

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Studium vlivu přítomnosti vybraných anorganických iontů na
rozpuštnost a stabilitu nanočástic stříbra**

Bakalářská práce

Autor: Klára Černá

Vedoucí práce: RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

Studijní program: N1407 Chemie

Studijní obor: Aplikovaná chemie

Forma studia: Prezenční

Olomouc 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně na základě rad a pokynů vedoucího práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v seznamu literatury. Dále prohlašuji, že tato práce je majetkem Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

Podpis

Poděkování

Děkuji RNDr. Robertu Pruckovi, PhD. za vedení bakalářské práce, cenné rady, čas a ochotu, které mi během mé práce věnoval.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:

Název práce:

Typ práce:

Pracoviště:

Vedoucí práce:

Rok obhajoby práce:

Abstrakt:

Klíčová slova:

Počet stran:

Počet příloh:

Jazyk:

Klára Černá

Studium vlivu přítomnosti vybraných anorganických iontů na rozpustnost a stabilitu nanočástic stříbra

Bakalářská

Katedra fyzikální chemie

RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

2013

Cílem bakalářské práce bylo sledování vlivu vybraných anorganických iontů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) na nanočástice stříbra s různou průměrnou velikostí (přibližně 10, 25 a 50 nm). Byly tedy připraveny tři různé koloidní roztoky lišící se velikostí obsažených částic. Na základě měření velikosti částic, UV/vis absorpčních spekter a sledování snímků z transmisní elektronové mikroskopie bylo prokázáno, že došlo ke změnám u nanočástic, které se vyskytovaly v prostředí vápenatých iontů.

nanočástice stříbra, anorganické ionty, rozpustnost, stabilita

58

-

Čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname:

Title:

Type of thesis:

Department:

Supervisor:

The year of presentation:

Abstract:

Keywords:

Number of pages:

Number of appendices:

Language:

Klára Černá

Study of the influence of selected inorganic ions on the solubility and stability of silver nanoparticles.

Bachelor

Department of Physical Chemistry

RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

2013

The aim of this work was to study the effect of inorganic ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) on the stability and solubility of silver nanoparticles with different average particle size (12 nm, 28 nm, 52 nm). Three dispersions of silver nanoparticles were prepared by chemical reduction of silver nitrate by sodium borohydride, maltose, and glucose. The stability and solubility of nanoparticles were evaluated by UV/vis spectra, TEM images, particle size measurements and by measuring of free ionic silver ion concentrations.

silver nanoparticles, inorganic ions, solubility, stability

58

-

Czech

OBSAH

1. Úvod	7
2. Teoretická část	9
2.1. Historie	9
2.2. Disperzní systémy	9
2.3. Klasifikace disperzních systémů	9
2.4. Koloidní systémy	10
2.5. Klasifikace koloidních systémů	10
2.6. Vlastnosti koloidních systémů	11
2.6.1 Kinetické vlastnosti	11
2.6.2. Optické vlastnosti	13
2.6.3. Elektrické vlastnosti	13
2.7. Stabilita koloidních soustav	15
2.7.1. Stabilizace koloidních soustav	15
2.8. Příprava koloidních soustav	16
2.8.1. Dispergační metody	16
2.8.2. Kondenzační metody	16
2.9. Nanočástice stříbra	17
2.9.1. Příprava nanočástic stříbra	18
2.9.2. Osud nanočástic stříbra v životním prostředí	19
3. Experimentální část	20
3.1. Chemikálie	21
3.2. Experimentální vybavení	21
3.3. Pracovní postupy	21
3.3.1. Příprava nanočástic stříbra	21
3.3.2. Aplikace vybraných anorganických iontů do disperze nanočástic stříbra	22
3.3.3. Experimenty sledující stabilitu a rozpustnost nanočástic stříbra po aplikaci vybraných anorganických iontů	23
4. Výsledky a diskuse	24
4.1. Vlastnosti primárních nanočástic stříbra	24
4.2. Sledování stability nanočástic stříbra v přítomnosti anorganických iontů	27
4.3. Sledování rozpustnosti nanočástic stříbra v přítomnosti anorganických iontů	50
4.4. Antibakteriální aktivita	52
5. Závěr	54
6. Summary	55
7. Seznam použité literatury	56

1. Úvod

Disperzní systémy se vyskytují všude kolem nás. Jedny z prvních cíleně připravených disperzních systémů v historii lidstva byly například jíly, které se využívaly při výrobě keramiky. Také veškeré barvy, které se v historii používaly, byly disperzní systémy obsahující pevné pigmentové částice¹.

V dnešní době je pokrok tak velký, že se nanomateriály stávají každodenní součástí našich životů. Díky svým unikátním vlastnostem mohou být využity v mnoha odvětvích průmyslu a vědních disciplínách.^{2,3,4} Velmi často je můžeme najít jako součásti medicínských zařízení a materiálů, součásti elektronických zařízení a také jako součásti optických pomůcek a zařízení. Také vojenský průmysl zaznamenal díky nanomateriálům velký pokrok. Nanomateriály se také staly nedílnou součástí chemického průmyslu, kde se používají jako aditiva barev, laků, paliv apod.^{4,5}

Velmi často připravované a využívané nanomateriály jsou například uhlíková nanovlákná a kovové nanočástice (nanočástice zlata, mědi, stříbra, oxidů železa aj.).² Uhlíková nanovlákná mají vynikající tepelnou a elektrickou vodivost, což přispělo k jeho využití v mikroelektronice, chemickém průmyslu a medicíně. K dalším významným druhům nanomateriálů patří i oxidy kovů, z nichž můžeme jmenovat například oxidy železa, oxid titaničitý (TiO_2) nebo oxid zinečnatý (ZnO), které jsou důležité z hlediska svých fotolytických vlastností. Velmi významný je i oxid hlinitý (Al_2O_3), který se využívá mimo jiné k přípravě nanokompozitů. Z kovových nanočástic jsou známé nanočástice zlata, které se vyznačují vysokou katalytickou aktivitou⁶. Hojně využívané jsou i nanočástice stříbra, které jsou klíčové pro tuto práci. Díky svým unikátním fyzikálně chemickým a antibakteriálním vlastnostem zaujímají své místo v medicíně. Jsou součástí krycích materiálů, jako jsou obvazy, náplasti či hydrogely, dále je můžeme najít v protetických materiálech (součásti kloubních náhrad).⁷ Díky svým antibakteriálním vlastnostem jsou aplikovány například i do kontejnerů pro skladování potravin nebo do textilních materiálů, kde zabraňují množení bakterií, které způsobují zápach.^{2,8} Další unikátní vlastností nanočástic stříbra je jejich vysoká katalytická aktivita. Proto mohou být využívány jako katalyzátory v chemických reakcích.^{3,5}

S využíváním nanomateriálů je spojena i jejich likvidace a znehodnocování. Při těchto procesech může dojít k jejich uvedení do životního prostředí. Vystává tedy otázka, co se s nimi bude dít, pokud se dostanou do životního prostředí (voda, ovzduší,

půda). Jak prokázalo již několik studií, nanočástice stříbra jsou toxické pro vodní organismy. Lee a kolektiv provedli experimenty na embryích Dánia pruhovaného (Zebříčka), které prokázaly změny v úmrtnosti a také abnormality některých tkání.⁹

Cílem této práce je tedy zjistit, jaký osud může s velkou pravděpodobností čekat nanočástice stříbra při jejich uvedení do vodního prostředí, k čemuž může dojít například působením pracích prostředků na textilní materiály obsahující nanočástice stříbra během jejich praní⁵. Konkrétně se tato práce zabývá působením anorganických iontů běžně se vyskytujících v povrchových a podzemních vodách jako jsou sírany (SO_4^{2-}), dusičnany (NO_3^-), hydrogenuhličitanu (HCO_3^-), chloridy (Cl^-), vápenaté ionty (Ca^{2+}) a hořečnaté ionty (Mg^{2+}). Práce je zaměřena především na rozpustnost a stabilitu nanočástic stříbra v přítomnosti těchto iontů.

2. Teoretická část

2.1. Historie

Koloidní chemie se jako samostatná věda vyčlenila z chemie ve 20. století. Za zakladatele koloidní chemie je považován britský chemik Thomas Graham, který koncem 19. století zavedl pojem „koloidní“. I přesto, že byl Thomas Graham později prohlášen za „otce koloidní chemie“, ještě dříve se však podařilo připravit koloid, tentokrát zlatý, Michaelu Faradayovi. Historie koloidní chemie však sahá ještě mnohem dále. Zaměříme se teď konkrétně na historii stříbra. Například v Číně se stříbro používalo ke zhotovení jehliček k akupunktuře, v Egyptě se z něj vyráběly mince, čerstvost vody se prodlužovala uchováváním ve stříbrných nádobách. Naši předkové také házeli stříbrné mince do nádob s mlékem, aby oddálili jeho zkysnutí.^{10,11} Prvními, kdo začali vědecky studovat stříbro v koloidní formě, byli Lomonosov a o století později Tyndall a Faraday.¹⁰

2.2. Disperzní systémy

Disperzní systém je termodynamický systém, který se skládá nejméně ze dvou chemicky nebo fázově odlišných druhů hmoty. Jedna fáze je ve druhé dispergována ve formě částic určitého tvaru a velikosti. Rozptýlená fáze je nazývána disperzní podíl - disperzum, disperzní prostředí bývá označováno jako dispergens.¹²

2.3. Klasifikace disperzních systémů

Disperzní systémy mohou být rozděleny podle mnoha hledisek, jedním ze základních kritérií je velikost dispergovaných částic. Podle velikosti částic lze disperzní systémy dělit na hrubě disperzní, koloidně disperzní a analyticky disperzní.^{12,13} Jako hrubě disperzní jsou označovány systémy, které obsahují částice, jejichž velikost se rovná nebo je vyšší než 10^{-6} m (mlha, dým aj.), tyto částice nejsou stálé a dochází k jejich sedimentaci. Díky velkým částicím jsou tyto systémy filtrovatelné.^{14,15} Opakem k hrubě disperzním systémům jsou analyticky disperzní soustavy, kam můžeme zařadit pravé roztoky. Velikost částic se zde pohybuje pod hranicí 10^{-9} m. Tyto soustavy jsou naopak velmi stálé, nesedimentují a nejsou filtrovatelné.¹⁴

Přechodné postavení mezi těmito dvěma typy soustav zaujímají koloidně disperzní systémy. Velikost částic se v těchto systémech pohybuje přesně uprostřed hodnot velikostí částic předchozích dvou soustav, tedy 10^{-9} až 10^{-6} m. Jelikož se tyto soustavy pohybují mezi dvěma zcela odlišnými typy systému, může docházet i k různým způsobům jejich vzniku.¹³

Další kritérium pro dělení disperzních systému je také spojeno s velikostí částic. Pokud je velikost částic v celém systému stejná, nazývá se systém monodisperzním. Pokud je velikost částic obsažených v systému různá, je systém označován jako polydisperzní.¹⁶

Neméně důležitým kritériem pro dělení disperzních soustav je také tvar částic. Podle tvaru rozdělujeme soustavy na globulárně disperzní, což znamená, že částice jsou izometrické (shodují se přibližně ve třech rozměrech). Dalším typem jsou laminárně disperzní soustavy, jejichž částice mají jeden z rozměrů řádově menší. A posledním druhem disperzních systému jsou fibrilární, kde rozměr částic v jednom směru značně převyšuje ostatní.^{14,17}

Od tvaru částic se také odvíjí rozdělení disperzních systému na homodisperzní a heterodisperzní. Částice v homodisperzních systémech mají přibližně stejnou velikost, na rozdíl od částic v systémech heterodisperzních.¹⁶

2.4. Koloidní systémy

Koloidní systémy jsou disperzní soustavy, jejichž vlastnosti jsou charakterizovány velikostí částic a jejich tvarem. Jsou charakteristické velkým obsahem volné povrchové energie, s čímž jsou spojeny povrchové jevy, které jsou na povrchu koloidních částic velmi intenzivní.^{18,19}

2.5. Klasifikace koloidních systémů

Koloidní systémy můžeme rozdělit podle několika kritérií. Koloidní systémy můžeme rozdělit na základě chování disperzního prostředí k disperzní fázi, což je úzce spjato s jejich vznikem a stabilitou.¹² První skupinou jsou lyofilní koloidní soustavy. U těchto soustav dochází k samovolnému rozpouštění disperzní fáze v disperzním prostředí. Tyto soustavy jsou termodynamicky stálé, nemají náboj a není třeba je stabilizovat.¹⁹ K tomuto druhu koloidních systémů lze zařadit i vysokomolekulární lyofilní koloidy, kde dochází k rozpouštění vysokomolekulárních látek nebo také micelární koloidy,

kteře vznikají z pravých roztoků zvyšováním koncentrace disperzní fáze - vznik shluků (micely).¹²

Opak k lyofilním koloidním roztokům jsou roztoky lyofobní. Každý, kdo zná slovo fobie, si odvodí, že zde bude docházet k jisté neochotě disperzní fáze rozpouštět se v disperzním prostředí. Lyofobní roztoky jsou charakteristické velkými hraničními plochami dispergované fáze, což je podnětem k uplatňování povrchových jevů, proto se tyto koloidy používají jako povrchové katalyzátory.¹⁹ Tyto soustavy jsou termodynamicky nestálé a je třeba je stabilizovat.¹¹ Pokud se tak nestane, dochází k jejich zániku. Ke stabilizaci těchto koloidních systémů se velmi často používá koloidů lyofilních. Při jejich přípravě je nutné vynaložit práci (dodání práce, chemické procesy).^{13,19,20}

Koloidní soustavy, v nichž jsou částice pevného skupenství volně pohyblivé a oddělené, označujeme jako soly. Podle skupenství, ve kterém se částice pohybují, přidáváme předpony aero (plynné skupenství) nebo lyo (kapalné skupenství).¹² Přesné rozdělení koloidních systémů můžete vidět v tabulce 1.¹⁶

Tabulka 1: Rozdělení koloidních soustav dle složení disperzní fáze a prostředí

disperzní prostředí	disperzní fáze	koloidní soustavy
plynné	plynný	netvoří koloidy
	kapalný	aerosoly (mlhy)
	pevný	aerosoly (dým, prach)
kapalné	plynný	pěny
	kapalný	emulze
	pevný	lyosoly
pevné	plynný	tuhé pěny
	kapalný	tuhé emulze
	pevný	tuhé soly

2.6. Vlastnosti koloidních systémů

2.6.1 Kinetické vlastnosti

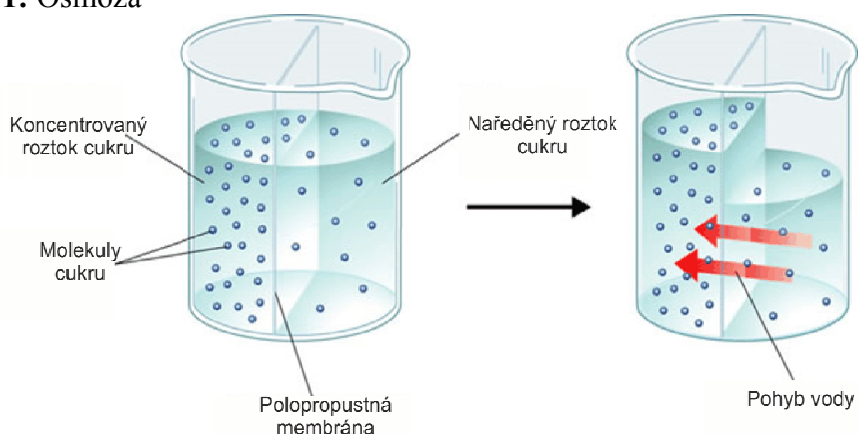
Pohyb částic v koloidních systémech je ovlivňován nepravidelnými nárazy molekul disperzního prostředí. Jsou-li částice dostatečně malé, zapojují se do tepelného pohybu,

což podmiňuje vznik jevů jako je difúze a osmóza. Částice koloidních systémů vykonávají pohyby translační, vibrační i rotační. Čím jsou částice větší, tím menší tepelný pohyb vykonávají. Částice, jejichž velikost se pohybuje kolem 4 μm , pouze vibrují a částice větší než 4 μm nevykonávají tepelný pohyb vůbec. Tepelný pohyb v koloidních systémech byl poprvé prostudován Robertem Brownem, který pozoroval pod mikroskopem zrnka pilu suspendovaná ve vodě. Zjistil, že zrnka pilu vykonávají neustálý a neuspořádaný pohyb, který se stává intenzivnějším s rostoucí teplotou. Podle anglického botanika Browna získal tepelný pohyb částic svůj název, tedy Brownův pohyb.^{13,14}

S Brownovým pohybem je úzce spjat i další jev vyskytující se v koloidních soustavách, kterým je difúze. V důsledku translačního pohybu částic dochází v soustavách s koncentračním gradientem k samovolnému vyrovnávání rozdílů koncentrací. Částice z místa s vysokou koncentrací difundují do místa, kde je koncentrace nižší. Dochází tak k ustavení kinetické rovnováhy, kde se koncentrace nemění s časem a je ve všech místech stejná.^{13,14}

Dalším způsobem, jak vyrovnávat rozdílné koncentrace v roztoku, je osmóza. Při osmóze je disperzní soustava oddělena od čistého rozpouštědla polopropustnou (semipermeabilní) membránou. Přes tuto membránu mohou pronikat pouze molekuly rozpouštědla, částice disperzního systému však nikoliv. Tok rozpouštědla postupuje ze zředěnějších míst do míst koncentrovanějších. Hlavním úkolem osmózy je tedy vyrovnávání rozdílů chemických potenciálů na obou stranách membrány.¹⁴

Obrázek 1: Osmóza²¹



Jednou z dalších významných vlastností, která je zapříčiněna působením gravitačního pole je sedimentace. Částice s dostatečnou hmotností se působením gravitace usazují a po určité době dochází k ustavení rovnováhy v systému. Soustava, která má schopnost

udržovat rovnoměrné rozmístění částic v celém objemu, se nazývá kineticky (sedimentačně) stálá. Hrubě disperzní systémy jsou sedimentačně nestálé, analyticky disperzní systémy jsou naopak velmi stálé a koloidní systémy zaujímají přechodný stav.¹⁴

2.6.2. Optické vlastnosti

K velkým zvláštnostem disperzních soustav, ve kterých je rozměr částic značně menší než vlnová délka procházejícího světla, patří jejich charakteristické optické vlastnosti. Studium průchodu světla různými soustavami nám umožňuje určit přítomnost a koncentraci částic i jejich strukturu.¹³ Při průchodu paprsku hrubě disperzním prostředím (velikost částic je ve srovnání s vlnovou délkou záření větší) dochází k odrazu a lomu světla pod různými úhly. Světlo je tedy difúzně rozptýleno a současně polarizováno, což je příčinou zákalu těchto disperzí. U koloidních disperzí (velikost částic je srovnatelná s vlnovou délkou záření) je světelný paprsek navíc ohýbán na malých částicích. S klesající velikostí částic se méně uplatňuje rozptyl světla odrazem a naopak více se uplatňuje ohyb světla. Rozptyl světla zahrnuje jeho lom, odraz, ohyb a interferenci.¹⁴

Při dopadu světla na koloidní systém se jeho intenzita po průchodu daným prostředím zmenšuje, což je důkazem absorpce světla koloidními systémy. Po dopadu světla na koloidní soustavy dochází k interakci mezi světlem (elektromagnetickým zářením) a částicemi, dochází k excitaci dané koloidní soustavy absorpcí fotonů o vhodné vlnové délce. Množství světla absorbovaného soustavou je závislé na tloušťce absorbující vrstvy (l) a koncentraci absorbující složky (c). Závislost mezi těmito veličinami popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = l \cdot c \cdot \varepsilon_{\lambda}$$

ε_{λ} je molární absorpční koeficient.¹⁶

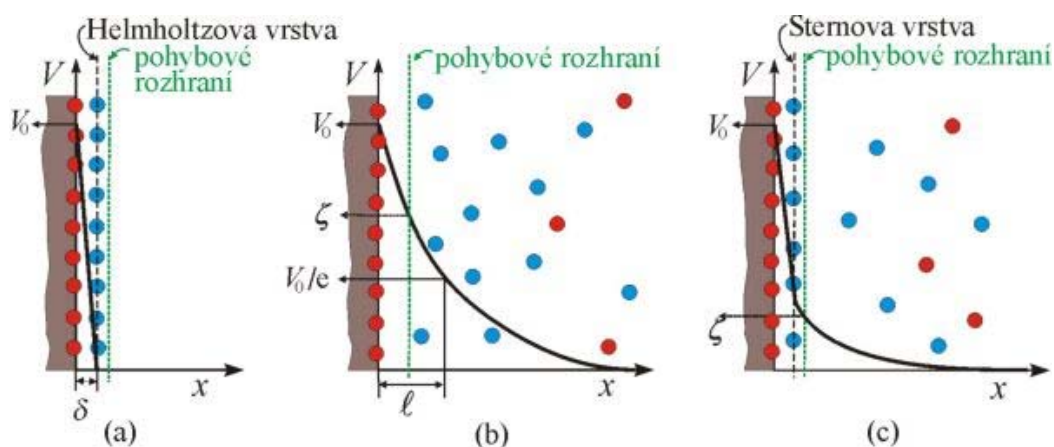
2.6.3. Elektrické vlastnosti

Na fázovém rozhraní mezi povrchem částice a disperzním prostředím se u koloidních soustav vyskytuje náboj.¹⁴ Tento náboj má velký vliv nejen na chování částic v elektrickém poli, ale také na stabilitu koloidní soustavy.¹⁶ Přítomnost částic a fázového rozhraní v disperzních soustavách podmiňuje zvláštní ráz jejich elektrických vlastností a vznik tzv. elektrokinetických jevů.¹³

Díky již zmíněnému náboji na povrchu koloidních částic může probíhat elektrokinetický jev zvaný elektroforéza. Při tomto ději dochází k migraci částic působením vnějšího elektrického pole. Částice se pohybují k opačně nabitým elektrodám.¹³ Opačným způsobem probíhá děj zvaný elektroosmóza. Pokud je disperzní prostředí tvořeno pevnou nepohyblivou fází, dochází při působení vnějšího elektrického pole k migraci kapalného disperzního podílu.¹⁶ Další velmi zajímavou vlastností koloidních soustav je tvorba elektrické dvojvrstvy. Vše je opět zapříčiněno existencí elektrického náboje na povrchu koloidních částic. Díky tomuto náboji dochází v blízkosti fázového rozhraní k uspořádání opačně nabitých nábojů. Elektrická dvojvrstva může vznikat buďto ionizací funkčních skupin povrchových molekul, nebo může docházet k adsorpci iontů z disperzního prostředí, čímž koloidní částice získávají stejný náboj jako naadsorbované ionty. Takto vzniklé částice jsou obklopeny ionty disperzního prostředí s opačným nábojem. Tento útvar, složený ze dvou opačně nabitých vrstev, se nazývá elektrická dvojvrstva.^{16,20}

Představy o vzhledu elektrické dvojvrstvy se během několika století vyvíjely a měnily. První model elektrické dvojvrstvy je obdobou deskového kondenzátoru. V tomto modelu je náboj vnitřní vrstvy úplně neutralizován vrstvou protiiontů z vnějšku. Dalším modelem je Gouyův-Chapmanův, ve kterém hraje roli vzdálenost protiiontů ve vnější vrstvě od nabitého povrchu. S rostoucí vzdáleností protiiontů a nabitého povrchu klesá koncentrace těchto protiiontů. Posledním typem je Sternův model elektrické dvojvrstvy. Vnější vrstva je obohacena o těsně přiléhající plošnou vrstvu (Sternova vrstva). Tato vrstva je adsorpčními silami vázána k vnitřní vrstvě elektrické dvojvrstvy a neutralizuje její náboj.^{13,22}

Obrázek 2: Elektrická dvojvrstva²²



2.7. Stabilita koloidních soustav

Na stabilitu koloidních soustav můžeme nahlížet dvěma různými způsoby. První je stabilita agregátní a druhou je stabilita sedimentační (kinetická). Koloidní soustavy se z hlediska stability nacházejí v tzv. metastabilním stavu, což znamená, že se nacházejí ve stavu se zvýšenou energií, což je způsobeno nadbytkem povrchové energie. Tyto soustavy se však mohou dostat do stavu s nižší energií, což se stane za podmínky, kdy bude překonána energetická bariéra (aktivační energie). Po překonání této energetické bariéry dojde ke spojování částic a tedy znehodnocení a zániku koloidní soustavy. Pokud se zániku koloidní soustavy chceme vyhnout, musíme zajistit dostatečnou velikost energetické bariéry. Dalším způsobem stabilizace koloidních soustav je přidání ochranných koloidů (želatina, kasein aj.) nebo stabilizace pomocí povrchově aktivních látek.¹⁶

Koloidní soustavy mohou být z hlediska agregátní stability destabilizovány buďto koalescencí nebo flokulací. Při koalescenci dochází ke spojení dvou nebo více částic za tvorby jedné velké samostatné částice. Podstatou koalescence je redukce celkového povrchu částice. Během flokulace dochází pouze ke shlukování jednotlivých částic, nikoliv však ke vzniku nové částice. Tím pádem nedochází k redukci povrchu. Oba tyto termíny shrnujeme pod pojmem agregace.¹⁹

Z kinetického hlediska je koloidní soustava nestálá, pokud podléhá sedimentaci (distribuce částic vlivem difúze není rovnoměrná v celém roztoku).¹⁴

2.7.1. Stabilizace koloidních soustav

Abychom zachovali koloidní soustavu co nejdéle ve stabilním stavu a zabránili jejímu znehodnocení, je nutné ji stabilizovat. Existuje několik možností stabilizace. První možností, jak stabilizovat koloidní soustavu, je elektrostatická stabilizace. Tento druh stabilizace je spojen s existencí elektrické dvojvrstvy. Přidáme-li do soustavy vhodný elektrolyt, vytvoří se na povrchu částic koloidní soustavy elektrická dvojvrstva, díky které dojde ke vzniku odpuzivých sil mezi částicemi. Tím je zabráněno jejich přibližování a případnému shlukování.¹⁴

Další možností, jak stabilizovat koloidní soustavu, je stérická stabilizace. Při stérické stabilizaci je do systému přidáván lyofilní koloid, který na částicích vytvoří ochrannou vrstvu. Mezi látky schopné neadsorbovat se na částice a vytvořit ochrannou vrstvu patří

například kasein, želatina či vaječný albumin. Nejlepších výsledků při stabilizaci bývá dosaženo, když se náboje lyofobního a lyofilního koloidu shodují.^{14,19}

Třetí způsob stabilizace je kombinací předchozích dvou. Vlivem přidání a naadsorbování lyofilního koloidu na povrch částic dochází ke zvětšení elektrické dvojvrstvy a tím i k ochraně soustavy před znehodnocením.¹⁴

2.8. Příprava koloidních soustav

Jelikož se koloidní soustavy nachází mezi soustavami hrubě disperzními a analyticky disperzními, můžeme k jejich přípravě využít dvou metod. První metoda, která vychází z hrubě disperzních systémů, se nazývá dispergační. Cílem této metody je zmenšování rozměrů hrubě disperzních částic. Druhou metodou je metoda kondenzační, která naopak vychází z analytických disperzí. Při této metodě dochází ke stmelování částic analytické disperze v částičky větší.^{14,18,20}

2.8.1. Dispergační metody

Při přípravě koloidních soustav dispergační metodou je nutné vynaložit určitou práci, jelikož tento děj neprobíhá samovolně. Můžeme zvolit několik způsobů dispergační přípravy. První možností jsou fyzikální postupy, kdy ke zmenšování částic hrubých disperzí využíváme koloidních mlýnků či ultrazvuku. Ultrazvuk je vhodné používat u materiálů, které mají menší pevnost. Další možností, jak zmenšit částice do koloidních velikostí, jsou elektrické metody.^{14,20}

Jednou z novějších dispergačních metod je využití laseru, který působí paprskem o vysoké energii na povrch pevné fáze. Díky vysoké energii paprsku dochází k přehřátí a vzniku vysokého tlaku, což způsobuje odtrhávání částic koloidních rozměrů z povrchu pevné fáze.¹⁶

2.8.2. Kondenzační metody

Díky kondenzačním metodám můžeme připravit vysoce monodisperzní koloidní soustavy s vysokým stupněm disperzity. U těchto metod je opět možné využít různých způsobů kondenzace. Prvním způsobem je změna fyzikálně chemických vlastností v systému. Tento způsob využívá nejen změny tlaku či teploty v soustavě, ale může například docházet i ke změně složení rozpouštědla. Pokud látku rozpustíme

ve vhodném rozpouštědle a vytvoříme přesycený roztok, po přidání další kapaliny, ve které je převáděná látka nerozpustná, dochází ke vzniku koloidních částic.^{14,16}

Mnohem využívanější jsou však chemické postupy, které nám umožňují vhodnou chemickou reakcí udělat z látek původně rozpustných v daném prostředí látky nerozpustné. Využívá se zejména reakcí srážecích a oxidačně-redukčních.¹⁶

2.9. Nanočástice stříbra

Mezi velkým množstvím připravovaných nanočástic (uhlíková nanovlákna, nanočástice zlata apod.) patří nanočástice stříbra mezi často používané především díky svým unikátním antibakteriálním vlastnostem, dobré vodivosti, chemické stabilitě a katalytické síle.^{2,23} Rostoucí zájem o nanočástice stříbra a jejich vlastnosti vedl k tomu, že jsou dnes součástí našeho každodenního života a také zasahují do velkého množství vědních oborů. Velké využití našly nanočástice stříbra v medicíně, kde se díky svým antibakteriálním vlastnostem staly součástí krycích materiálů či kloubních náhrad. S medicínou je úzce spjata i farmacie, kde jsou nanočástice stříbra využívány jako součásti antibakteriálních přípravků. Dále můžeme nanočástice stříbra najít v textilích, kontejnerech pro skladování potravin, balicích materiálech a potřebách pro domácnost.³

Také výroba biosenzorů zaznamenala díky nanočásticím stříbra velký růst. Díky velkému povrchu, vysoké katalytické aktivitě a významným biologickým a optoelektrickým vlastnostem našly nanomateriály obecně velké uplatnění v elektronice.^{3,4,5}

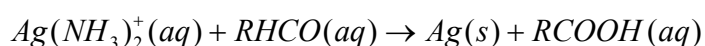
Samozřejmě nanočástice stříbra mají další využití například ve vojenském průmyslu, jako součást výstroje vojáků (impregnace), v chemickém průmyslu jako aditiva paliv a barev, v solární energetice, v technologii čištění vod a ovzduší atd.^{4,5}

S produkcí nanomateriálů a jejich aplikací do komerčních produktů je samozřejmě spojeno i riziko proniknutí nanomateriálů do životního prostředí v důsledku užívání daných produktů.^{3,4,5,6,8} Otázkou tedy je, jaký osud čeká nanomateriály, konkrétně tedy nanočástice stříbra, když se do životního prostředí dostanou. Osud nanočástic závisí z velké části na vlastnostech samotných nanočástic, tedy na velikosti částic, stupni disperzity a jejich tvaru, dále potom na složení prostředí, do kterého se dostanou.^{2,24}

2.9.1. Příprava nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra mohou být připraveny hned několika metodami. Nejčastěji používanou metodou pro jejich přípravu je metoda redukční, která nám umožňuje připravit stabilní koloidní disperze ve vodě nebo organických rozpouštědlech. Mezi často používaná redukční činidla patří borohydrid, citrát, askorbát, redukující cukry aj.²³ Na základě použitých redukčních činidel můžeme rozdělit syntézu nanočástic stříbra na anorganickou a organickou.

Jednou ze základních metod přípravy nanočástic stříbra redukcí organickými látkami je Tollensova metoda. Při základní Tollensově metodě vznikají v jednom kroku nanočástice stříbra redukcí $Ag(NH_3)_2^+(aq)$ aldehydem podle následující rovnice:²³



Při modifikované Tollensově jsou stříbrné ionty redukovány sacharidy (maltosa, glukosa aj.) za přítomnosti amoniaku. Takto vzniklé disperzní roztoky obsahují částice o velikosti přibližně 20-50 nm. Velikost částic vzniklých modifikovanou Tollensovou metodou závisí převážně na koncentraci amoniaku a volbě redukujícího sacharidu. S rostoucí koncentrací amoniaku se zvětšuje i velikost vznikajících částic a polydisperzita systému.^{16,23}

Další často používanou metodou přípravy nanočástic stříbra je redukce citrátem sodným. První, kdo pracoval s citrátem při přípravě nanočástic stříbra byli Lee a Meisel, kteří rozpustili dusičnan stříbrný ve vodě a vzniklý roztok přivedli k varu. Poté do vroucího roztoku přidali 1% roztok citrátu sodného a směs nechali vřít po dobu jedné hodiny.³³ Velmi známá je také metoda dle Turkeviche, kdy je roztok dusičnanu stříbrného zahříván až na bod varu. Po dosažení bodu varu je k dusičnanu po kapkách přidáván roztok citrátu sodného a postupně dochází ke žloutnutí roztoku vlivem vzniku nanočástic stříbra. Roztok je dále zahříván po dobu 15 minut a před dalším použitím ochlazen na pokojovou teplotu.²⁵

Jako anorganické redukční činidlo se velmi často používá tetrahydridoboritan sodný. Toto silné redukční činidlo je vhodné pro přípravu monodisperzních částic o malé velikosti. K redukcí a vzniku částic dochází poměrně rychle ve srovnání se slabými redukčními činidly, jako je například citrát sodný. Pokud bychom chtěli touto metodou připravit větší částice, bylo by nutné rozdělit přípravu do dvou stupňů. V prvním stupni by se redukcí tetrahydridoboritanem připravily nanočástice o malé

velikosti a ve druhém stupni by přidavkem slabého redukčního činidla došlo ke zvětšení původních částic.²³

Kromě metod založených na redukci stříbrné soli existují i jiné metody přípravy nanočástic stříbra. Nanočástice stříbra lze úspěšně připravit pomocí laseru, kdy dochází k desintegraci stříbrné fólie. Velikost částic je potom závislá na velikosti energie paprsku vyzařovaného laserem. Další možností je ozáření vodného roztoku stříbrné soli pomocí mikrovln či rádiových vln. Další variantou přípravy je využití elektrochemických metod. Rodriguez-Sanchez použil k přípravě nanočástic stříbrnou tyčinku jako katodu a platinovou tyčinku jako anodu. Při této metodě dochází k rozpouštění katody v aprotickém rozpouštědle (elektrolytu).²⁶ Další používanou metodou je například sonoelektrochemická metoda, kdy je k přípravě koloidního stříbra využíván ultrazvuk.²⁷

2.9.2. Osud nanočástic stříbra v životním prostředí

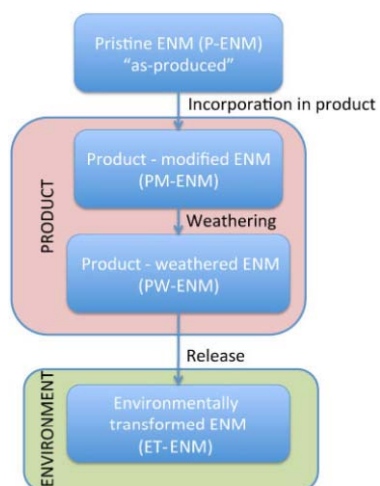
Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.9., velká pozornost je v dnešní době zaměřena na osud nanomateriálů v životním prostředí.^{5,6,8} V této kapitole zmíníme pouze několik možností, které by mohly potkat nanočástice stříbra. Konkrétně se zaměříme na vodní prostředí (povrchové, pitné vody aj.)

První důležitou otázkou je, jak se mohou nanočástice stříbra do vodního prostředí dostat. Většinou jsou nanočástice stříbra uvedeny do životního prostředí během využívání či znehodnocování komerčních produktů, které je obsahují. Do vodního prostředí se tedy mohou dostat například namáčením impregnovaných textilií.^{3,24,28,29}

Další důležitou otázkou je, zda jsou nanočástice stříbra schopny „přežít“ ve vodním prostředí ve stabilizovaném stavu. Stabilita nanočástic stříbra závisí na jejich velikosti, rozpustnosti, tvaru a povrchu. Stabilitu také ovlivňují povrchové krycí vrstvy, které mohou být na částicích naneseny.³⁰ Pokud se nanočástice dostanou do vodního prostředí a nepodlehnou agregaci, může docházet k jejich částečnému rozpouštění a uvolňování volného iontového stříbra Ag^+ . Podle Ruie a kol. se rozpustnost nanočástic stříbra zvyšuje s klesající velikostí částic.³¹ Osud nanočástic stříbra je také závislý na fyzikálně-chemických vlastnostech prostředí, do kterého se dostanou. Velký vliv hraje pH, teplota, komplexní činidla či přírodní organická hmota. Jde-li o vodní prostředí, rozhoduje o osudu nanočástic například i salinita vody aj. Tyto vlastnosti výrazně ovlivňují rozpouštění nanočástic stříbra.^{3,24}

Další možností přeměny nanočástic stříbra ve vodním prostředí jsou fotochemické, redoxní či adsorpční procesy.³² V neposlední řadě však mají na osud nanočástic stříbra velký vliv ionty obsažené ve vodním prostředí.

Obrázek 3: Uvedení nanomateriálů do životního prostředí



3. Experimentální část

3.1. Chemikálie

Dusičnan stříbrný (p.a., Fagron), amoniak (vodný roztok 28%, p.a., Sigma-Aldrich), hydroxid sodný (p.a., Lachema), D-glukosa, D-maltosa (p.a., Sigma-Aldrich), tetrahydridoboritan stříbrný (98%+, Sigma-Aldrich), sodná sůl polyakrylové kyseliny o molekulové hmotnosti 1200 (NaPA) (45% vodný roztok, Sigma-Aldrich), chlorid/bromid/jodid/thiokyanatan draselný (p.a., Lachema), dusičnan draselný (p.a., Lachema), dusičnan sodný (p.a., Lachema), dusičnan vápenatý (p.a., Lachema), chlorid sodný (p.a., Sigma-Aldrich), hydrogenuhličitan sodný (p.a., Lachema), síran sodný (p.a., Lachema), síran hořečnatý (p.a., Lachema).

3.2. Experimentální vybavení

Velikost částic byla měřena pomocí přístroje Nano Sizer (Malvern, UK), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS). UV/vis absorpční spektra jednotlivých vzorků byla měřena spektrofotometrem Specord S600 (Analytik Jena, Německo). Množství uvolněného iontového stříbra bylo měřeno pomocí pH metru a stříbrných elektrod. K ověření velikosti a morfologie částic byla využita metoda transmisní elektronové mikroskopie (TEM) na přístroji JEM 2010 (JEOL, Japonsko).

3.3. Pracovní postupy

3.3.1. Příprava nanočástic stříbra

Pro studium stability a rozpustnosti nanočástic stříbra způsobené vybranými anorganickými ionty byly připraveny tři různé disperze lišící se velikostí nanočástic stříbra.

První disperze nanočástic s průměrnou velikostí částic 28 nm (stanoveno metodou DLS) byl připraven redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltosou za laboratorní teploty následujícím způsobem: do kádinky o objemu 1 litr byly postupně přidány předem připravené reakční komponenty v následujícím pořadí – 160 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ AgNO}_3$, 40 ml $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_3$, 408 ml destilované vody a 32 ml $0,24 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$. Za intenzivního míchání bylo k tomuto roztoku přidáno 160 ml

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

5. Závěr

Cílem této práce bylo zjistit, jaký pravděpodobný osud čeká nanočástice stříbra ve vodním prostředí. K co nejlepšímu porozumění chování nanočástic stříbra byly připraveny tři disperze nanočástic stříbra redukcí maltosou, tetrahydridoboritanem sodným a glukosou o různých velikostech částic (12, 27 a 52 nm) a ty byly poté uvedeny do prostředí anorganických iontů. Pro tuto práci byly stěžejní ionty anorganické: vápenaté ionty, hořečnaté ionty, chloridy, dusičnany, hydrogenuhličitaný a sírany.

Z výsledků jasně vyplývá, že vápenaté ionty mají velký vliv na stabilitu nanočástic stříbra. Záleží také na stabilizaci daných disperzí nanočástic stříbra a množství stabilizátoru. Vápenaté ionty byly například schopny destabilizovat i systém obsahující polyakrylát sodný, ale systém stabilizovaný želatinou už destabilizovat nedokázaly. Velkou roli zde hrála koncentrace stabilizátoru, která byla u polyakrylátu 0,1 % a u želatiny 1 %. Hořečnaté ionty byly schopny destabilizovat pouze koloid, který neobsahoval stabilizátory. Vzorky však byly pozorovány pouze po dobu 28 dní. Otázkou tedy zůstává, zda by mohlo dojít k destabilizaci ostatními ionty například po delší době. Koncentrace rozpuštěného volného iontového stříbra vlivem působení vybraných anorganických iontů se pohybovala přibližně v rozmezí od 0,001 do 0,5 mg/l. Při testování antibakteriální aktivity iontového stříbra o koncentraci 1 mg/l nebyla u této koncentrace prokázána antimikrobiální aktivita.

Do budoucna by bylo vhodné například sledovat působení těchto iontů po delší dobu, nebo například otestovat vliv pH na stabilitu koloidních systémů v přítomnosti těchto iontů. Jistý vliv by zde mohlo hrát například i osvětlení, zda jsou vzorky uchovávané ve tmě či na denním světle.

6. Summary

The aim of this study was to identify the most probable fate of silver nanoparticles in the aquatic environment. To understand well the behaviour of silver nanoparticles, three silver dispersions with different particle sizes (12, 27, 50 nm) were prepared. These solutions were then applied in the environments of inorganic ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).

The results clearly show that calcium ions have a great influence on the stability of silver nanoparticles. It also depends on the stabilization of the dispersions and concentration of the stabilizer. For example, calcium ions were able to destabilize the system containing sodium polyacrylate, but they were not able to influence gelatine stabilized one. This fact is probably related to different concentrations of the used stabilizers.

Magnesium ions were able to destabilize the colloidal solution, which did not contain stabilizers. However, the samples were monitored for 28 days. So there is a question remaining, whether it could lead to the destabilization by other ions after a longer time.

In the future it would be appropriate to study the influence of these ions for a longer period of time, or for example to test the influence of pH on the stability of colloidal systems in the presence of these ions. Some influence could play the lightning; there could be differences between samples stored in the dark and samples stored in the daylight.

7. Seznam použité literatury

1. HOLMBERG, K., SHAH, D. a SCHWUGER, M. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. New York: Wiley, 2002, 2 v. ISBN 04-714-9083-0.
2. LEVARD, C., REINSCH, B.C., MICHEL, F.M., OUMAHI, C., LOWRY, G.V., BROWN, G.E.: *Envir. Sci. Technol.* **2011**, 45, 5260-5266
3. LI, X., LENHART, J.J.: *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 5378-5386
4. SURESH, A.K., PELLETIER, D.A., WANG, W., MORRELL-FALVEY, J.L., GU, B., DOKTYCZ, M.J.: *Langmuir*, **2012**, 28, 2727-2735
5. CHAPPELL, M.A., MILLER, L.F., GEORGE, A.J., PETTWAY, B.A., PRICE, C.L., PORTER, B.E., BEDNAR, A.J., SEITER, J.M., KENNEDY, A.J., STEEVENS, J.A.: *Chemosphere*, **2011**, 84, 1108-1116
6. MUKHERJEE, B., WEAVER, J.: *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44, 3332-3338
7. GAO, J., POWERS, K., WANG, Y., ZHOU, H., ROBERTS, S.M., MOUDGIL, B.M., KOOPMAN, B., BARBER, D.S.: *Chemosphere*, **2012**, 89, 96-101
8. LI, X., LENHART, J.J., WALKER, H.W.: *Langmuir*, **2012**, 28, 1095-1104
9. LEE, K.J., BROWNING, L.M., DESAI, T., CHERUKURI, P.K., XU, N.: *Chem. Res. Toxicol.*, **2012**, 25, 1029-1046
10. KAŠÍKOVÁ, N., MAREK, Z., SOVOVÁ, A. a TULACH J. *Analytická a koloidní chemie*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1971. ISBN 17-262-71.
11. PIES, J., U. REINELT. *Koloidní stříbro: velká kniha zdraví pro člověka, zvířata a rostliny*. Vyd. 1. Olomouc: Fontána, c2012, 203 s. ISBN 978-80-7336-677-3.
12. KOMERS, K. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1996, 64 s. ISBN 80-719-4045-3.

13. ŠČUKIN, E. *Koloidní chemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 1990, 484 s. ISBN 80-200-0259-6.
14. BARTOVSKÁ, L. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 3. přepr.vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 204 s. ISBN 80-708-0337-1.
15. POUCHLÝ, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2001, 198 s. ISBN 80-708-0422-X.
16. KVÍTEK, L.; PANÁČEK, A.: *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Univerzita Palackého v Olomouci. Olomouc 2007. 70 stran. ISBN 978-80-244-1669-4.
17. SHAW, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4th Ed. New York: Butterworth Heinemann, 1992, 306 s. ISBN 07-506-1182-0.
18. EVERETT, D. H. *Basic principles of colloid science*. 2. repr. London: Royal society of chemistry, 1992. ISBN 08-518-6443-0.
19. HIEMENZ, P.C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 2nd rev. and exp.Ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1986, 815 s. ISBN 08-247-7476-0.
20. SOVOVÁ, A. *Vybrané kapitoly z fyzikální a koloidní chemie*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1959.
21. www.goldiesroom.org, staženo dne 21. 3. 2013
22. Vydavatelství VŠCHT, www.vydavatelstvi.vscht.cz, staženo dne 27. 3. 2013
23. SHARMA, V.K., YNAGARD, R.A., LIN, Y.: *Advenaces in Colloid and Interface Science*, **2009**, 145, 83-96
24. ELZEY, S., GRASSIAN, V.H.: *J. Nanopart Res*, **2010**, 12, 1945-1958
25. PILLAI, Z.S., KAMAT, P.V.: *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 945-951

26. RODRIGUÉZ-SANCHÉZ, L., BLANCO, M.C., LÓPEZ-QUINTELA, M.A.: *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 9683-9688
27. ZHU, J., LIU, S., PALCHIK, O., KOLTYPIN, Y., GEDANKEN, A.: *Langmuir*, **2000**, 16, 6396-6399
28. FABREGA, J., LUOMA, S.N., TYLER, C.R., GALLOWAY, T.S., LEAD, J.L.: *Environmental International*, **2011**, 37, 517-531
29. GERANIO, L., HEUBERGER, M., NOWACK, B.: *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, 8113-8118
30. TIEDE, K., HASSELLOV, M., BREITBARTH, E., CHAUDHRY, Q., BOXALL, A.B.A.: *Journal of Chromatography A*, **2009**, 1216, 503-509
31. MA, R., LEVARD, C., MARINAKOS, S.M., CHENG, Y., LIU, J., MICHEL, F.M., LOWRY, G.V.: *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46, 752-759
32. NOWACK, B., DIAMOND, S., METCALFE, C., ROSE, J., HORNE, N., KLAINE, S.J.: *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2012**, 34, 50-59
33. LEE, P.C., MEISEL, D.: *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3391-3395