (2015) 198-203.
22. *Medicinski leksikon*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 2014., URL: <http://medicinski.lzmk.hr/argirija/> (4.7.2017.).
23. *V. A. Ermakov, E. Jimenez-Villar, J. M. C. da Silva Filho, E. Yassitepe, N. V. V. Mogili, F. Iikawa, G. F. de Sá, C. L. Cesar, F. C. Marques*, Size Control of Silver-Core/Silica-Shell Nanoparticles Fabricated by Laser Ablation Assisted Chemical Reduction, Langmuir, **33** (2017) 2257–2262.
24. *J. H. Jung, H. C. Oh, H. S. Noh, J. H. Ji, S. S. Kim*, Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area, Journal of Aerosol Science, **37** (2006) 1662 – 1670.
25. *T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji*, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size, Applied Surface Science, **202** (2002) 80-85.

26. *J. Siegel, O. Kvítek, P. Ulbrich, Z. Kolská, V. Švorčík*, Progressive approach for metal nanoparticle synthesis, *Materials Letters*, **89** (2012) 47-50.
27. *Y. K. Ki, T. C. Young, J. S. Dae, B. P. Seung*, Preparation of silver colloid and enhancement of dispersion stability in organic solvent, *Materials Chemistry and Physics*, **88** (2004) 377-382.
28. *M. M. Ismail, S. M. Abd Ulaziz*, Spectral study of silver nanoparticles prepared by chemical method, *Engineering & Technology Journal*, **32** (2014), 869-876.
29. *X. Zhai, S. Efrima*, Reduction of Silver Ions to a Colloid by Eriochrome Black T, *The Journal of Physical Chemistry*, **100** (1996) 1779-1785.
30. *A. H. Abd Kelkawi, A. A. Kajani, A. K. Bordbar*, Green synthesis of silver nanoparticles using *Mentha pulegium* and investigation of their antibacterial, antifungal and anticancer activity, *IET Nanobiotechnology*, **11** (2017) 370-376.
31. *A. Bezić*, Priprava koloidnog srebra kemijskom redukcijom pomoću NaBH_4 i prirodnim reducensima, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.
32. *S. M. Meshram, S. R. Bonde, I. R. Gupta, A. K. Gade, M. K. Rai*, Green synthesis of silver nanoparticles using white sugar, *IET Nanobiotechnology*, **7** (2013) 28-32.
33. *Y. Murali Mohan, K. Mohana Raju, K. Sambasivudu, S. Singh, B. Sreedhar*, Preparation of acacia-stabilized silver nanoparticles. A Green Approach, *Journal of Applied Polymer Science*, **165** (2007) 3375–3381.
34. *J. A. Hema, R. Malaka, N. P. Muthukumarasamy, A. Sambandam, A. Sambandam, M. Sevanan*, Green synthesis of silver nanoparticles using *Zea mays* and exploration of its biological applications, *IET Nanobiotechnology*, **10** (2016) 288 – 294.
35. *P. N. Bhat, S. Nivedita, S. Roya*, Use of sericin of *Bombyx mori* in the synthesis of silver nanoparticles, their characterization and application, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, **36** (2011) 168-171.
36. *P. Cheviron, F. Gouanvé, E. Espuche*, Green synthesis of colloid silver nanoparticles and resulting biodegradable starch/silver nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, **108** (2014) 291-298.
37. *C. C. Y. Tai, Y.-H. Wang, H.-S. Liu*, A green process for preparing silver nanoparticles using spinning disk reactor, *AIChE Journal*, **54** (2008) 344-591.

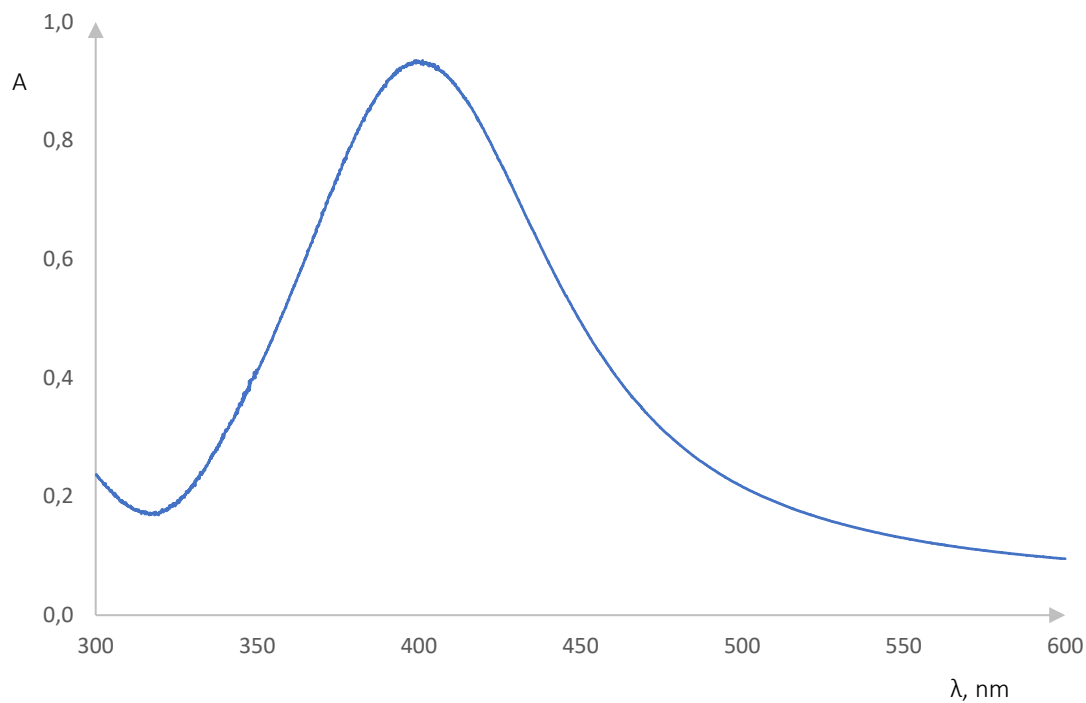
38. A. K. Jha, K. Prasad, V. Kumar, K. Prasad, Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Eclipta Leaf, *Biotechnology progress*, **25** (2009) 1476-1479.
39. P. Dabić, D. Barbir, Laboratorijske vježbe: Novi anorganski materijali, interna skripta, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013., str. 12-28.
40. URL: http://www.pbf.unizg.hr/content/download/28555/111044/version/1/file/VJEZBA%2B2_2015.pdf (21.6.2017.).
41. C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley-Interscience, New York, 1983.
42. S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz, Synthesis and Study of Colloidal Silver, *Journal of Chemical Education*, **84** (2007) 322-325.
43. J. Bonsak, J. Mayandi, A. Thøgersen, E. Stensrud Marstein, U. Mahalingam, Chemical synthesis of silver nanoparticles for solar cell applications, *Physica Status Solidi C*, **8** (2011) 924–927.

6. Popis korištenih simbola

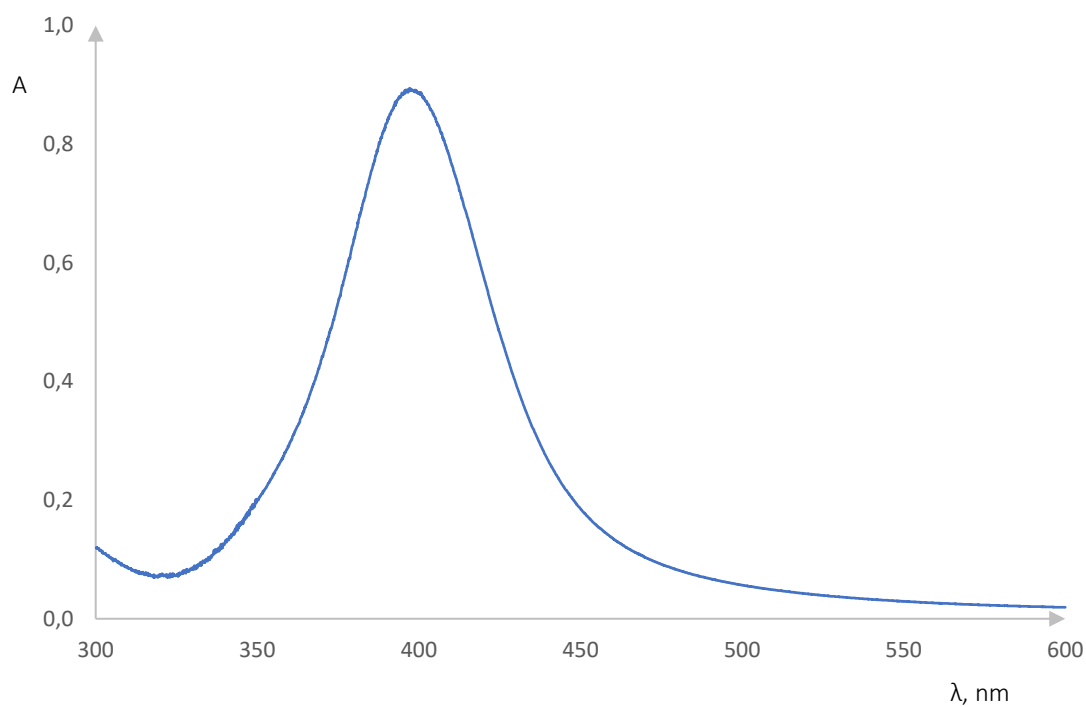
Simbol	Mjerna jedinica	Opis
λ_{maks}	nm	Najviša valna duljina apsorancije
$\Delta\lambda$	nm	Širina pika na polovici apsorpcijskog maksimuma
c	mol/dm ³	Masena koncentracija
w	%	Maseni udio
r	nm	Promjer nanočestice srebra
C_{sca}	m ²	Poprečni presjek raspršene energije
C_{ext}	m ²	Poprečni presjek poništene energije
C_{abs}	m ²	Poprečni presjek apsorbirane energije
k, n	-	Optički koeficijenti
a_n, b_n	-	Koeficijenti raspršenja

7. Prilozi

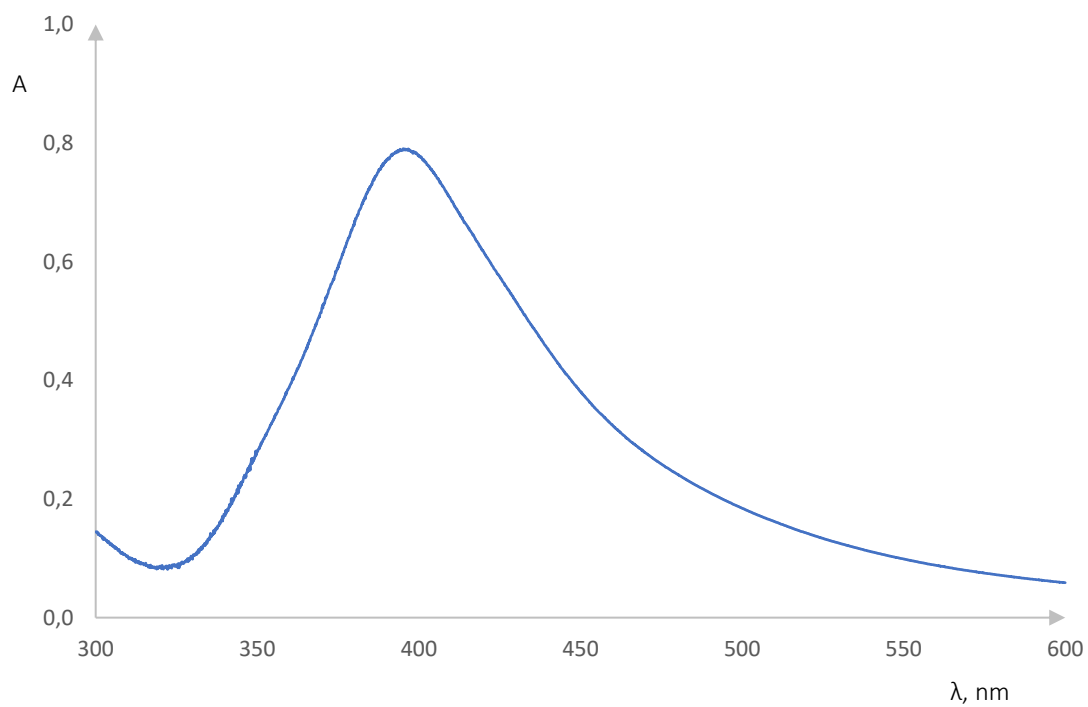
Prilog 1. Apsorpcijski spektri pripremljenih otopina za prvu seriju mjerenja u području valnih duljina 300-600 nm



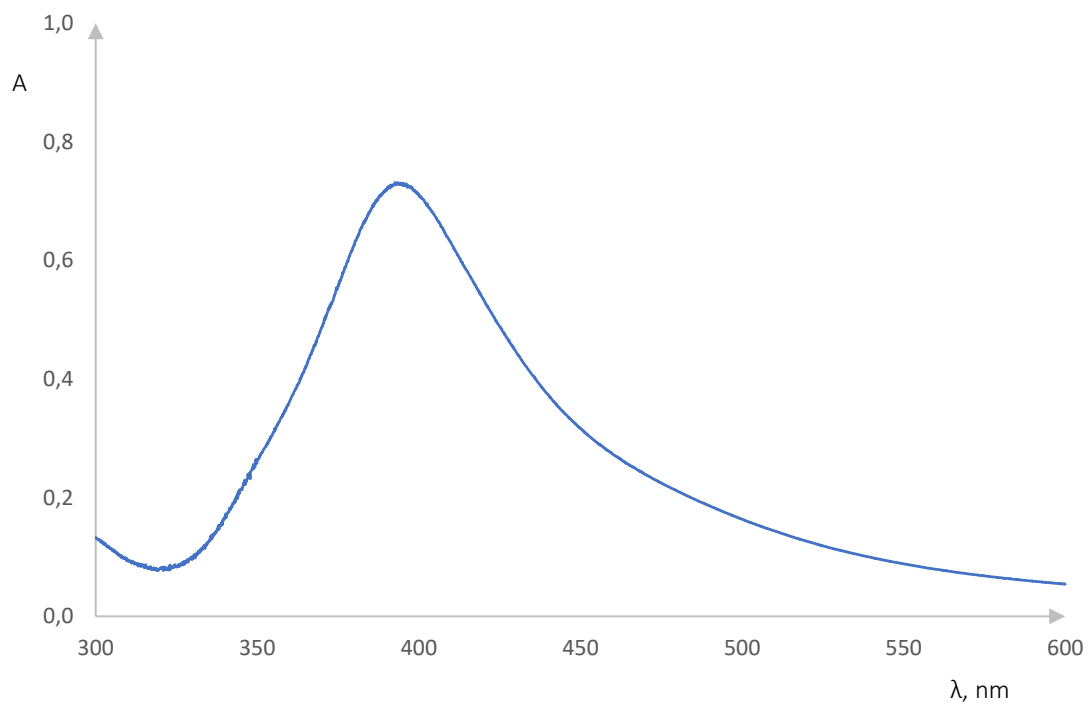
Slika 23. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 0,0005 mol/dm³



Slika 24. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 0,0010 mol/dm³

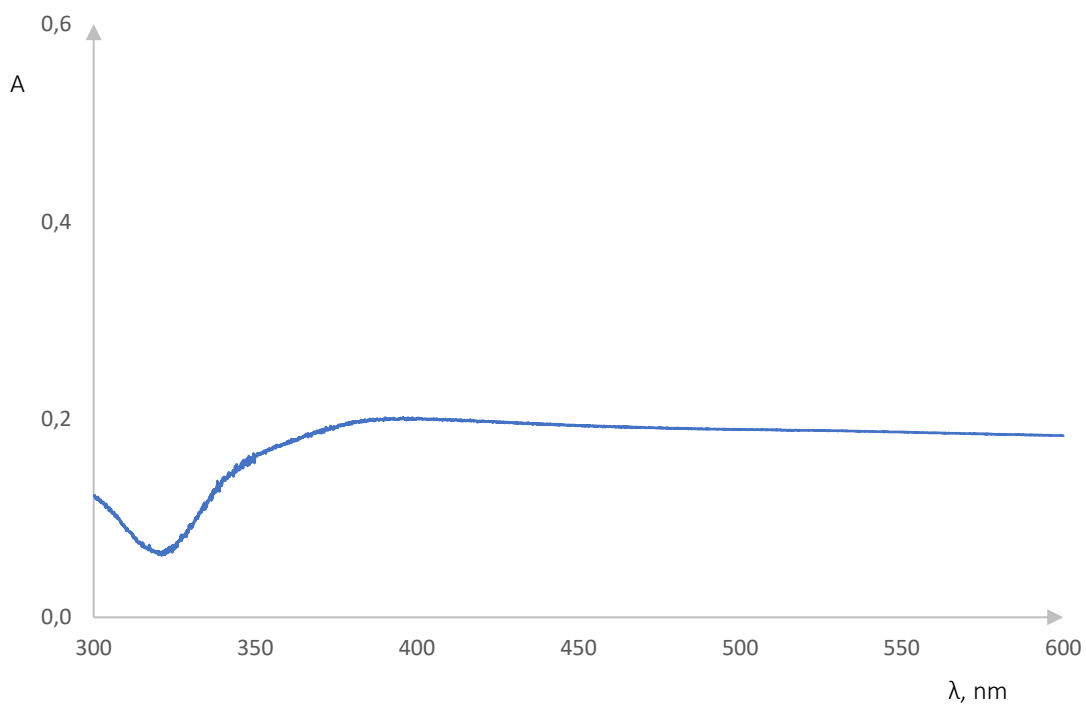


Slika 25. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0015 \text{ mol/dm}^3$

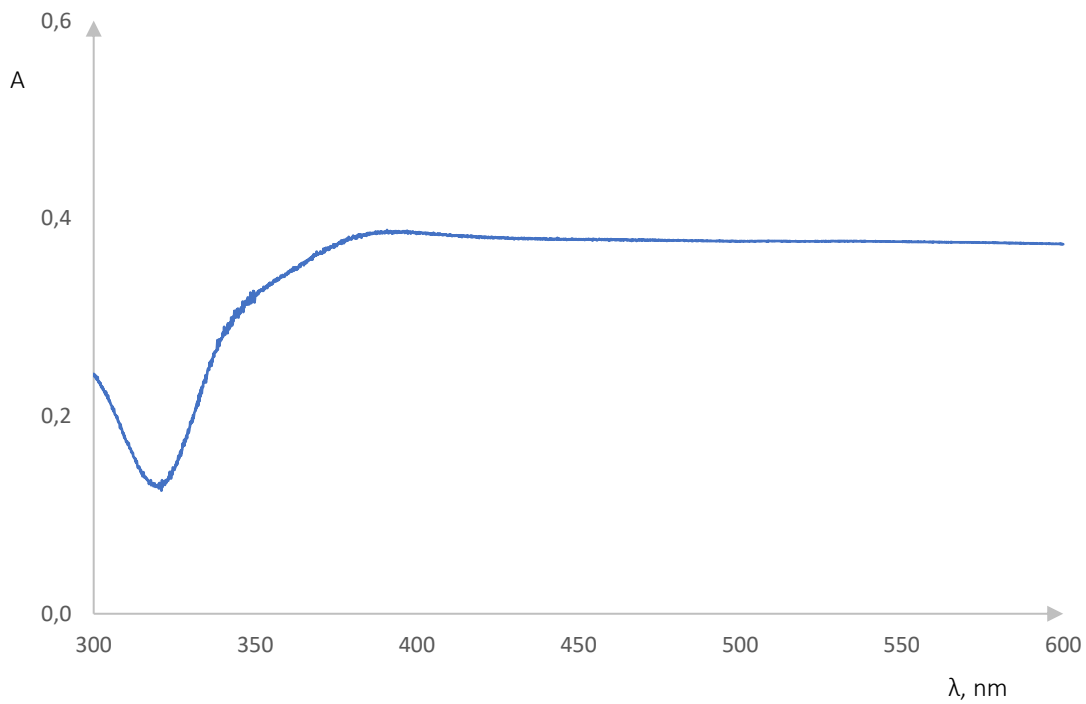


Slika 26. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0020 \text{ mol/dm}^3$

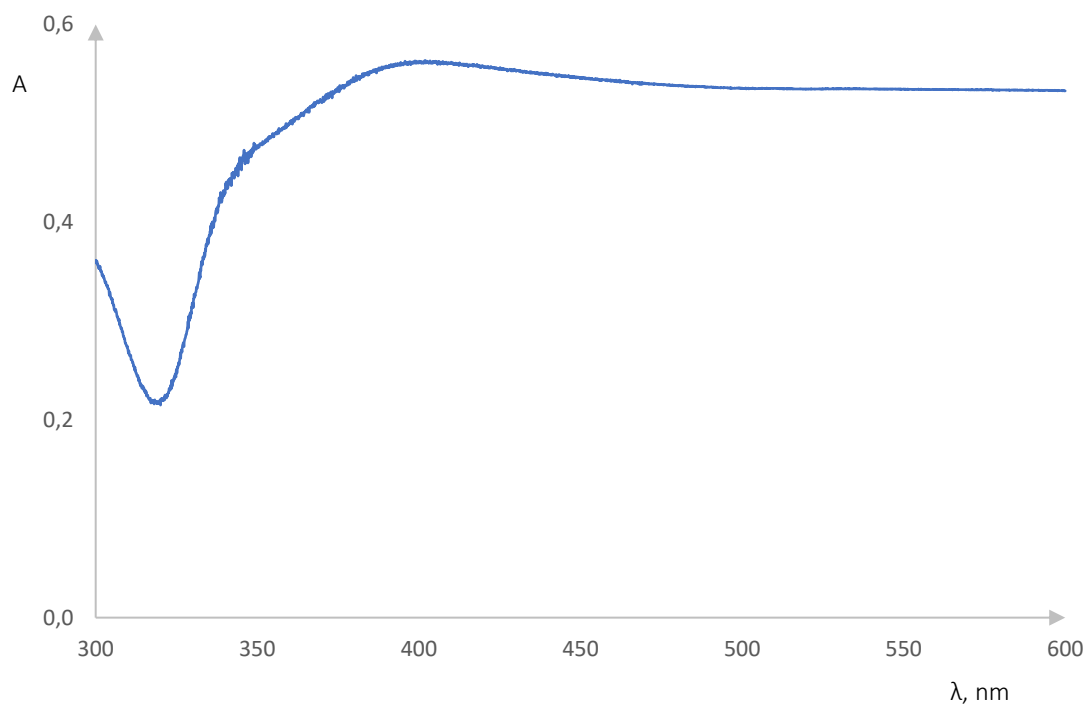
Prilog 2. Apsorpcijski spektri pripremljenih otopina za drugu seriju mjerenja u području valnih duljina 300-600 nm



Slika 27. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0005 \text{ mol/dm}^3$

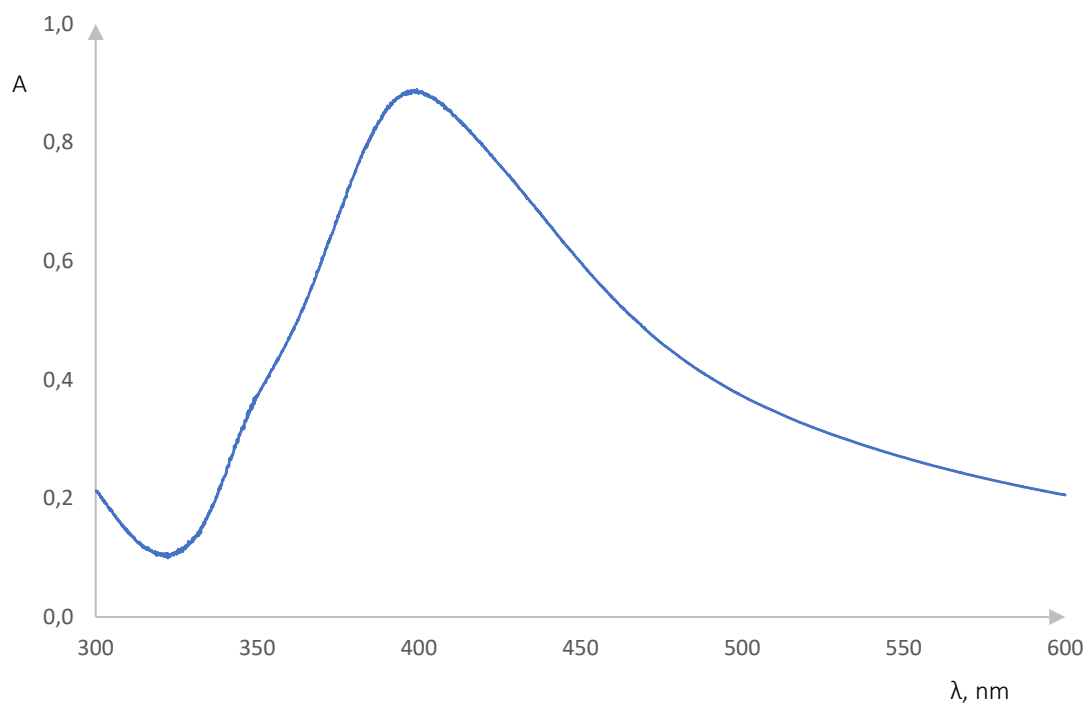


Slika 28. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0010 \text{ mol/dm}^3$

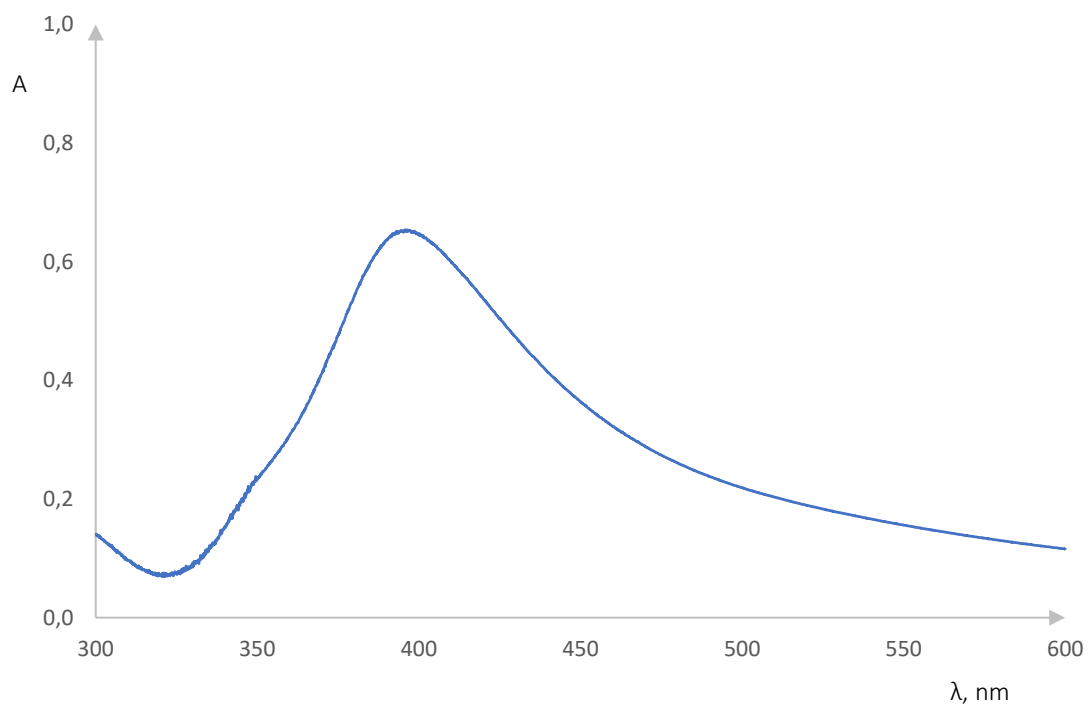


Slika 29. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0015 \text{ mol/dm}^3$

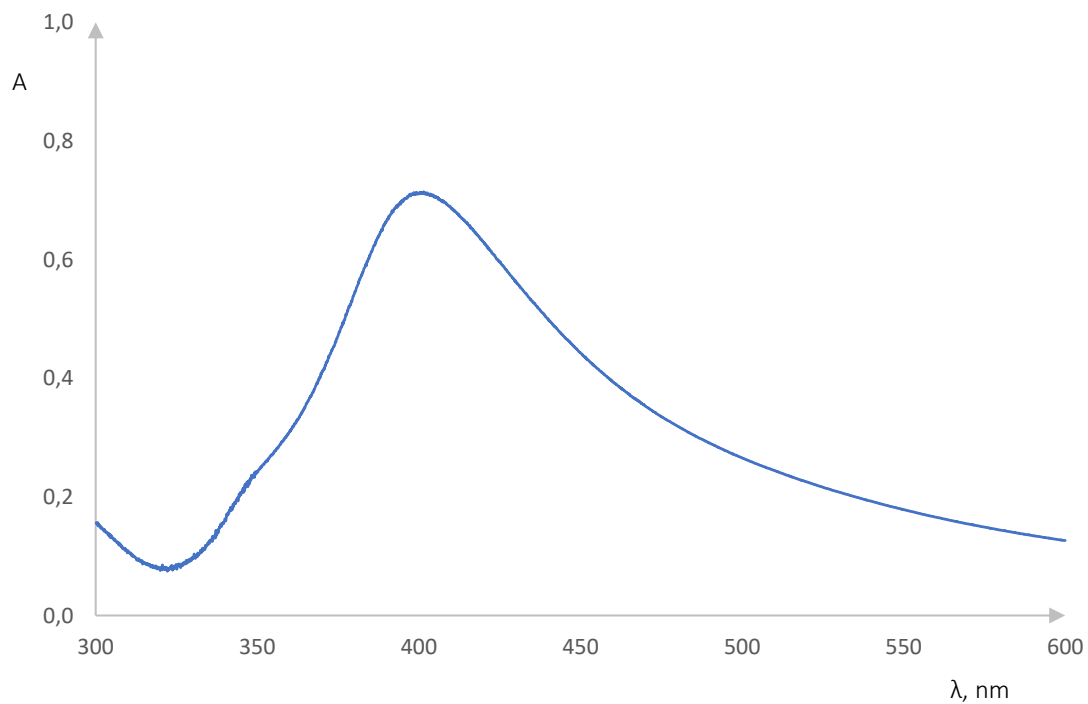
Prilog 3. Apsorpcijski spektri pripremljenih otopina za treću seriju mjerenja u području valnih duljina 300-600 nm



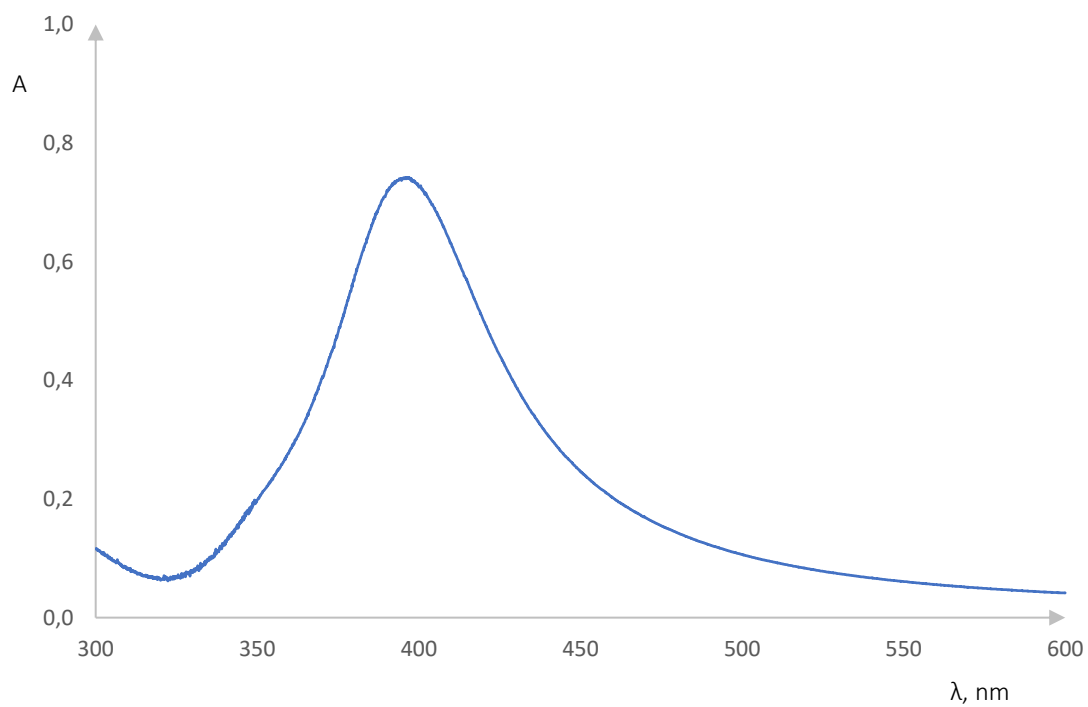
Slika 30. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0005 \text{ mol/dm}^3$



Slika 31. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0010 \text{ mol/dm}^3$

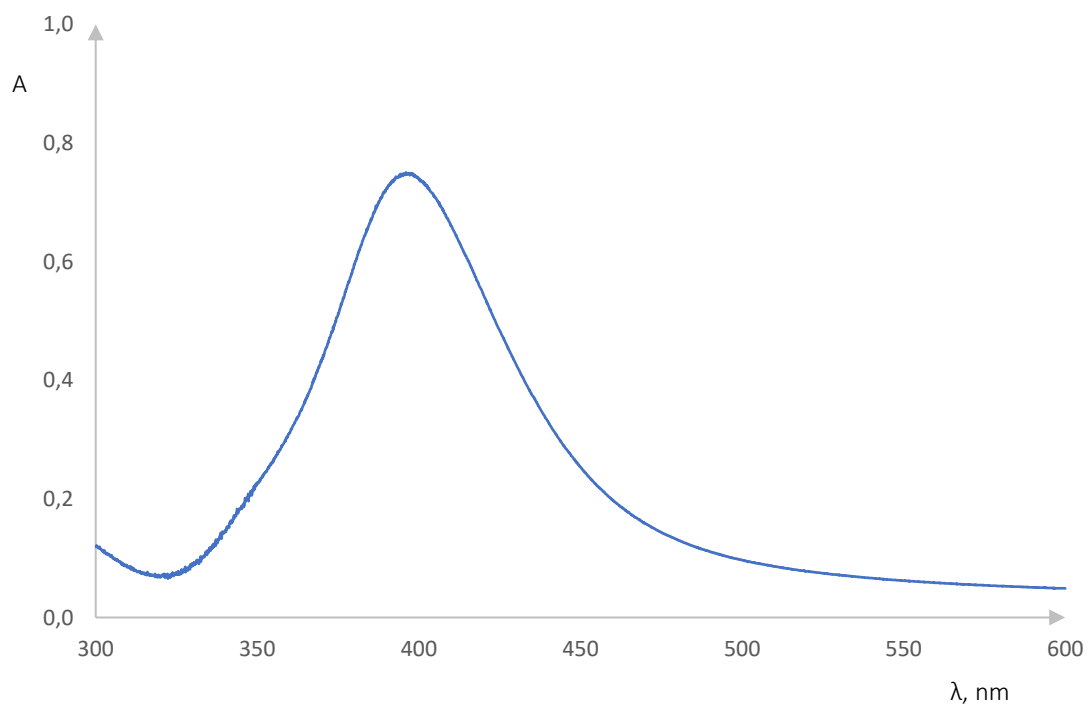


Slika 32. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0015 \text{ mol/dm}^3$

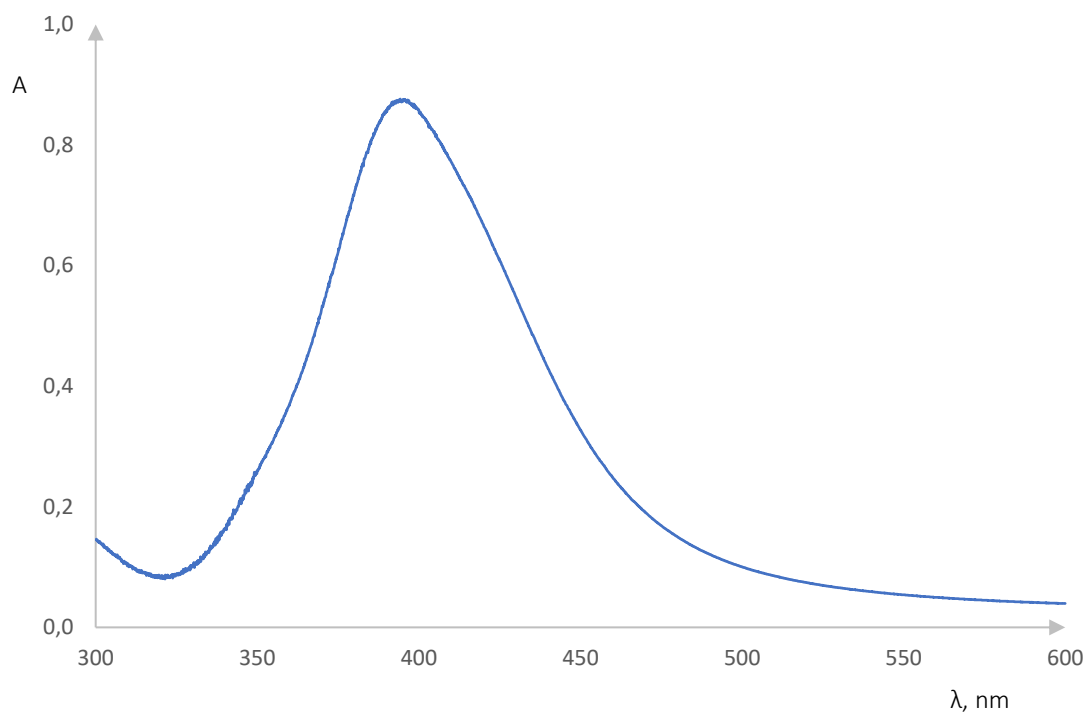


Slika 33. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0020 \text{ mol/dm}^3$

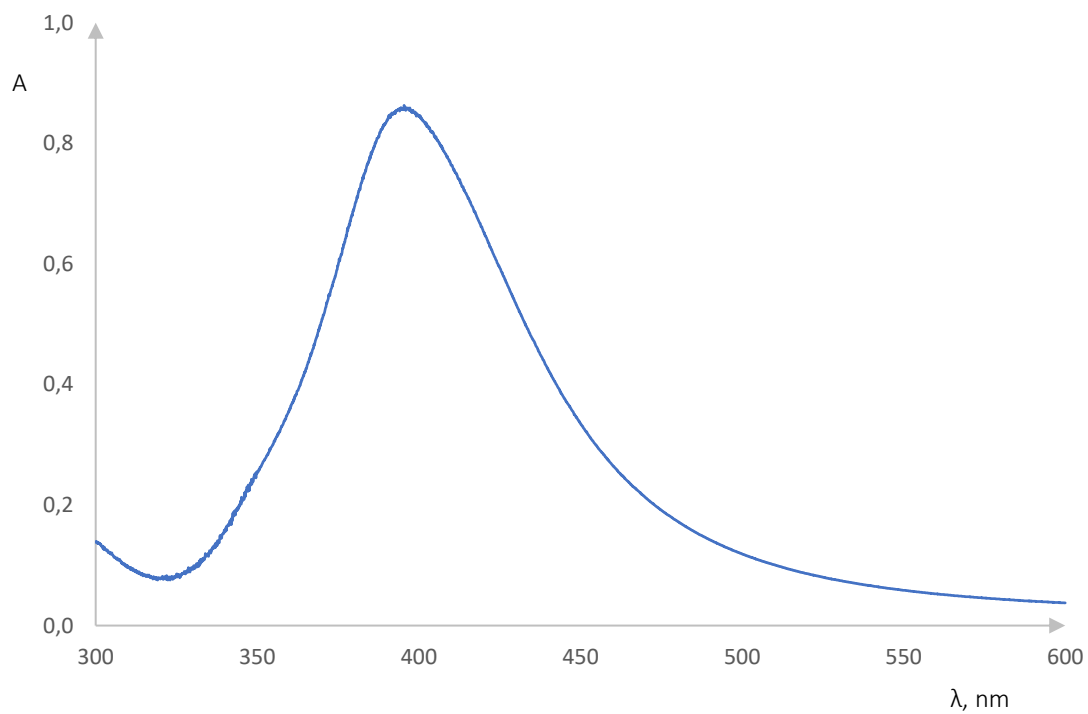
Prilog 4. Apsorpcijski spektri pripremljenih otopina za četvrtu seriju mjerenja u području valnih duljina 300-600 nm



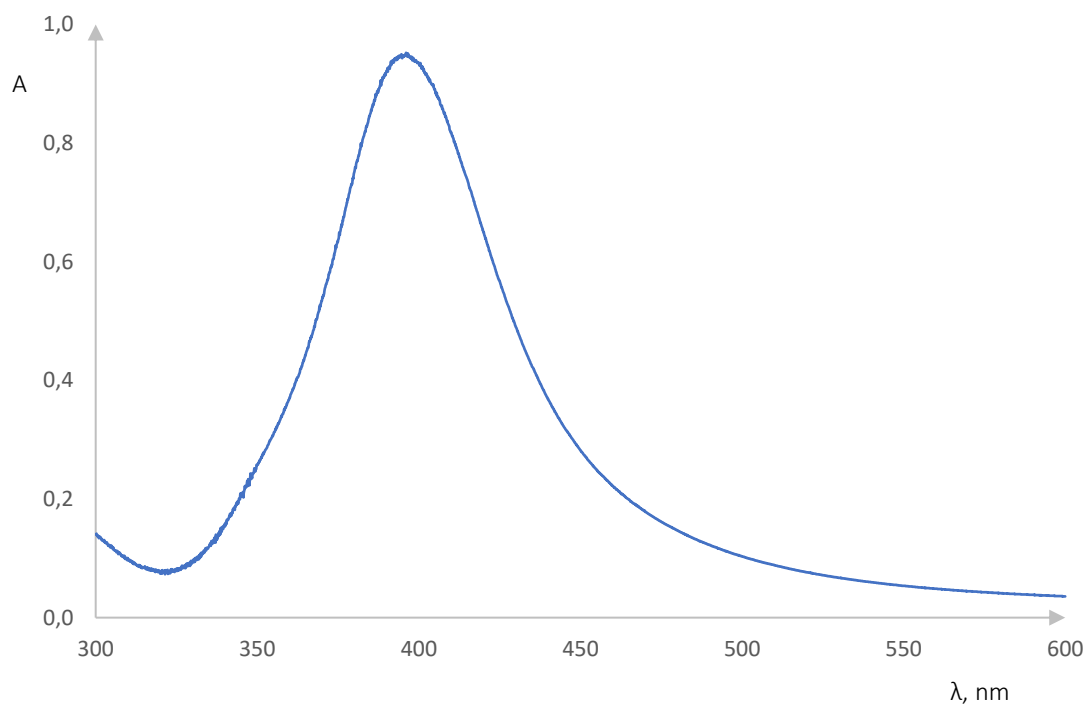
Slika 34. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0005 \text{ mol/dm}^3$



Slika 35. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0010 \text{ mol/dm}^3$

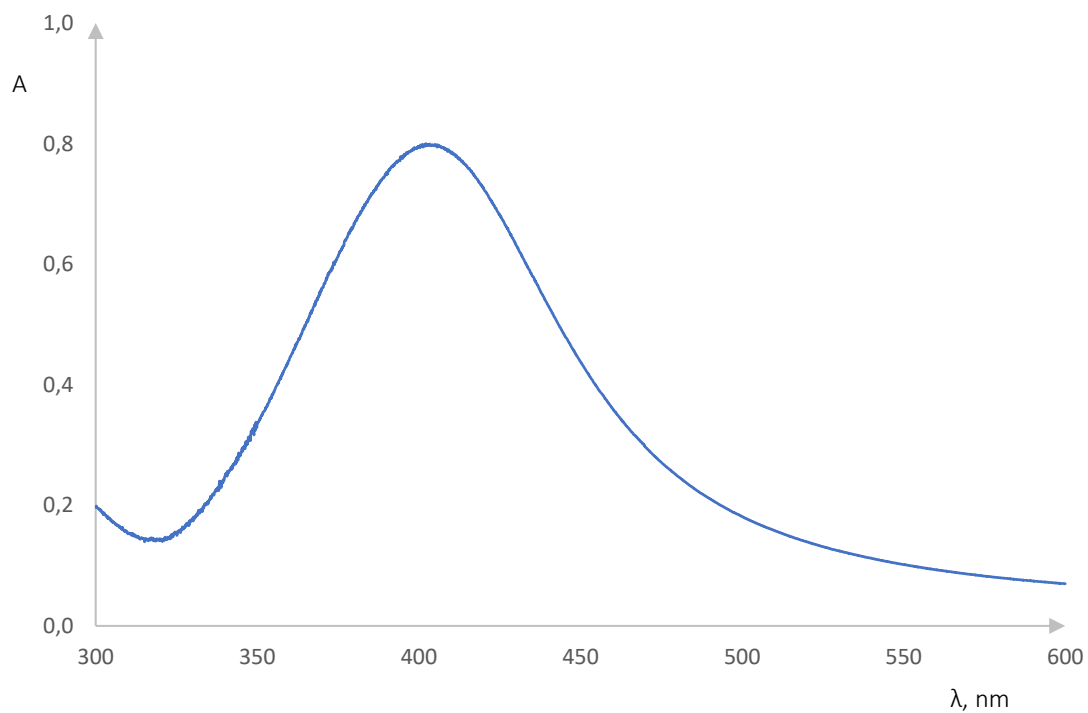


Slika 36. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0015 \text{ mol/dm}^3$

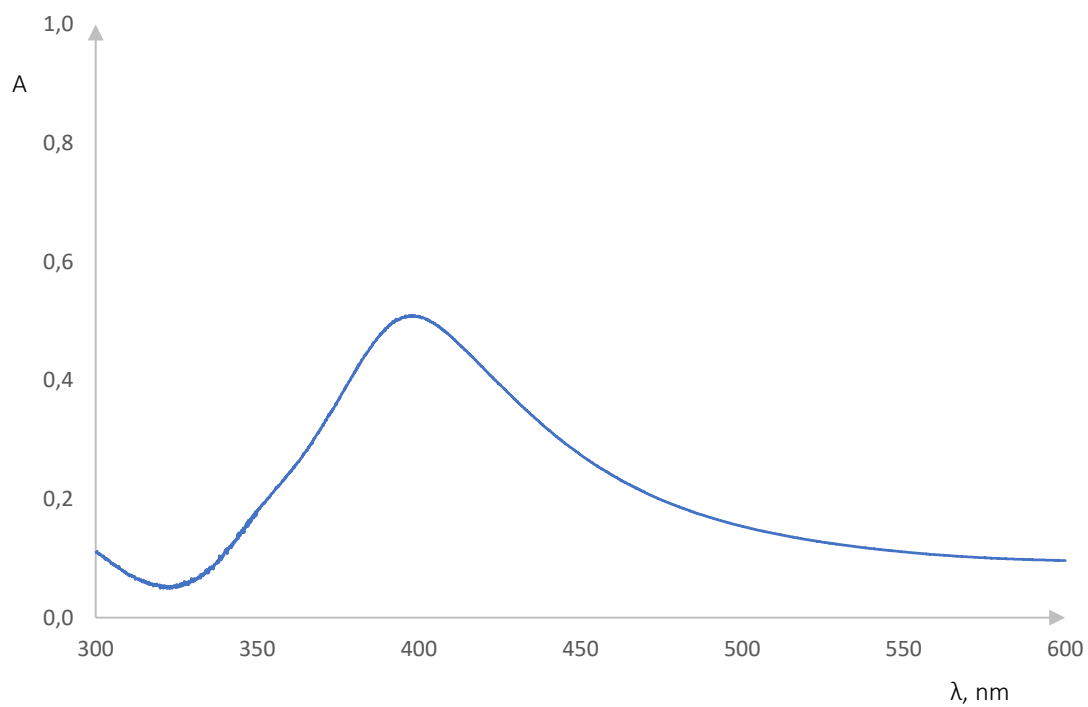


Slika 37. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0020 \text{ mol/dm}^3$

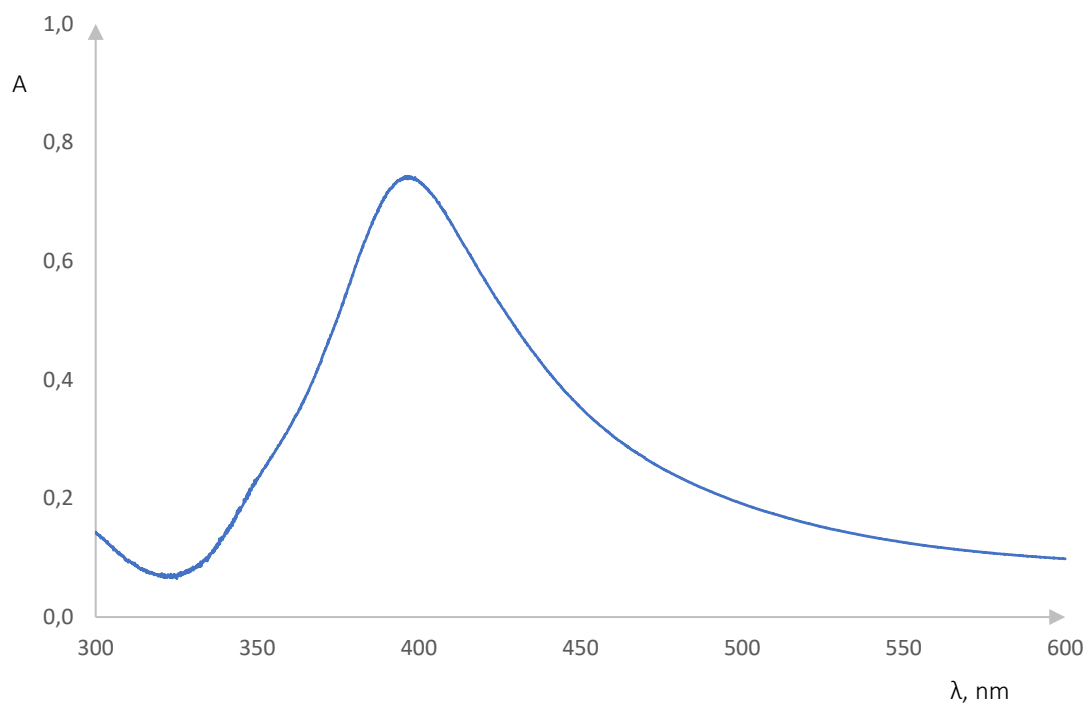
Prilog 5. Apsorpcijski spektri pripremljenih otopina za prvu seriju mjerenja nakon 14 dana u području valnih duljina 300-600 nm



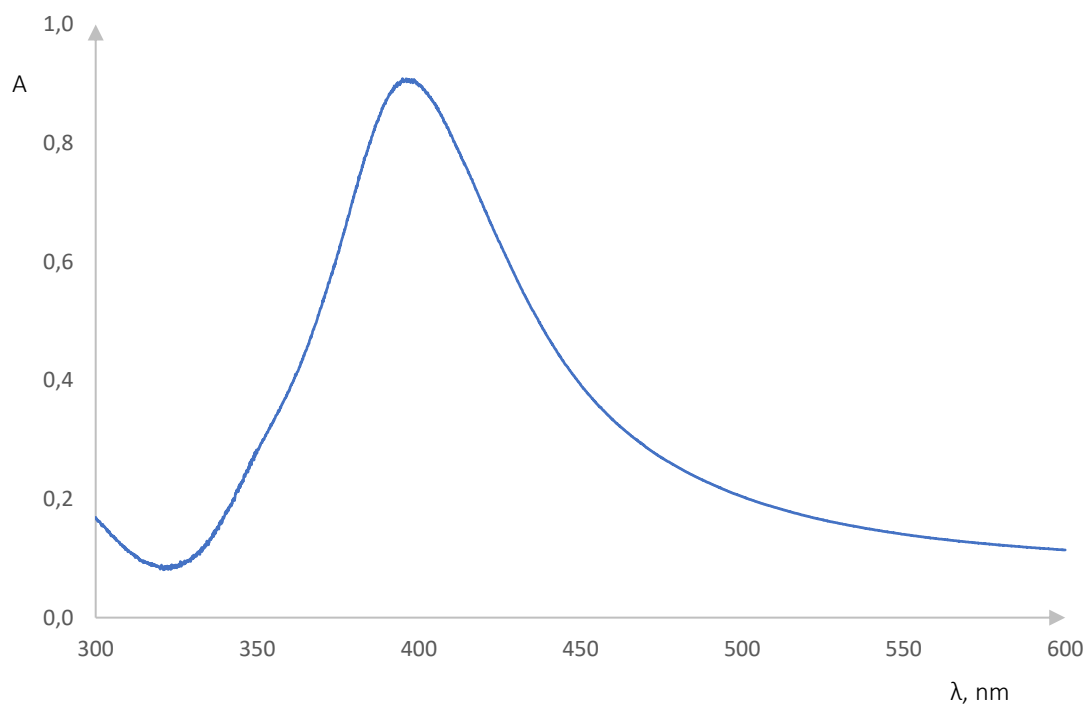
Slika 38. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0005 \text{ mol/dm}^3$



Slika 39. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0010 \text{ mol/dm}^3$



Slika 40. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0015 \text{ mol/dm}^3$



Slika 41. Apsorpcijski spektar pri koncentraciji AgNO_3 $0,0020 \text{ mol/dm}^3$

Prilog 6.

Tablica 9. Apsorbancijski pikovi pripremljenih otopina

$c(\text{AgNO}_3)$, mol/dm^3	$\lambda_{\text{max, S1}}$, nm	$\lambda_{\text{max, S1}}$, nm (nakon 14 dana)	$\lambda_{\text{max, S2}}$, nm	$\lambda_{\text{max, S3}}$, nm	$\lambda_{\text{max, S4}}$, nm
0,0005	399,3	402,1	395,7	399,4	396,0
0,0010	397,1	398,0	390,8	396,0	394,2
0,0015	395,1	395,7	401,8	401,5	395,4
0,0020	393,5	394,9	-	397,0	396,0

Prilog 7.

Tablica 10. Izmjerene pH vrijednosti za svaku pripremljenu otopinu

$c(\text{AgNO}_3)$, mol/dm^3	pH ₁	pH ₁ (nakon 14 dana)	pH ₂	pH ₃	pH ₄
0,0005	8,50	7,83	8,83	8,51	8,45
0,0010	8,63	7,75	8,81	8,55	8,39
0,0015	8,39	7,62	8,54	8,23	8,28
0,0020	8,35	7,49	8,42	8,20	8,10

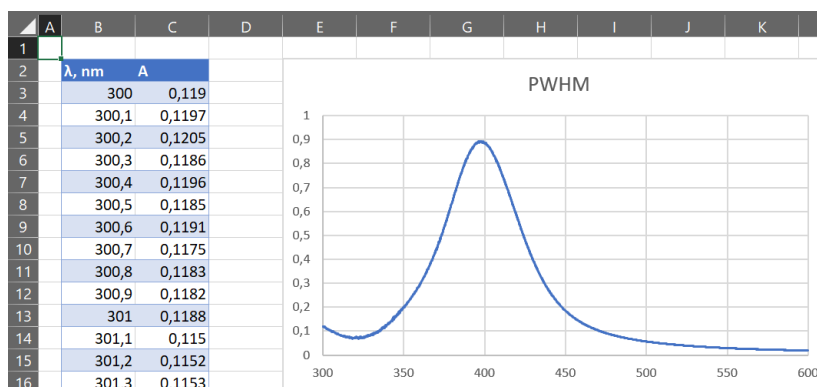
Prilog 8. Izračun PWHM korištenjem računalnog programa Microsoft Excel

PWHM metoda služi za procjenu veličine koloidnih čestica i može se izračunati pomoću raznih matematičkih računalnih programa. U ovom slučaju korišten je program Microsoft Excel 2016.

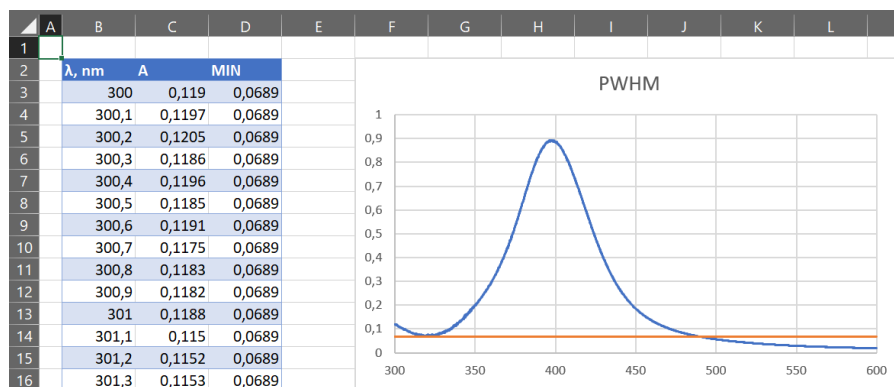
Od vrijednosti valnih duljina i apsorbancije dobivene UV/Vis spektrofotometrom se napravi tablica naziva *Tablica 1* u stupcima *B* i *C*.

	A	B	C
1			
2		λ , nm	A
3		300	0,119
4		300,1	0,1197
5		300,2	0,1205
6		300,3	0,1186
7		300,4	0,1196
8		300,5	0,1185
9		300,6	0,1191
10		300,7	0,1175

Zatim se umetne raspršeni grafikon s ravnim crtama u kojemu je valna duljina na x-osi, a apsorbancija na y-osi. Radi boljeg pregleda krivulje, y-os se može staviti u granice od *300* do *600*. Naslov grafikona neka bude *PWHM*.



Na temelju dobivene krivulje u ćeliji *D3* se izračuna minimum apsorbancije *=MIN(C\$3:C\$503)* U ovom primjeru riječ je o rasponu valnih duljina 300-350 nm. Cijeli stupac će se automatski popuniti i na grafikonu će se iscrtati pravac. Stupac se nazove *MIN*.

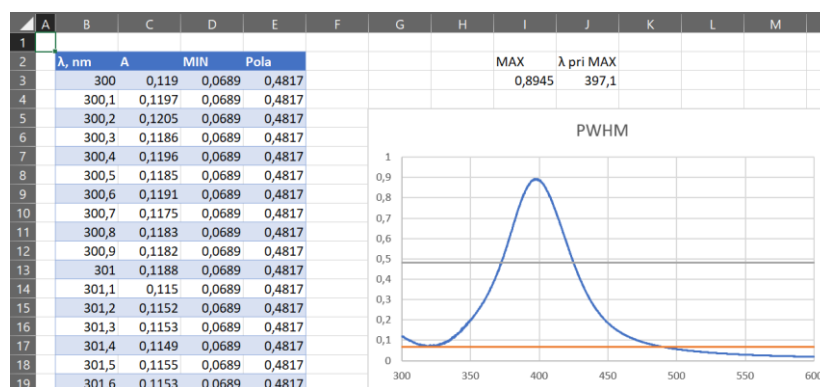


U ćeliji **I4** se izračuna maksimum apsorbancije **=MAX(Tablica1[A])**

Potom je potrebno naći pri kojoj valnoj duljini se javlja maksimum. Za to je potrebno koristiti formulu polja **=IFERROR(INDEX(Tablica1[λ , nm];SMALL(IF(Tablica1[A]=I\$3;ROW(Tablica1[λ , nm])-MIN(ROW(Tablica1[λ , nm]))+1);COLUMNS(I\$5:I5)));"")**

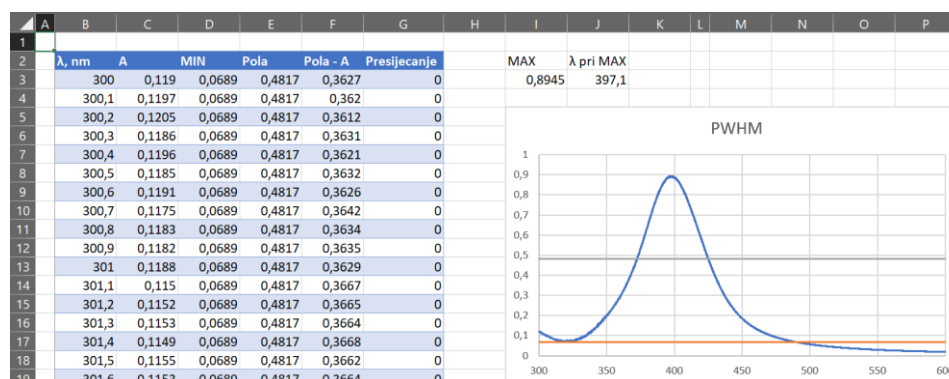
Da bi se formula polja mogla pravilno izračunati, nakon njenog upisivanja potrebno je istovremeno pritisnuti **Ctrl + Shift + Enter** nakon čega će se u traci formule pojaviti uglate zagrade oko upisane formule. U ćeliji **E3** se izračuna polovica maksimuma **=D\$4+(I\$3-D\$4)/2**

Cijeli stupac će se automatski popuniti i na grafikonu će se iscrtati pravac. Stupac se nazove **Pola**.



U ćeliji **F3** se izračuna razlika polovice maksimuma i apsorbancije **=[@Pola]-[@A]**
Cijeli stupac će se automatski popuniti i na grafikonu će se iscrtati krivulja. Ova krivulja nije potrebna i može se izbrisati s grafikona. Stupac se nazove **Pola - A**.
U ćeliji **G3** se izračunaju točke u kojima pravac polovice apsorpcijskog maksimuma siječe apsorbancijsku krivulju **=IF(SIGN(F3*F4)=1;0;1)**

Cijeli stupac će se automatski popuniti nulama i jedinicama ovisno o tome dolazi li do presijecanja u pojedinoj točki. Stupac se nazove *Presijecanje*.



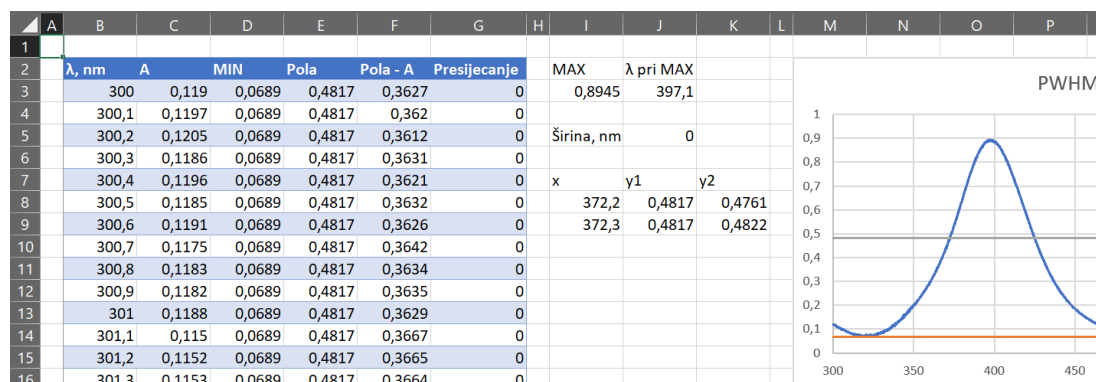
Sada je potrebno pronaći prvu točku u kojoj dolazi do presijecanja. U ćeliji *I8* je potrebno upisati formulu polja `=IFERROR(INDEX(Tablica2[ $\lambda$ , nm];SMALL(IF (Tablica2[Križanje]=1;ROW(Tablica2[ $\lambda$ , nm])-MIN(ROW(Tablica2[ $\lambda$ , nm]))+1); COLUMNS($I$8:I8)));"'`

U ćeliju *I9* se upiše formula `=I8+0,1`

U ćelije *J8* i *J9* se upiše `=E3`

U ćeliju *K8* se upiše formula polja `=IFERROR(INDEKS(Tablica1[A];SMALL(IF (Tablica1[ $\lambda$ , nm]=$I8;ROW(Tablica1[A])-MIN(ROW(Tablica1[A]))+1); COLUMNS($K$8:K9)));"'`

U ćeliju *K9* se također upiše formula polja `=IFERROR(INDEX(Tablica1[A]; SMALL(IF(Tablica1[ $\lambda$ , nm]=$I9;ROW(Tablica1[A])-MIN(ROW(Tablica1[A]))+1); COLUMNS($K$8:K9)));"'`



U ćeliji *J11* se izračuna nagib pravca koji prolazi kroz *x* i *y1* točke

=SLOPE(J8:J9;I8:I9) a u ćeliji J12 odsječak =INTERCEPT(J8:J9;I8:I9)

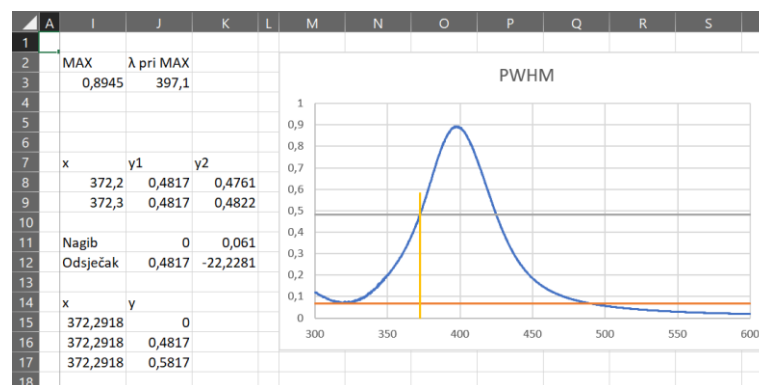
U ćeliji K11 se izračuna nagib pravca koji prolazi kroz x i y2 točke
=SLOPE(K8:K9;I8:I9) a u ćeliji K12 odsječak =INTERCEPT(K8:K9;I8:I9).

U ćeliji J16 se upiše formula =(K11*J12-J11*K12)/(K11-J11)

U ćeliji I16 se upiše formula =(J16-K12)/K11

U ćelije I15 i I17 se upiše =I16 U ćeliju J15 se upiše 0, a u J17 se upiše J16+0,1

Sada se s tih šest vrijednosti u postojeći grafikon doda novi pravac.



Za padajući dio krivulje potrebno je ponoviti postupak. U ćeliji I21 je potrebno upisati formulu polja =IFERROR(INDEX(Tablica1[λ, nm];SMALL(IF(Tablica1[Križanje]=1;ROW(Tablica1[λ, nm])-MIN(ROW(Tablica1[λ, nm]))+1);COLUMNS(\$I\$21:J21))));""

U ćeliju I22 se upiše formula =I21+0,1

U ćelije J21 i J22 se upiše =E3

U ćeliju K21 se upiše formula polja =IFERROR(INDEKS(Tablica1[A];SMALL(IF(Tablica1[λ, nm]=\$I21;ROW(Tablica1[A])-MIN(ROW(Tablica1[A]))+1);COLUMNS(\$K\$21:K21))));""

U ćeliju K22 se također upiše formula polja =IFERROR(INDEX(Tablica1[A];SMALL(IF(Tablica1[λ, nm]=\$I22;ROW(Tablica1[A])-MIN(ROW(Tablica1[A]))+1);COLUMNS(\$K\$21:K22))));""

U ćeliji J24 se izračuna nagib pravca koji prolazi kroz x i y1 točke
=SLOPE(J21:J22;I21:I22) a u ćeliji J25 odsječak =INTERCEPT(J21:J22;I21:I22)

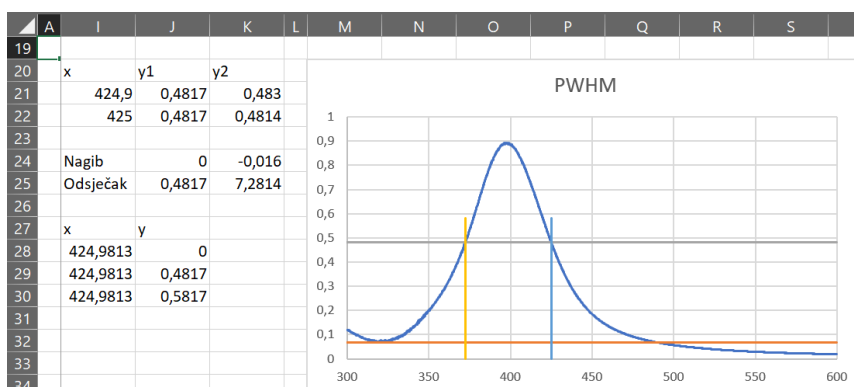
U ćeliji K24 se izračuna nagib pravca koji prolazi kroz x i y2 točke
=SLOPE(K21:K22;I21:I22) a u ćeliji K25 odsječak =INTERCEPT(K21:K22;I21:I22)

U ćeliji **J29** se upiše formula $=(K24*J25-J24*K25)/(K24-J24)$

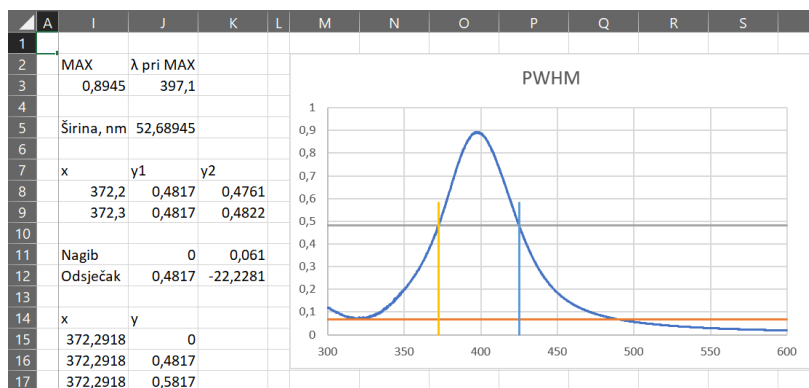
U ćeliji **I29** se upiše formula $=(J29-K25)/K24$

U ćelije **I28** i **I30** se upiše **=I29** U ćeliju **J28** se upiše **0**, a u **J30** se upiše **J29+0,1**

Sada se s tih šest vrijednosti u postojeći grafikon doda novi pravac.



Na kraju u ćeliji **J5** se izračuna širina pika na polovici apsorpcijskog maksimuma
=I29-I16



Riješeni primjer nalazi se u priloženom CD-R disku.

Prilog 9. Izračun poprečnog presjeka C_{ext} korištenjem računalnih programa MiePlot v.4.6.07 i Microsoft Excel

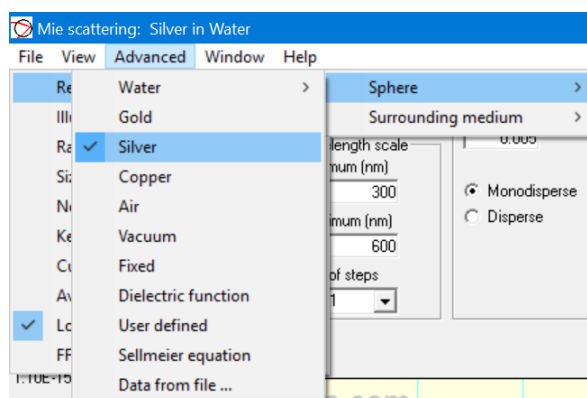
MiePlot je besplatni računalni program koji služi za proračun i modeliranje raspršenja svjetlosti na sfernim česticama. Program u inačici v.4.6.07 se nalazi u priloženom CD-R disku, a moguće ga je i preuzeti sa službene mrežne stranice:

<http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>

Prije pokretanja programa, potrebno je u postavkama računalnog sustava promijeniti način pisanja decimalnih brojeva iz decimalnog zareza u decimalnu točku.

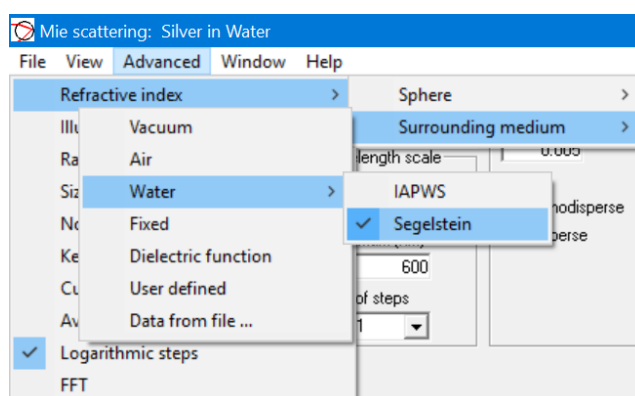
Za izračun je potrebno u alatnoj traci odabrati refraktivni indeks za česticu srebra:

Advanced → *Refractive index* → *Sphere* → *Silver*



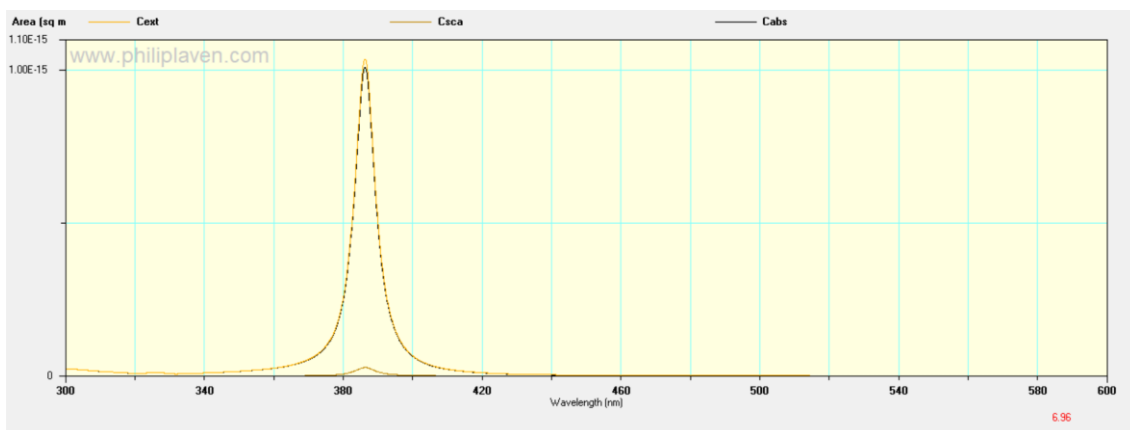
Također je potrebo odabrati i refraktivni indeks disperznog sredstva:

Advanced → *Refractive index* → *Surrounding medium* → *Water* → *Segelstein*

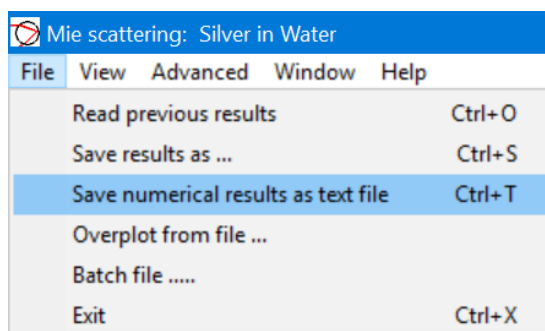


Zatim je potrebno definirati vrstu grafa koji se dobiti i to tako da se u padajućem izborniku odabere *Cext/Csca/Cabs v. wavelength*. Skala valnih duljina se stavlja unutar granica s kojima se mjerila UV/Vis apsorbancija. Broj koraka se može ostaviti na 1000 ili se upiše broj točaka koliko je puta izmjerena apsorbancija. Što je veći broj koraka to je rezultat precizniji. Kao radijus čestice se uzima 0.005 μm (brojevi se upisuju s decimalnom točkom).

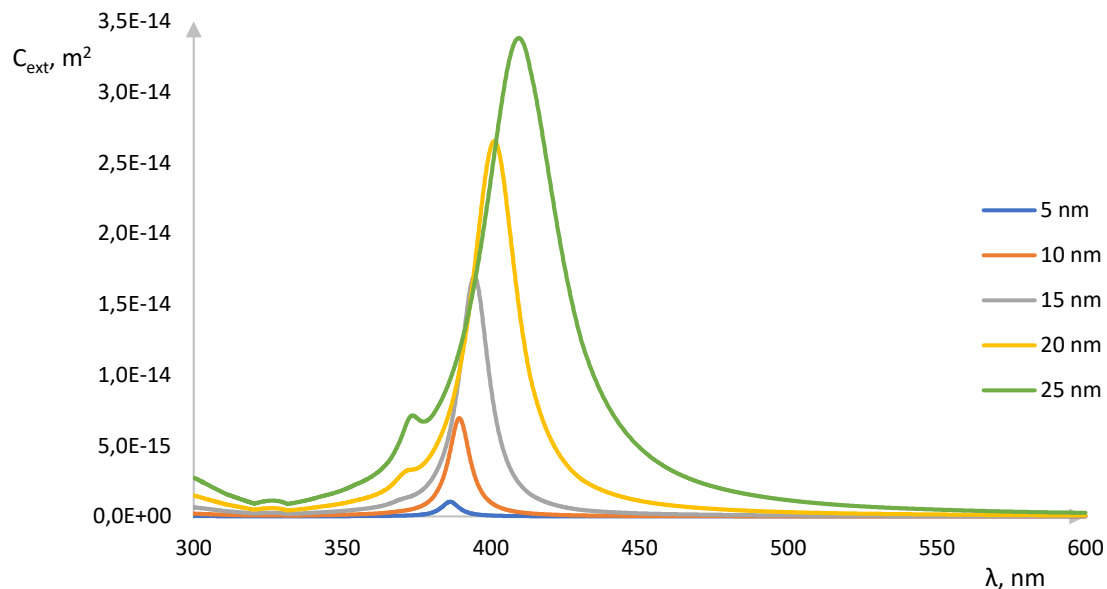
Da bi se dobio graf, potrebno je pritisnuti gumb *New plot*.



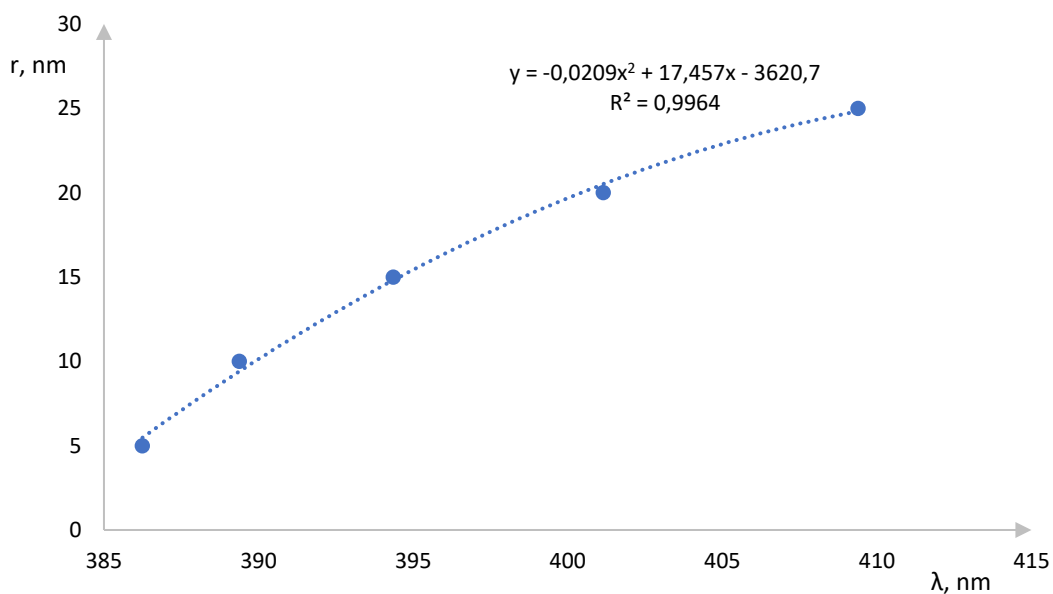
Dobivene rezultate potrebno spremiti u tekstualnu datoteku kako bi se dalje mogli obraditi pomoću Microsoft Excela: *File* → *Save numerical results as text file*



Da bi se za eksperimentalne vrijednosti apsorpcijskih maksimuma dobivenih UV/Vis analizom mogla procijeniti veličina prisutnih čestica potrebno je napraviti izračun C_{ext} za nekoliko različitih promjera čestica.



Dobivenu tekstualnu datoteku potrebno je otvoriti u Microsoft Excelu. Iz tabličnih vrijednosti za C_{ext} potrebno je pronaći maksimum i njemu pripadajuću valnu duljinu. Iz tih valnih duljina dobivenih i promjera čestica potrebno je izraditi raspršeni grafikon i nacrtati crtu trenda.



Iz dobivene jednadžbe i izmjerenih apsorpcijskih maksimuma se može izračunati eksperimentalno dobivena veličina čestica u svakoj otopini.