
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES

Leon StojanovInstitute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, “Ss Cyril and Methodius”
University, Skopje, R.N. Macedonia**Nese Salih**Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, “Ss Cyril and Methodius”
University, Skopje, R.N. Macedonia**Valentin Mirceski**Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, “Ss Cyril and Methodius”
University, Skopje, R.N. Macedonia, valentin@pmf.ukim.mk

Abstract: Silver nanoparticles have been formed with two different methods: by reduction of Ag^+ ions from AgNO_3 aqueous solution and reduction of Ag^+ ions obtained by electrolysis in a pure water by using ultrapure Ag electrode. Glutathione and ascorbic acid have been used as reductive redox agents. The preparation has been conducted by mixing aqueous solutions of reactants at different concentrations. Formation of colloidal solutions containing silver nanoparticles has been confirmed by electrochemical, spectroscopic, and microscopic techniques. By applying UV-Vis spectroscopy the formation of nanoparticles has been supported with the localized surface plasmon resonance absorption peak at 350 nm. The morphology and dimensions of the formed silver nanoparticles have been studied by inspecting microphotographs collected by atomic force microscopy. The decrease of the concentration of the free Ag^+ ions following the reduction with the reductants has been measured by anodic stripping voltammetry using square-wave voltammetry as a potential modulation form. As a result of addition of reductive agents, a colloid of silver nanoparticles is formed, which is not prone to detection with anodic stripping voltammetry. The problem was circumvented by using an excess of glutathione, causing adsorptive accumulation of silver nanoparticles at the electrode surface, thus enabling anodic oxidation and voltammetric detection of silver particles.

Keywords: nanoparticles, silver, glutathione, ascorbic acid

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА СРЕБРЕНИ НАНОЧЕСТИЧКИ**Леон Стојанов**Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ Скопје,
РС Македонија**Неше Салих**Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ Скопје,
РС Македонија**Валентин Мирчески**Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ Скопје,
РС Македонија, valentin@pmf.ukim.mk

Апстракт: Сребрените наночестички беа синтетизирани со помош на два различни методи: преку редукција на Ag^+ јони од водни раствори на AgNO_3 и редукција на Ag^+ јони добиени со електролиза во хемиски чиста вода со употреба на ултрачиста Ag електрода. Глутатионот и аскорбинската киселина беа употребени како редукциски средства. Формирањето на колоидните раствори на сребрени наночестички беше потврдено со електрохемиски, спектроскопски и микроскопски техники. Со употреба на ултравиолетова и видлива спектроскопија, во спектарот јасно се забележува појава на апсорпциски максимум при бранова должина од 350 nm, кој се должи на резонанција на локализираните површински плазмони. Преку анализа на микрофотографиите добиени со микроскоп базиран на меѓуатомски сили беше проучена морфологијата и големината на честичките. Намалувањето на концентрацијата на слободните Ag^+ јони, односно нивната редукција и трансформација во сребрени наночестички беше докажана со анодна стрипинг квадратно-бранова волтамметрија. Електрохемиското детектирање на создадените сребрени наночестички е возможно со нивна адсорпција на површината од електродата во вишок на глутатион.

Клучни зборови: наночестички, сребро, глутатион, аскорбинска киселина

1. ВОВЕД

Во текот на изминатите децении нанотехнологијата е во фокусот на научниот интерес, при што фундаменталните научни истражувања се главно фокусирани на механизмите на формирање на наночестичките, нивната хемиска модификација и реактивност. Големiot интерес за наночестичките се должи на нивните уникатни својства кои се драстично различни од својствата на истите материјали во макроскопски облик. Како резултат на нивната невообичаена хемиска реактивност, можност за површинска хемиска модификација, апсорптивност, апсорптивност, дифузибилност итн., наноматеријалите наоѓаат широка примена во многу области од науката и модерната технологија, вклучувајќи ја медицината, електрониката, оптиката, технологијата на нови материјали, хемиските сензори итн.

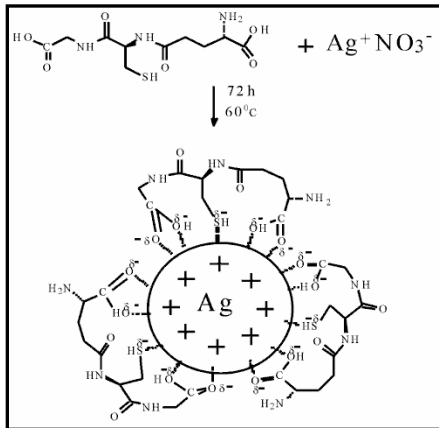
Сребрените наночестички (*англ. назив: Ag-nanoparticles (Ag-NP)*) се предмет на истражување во оваа студија [1-3]. Овој вид честички имаат широка примена во медицината заради нивните антибиотски својства и малата токсичност. Антибиотското дејство е важно заради можната замената на некои комерцијални антибиотици. Ова е една од главните причини за големiot научен интерес за овој вид наночестички. Сепак, мора да се спомне и потребата од поголемо внимание во изучување на нивната потенцијална цитотоксичноста, со оглед на тоа што бројот на квалитетни студии во оваа област е мал и испитувањата главно се вршат “*in vitro*” [4].

Оваа студија е насочена кон алтернативни, еколошко прифатливи методи за синтеза, каде сите реагенси за редукција на сребрените јони до елементарно сребро во облик на наночестички се биолошки активни и нетоксични супстанции за живите организми, како што се трипептидот глутатион (GSH) и аскорбинска киселина.

2. СИНТЕЗА

Сребрените јони, што се прекурсор за добивање на Ag-NP, се добиени на два начина: (i) од стандардни водни раствори на *сребро нитрат* и (ii) со *електролиза*, односно електрохемиска оксидација на ултрачиста сребрена анода во дестилирана вода.

Глутатион е трипептид кој се состои од 3 аминокиселини: глицин, цистеин и глутаминска киселина. Глутатионот е важен ендеген антиоксидант, кој се создава во човечките и растителните клетки, а присутен е и во некои бактерии. GSH има редукциски својства зарди неговата способност да се оксидира и да гради дисулфидни хемиски врски, односно GS-SG молекуларски облик. Од друга страна, присуството на високо реактивна тиолна група (-SH), но и другите функционални групи, како што се amino (-NH₂) и карбоксилната група (-COOH), придонесува за формирање на слаби врски со површината на среброто и со тоа лесно се атсорбираат на Ag-NP.



Слика 1. Синтеза и стабилизација на Ag-NP со глутатион во раствор на сребро нитрат.

Овие интеракции се од електростатска природа меѓу парцијално негативниот полнеж на -SH и -COOH групите со позитивниот полнеж што ја опкружува површината на Ag-NP [5]. Оттука, GSH истовремено е редукциско и стабилизациско средство (сл. 1).

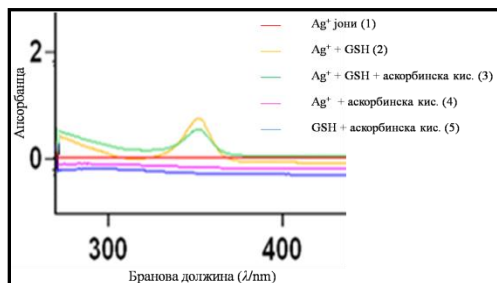
L-аскорбинска киселина (витамин C) е органско соединение кое има редукциски својства и еден од главните егзогени антиоксиданти во човечкиот метаболизам. Аскорбинската киселина може да оддаде електрони (оттука и улогата на антиоксидант) при што се оксидира до дехидроаскорбинска киселина. Преносот на електрони е брз, и ова својство се користи за синтезата на Ag-NP. Меѓутоа, како најповолен начин за синтеза

е употреба на смеса од глутатион и аскорбинска киселина, при што редукцијата на сребрените јони главно се врши со аскорбинска киселина, а стабилизацијата на добиените наночестички со глутатион.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

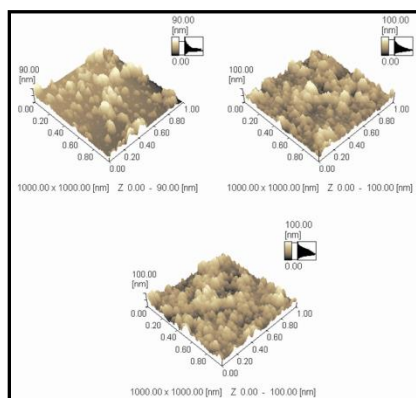
Интеракцијата на електромагнетните бранови со сребрените наночестички резултира со појава на апсорпционен максимум во UV-Vis спектралното подрачје (сл. 2). Апсорпциски максимум на Ag-NP синтетизирани со редукција со GSH (крива 2) и смеса од GSH и аскорбинска киселина (крива 3) на 350 nm укажува присуство на наночестички со сферна форма. Во растворот во кој за редукција на Ag⁺ јоните и

стабилизација на Ag-NP е додадена само аскорбинска киселина (4), не се забележува апсорпционен максимум. Според нашите резултати синтезата на Ag-NP со аскорбинска киселина е возможна само како средство за редукција, но притоа неопходен е стабилизатор како што е GSH кој ќе ја спречи спонтаната агрегација на честичките.



Слика 2. UV-Vis спектри на Ag^+ јони (1) и Ag-NP синтетизирани со GSH (2), Ag-NP синтетизирани со аскорбинска киселина (4) и Ag-NP синтетизирани со смеса од GSH и аскорбинска киселина (3) и слепа проба во која има само GSH + аскорбинска киселина (без Ag^+ јони) (5).

Растворите во кои Ag-NP беа синтетизирани тргнувајќи од електрохемиски создадените Ag^+ јони со постапка на електролиза, беа анализирани со микроскопија заснована на атомски сили (анг. назив atomic force microscopy (AFM)). На сл. 3 прикажани се типични микрофотографии на вака добиени наночестички со употреба на GSH (1), аскорбинска киселина (2) и смеса од двете супстанции како редукциско и стабилизирачко средство.



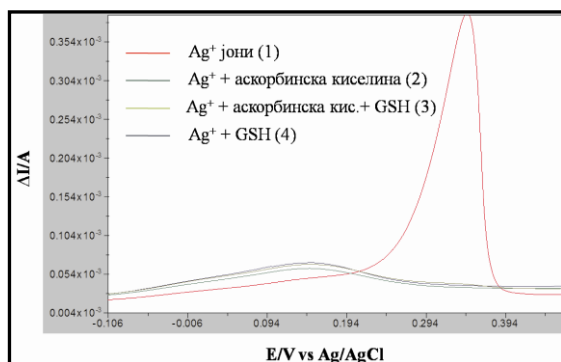
Слика 3. 3D микрофотографии од синтетизирани Ag-NP тргнувајќи од Ag^+ јони кои се добиени преку електролиза и нивна редукција и стабилизација со употреба на GSH (1), аскорбинска киселина (2) и GSH + аскорбинска киселина (3).

Овие резултати недвосмислено потврдуваат дека Ag-NP може успешно да се синтетизираат со постапка на електролиза во хемиски чиста вода, користејќи ултрачиста сребрена анода, во комбинација со биомолекули глутатион и аскорбинска киселина.

Спектроскопските и микроскопските техники обезбедуваат информации во врска со својствата и морфологијата на добиените наночестички. Нивниот главен недостаток е што не овозможуваат анализа на количеството на создадени наночестички, т.е. колкав дел

од јоните на металот се редуцираат во честички со нанодимензии.

Определување на количеството на сребрени јони во системот, како и нивното трошење заради формирање на Ag-NP беше направено со софистицирана електрохемиска техника позната како анодна стрипинг квадратно-бранова волтамметрија [6] (сл. 4). Волтаммограмот (1) одговара на стандарден раствор на $AgNO_3$ со концентрација $0,1 \text{ mmol/dm}^3$, во кој нема додадено средство за редукција и неговата висина е пропорционална на концентрацијата на слободни Ag^+ јони.



Слика 4. Анодна стрипинг квадратно-бранови волтаммограми на раствори на Ag^+ јони (1), Ag^+ + аскорбинска киселина (2), Ag^+ + аскорбинска киселина + GSH (3), Ag^+ + GSH (4) (сите реагенси се со концентрација од 0.1 mmol/dm^3) снимени во ацетатен пуфер, $pH = 4,5$ на графитна електрода.

Намалувањето на нивната концентрација заради формирање на Ag-NP резултира со драстично намалување на висината на волтаммограмите при додавање на редукциските средства GSH и аскорбинска киселина (волтаммограмите (2), (3) и (4)). Треба да се спомне дека голема улога во целосната редукција на Ag^+ јоните има времето на мешање на растворите, кое во оваа студија беше 96 h. При помало време на мешање,

трансформацијата на Ag^+ во Ag-NP не е целосна. На крајот треба да се спомне дека анодната стрипинг волтамметрија може да се искористи и за директна детекција на Ag-NP со користење на зголемена концентрација на GSH во растворот кој предизвикува стабилизација и акумулација на честичките на електродната површина.

4. ЗАКЛУЧОК

Наночестички од сребро може да се подготват со употреба на биомолекулите глутатион (трипептид) и аскорбинска киселина како средства за редукција и стабилизација. Подготовката може да се направи тргнувајќи од стандардни водни раствори на AgNO_3 , но и со електролиза во чиста вода користејќи ултрачиста анода од сребро. Формираните наночестички беа морфолошки карактеризирани со употреба на спектроскопски (UV-Vis спектроскопија), микроскопски (AFM) и електрохемиски техники (ASSWV). Честичките се во главно со сферни димензии кои се движат во рангот од 5,83 nm до 100 nm. Електрохемиската детекција на образуваниите Ag-NPs е возможна во вишок од глутатион, кој индуцира нивна апсорпција и акумулација на електродната површина.

БЛАГОДАРНОСТ

Ова истражување е поддржано од НАТО проектот *Gas sensors for preventing terrorist attacks (SPS G5550)*.

ЛИТЕРАТУРА

- Balavandy S.K.; Shameli K.; Biak D.R.B.A.; Abidin Z.Z., (2014) Stirring time effect of silver nanoparticles prepared in glutathione mediated by green method. *Chemistry Central Journal*, 8:11.
- Ge L.; Li Q.; Wang M.; Ouyang J.; Li X.; Xing M.M.Q., (2014) Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity. *Int J. Nanomedicine*, 9, 2399–2407.
- Godson L.; Raja B.; Mohan Lal D.; Wongwises S., (2010) Experimental Investigation on the Thermal Conductivity and Viscosity of Silver-Deionized Water Nanofluid. *Experimental Heat Transfer: A Journal of Thermal Energy Generation, Transport, Storage and Conversion*, 23:4, 317-332,.
- Mohan Y.M.; Lee K.; Premkumar T.; Geckeler K.E. (2007) Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications. *Polymer* 48, 158-164,.
- Mirceski V.; Komorsky-Lovric S.; Lovric M. (2007) *Square-Wave Voltammetry: Theory and Application*, (Ed.) Scholz F., Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Park K.; Seo D.; Lee J. (2008) Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 313–314, 351–354,.