



Hopeananohiukkasia vesimelonin kuoren yhdisteillä

Kohderyhmä: Työ on suunniteltu lukiolaisille. Lukiossa työ sopii kursseille KE2, KE3 (LOPS 2019 ja 2021) ja KE4

Kesto: Noin 60–90 min

Motivaatio: Tulevaisuudessa hedelmäkuorijätettä voidaan hyödyntää hopeananohiukkasten synteesiin kestäväen kemian synteesissä samalla pohtien nanohiukkasten turvallisuutta teollisuudessa.

Tavoite: Työn tavoitteena on määrittää hopeananohiukkasten synteesi UV-Vis-spektrometrialla kvalitatiivisesti ja pohtia mitkä tekijät vaikuttavat reaktion saantoon. Työn tavoite on ymmärtää UV-Vis-spektrometriaa analyysimenetelmänä

Avainsanat: Spektroskopia – Nanokemia – Hapetus-pelkistysreaktio – Kestävä kemia

Tarvikkeet

Välineet/ryhmä

- UV-Vis-spektrometri (Vernier Spectro-Vis)
- Kannettava tietokone (Ohjelmistosuositus: Logger Lite tai Logger Pro)
- 400 ml keitinlasi
- Kaksi 250 ml keitinlasia
- 25 ml keitinlasi
- Kaksi 50 ml mittalasia
- Mittapipetti
- Sähkölevy
- Lämpömittari
- Suppilo
- Siivilä
- Suodatinpaperia
- pH-paperia
- Pinsetit

Reagenssit

- Murskattua vesimeloninkuorta, 2–3 rkl per ryhmä (20–25 g/ryhmä [3–4 hlö]).
- Hopeanitraattiliuosta (0,001 M)
- 1 M NaOH
- Ionivaihdettua vettä 200 ml (hana-
vesi ok)

Työturvallisuus

Kaikilla tulee olla laboratoriotakit, suojakäsineet ja suojalasit.

Liuoksia ei saa kaataa viemäriin, jos niissä on hopeaa!

Tuotteet kerätään yhteiseen jäteastiaan jatkokäsittelyä varten.

Hopeananohiukkasten terveysvaikutukset epäillään olevan terveydelle haitallisia. Siksi niitä käsitellään hyvin varovaisesti ja työ tehdään vetokaapissa, vaikka ainetta on hyvin vähän. Laimennetun näytteen saa ottaa pois vetokaapista spektrofotometrillä mittausta varten.

Hopeanitraattiliuos on akuutisti myrkyllistä nieltynä. Se on myös tahraavaa. Tarvittaessa lääkäriin



Reaktiossa syntyvä jäte on epäorgaanista raskasmetallijätettä vesiliuoksessa.

Vinkki: kun reaktion liuos on hyvin tummunut keittolevyllä, voidaan se siirtää pois levyiltä. Tämä vähentää jätteenkäsittelyaikaa, koska hopea voi tarttua kuumasta liuoksesta lasiin ja pinttyä siihen. Tämän siivoamiseen pitää käyttää pieni määrä typpihappoa, että hopea lähtee irti. Liuos tulee neutraloida ennen jäteastian säilömistä.

Pohdittavaksi ennen työtä

Vaihtoehto 1

1. Kuvaile hopeaa alkuaineena ja sen ominaisuuksia.
2. Mitä spektroskopia on? Mitä UV-säteily on?
3. Etsi netistä tietoa siitä, mihin vesimelonin kuoriainesta hyödynnetään. Tee lyhyt lista sovelluksista.

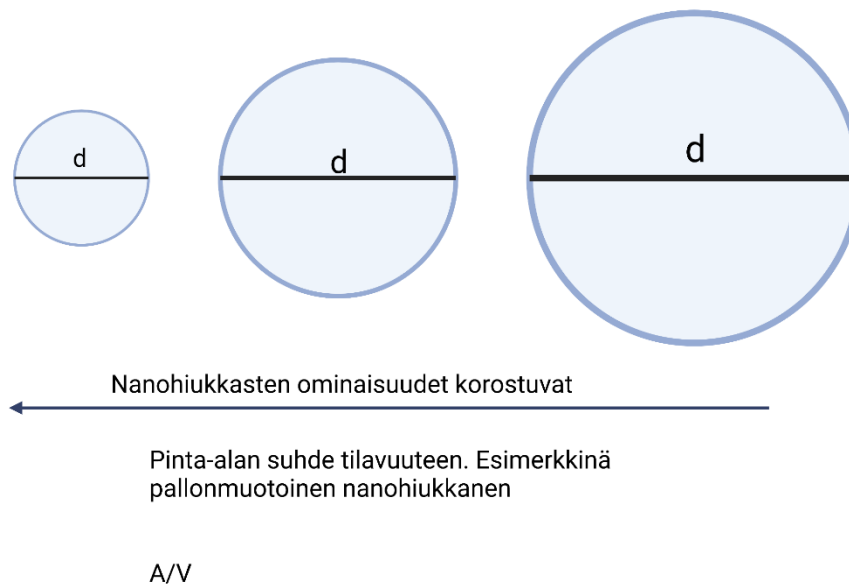
Vaihtoehto 2

1. Kuvaile hopeaa alkuaineena ja sen ominaisuuksia?
2. Millaisia piirteitä nanokemiassa tarkastellaan, kun kyse on elintarvikekemiasta? Etsi tietoa ECHA:n sivustolta: <https://euon.echa.europa.eu/fi/regulation>
3. Mitä spektroskopia on? Mitä UV-säteily on?



Taustaa

Nanokemia tutkii nanohiukkasten pintarakennetta, kokoa, muotoa, synteesiä, reaktiota ja muita ominaisuuksia. Nanohiukkasiksi kutsutaan hiukkasia, jotka ovat halkaisijaltaan 1–100 nanometriä (nano, 1 nm on 1×10^{-9} m). Nanohiukkaset ovat ajankohtainen tutkimusaihe materiaalikemian ja bioanalytiikan parissa mahdollistaen nanomittakaavan materiaaleja ja uusia analyttisiä menetelmiä. Nanohiukkasten ominaisuuksiin materiaaleina vaikuttaa voimakkaasti nanomittakaavan pinta-alan suhde tilavuuteen (Kuva 1). Ominaisuuksiltaan nanohiukkaset poikkeavat suuremmista hiukkasista ja rakenteista optisilta ja magneettisilta ominaisuuksiltaan sen lisäksi että niillä on usein erilainen lämmön- ja sähkönjohtavuus sekä tiheys. Yleisimpiä hiukkasia ovat hopean, rautaoksidien (Fe_3O_4 ja Fe_2O_3), sinkkioksidin, titaanioksidin ja piioksidin nanohiukkaset. Muoto vaikuttaa nanohiukkasten ominaisuuksiin, sillä se vaikuttaa hiukkasen pinta-alan ja tilavuuden. Nanohiukkasia valmistetaan reaktioilla, joissa säädellään usein lämpötilaa, lähtöaineiden ja stabilointiaineiden pitoisuutta sekä pH:ta.

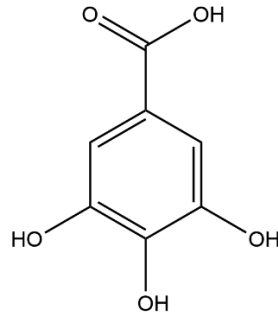


Kuva 1. Nanohiukkasten halkaisija (1–100 nm) vaikuttaa nanohiukkasten ominaisuuksien korostumiseen. Luotu Biorender -ohjelmistolla.

Tässä työssä nanohiukkasten synteesi perustuu vesimelonin kuoresta eristettyjen polyfenolien kykyyn toimia pelkistiminä ja stabilointiaineina hopeakationeille hapetus-pelkistysreaktiossa. Polyfenolit ovat fenoliyhdisteitä, joissa on monta fenoliryhmää. Polyfenoleja löytyy kasveista, missä ne toimivat antioksidantteina. Työn polyfenolit voisivat olla lähtöisin myös muista kasveista ja kasviosista, kuten valkosipulin kuoresta tai aloe veran lehdistä vesimelonin kuoren sijaan. Stabilointiai-



neet taas ympäröivät nanohiukkaset estäen niitä yhdistymästä suuremmiksi hiukkasiksi. Tämä perustuu pinnan muodostamaan fyysiseen esteeseen hiukkasten välillä sekä sähköisiin vuorovaikutuksiin usein positiivisesti varautuneen nanohiukkasen pinnan ja negatiivisesti varautuneen stabilointiaineen välillä. Yleisin vesimelonin kuoren polyfenoli on gallushappo (Kuva 2).

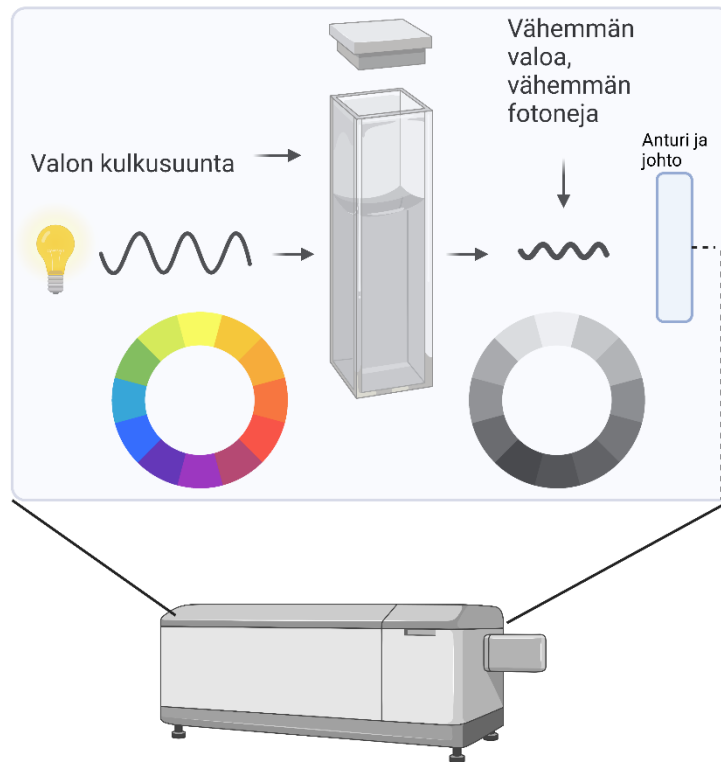


Kuva 2. Gallushappo, vesimelonin kuoren yleisin polyfenoli.

Moderneissa laboratorioissa yleisimmät analyysimenetelmät perustuvat spektroskopiaan ja kromatografiaan, sillä ne ovat paljon nopeampia kuin klassiset kemian analyysimenetelmät (esim. osoitusreaktiot). Spektroskopia on säteilyn ja aineen välisen vuorovaikutuksen tutkimista spektrometrillä laitteilla. Spektrometria on mittausten tekemistä spektroskopiaan perustuvilla ilmiöillä. Yksi spektrometrian tyyppi on spektrofotometria, jolla saada tietoa aineen konsentraatiosta näytteessä, koska se on suoraan verrannollinen näyteaineen absorbanssiin Lambert-Beerin lain nojalla (Yhtälö 1). Spektrofotometri valaisee näytettä ja mittaa kuinka paljon valoa läpäisi näytteen näyteastiasta, jota kutsutaan myös kyvetiksi (Kuva 3). Spektrofotometri on kalibroitu mittaamalla näyteastian ja näytteen liuottimen absorbanssit, joihin uusia absorbansseja näytteestä verrataan – näin eliminoidaan liuottimen ja näyteastian absorptiot. Tässä työssä määritetään hopeananohiukkasten synteysi niille tyypillistä 404 nm absorptiopiikkiä hyödyntäen, kun niitä luetaan spektreistä (Kuvat 4–7)

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Yhtälö 1. Lambert-Beerin laki, missä A on absorbanssi, I_0 on alkuperäinen valon intensiteetti, I näytteen läpäisseen valon intensiteetti, ε on molaarinen absorptiokerroin, l on valon kulkema matka näytteessä ja c konsentraatio tarkasteltavalle aineelle.



Kuva 3. Näkyvän valon spektrofotometrin toiminnan visualisointi. Keskellä kyvetiksi kutsuttu näyteastia. Huomaan valon, näytteen ja mitatun valon väri. Luotu Biorender -ohjelmistolla.

Nanohiukkasia voidaan hyödyntää kemianteollisuudessa sellaisenaan kuten katalyytteina, mutta ne ovat olennainen osa nanomateriaalien valmistusta. Nanomateriaaleja valmistetaan nanohiukkasista elektroniikka-, muovi- ja komposiittiteollisuudessa kemian tutkimuksen, teknologian ja tekniikan avulla. Tämä tekee nanohiukkasien tutkimuksessa nanoteknologian tutkimusta. Nanohiukkasia käytetään mm. maataloudessa, kosmetiikassa, rakennusallalla ja elintarviketeollisuudessa. Nanohiukkaset ovat yleisesti kiinteässä olomuodossa.

Hopean ja muitten metallien nanohiukkasilla on erittäin lupaavia kestävän kemian sovelluksia: luonnon UV-valolla ja alemmilla lämpötiloilla saavutettavat fotokatalyysit ovat erittäin lupaavalle kehitykselle, sillä ne vähentävät energiankulutusta mitä tarvitaan reaktiolämpötilojen saavuttamiseksi perinteisellä lämmityksellä ja vähemmällä määrällä katalyyttia. Metalleista valmistetut nanohiukkaset voivat myös vähentää tai lisätä pintajännitettä, vapauttaa ja sitoa lääkeaineita tai proteiineja, mistä voi olla lääketieteelle hyötyä. Edellä mainitut ominaisuudet perustuvat metallisten nanohiukkasille ominaiseen ilmiöön, pintaplasmoniresonanssiin, joka aiheuttaa absorptiota, kun metallipinnan elektronit (plasmonit) imevät fotoneita ja resonovat. Tämä voidaan myös havaita värinmuutoksena liuksissa suhteessa nanohiukkasien konsentraatioon. Lisäksi vedenpuhdistuksessa hyö-



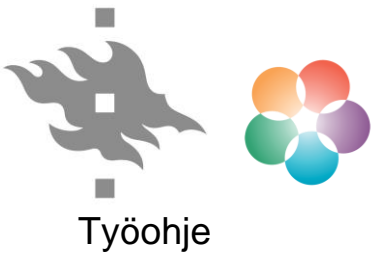
dynnetyt nanohiukkaset puhdistavat vettä juomakelpoiseksi bakteereista ja auttavat vedenpuhdistuslaitteistoissa mikrobitoiminnan säätelyssä. Desinfiointiaineissa ne eivät ole vaarallisia elimistölle, koska ne eivät imeydy merkittävästi ihon läpi tai tapa patogeenejä perinteisten antibioottien tapaan. Onnistuneiden kemiallisten sovellusten takana on tutkimus, turvallisuus ja vastuullisuus kestävästä kemiasta, jossa lähtöaineiden turvallisuus, menetelmät ja tuotteiden käytön säätely ovat avainasemassa.

Työ on suunniteltu kestävämmäksi menetelmäksi verrattuna tavanomaisesti sitraatilla pelkistettyihin ja stabiloituihin hopeananohiukkasiin. Vesimelonin kuori on jätettä, jonka vesiuute on välittömästi valmis käyttöön, kun sitraatin tuotannossa fermentoidaan ruoaksi kelpaavaa sokeri- ja/tai tärkkelysmassaa, jonka sivutuotteena syntyy sitruunahappoa, joka jatkokäsitellään sitraattisuolaksi.

Toisaalta nanohiukkasten laajamittainen hyödyntäminen herättää tutkijoissa ja lainsäätäjissä huolta. Mitä pienempiä hiukkaset ovat, sitä biologisesti aktiivisia ne voivat olla ja sitä vaikeampia niitä on kerätä talteen, vaikka ne olisivatkin tehokkaampia. Nanohiukkasten teollisuuden kaikenkattavasta käyttöönotosta huolimatta niiden terveys- ja ympäristövaikutuksia ei ole tutkittu kattavasti, mutta niiden on kiistattomasti todettu myrkyllisiksi esimerkiksi vesieliöille. Elimistöön kerääntyneellä hopealla voi olla huonoja terveydellisiä seurauksia maksan, munuaisten ja aivojen terveyteen, joten altistumista ja ympäristöön keräytymistä nanohiukkasille tulee ehkäistä turvallisella työskentelyllä ja säätelyllä.

Työ perustuu tieteelliseen tutkimukseen. Lähde:

Ndikau, M., Noah, N. M., Andala, D. M., & Masika, E. (2017). Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Citrullus lanatus Fruit Rind Extract. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 8108504. <https://doi.org/10.1155/2017/8108504>



Työohje

Työ suoritetaan ehdottomasti vetokaapissa, ja muodostuva jäte käsitellään epäorgaanisena raskasmetallijätteenä. Vesimelonin kuoren ylijäämä biojätteeseen, suodos viemäriin. Ohjaaja on vastuussa turvallisuudesta.

Tehtävänäsi on määrittää, onko liuokseen muodostunut hopeananohiukkasia ja pohtia ryhmässä, miten pH, lämpötila ja hopeanitraattikonsentraatio vaikuttivat spektrometrillä mitattuun hopeananohiukkasten absorbanssiin aallonpituudella 404 nm, kun oletetaan että menetelmällä saadaan 20 nm hopeananohiukkasia. Lopuksi voidaan ohjaajan johdolla pohtia työn mahdollisia kestäväen kemian etuja ja haasteita.

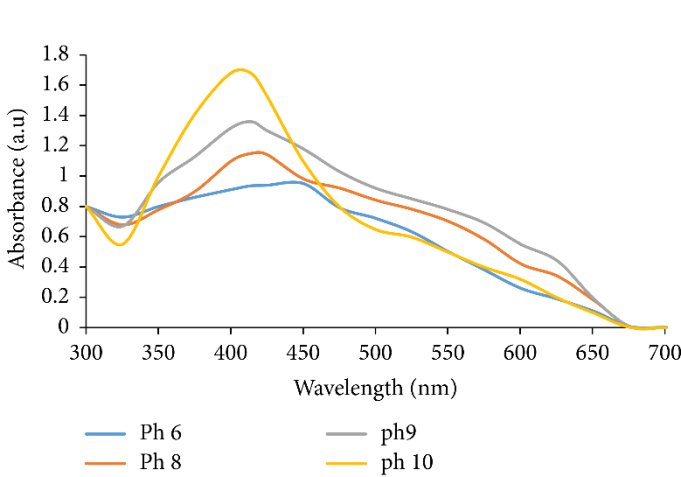
Vinkki: hanavettä voi käyttää säästämään kustannuksissa. Hanavesi ei vaikuta paljoa mittaukseen.

1. Lisää 400 ml keitinlasiin 200 ml ionivaihdettua/hanavettä vettä
2. Lisää keitinlasiin 2–3 ruokalusikallista tai 20–25 g vesimeloninkuorimurskaa
3. Kuumenna seosta 10 min lämpölevyllä 80 °C asteeseen, älä anna kiehua
4. Suodata siivilällä ja suodatinpaperilla sekä suppilolla kuuma seos 250 ml keitinlasiin
5. Kaada noin 50 ml vesimeloninkuorisuodosta 50 ml mittalasiin
6. Lisää toiseen 50 ml mittalasiin 40 ml 0,001 M AgNO₃-liuosta
7. Yhdistä mittalasien sisältö uudessa 250 ml keitinlasissa
8. Lisää muutama pisara 1 M NaOH, niin että liuoksesta tulee voimakkaan emäksistä, pH ≥ 10. Tarkista liuoksen pH-arvo pinsettien ja pH-paperin avulla.
9. Lämmitä liuos noin 80 °C asteeseen ja seuraa liuosta muutama minuutti. Lopeta kuumennus, jos liuos kiehuu
10. Kun reaktio on tapahtunut, ota liuos pois lämpölevyltä jäähtymään. Kun se on huoneenlämpöistä tai haaleaa, pipetoi 1 ml:n näyte pieneen keitinlasiin ja laimenna ionivaihdetulla vedellä kymmeneen millilitraan
11. Mittaa näytteestä absorbanssi spektrofotometrillä pipetoimalla liuosta kyvetiin. Spektrometri on kalibroitu ionivaihdetun veden näytteellä

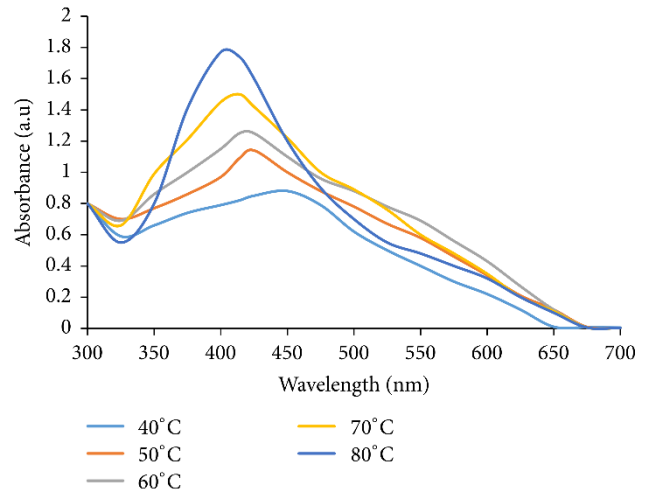


Pohdintaa

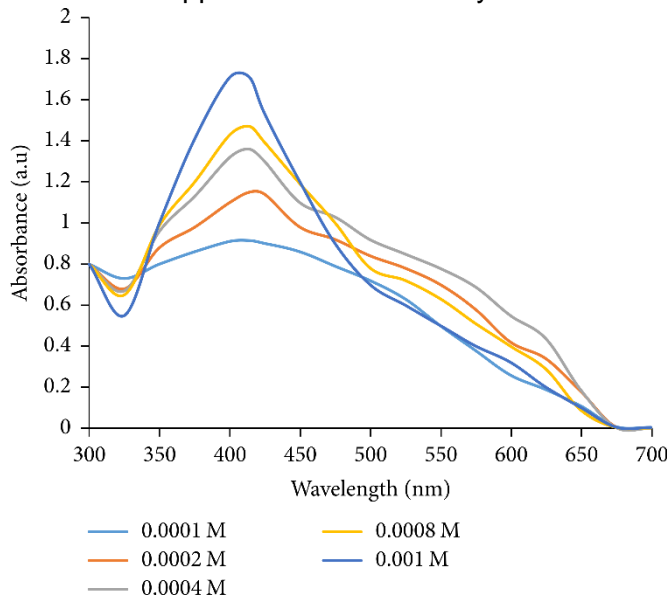
Tulkitse Ndikaun, Noahin, Andalan ja Masikan (2017) tutkimusartikkelin spektrejä, jotka saatiin samalla tavalla syntetisoiduista hopeananohiukkasista, ja vertaa sitä omaan spektriin ja vastaa seuraaviin kysymyksiin:



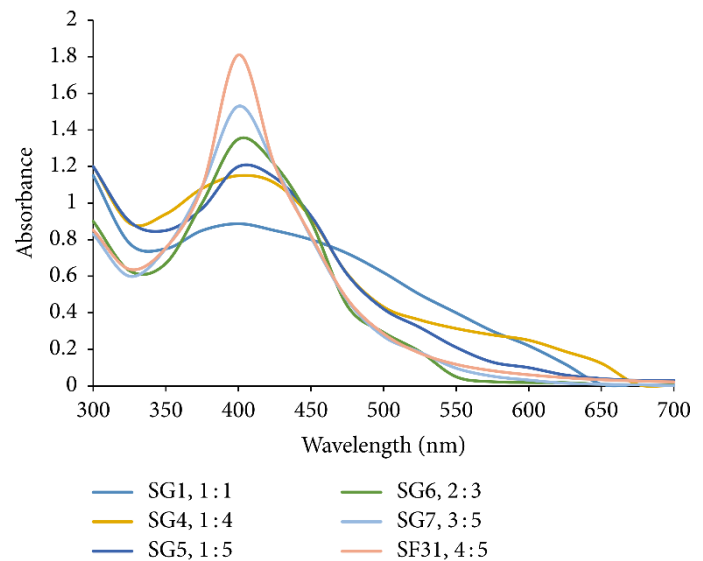
Kuva 4. Happamuuden vaikutus synteesissä



Kuva 5. Lämpötilan vaikutus synteesissä



Kuva 6. Hopeanitraatin pitoisuuden vaikutus synteesissä.



Kuva 7. Hopeanitraattiliuoksen (x) ja vesimelonin polyfenolisuodoksen (y) liuossuhteen (x/y) synteesissä, kun 1:1 on SG₁, 1:4 on SG₄, 1:5 on SG₅, 2:3 on SG₆, 3:5 on SG₇, ja 4:5 on SF₃₁.

Kaikki kuvat ovat Ndikau ym. (2017) tutkimuksesta. Lisenssi: CC BY 4.0.



Jos Ndikaun ym. (2017) tutkimusartikkelissa valmistetut pallomaiset nanohiukkaset olivat noin 20 nm halkaisijaltaan ja absorboivat valoa eniten aallonpituudella 404 nm, valmistiteko ryhmässä pienempiä, suurempia vai yhtä suuria nanohiukkasia, kun absorboitu aallonpituus on sitä suurempi, mitä suurempi nanohiukkaset halkaisija on?

Hopeananohiukkaset absorboivat lyhyempää aallonpituutta mitä pienempiä ne ovat halkaisijaltaan, jos oletetaan, että työssä valmistettiin pallomaisia hopeananohiukkasia. Jos absorptiopiikki on yli 404 nm, ne ovat suurempia kuin 20 nm halkaisijaltaan ja jos piikki on lyhyemmällä aallonpituudella, niin ne ovat alle 20 nm halkaisijaltaan.

Mitkä ovat reaktiolle optimaaliset kemialliset olosuhteet, kun absorptiopiikki on noin 404 nm? Noudattaako omat reaktio-olosuhteesi optimaalisia olosuhteita? Tulkitse spektrejä.

Hopeananohiukkaset valmistuvat optimaalisesti pH:ssa 10, lämpötilassa 80 °C, hopeanitraattikonsentraatiolla 0,001 M ja liuostilavuuksien seossuhteessa 4:5 (AgNO₃:vesimelonin kuorisuos).

Reaktioaika vaikuttaa myös reaktioon, mutta sitä ei tarkkailtu tässä kokeellisessa työssä. Riittää että liuos tummuu.

Mistä absorbanssi riippuu, ja miksi se vaihtelee olettaen, että liuoksessa suurin osa säteilystä absorboituu hopeananohiukkasiin?

Lambert-Beerin lain nojalla se riippuu molaarisesta absorptiokertoimesta, valon kulkemasta matkasta näytteessä sekä konsentraatiosta. Absorbanssin vaihtelu johtuu konsentraation vaihtelusta, jos laite on kalibroitu oikein.

Miksi liuos tummuu? Mikä ilmiö tapahtui synteessin aikana?

Hopeananohiukkaset sitovat näkyvää valoa ja erityisesti UV-säteilyä pintaplasmoniresonanssin myötä. Tämä voidaan nähdä absorptiospektrissä sekä liuoksessa, kun nanohiukkasten konsentraatio kasvaa. Aluksi väri on keltainen, koska nanohiukkasia on vähän.

Miksi kutsutaan ilmiötä, jossa säteily vuorovaikuttaa aineen kanssa, niin että havainnoimme tutkitavasta kohteesta vastaanotettua valoa? Voimmeko saada laskettua konsentraation laskettua tarkasti?

Spektroskopiaksi, sitä tutkitaan spektroskooppisilla menetelmillä ja mittaamista kutsutaan spektrometriaksi. Spektroskooppisia menetelmiä on erilaisia, tässä työssä on käytetty spektrofotometriä, jolla absorbanssin mittauksesta voidaan päätellä liuoksen konsentraatio Lambert-Beerin lakia hyödyntäen. Jos mittauksista halutaan kvalitatiivisia tätä lakia ei tarvitse hyödyntää, mutta kvantitatiiviseen mittaamiseen tarvitaan useimmiten laimennussarja; laimennussarjasta saa standardisuoran mistä lukea mitattuja absorbansseja ja niitä vastaavia konsentraatiota. Muita spektroskooppisia menetelmiä esimerkiksi aineen rakenteen selvittämiseen ovat IR-spektroskopia ja NMR-spektroskopia, jälkimmäisestä on kaksi eri versiota: ¹H-NMR ja ¹³C-NMR. Atomiemissiospektroskopiolla voidaan selvittää näytteen alkuainepitoisuudet, joita voidaan verrata tunnettuihin pitoisuuksiin kyseisistä alkuaineista. Massaspektrillä saa selville yhdisteen massan, mitä voi verrata sitten empiiriseen kaavaan.



Minkälaisiin käyttötarkoituksiin voisit käyttää hopeananohiukkasia?

Lääkeaineiden vapauttajana, antimikrobiaalisena/-septisenä aineena, UV-suoja-aineena, katalyyttina fotoreaktioissa

Hopeananohiukkasia voidaan valmistaa myös pelkistämällä hopeanitraattiliuosta sitraatilla. Sitraatti on tuotettu fermentoimalla sokereita joko sakkaroosista tai tärkkelyksestä mikrobialisesti kemianteollisuuden tarpeisiin. Onko vesimeloninkuorten synteesissä tähän teolliseen menetelmään verrattuna hyötyä vai haittaa, kun saamme molemmista reaktioista samoja nanohiukkasia?

Sitraatin etuna on alempi hinta, paremmin tunnettu menetelmä, ei kuumennusta ennen reaktiota (kuoren uuttaminen). Mutta huonoina puolina ovat: sitraattihappo ja täten sitraatti on vain sivutuote fermentaatioprosessissa ja fermentaatioissa käytetään teollisessa mittakaavassa ravintoaineita, joita ihmiset voisivat hyödyntää ruoantuotannossa.

Vesimelonin kuorijäte ei aina tule syödyksi ja nyt se hyödynnettäisiin vaarattomana suodoksena kemianteollisuudessa paremmin, toisaalta kuorijätteen voi myös kompostoida.

Lisätietoa

Vesimeloninkuorta tarvitaan 100 g neljälle ryhmälle eli periaatteessa yhdelle luokalle. Vesimeloninkuoresta voi uuttaa melko tehokkaasti polyfenoleja leikkaamalla kuoresta pieniä suikaleita tai murskaamalla kuorta tehosekoittimessa. Jos murskaa ei käytetä saman tien tai sitä halutaan säästää seuraavaa opetuskertaa varten, suositellaan suikaleiden tai murskan pakastusta. Pakastus säilyttää vesimelonin antioksidanttipitoisuuden hyvin 3 kk.

Oppilaat voi ohjata miettimään kestävän kemian näkökulmia reaktiosta ja sen nanohiukkasista koskien esimerkiksi:

- Kiertotaloutta
- Ihmisten ja ympäristön toksikologiaa kestävässä kemiassa
- Hopeananohiukkasia tuotteissa ja teollisuusmenetelmissä
- Jätekäsittelyä
- Kestävän kemian 12 periaatetta



Kemianluokka
Gadolin