



Univerza v Mariboru

*Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo*

NANOKEMIJA IN MATERIALI

Navodila za laboratorijske vaje

**Janja Stergar
Irena Ban**

Maribor, 2011

*Avtorici se zahvaljujeva študentki Oliviji Plohl
in Nuši Hojnik univ. dipl. inž.,
za pomoč pri pripravi vaj in izvajanju
eksperimentalnega dela v laboratoriju.*

KAZALO VSEBINE:

1.	UVOD	4
1.1	Splošna navodila.....	4
1.2	Napotki za delo v laboratoriju	4
1.3	Zaščitna obleka	4
1.4	Digestorij	4
1.5	Odpadne kemikalije	4
1.6	Pripomočki in odsotnost z vaj	4
1.7	Laboratorijski dnevnik.....	5
2.	1. VAJA: Načrtovanje faznega diagrama v sistemu vodna faza/ CTAB, butanol/ izooktan	6
3.	2. VAJA: Soobarjanje v mikroemulzijah: priprava maghemitnih nanodelcev	12
4.	3. VAJA: Sinteza magnetnih tekočin - ferrofluidov.....	16
5.	4. VAJA: Koloidno srebro	19
6.	5. VAJA: Karakterizacija delcev z XRD, TGA in DLS metodami	21
7.	Literatura.....	24

KAZALO SLIK

Slika 1 - 1:	Kompleksna zgradba v sistemih voda/ olje/ površinsko aktivna snov.	6
Slika 1 - 2:	Osnovne dinamične strukture in možni prehodi med njimi v sistemih voda/ olje/ surfaktant/ kosurfaktant.	7
Slika 1 - 3:	Ternarni fazni diagram za sistem vodna raztopina/ CTAB, 1-butanol/ izooktan..	10
Slika 2 - 1:	Shematski prikaz molekule surfaktanta.	12
Slika 2 - 2:	Shematski prikaz sinteze nanodelcev v reverzni mikroemulziji.....	13
Slika 3 - 1:	Shematski prikaz prevlečenih nanodelcev v magnetni tekočini.	16

KAZALO PREGLEDNIC:

Preglednica 1 - 1:	Primeri sistemov vodna faza/ surfaktant, kosurfaktant/ oljna faza.	8
Preglednica 1 - 2:	Razmerje in mase surfaktanta, kosurfaktanta in oljne faze.....	9
Preglednica 2 - 1:	Primerjava lastnosti mikroemulzije in emulzije.....	12

1. UVOD

1.1 Splošna navodila

Laboratorijske vaje so ključne za razumevanje kemijskih lastnosti snovi in fizikalno-kemijskih zakonov, zato je zelo pomembno, da študent na vaje prihaja temeljito pripravljen. To pomeni, da pozna sam potek vaje in njeno teoretično ozadje.

Študentovo pripravljenost na posamezno vajo lahko asistent preveri pisno ali ustno pred samim pričetkom vaje. Nezadostno poznavanje posamezne vaje je lahko razlog, da se študentu onemogoči opravljanje praktične izvedbe vaje.

1.2 Napotki za delo v laboratoriju

Pred pričetkom izvajanja vaj mora biti študent seznanjen s pravili za varno delo v laboratoriju, saj je varnost pri delu pri praktičnih vajah kemije izrednega pomena. Ob samem pričetku mora študent podpisati izjavo, da je seznanjen s temi navodili. V primeru, da pride do nesreče je potrebno obvestiti asistenta in postopati po navodilih v primeru nesreče.

Po končani vaji mora študent pospraviti svoj delovni prostor. Pomiti je potrebno inventar in ga pospraviti na dogovorjeno mesto ter obrisati delovni pult. Skrbeti mora za svoj kot tudi skupen inventar ter laboratorijsko pohištvo.

1.3 Zaščitna obleka

Med laboratorijskimi vajami je potrebno ves čas nositi zaščitno obleko (haljo) in pri delu z jedkimi snovmi (kisline, baze) še zaščitna očala in rokavice.

V laboratoriju je prepovedano:

- **izvajanje poskusov, ki niso del predvidene eksperimentalne vaje**
- **prinašanje in uživanje hrane in pijače**
- **uporaba mobilnih telefonov**
- **kajenje.**

1.4 Digestorij

Digestorij je zaščitni prostor, kjer je poskrbljeno za primerno odvajanje hlapov iz laboratorija. Vse reakcije, pri katerih nastajajo dražeči oziroma strupeni plini je potrebno izvajati v tem prostoru.

1.5 Odpadne kemikalije

Odpadne kemikalije je strogo prepovedano zlivati v običajna korita. Vse snovi, ki bi ob izlivu v kanalizacijo lahko imele škodljive posledice za okolje in človeka (težke kovine, strupene snovi, ...) se zbirajo v posebnih posodah in se kasneje nevtralizirajo in odpeljejo v ustanove, kjer jih uničijo.

1.6 Pripomočki in odsotnost z vaj

Študent mora na vaje prinesiti svoj kalkulator, krpo za brisanje pulta in po potrebi vžigalnice ter sredstvo za pomivanje posode.

Vsaka odsotnost z vaj mora biti utemeljena z zdravniškim opravičilom, ki ga prinese študent asistentu. V primeru, da pride do predvidene odsotnosti, se mora študent dogovoriti z asistentom za termin, v katerem bo opravljal manjkajočo vajo.

1.7 Laboratorijski dnevnik

Za zaključno oceno laboratorijskih vaj je pomemben tudi ustrezno napisan in opremljen laboratorijski dnevnik. Vanj študent pregledno in čitljivo vpisuje svoja opazanja, izračune, meritve in rezultate. Dnevnik naj bo napisan v 1. osebi ednine v preteklem času. V kolikor asistent opazi napake, jih je ta dolžan popraviti in to v dnevniku tudi ustrezno označiti.

Nepravilno izvedene vaje mora študent ponavljati, za termin se dogovori z asistentom, če vaje ne more ponoviti še v istem dnevu.

Vaje so opravljene, ko ima študent vse vaje podpisane s strani asistenta. Po končanih vajah ostanejo pregledani in podpisani dnevniki v arhivu laboratorija za anorgansko kemijo.

Vaje so priznane, ko študent poleg opravljenih laboratorijskih vaj uspešno opravi tudi kolokvij iz vaj. Ocena se upošteva pri skupni oceni izpita predmeta Nanokemija in materiali.

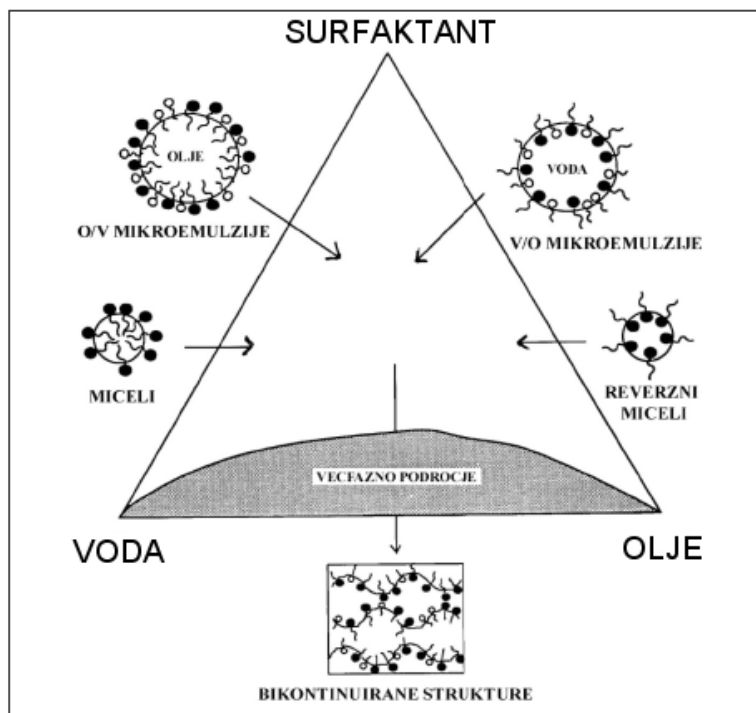
2. 1. VAJA: Načrtovanje faznega diagrama v sistemu vodna faza/ CTAB, butanol/ izooktan

TEORETSKE OSNOVE

Mikroemulzijo definiramo kot termodinamsko stabilno, optično transparentno disperzijo dveh nemešljivih tekočin, ki je stabilizirana s tankim slojem molekul surfaktanta ali mešanice surfaktanta in kosurfaktanta.

Osnovna definicija je tako poznana, ker pa je fazno obnašanje in notranja strukturiranost mikroemulzij precej zapletena in odvisna od sestave, temperature in tudi tlaka, se bomo najprej osredotočili na to. Mikroemulzije oziroma fazno obnašanje le-teh prikazujemo s pomočjo faznih diagramov – Gibbsovega faznega trikotnika, kjer vsako oglišče predstavlja čisto komponento (100 masnih %), vsaka točka znotraj trikotnika pa ustreza položaju sestave ternarnega sistema.

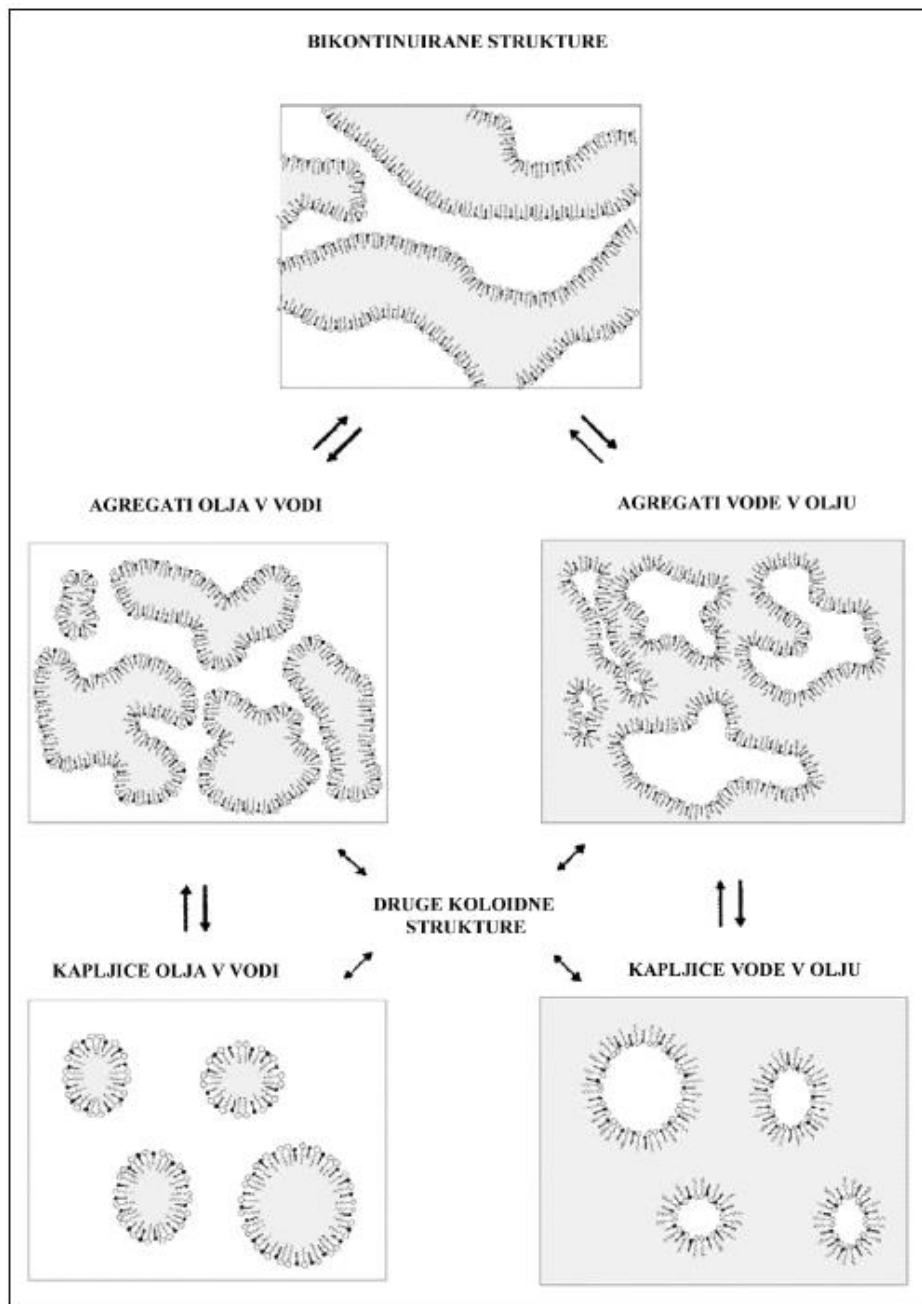
Slika 1 - 1 prikazuje kompleksne sisteme v prisotnosti komponent vode, olja in površinsko aktivne snovi. Namreč, ko zmešamo te 3 komponente, predstavljajo mikroemulzije le eno od struktur, ki lahko nastanejo v odvisnosti od kemične narave in koncentracije posamezne komponente ter v odvisnosti od temperature in tlaka.



Slika 1 - 1: Kompleksna zgradba v sistemih voda/ olje/ površinsko aktivna snov.

Pri visokih koncentracijah površinsko aktivnih snovi nastajajo večinoma mikroemulzije, tekoči kristali in bikontinuirane faze. Kot smo že omenili so mikroemulzije izotropni sistemi sestavljeni iz olja ali vode kot notranje faze, ki je stabilizirana z vmesnim slojem surfaktanta, medtem ko so tekoči kristali sestavljeni iz medsebojno povezane dvojne plasti površinsko aktivne snovi laminarne ali heksagonalne anizotropne strukture. Bikontinuirane strukture pa so prav tako kot mikroemulzije izotropni sistemi, pri katerih medfazni sloj emulgatorja neprestano fluktuira in s tem ločuje oljno in vodno fazo. Tako olje kot voda predstavljata kontinuirano fazo, saj se film površinsko aktivne snovi v teh sistemih ne zaključí. O micelah govorimo, kadar ni prisotne oljne faze in se površinsko aktivne snovi v vodi, pri dovolj veliki koncentraciji razporedijo, tako da so njihovi hidrofobni deli obrnjeni v notranjost, hidrofilni pa navzven.

Kadar pa je slika obrnjena, torej da so hidrofilni deli usmerjeni v notranjost, hidrofojni navzven, pa govorimo o reverznih micelah.



Slika 1 - 2: Osnovne dinamične strukture in možni prehodi med njimi v sistemih voda/ olje/ surfaktant/ kosurfaktant.

Mikroemulzije so zelo dinamični sistemi, v katerih neprestano poteka izmenjava komponent med različnimi okolji. V zelo razredčenih sistemih, z zelo majhnim deležem oljne ali vodne faze se struktura mikroemulzije lahko približa pravilnim sferičnim oblikam, govorimo o dveh tipih. Prve so hidrofilne mikroemulzije ali tipa olje-voda (o/v), te vsebujejo oljna področja, ki so obdana s tankim slojem površinsko aktivne snovi ali zmesi surfaktanta in kosurfaktanta v kontinuirani vodni fazi. V mikroemulzijah tipa voda-olje (v/o) ali hidrofojnih mikroemulzijah pa se področja vodne faze nahajajo v kontinuirani oljni fazi. Kapljice vode v olju in obratno tvorijo tako imenovane »vodne bazenčke«, ki delujejo kot »nano-reaktorji«, v katerih se vrši

sinteza nanodelcev. Poznamo različne sisteme sestave vodna faza/ oljna faza/ površinsko aktivna snov- surfaktant oziroma kosurfaktant, ki jih prikazuje naslednja preglednica.

Preglednica 1 - 1: Primeri sistemov vodna faza/ surfaktant, kosurfaktant/ oljna faza.

vodna faza	surfaktant	kosurfaktant	oljna faza
različne vodne raztopine ionov	CTAB (cetiltrimetil amonijev bromid) [C ₁₉ H ₄₂ NBr]	1-butanol [C ₄ H ₉ OH]	izooktan[C ₈ H ₁₈]
	CTAB (cetiltrimetil amonijev bromid) [C ₁₉ H ₄₂ NBr]	/	heksanol
	SDS (natrijev dodecil sulfat) [NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄]	1-butanol [C ₄ H ₉ OH]	n-heptan [C ₇ H ₁₆]
	AOT (bis-2etilheksil natrijev sulfosukcinat) [C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S]	/	izooktan[C ₈ H ₁₈]
	AOT (bis-2etilheksil natrijev sulfosukcinat) [C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S]	heptanol [C ₇ H ₁₆ O]	dekan [C ₁₀ H ₂₂]
	SDS (natrijev dodecil sulfat) [NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄]	1-butanol [C ₄ H ₉ OH]	cikloheksan[C ₆ H ₁₂]

Preglednica 1 - 1 podaja le nekaj največkrat uporabljenih sistemov mikroemulzij. Pri tej vaji se bomo osredotočili in uporabili sistem vodna faza, ki bo deionizirana voda oziroma različno koncentrirane vodne raztopine Fe²⁺ in Fe³⁺ ionov, kot surfaktant bomo uporabili CTAB, kosurfaktant bo 1-butanol in izooktan kot oljna faza.

EKSPERIMENTALNI DEL

Inventar:

- 2x 50 mL erlenmajerica
- 2x 100 mL merilna bučka z zamaškom
- 2x 50 mL čaša (za izooktan in butanol)
- 1x steklena palčka
- 2x lij
- 2x bireta
- 2x čaša

laboratorijski inventar:

- parafilm
- 2x merilna pipeta (za butanol in izooktan)
- 2x žogica za pipetiranje
- 2x mešalna mizica
- 2x magnetni mešalček
- 2x stojalo
- 4x prižema
- 4x mufa

Kemikalije:

- deionizirana voda
- izooktan (2,2,4 trimetilpentan)
- 1-butanol
- CTAB (cetiltrimetilamonijev bromid)
- Fe₂(SO₄)₃·xH₂O

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 25 % NH_4OH

S pomočjo titracijske metode boste določevali obseg področja stabilnosti reverzne mikroemulzije. Metoda temelji na titraciji vodne raztopine ionov v zmes oljne faze, surfaktanta in kosurfaktanta. Kosurfaktant poveča razdaljo med polarnimi glavami molekul surfaktanta, kar povzroči manjši elektrostatski odboj in dodatno poveča stabilnost micelarnih struktur. Vodno fazo boste po kapljicah titrirali v zmes oljne faze, surfaktanta in kosurfaktanta, katero boste ves čas titriranja mešali s pomočjo magnetnega mešala. Opazovali boste, kako se bo prvotni mlečni videz zmesi pretvarjal v bistro, optično transparentno tekočino, kar bo pomenilo nastanek mikroemulzije. Nadaljevali boste s titracijo, pojav motnosti bo predstavljal največjo možno koncentracijo vodne faze, ki jo lahko vnesemo v sistem. Namen vaje je skonstruirati diagram sistema vodna raztopina/ CTAB, butanol/ izooktan s pomočjo titracijske metode in s tem določiti področje stabilnosti mikroemulzije.

V erlenmajerico si zatehtajte mase surfaktanta, kosurfaktanta in oljne faze, ki so podane v preglednici 1 - 2. Titracije izvajajte pri sobni temperaturi, upoštevajte, da je masno razmerje surfaktant : kosurfaktant = 1:1. Vodno fazo in njeno koncentracijo vam bo podal asistent.

Preglednica 1 - 2: Razmerje in mase surfaktanta, kosurfaktanta in oljne faze.

št.	$W_{\text{izooktan}}/W_{(\text{CTAB}+1\text{-butanol})}$	m (izooktan)	m (CTAB+1-butanol)
1.	0,1/0,9	2,2g	10g+10g
2.	0,2/0,8	2,5g	5g+5g
3.	0,3/0,7	4,3g	5g+5g
4.	0,4/0,6	6,65g	5g+5g
5.	0,5/0,5	5g	2,5g+2,5g
6.	0,6/0,4	7,5g	2,5g+2,5g
7.	0,7/0,3	11,7g	2,5g+2,5g
8.	0,8/0,2	10g	1,25g+1,25g
9.	0,9/0,1	22,5g	1,25g+1,25g

Začnite s sestavo pod zaporedno številko 1 in nato nadaljujte vse do zaporedne številke 9. Pred pričetkom titracije erlenmajerico zatesnite s parafilmom in mešajte 15 minut na magnetnem mešalu. Medtem si v čašo pripravite deionizirano vodo oziroma ustrezno koncentrirane raztopine železovih soli (0.15 M, 0.25 M, 0.35 M) oziroma 1.5 M raztopino amoniaka, s katerimi boste titrirali. Pri raztopinah železovih soli bodite pozorni na razmerje $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1.85:1$. Po 15 minutah mešanja raztopine brez vodnih komponent napolnite bireto z ustrezno vodno fazo in jo začnite po kapljicah dodajati v erlenmajerico z oljno fazo in surfaktantom oziroma kosurfaktantom. V tabelo, ki jo najdete v laboratorijskem dnevniku, vpisujte porabe vodnih komponent, ki ste jih titrirali, zabeležite porabo ob nastanku transparentne mikroemulzije in porabo, kjer je mikroemulzija razpadla (pojav motnosti). Pri pojavu transparentnosti bireto ponovno napolnite z ustrezno vodno fazo. Nadaljujte s titriranjem, ob prvem pojavu motnosti erlenmajerico odstranite z mešala ter dobro premešajte, če motnost izgine, nadaljujte s titriranjem do pojava trajne motnosti.

Po končani titraciji je potrebno podatke pridobljene pri titracijski metodi določanja mikroemulzij preoblikovati v obliko, uporabno za vnos v ternarni fazni diagram s pomočjo naslednjih enačb:

$$w(m_1)=m_1/(m_1+m_2+m_3) \cdot 100\%$$

$$w(m_2)=m_2/(m_1+m_2+m_3) \cdot 100\%$$

$$w(m_3)=m_3/(m_1+m_2+m_3) \cdot 100\%$$

$$100\% = w(m_1) + w(m_2) + w(m_3)$$

kjer so:

m_1 ... masa vodne komponente

m_2 ... masa surfaktanta in kosurfaktanta

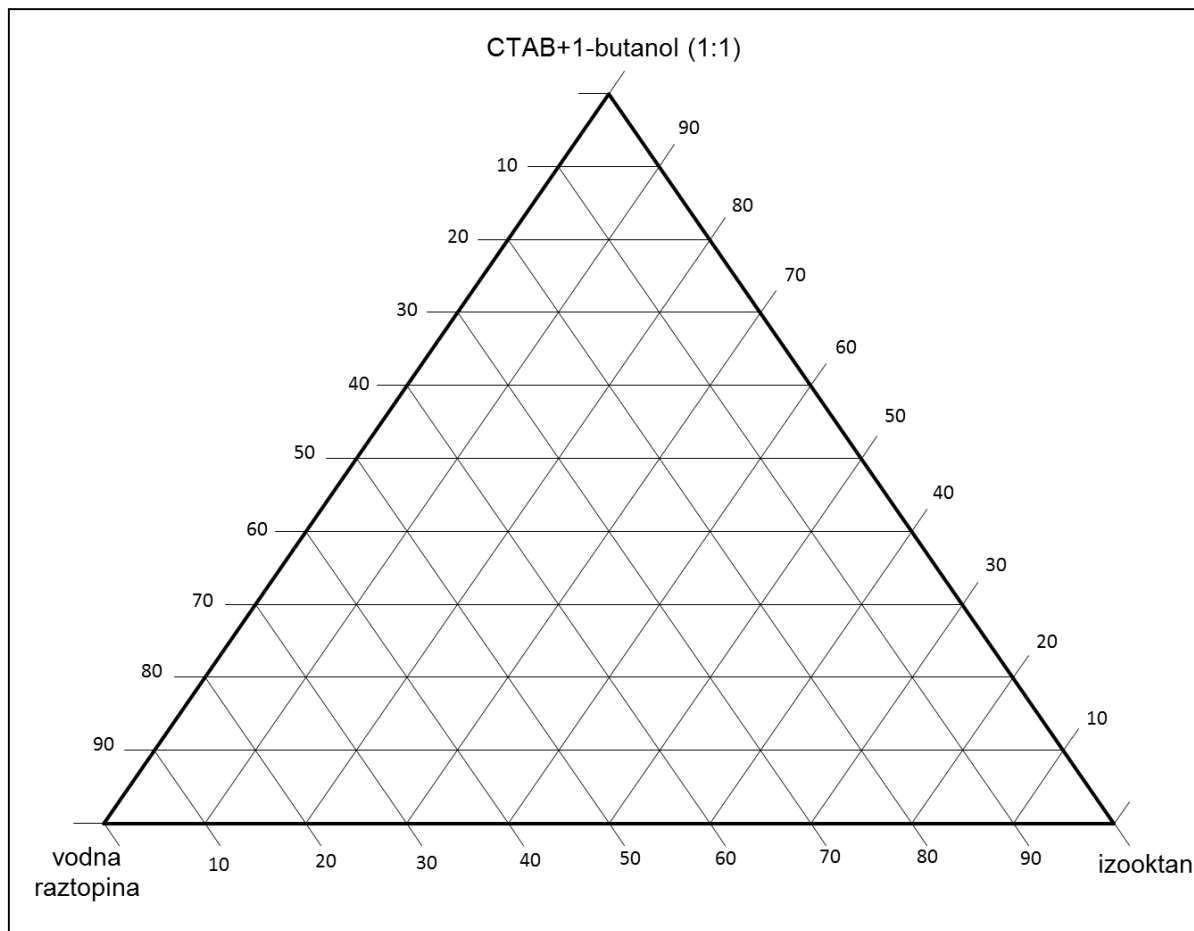
m_3 ... masa oljne komponente

$w(m_1)$... masni delež vodne komponente

$w(m_2)$... masni delež surfaktanta in kosurfaktanta

$w(m_3)$... masni delež oljne komponente.

Na podlagi pridobljenih rezultatov titracijske metode, le te vstavite v ternarni fazni diagram in določite območje stabilnosti mikroemulzije. Dobljeni fazni diagram ustrezno komentirajte.



Slika 1 - 3: Ternarni fazni diagram za sistem vodna raztopina/ CTAB, 1-butanol/ izooktan.

Vsaka skupina bo titriral različne vodne faze. Vaša naloga je, da vse diagrame združite na eno sliko v svojem laboratorijskem dnevniku in ustrezno komentirate dobljeno.

Vprašanja:

1. Kaj vam povedo fazni diagrami?
2. Opišite fazni diagram!
3. Na podlagi eksperimentalnih rezultatov vseh skupin komentirajte, kako vpliva koncentracija vodnih faz na območje stabilnosti mikroemulzij!

3. 2. VAJA: Soobarjanje v mikroemulzijah: priprava maghemitnih nanodelcev

TEORETSKE OSNOVE

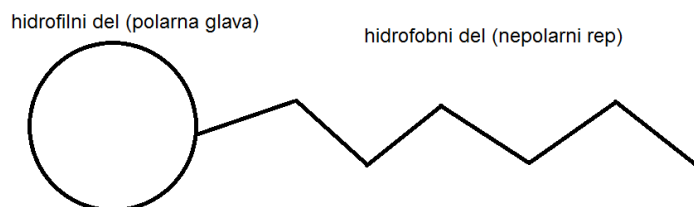
O mikroemulzijah govorimo, kadar s pomočjo aktivno površinske snovi (»surfaktanti«) dosežemo, da dve popolnoma nemešljivi tekočini (npr. voda in olje), postaneta mešljivi. V zadnjih dveh desetletjih so bile mikroemulzije predmet obsežnih raziskav predvsem zaradi znanstvenega in tehnološkega pomena. Gre namreč za edinstvene optično transparentne, nizko viskozne in termodinamsko stabilne sisteme, ki se od makroemulzij najbolj ločijo po prosojnosti, spontanem nastanku in termodinamski stabilnosti. Fazno obnašanje prikazujemo s pomočjo faznih diagramov- Gibbsovega faznega trikotnika, kar smo spoznali že pri prvi vaji.

Preglednica 2 - 1: Primerjava lastnosti mikroemulzije in emulzije.

lastnost	emulzija	mikroemulzija
izgled	moten	transparenten, prosojen
premer kapljic	150 nm- 100 μ m	1.5 nm- 150 nm
nastanek	mešanje	spontano
termodinamska stabilnost	nestabilna	stabilna

Razlog za prosojnost je njihova notranja strukturiranost, ki je precej zapletena. V primerjavi z valovnimi dolžinami vidnega dela spektra je velikost teh strukturnih enot majhna (od nekaj nm do 100 nm), zato vidne svetlobe ne sipljejo.

Zelo pomembno vlogo za nastanek mikroemulzij imajo surfaktanti, občasno ob pomoči kosurfaktanta, ki morata zagotavljati gibljiv film, ki se hitro preoblikuje okrog majhnih kapljic in imeti mora primerne hidro-lipofilne lastnosti. Surfaktanti so molekule, ki so sestavljene iz hidrofobnega dela (nepolarni rep), ki kaže afiniteto do oljne faze oziroma nepolarnega medija ter hidrofilnega dela (polarna glava), ki kaže afiniteto do vodne faze oziroma polarnega medija.



Slika 2 - 1: Shematski prikaz molekule surfaktanta.

S pomočjo faktorja w_0 lahko pri sintezi nanodelcev po metodi mikroemulzij kontroliramo oziroma nadzorujemo velikost sintetiziranih nanodelcev. Vsebnost vodne faze tako pomembno vpliva na obliko in velikost reverzних micel, kar ponazarja naslednja enačba:

$$w_0 = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{surfaktant}]$$

kjer so w_0 - množinsko razmerje voda/surfaktant

$[\text{H}_2\text{O}]$ - množinska koncentracija vodne faze

$[\text{surfaktant}]$ - množinska koncentracija surfaktanta.

Glede na naboj surfaktante delimo na ionske, neionske in diionske. Splošna formula surfaktantov je RX , kjer R predstavlja verigo ogljikovodika in X polarno skupino. Veriga ogljikovodika (R) je lahko nasičena ali nenasičena, razvejana ali nerazvejana, polarna skupina (X) pa je ionska ali neionska. Med anionske surfaktante prištevamo natrijev dodecil sulfat

(SDS), med kationske n-heksadecil-tri-metil amonijev bromid (CTAB), med diionske lecitin in predstavniki neionskih so etri in estri.

Za nekatere surfaktante je značilno, da za povečanje stabilnosti mikroemulzije ali celo za njen nastanek potrebujejo prisotnost kosurfaktanta. Kosurfaktanti so verižni alkoholi, običajno s C₄ do C₆, ki se s svojimi hidroksilnimi skupinami vgrajujejo v medfazni film med molekule surfaktanta na medfazni meji voda/ surfaktant. To povzroči povečanje razdalj med polarnimi glavami molekul surfaktanta, kar vodi do nastanka stabilnejših micelarnih struktur in zmanjšanja elektrostatskega odboja. V funkciji kosurfaktanta, običajno v kombinaciji s surfaktantom CTAB, se uporablja 1-butanol.

Množinsko razmerje med kosurfaktantom in surfaktantom je podano z naslednjo enačbo:

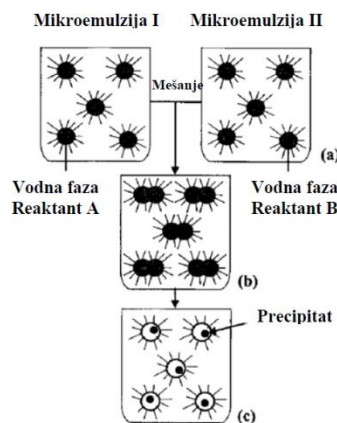
$$P = [\text{kosurfaktant}] / [\text{surfaktant}]$$

kjer so: P- množinsko razmerje med kosurfaktantom in surfaktantom

[kosurfaktant]- množinska koncentracija kosurfaktanta

[surfaktant]- množinska koncentracija surfaktanta.

Kot že omenjeno so običajno mikroemulzije sestavljene iz vode ali drugega polarne fluida in alkanov kot nemešljive oljne faze. Glede na fazo, ki je disperzna, jih lahko klasificiramo kot voda-v-olju (v/o) ali olje-v-vodi (o/v). Kadar so vodne kapljice dispergirane v oljni fazi in obdane z molekulami surfaktanta govorimo o reverzних micelah. Te tvorijo tako imenovane »vodne bazenčke«, ki delujejo kot »nano-reaktorji«, v katerih se vrši sinteza nanodelcev. Slika 2 - 2 shematsko prikazuje dva reaktanta A in B v vodnih fazah (kapljicah) dveh različnih v/o mikroemulzij. Zaradi združevanja in trkov vodnih kapljic pride pri mešanju do izmenjave reaktantov A in B, ko prideta v medsebojni stik pa zreagirata in nastane produkt AB. Sledi nukleacija in kasneje rast teh novonastalih delcev, katerih rast je termodinamsko določena z molarim razmerjem voda/ surfaktant (w_0). Na obliko in velikost sintetiziranih delcev ne vpliva samo parameter w_0 , ampak so tu še koncentracije reaktantov v vodnih fazah, temperatura, pH, struktura surfaktanta, kosurfaktanta, ...



Slika 2 - 2: Shematski prikaz sinteze nanodelcev v reverzni mikroemulziji.

V zadnjih treh desetletjih je močno narastlo zanimanje oziroma izkoriščanje mikroemulzijskih sistemov tako v kemijskih kot tudi v industrijskih procesih. Kot prednost mikroemulzij se odraža predvsem v njihovi enostavni izdelavi, saj se tvorijo spontano in imajo dolg rok uporabnosti, saj gre za termodinamsko stabilne sisteme. Zaradi njihovih prednosti se uporabljajo na področju detergentov, v kozmetiki, optična bistrost in nizka viskoznost zagotavljata estetski videz, vendar pa je potrebno biti pozoren na prevelike količine površinsko aktivnih snovi, ki lahko povzročajo alergične reakcije, najdemo jih tudi v prehrani, v farmaciji, ... Prav tako ne smemo zanemariti mikroemulzij v laboratorijskem merilu, gre za relativno enostaven postopek, kjer s pomočjo mikroemulzij dobimo delce enakih velikosti in oblik. Pri

tej vaji se bomo osredotočili prav na sintezo maghemitnih nanodelcev s pomočjo mikroemulzij, s pomočjo rentgenske praškovne difrakcije bomo določili tudi velikost sintetiziranih magnetnih nanodelcev.

EKSPERIMENTALNI DEL

Inventar:

- 2x 50 mL bučka (za izooktan in butanol)
- 2x merilna pipeta
- 2x 50 mL merilna bučka z zamaškom
- 1x 100 mL trivratna bučka
- kristalizirka
- 1x 50 mL erlenmajerica
- kapalnik z zamaškom

laboratorijski inventar:

- parafilm
- 2x merilna pipeta (za butanol in izooktan)
- 2x žogica za pipetiranje
- 2x mešalna mizica
- 2x magnetni mešalček
- 1x stojalo
- 2x mufa
- 2x prižema
- 2x 50 mL centrifugirki
- 1x termometer
- 1x plutovinasti podstavek za trivratno bučko
- 1x vodni hladilnik

Kemikalije:

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 25 % amoniak
- izooktan (2,2,4 trimetilpentan)
- 1-butanol
- CTAB (cetiltrimetilamonijev bromid)
- etanol
- deionizirana voda

S pomočjo mikroemulzije sestave vodna faza/ CTAB, 1-butanol/ izooktan boste sintetizirali nanodelce maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Točko sestave vam bo določil asistent. Pripravili si boste dve mikroemulziji A in B. Mikroemulzija A bo sestavljena iz vodne faze Fe^{2+} in Fe^{3+} ionov / CTAB, 1-butanol/ izooktan. Medtem ko bo mikroemulzija B vsebovala vodno fazo amoniaka, ostale komponente bodo enake kot pri mikroemulziji A.

Najprej si pripravite vodno raztopino Fe^{2+} in Fe^{3+} ionov v molarjem razmerju 1.85:1 (koncentracijo bo podal asistent) in 1.5 M raztopino amoniaka v 50 mL bučkah. Nato si natehtajte preračunane mase surfaktanta (CTAB), ki ga natehtajte na listič in prenesite s pomočjo žličke oziroma spatule skozi eno od odprtih trivratne 100 mL bučke, kosurfaktant (1-butanol) in oljno fazo (izooktan) pa prenesite v trivratno bučko s pomočjo pipet. Torej kot že

omenjeno mikroemulzijo A si pripravite v 100 mL trivratni bučki ter dajte mešat na magnetno mešalo, enako naredite z mikroemulzijo B, le da tukaj mase direktno natehtajte v 50 mL erlenmajerico. Tako mikroemulzijo A kot tudi mikroemulzijo B mešajte 30 minut in ju pri tem pokrijte s pomočjo parafilma. Nato po kapljicah dodajajte vodne raztopine. V mikroemulzijo A dodajajte vodno raztopino Fe^{2+} in Fe^{3+} ionov in v mikroemulzijo B raztopino 1.5 M amoniaka s pomočjo pipete volumna 1 mL. Nato trivratno bučko, v kateri imate mikroemulzijo A, zatesnite s pomočjo steklenega zamaška, vodnega hladilnika in kapalnika. Priklopite vodni hladilnik in pričnite s segrevanjem na 60 °C. Ko bo temperatura 60 °C dosežena dodajajte počasi mikroemulzijo B v mikroemulzijo A, s pomočjo kapalnika. Spremljajte spreminjanje barve. Po dodatku celotne količine mikroemulzije B k mikroemulziji A pustite sintezo teči 2 uri, da se ioni popolnoma zreducirajo. Ves čas vzdržujte konstantno temperaturo 60 °C. Končen produkt s pomočjo centrifugiranja in etanola dobro očistite, centrifugirajte v dveh centrifugirkah (50 mL, napolnite do oznake 25 mL) na 5000 obratov 5 minut, postopek ponovite 4x in nato produkt posušite v sušilniku na 80 °C. Posušen produkt shranite v plastično posodico in preverite magnetnost s trajnim magnetom.

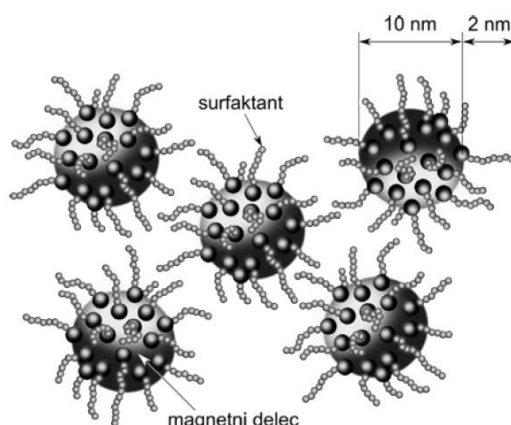
Vprašanja:

1. Kaj so to mikroemulzije?
2. Čemu služijo surfaktanti oziroma kosurfaktanti?
3. Kakšno razmerje nam podaja faktor w_0 in kakšnega P?

4. 3. VAJA: Sinteza magnetnih tekočin - ferrofluidov

TEORETSKE OSNOVE

Magnetne tekočine so koloidno stabilne suspenzije feromagnetnih delcev, običajno velikosti 10 nm, v ustrezni nosilni tekočini. Najpogosteje se kot magnetni delci uporabljata magnetit (Fe_3O_4) ali maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), kot nosilne tekočine pa voda, kerozin in ostali ogljikovodiki. Značilnost magnetne tekočine je, da delci niti ne tvorijo sedimenta v gravitacijskem polju ali v zmernih gradientih magnetnega polja niti ne tvorijo aglomeratov zaradi magnetnih dipolnih interakcij. Ključnega pomena za stabilnost magnetnih tekočin je ustrezna obdelava površine nanodelcev, ki preprečuje aglomeracijo zaradi van der Waalsovih sil. Takšno zaščito lahko dosežemo bodisi z električnim nabojem na površini nanodelcev, bodisi s pripravo prevleke iz dolgih ogljikovodikov na površini nanodelcev. Takšne molekule imenujemo surfaktanti in so sestavljene iz polarne glave, ki tvori vez s površino nanodelca in dolgega nepolarnega repa, ki ustvarja odboj med delci in s tem preprečuje aglomeracijo, po drugi strani pa omogoča kompatibilnost nanodelcev in nosilne tekočine. Slika 3 -1 shematsko prikazuje s surfaktantom prevlečene nanodelce.



Slika 3 - 1: Shematski prikaz prevlečenih nanodelcev v magnetni tekočini.

Takšni magnetni nanodelci nosijo velike magnetne momente, približno $10^4 \mu_B$ na delec. Začetna susceptibilnost magnetnih tekočin je za približno 10^4 višja kot pri raztopinah paramagnetnih soli. Ker je sila, ki jo povzroča gradient magnetnega polja na magnetni material sorazmerna magnetizaciji, lahko dosežemo relativno velike sile na delce z uporabo zmernih gradientov magnetnega polja. Zaradi zgoraj naštetega lahko z uporabo magnetnega polja kontroliramo tokovne karakteristike in lastnosti magnetnih tekočin, kar jih naredi izjemno uporabne za različne inženirske in biomedicinske aplikacije. Med biomedicinskimi aplikacijami posebej izstopa dostava zdravil na specifično mesto v telesu z uporabo magnetnega polja.

Namen te vaje je sintetizirati magnetno tekočino, kjer bodo kot magnetni delci služili magnetni nanodelci maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), kot nosilno tekočino bomo uporabili vodo.

EKSPERIMENTALNI DEL

Inventar:

- 1x plutovinasti zamašek
- 1x 10 mL merilni valj
- 1x 250 mL merilni valj

- 1x 100 mL erlenmajerica
- 2x 10 mL pipeta
- 1x 100 mL čaša
- 1x 250 mL čaša
- 1x urno steklo
- 1x 100 mL merilna bučka z zamaškom
- 1x 25 mL erlenmajerica
- 1x 25 mL merilna bučka z zamaškom
- kristalizirka
- 1x 500 mL merilna bučka z zamaškom
- spatula

laboratorijski inventar:

- 1x mešalna mizica
- 1x magnetni mešalček
- 1x stojalo
- 1x mufa
- 1x prižema
- trajni magnet
- termometer
- 6 centrifugirk
- plutovinasti podstavek
- žogica za pipetiranje
- pH meter
- 200 μ L elektronska pipeta
- tipsi za pipeto

Kemikalije:

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 25 % amoniak
- citronska kislina monohidrat
- etanol
- deionizirana voda

V 100 mL merilni bučki si pripravite raztopino Fe^{3+} (konc. 0.1 mol/L) in Fe^{2+} (konc. 0.12 mol/L) ionov (raztopina A). Pripravljeni raztopino prelijte v 250 ml čašo, opremljeno z magnetnim mešalčkom, termometrom in jo prekrijte z urnim steklom. Raztopino začnite segrevati (hitrost mešanja 400 rpm/min) na grelcu z magnetnim mešalom in ko doseže 80 °C dodajte 40 mL 25 % raztopine amoniaka. Pri tem **OBVEZNO** uporabljajte zaščitna sredstva (očala, zaščitne rokavice) in delo naj ves čas poteka v digestoriju pri spuščnem varovalu. Konstantno temperaturo 80 °C vzdržujte 1 h. Med tem časom si pripravite v 25 mL merilni bučki 0.5 M raztopino citronske kisline (raztopina B). V 25 mL erlenmajerici si pripravite tudi raztopino amoniaka (2.5 mL amoniaka (25%) v 10 mL deionizirane vode) (raztopina C). Erlenmajerico zatesnite s plutovinastim zamaškom. Za spiranje si v 500 mL merilni bučki pripravite naalkaljeno vodo (v 500 mL deionizirane vode dodate 150 μ L raztopine C) (raztopina D).

Po končani sintezi dano suspenzijo ohladite na sobno temperaturo in s pomočjo magnetne palice odstranite magnetni mešalček. Nato ohlajeno suspenzijo postavite na trajni magnet in počakajte, da se delci posedejo in nato oddekanirajte tekočino. Nato dodajte 50 mL raztopine D in 5 minut

sonificirajte v ultrazvočni kopeli, pri čemer suspenzijo občasno premešajte s spatulo. Po končanem sonificiranju čašo ponovno postavite na magnet, da se delci posedejo in oddekantirajte tekočino. Postopek spiranja ponovite še enkrat. Po končanem drugem spiranju delcev dodajte z merilnim valjem 60 mL raztopine D in jih sonificirajte 20 minut (ob tem večkrat premešajte s spatulo). Nato v 100 mL čašo dodajte 20 mL raztopine B h kateri ob močnem mešanju počasi dodajajte magnetno raztopino. Z dodatkom citronske kisline se bo pH znižal, zato ga z raztopino C zvišajte na $\text{pH}=5.1$ s pomočjo pH metra. Pripravljeno raztopino C dodajajte s pomočjo pipete volumna 1 mL. Po doseženi pH vrednosti na 5.1 dobljeno magnetno tekočino brez magnetnega mešalčka prelijte v 100 mL erlenmajerico, zaprite jo s parafilmom in dajte sonificirat v ultrazvočno kopel za eno uro. Po končanem sonificiranju prelijte dano zmes v 6 centrifugirki, v vsako okrog 15 mL in dopolnite do oznake 40 mL z etanolom. Zmes v centrifugirkah dajte v centrifugo in centrifugirajte na 5000 obrt/ 5 min.

Po končanem centrifugiranju supernatant odlijte in v vsako centrifugirko dodajte po 2 mL vode ter posedeno zmes raztopite v tej količini vode. Nato vse skupaj prenesite v eno samo centrifugirko, tako da bo čim manj izgub. To raztopino naalkalite s 400 μL raztopine C, da dosežete $\text{pH}=10$. Sledi ponovno centrifugiranje 20 minut na 6500 obratov. Po končanem centrifugiranju tekočo vsebino prelijte v novo centrifugirko. 5mL končne magnetne tekočine posušite v centrifugirki v sušilniku pri temperaturi 80 °C, posušen vzorec boste namreč potrebovali pri 5. vaji (karakterizacija na TGA-ju).

Vprašanja:

1. Kaj so magnetne tekočine?
2. Kdaj so magnetne tekočine stabilne?
3. Za kaj vse so uporabne magnetne tekočine, čemu služijo?
4. Kateri so še drugi surfaktanti, s katerimi oblačijo nanodelce?

5. 4. VAJA: Koloidno srebro

TEORETSKE OSNOVE

Srebro je poznano kot močan naravni antibiotik, ki se uporablja že tisočletja, ne da bi pri njem opazili škodljive stranske učinke. Že naše prababice so dajale srebrni kovanec v mleko, da se to poleti ni pokvarilo. Stari Grki so poznali njegovo medicinsko vrednost, kralji, vladarji, sultani, ... so jedli iz srebrnih posod in pili iz srebrnih čaš in so tako le redko obolevali in vnetja so se pojavljala zelo redko. Je antibiotik, o katerem poročajo kot edinem, ki uničuje vse vrste virusov, glivic in bakterij, za človeške organe je popolnoma neškodljiv in le pospešuje zdravljenje. Koloidno srebro ni škodljivo za sesalce, plazilce, rastline in vsa živa bitja, ki so sestavljena iz več kot le ene celice. Enocelična bitja imajo drugačen sistem presnove kisika. Prednost koloidnega srebra se kaže v tem, da deluje kot katalizator in ne vstopa v kemijske reakcije v telesnih tkivih. Če se nahaja v bližini virusov, bakterij ali glivic takoj uniči njihov encim, ki presnavlja kisik, te se zadušijo in najpogosteje odmrejo v šestih minutah. Odmrli organizem se nato izloči iz telesa s pomočjo imunskega in limfnega sistema. Prav tako je prednost koloidnega srebra v tem, da ne uniči oziroma onemogoči pomembnih encimov v telesu kot to naredijo ostali antibiotiki, ampak dejansko pospešuje zdravljenje brez negativnih posledic. Koloidno srebro boste pri tej vaji spoznali na osnovi optičnih lastnosti, ki so seveda odvisne od velikosti posameznih delcev. Kadar govorimo o volumskem zlatu oziroma srebru takoj pomislimo na karakteristično rumeno oziroma srebrno barvo. Poznano pa je, da če velikost delcev obeh kovin zmanjšamo na velikost manjšo od valovne dolžine svetlobe, se delci le teh obarvajo odvisno od njihove velikosti, kar boste dokazali pri eksperimentalnem delu. V majhnih delcih se elektroni namreč ne gibajo prosto okoli kot v volumskem materialu, saj so omejeni na majhen prostor kovinskega delca. Kolektivno nihanje prevodnih elektronov znotraj posameznega nanodelca kovine omogoča sipanje in absorpcijo svetlobe pri določeni frekvenci odvisno od prostornine delcev, kar se kaže v različnem obarvanju. Pod vplivom svetlobe pričnejo prosti, prevodni elektroni kovine nihati v skladu s frekvenco vpadne svetlobe, govorimo o površinski resonanci plazmonov (surface plasmon resonance- SPR).

EKSPERIMENTALNI DEL

Inventar:

- 1x bireta
- 4x 25 mL čaša
- 1x 100 mL merilna bučka z zamaškom
- 2x 500 mL merilna bučka z zamaškom
- 2x steklena palčka
- 1x lij
- 1x 10 mL merilna bučka z zamaškom
- 1x 25 mL erlenmajerica
- 1x 100 mL čaša
- 9 kivet s pokrovčki
- 1x 5 mL polnilna pipeta

laboratorijski inventar:

- 1x mešalna mizica
- 2x magnetni mešalček
- 1x stojalo
- 2x mufa
- 2x prižema

- 1 mL elektronska pipeta
- tipsi za pipeto
- 1x žogica za pipetiranje

Kemikalije:

- srebrov nitrat (AgNO_3)
- poli(natrijev stirensulfonat)
- askorbinska kislina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)
- trinatrijev citrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)
- natrijev borohidrid (NaBH_4)
- deionizirana voda

Namen te vaje je sinteza srebrvih jeder, ki bodo s pomočjo različnih koncentracij prerasla v različno velike srebrove nanodelce v obliki nanoprizem, kar boste opazovali v mavrično obarvanih raztopinah. Pripravite si 10 mM raztopino askorbinske kisline v 100 mL bučki, 25 mM raztopino trinatrijevega citrata v 500 mL bučki in 10 mM raztopino natrijevega borohidrida prav tako v 500 mL bučki. Mase natehtajte na lističih na analitski tehtnici ter prenesite v manjšo čašo. Nato prenesite v bučke ter razredčite do oznake. Raztopino srebrovega nitrata in poli(natrijevega stirensulfonata) vam bo že vnaprej pripravil asistent. Prav tako si pripravite 2.5 mM raztopino trinatrijevega citrata. In sicer si pomagajte, tako da odpipetirate 1 mL 25 mM raztopine trinatrijevega citrata v 10 mL bučko in dopolnite do oznake z deionizirano vodo. Ko boste imeli vse raztopine pripravljene, se najprej lotite priprave srebrvih zrn. V 25 mL erlenmajerico si pripravite raztopino sestavljeno iz 5 mL 2.5 mM raztopine trinatrijevega citrata, 250 μL 500 mg/L vodne raztopine poli(natrijevega stirensulfonata) in 300 μL 10 mM natrijevega borohidrida. Nastalo raztopino mešajte s pomočjo magnetnega mešala. K tej zmesi na koncu dodajajte s pomočjo birete med mešanjem 5 mL 0.5 mM raztopino srebrovega nitrata s hitrostjo kapljanja 2 mL/min. Po dodatku celotnega AgNO_3 mešajte še 2 minuti in nato erlenmajerico zaprite s parafilmom. Nato si v 50 mL bireto nalijte raztopino AgNO_3 . Nato si v 100 mL čašo pripravite 10 mL deionizirane vode, 2 mL pripravljene raztopine askorbinske kisline in 5 mL sintetiziranih srebrvih zrn. Mešanico mešajte s pomočjo magnetnega mešala in pričnite s titracijo z AgNO_3 iz birete. Po kapljicah dodajajte AgNO_3 in po 3 dodanih mL odpipetirajte 1 mL vzorca iz čaše v kiveto ter mu dodajte 0.5 mL 25 mM trinatrijevega citrata. Nato vzorec odpipetirajte po dodatku 6 mL, 9 mL, 12 mL, 18 mL, 21 mL, 24 mL, 30 mL in 39 mL AgNO_3 iz birete. Vsakemu odpipetiranemu vzorcu dodajte po 0.5 mL trinatrijevega citrata. Vzorce shranite v kivetah in jim izmerite velikosti na DLS-u (5. vaja). Dobljene rezultate ustrezno komentirajte in jih primerjajte med seboj.

Vprašanja:

1. Kaj je koloidno srebro?
2. Od česa so odvisne optične lastnosti koloidnega srebra?
3. Zakaj niste dobili tipične barve srebra, ampak celo barvno lestvico?

6. 5. VAJA: Karakterizacija delcev z XRD, TGA in DLS metodami

TEORETSKE OSNOVE

Končne produkte, ki jih sintetiziramo po različnih sinteznih postopkih kot so mikroemulzije, koprecipitacija, hidrotermalna sinteza, sinteza z mikrovalovi, sol-gel metoda, mehansko mletje lahko karakteriziramo s pomočjo različnih metod. Srečali se bomo s tremi in sicer z rentgensko praškovno difrakcijo (XRD), termogravimetrično analizo (TGA) in dinamičnim sipanjem svetlobe (DLS).

Rentgenska praškovna difrakcija (XRD- X- ray diffraction) je metoda, s pomočjo katere kvalitativno in kvantitativno analiziramo zrnate kristalinične materiale, prav tako pa se lahko uporablja za analize grobih materialov. Je ena najpomembnejših metod za karakterizacijo v kemiji trdnega stanja. Rentgenski žarki so elektromagnetno valovanje in povzročajo nihanje elektrona, ki so ga zadeli. Elektromagnetno valovanje pa se širi koncentrično, z izvirno frekvenco, čemur pravimo sipanje. V kristalih, v katerih so atomi in s tem elektroni razporejeni periodično, pride do interference sipane svetlobe. Iz tega vidika so rentgenski žarki primerni za določanje zgradbe kristalov, saj se žarki sipajo, in če je zadovoljeno geometrijskim pogojem (Braggov zakon) nastane uklonski žarek, katerega jakost zadene detektor. Braggov zakon izrazimo kot:

$$(n \cdot \lambda) = (2 \cdot d \cdot \sin \theta)$$

kjer so: n - naravno število,

λ - valovna dolžina rentgenskih žarkov,

d - razdalja med ravninami v kristalni mreži

θ - kot med smerjo vpadne svetlobe in mrežno ravnino.

Pri praškovni rentgenski analizi je analiziran vzorec ponavadi v obliki finega prahu, zato so kristali naključno orientirani. Da pride do uklona rentgenskih žarkov, mora biti del kristalov v prahu orientiranih tako, da njihove kristalne ravnine tvorijo z vpadnim žarkom kot θ , s čimer je izpolnjen Braggov zakon. Dobljen uklonjen žarek tvori z vpadnim žarkom Braggov kot oziroma kot 2θ . Osnova aparature izvedbe difraktometrijske metode je v tem, da je vzorec nameščen v središču merilnega kroga in da detektor na tem krogu zaznava uklonjeno rentgensko sevanje. Vzorec na merilnem krogu se vrti s polovično hitrostjo detektorja, tako da se vpadni kot žarka ves čas spreminja. Kot rezultat dobimo difraktogram, ki prikazuje intenziteto svetlobe v odvisnosti od uklonjenega kota. Iz oblike difraktograma lahko že na prvi pogled ocenimo ali je snov amorfna, delno kristalinična ali kristalinična. Na podlagi podatkovne baze (PDF) iz difraktograma na osnovi enakega položaja vrhov lahko ugotovimo za katero snov gre.

Termična analiza (TGA- Thermogravimetric analysis) je metoda, ki se uporablja za določanje fizikalnih in kemijskih lastnosti vzorcev vseh vrst- anorganskih, organskih, plastičnih, keramičnih, steklenih, ... S pomočjo metode zasledujemo maso vzorca, ki je podvržen kontroliranemu programu segrevanja. S pomočjo termogravimetričnih krivulj prikazujemo spremembo mase vzorca na y-osi v odvisnosti od temperature ali časa na x-osi. Maso lahko podajamo v miligramih ali v % izgube mase. Najpomembnejše značilnosti termične analize so:

- vzorec je lahko v trdnem ali tekočem agregatnem stanju, gel, ...
- z njo vrednotimo fizikalne spremembe, kot so taljenje, sublimacija, izparevanje, ... pa tudi kemijske spremembe- oksidacija, redukcija, razpad, polimerizacija, ...
- uporabljamo majhno količino vzorca (lončki volumna 70 ali 150 μL)
- meritev poteka v izbrani atmosferi (zrak, dušik, argon, ...)
- čas poteka analize in temperaturni korak lahko natančno določimo.

Tako na obliko krivulje vpliva več dejavnikov od sestave snovi, hitrosti segrevanja v K/min, atmosfere, ... Kot smo omenili lahko razgradnja poteka v različnih atmosferah. Pri tem je pomembno dobro poznati snovi, saj veliko organskih snovi oksidira na zraku, če jih segrevamo, v inertni atmosferi pa poteka kemična razgradnja. Iz vzorca lahko prav tako izhajajo hlapne komponente kot rezultat razpada in se zaradi tega atmosfera v neposrednem stiku z vzorcem spreminja, tako se poveča tudi možnost za upočasnitev nadaljnje razgradnje. Optimalne pogoje, ki nam dajejo optimalne rezultate termične analize je težko določiti, pomagamo pa si lahko z majhno količino vzorca, odprtim lončkom, dinamično inertno atmosfero in majhno hitrostjo segrevanja.

Dinamično sipanje svetlobe (DLS- Dynamic Light Scattering) je ena izmed najbolj priljubljenih metod za določanje velikosti delcev, s pomočjo merjenja Brownovega gibanja v suspenziji. Delce laser osvetli, nato sledi analiza intenzivnosti gibanja v razpršeni svetlobi. Suspendirani delci v tekočini niso nikoli v stacionarnem stanju, saj se ves čas konstantno gibajo, kar se izraža kot Brownovo gibanje. Zelo pomembna značilnost Brownovega gibanja za DLS je, da se majhni delci gibajo zelo hitro, medtem ko se veliki delci gibajo počasneje. Torej če imamo velike delce, ki se gibajo počasi, se tudi njihova intenziteta fluktuacije kaže kot počasna. Medtem ko se majhni delci gibajo hitro, se tudi intenziteta gibanja oziroma fluktuacije kaže kot zelo hitra. Naprava za merjenje DLS-a torej meri hitrost intenzivnosti gibanja delcev in to gibanje potem pretvori s pomočjo funkcije na velikost delcev, ki nas zanima.

Metoda merjenja velikosti delcev z DLS ima več prednosti, saj gre za zelo hitro metodo, skoraj vse je avtomatizirano, kar pomeni, da ni potrebno veliko predznanja za merjenje.

EKSPERIMENTALNI DEL

Material:

- posušen produkt 2. vaje za karakterizacijo z XRD
- posušen vzorec magnetne tekočine sintetizirane s pomočjo 3. vaje za karakterizacijo s TGA
- 4 ali 5 različno obarvanih raztopin 4. vaje za karakterizacijo z DLS

Pri tej vaji se boste spoznali s karakterizacijo delcev oziroma produktov, ki ste jih pridobili pri vajah. Metode, s pomočjo katerih boste karakterizirali oziroma analizirali, so rentgenska praškovna difrakcija, termična analiza in dinamično sipanje svetlobe.

S pomočjo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) boste preverili ali ste res sintetizirali želeni produkt maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), pomagali si boste s karakterističnimi piki iz podatkovne baze. Rentgenski praškovni difraktogram boste snemali na difraktometru Siemens-Bruker-D-5005. V difraktogramu rentgenski žarek pada na vzorec, ki rotira okrog svoje lastne osi. Detektor, ki zajema jakost uklonskih žarkov, se vrti okrog iste osi kot vzorec, le z dvakrat večjo kotno hitrostjo. Naprava uporablja CuK_α sevanje ($\lambda=0.1542\text{ nm}$).

Vzorec- prah boste najprej napršili na SiO_2 nosilec in ga vpeli v difraktometer. Merili boste v območju $2\theta= 20^\circ$ do 80° , korak meritve bo $2\theta= 0.0358^\circ$, čas koraka pa 30 s. Celotna meritev bo trajala približno 16 ur. Kot rezultat boste dobili difraktogram, s pomočjo katerega boste preverili ali karakteristični uklonski piki ustrezajo spojini maghemita in ocenili boste velikost delcev s pomočjo Sherrerjeve enačbe:

$$d_x = \frac{(0.94 \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos \theta)}$$

kjer so: d_x - premer delca

λ - karakteristična valovna dolžina

β - širina uklona na polovici višine

θ - difrakcijski kot.

Povprečno velikost delcev d_x boste določili kot povprečje posamičnih velikosti delcev določenih pri širinah uklona za različne ravnine.

S pomočjo termične analize (TGA) boste določili, s koliko citronske kisline so oblečeni delci v magnetni tekočini. Merili bomo na aparatu Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e. Aparat je sestavljen iz natančne tehtnice, na katero s pomočjo pincete namestimo lonček iz Al_2O_3 z vzorcem, peči s temperaturnim programiranjem in računalniškim beleženjem podatkov. Temperature lahko segajo do 25 °C do 1600 °C, vi boste merili v temperaturnem območju od 30 °C do 700 °C, s temperaturnim korakom 10 K/min pod atmosfero zraka s pretokom 100 mL/min. Meritev bo potekala 67 min.

Kot rezultat boste dobili graf, kjer bo na y-osi prikazana izguba mase vzorca, na x-osi pa bo beležena temperatura oziroma čas meritve. Graf izguba mase v odvisnosti od temperature boste s pomočjo asistenta ustrezno komentirali in s tem določili količino vezane citronske kisline na delce v magnetni tekočini.

Kot tretjo karakterizacijo boste uporabili dinamično sipanje svetlobe (DLS), s pomočjo te metode boste določili velikost delcev v posameznih obarvanih produktih sinteze srebrovih delcev. Vzorec boste vpeli v aparaturo in s pomočjo asistenta pomerili velikost delcev posamezno obarvane raztopine. Velikost boste pomerili 4 ali 5 različno obarvanim raztopinam in zabeležili rezultate ter jih ustrezno komentirali.

Vprašanja:

1. Na kratko opišite uporabljene karakteristične metode, s katerimi ste delali, in le kaj nam te povedo oziroma kaj s pomočjo njih določamo?
2. Poznate še kakšne druge karakteristične metode, ki so prav tako pogosto v uporabi za karakterizacijo nanodelcev?
3. Na kratko opišite posamezne aparature, ki ste jih uporabljali za karakterizacijo!

7. Literatura

1. P. Jurkovič, M. Gašperlin, *Farm. Vestn.*, 2004, 55, 565 – 571.
2. G. M. Eccleston, »*Microemulsions*«, Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, Vol. 9, New York, Marcel Dekker Inc, 1994, 375 - 421.
3. M. Kreilgaard, *Adv. Drug. Del. Rev.*, 2002, 54 (Suppl 1), 77 - 98.
4. B. K. Paul, S. P. Moulik, Uses and applications of microemulsion, *Current science*, vol. 80, no. 8, 2001.
5. M. I. Baraton, »*Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*«, American Scientific Publisher, North Lewis Way, Stevenson Ranch, 2003.
6. C. Sherer, A. M. Figuiredo Neto, Ferrofluids: Properties and Applications, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 35, no. 2A, 2005.
7. I. Ban, G. Ferk, Magnetne tekočine na osnovi železovih oksidov za uporabo v magnetni hipertermiji, *Kemija v šoli in družbi*, letnik 22, št. 1, 2010.
8. D. Makovec, Magnetne tekočine in njihova uporaba v tehniki, *Življenje in tehnika*, december 2007.
9. D. A. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, J. M. Kelly, Optical Properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature, *Advanced Functional Materials*, vol. 18, 2008, 2005 - 2016.