

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra fyzikální chemie



**Stabilizace nanočástic stříbra pomocí povrchově
aktivních a vysokomolekulárních látek**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:

Monika Štěpánová

Studijní program / obor:

B1407 Chemie / Ekochemie

Forma studia:

Prezenční

Vedoucí práce:

RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

V Olomouci 2011

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně a všechny mnou použité literární zdroje jsou uvedeny v seznamu literatury. Souhlasím s umístěním a zpřístupněním práce v knihovně katedry fyzikální chemie na PřF UP v Olomouci.

V Olomouci dne

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat celému kolektivu Katedry fyzikální chemie PŘF UP, zvláště svému vedoucímu bakalářské práce panu RNDr. Alešovi Panáčkovi, Ph.D. za vedení bakalářské práce, odborné konzultace, připomínky, rady a trpělivost.

Bibliografická identifikace

Autor	Monika Štěpánová
Název práce	Stabilizace nanočástic stříbra pomocí povrchově aktivních a vysokomolekulárních látek
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2011

Abstrakt

Bakalářská práce se zaměřuje na studium agregátní stability nanočástic stříbra. Nanočástice byly připraveny modifikovanou Tollensovou metodou, kdy dochází k redukci komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ D-maltosou. Stabilizace koloidních disperzí byla prováděna pomocí povrchově aktivních a vysokomolekulárních látek (triton, škrob, agar a β -cyklodextrin). Charakteristika nanočástic stříbra se prováděla metodou dynamického rozptylu světla a UV-VIS spektrometrií. Stabilita nanočástic stříbra byla stanovena na základě elektrolytické koagulace použitím poly(diallyldimethylammonium) chloridu a tetrahydrátu dusičnanu vápenatého. Pro každé použité koagulační činidlo byla spočítána kritická koagulační koncentrace (CCC), která vede k agregaci stabilizovaných i nestabilizovaných disperzí stříbrných nanočástic. Nakonec byly porovnány použité vysokomolekulární a povrchově aktivní látky s jinými stabilizačními látkami.

Klíčová slova	stabilita, stabilizace, koloidní částice stříbra, nanočástice stříbra, koagulace, kritická koagulační koncentrace
Počet stran	63
Jazyk	Český

Bibliographic identification

Author: Monika Štěpánová
Title: Stabilization of silver nanoparticles by surface-active and high-molecular substances
Type of thesis: Bachelor
Department: Department of Physical Chemistry
Supervisor: RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
The year of presentation: 2011

Abstract Aim of this bachelor thesis is a study of aggregation stability of silver nanoparticles. Nanoparticles were prepared by modified Tollens process consisting in the reduction of the complex cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ D-maltose. Stabilization of the prepared colloidal dispersions were performed by the surface-active and high-molecular substances (triton, starch, agar and β -cyclodextrin).

Characterization of the silver nanoparticles was performed by dynamic light scattering method and UV-VIS spectrometry. Stability of silver nanoparticles was determined on the basis of electrolytic coagulation using poly(diallyldimethylammonium) chloride and calcium nitrate tetrahydrate. Critical coagulation concentration (CCC) leading to the aggregation of stabilized and unstabilized dispersions of silver nanoparticles was calculated for each coagulating agent. Finally, results obtained in this work were compared with the results of other works.

Keywords stability, stabilization, colloidal silver particles, silver nanoparticles, coagulation, critical coagulation concentration
Number of pages 63
Language Czech

Obsah

Úvod	8
Teoretická část	10
1. Disperzní soustavy	11
1.1. Typy disperzních soustav	11
1.2. Lyofilní a lyofobní disperzní soustavy	13
1.3. Vlastnosti koloidních soustav	13
1.3.1. Kinetické vlastnosti	14
1.3.2. Optické vlastnosti	15
1.3.3. Reologické vlastnosti	18
1.3.4. Elektrické vlastnosti	18
2. Stabilita koloidních částic	20
2.1. DLVO teorie	22
2.2. Kritická koagulační koncentrace (ccc)	22
3. Koloidní částice stříbra	23
3.1. Příprava nanočástic stříbra	23
3.2. Využití nanočástic stříbra	24
4. Makromolekulární látky	24
4.1. Přírodní polymery	24
4.2. Syntetické polymery	24
5. Povrchově aktivní látky	25
Experimentální část	26
6. Postupy a materiálové vybavení	27
6.1. Použité chemikálie	27
6.2. Použité přístroje	27
6.3. Příprava koloidní disperze stříbra	27
6.4. Stabilizace a koagulace koloidní disperze stříbra	28
7. Výsledky	30

7.1. Koagulace pomocí PDDA	30
7.2. Koagulace pomocí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	44
8. Diskuse	56
Závěr	59
Summary	60
Seznam použité literatury	61

Úvod

Lidstvo i sama příroda využívá koloidy už od pradávna. Jako jedni z prvních dokázali alchymisté ze středověku připravit koloidní zlato, které se využívalo k barvení skla. Zlato i stříbro bylo po tisíciletí využíváno převážně ve šperkařství a mincovnictví, dále také k výrobě pracovních nástrojů nebo fotografií. Významným poznatkem bylo zjištění desinfekční vlastnosti stříbra. Díky tomu v době antiky využívali Řekové stříbrné nádoby ke skladování vody a vína. Dále také používali stříbrný prach k léčbě vředů a infekcí. První vědecké studie se objevily až v 19. století. V roce 1845 publikoval Selmi první systematickou studii o vzniku a chování koloidních systémů síry a halogenidů stříbra. Koloidním zlatem se zabýval v letech 1856-57 Michael Faraday, který definoval základní myšlenky nově vznikajícího vědního oboru koloidní chemie. Název koloid byl však použit poprvé až v roce 1861 přírodovědcem Thomasem Grahamem. Bohužel díky omezeným možnostem tehdejší technologie byl rozvoj koloidní chemie pomalý, zvláště ve studiu velikosti částic. Významný rozvoj z pohledu vědeckého výzkumu dosáhla koloidní chemie až ve druhé polovině 20. století s rozvojem makromolekulárních technologií a zejména přístrojové techniky[1,2].

S koloidy se ale můžeme setkat i v běžném životě, patří mezi ně mléko, saponáty, emulze, mýdlo, stavební hmoty, mlha, kouř, pěna a jiné. Současná koloidní chemie je pro svou rozsáhlou samostatným vědním oborem. Význam má i v chemickém průmyslu, např. na odstranění průmyslových exhalací, čištění odpadních vod apod. [3,4].

V rámci studia nanomateriálů jsou stříbrné nanočástice jedním z nejzkoumanějších kovů. Díky malým rozměrům částic vykazuje koloidní stříbro nejen biologickou aktivitu, ale také významné fyzikálně-chemické vlastnosti jako je magnetismus, optická a kinetická aktivita nebo elektrokinetické jevy. Stejně tak jako v antické době i dnes je využíváno antibakteriální aktivity stříbrných nanočástic pro výrobu obvazů, protézy, barev, pracích prostředků nebo různých textilií[2].

Aby si nanočástice stříbra zachovaly své unikátní vlastnosti, je nutné aby si především zachovaly svůj nanorozměr, ze kterého zmíněné unikátní vlastnosti vychází. Z tohoto pohledu je nutné připravovat stabilní částice stříbra, které nebudou podléhat agregaci a následné sedimentaci. Cílem této bakalářské práce byla příprava a studium stability nanočástic stříbra. Částice byly připravovány modifikovaným Tollensovým procesem spočívajícím v redukci komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltosou. Ke studiu

stability byla použita metoda elektrolytické koagulace pomocí dvou koagulačních činidel - polyelektrolyt poly(diallyldimethylammonium) chlorid a elektrolyt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Nanočástice stříbra byly stabilizovány vybranými látkami – agar, triton, β -cyklodextrin a škrob.

Teoretická část

1. Disperzní soustavy

Disperzní soustavy jsou systémy, obsahující dvě základní fáze. Jedna fáze, tzv. *disperzní podíl* (= *dispersum*), je rozptýlená v podobě částic v druhé fázi, tzv. *disperzním prostředí* (= *dispergens*)[5,6,7].

1.1. Typy disperzních soustav

Disperzní soustavy lze rozdělit podle počtu fází na soustavy *homogenní*, kdy disperzní podíl i disperzní prostředí tvoří jedinou fázi (např. rozpuštěný cukr ve vodě) a soustavy *heterogenní*, kdy je disperzní podíl oddělen od disperzního prostředí fázovým rozhraním (např. směs vody a oleje). Homogenní soustavy vznikají samovolně, jsou stálé a opticky stejnorodé, někdy jsou také označovány jako “pravé roztoky”. Ke vzniku heterogenních soustav, které jsou nestálé a samovolně zanikají, je zapotřebí dodat systému práci. Částice lze pozorovat podle velikosti částic buď optickým nebo elektronovým mikroskopem[5,6]. Velikost částic disperzních soustav můžeme vyjádřit *stupněm disperzity* (převrácená hodnota lineárního rozměru částic) a tedy čím vyšší stupeň disperzity, tím je disperzní fáze rozptýlená jemněji. Jsou-li v soustavě částice o stejné velikosti, nazýváme ji *monodisperzní*, pokud jsou různě velké, jde o soustavu *polydisperzní*. Dále můžeme soustavy rozdělit podle tvaru částic na soustavu *homodisperzní* (částice stejného tvaru) a soustavu *heterodisperzní* (částice různého tvaru)[6].

Základním kriteriem členění disperzních soustav je velikost částic rozptýlených v disperzním prostředí. Soustavy s částicemi větší než jeden mikrometr označujeme jako soustavy *hrubě disperzní*. *Koloidně disperzní* soustavy jsou tvořeny částicemi, jejichž velikost se nachází v intervalu od 10^{-9} m až 10^{-6} m. Soustavy obsahující částice o velikosti menší než 10^{-9} m jsou soustavy *analyticky disperzní*. Uvedené rozměry nejsou přesně vymezené, mezi systémy je plynulý přechod[5].

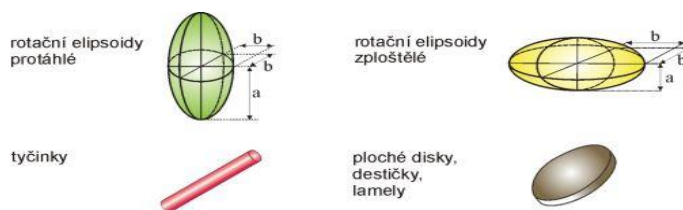
Systém hrubě disperzní soustavy obsahuje buď mikročástice ($10^{-6} < d < 10^{-5}$ m) nebo makročástice ($d > 10^{-5}$ m) viditelné pouhým okem nebo pod mikroskopem. Roztok je zakalený, neprůhledný. Částice neprocházejí filtračním papírem ani membránami, vykonávají slabý tepelný pohyb, nedifundují a sedimentují rychle, nevyvolávají osmotický tlak. Jejich vznik neprobíhá samovolně, tuhou látku je nutné nejdříve mechanicky rozmělnit na částice žádané velikosti a poté rozptýlit. Tyto částice jsou ale nestálé, sedimentací a koagulací samovolně zanikají. Hrubé disperze jsou vždy heterogenní a velikost plochy

fázového rozhraní je menší než u koloidních systémů. Gelatinizace roztoku probíhá pouze výjimečně. Mezi tyto systémy můžeme řadit suspenze, emulze, pěny, prach, dým apod.

U koloidních disperzí jsou částice viditelné v ultramikroskopu nebo v elektronovém mikroskopu. Roztok je většinou průhledný, výrazně barevný a v bočním osvětlení může opaleskovat (Tyndallův efekt, rozptyl světla). Částice procházejí filtračním papírem a některými membránami, vykonávají slabší tepelný pohyb než analytické disperze, ale intenzivnější než hrubé disperze. Sedimentace a difúze probíhá pomalu. Osmotický tlak je malý, ale stejně jako intenzita molekul roste se stupněm disperzity, neboť roste i počet částic. Koloidně disperzní systémy můžeme rozdělit na roztoky makromolekul, asociativní koloidy a heterogenní koloidy. Roztoky makromolekul vznikají samovolně, pomalým rozpouštěním. Vykazují podobnou stabilitu jako pravé roztoky, jsou homogenní. Asociativní koloidy vznikají pozvolným rozpouštěním s následnou asociací a jsou stabilní. Uměle vznikají heterogenní koloidy a to umělým dispergováním nebo srážením. Tyto roztoky jsou ale nestálé, koagulují, sedimentují a stárnou. Mají velkou plochu fázového rozhraní, která stoupá se stupněm disperzity. Lyofilní systémy a některé lyofobní soly podléhají gelatinizaci, která je pro ně charakteristická. Patří sem lyofobní soly, micelární koloidní roztoky, roztoky makromolekulárních sloučenin apod.

Analyticky disperzní systém obsahuje částice ($d < 10^{-9}$ m), které nejsou viditelné ani v elektronovém mikroskopu. Procházejí filtračním papírem i membránami, vykonávají velmi intenzivní tepelný pohyb a rychle difundují. Nesedimentují ani v ultracentrifuze a vyvolávají velký osmotický tlak. Roztoky vznikají samovolným rozpouštěním, jsou stálé a jsou vždy homogenní (tvoří jedinou fázi). Gelatinizace zde nenastává. Jde o pravé roztoky nízkomolekulárních látek[5,6].

Podle tvaru dispergovaných částic dělíme soustavy na *globulárně disperzní* (izometrické částice), kdy mají částice rozměry ve všech třech prostorových směrech stejné, dále na *laminárně disperzní* (anizometrické částice), které jsou ve tvaru destiček nebo lamel a dva rozměry převládají nad třetím nebo na *fibrilárně disperzní*, u kterých mají částice tvar tyčinek nebo vláken s jedním rozměrem, který převládá[5,8].



Obr. č. 1: Anizometrické částice [9]

1.2. Lyofilní a lyofobní disperzní soustavy

Koloidní soustavy můžeme obecně nazvat jako *soly*. Pokud je disperzní prostředí plynné, jde o aerosoly (aero = vzduch) a systémy s kapalným disperzním prostředím nazýváme lyosoly (lyos = rozpouštědlo) [6].

Podle vzniku a stálosti rozlišujeme lyofilní a lyofobní soustavy. Lyofilní koloidy vznikají samovolným rozpouštěním disperzního podílu v disperzní fázi. Jsou termodynamicky stálé, tzn. že se jejich stabilita nemusí udržovat pomocí jiných látek. Rozpad takové soustavy nastává změnou termodynamických podmínek, změna je obvykle vratná a označuje se jako tzv. koagulace. Můžeme ji rozdělit na tři formy – krystalizaci, koacervaci a flokulaci. Při krystalizaci dochází k vylučování krystalků, při koacervaci vzniká koacervát ve formě kapek a pokud se jedná o flokulaci, dochází během ní k vylučování amorfních (beztvarých) vloček. Mezi nejčastější lyofilní koloidy patří vysokomolekulární a micelární koloidy. Vysokomolekulární koloidy vznikají rozpouštěním makromolekul v rozpouštědle. Patří mezi ně látky řazené k lineárním polymerům, které ještě můžeme rozdělit na neelektrolyty typu polymethylmetakrylátu, polystyrenu nebo kaučuku a elektrolyty s kyselými (škrob, agar), bazickými (polyvinylpyridin) nebo amfoterními (bílkoviny, nukleové kyseliny) skupinami.

Micelární lyofilní koloidy jsou tvořeny pravými roztoky, kdy dochází ke zvyšování koncentrace disperzního podílu. Výsledkem je tvorba shluků malých molekul, tzv. *micel*. Toto chování je charakteristické pro látky s hydrofilní i hydrofobní částí (př. mýdla).

Lyofobní koloidy vznikají mechanickým rozptýlením (míchání, ultrazvuk) nebo chemicky (srážení vhodným činidlem). Jsou termodynamicky nestálé, tvoří typické heterogenní disperze a částice mají specifický povrch, který je k poměru s její hmotností velký. Proti koagulaci je nutné je stabilizovat buď tvorbou elektrické dvojvrstvy nebo adsorpcí tzv. ochranných koloidů na povrchu částic. Mezi lyofobní koloidy patří lyosoly, aerosoly a tuhé soly[8].

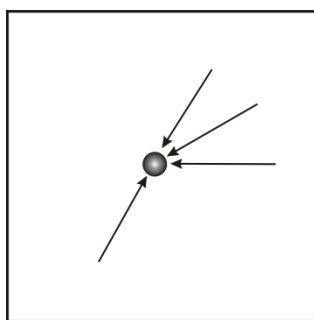
1.3. Vlastnosti koloidních soustav

Koloidní soustavy jsou soustavy obsahující částice o rozměru od 1 nm do 100 nm a mají velkou plochu fázového rozhraní (= rozhraní, kde se stýkají povrchové molekuly disperzního prostředí s molekulami disperzního podílu). Díky tomu vykazují řadu ojedinělých vlastností[8].

1.3.1. Kinetické vlastnosti

➤ Brownův pohyb

Molekuly disperzního prostředí naráží do koloidních částic vlivem tepelného pohybu a v důsledku těchto nárazů částice vykazují pohyb, který se nazývá Brownův pohyb. Název získal podle anglického botanika Roberta Browna, který jej jako první pozoroval v roce 1827 u zrněk pylu. Lze jej sledovat mikroskopem do velikosti 4 μm a je tím intenzivnější, čím menší jsou částice a čím vyšší je teplota. Projevu se především u difúze, sedimentace a má vliv i na stabilitu koloidů. [5,6,10].



Obr. č. 2: Nárazy molekul disperzního prostředí do koloidní částice[6].

➤ Difúze

Difúze je následek již zmíněného Brownova pohybu. Dochází zde k pohybu molekul z míst o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací. Difúzí dochází k rovnoměrnému rozdělení částic. Můžeme ji vyjádřit prvním Fickovým zákonem.

$$j_{dif} = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

kde je j_{dif} difúzní tok, D difúzní koeficient a poměr $\frac{dc}{dx}$ je koncentrační gradient[7,10].

➤ Osmóza

Při osmóze dochází k vyrovnávání dvou různých koncentrací roztoků přes semipermeabilní membránu. Difúze rozpuštěné látky probíhá opačným směrem než vyrovnávání koncentrací mezi roztokem a čistým rozpouštědlem. Děje se tak díky *osmotickému tlaku* (π), který změříme stanovením protitlaku. Protitlak zabrání pronikání molekul rozpouštědla do roztoku. Tím se znemožní zředování roztoku.

$$\pi = cRT \quad (2)$$

kde c se rovná molární koncentraci ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) a R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)[6].

➤ Sedimentace

Na částice disperzního podílu působí gravitační síla, díky tomu sedimentují u dna nádoby (hustota disperzního prostředí je menší než disperzního podílu) nebo plavou na povrchu (hustota disp. prostředí je větší). Na rozmístění částic působí kromě gravitace i vztahová síla, mezipovrchové síly a Brownův pohyb. Pokud se ustálí koncentrace v jednotlivých vrstvách a s časem se už nemění, došlo k tzv. sedimentační rovnováze, která probíhá určitou rychlostí. Rychlost a rozložení částic při sedimentaci ovlivňuje hmotnost a hustota částic[8].

1.3.2. Optické vlastnosti

Díky charakteristické velikosti částic disperzní fáze jsou koloidní disperze opticky aktivní. Tato velikost je buď menší nebo srovnatelná s vlnovou délkou viditelné oblasti světla. Pomocí studia procházejícího světla můžeme charakterizovat částice, jejich přítomnost, koncentraci a strukturu[10].

➤ Absorpce záření

Při průchodu světla hmotou dochází k absorpci energetického kvanta elektromagnetického záření. Změna energetických stavů valenčních a vazebných elektronů vede ke zvýšení vnitřní energie molekul systému, která se přemění v teplo. Absorpci světla popisuje Lambert-Beerův zákon[5,6].

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (3)$$

kde I je intenzita záření prošlého látkou, I_0 je intenzita dopadajícího záření, ε je absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka vrstvy (kyvety)[6].

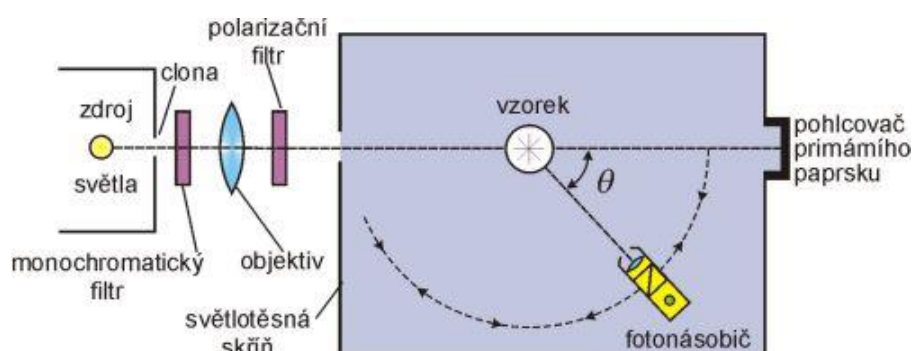
➤ Rozptyl záření

Rozptyl světla lze pozorovat pouze u systémů, kde jsou různé indexy lomu disperzních částic a disperzního prostředí. Intenzita rozptylu světla se zvětšuje s rozdílem indexu lomu částic a prostředí. U bezbarvých koloidních systémů dochází při bočním osvětlení bílým světlem k modrému opaleskování a to díky rozptylu paprsků menších vlnových délek. Prošlé světlo naopak zbarvuje tyto systémy dočervena. Dochází k tomu v důsledku rozptylu modrých paprsků, které při průchodu světla mizí ze spektra. Měřením rozptylu světla můžeme zjistit koncentraci, rozměry a molární hmotnost částic[11].

Část dopadajícího světla je rozptýlena při průchodu koloidním systémem. Pokud se disperzní částice rovnají velikostí vlnové délce (nebo pokud jsou menší) dopadajícího světla, potom vidíme koloidní disperze jako čiré (v tenčích vrstvách) nebo s mírným zákalem (v silnějších vrstvách). První teoretický popis rozptylu světla na koloidních částicích vypracoval v roce 1871 Rayleigh. Použitelný byl pouze pro kulovité částice, které byly ve srovnání s vlnovou délkou světla malé a byly od sebe v dostatečné vzdálenosti.

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{16\pi^4}{r^2\lambda^4} \cdot \left(-\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \quad (4)$$

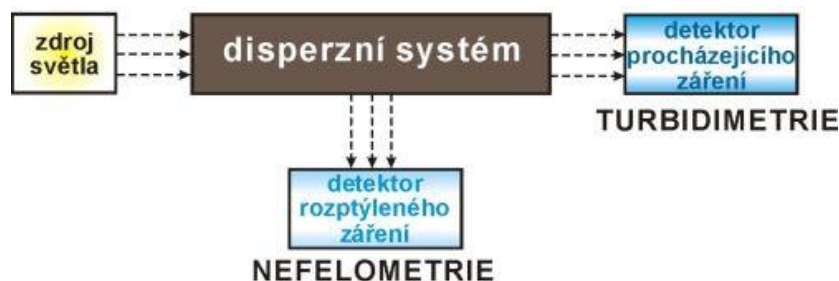
kde r je vzdálenost od detektoru a ϵ_0 je permitivita vakua[12,13].



Obr. č. 3: Schéma experimentálního uspořádání pro měření rozptylu světla[9].

Přímým měřením intenzity rozptýleného světla se zabývá metoda nefelometrie. Používá se pro zředěné nebo slabě zakalené systémy. V praxi se měření zákalu využívá např. při výrobě nápojů, v úpravách vody, při měření koncentrace suspenzí apod. Zeslabení

primárního paprsku, které je způsobené rozptylem při průchodu paprsku disperzním prostředím, měří metoda zvaná turbidimetrie. Je vhodná pro koncentrovanější systémy. Pro měření procházejícího záření se používá standardní spektrofotometr[5].



Obr. č. 4: Nefelometrie a turbidimetrie lišící se způsobem snímání[9].

➤ Mikroskopie

Mikroskopii rozdělujeme na ultramikroskopii, optickou a elektronovou mikroskopii. Ultramikroskopie využívá Tyndallovu jevu – při průchodu koloidní nebo hrubou disperzí se paprsky jeví jako světelný kužel. Jednotlivé částice můžeme pozorovat jako světlé body na tmavém pozadí. Z ultramikroskopického pozorování nezjistíme přímo tvar a velikost koloidních částic, ale můžeme dokázat jejich existenci, spočítat je a sledovat pohyb (využití při sledování rychlosti difúze a kinetiky koagulace)[5,13].

Při optické mikroskopii musí být index lomu částic dostatečně odlišný od indexu lomu disperzního prostředí. Metodu využíváme při studiu hrubě disperzních systémů, makro- i mikrodisperzních. U mikroskopu je důležité zvětšení, které určuje velikost obrazu a rozlišovací schopnost. Ta naopak určuje množství rozlišitelných detailů[5].

Pomocí elektronové mikroskopie studujeme velikost a tvar koloidních částic. Místo světelných paprsků se používá svazek rychle letících elektronů (krátké vlnové délky). Při průchodu předmětem se elektrony rozptýlí díky pevným částicím do stran. Tyto elektrony jdou mimo osu mikroskopu a nevytvářejí obraz. Hmotnější části předmětu proto vypadají méně prosvětlené a díky tomu je omezená tloušťka studovaného předmětu[5,6].

➤ Dynamický rozptyl světla

Metoda dynamického rozptylu světla (Dynamic Light Scattering – DLS) bývá také někdy nazývána jako foton korelační spektroskopie (PCS). V současné době je jednou z nejpoužívanějších metod k měření velikosti koloidních částic a výsledky jsou do jisté

míry podobné výsledkům z elektronového mikroskopu. Při použití laseru jako zdroje je záření koherentní a dochází k jeho interferenci v různých směrech [1,14]. Interference pak dále způsobuje zesílení intenzity rozptýleného záření, které je ovlivňováno difúzním pohybem částic, který může způsobit kolísání intenzity v čase okolo průměrné hodnoty[6]. Z časového průběhu kolísání intenzity lze pak určit velikost koloidních částic.

1.3.3. Reologické vlastnosti

Reologické vlastnosti disperzních soustav se zabývají studiem toku a deformací hmoty, které vznikají působením vnějších mechanických sil. Rozlišujeme tři typy chování hmoty. Prvním typem je *elastické chování*, kdy deformace mizí ihned po ukončení působení síly a tvar hmoty se vrací do původního stavu. U druhého typu chování, tj. *viskozní chování*, je deformace nevratná. V důsledku silového působení dochází k toku hmoty a pokud se toto působení odstraní, tok se zastaví. Viskozní tok vychází z Newtonova zákona.

$$F = -\eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \quad (5)$$

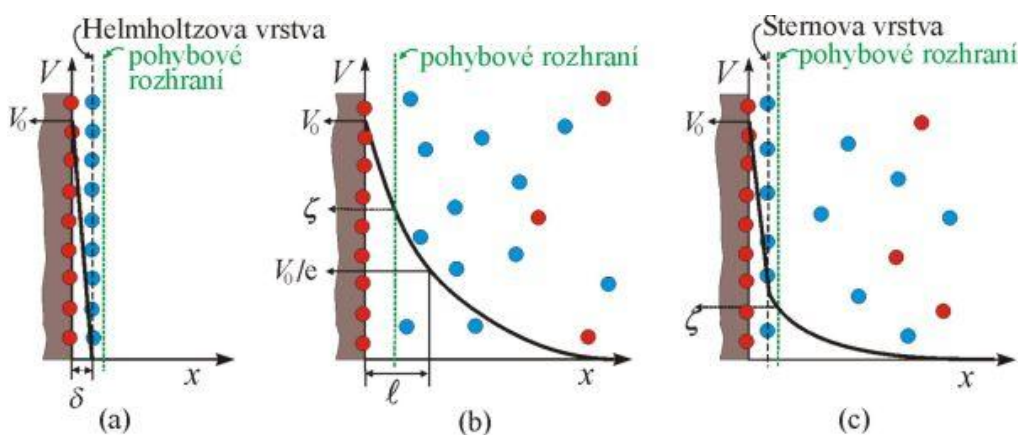
kde $\frac{dv}{dx}$ je gradient rychlosti, η je dynamický viskozitní koeficient [Pa·s], S je plocha vrstvy a F síla, která na ní působí. U třetího typu, tj. *viskoelastické chování*, je patrná odezva hmoty na silové působení. Odezva je závislá na době působení dané síly[6].

1.3.4. Elektrické vlastnosti

Fázová rozhraní disperzních soustav nesou elektrický náboj, který může vzniknout buď ionizací povrchových vrstev, rozpuštěním některého z iontů mřížky u krystalů málo rozpustných solí, adsorpcí jednoho druhu iontů, izomorfní substitucí povrchových iontů (jílovité materiály) nebo rozštěpením krystalu. V roztoku nabitý povrch přitahuje ionty s opačným znaménkem, tím dochází k neutralizaci náboje povrchu. Dvě vrstvy s opačně nabitými ionty tvoří *elektrickou dvojvrstvu*. Mezi nabitým povrchem a disperzním prostředím vzniká rozdíl *elektrických potenciálů* φ . Znaménko potenciálu povrchu částice φ_0 se rovná znaménku povrchového náboje[5,6].

Základní teorii o uspořádání elektrické dvojvrstvy vytvořil v roce 1879 Helmholtz. Vzhledem k tomu, že tato teorie neodpovídala skutečné struktuře, byla později doplněna

Goüyem, Chapmanem a Sternem. Goüyho-Chapmanova teorie vypovídá o iontech na povrchu částic. Tyto ionty nejsou schopné vázat ekvivalentní množství protiiontů, které se pohybují vlivem difúze a díky tomu jsou rozptýlené v celém objemu kapalná fáze. Malý počet protiiontů je vázán k vrstvě, která určuje povrchový náboj. Je to tzv. vnitřní (kompaktní) vrstva. Zbytek opačně nabitých iontů tvoří vnější (difúzní) vrstvu. I tato teorie se však ukázala jako chybná. Novou strukturu elektrické dvojvrstvy vypracoval Stern. Do své teorie zahrnul konečné rozměry iontů a jejich specifické neelektrické interakce. Tzv. Sternovu vrstvu tvoří ionty vázané především adsorpčními silami. Kompaktní vrstva se spolu s částicí pohybuje v disperzním prostředí. Ostatní ionty, které jsou rozptýlené v objemu fáze, jsou poutány elektrostatickými silami a tvoří nepohyblivou difúzní vrstvu. Tyto dvě vrstvy odděluje *pohybové rozhraní*. Interakce částic s vnějším elektrickým polem, tzv. elektrokinetické jevy jsou spojené s *elektrokinetickým potenciálem* nebo-li ζ -*potenciálem*, který se rovná rozdílu potenciálů na pohybovém rozhraní. O jeho znaménku rozhoduje specifická adsorpce iontů. Při rostoucí koncentraci elektrolytu se difúzní část zmenšuje. Opačně nabitě ionty totiž přechází blíž k vnitřní části elektrické dvojvrstvy. Tím dochází ke snížení hodnoty ζ -potenciálu. Současně se snižuje i stabilita koloidních částic, se kterou elektrický náboj povrchu úzce souvisí[6].



Obr. č. 5: (a) Helmholtzův model, (b) Goüyův-Chapmanův model, (c) Sternův model[9].

Podle pohybu fází se elektrokinetické jevy dělí na elektroforézu a elektroosmózu (ty jsou ovlivněny vnějším elektrickým polem) a na sedimentační potenciál a potenciál proudění (jejich mechanický pohyb částic způsobuje elektrické pole)[15].

➤ Elektroforéza a sedimentační potenciál

Elektrické pole způsobuje pohyb nabitých částic k jedné elektrodě a zbytek difúzní vrstvy se pohybuje k elektrodě druhé. Nastává děj zvaný elektroforéza, který se využívá především k separaci látek. Modernějším způsobem separace iontů je izotachoforéza. Při použití metody vedoucího a koncového elektrolytu se vytvoří zóny, ve kterých ionty putují stejnou rychlostí a mají stejné koncentrace jako vedoucí zóna. Díky tomu lze analyzovat i zředěné roztoky.

Sedimentační potenciál je inverzním jevem k elektroforéze. Při sedimentaci částic v gravitačním nebo odstředivém poli vzniká potenciální rozdíl mezi hladinami. Tento jev v praxi velký význam nemá. V přírodě se s ním můžeme setkat u vodopádů, kdy mezi horní a dolní částí vznikají velké potenciální rozdíly nebo při vzniku bouřek, kdy vznikají rozdíly mezi vzduchovými vrstvami. Ty se vyrovnávají pomocí blesků[5,8].

➤ Elektroosmóza a potenciál proudění

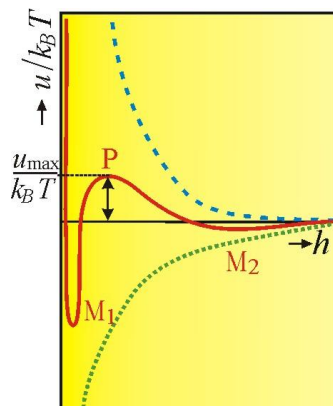
Je jev, kdy elektrické pole působí na roztok oddělený pórovitou přepážkou. Vlivem náboje a potenciálním spádem dochází v difúzní části k pohybu kapaliny. Rychlost toku je ovlivněna vlastnostmi elektrické dvojvrstvy. Přetlak, kterým se dá pohyb zastavit se nazývá osmotický tlak. V praxi se elektroosmózy využívá např. k odvodňování porézních a práškovitých hmot (př. kaolin) nebo k vysušování vlhkého zdiva[5,15].

Potenciál proudění je také inverzním jevem jako v předešlém případě. Mechanickými silami je kapalina protlačována kapilárou a ve směru toku je unášen i náboj difúzní části. Přilehlá vrstva zůstává na stěnách kapiláry a dochází k prostorovému rozvrstvení náboje a ke vzniku potenciálního rozdílu mezi konci kapiláry[8].

2. Stabilita koloidních částic

Částice disperzní fáze mají velký povrch a díky tomu je v soustavě přebytek povrchové energie, který je zesílen slabými interakcemi mezi molekulami disperzní fáze a disperzního prostředí. Koloidní soustavy jsou díky nadbytku povrchové energie v tzv. *metastabilním stavu*. Po překonání tzv. *aktivační energie* se může soustava dostat do stavu s nižší povrchovou energií, proto je nutné vytvořit energetickou bariéru, která znemožní spojování částic a pokles povrchové energie. Výsledkem přitažlivých a odpudivých

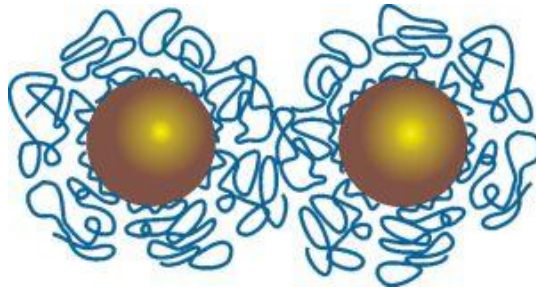
mezimolekulárních sil, které se uplatňují mezi částicemi disperzního prostředí, je *křivka interakční energie*.



Obr. č. 6: Křivka interakční energie (červená) v závislosti na rostoucí vzdálenosti částic h , křivka odpudivých sil (modrá), křivka přitažlivých sil (zelená)[5].

Při prvním minimu energie M_1 jsou částice spojeny vlivem silných přitažlivých sil a jejich převedení zpět do koloidní formy není možné. Spojení částic tímto způsobem se nazývá *koagulace* a vznikající útvary *koaguláty*. Při dosažení maxima P převládají odpudivé mezimolekulové síly nad přitažlivými a soustava se dostává do stabilního stavu. Při vzniku sekundárního (plytkého) minima M_2 dochází ke spojování částic, které se nazývá *flokulace* a vznikají tzv. *flokuláty*. Částice jsou spojovány slabými silami a je možné je od sebe oddělit a převést zpět do koloidní formy. Koagulace i flokulace se obecně nazývají pojmem *agregace* a vniklé útvary *agregáty*[6].

Pro udržení stability koloidních systémů se využívá stérické stabilizace. Je to metoda využívající přídavku vhodné látky, jejichž molekuly jsou schopny fyzikální adsorpce nebo chemisorpce na povrchu částic a které jsou rozpustné v disperzním prostředí. Povrch částice musí být pokryt silnou vrstvou pevně vázané stabilizující látky. Těmi jsou makromolekulární látky (kopolymery) a povrchově aktivní látky tvořící asociativní molekuly[5,16].



Obr. č. 7: Stérická stabilizace vrstvou adsorbovaných makromolekul[9].

2.1. DLVO teorie

Teorie byla vypracovaná v roce 1940 ruskými vědci Deryaginem a Landauem a nezávisle na nich holandskými chemiky Verweyem a Overbeekem. Podle počátečních písmen autorových jmen je teorie pojmenována jako DLVO teorie. Pojednává o fyzikálních vlastnostech koloidních částic, které podléhají koagulaci účinkem elektrolytů. Autoři vzali v úvahu i přitažlivé mezimolekulové interakce a odpudivé elektrostatické síly povrchově nabitých částic. Elektrolyt způsobuje stlačení elektrické dvojvrstvy a snížení hodnoty povrchového náboje. Díky tomu se mohou částice přibližovat a spojovat. Elektrická dvojvrstva však tvoří energetickou bariéru, která brání destabilizaci koloidních částic. Elektrolyt musí mít tedy určitou koncentraci k překročení tzv. *koagulačního prahu* – γ [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$], aby mohlo dojít ke koagulaci částic[5,17].

2.2. Kritická koagulační koncentrace (ccc)

Významnou vlastností koloidních systémů je jejich tendence koagulovat při nízké koncentraci elektrolytu. Kritická koagulační koncentrace elektrolytu je koncentrace dostatečná ke koagulaci koloidních částic v libovolném rozpětí a v libovolném čase. Vykazuje značnou závislost na náboji proti-iontů a je naopak nezávislá na náboji ostatních iontů, koncentraci koloidu a je jen málo ovlivněna druhem koloidní disperze[7]. Tento jev je označován jako Schulze-Hardyho zákon.

$$ccc = \frac{87 \cdot 10^{-40}}{z^6 A^2} \quad (6)$$

kde z je náboj protiiontů přidaného elektrolytu, A je Hamakerova konstanta (hodnota pro interakci Ag-Ag je $39 \cdot 10^{-20}$ J)[18].

3. Koloidní částice stříbra

Stříbro je jedním z významných kovů, které našlo uplatnění v oblasti nanotechnologií. Díky významným vlastnostem a jednoduché přípravě existuje dnes mnoho studií zabývajících se stříbrnými koloidními částicemi[19].

Zásadním problémem nanočástic stříbra je jejich stabilita. Bez použití stabilizátoru dochází k agregaci částic. Díky tomu ztrácí koloidní stříbro některé významné vlastnosti (např. antibakteriální aktivitu). Mezi využívané stabilizátory patří povrchově aktivní látky nebo různé makromolekulární látky[18].

Významným mezníkem pro práci s koloidními částicemi stříbra bylo objevení povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie (SERS) a povrchem zesílené rezonanční Ramanovy spektroskopie (SERRS). Tyto citlivé metody umožňují detekovat molekuly adsorbované na povrchu částic stříbra[19].

3.1 Příprava nanočástic stříbra

Koloidní částice stříbra se připravují redukcí pomocí různých redukčních činidel. Nejpoužívanějšími jsou borohydrid sodný, citronan sodný a sacharidy. Mezi méně používané patří vodík, peroxid vodíku, hydrazin formaldehyd, EDTA a kyselina askorbová[20,21].

Příprava nanočástic stříbra borohydridovou metodou spočívá v redukcí AgNO_3 pomocí $\text{Na}(\text{BH}_4)$. Redukce probíhá ve vodném prostředí. Creighton, Blatchford a Albrecht dokázali jako první touto metodou připravit částice o velikosti 5-20 nm.

Citrátová metoda využívá k redukcí citrátového aniontu, který je význačný tím, že vzniklé nanočástice zároveň i stabilizuje. I přesto je jejich velikost 30-120 nm a v porovnání s předešlou metodou vykazují nanočástice menší stabilitu.

Ze sacharidů používaných při přípravě disperze modifikovaným Tollensovým procesem jsou nejvýznamnější glukosa, sacharosa a maltosa[19]. Při této metodě je komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukován vybraným sacharidem v alkalickém prostředí. Příprava probíhá za laboratorní teploty a především za stálého míchání disperze. Redukce trvá přibližně 5 minut a velikost částic se pohybuje v rozmezí 25-450 nm[22,23].

3.2. Využití nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra mají rozsáhlé využití. Lze je uplatnit při oxidaci organických sloučenin nebo redukci nitrosloúčenin. Díky velkému povrchu a vysoké povrchové energii vykazují částice katalytickou aktivitu[21]. Nejvýznamnější a v této době nejstudovanější vlastností je antibakteriální aktivita, která je známá už od dob antiky. Zájem o antibakteriální stříbro vzrostl díky rezistenci některých bakterií na antibiotika. Aktivita závisí na velikosti a tvaru částic, čím menší částice, tím větší aktivita. S koloidním stříbrem se můžeme setkat v oblasti medicíny, textilního průmyslu a vodárenství[18,23].

4. Makromolekulární látky

Makromolekulární látky se skládají z velkého počtu stavebních jednotek, které spojují chemické vazby. Kromě molekuly proteinu vznikají tyto látky spojením jednoho, dvou nebo výjimečně několika monomerů. Dochází tedy k opakování jedné nebo dvou stavebních jednotek, u polynukleotidů se opakují čtyři[13].

4.1. Přírodní polymery

Látky jako jednoduché cukry, aminokyseliny, organické kyseliny, stavební části nukleových kyselin a třísloviny patří mezi nízkomolekulární látky složené z monomerů. Vysokomolekulární látky jsou tvořeny uvedenými organickými nízkomolekulárními látkami a patří mezi ně bílkoviny, tuky, složité cukry, hormony, vitamíny, barviva a antibiotika. Označují se jako polymery.

Mezi přírodní polymery, označované také jako biopolymery, patří přírodní kaučuk, polysacharidy (škrob, celulóza, glykogen, chitin), nukleové kyseliny (DNA, RNA), proteiny[13,24].

4.2. Syntetické polymery

Syntetické polymery patří dnes k nepostradatelným látkám běžného života. Objevují se snad ve všech oborech lidské činnosti, kde nahrazují, doplňují nebo někdy i vytlačují klasické materiály jako dřevo, papír, kov, keramiku a sklo. Mají velkou řadu rozmanitých vlastností. Polymerací lze připravit látky měkké a ohebné, tvrdé a křehké, nebo velmi houževnaté. Z pohledu chemické struktury mohou být polymery nerozpustné a netavitelné

nebo naopak rozpustné ve vodě. Velká část syntetických polymerů je odolná vůči biologickému prostředí, ale existují i takové, co se v přírodě rozloží za aerobních podmínek na vodu a oxid uhličitý. V současné době se vedle syntézy polymerů s vysoce specifickými vlastnostmi makromolekulární chemie zaměřuje na studium přípravy a vlastností směsí polymerů a polymerních kompozitů, především nanokompozitů. Syntetickými polymery jsou polyvinylchlorid, polyethylen, polypropylen, teflon, polystyren, polyamidy (nylon, silon), syntetický kaučuk aj.

5. Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky (PAL) se adsorbují na fázovém rozhraní. V důsledku této adsorpce dochází ke snížení povrchové energie mezi fázemi. Molekuly PAL se někdy označují jako amfipatické nebo amfifilní. Obsahují část s vysokou afinitou k rozpouštědлу – lyofilní a část v rozpouštědle nerozpustnou – lyofobní. Ve vodném prostředí má PAL hydrofilní polární skupinu ($-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$), která způsobuje rozpustnost a hydrofobní část (uhlovodíkový řetězec), která je nepolární. Lze je také rozdělit do několika skupin podle chemické povahy na anorganické, organické a organosilikátové PAL, podle elektrolytické disociace na ionické a neionické PAL a podle povahy povrchově aktivního iontu na anionické, kationické a amfionické PAL. Nejvýznamnějšími zástupci jsou tenzidy a surfaktanty a to díky své schopnosti samovolně agregovat ve vodném prostředí do koloidních útvarů, tzv. micel. Ty vznikají po překonání kritické micelární koncentrace (CMC), která odpovídá koncentraci PAL v roztoku. Micelární roztoky PAL jsou využívány v mnoha průmyslových odvětvích i v běžném životě například při praní, čištění, technologických postupech založených na micelární katalýze a solubilizaci, tzn. výroba a zpracování plastů. Nejnovějším způsobem využití jsou nosiče léků nebo prostředí pro syntézu nanostruktur[6,25].

Experimentální část

6. Postupy a materiálové vybavení

6.1. Použité chemikálie

K přípravě koloidních částic stříbra byly použité tyto chemikálie: dusičnan stříbrný (p.a., Tamba), amoniak (p.a., vodný roztok, min 25% (v/v), Lach-Ner), hydroxid sodný (p.a., Lach-Ner). K redukci komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ byla použita D(+) maltóza (p.a., Riedel-de-Haën). Pro stabilizaci koloidních částic stříbra byly použité následující látky: β – cyklodextrin (p.a., Sigma Aldrich), škrob (p.a., Lachema), triton (p.a., Sigma Aldrich) a agar (p.a., Sigma Aldrich). Ke studiu stability byla použita koagulační činidla poly(diallyldimethylammonium) chlorid - PDDA (p.a., 20 % vodný roztok, Sigma-Aldrich) a tetrahydrát dusičnanu vápenatého (p.a., Lach-Ner).

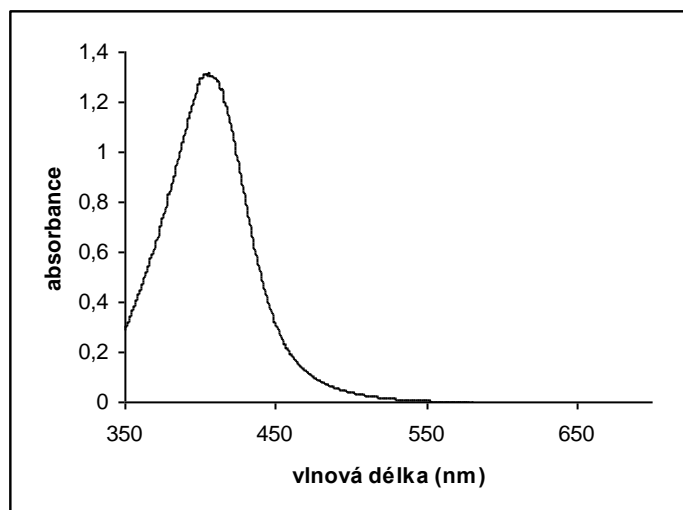
6.2. Použité přístroje

Velikost částic byla měřena metodou dynamického rozptylu světla pomocí přístroje 90 Plus Particle Analyser (Brookhaven Instruments Co.). K měření absorpčních spekter byl používán UV/VIS spektrofotometr Specord S 600 (Analytik Jena, Germany).

6.3. Příprava koloidní disperze stříbra

Disperze koloidního stříbra byla připravena modifikovaným Tollensovým procesem, při kterém byl komplexní iont $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukován maltózou v alkalickém prostředí.

Nejprve byly připraveny zásobní roztoky použitých látek do 50 ml odměrných baněk. Na přípravu 25 ml roztoku koloidního stříbra bylo napipetováno 5 ml AgNO_3 o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 1,25 ml amoniaku o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 12,75 ml destilované vody a 1 ml hydroxidu sodného o koncentraci $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Nakonec bylo přidáno 5 ml maltosy o koncentraci $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Redukce probíhala za neustálého míchání na elektromagnetické míchače a byla ukončena po třech minutách. Velikost částic ve výsledné disperzi byla změřena metodou DLS. Barva výsledné disperze byla žluto-oranžová, což se v absorpčním spektru projevilo maximem absorpce při vlnové délce 410 nm - tato absorpce záření je pro koloidní disperze s nanočásticemi stříbra o velikosti několika málo desítek nm charakteristická a označuje se jako povrchová plazmonová resonance.

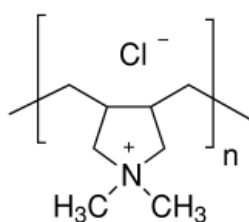


Obr. č. 8: Absorpční spektrum koloidních částic stříbra připravených redukcí komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltosou.

6.4. Stabilizace a koagulace koloidní disperze stříbra

Stabilizace byla prováděna těmito látkami: β – cyklodextrin o koncentraci 1%, škrob o koncentraci 1%, triton o koncentraci 0,1% a 1% a agar o koncentraci 0,1% a 1%. Po třech minutách po přidavku stabilizátoru k disperzi nanočástic stříbra byla změřena velikost částic a UV-VIS spektra.

Destabilizace nanočástic stříbra byla prováděna roztoky Poly(diallyldimethylammonium) chlorid (polyelektrolyt rozpustný ve vodě)



Obr. č. 9: Struktura PDDA[26].

a tetrahydrátem dusičnanu vápenatého. Roztoky PDDA byly připraveny o hmotnostní koncentraci 0,01 % (w/w), 0,1 % (w/w) a 1 % (w/w). Koncentrace tetrahydrátu dusičnanu vápenatého byly $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Studium koagulace probíhalo titrační metodou. Koagulační činidla byla do disperze přidávána postupně (za stálého míchání) a po 3 minutách od přidavku koagulačního činidla probíhalo měření velikosti částic a UV-VIS spekter v oblasti vlnových délek od 350 nm do 700 nm. Agregace byla pozorována na

základě změny velikosti nanočástic stříbra a na základě změn v absorpčních spektrech (pokles absorbance povrchového plasmonu).

Hodnota CCC byla počítána z grafů závislostí velikosti koloidních částic Ag na koncentraci elektrolytu PDDA nebo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Kritická koagulační koncentrace pro disperze nanočástic stříbra titrované roztokem PDDA a tetrahydrátem dusičnanu stříbrného byla určena z naměřených hodnot tak, že body v grafech byly proloženy přímkami a průsečík těchto přímek byl vyhodnocen jako hodnota CCC.

7. Výsledky

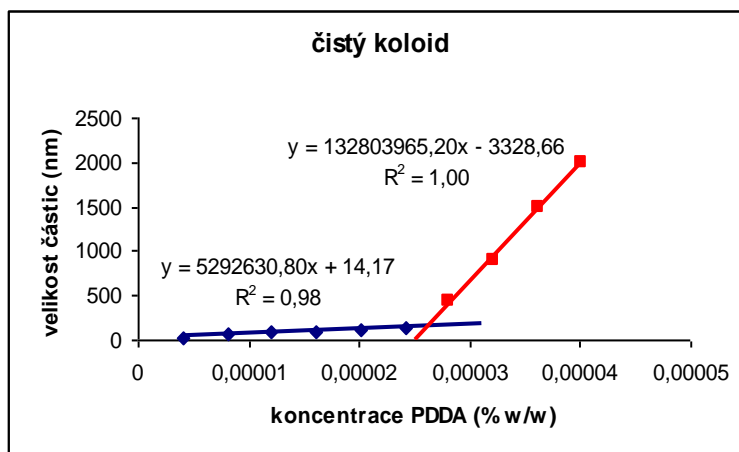
7.1. Koagulace pomocí PDDA

- Koagulace nestabilizovaného koloidu stříbra roztokem 0,01 % (w/w) PDDA

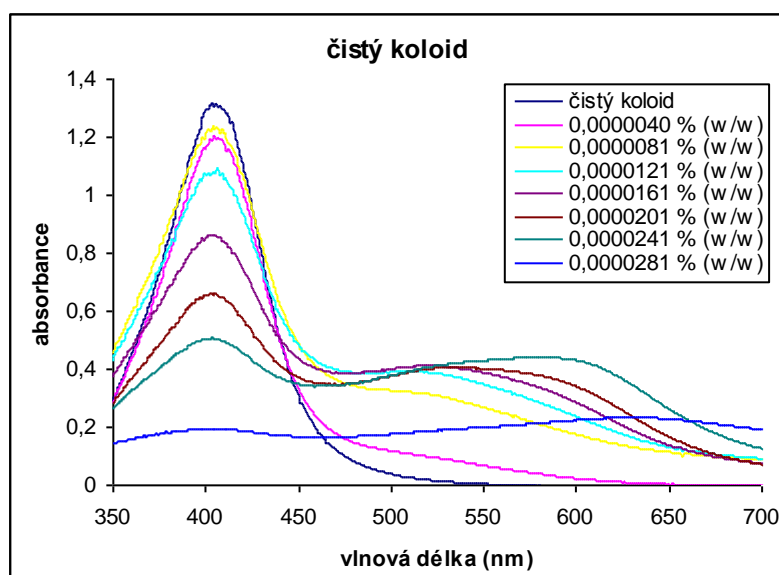
Částice připravené koloidní disperze Ag měly velikost 28,5 nm. Už po prvním přidavku PDDA se jejich velikost zvýšila dvojnásobně. Z neměřených hodnot (viz. tabulka č. 1) bylo zřejmé, že koagulace proběhla snadno. S dalšími přidavky PDDA velikost částic výrazně vzrostla, což bylo způsobeno agregací částic. Agregace se také projevila poklesem absorpce povrchového plasmonu (viz. graf č. 2). Kritická koagulační koncentrace (CCC) byla $2,62 \cdot 10^{-5}$ % (w/w). Od této koncentrace PDDA již nebylo patrné typické absorpční spektrum pro koloidní částice Ag.

Tabulka č. 1: Průměrná velikost částic nestabilizované koloidní disperze Ag s přidavky 0,01 % (w/w) PDDA.

čistý koloid		
Velikost částic (nm)	Objem PDDA (μl)	Hm. koncentrace PDDA (% w/w)
28,5	0	
60,9	10	$4,03 \cdot 10^{-6}$
84,3	20	$8,06 \cdot 10^{-6}$
101,2	30	$1,21 \cdot 10^{-5}$
117,2	40	$1,61 \cdot 10^{-5}$
140,3	50	$2,01 \cdot 10^{-5}$
174	60	$2,41 \cdot 10^{-5}$
426,2	70	$2,81 \cdot 10^{-5}$
902,9	80	$3,22 \cdot 10^{-5}$
1500	90	$3,62 \cdot 10^{-5}$
2000	100	$4,02 \cdot 10^{-5}$



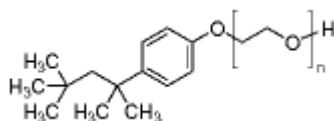
Graf č. 1: Závislost velikosti nestabilizovaných koloidních částic Ag na koncentraci elektrolytu PDDA.



Graf č. 2: Absorpční spektrum nestabilizované koloidní disperze Ag při koagulaci 0,01 % (w/w) PDDA.

- Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného 0,1 % tritonem roztokem 0,01 % (w/w) PDDA

Triton patří mezi povrchově aktivní látky, konkrétně mezi neionické surfaktanty.

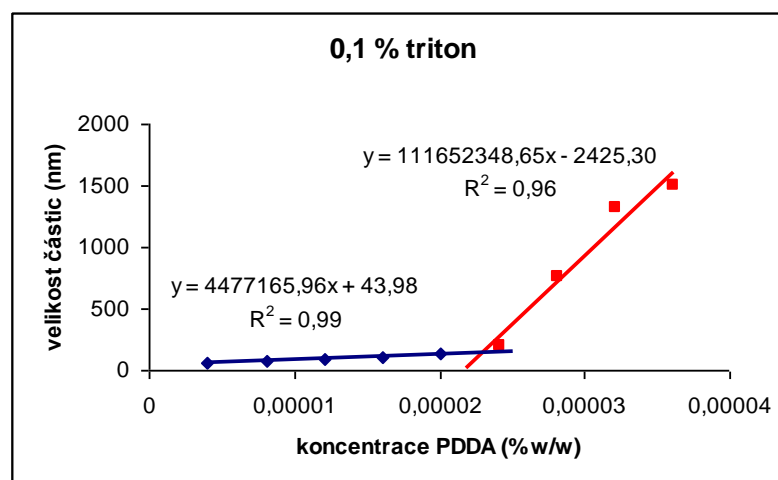


Obr. č. 10: Struktura tritonu[27].

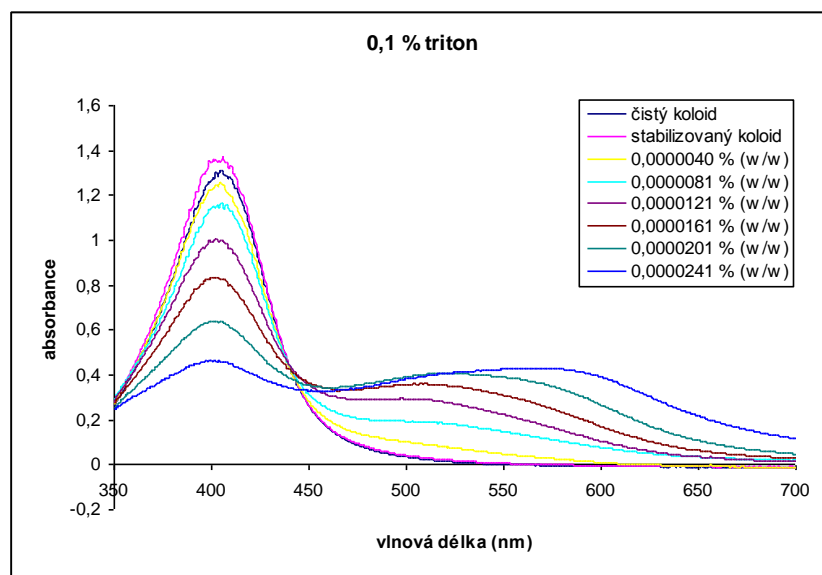
Částice koloidní disperze stříbra měly po přidání stabilizátoru velikost 28,4 nm. Po prvním přidavku PDDA se velikost dvojnásobně zvýšila stejně jako u nestabilizovaného koloidu. Z porovnání velikostí částic (tab. č. 2) v závislosti na přidavcích s nestabilizovaným koloidem se zdá, že 0,1 % triton koloid vůbec nestabilizoval, ale po porovnání absorpčních spekter (graf č. 4) je vidět, že absorpční maximum klesá pomaleji. Z toho lze usoudit, že koagulace probíhá zpočátku pomaleji než v případě nestabilizovaného koloidu, nicméně CCC byla určena na hodnotě podobné s hodnotou nestabilizované disperze nanočástic Ag a to $2,30 \cdot 10^{-5}$ % (w/w).

Tabulka č. 2: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze 0,1 % tritonem s přidavky 0,01 % (w/w) PDDA.

Stabilizátor 0,1% triton		
Velikost částic (nm)	Objem PDDA (μl)	Hm. koncentrace PDDA (%)
28,4	0	
62,6	10	$4,03 \cdot 10^{-6}$
81,4	20	$8,06 \cdot 10^{-6}$
96,8	30	$1,21 \cdot 10^{-5}$
112,3	40	$1,61 \cdot 10^{-5}$
137,2	50	$2,01 \cdot 10^{-5}$
191,8	60	$2,41 \cdot 10^{-5}$
760,8	70	$2,81 \cdot 10^{-5}$
1310,9	80	$3,22 \cdot 10^{-5}$
1500	90	$3,62 \cdot 10^{-5}$



Graf č. 3: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag 0,1 % tritonem na koncentraci elektrolytu PDDA.



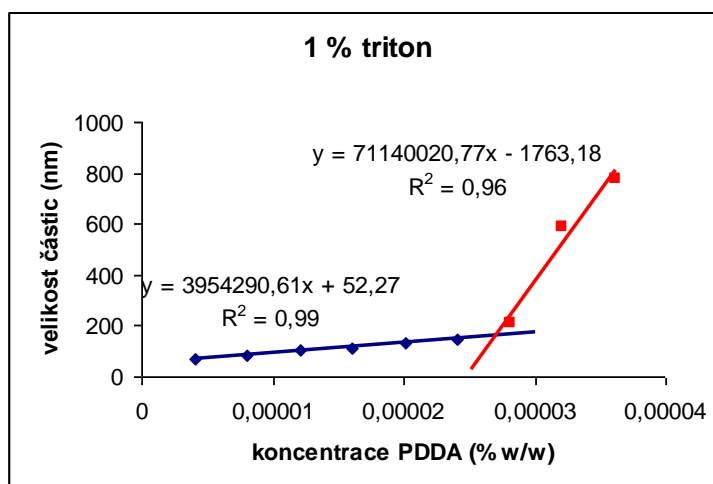
Graf č. 4: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze Ag 0,1 % tritonem při koagulaci 0,01 % (w/w) PDDA.

➤ Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného 1 % tritonem roztokem 0,01 % PDDA

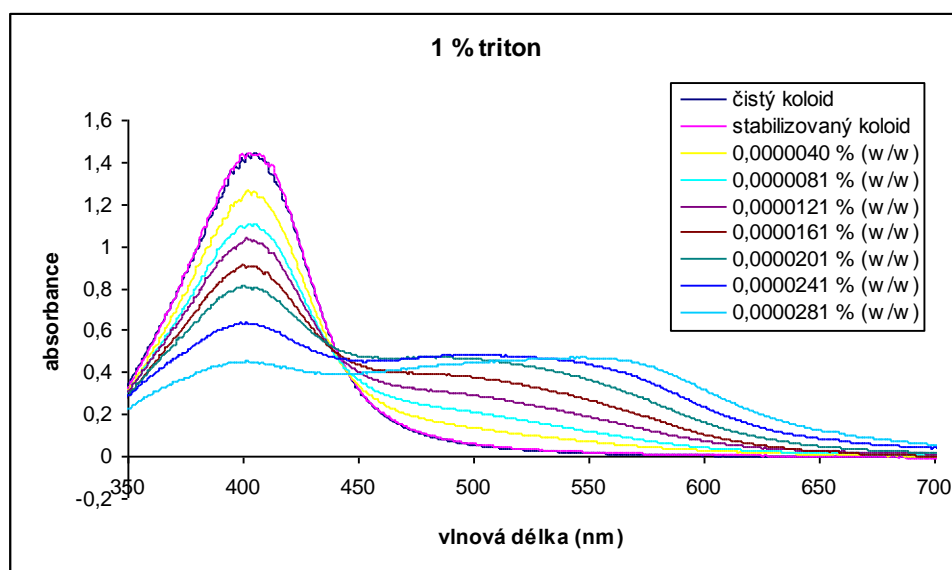
Stabilizace 0,1 % tritonem se ukázala jako neúčinná, proto byl pro další stabilizaci použit triton s koncentrací 1 %. Po stabilizaci disperze měli částice velikost 28,3 nm. Po prvním přidavku PDDA jejich velikost vzrostla, ale při srovnání s nestabilizovaným koloidem je vidět, že s dalšími přidavky velikost částic rostla výrazně méně (tab. č. 3). I na spektru (graf č. 6) je zřejmá vyšší absorbance povrchového plasmonu v porovnání s nestabilizovaným koloidem. Hodnota CCC byla $2,70 \cdot 10^{-5}$ % (w/w), tedy mírně vyšší oproti CCC nestabilizovaného koloidu.

Tabulka č. 3: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze 1 % tritonem s přidavky 0,01 % (w/w) PDDA.

Stabilizátor 1% triton		
Velikost částic (nm)	Objem PDDA (μl)	Hm. koncentrace PDDA (%)
28,3	0	
67,1	10	$4,03 \cdot 10^{-6}$
86,4	20	$8,06 \cdot 10^{-6}$
101,5	30	$1,21 \cdot 10^{-5}$
113	40	$1,61 \cdot 10^{-5}$
129,9	50	$2,01 \cdot 10^{-5}$
150	60	$2,41 \cdot 10^{-5}$
206,3	70	$2,81 \cdot 10^{-5}$
590	80	$3,22 \cdot 10^{-5}$
776,3	90	$3,62 \cdot 10^{-5}$
826,4	100	$4,02 \cdot 10^{-5}$



Graf č. 5: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag 1 % tritonem na koncentraci elektrolytu PDDA.



Graf č. 6: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze Ag 1 % tritonem při koagulaci 0,01 % (w/w) PDDA.

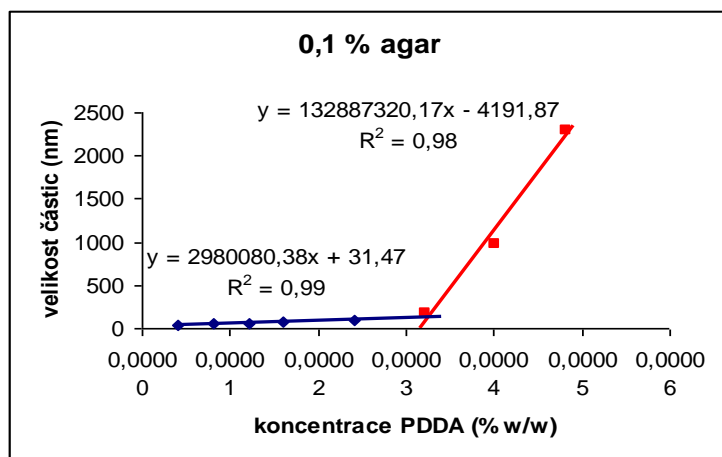
➤ Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného 0,1 % agarem roztokem 0,01 % (w/w) PDDA

Agar je přírodní polysacharid, který je složen z jednotek D-galaktosy. Získává se extrakcí mořských řad. Práškový agar je bílé nebo nažloutlé barvy: Je nerozpustný ve studené vodě, ale rozpouští se v horké vodě[28].

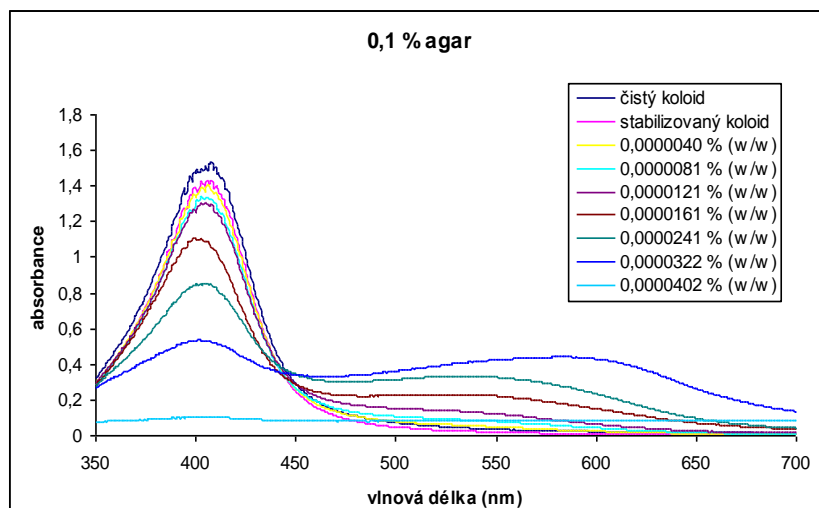
Disperze koloidního stříbra obsahovala po stabilizaci 0,1 % agarem částice o velikosti 26,2 nm. Z naměřených velikostí (tab. č. 4) bylo zřejmé, že agar má větší stabilizační účinek než triton. Absorpční maxima klesala pozvolna (graf č. 8) s jednotlivými přídávky PDDA. Hodnota CCC byla $3,25 \cdot 10^{-5}$ % (w/w).

Tabulka č. 4: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze 0,1 % agarem s přídávky 0,01 % (w/w) PDDA

Stabilizátor 0,1% agar		
Velikost částic (nm)	Objem PDDA (μl)	Hm. koncentrace PDDA (%)
26,2	0	
42,6	10	$4,03 \cdot 10^{-6}$
58,9	20	$8,06 \cdot 10^{-6}$
65,3	30	$1,21 \cdot 10^{-5}$
78,1	40	$1,61 \cdot 10^{-5}$
104,4	60	$2,41 \cdot 10^{-5}$
165,5	80	$3,22 \cdot 10^{-5}$
975,9	100	$4,02 \cdot 10^{-5}$
2291,8	120	$4,82 \cdot 10^{-5}$



Graf č. 7: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag 0,1 % agarem na koncentraci elektrolytu PDDA.



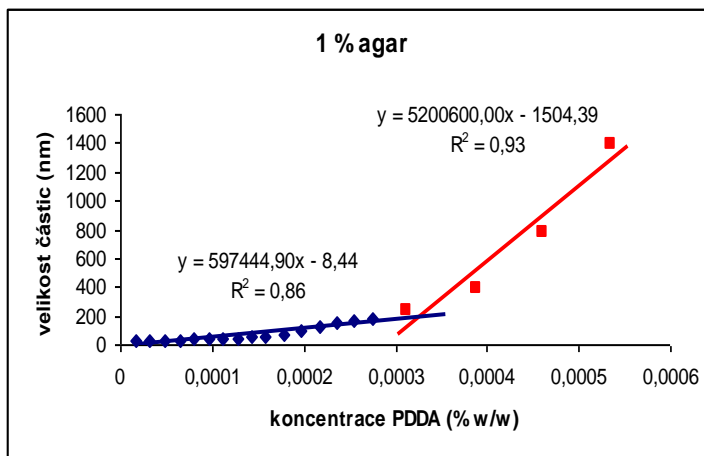
Graf č. 8: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze Ag 0,1 % agarem při koagulaci 0,01 % (w/w) PDDA.

➤ Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného 1 % agarem roztokem 0,01 % (w/w) PDDA

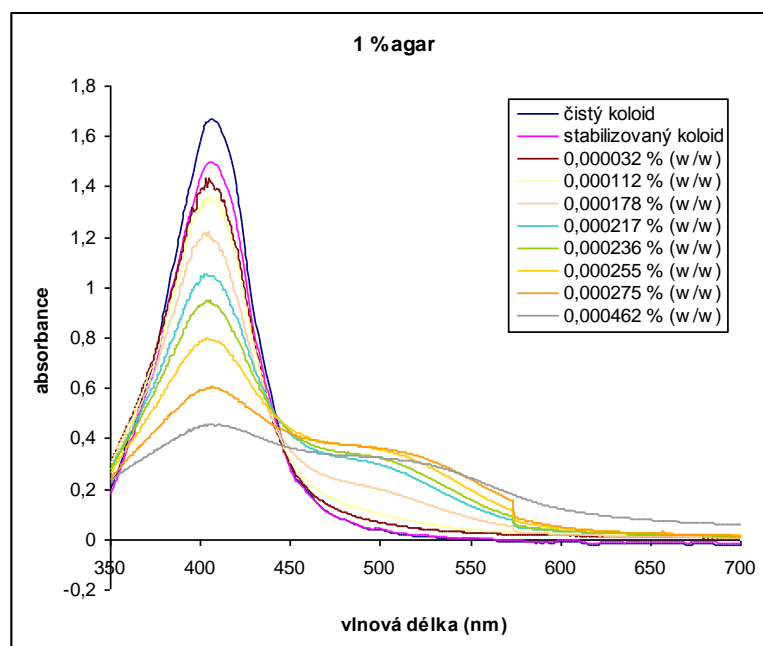
Velikost částic stabilizované koloidní disperze 1 % agarem byla 29,2 nm. Po srovnání velikostí částic (tab. č. 5) s nestabilizovaným koloidem, je zřejmé, že 1 % agar vykazuje stabilizační účinky. Absorpční maxima jsou také vysoká (graf č. 10). I ve srovnání s koloidem stabilizovaným 0,1 % agarem je účinek stabilizace 1 % agarem patrnější. Vypočítaná hodnota CCC byla $3,25 \cdot 10^{-4}$ % (w/w).

Tabulka č. 5: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze 1 % agarem s přísávkou 0,01 % PDDA

Stabilizátor 1% agar		
Velikost částic (nm)	Objem PDDA (μl)	Hm. koncentrace PDDA (%)
29,2	0	
31	40	$1,61 \cdot 10^{-5}$
31,5	80	$3,22 \cdot 10^{-5}$
32,3	120	$4,82 \cdot 10^{-5}$
34,1	160	$6,41 \cdot 10^{-5}$
36,2	200	$8,00 \cdot 10^{-5}$
37,7	240	$9,58 \cdot 10^{-5}$
40,7	280	$1,12 \cdot 10^{-4}$
46,4	320	$1,27 \cdot 10^{-4}$
51,5	360	$1,43 \cdot 10^{-4}$
61,5	400	$1,59 \cdot 10^{-4}$
72,7	450	$1,78 \cdot 10^{-4}$
103,9	500	$1,98 \cdot 10^{-4}$
129	550	$2,17 \cdot 10^{-4}$
147,2	600	$2,36 \cdot 10^{-4}$
164,1	650	$2,55 \cdot 10^{-4}$
181,2	700	$2,75 \cdot 10^{-4}$
241,6	800	$3,13 \cdot 10^{-4}$
384,2	1000	$3,88 \cdot 10^{-4}$
784,1	1200	$4,62 \cdot 10^{-4}$
1392,7	1400	$5,34 \cdot 10^{-4}$



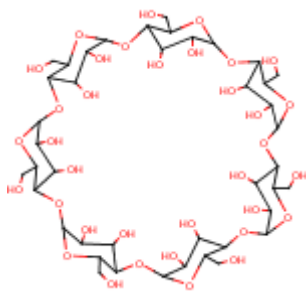
Graf č. 9: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag 1 % agarem na koncentraci elektrolytu PDDA.



Graf č. 10: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze Ag 1 % agarem při koagulaci 0,01 % (w/w) PDDA

- Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného β -cyklodextrinem roztokem 0,01 % (w/w) PDDA

Cyklodextriny jsou látky vyráběné ze škrobu a s nízkou toxicitou. Jsou to chirální látky, které mají schopnost uzavírat jiné molekuly do své struktury[29].

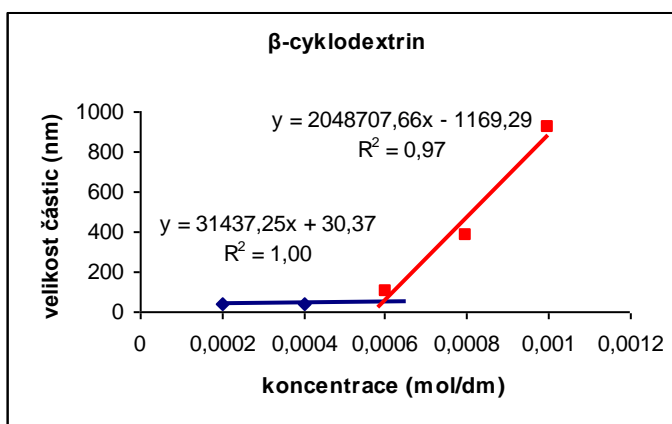


Obr. č. 11: Struktura β -cyklodextrinu[30].

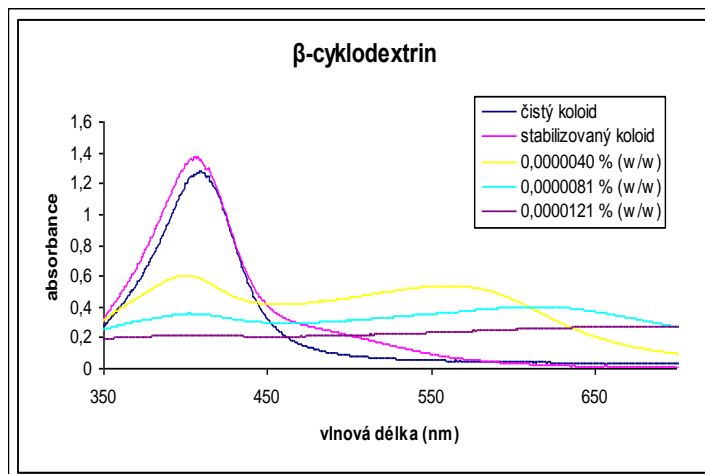
Stabilizovaná disperze 0,25 g β -cyklodextrinu měla velikost částic 33,3 nm. Už po prvním přidavku PDDA se jejich velikost několikanásobně zvýšila (tab. č. 6). Kritické koagulační koncentrace bylo dosaženo rychle, její hodnota byla $1,098 \cdot 10^{-5}$ % (w/w). Stabilizační účinky β -cyklodextrinu byly malé, dá se říci, že účinek β -cyklodextrinu je senzibilující (snižuje stabilitu koloidní disperze).

Tabulka č. 6: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze β -cyklodextrinem s přidavky 0,01 % PDDA.

Stabilizátor β -cyklodextrin		
Velikost částic (nm)	Objem PDDA (μ l)	Hm. koncentrace PDDA (%)
33,3	0	
123,6	10	$4,03 \cdot 10^{-6}$
284,4	20	$8,06 \cdot 10^{-6}$
718,3	30	$1,21 \cdot 10^{-5}$
1879,2	40	$1,61 \cdot 10^{-5}$



Graf č. 11: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag β -cyklodextrinem na koncentraci elektrolytu PDDA.



Graf č. 12: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze Ag β -cyklodextrinem při koagulaci 0,01 % (w/w) PDDA.

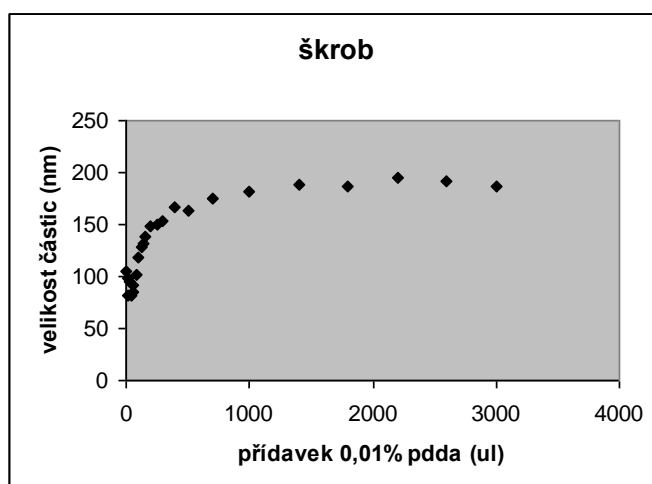
- Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného škrobem roztokem PDDA o koncentraci 0,01 %, 0,1 % a 1 % (w/w)

Škrob patří mezi přírodní polysacharidy. Je to bílá krystalická látka, ve vodě málo rozpustná. Kromě chemie se využívá také v potravinářském průmyslu. Vyskytuje se převážně v bramborách a obilných zrnech[31].

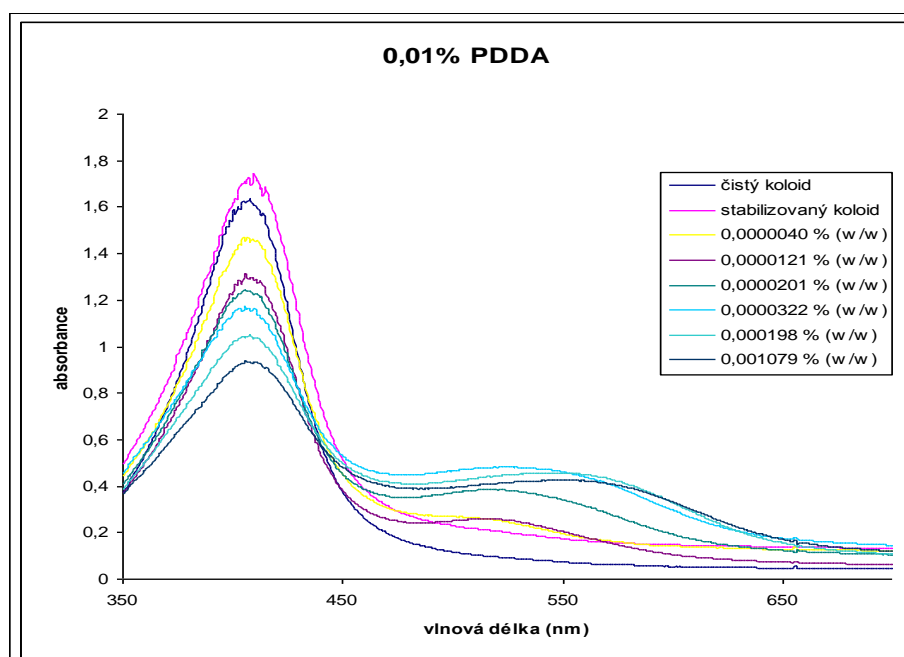
Při koagulaci 0,01 % PDDA (w/w) vykazoval škrob dobré stabilizační účinky. Velikost částic s přidavkem škrobu vzrostla na 105,2 nm. Disperzi se však nepodařilo zcela destabilizovat. Absorbance povrchového plasmonu je viditelná i při nejvyšší koncentraci koagulačního činidla (graf č. 14). Pro další měření byl použit koncentrovanější roztok PDDA.

Tabulka č. 7: Průměrná velikost částic stabilizovaného koloidního roztoku škrobem s přidavky 0,01 % PDDA.

Stabilizátor škrob		
Velikost částic (nm)	Objem PDDA (μl)	Hm. koncentrace PDDA (%)
105,2	0	
97,7	10	$4,03063 \cdot 10^{-6}$
80,9	20	$8,05802 \cdot 10^{-6}$
95	30	$1,20822 \cdot 10^{-5}$
82,2	40	$1,61031 \cdot 10^{-5}$
84,4	50	$2,01207 \cdot 10^{-5}$
92,3	60	$2,41352 \cdot 10^{-5}$
102,1	80	$3,21543 \cdot 10^{-5}$
118,1	100	$4,01606 \cdot 10^{-5}$
127,8	120	$4,81541 \cdot 10^{-5}$
131,4	140	$5,61347 \cdot 10^{-5}$
138,8	160	$6,41026 \cdot 10^{-5}$
147,8	200	$8,0 \cdot 10^{-5}$
149,4	250	$9,98004 \cdot 10^{-5}$
153	300	$1,19522 \cdot 10^{-4}$
166,6	400	$1,5873 \cdot 10^{-4}$
163,2	500	$1,97628 \cdot 10^{-4}$
175,1	700	$2,7451 \cdot 10^{-4}$
181,7	1000	$3,87597 \cdot 10^{-4}$
187,7	1400	$5,34351 \cdot 10^{-4}$
187,3	1800	$6,76692 \cdot 10^{-4}$
194,9	2200	$8,14815 \cdot 10^{-4}$
191,7	2600	$9,48905 \cdot 10^{-4}$
187,2	3000	$1,07914 \cdot 10^{-3}$



Graf č. 13: Změna velikosti částic stříbra v závislosti na koncentraci PDDA (% w/w) v systému.

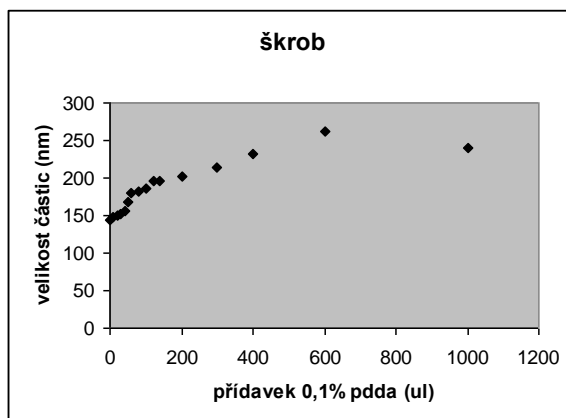


Graf č. 14: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze Ag škrobem při koagulaci 0,01 % (w/w) PDDA.

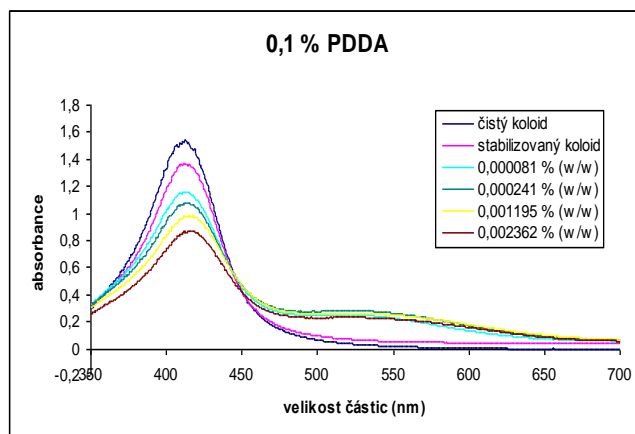
Stabilizace škrobem proběhla jako u předchozího měření a ke koagulaci byl použit 0,1 % PDDA (w/w). Velikost částic po stabilizaci disperze byla 144,9 nm. Ani v tomto případě ale nedošlo k úplné destabilizaci disperze, proto byla provedena ještě jedna titrace s 1 % PDDA (w/w). I na absorpčním spektru (graf č. 16) je zřejmá absorbance povrchového plasmonu po přidavku koagulačního činidla o koncentraci $2,36 \cdot 10^{-3}$ % (w/w).

Tabulka č. 8: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze škrobem s přidavky 0,1 % PDDA.

Stabilizátor škrob		
Velikost částic (nm)	Objem PDDA (μl)	Hm. koncentrace PDDA (%)
144,9	0	
148,2	10	$4,03063 \cdot 10^{-5}$
150,2	20	$8,05802 \cdot 10^{-5}$
153	30	$1,20822 \cdot 10^{-4}$
156,7	40	$1,61031 \cdot 10^{-4}$
167,8	50	$2,01207 \cdot 10^{-4}$
179,2	60	$2,41352 \cdot 10^{-4}$
182,1	80	$3,21543 \cdot 10^{-4}$
185,7	100	$4,01606 \cdot 10^{-4}$
195,4	120	$4,81541 \cdot 10^{-4}$
196,5	140	$5,61347 \cdot 10^{-4}$
202	200	$8,0 \cdot 10^{-4}$
214	300	$1,19522 \cdot 10^{-3}$
231,2	400	$1,58730 \cdot 10^{-3}$
261,6	600	$2,36221 \cdot 10^{-3}$
239,5	1000	$3,87597 \cdot 10^{-3}$



Graf č. 15: Změna velikosti částic stříbra v závislosti na koncentraci PDDA (% w/w) v systému.

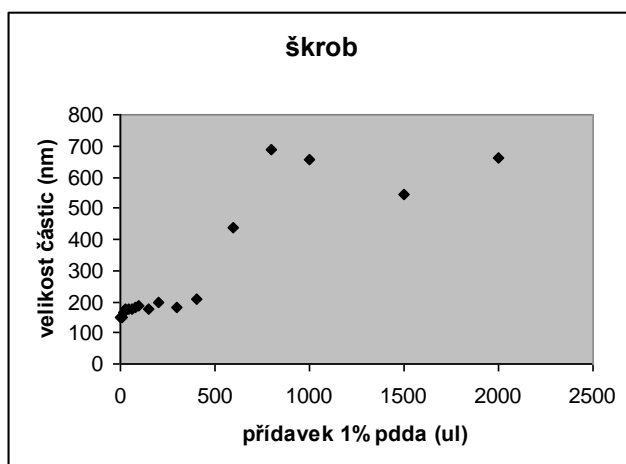


Graf č. 16: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze Ag škrobem při koagulaci 0,1 % (w/w) PDDA.

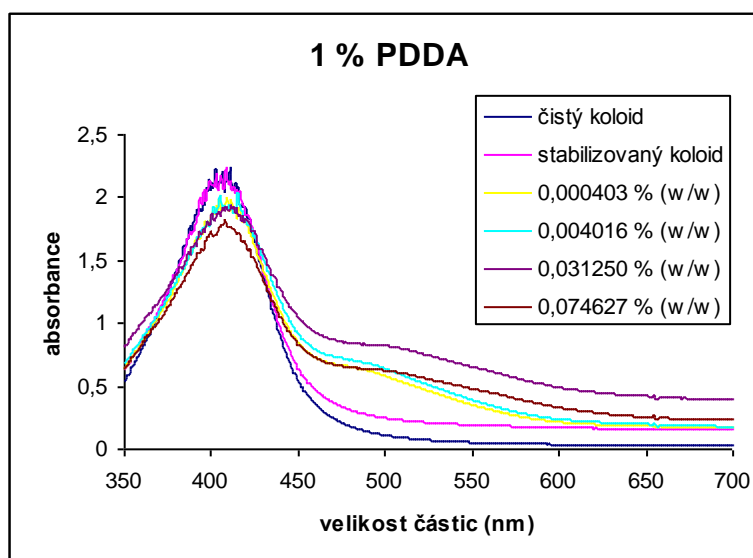
Při koagulaci disperze 1 % PDDA (w/w) se průměrná velikost částic sice zvýšila (tab. č. 9), ale k úplné destabilizaci nedošlo. Absorpce povrchového plazmonu byla zřejmá i při nejvyšší koncentraci koagulačního činidla (graf. č. 18). Škrob vykazoval dobré stabilizační účinky.

Tabulka č. 9: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze škrobem s přísadkou 1 % PDDA.

Stabilizátor škrob		
Velikost částic (nm)	Objem PDDA (μl)	Hm. koncentrace PDDA (%)
150,2	0	
148	10	0,000403063
164,5	20	0,000805802
175,1	30	0,001208216
175,2	40	0,001610306
175,6	60	0,002413516
181,7	80	0,003215434
187,2	100	0,004016064
175,4	150	0,006012024
199,4	200	0,008
182,9	300	0,011952191
206,5	400	0,015873016
435,9	600	0,023622047
687,6	800	0,03125
658,5	1000	0,03875969
543,9	1500	0,057034221
660,2	2000	0,074626866



Graf č. 17: Změna velikosti částic stříbra v závislosti na koncentraci PDDA (% w/w) v systému.



Graf č. 18: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze Ag škrobem při koagulaci 1 % (w/w) PDDA.

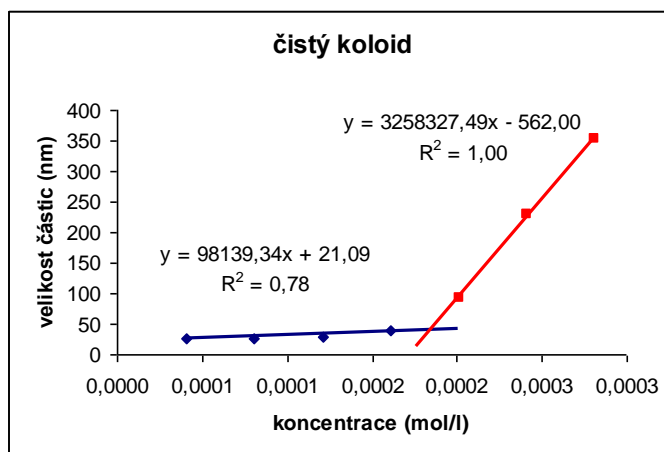
7.2 Koagulace pomocí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

➤ Koagulace nestabilizovaného koloidu stříbra roztokem 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

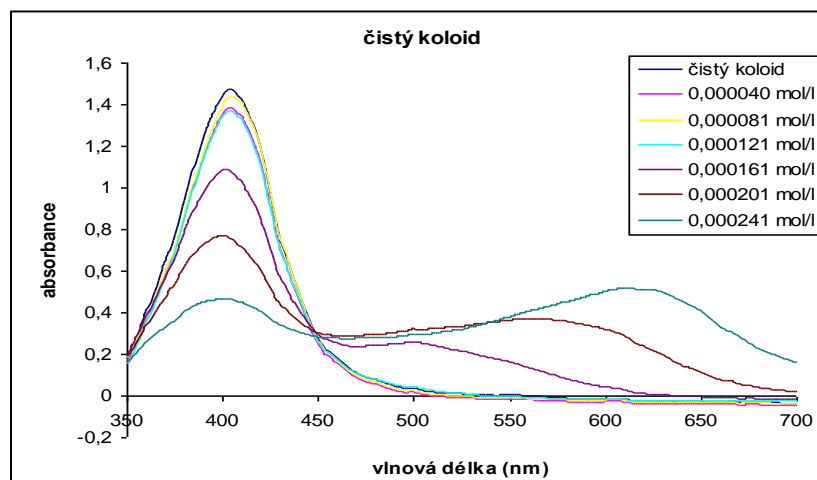
Jako první byl použit nestabilizovaný koloid s velikostí částic 25,9 nm. Po prvních dvou přídavcích se velikost částic držela kolem 27 nm (tab. č. 10). S dalšími přídavky koagulačního činidla začalo docházet k agregaci a absorpce povrchového plazmonu klesala. Hodnota CCC byla $1,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Tabulka č. 10: Průměrná velikost částic nestabilizované koloidní disperze Ag s přidavky 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

čistý koloid		
Velikost částic (nm)	Objem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (μl)	Koncentrace $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (mol/l)
25,9	0	
27,1	10	$4,03 \cdot 10^{-5}$
27,4	20	$8,06 \cdot 10^{-5}$
30	30	0,000121
39,4	40	0,000161
91,7	50	0,000201
228,2	60	0,000241
353,2	70	0,000281
385,1	80	0,000322



Graf č. 19: Závislost velikosti nestabilizovaných koloidních částic Ag na koncentraci elektrolytu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



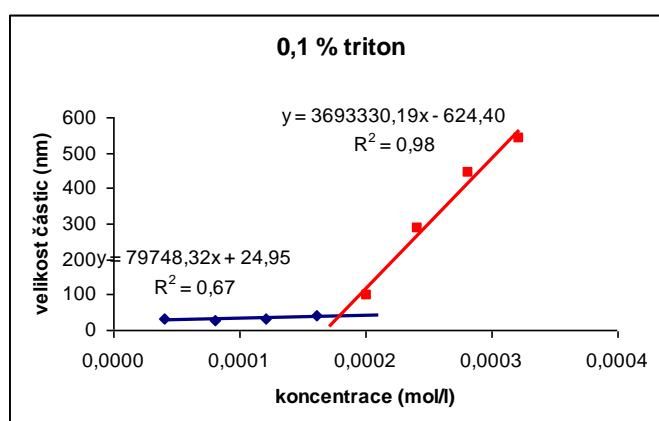
Graf č. 20: Absorpční spektra nestabilizované koloidní disperze Ag při koagulaci 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

➤ Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného 0,1 % tritonem roztokem 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

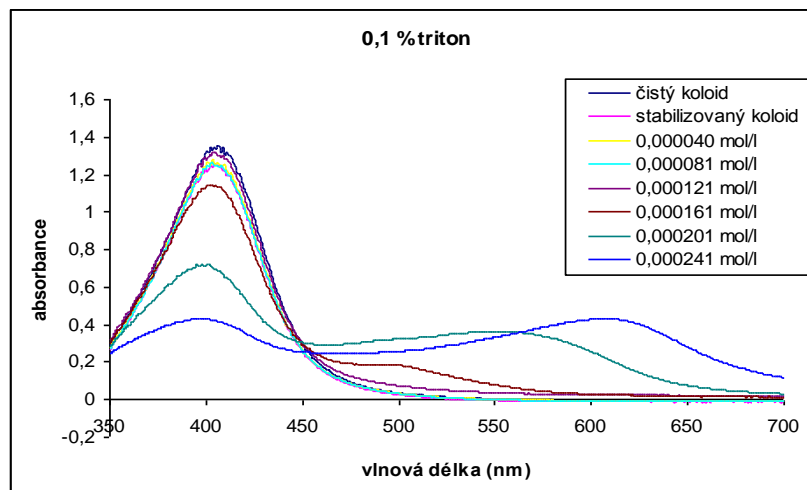
Částice koloidní disperze po stabilizaci 0,1 % tritonem měli velikost 27,1 nm. Po prvních třech přidavcích se velikost částic moc nezvýšila (tab. č. 11) a absorbance neklesala (graf č. 22). Z grafu závislosti velikosti částic na koncentraci koagulačního činidla (graf č. 21) byla spočítána kritická koagulační koncentrace, jejíž hodnota byla $1,797 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Tabulka č. 11: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze 0,1 % tritonem s přidavky 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Stabilizátor 0,1% triton		
Velikost částic (nm)	Objem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4$ H_2O (μl)	Koncentrace $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4$ H_2O (mol/l)
27,1	0	
30,7	10	$4,03 \cdot 10^{-5}$
28,8	20	$8,06 \cdot 10^{-5}$
32,1	30	0,000121
40,3	40	0,000161
98,2	50	0,000201
284,7	60	0,000241
441,3	70	0,000281
539,8	80	0,000322



Graf č. 21: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag 0,1 % tritonem na koncentraci elektrolytu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



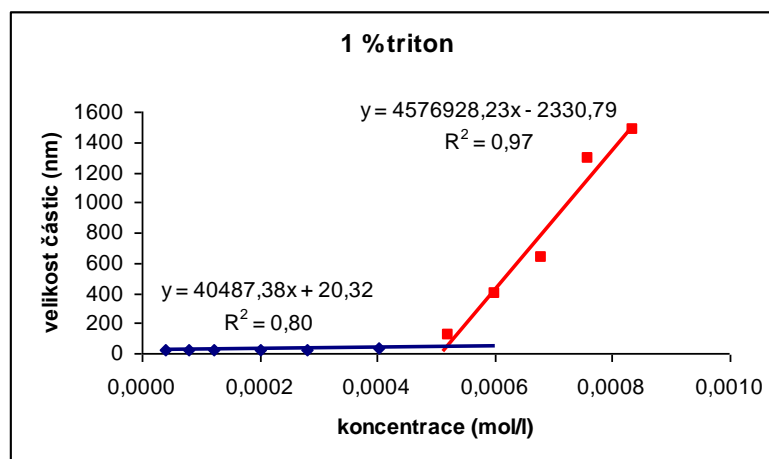
Graf č. 22: Absorpční spektra stabilizované koloidní disperze Ag 0,1 % tritonem při koagulaci 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

➤ Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného 1 % tritonem roztokem 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

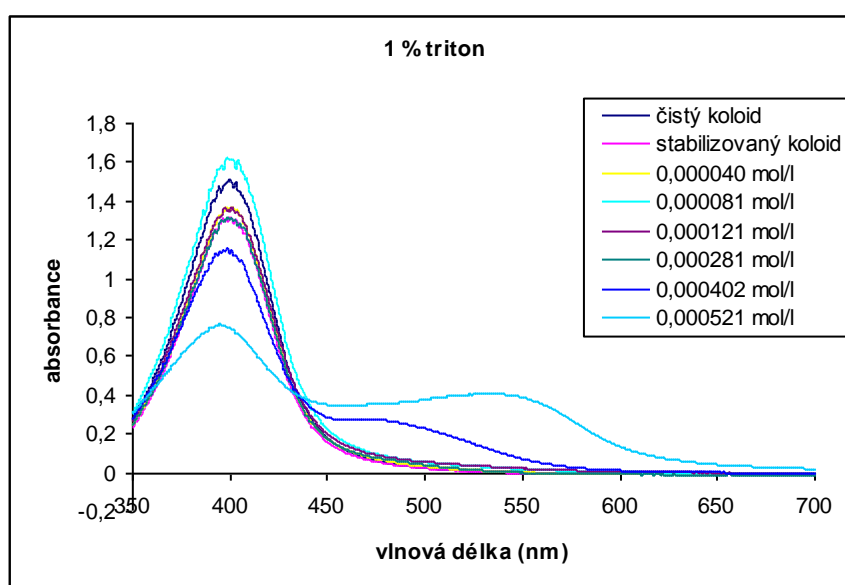
Na počátku koagulace měli částice roztoku stříbra velikost 23,9 nm, po prvních přídavcích se velikost částic výrazně neměnila (tab. č. 12). Při zvyšujících přídavcích koagulačního činidla docházelo k poklesu povrchového plazmonu (graf. č. 24). Hodnota CCC byla $5,18 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Tabulka č. 12: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze 1 % tritonem s přídavky 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Stabilizátor 1% triton		
Velikost částic (nm)	Objem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (μl)	Koncentrace $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (mol/l)
23,9	0	
23,9	10	4,03E-05
24,3	20	8,06E-05
25,2	30	0,000121
26,1	50	0,000201
27,9	70	0,000281
40,1	100	0,000402
116,3	130	0,000521
395,9	150	0,000601
634,7	170	0,000681
1284	190	0,00076
1478,7	210	0,000837



Graf č. 23: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag 1 % tritonem na koncentraci elektrolytu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



Graf č. 24: Absorpční spektra stabilizované koloidní disperze Ag 1 % tritonem při koagulaci 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

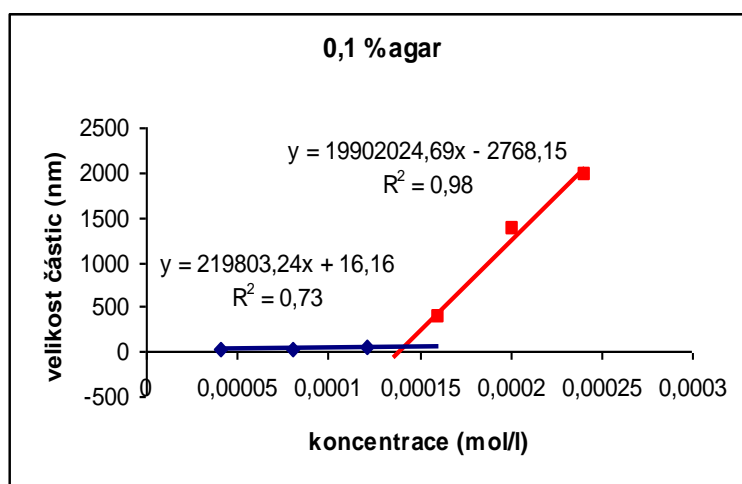
- Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného 0,1 % agarem roztokem 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Disperze koloidního stříbra stabilizovaného 0,1 % agarem měla před koagulací velikost částic 27,3 nm. S přidávkou koagulačního činidla začalo docházet k agregaci a absorpce

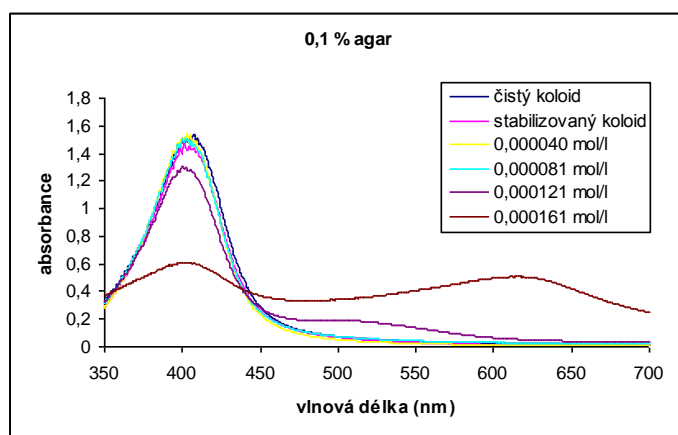
povrchového plazmonu klesala. Při porovnání s nestabilizovaným koloidem byla hodnota kritické koagulační koncentrace podobná, její hodnota byla $1,41 \cdot 10^{-4}$ mol/l. 0,1 % agar nevykazoval stabilizační účinky.

Tabulka č. 13: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze 0,1 % agarem s přidavky 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Stabilizátor 0,1% agar		
Velikost částic (nm)	Objem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (μl)	Koncentrace $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (mol/l)
27,3	0	
28,1	10	4,03E-05
27,7	20	8,06E-05
45,8	30	0,000121
374,6	40	0,000161
1360,5	50	0,000201
1973,1	60	0,000241
2311,6	100	0,000402



Graf č. 25: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag 0,1 % agar na koncentraci elektrolytu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



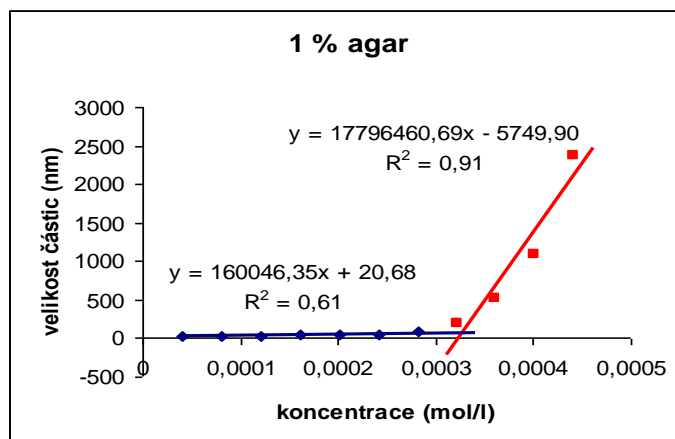
Graf č. 26: Absorpční spektra stabilizované koloidní disperze Ag 0,1 % agarem při koagulaci 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

- Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného 1 % agarem roztokem 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

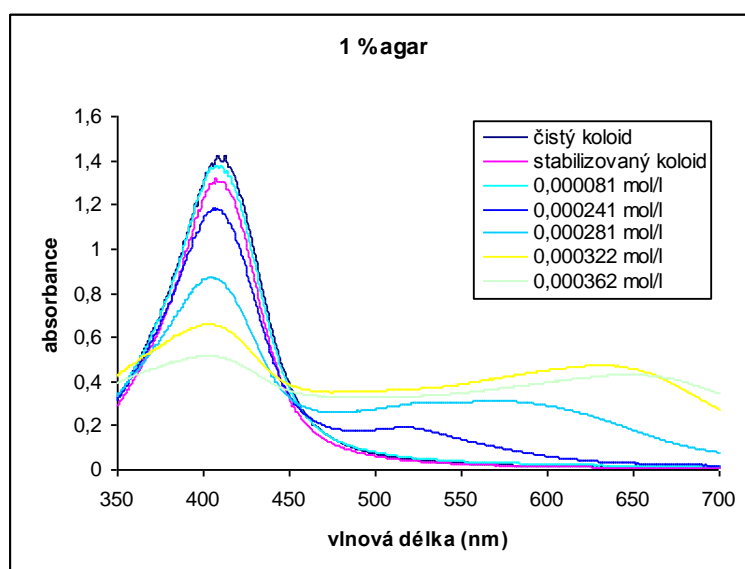
Před začátkem koagulace měli částice koloidní disperze stříbra stabilizované 1 % agarem velikost 34,8 nm. Velikost částic vzrostla skoro trojnásobně při koncentraci $2,81 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, zároveň docházelo k poklesu povrchového plazmonu. Hodnota CCC byla $3,27 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Tabulka č. 14: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze 1 % agarem s přísadkou 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Stabilizátor 1% agar		
Velikost částic (nm)	Objem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (μl)	Koncentrace $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (mol/l)
34,8	0	
35,2	10	4,03E-05
36,6	20	8,06E-05
37,3	30	0,000121
40	40	0,000161
41,2	50	0,000201
49,3	60	0,000241
85,5	70	0,000281
188,2	80	0,000322
515,8	90	0,000362
1088,3	100	0,000402
2371,4	110	0,000442



Graf č. 27: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag 1 % agar na koncentraci elektrolytu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



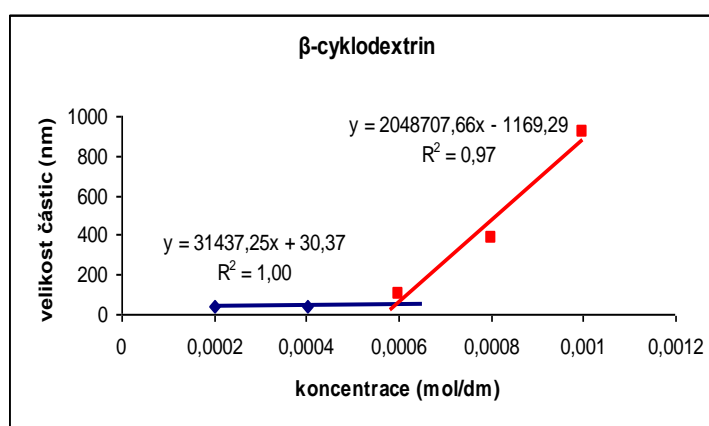
Graf č. 28: Absorpční spektra stabilizované koloidní disperze Ag 1 % agarem při koagulaci 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

➤ Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného β -cyklodextrinem roztokem 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

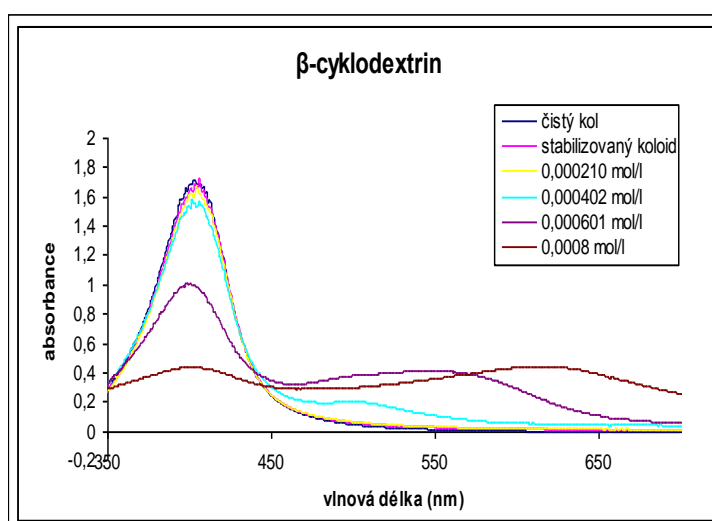
Stabilizovaná disperze měla velikost částic 35,5 nm (tab. č. 15). Absorpce povrchového plasmonu klesala s agregací částic koloidní disperze. Hodnota CCC byla ve srovnání s nestabilizovaným koloidem vyšší. Z grafu (graf č. 29) se vypočítala její hodnota - $5,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Tabulka č. 15: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze β -cyklodextrinem s přidavky 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Stabilizátor β -cyklodextrin		
Velikost částic (nm)	Objem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (μl)	Koncentrace $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (mol/l)
35,5	0	
36,7	50	0,000201
43	100	0,000402
104,7	150	0,000601
384,9	200	0,0008
917,8	250	0,000998



Graf č. 29: Závislost velikosti stabilizovaných koloidních částic Ag β -cyklodextrinem na koncentraci elektrolytu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



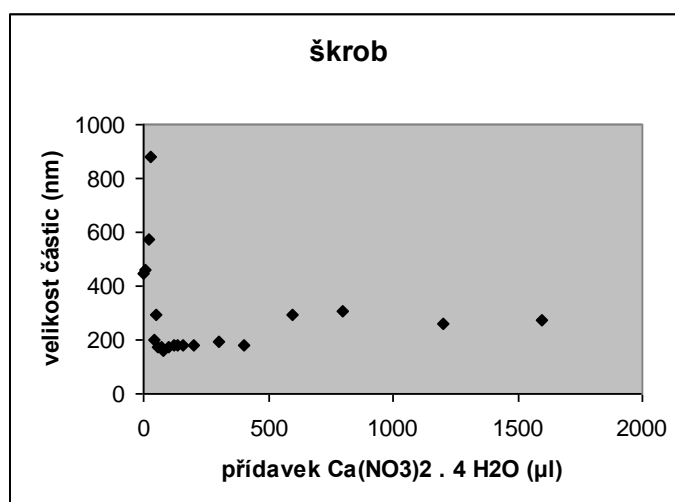
Graf č. 30: Absorpční spektra stabilizované koloidní disperze Ag β -cyklodextrinem při koagulaci 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

➤ Koagulace koloidu stříbra stabilizovaného škrobem roztokem 0,1 M a 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

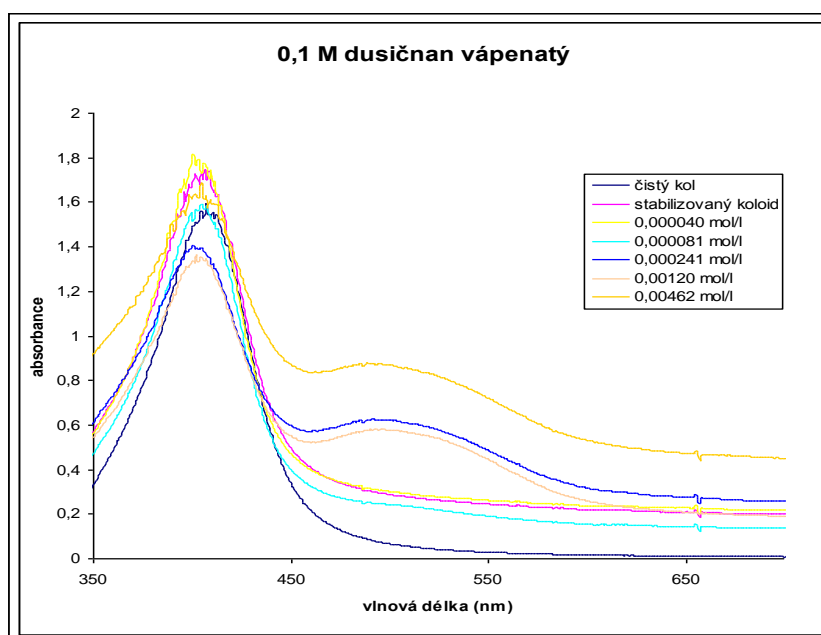
Velikost částic před koagulací byla ovlivněna částicemi škrobu. Velikost vzrostla na 449 nm (tab. č. 16). Nárůst velikosti částic po prvních přídavcích koagulačního činidla byla způsobena molekulami škrobu. Škrob vykazoval dobré stabilizační účinky. Disperzi se nepodařilo zcela destabilizovat. Pro další měření se proto použilo koncentrovanější koagulační činidlo a to 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Tabulka č. 16: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze škrobem s přídavky 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Stabilizátor škrob		
Velikost částic (nm)	Objem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (μl)	Koncentrace $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (mol/l)
449	0	
461,7	10	4,0306·10⁻⁵
572,1	20	8,058·10⁻⁵
880,8	30	0,00012082
199,6	40	0,00016103
292,4	50	0,00020121
174,4	60	0,00024135
171,1	70	0,00028146
159,3	80	0,00032154
173,3	100	0,00040161
181,3	120	0,00048154
180,5	140	0,00056135
181,3	160	0,00064103
178,8	200	0,0008
190,9	300	0,00119522
179,1	400	0,0015873
291,9	600	0,0023622
307,1	800	0,003125
256,8	1200	0,00461538
274,4	1600	0,00606061



Graf č. 31: Změna velikosti částic stříbra v závislosti na koncentraci 0,1 M Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O.

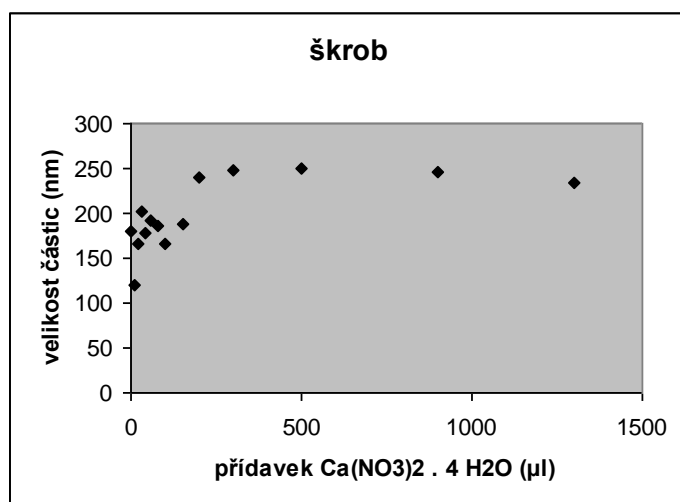


Graf č. 32: Absorpční spektra stabilizované koloidní disperze Ag škrobem při koagulaci 0,1 M Ca(NO₃)₂·4 H₂O.

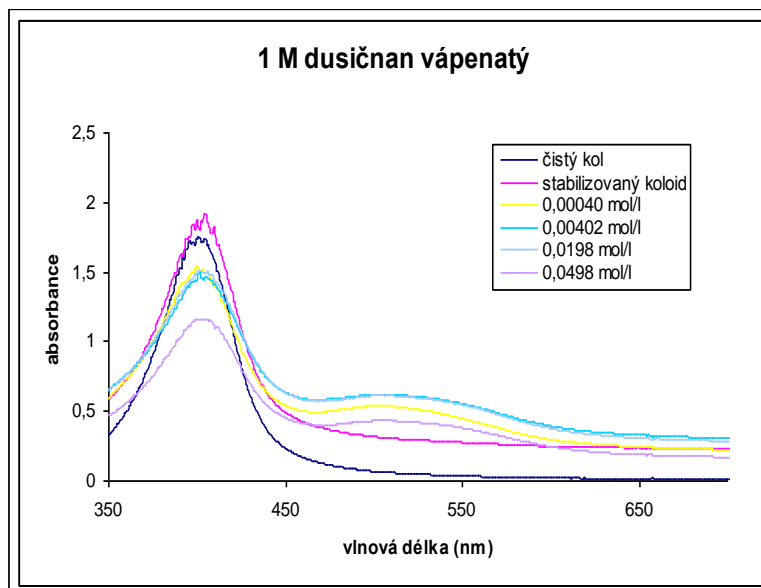
Při koagulaci disperze 1 M koagulačním činidlem byla průměrná velikost částic 200 nm (tab. č. 17). Ale ani při téhle koncentraci nedošlo k úplné destabilizaci disperze. Absorpce povrchového plazmonu byla vysoká i při přidavku nejvyšší koncentrace koagulačního činidla.

Tabulka č. 17: Průměrná velikost částic stabilizované koloidní disperze škrobem s přidavky 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Stabilizátor škrob				
nm	μl	na ml	Vcelk	1 % (mol/l)
180	0			
120,9	10	0,01	24,81	0,00040306
166,6	20	0,02	24,82	0,0008058
202,6	30	0,03	24,83	0,00120822
178,6	40	0,04	24,84	0,00161031
192,4	60	0,06	24,86	0,00241352
186,6	80	0,08	24,88	0,00321543
166,9	100	0,1	24,9	0,00401606
188,4	150	0,15	24,95	0,00601202
240,2	200	0,2	25	0,008
248,2	300	0,3	25,1	0,01195219
250,8	500	0,5	25,3	0,01976285
245,1	900	0,9	25,7	0,03501946
233,5	1300	1,3	26,1	0,04980843



Graf č. 33: Změna velikosti částic stříbra v závislosti na koncentraci 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



Graf č. 34: Absorpční spektra stabilizované koloidní disperze Ag škrobem při koagulaci 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

8. Diskuze

Stabilizovaná i nestabilizovaná disperze by destabilizována koagulačními činidly za účelem studia stabilizace nanočástic pomocí povrchově aktivních a makromolekulárních látek. Agregační stálost nestabilizovaných a stabilizovaných disperzí byla sledována na základě změny v průměrné velikosti nanočástic Ag (metodou dynamického rozptylu světla) a na základě změn v absorpčních spektrech (UV/VIS spektrofotometrie). Jako stabilizátory byly použity tyto látky – triton, agar, β -cyklodextrin a škrob. Koagulace se prováděla titrací pomocí PDDA a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Z grafů závislosti velikosti částic na koncentraci koagulačního činidla byly spočítané kritické koagulační koncentrace, které byly shrnuty v tab. č. 18. Nejlepší stabilizační účinky vykazoval škrob (při jeho použití se disperze nepodařilo zcela destabilizovat) a 1% agar koagulovaný elektrolytem PDDA. Ostatní stabilizátory se po porovnání kritických koagulačních koncentrací u stabilizovaných a nestabilizovaných disperzí neosvědčili. Při titraci 0,1 % PDDA (w/w) byla výraznější změna jen u 1 % agaru, kdy se hodnota CCC lišila o jeden řád. Ostatní hodnoty CCC pro 0,1 % PDDA (w/w) i pro 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ se řádově nelišily.

Získané hodnoty CCC v této práci (tab. č. 18) byly porovnány s hodnotami CCC v případě koloidních disperzí stabilizovaných polyakrylátů s různou molekulovou hmotností. Jednalo se o polyakrylovou kyselinu ($M_r = 100000$) a její dvě sodné soli ($M_r = 15000, 1200$). Jejich stabilizační účinky byly daleko výraznější, CCC se v případě koagulace 0,1 % PDDA (w/w) lišila o 3 řády a v případě použití 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ o jeden řád.

V porovnání CCC s hodnotami z tab. 20 byly stabilizační účinky látek – želatina, kasein, alginát sodný a 2-hydroxyethyl celuloza větší. Kritické koagulační koncentrace těchto látek se lišili o 2-3 řády. Želatina měla nejvýraznější stabilizační účinky, protože při jejím použití jako stabilizátoru se koloidní disperzi nepodařilo zcela destabilizovat. Podobné účinky měl i kasein, při použití elektrolytu $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a NaCl se disperzi také nepodařilo úplně destabilizovat.

Tabulka 18: Hodnoty CCC pro disperze stabilizované i nestabilizované při použití různých koagulačních činidel.

Hodnoty CCC						
Elektrolyt	Nestabilizované částice	Stabilizované částice				
		Stabilizátor				
		0,1 % Triton	1 % Triton	0,1 % Agar	1 % Agar	β -cyklodextrin
PDDA 0,01 %	$2,62 \cdot 10^{-5}$ % (w/w)	$2,30 \cdot 10^{-5}$ % (w/w)	$2,70 \cdot 10^{-5}$ % (w/w)	$3,25 \cdot 10^{-5}$ % (w/w)	$3,25 \cdot 10^{-4}$ % (w/w)	$1,10 \cdot 10^{-5}$ % (w/w)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 0,1 M	$1,85 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$1,80 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$5,18 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$1,41 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$3,27 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$5,65 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Tabulka 19: Hodnoty ccc pro disperze stabilizované i nestabilizované při použití různých koagulačních činidel[32].

Hodnoty CCC				
Elektrolyt	Nestabilizované částice	Stabilizované částice		
		Stabilizátor		
		PAA 100000	NaPA 15000	NaPA 1200
PDDA 0,01 %	$2,64 \cdot 10^{-5}$ % (w/w)	$2,1 \cdot 10^{-2}$ % (w/w)	$1,2 \cdot 10^{-2}$ % (w/w)	$1,2 \cdot 10^{-2}$ % (w/w)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 0,1 M	$1,84 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$3,37 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$5,89 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$1,32 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Tabulka 20: Hodnoty ccc pro disperze stabilizované i nestabilizované při použití různých koagulačních činidel[33].

Hodnoty CCC					
Elektrolyt	<i>Nestabilizované částice</i>	<i>Stabilizované částice</i>			
		Stabilizátor			
		Želatina 0,01 % (w/w)	Kasein 0,01 % (w/w)	Alginát sodný 0,01 % (w/w)	2-hydroxyethyl celuloza 0,01 % (w/w)
PDDA 0,03 %	2,45.10 ⁻⁵ % (w/w)	/	1,18.10 ⁻³ % (w/w)	5,48.10 ⁻³ % (w/w)	1,78.10 ⁻⁵ % (w/w)
CaCl₂ . 6 H₂O 0,5 M	5,8.10 ⁻⁴ mol/l	/	/	3,66.10 ⁻⁴ mol/l	2,47.10 ⁻⁴ mol/l
NaCl 5 M	2,63.10 ⁻² mol/l	/	/	2,89.10 ⁻² mol/l	1,72.10 ⁻² mol/l

Závěr

Cílem bakalářské práce byla stabilizace nanočástic stříbra pomocí vysokomolekulárních sacharidů a povrchově aktivních látek. Účinnost stabilizujících látek byla studována využitím jejich agregace po přidavku koagulačního činidla. Agregací stálost disperzí byla posuzována na základě změny v průměrné velikosti nanočástic Ag a na základě změn v absorpčních spektrech (pokles absorpce povrchového plasmonu).

K provedení experimentů byly použity koloidní částice stříbra připravené modifikovanou Tollensovou metodou. K redukci amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ byl použit disacharid maltosa. Jako stabilizující látky byly použity agar a triton, dále β -cyklodextrin a škrob.

Stabilní koloidní disperze měly na UV-VIS absorpčních spektrech charakteristický pík v oblasti 410 nm. Označuje se jako povrchová plazmonová resonance. Při agregaci bylo na spektrech vidět sekundární maximum, které je typické při tvorbě flokulátů.

Z naměřených experimentálních dat byly spočítány hodnoty kritických koagulačních koncentrací (CCC) koagulačních činidel (PDDA a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Tyto hodnoty byly nakonec srovnány a porovnány s výsledky stabilizace nanočástic stříbra pomocí polyakrylátů s různou molekulovou hmotností a látkami – želatina, kasein, alginát sodný a 2-hydroxyethyl celuloza. Všechny tyto látky se po porovnání kritických koagulačních koncentrací ukázaly jako účinnější stabilizátory.

Nejllepší stabilizační účinky vykazoval škrob a 1% triton. Ostatní stabilizátory se po porovnání kritických koagulačních koncentrací neosvědčili.

Summary

Aim of this work was to stabilize the silver nanoparticles by high-molecular surfactants and polysaccharides. The effectiveness of stabilizing agents was studied using the aggregation after the addition of coagulating agents. Aggregation stability of the silver nanoparticles was assessed by changes in the average size of silver nanoparticles and on the basis of changes in absorption spectra (decrease in surface plasmon absorption). Silver nanoparticles were prepared by modified Tollens method consisting in the reduction of complex cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ by D-maltose. Agar, triton, β -cyclodextrin and starch were used as stabilizing agents.

Stable colloidal dispersions have the characteristic peak located at the 410 nm of the wavelength called as a surface plasmon resonance peak. The aggregation of the silver nanoparticles was seen in the absorption spectra where the secondary maximum peak located at the 500 nm - 600 nm of the wavelength has emerged.

Critical coagulation concentration (CCC) leading to the aggregation of stabilized and unstabilized dispersions of silver nanoparticles was calculated for each coagulating agent. These values were then compared with the stabilization of silver nanoparticles using polyacrylates, gelatin, casein, sodium alginate and 2-hydroxyethyl cellulose. The best stabilizing effect exhibited starch and triton at the concentration of 1%. Other used stabilizers did not show stabilization effects of the silver nanoparticles.

Seznam použité literatury

1. Kvítek, L. Metody studia koloidních soustav [online], Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc, 2006. Dostupné z www: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>
2. Chen, X.; Schluesener, H.J. *Toxicology Letters* 2008, 176, 1-12.
3. Kvítek, L.; Panáček, A.; Klešková, M. *Chemické listy* 2004, 98, 39 – 41.
4. Kvítek, L.; Panáček, A. *Chemické listy* 2005, 99, 606 – 609.
5. Bartovská, L.; Šišková, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, VŠCHT Praha, Praha, 2010.
6. Kvítek, L.; Panáček, A. *Základy koloidní chemie*, Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci, Olomouc, 2007.
7. Shaw, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003.
8. Komers, K. *Základy koloidní chemie*, Univerzita Pardubice, 1996.
9. Bartovská, L.; Šišková, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online], VŠCHT Praha, Praha 2010. Dostupné z www: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm
10. Ščukin, E. D.; Percov, A. V.; Amelinová, E. A. *Koloidní chemie*, Academia Praha, Praha, 1990.
11. Novák, J., a kol. *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurs*, VŠCHT Praha, Praha, 2008.
12. Šimek, L.; Hrnčířík, J. *Fyzikální chemie II*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2004.
13. Pouchlý, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, VŠCHT Praha, Praha, 2008.
14. Xue Z. Wang, Lande Liu, Rui F. Li, Richard J. Tweedie, Ken Primrose, Jason Corbett, Fraser K. McNeil-Watson. *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 87, Issue 6, June 2009, Pages 874-884.
15. Brdička, R; Dvořák, J. *Základy fyzikální chemie*, Academia, Nakladatelství Akademie Věd, Praha, 1977.
16. Colloid science: *Principles, methods and applications* [online]. Bristol : Blackwell Publishing Ltd., 2005 [cit. 2010-04-21]. Dostupné z WWW: [<http://books.google.cz/books?id=CkhA2akDHqcC&printsec=frontcover&dq=](http://books.google.cz/books?id=CkhA2akDHqcC&printsec=frontcover&dq=)

colloid+science&source=bl&ots=bFHeeweB1O&sig=WhjwZUyGGecHC9zPCfhFtGK94E4&hl=cs&ei=P4Z2S5yKI439_Absq7HKCg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=3&ved=0CBQQ6AEwAg#v=onepage&q&f=false>.

17. Panáček, A.; *Řízená příprava a antibakteriální aktivita koloidních částic stříbra*. Olomouc, 2006, 45 s. Disertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
18. Kvítek, L.; Panáček, A.; Soukupová, J.; et al. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 5825-5834.
19. Kvítek, L.; Pucek, R.; Panáček, A.; et al. *Journal of Physical Chemistry* 2005, 15, 1099-1105.
20. Zaheer Khan, Shaeel Ahmed Al Thabaiti, Abdullah Yousif Obaid, A. O. Al-Youbi. *Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method*. Science Direkt, October 2010.
21. Kvítek, L.; Pucek, R. *Journal of Materials Science* 2005, Springer, 2005.
22. Panáček, A.; Kolář, M.; Večeřová, R.; et al. *Biomaterials* 2009, 30, 6333–6340.
23. Panáček, A.; Kvítek, L.; Pucek, R.; et al. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 16248-16253.
24. Prokopová, I. *Makromolekulární chemie*, VŠCHT Praha, Praha, 2007.
25. Strnadová H.; Kvítek, L. *Chemické listy* 2009, 103, 315 – 319.
26. *Sigma-Aldrich Home Page* [online]. 2011 [cit. 2011-05-09]. Dostupné z WWW: <<http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>>.
27. *Sigma-Aldrich* [online]. 2011 [cit. 2011-05-09]. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=303135|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC>
28. *Remi M.B.* [online]. 2011 [cit. 2011-05-010]. Dostupné z WWW: <http://www.remimb.cz/katalog/agar-agar/10>
29. *Ústav organické chemie a biochemie AV ČR* [online]. 2011 [cit. 2011-05-09]. Dostupné z WWW: http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/8_Kraus.pdf
30. *Cyclodextrin KnowledgeBase* [online]. 2011 [cit. 2011-05-012]. Dostupné z WWW: <http://interactions.cyclodextrin.net/search/result>
31. *Polysacharidy* [online]. 2011 [cit. 2011-05-010]. Dostupné z WWW: <http://www.slouceniny.unas.cz/polysacharidy.htm>

32. Balzerová, A.; *Stabilizace nanočástic stříbra pomocí polyakrylátů s různou molekulovou hmotností*. Olomouc, 2010, 45 s. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
33. Pelánová, S.; *Stabilizace nanočástic stříbra pomocí přírodních vysokomolekulárních látek*. Olomouc, 2008. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci