

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



**PŘÍPRAVA ČÁSTIC STŘÍBRA REDUKCÍ
SIŘIČITANOVÉHO KOMPLEXU STŘÍBRNÝCH
IONTŮ KYSELINOU ASKORBOVOU**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Daniela Krátká
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

Olomouc 2011

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Daniela Krátká
Název práce:	Příprava částic stříbra redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů kyselinou askorbovou
Typ práce:	bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Robert Pucek, Ph.D.
Rok obhajoby:	2011
Abstrakt:	Cílem bakalářské práce je příprava koloidních částic stříbra. Tyto částice byly připravovány redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů kyselinou askorbovou. Byl sledován vliv hodnoty pH a vliv koncentrace komplexotvorného činidla na velikost vznikajících stříbrných částic. Připravené částice byly charakterizovány metodou dynamického rozptylu světla (DLS), snímky z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a UV/VIS absorpčními spektry.
Klíčová slova:	koloidní částice, stříbro, siřičitan, kyselina askorbová
Počet stran:	48
Počet příloh:	-
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Daniela Krátká

Title: Preparation of silver particles via reduction of silver sulphite komplex by ascorbic acid

Type of thesis: bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

The year of presentation: 2011

Abstract: The aim of this work is the preparation of colloidal silver particles. These particles were prepared by reduction of silver sulfite komplex by ascorbic acid. The influence of pH and concentration of complexing agent was observed due to the size of silver particles. The prepared particles were characterized by dynamic light scattering (DLS), images of transmission electron microscopy (TEM) and UV/VIS absorption spectra.

Keywords: colloidal particles, silver, sulphite, ascorbic acid

Number of pages: 48

Number of appendices: -

Language: Czech

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením pana RNDr. Roberta Prucka, Ph.D. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou v seznamu použité literatury.

Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké Fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji především vedoucímu bakalářské práce, panu RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za odborné vedení, připomínky, poskytnutou literaturu a cenné rady. Také bych chtěla poděkovat pracovníkům Katedry fyzikální chemie za pomoc při experimentálních měřeních, zejména panu RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za ochotu a trpělivost při pořizování mikroskopických snímků.

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Teoretická část	9
2.1. Koloidní soustavy	9
2.2. Vlastnosti koloidních soustav.....	10
2.2.1. Optické vlastnosti.....	12
2.2.1.1. Klasická teorie rozptylu světla.....	13
2.2.1.2. Dynamický rozptyl světla (DLS).....	14
2.2.2. Kinetické vlastnosti.....	15
2.2.3. Reologické vlastnosti	16
2.2.3.1. Viskozita.....	16
2.2.4. Elektrické vlastnosti.....	17
2.2.5. Stabilita koloidních soustav.....	18
2.3. Metody přípravy koloidních soustav	20
2.3.1. Dispergační metody	20
2.3.2. Kondenzační metody.....	21
2.4. Metody přípravy koloidního stříbra.....	22
2.4.1. Redukce anorganickými činidly	23
2.4.2. Redukce organickými činidly	23
2.5. Použití koloidních částic stříbra	25
2.5.1. Antimikrobiální aktivita	25
2.5.2. Částice stříbra jako biosenzory	26
2.5.3. Katalytická aktivita nanočástic stříbra	26
2.5.4. Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS).....	27
3. Experimentální část	28
3.1. Chemikálie.....	28
3.2. Přístrojové vybavení	28
3.3. Příprava částic stříbra redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů kyselinou askorbovou	28

4. Výsledky a diskuze.....	30
4.1. Velikosti a spektra připravených částic	30
4.1.1. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,005 \text{ mol.dm}^{-3}$	30
4.1.2. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$	33
4.1.3. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$	35
4.1.4. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$	38
4.1.5. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$	40
4.1.6. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$	42
5. Závěr	44
6. Literatura.....	45
7. Summary	48

1. Úvod

Přestože historie vědeckého studia koloidních soustav je poměrně krátká, využívá lidstvo a také sama příroda koloidy od vzniku vesmíru. Díky silám, které vládou v této oblasti, vznikaly z vesmírného prachu první hvězdy a díky jejich unikátním vlastnostem vznikaly také první civilizace. Obyvatelé starověké Číny používali ke psaní mimořádně stálou tuž. Jednalo se o koloidní disperzi sazí stabilizovanou želatinou. Obyvatelé starověkého Egypta psali a malovali barevnými inkousty. V tomto případě se jednalo o disperzi zemin a minerálů ve vodě stabilizovanou arabskou gumou.³ Některé koloidní materiály byly již odedávna známé svými biologickými účinky. Antibakteriální účinky koloidních částic stříbra využívali již staří Římané. Alchymisté ve středověku se zabývali přípravou různých kovových solí. Oblíbenou látkou byl gel kyseliny křemičité. Jednalo se o sol zлата stabilizovaný oxidem cíničitým (známý jako Cassiův purpur). Užíval se především při výrobě červeného skla, míšeňského porcelánu a k barvení hedvábí. To je ale jen zlomek příkladů praktických aplikací koloidů v životě člověka.¹⁻³

I každodenní potřeby moderního člověka jsou pevně spojeny s koloidními soustavami a technologiemi.¹ V posledních dvou desetiletích došlo k prudkému růstu vývoje citlivých biologických a chemických nanosenzorů. Patrně nejvhodnějším materiálem pro tyto nanosenzory jsou částice koloidního stříbra.⁴ K nárůstu zájmu o zkoumání nanočástic kovů, zejména stříbra, přispěl také objev povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy – SERS). Toto byl začátek vývoje nové a vysoce citlivé spektroskopické metody, která umožňuje studium jednotlivých molekul adsorbovaných na jednotlivých částicích. Dalším důvodem zájmu o koloidní stříbro je rezistence bakterií vůči antibiotikům, která stále roste. Využití antibakteriální aktivity koloidního stříbra by tento problém mohlo vyřešit. V budoucnosti se s využitím částic koloidního stříbra počítá v moderních mikrotechnologiích a zejména nanotechnologiích. U všech oblastí využití je velmi důležitá velikost částic, stabilita.⁵

Tato bakalářská práce se zabývá možností ovlivnění velikosti koloidních částic stříbra připravovaných redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů kyselinou askorbovou. Jako klíčové faktory ovlivňující přípravu částic byly využívány změna koncentrace komplexotvorného činidla a změna hodnoty pH reakčního systému.

2. Teoretická část

2.1. Koloidní soustavy

První vědecké studie pocházejí z poloviny 19. století, kdy si Francesco Selmi povšiml anomálních vlastností některých roztoků. Tyto roztoky silně rozptylovaly světlo a srážely se i minimálním přídatkem solí nereagujících s rozpuštěnou látkou. V roce 1854 publikoval první studii o chování a vzniku koloidních systémů halogenidů stříbra a síry. Dospěl k závěru, že se nejedná o pravé roztoky, a proto těmto systémům dal název „pseudoroztoky“.¹⁻³ Ve stejné době se Michael Faraday zabýval přípravou solí zlata. Jejich sedimentaci, ochranné působení želatiny a koagulaci elektrolyty demonstroval v řadě experimentů. Pozoroval, že svazek paprsků, který prochází solem, je při bočním pozorování viditelný. Usoudil, že tento jev způsobuje rozptyl světla na částicích zlata (toto později podrobně studoval Tyndall, viz optické vlastnosti).³ Název koloid pro označení takových soustav použil poprvé v roce 1861 Thomas Graham ve své studii difúze roztoku klišu přes membránu. Ovšem rozvoj této nové vědní disciplíny byl velmi pomalý. Mimo jiné díky extrémní obtížnosti přípravy koloidních soustav s reprodukovatelnými vlastnostmi, a také omezenými možnostmi tehdejších technologií pozorování částic látky menších než jeden mikrometr.¹

Koloidní soustavy patří mezi tzv. disperzní soustavy. Disperzní soustava se skládá ze dvou částí – disperzní fáze (dispersum) a disperzního prostředí (dispersens). Disperzní fáze je rovnoměrně rozptýlena ve spojité části disperzní soustavy, kterou tvoří disperzní prostředí. Pokud disperzní soustava obsahuje dvě fáze, z nichž jedna je disperzní prostředí a druhá disperzní fáze, pak se tato soustava nazývá heterogenní (nestejnorodá).⁶ Máme několik kritérií, podle kterých se disperzní soustavy dělí. Např. podle velikosti nebo tvaru dispergovaných částic nebo podle skupenství disperzního prostředí. Velikost částic disperzní soustavy můžeme vyjádřit pomocí tzv. stupně disperzity. Jedná se o převrácenou hodnotu lineárního rozměru částice (délka, průměr hrany apod.).⁶⁻⁷

Podle stupně disperzity můžeme disperzní soustavy rozdělit na:

- 1) Koloidní (micelární koloidní roztoky, lyofobní soly, roztoky makromolekulárních sloučenin).
- 2) Hrubé (suspenze, emulze, pěny, prach, dým).
- 3) Analytické (pravé roztoky nízkomolekulárních látek).⁸

2.2. Vlastnosti koloidních soustav

Koloidní soustavy patří mezi disperzní systémy, jejichž vlastnosti udává velikost a tvar částic. Koloidní soustavy se vymykají popisu chování soustav dle klasické fyzikální chemie. Ta nepředpokládá rozdílné chování koloidních soustav podle velikosti částic obsažených v koloidní soustavě. U velmi malých částic v koloidní soustavě je důležitý jejich povrch, především obsah volné povrchové energie, se kterou souvisejí povrchové jevy.⁶⁻⁹ Velikost koloidně disperzních částic se pohybuje v rozmezí 10^{-9} m až 10^{-6} m.

Koloidní soustava obsahující částice o stejné velikosti se nazývá uniformní (monodisperzní). Naproti tomu soustava, která obsahuje částice různé velikosti, se nazývá neuniformní (polydisperzní). Pokud je disperzní fáze a disperzní podíl stejné fáze, jedná se o homogenní systém. Pokud jsou jejich fáze rozdílné, jedná se o heterogenní systém.¹⁰ Částice, které jsou vyvinuty ve třech směrech zhruba stejně (korpuskulární částice) se nazývají izometrické (homodisperzní). Částice, u kterých převládá jeden rozměr (tvar vláken nebo tyčinek) nebo dva rozměry (tvar lamely, disku nebo destičky), se nazývají anizotropické (heterodisperzní).⁶⁻⁸ Disperzní prostředí a disperzní podíl jsou navzájem oddělené fázovým rozhraním.⁶ Toto fázové rozhraní nese kladné povrchové napětí nebo mezifázové napětí.⁸ Vlastnosti fázového rozhraní (zejména povrchové napětí) a také vlastnosti disperzních soustav radikálně mění povrchově aktivní látky při adsorpci na povrchu fázového rozhraní. Látky, které zvyšují povrchové napětí rozpouštědla, se nazývají povrchově inaktivní látky. Látky snižující povrchové napětí, se nazývají povrchově aktivní látky. Inaktivita nebo aktivita látky závisí na povaze fázového rozhraní, nejedná se o absolutní vlastnost.⁷

Koloidních soustav existuje velké množství (mraky, máslo, chléb, pórobeton), a proto je dělíme do skupin s podobnými vlastnostmi podle několika kritérií. Základním kritériem je skupenský stav disperzní fáze a disperzního prostředí za standardních

podmínek (viz tabulka 1). Koloidní soustavy se také označují jako soly. Předponou aero (vzduch) se označují soly s plynným disperzním prostředím. Předponou lyo (rozpouštědlo) se označují soly s kapalným disperzním prostředím.⁶

Tabulka 1: Rozdělení koloidních soustav:⁶

disperzní prostředí	disperzní fáze	koloidní soustavy
plynné	plynný	netvoří
	kapalný	aerosoly
	pevný	aerosoly
kapalné	plynný	pěny
	kapalný	emulze
	pevný	lyosoly
pevné	plynný	tuhé pěny
	pevný	tuhé emulze
	pevný	tuhé soly

Další možností klasifikace je dělení podle vztahu dispergovanými částicemi a disperzním prostředím. Takto dělíme koloidy na lyofilní (molekulové), lyofobní (fázové) a asociativní. Samozřejmě mezi nimi existují přechody, takže neexistuje ostré rozhraní.¹¹

Lyofobní koloidy tvoří látky nerozpustné v disperzním prostředí (As_2S_3 , Au, Ag, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ atd.).⁹ Označujeme tak soustavy, které mají ostře vymezené fázové rozhraní.⁶ Velmi intenzivně se zde uplatňují povrchové jevy. Z tohoto důvodu jsou využívány jako heterogenní katalyzátory. Tyto koloidy jsou nestálé, snadno zanikají a koagulují a koagulace je nevratná. Částice těchto koloidů mohou adsorbovat na povrchu ionty disperzního prostředí, proto mají elektrický náboj.

Lyofilní koloidy mohou být řazeny na rozhraní mezi pravými roztoky a lyofobními koloidy. Stejný způsob přípravy (rozpouštěním), vratnost rozpouštěcího procesu a stálost disperzního stupně mají s analytickými disperzemi.⁹ Lyofilní koloidy

jsou termodynamicky stabilní, vznikají samovolným rozpouštěním a jsou nejčastěji tvořeny vysokomolekulárními látkami.

Asociativní koloidy jsou soustavy vznikající spojováním molekul povrchově aktivních látek. Vznikají útvary koloidních velikostí. Tyto soustavy nemají fázové rozhraní pevně definované, protože neustále dochází k výměně molekul povrchově aktivní látky mezi disperzním prostředím a koloidní částicí.⁶

2.2.1. Optické vlastnosti

Studium vlastností světla, které prochází různými soustavami, umožňuje v soustavách analyzovat strukturu částic disperzní fáze a určovat jejich koncentraci.¹⁴ Při průchodu světla (světelného paprsku) disperzní soustavou dojde ke snížení jeho intenzity vlivem rozptylu světla a pravé absorpce.

Pohlčené záření při pravé absorpci zvyšuje vnitřní energii molekul v systému a ta se mění na tepelnou energii. Vztah popisující absorpci záření udává Lambert-Beerův zákon.^{3,15} Velikost absorpce závisí na koncentraci roztoku a na vlnové délce procházejícího záření.⁶

Intenzita procházejícího světla je dána Lambertovým – Beerovým zákonem:

$$I = I_0 * e^{-\epsilon * c * l}$$

Lambert- Beerův zákon obecně:

$$A = \epsilon * l * c$$

ϵ , ϵ – molární absorpční (extinkční) koeficient, l – délka kyvety, c – koncentrace vzorku⁶

Lambert-Beerův zákon je u koloidních soustav komplikovaný díky závislosti absorpce záření na velikosti částic v disperzní fázi. Nejčastěji se jedná o kovové částice, například lyosol zlata.¹⁶

V okamžiku, kdy dojde k ozáření vodivé částice, nebude absorpce a intenzita rozptylu vzrůstat při klesající vlnové délce, ale bude procházet maximem, které je pro daný kov typické. Poloha maxima závisí na velikosti, materiálu, tvaru a na stupni agregace částic. Maximum se s rostoucím rozměrem částic posunuje k dlouhovlnné oblasti světla.⁷

Světlo se při rozptylu šíří všemi směry. Nedochozí ani ke změně vlnové délky. Kužel světelného paprsku, který se rozšiřuje při průchodu disperzním prostředím, je znatelný pouhým okem. Podmínkou ke vzniku rozptylu je větší vlnová délka světla, než je velikost dispergovaných částic. Pokud není podmínka splněna, dochází k odrazu světla, který se projevuje jako zákal. Tento jev se nazývá Tyndallův jev a je pojmenovaný podle britského fyzika, který se vznikem světelného kužele zabýval.⁸

Pokrokový výzkum v oblasti elektrodynamických metod umožňuje provádět kvantitativní vyhodnocení optických vlastností nanočástic libovolného tvaru, ale i malých shluků nanočástic. Při studiu takovýchto nanočástic se uplatňuje metoda známá jako aproximace oddělených dipólů (DDA). Daná částice (popř. více částic) je rozdělena do krychlových jednotek určité velikosti. Každá z těchto jednotek má svou hodnotu polarizovatelnosti, která je odvozena od dielektrické konstanty materiálu, který tvoří částici. Odezva takového seskupení vůči elektromagnetickému poli, které bylo aplikováno, je dána v každé jednotce indukovaným dipólovým momentem.

Teorie, která charakterizuje rozptyl světla a absorpci elektricky vodivými částicemi, byla vypracována Miem a jeho spolupracovníky. Tuto teorii můžeme aplikovat pouze na oddělené částice kulového tvaru o určitém rozměru. To je velká nevýhoda, ale pomocí zpřesnění a korekce je možno tuto teorii použít i pro celé shluky kulovitých částic. Mimo metodu DDA a Mieho teorii lze ke kvantifikaci optických vlastností nanočástic použít i metodu známou jako modifikovaná dlouhovlnná aproximace (MLWA). Ta je založena na elektrostatickém přístupu s elektrodynamickými korekcemi a na metodě známé jako aproximace jedné částice (SDA). Tato metoda je zvláště vhodná pro shluky částic.¹⁷

2.2.1.1. Klasická teorie rozptylu světla

V roce 1871 popsal anglický vědec Rayleighem rozptyl světla na základě elektromagnetické teorie světla. Světlo procházející roztokem polarizuje molekuly účinkem oscilujícího elektromagnetického pole. Vytváří se indukované oscilující dipóly a v jejich okolí vzniká elektrické pole šířící se všemi směry jako vlnění. Molekuly ozářené primárním zářením slouží jako zdroj světla po stejné frekvenci.

Následující rovnice udává vztah pro intenzitu světla, které je rozptýleno jednotkou objemu ve zředěném disperzním systému pod úhlem θ :

$$I_{\theta} = I_0 \cdot \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot \nu}{\varepsilon_0^2 \cdot \lambda^4 \cdot r^2} \cdot \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2}$$

I_0 – celková intenzita primárního záření, ν – počet částic na jednotku objemu, ε_0 permitivita vakua, λ – vlnová délka primárního i rozptýleného světla v disperzním prostředí, r – vzdálenost detektoru od zdroje rozptýleného záření, θ – úhel pozorování.¹²

Rayleighovu teorii můžeme aplikovat jen na velmi zředěné koloidní systémy obsahující částice, které jsou menší než vlnová délka a u kterých je polarizovatelnost částic ve všech směrech stejná.³

2.2.1.2. Dynamický rozptyl světla (DLS)

U klasického rozptylu jsou používány nekoherentní zdroje záření (žárovka, výbojka). Rozptýlené světlo se tak šíří všemi směry. U dynamického rozptylu je používán koherentní zdroj záření. Nejvhodnějším zdrojem je laser poskytující úzký svazek koherentního záření.¹⁵ V současné době je dynamického rozptylu světla využíváno v mnoha přístrojích, které umožňují měřit distribuci koloidních částic.

DLS metoda patří mezi nejoblíbenější experimentální metody v charakterizaci komplexních kapalin (roztoky polymerních tavenin, polymerů, koloidní suspenze a gely). Vlivem Brownova pohybu dochází k interferencím. Interference způsobí změnu intenzity rozptýleného záření. Konečným výsledkem je kolísající intenzita rozptýleného záření okolo průměrné hodnoty. Pokud známe viskozitu a teplotu rozpouštědla, můžeme zjistit rychlost pohybující se částice. Rychlost zjistíme z kolísání intenzity rozptýleného záření v čase. Velikost částice stanovíme na základě rychlosti pohybu částice. DLS je užíváno jako výhodná a nedestruktivní metoda k určení velikosti částic. Univerzálnost a citlivost této metody nám umožňuje sledovat změny v konformaci makromolekuly či micelární rovnováhy v důsledku kolísání pH, teploty, atd.^{15,18}

2.2.2. Kinetické vlastnosti

V disperzním prostředí se chaoticky pohybují částice disperzní fáze. U hrubých disperzí lze tento pohyb pozorovat pouhým okem nebo mikroskopem. U koloidních disperzí můžeme pohyb pozorovat ultramikroskopem. Tento pohyb pozoroval botanik Robert Brown, a proto mluvíme o Brownově pohybu.¹⁰ Molekuly disperzního prostředí narážejí díky tepelným pohybům do částic a mění jejich směr.¹⁶ Čím vyšší teplotu mají částice a čím jsou menší, tím je pohyb intenzivnější.⁶ Translační tepelný pohyb molekul má za následek další jevy. Jedná se o difúzi, osmózu a osmotický tlak.⁸ Brownův pohyb má značný vliv také na stabilitu koloidních soustav a setkáváme se s ním i při sedimentaci.⁶

Důsledkem Brownova pohybu je difúze, neboli samovolné vyrovnávání koncentrací.⁸ Rozdíl chemických potenciálů (rozdíl koncentrací – koncentrační gradient) difundující látky v různých částech soustavy je hnací silou tohoto jevu. Difúze směřuje vždy ve směru koncentračního gradientu, tedy z prostředí vyšší koncentrace do prostředí nižší koncentrace. Celý systém se snaží o vyrovnání koncentrací a tím se snaží dosáhnout rovnováhy. U koloidních soustav tento děj probíhá velmi pomalu.⁶

Osmóza nastane v okamžiku, jsou-li dva systémy o různé koncentraci odděleny semipermeabilní (polopropustnou) membránou. Molekuly disperzního prostředí mohou touto membránou projít, disperzní částice však ne. Osmózu lze obecně popsat jako tok rozpouštědla z méně koncentrovaného roztoku do koncentrovanějšího. Vyrovnání chemických potenciálů rozpouštědla po obou stranách membrány je hnací silou osmózy. Přetlak na straně koncentrovanějšího roztoku ukončuje průchod rozpouštědla. Pokud membrána dělí roztok od čistého rozpouštědla, je tento přetlak nazýván osmotickým tlakem π .³ Osmóza se také využít k separaci koloidních látek od nízkomolekulárních. Mezi metody separace založené na osmóze patří např.: ultrafiltrace, dialýza, elektrodialýza a centrifugace.⁶

Důsledkem působení gravitační síly je sedimentace. Částice se pohybují v gravitačním poli a tento pohyb závisí na jejich tvaru, velikosti, hmotnosti, hustotě a na vlastnostech prostředí, uvnitř kterého se pohybují.⁶ Po dostatečné době se ustanovuje tzv. sedimentační rovnováha. Jedná se o situaci, kdy se koncentrace částic v jednotlivých výškách nemění s časem.

Obecně o umístění částic a jejich pohybu v prostředí rozhoduje společně vztlak, gravitace, Brownův pohyb a mezipovrchové síly.¹⁰ Ještě větší účinek než účinek gravitační síly má odstředivá síla. Silové odstředivé pole vyvolává rychlé otáčení (např. v centrifuze).⁸

2.2.3. Reologické vlastnosti

Obor, který se zabývá tokem a deformací hmoty působením vnějších mechanických sil, se nazývá reologie. Podle toho, jak se látky chovají při působení mechanické síly, můžeme tato chování rozdělit na tři základní typy – viskózní, elastické a viskoelastické.⁶

2.2.3.1. Viskozita

Druhy hmoty lze dělit také podle jejich deformace. Deformace je reakce na sílu, která působí deformaci. U deformace existují dva extrémy. Prvním extrémem je elastická deformace, kdy zrušením působící síly deformace zmizí. Druhým extrémem je plastická deformace, která přetrvává i po zrušení působící síly. Speciálním případem plastické deformace je tok, při kterém rychlost deformace určuje velikost síly. Síly působící v systému proti tomuto toku se souhrnně označují jako vnitřní tření, nebo-li viskozita.¹⁰ V tekoucí kapalině se projevuje brzdícími účinky nebo odporem kapaliny vůči pohybujícímu se tělesu. Takovou vlastnost popisuje kvantitativně veličina, která se nazývá dynamická viskozita η .⁶

Velké částice, které jsou přítomny v disperzní fázi, obvykle mění viskózní chování kapalně části disperzního prostředí. Kromě změn v charakteru proudění uvnitř kapaliny je nejpozorovatelnější změnou růst viskozity. Pro popis viskózního chování koloidů se proto užívá odlišných vyjádření viskozity, než jaké se užívají u čistých kapalin. Reologické vlastnosti koloidů bývají závislé na době, po kterou vnější síla působí. U některých disperzních systémů dochází při působení síly k poklesu viskozity. Pokud je systém potom ponechán v klidu, dochází k obnovení původní vysoké viskozity. Takový jev se nazývá tixotropie a jev k němu opačný se nazývá reopexie.⁶

2.2.4. Elektrické vlastnosti

Částice mající elektrický náboj mají vliv na vlastnosti a chování koloidně disperzních soustav. K tomu, aby částice získala elektrický náboj, dochází několika způsoby. Pokud dojde k odtržení hydroxidových iontů, vzniká kladně nabitý povrch. Pokud dojde k ionizaci povrchové vrstvy nebo disociaci kyselých skupin, vzniká povrch nabitý záporně. U zemin může docházet k izomorfní substituci iontů na povrchu, nebo může náboj vzniknout také rozštěpením krystalu. Vznikají tak nové povrchy mající různé náboje.¹⁰

Náboj na povrchu částice ovlivňuje rozmístění iontů v okolí povrchu částice. Ionty mající stejný náboj jsou odpuzovány od povrchu částice. Ionty mající opačný náboj jsou přitahovány. Jedná se o tzv. protiionty. Společně s tepelným pohybem vedou tyto jevy ke vzniku elektrické dvojvrstvy. Ta se skládá z nabitého povrchu částice, na kterém je těsně vázaná vrstva protiiontů. Vyskytují se zde také vzdálenější ionty, které jsou difúzně rozptýlené v roztoku.¹² Elektrická dvojvrstva může ovlivňovat mnoho technických vlastností disperzního systému. Mezi tyto vlastnosti patří například koagulace sraženin, flokulovatelnost rudy, stabilita, atd.¹⁰

Struktura elektrické dvojvrstvy se skládá z první – primární vrstvy a druhé – sekundární vrstvy. Primární vrstva nese vlastní náboj na povrchu. Sekundární vrstva nese převážně ionty mající opačný náboj k náboji primární vrstvy. Elektrická dvojvrstva zahrnuje také dvě podvrstvy. První je plošná Sternova vrstva, druhá je difúzní, neboli Gouyho vrstva. Sternovu vrstvu tvoří určitá část protiiontů, které jsou navázány na ionty první vrstvy adsorpčními a elektrostatickými silami. Tato vrstva má opačný náboj a náboj první dvojvrstvy neutralizuje jen částečně. Gouyho (difúzní) vrstva je vlastně iontová atmosféra, kterou tvoří pohyblivé protiionty a ionty, které pocházejí z ostatních elektrolytů přítomných v disperzním prostředí. Tato vrstva je rozložena v prostoru. Její struktura je závislá na rovnováze mezi tepelným pohybem iontů a elektrostatickými silami. Struktura elektrické dvojvrstvy se tedy mění se složením roztoku elektrolytu. Rozhraní, které odděluje pohyblivou část a nepohyblivou část (tzv. difúzní vrstva) elektrické dvojvrstvy, nazýváme pohybové rozhraní. Potenciál existující v této vzdálenosti od povrchu částice nese odpovědnost za její interakci s vnějším elektrickým polem. Tato interakce dává možnost vzniku různých elektrokinetických jevů, a proto se tento potenciál nazývá elektrokinetický potenciál neboli ζ – potenciál (zeta potenciál).

Elektrokinetické jevy dělíme na čtyři typy:^{8,13}

- 1) Elektroforéza – pohyb koloidních částic ve vnějším elektrickém poli.
- 2) Sedimentační potenciál – jev inverzní k elektroforéze.
- 3) Elektroosmóza – transport kapaliny vyvolaný vnějším napětím působícím na kapilárním systému.
- 4) Potenciál proudění – vzniká protlačováním roztoku elektrolytu porézní látkou.¹³

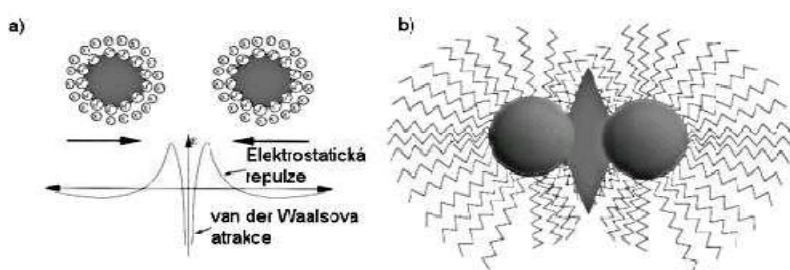
Teorie zabývající se elektrickou dvojrůstkou a distribucí iontů, tedy velikostí elektrických potenciálů vyskytujících se kolem povrchových nábojů, je nesmírně důležitým krokem pro pochopení experimentálních připomínek, které se týkají elektrokinetických vlastností a stability nabitých koloidně disperzních soustav.¹²

2.2.5. Stabilita koloidních soustav

Stabilitu (stálost) koloidních soustav si můžeme představit jako schopnost bránit se procesům vedoucím ke změně struktury, velikosti částic a stupně disperzity.¹⁴ Stabilita koloidních soustav se pohybuje v širokém rozmezí. Při úplné nestabilitě představuje doba existence zlomky sekundy či sekundy. Při úplné stabilitě se znatelné změny projeví až po delší době. Pochody, které v systému probíhají, ale které nevedou k viditelným změnám vzhledu nazýváme stárnutí.³

Stabilitu disperzních soustav dělíme na sedimentační stálost a agregační stálost. Sedimentační stálost označuje stabilitu soustavy vůči snížení potenciální energie částic v disperzní fázi, při jejichž sedimentaci působí gravitační síla. Agregační stálost označuje schopnost soustavy klást odpor procesům vedoucím ke snížení energie (Helmholtzovy energie) na rozhraní částic disperzní fáze s disperzním prostředím.¹⁴ Příčinou ztráty vlastností, které jsou spojovány s velikostí nanočástic je ve většině případů agregace. Izotermický přechod látky z malých částic na větší částice, koagulace (agregace částic) a koalescence (splývání částic), se uplatňuje jako proces zániku soustavy, který vede ke snížení povrchové energie mezifázového rozhraní.¹⁴

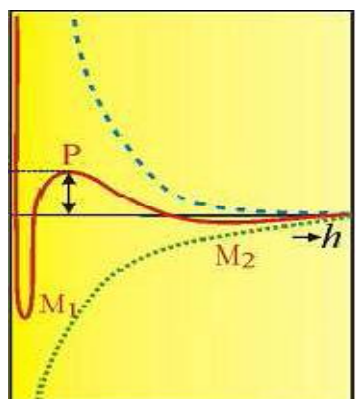
Mezi základní způsoby stabilizace nanočástic patří sterická stabilizace a stabilizace elektrickou dvojvrstvou. (obr. č. 1)¹⁹



Obr. č. 1: a) elektrostatická stabilizace, b) stérická stabilizace koloidů kovů¹⁹

Koloidní částice jsou v metastabilním stavu a to znamená, že existují ve stavu se zvýšenou energií. Tato energie je udávána existencí nadbytku povrchové energie. Částice se však mohou dostat i do stavu s nižší povrchovou energií. K tomuto stavu ale potřebují překonat jistou energetickou bariéru. Energie, která je zapotřebí pro překonání této bariéry, se označuje jako aktivační energie a ta je nutná ke spojování částic. Pokud vytvoříme dostatečně vysokou energetickou bariéru zabraňující spojování částic (pokles povrchové energie), pak bude koloidní soustava stabilní. Mezi částicemi disperzní fáze vznikají přitažlivé a odpuzivé síly. Výsledkem těchto sil je křivka interakční energie (obr. č. 2). Van der Waalsovy (disperzní) interakce, klesající s šestou mocninou vzdálenosti částic, způsobují přitažlivé síly. Naproti tomu tzv. Bornovy repulze, které klesají s dvanáctou mocninou vzdálenosti částic, způsobují odpuzivé síly.⁶

Obr. č. 2: Křivka interakční energie



hje vzdálenost částic
 M_1 ... první minimum energie
 P je maximum
 M_2sekundární (plytké) minimum⁹

Častým způsobem zabránění agregace v systému, který obsahuje vodné disperzní prostředí, je stabilizace elektrickou dvojvrstvou. Pokud se k sobě přibližují dva stejně nabitě povrchy, dojde k prostoupení difúzních částí jejich elektrických dvojvrstev, změně místní hustoty náboje, změně průběhu chemického potenciálu a k novému rozložení iontů. Zmenšování mezery přispívá k desorpci iontů a dochází tak ke vzrůstu Gibbsovy energie systému. Takto vznikají odpudivé síly mezi částicemi. Vlivem tepelného pohybu se od sebe ale opět vzdalují.³

Sterická stabilizace je proces pokrytí povrchu částice postačující silnou vrstvou stabilizující látky, která je pevně vázaná.²⁰ Přídavkem vhodných stabilizujících látek lze dosáhnout velmi účinných stabilizací lyofobních částic. Molekuly stabilizujících látek by měly být schopny dostatečně silné adsorpce na povrchu lyofobní částice a současně by měly být rozpustné v disperzním prostředí. Takové stabilizující látky jsou například některé makromolekuly (blokové kopolymery) a povrchově aktivní látky vytvářející asociativní koloidy. Další možností stabilizace je zakotvení koncové skupiny makromolekuly chemickou vazbou na povrchu lyofobní částice.³

2.3. Metody přípravy koloidních soustav

Koloidní soustavy lze připravit dvěma různými metodami. Jedná se o metody kondenzační a dispergační. U dispergačních metod se snažíme o přípravu částic koloidních rozměrů z látek makroskopických rozměrů, pomocí mechanických nebo fyzikálně-chemických postupů. U kondenzačních metod připravujeme koloidní soustavy z analyticky disperzních soustav například pomocí chemických reakcí či změnou rozpouštědla. V podstatě jsou dispergační metody opakem kondenzačních metod.⁶

2.3.1. Dispergační metody

Na přípravu koloidních soustav dispergační metodou je nutno vynaložit práci, protože dispergace obvykle neprobíhá samovolně. Používá se mechanických postupů, při kterých se větší částice drtí tlakem nebo úderem, anebo se roztírají. Dalšími způsoby mohou být například elektrická dispergace (působení elektrického výboje), rozmělnování pomocí ultrazvuku a nevhodnější laserová ablace.

Pro přípravu koloidních částic se často užívá také kulových mlýnů. V kulových mlýnech dochází k mletí materiálu na koloidní rozměry. Vysokého stupně disperzity však nelze dosáhnout bez použití pomocných látek. Vyššího stupně disperzity je možno dosáhnout užitím rychle rotujícího excentricky umístěného válce, který má na svém povrchu vhodné výstupky. Nevýhodou metody je kontaminace částic materiálem koulí.⁶ U málo pevných látek můžeme použít k rozmělnění ultrazvuk. Ultrazvuk vyvolá v látce periodické stlačování a expanzi. Tlaky dosažené ultrazvukem jsou dost vysoké na to, aby vyvolaly vznik trhlin a následně také rozpad na koloidní částice.⁶

Laserová ablace, při které dochází k působení vysoce fokusovaného paprsku elektromagnetického záření, je poměrně novou metodou. Laserový paprsek o velmi vysoké energii působí na vhodný materiál a tak dochází k lokálnímu přehřátí. Z přehřátého povrchu se odpařují vysoce čisté koloidní částice, které následně kondenzují. Velikost takto připravených částic závisí na vlnové délce laseru, intenzitě, době osvětlení, na přítomnosti tenzidů nebo chloridů, ale také na rozpouštědle, ve kterém se ozáření uskutečňuje. Tato metoda patří mezi univerzální a ani při ní nedochází ke kontaminaci jinými materiály.⁶ Pro svou vysokou čistotu se takto připravené částice obzvláště hodí pro SERS – povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii.²¹

2.3.2. Kondenzační metody

Díky kondenzačním metodám lze velmi snadno připravit vysoce dispergované a poměrně monodisperzní koloidní soustavy. Jen stěží takové soustavy připravíme dispergačními metodami. Kondenzační metody se dělí na dvě skupiny – metody fyzikální a metody chemické.

Metody založené na změně rozpustnosti látek jsou fyzikální kondenzační metody. Kondenzaci látek za vzniku koloidních částic lze vyvolat změnou rozpouštědla, ve kterém má daná látka nízkou rozpustnost. Dalším fyzikálním procesem pro přípravu koloidních částic je ochlazování par uhlíku či jiných kovů na vhodné podložce.⁶

Chemické kondenzační metody, založené na chemických reakcích, jsou využívány daleko častěji. Těmito metodami lze připravit koloidní disperze různého chemického složení a většího počtu. Vhodně vybranou chemickou reakcí se z látky, která byla původně rozpustná, vytvoří látka, která je v daném prostředí nerozpustná. Mezi vhodné chemické reakce patří např. oxidačně-redukční, acido-bazické, srážecí a hydrolýza solí.⁶

2.4. Metody přípravy koloidního stříbra

O studium a přípravu nanočástic různých kovů je zájem v současném výzkumu, ale také v technologii. Příprava nanočástic stříbra, s požadovanými vlastnostmi, je velmi složitá. Významnou roli hraje tvar částic, jejich struktura, stabilita, tvar a také jejich povrch. Typické rysy částic lze ovlivnit změnami s experimentálními parametry. Jedná se o změny teploty, pH, koncentrace reagujících látek, přísadů redukčních látek, atd..

Mezi nejvíce používané metody pro přípravu koloidních částic stříbra patří chemická redukce. K redukci můžeme použít anorganická redukční činidla, organická redukční činidla, ale také ultrazvuk, UV záření, γ záření a radikály, které vznikají působením těchto záření z reakční směsi. Chemická redukce je patrně nejvšestrannějším, ekonomicky výhodným a snadno proveditelným postupem.^{21,22}

Ultrazvuk má schopnost rozkládat vodu na vodíkový a hydroxylový radikál. Tyto radikály poskytují organický radikál reakcí s vhodným aditivem. Vzniklý organický radikál se chová jako redukční činidlo. Sonifikací (působením ultrazvuku) stříbrné soli ve vodě a při přítomnosti tenzidu můžeme připravit nanočástice stříbra o velikosti asi 13 nm.²³

Další možností je redukce pomocí UV záření. Zdrojem UV záření je rtuťová výbojka. Mimo stříbrnou sůl a stabilizátor se v reakční směsi vyskytuje i organická látka interagující s UV zářením. Z organické látky vlivem UV záření vznikají radikály redukující stříbrné ionty. Výhodou této redukce je jednoduchost a především cenová nenáročnost experimentálního vybavení.²³

Metoda, která je také vhodná pro přípravu nanočástic stříbra, je přímá radiolýza stříbrné soli. Mezi výhody této metody patří minimum interferujících chemických látek obsažených v reakční směsi. Takové látky se totiž mohou adsorbovat na částice a měnit tak jejich specifické vlastnosti. V průběhu ozařování se v roztoku vytvářejí vodíkové atomy a hydratované elektrony redukující stříbrné ionty. Zároveň s nimi se tvoří také hydroxylové radikály mající negativní vliv kvůli reoxidaci stříbrných částic. Roztok je zaveden do atmosféry vodíku, aby nedocházelo k reoxidaci, protože část hydroxylových radikálů reaguje s molekulou vodíku. Vzniká tak voda a atomární vodík, který vede k redukci stříbrných iontů.²³

2.4.1. Redukce anorganickými činidly

Creighton, Blatchfort a Albrecht, průkopníci redukce anorganickými látkami, užívali k přípravě částic stříbra redukci dusičnanu stříbrného tetrahydroboritanem sodným.⁵ Od doby, kdy byla tato metoda publikována, se zjistilo několik modifikací, které se týkají postupu procedury. Tyto modifikace se odlišují koncentracemi výchozích látek a také jejich molárními poměry. Takových metod lze využít k přípravě koloidů stříbra o velmi malých částicích 5 – 20 nm, které jsou stabilní i několik měsíců. Takto připravené částice nemusí být pro určité aplikace vždy vhodné. Je to zejména díky borátovému aniontu naadsorbovaném na povrchu částic.²⁵

Další možností využití redukce anorganickými činidly je redukce dusičnanu stříbrného látkou hydroxylamin hydrochlorid při alkalických hodnotách pH a laboratorní teplotě. Tento způsob přípravy vytváří během krátkého času koloidy, které jsou velmi aktivní v SERS a mohou být ihned po přípravě využity pro SERS spektroskopii. Celkově je tento postup velmi jednoduchý a rychlý. Velikost a polydisperzitu vytvořených částic ovlivňuje jednak změna pořadí dusičnanu stříbrného a hydroxylamin hydrochloridu při míchání roztoků a jednak je ovlivňuje i změna molárního poměru těchto látek.²²

Částice stříbra mohou být také připravovány redukcí dusičnanu stříbrného nadbytkem peroxidu vodíku. Tato redukce probíhá v bazickém prostředí a velikost částic připravených tímto způsobem se pohybuje v několika jednotkách nanometrů. Také při využití hydrazinu jako redukčního činidla lze připravovat částice stříbra, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí 40 – 70 nm a jejich tvar byl převážně kulovitý, ale při přítomnosti anilínu byly získány hexagonální částice s výtěžkem přes 60 % a s velikostí okolo 125 nm.⁴²

Další látkou vhodnou pro přípravu stříbrných částic je jodid stříbrný v kapalném amoniaku. Jako redukční látka je používán sodík a jako stabilizátor je používán pyridinium di-n-hexaoktyldithiofosfát. Částice připravené touto redukcí mají velikost okolo 20 nm a jejich tvar je převážně kulovitý.⁴³

2.4.2. Redukce organickými činidly

Jako organického redukčního činidla je často využíváno citrátu sodného. Jedná se o slabé redukční činidlo a citrátový anion má schopnost stabilizovat částice, které

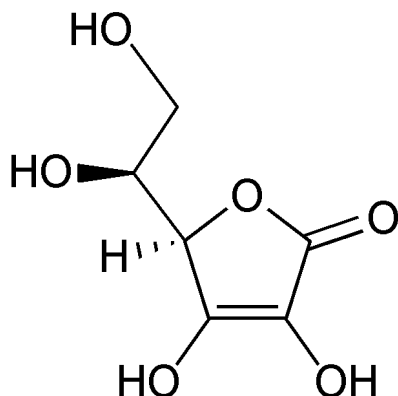
vznikají. Citrát sodný se užívá k redukci dusičnanu stříbrného. Nanočástice stříbra vznikají smícháním roztoků citrátu sodného a dusičnanu stříbrného. Proces je u konce zhruba po jedné hodině vaření reakční směsi. Takto připravené částice jsou velké 30 až 120 nm a v porovnání s borohydridovou metodou jsou polydisperznější.⁵ Proces redukce pomocí citrátu sodného lze uskutečňovat také dvoustupňově. Jako zárodky sloužící pro následný růst jsou užívány částice, které se vytvořily v prvním kroku. Velikost těchto částic se pohybuje v rozsahu 30 – 60 nm. Koloidní roztok připravený touto metodou byl zředěn vodou a stříbrné částice byly vystaveny procesu následného růstu. Charakter připravených koloidů se liší v závislosti na množství částic stříbra na počátku.²

Částice stříbra lze připravit také modifikovanou Tollensovou metodou. Jedná se dobře známou metodu, při které jsou stříbrné ionty ve formě amoniakálního komplexu – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukovány prostřednictvím aldehydů nebo redukujících cukrů, např. monosacharidů (xylosa, fruktosa, glukosa) nebo disacharidů (maltosa, laktosa).^{23,25} Při syntéze, která je prováděná v amoniaku o různé koncentraci (rozmezí 0,005 – 0,02 mol.dm⁻³) a při hodnotě pH v alkalické oblasti (11,5 – 13), můžeme připravit částice stříbra různých velikostí. Velikost se pohybuje v rozmezí 25 – 450 nm a při nejnižších koncentracích amoniaku mají částice poměrně malou polydisperzitu.²⁶

Pokud je dusičnan stříbrný (0,3 mol.dm⁻³) redukován kyselinou askorbovou (0,25 mol.dm⁻³) za současného použití stabilizačního činidla Daxad 19 (kopolymer formaldehydu se sodnou solí naftalen sulfátu), lze připravit nanočástice o velikosti, která se v průměru pohybuje okolo 26 nm.⁴⁰

Kyselina askorbová (obr. č. 3) je γ -lakton kyseliny 2-oxo-L-gulonové. Jedná se o vitamin (vitamin C) rozpustný ve vodě, který je odvozený od sacharidů. Molekula se chová jako jednosytná kyselina především díky enol – uspořádání hydroxylových skupin. Kyselina askorbová působí v lidském těle jako antioxidant, jako kofaktor zúčastňující se několika důležitých reakcí (hydroxylace prolinu, který je vázán v kolagenu) a pomáhá při vstřebávání železa z potravy.³⁶ Kyselina askorbová je také silným redukčním činidlem a velmi snadno se oxiduje vzdušným kyslíkem, hlavně za zvýšené teploty. Rozklad této kyseliny je katalyzován některými kovy, zejména mědí. K její stabilizaci se užívá kyselé prostředí, redukční činidla a komplexotvorná činidla (např. kyselina šťavelová, siřičitan sodný, směs kyseliny fosforečné a EDTA).³⁶⁻⁴¹

Obr. č. 3: Kyselina askorbová



2.5. Použití koloidních částic stříbra

Koloidní stříbro nachází uplatnění v široké škále různých oblastí, a proto je zvyšující se zájem o něj pochopitelný. Jedná se především o biologii, fyziologii, optoelektroniku, katalýzu a o povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii (SERS).²⁷

2.5.1. Antimikrobiální aktivita

Už dávno lidé objevili silné antibakteriální vlastnosti stříbra. Od druhé světové války bylo hojně užíváno i koloidní stříbro. Stalo se tak poté, co byla v lékařských odborných textech zveřejněna první solidní studie, ve které se koloidní stříbro prokázalo jako velmi silné přírodní antibiotikum. Koloidní stříbro se ukázalo jako nejúčinnější proti choroboplodným bakteriím, avšak nehubí pro nás prospěšné bakterie v tak velké míře. Při užívání umělých antibiotik si bakterie časem vytvoří na tyto antibiotika rezistenci. Dojde tak k neúčinnosti antibiotik. U koloidního stříbra si bakterie nejsou téměř schopny vytvořit rezistenci. Existuje srovnání, které říká, že umělé antibiotikum účinkuje jen na několik málo škodlivých bakterií, zatímco koloidní forma stříbra až na několik set bakterií, virů a plísní.²⁸ Jakmile dojde k reakci mezi iontovým stříbrem a bakteriální buňkou, poškodí stříbro buněčnou stěnu bakterie a zasáhne do syntézy DNA.²⁹ Bohužel se ale také zjistilo, že při dlouhodobém vnitřním užívání stříbra v mleté podobě dochází k otravě stříbrem – argyrii. Otrava se projevuje šedým zbarvením očního bělma, pokožky a poškozením jater.³⁰

Sloučeniny, které obsahují stříbro lze užívat při popáleninách ke snížení infekce a při léčbě kloubů. Rovněž je můžeme použít proti kolonizaci bakterií na katetrech, protézách, zubních materiálech, nerezových materiálech, cévních štěpech a na lidské kůži.²⁶ Antibakteriální aktivita stříbrných nanočástic je závislá na velikosti částic. Již velmi nízké koncentrace stříbrných nanočástic (kolem 1,69 $\mu\text{g/ml}$) mají antibakteriální aktivitu.²⁶

Baktericidní účinky stříbra, stříbrných nanokompozitů a materiálů na bázi stříbrných nanočástic, byly zkoumány intenzivně hlavně díky rostoucí rezistenci bakterií vůči antibiotikům.³¹

2.5.2. Částice stříbra jako biosenzory

Koloidní částice stříbra a obecně ušlechtilých kovů mají mimořádné optické vlastnosti a je pro ně typický silný absorpční pás. Tento pás je známý jako povrchová plasmonová rezonance (SPR) V podstatě se jedná o kolektivní kmitání elektronů ve valenčních vrstvách jednotlivých částic, které je vyvoláno elektromagnetickým zářením. Parametry absorpčního pásu (tvar a poloha) jsou značně závislé na tvaru, velikosti, stupni vzájemných interakcí, dielektrickém prostředí nanočástice a na dielektrických vlastnostech částice. Produkce biosenzorů je založena na navázání nanočástic kovů na pevný substrát přes vazující molekuly.³² Do biosenzorů lze navázat biomolekuly (např. protilátky), enzymy, nukleové kyseliny a dokonce celé buňky užívající se pro molekulární rozpoznávání.³³ Takovéto biosenzory je možné využít také v medicíně, například pro rozpoznání příznaků Alzheimerovy choroby z analýzy mozkomíšního moku člověka.³⁴

2.5.3. Katalytická aktivita nanočástic stříbra

V oblasti studia redoxních vlastností bývají rostoucí kovové částice často opomíjeny.³⁵ Během růstu malých částic dojde k souvislé změně redox potenciálů. Mezi výhody rostoucích částic řadíme plynulou změnu hodnoty potenciálu, postupně obnovitelný povrch a neobyčejně velkou plochu povrchu. Větší katalytická účinnost rostoucích malých částic stříbra byla zjištěna při studii redukce některých organických barviv (fluorescein, eosin, methylenová modř, aj.) tetrahydridoboritanem sodným. Katalytická aktivita malých částic stříbra závisí především na hodnotě $E_{1/2}$ barviva,

interakci částice – barvivo a na jejich velikosti.⁷ Je zajímavé, že po přidání iontů alkalického kovu, zejména iontů cesia, význačně narůstá katalytická aktivita stříbrných koloidů.³⁵

2.5.4. Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)

Schopnost detekovat chemické látky v roztoku i při velmi nízkých koncentracích je potřebná a důležitá hned v několika oblastech lidské činnosti. Jedná se zejména o chemii, biologii, farmacii a lékařství.³⁷ Pojmem Ramanův rozptyl nazýváme neelasticky rozptýlené záření. Toto záření lze zesílit zdrsněním povrchu nanočástic určitých ušlechtilých kovů jako je platina, paladium, zlato a stříbro. Po dopadu viditelného záření na povrch takových částic dojde k rezonanci lokalizovaných povrchových plasmonů a to vede ke vzniku silného elektromagnetického pole. Jestliže je složka, která emituje Ramanův rozptyl, v blízkosti elektromagnetického pole, zvyšuje se o několik řádů indukovaný dipól složky a s ním se také zvyšuje intenzita emitovaného rozptýleného záření.³⁸ V roce 1974 bylo pozorováno první spektrum Ramanova rozptýleného záření. Šlo o pyridin, který byl naadsorbován na zdrsněném povrchu stříbrné elektrody.³⁹ Ramanova povrchem zesílená spektroskopie (SERS) nám umožňuje přesně určovat a citlivě stanovovat rozsáhlou škálu sloučenin. Detekční limity této metody (nachází se v oblastech pikomolárních až femtomolárních koncentrací) jsou srovnatelné s fluorescenční spektroskopií, avšak díky SERS můžeme získat i více informací o struktuře zkoumané látky. V nedávné době a s využitím SERS bylo dosaženo detekce jediné molekuly, která byla neadsorbována na jednu částici.³⁷

3. Experimentální část

3.1. Chemikálie

Při přípravě koloidní disperze částic stříbra v laboratoři byly použity tyto chemikálie: dusičnan stříbrný (p.a. Tamda, ČR), hydroxid sodný (p.a. Lach-Ner, ČR), siřičitan sodný (98+ %, Aldrich, Německo), kyselina askorbová (Fagron, ČR).

3.2. Přístrojové vybavení

Pro záznamy absorpčních spekter připravených koloidních částic stříbra byl použit spektrofotometr Specord S600 (Analytik Jena AG, Německo). Na měření velikosti připravených částic byl použit přístroj Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven, USA), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla – DLS (Dynamic Light Scattering). Pro měření hodnoty pH koloidních roztoků byl použit pH metr HI 98103 (Hanna Instruments, USA). Snímky částic byly získány z elektronového mikroskopu Joel JEM 2010 (Japonsko).

3.3. Příprava částic stříbra redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů kyselinou askorbovou

Nejprve byly připraveny zásobní roztoky látek použitých k přípravě koloidních roztoků částic stříbra. Zásobní roztok dusičnanu stříbrného byl připraven převedením navážky 0,0212 g AgNO_3 do 100 ml odměrné baňky a doplněním deionizovanou vodou po rysku. Výsledná koncentrace takto připraveného zásobního roztoku byla $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dále byl připraven zásobní roztok hydroxidu sodného, kdy bylo 0,48 g NaOH převedeno do 50 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku. Výsledná koncentrace NaOH v zásobním roztoku byla $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Následně byl připraven zásobní roztok kyseliny askorbové. Množství 0,0881 g kyseliny bylo vpraveno do 50 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku. Konečná koncentrace kyseliny v roztoku byla $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Posledním zásobním roztokem byl roztok siřičitanu sodného, který byl připraven ve dvou koncentracích. První koncentrace byla $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a roztok byl připraven převedením navážky 0,6302 g siřičitanu do 50 ml odměrné baňky a doplněním destilovanou vodou po rysku. Druhá koncentrace byla $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

6,302 g siřičitanu bylo převedeno do 50 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Experimentální měření byla prováděna pro šest různých výsledných koncentrací siřičitanu sodného v reakčních systémech. Hodnoty výsledných koncentrací činily 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1 a 0,2 mol.dm⁻³. Pro dosažení výsledných koncentrací siřičitanu byly použity dva zásobní roztoky siřičitanu o koncentracích 0,1 a 1 mol.dm⁻³. Příprava koloidních částic stříbra byla při každé použité koncentraci siřičitanu uskutečňována v rozsahu hodnot pH přibližně 9,5 – 12,5. Z důvodu prověření reprodukovatelnosti výsledků byly experimenty opakovány celkem třikrát v průběhu několika měsíců. Při přípravě částic stříbra byl vždy dodržován stejný pracovní postup. Nejprve bylo smícháno 5 ml roztoku dusičnanu stříbrného s vhodným množstvím roztoku siřičitanu (1,25, 2,5 nebo 5 ml) o patřičné koncentraci (0,1 nebo 1 mol.dm⁻³). Poté bylo přidáno určité množství deionizované vody tak, aby celkový objem reakční směsi byl i po následném přidavku hydroxidu sodného roven 20 ml. Hydroxid sodný byl látkou korigující pH. Redukce byla zahájena přidavkem 5 ml roztoku kyseliny askorbové. Finální objem reakčního systému byl 25 ml. Po proběhnutí redukce (cca 3 – 4 minuty míchání na elektromagnetické míchačce) byla změřena velikost částic a absorpční spektrum každého vzorku. Před každým experimentem byly vyčištěny kvety, kádinky a magnetické míchadélko ve zředěné kyselině dusičné (1:1). Z roztoků o koncentracích 0,005 mol.dm⁻³ a 0,02 mol.dm⁻³ byly odebrány vzorky stříbrných částic pro podrobnější analýzu na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM).

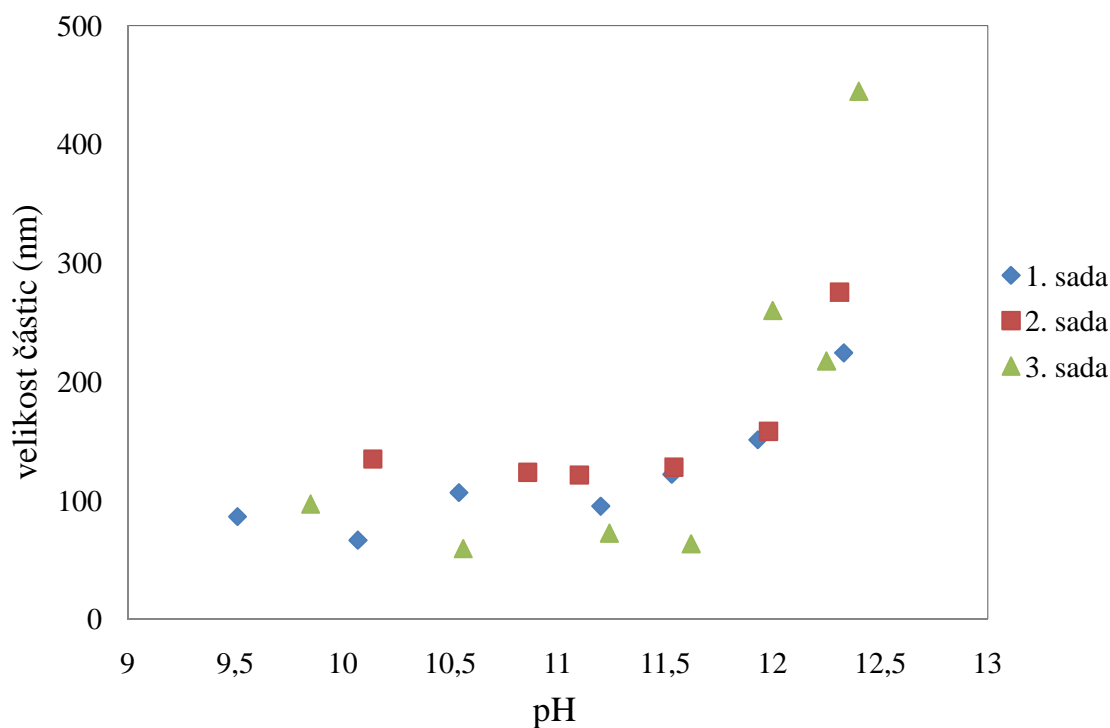
4. Výsledky a diskuze

4.1. Velikosti a spektra připravených částic

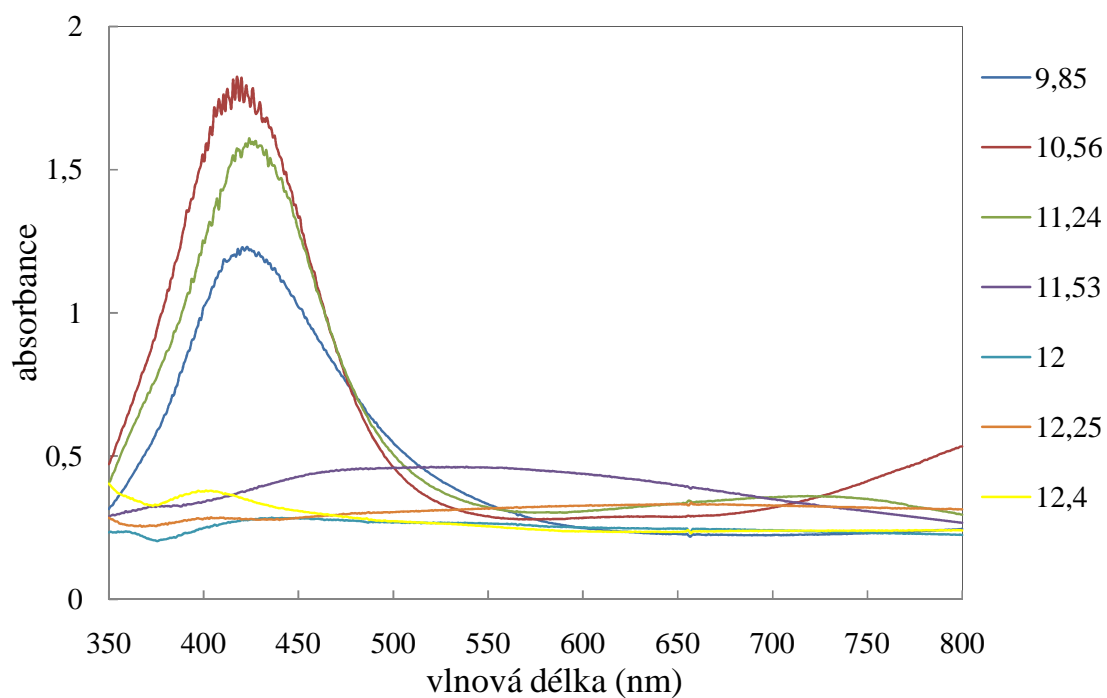
4.1.1. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,005 \text{ mol.dm}^{-3}$

Tabulka 2: Velikost připravených částic stříbra a pH reakčního systému

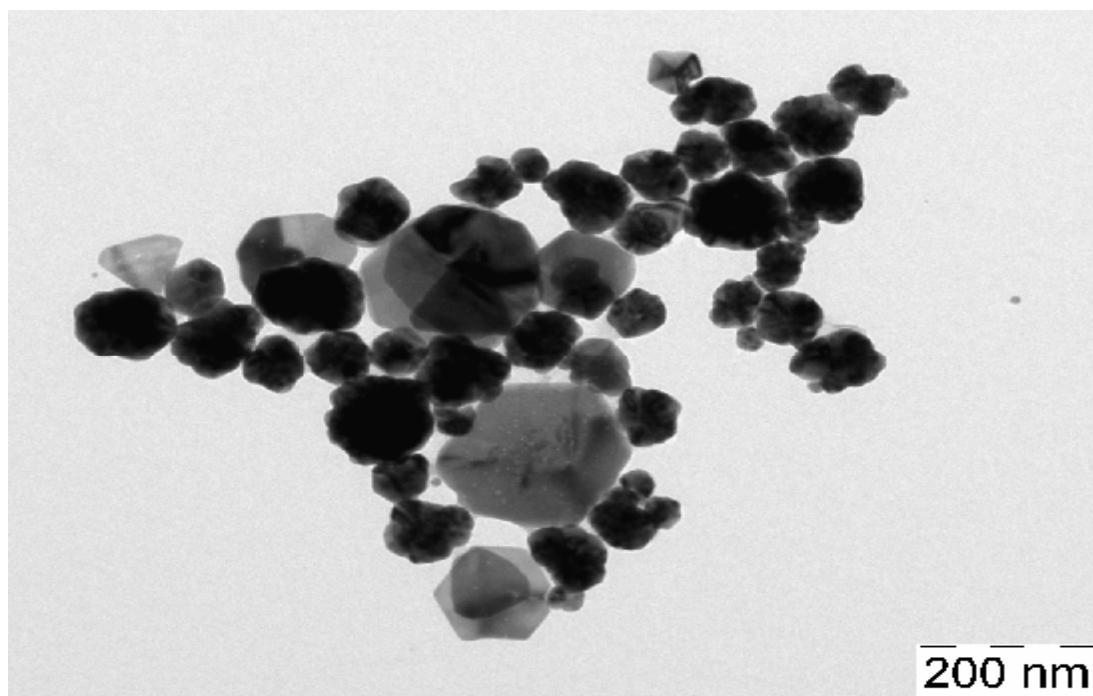
První sada měření		Druhá sada měření		Třetí sada měření	
pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)
9,51	86,4	10,14	134,8	9,85	96,9
10,07	66,5	10,86	123,7	10,56	59,3
10,54	106,6	11,1	121,3	11,24	72,4
11,2	95,2	11,54	128	11,62	63,4
11,53	122	11,98	158,2	12	259,9
11,93	151,1	12,31	275,3	12,25	217,5
12,33	224,3			12,4	444,7



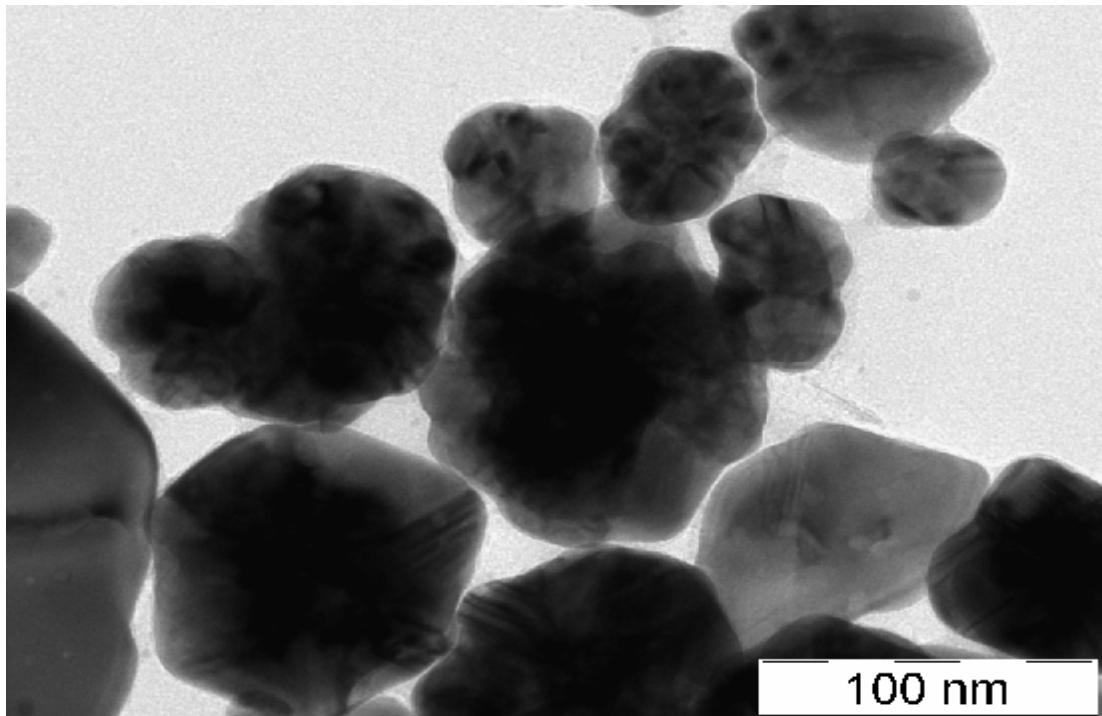
Graf 1: Závislost velikosti částic stříbra na pH při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,005 \text{ mol.dm}^{-3}$



Graf 2: Spektra připravených částic stříbra při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (legenda popisuje pH reakčního systému)



Obr. č. 4: TEM snímek částic stříbra o velikosti 97 nm připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu sodného $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Obr. č. 5: TEM detail částic stříbra o velikosti 97 nm připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu sodného $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

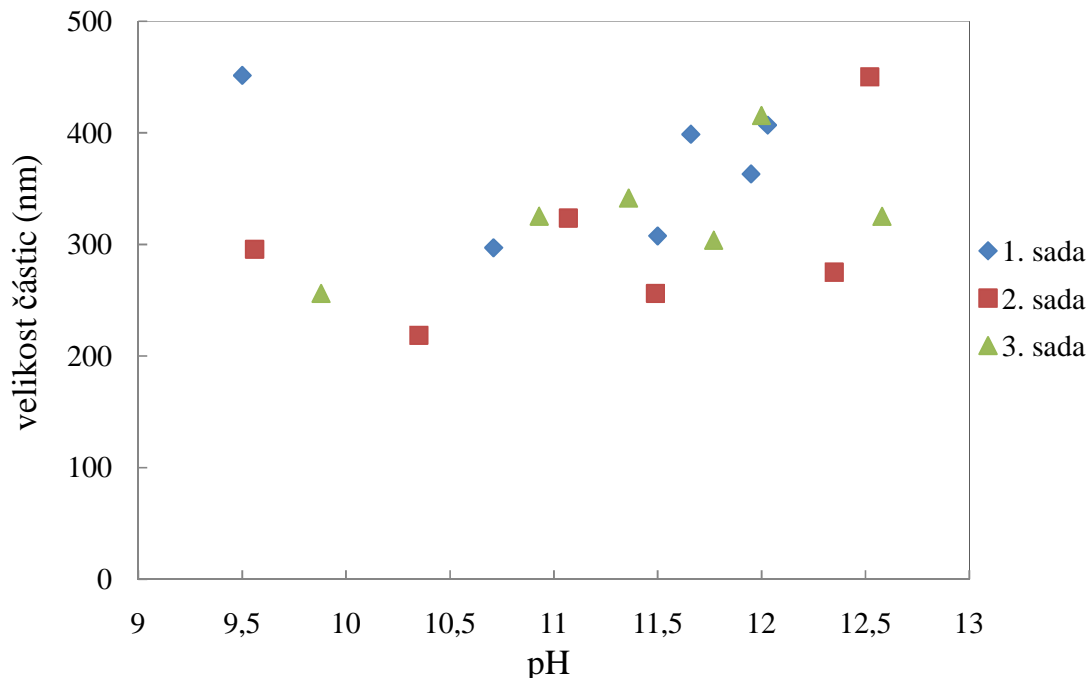
Při použití nejnižší finální koncentrace siřičitanu $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ byly získány nejmenší částice ze všech používaných šesti finálních koncentrací siřičitanu. Pokud měla koloidní disperze žlutozelenou barvu, tak v ní byly přítomny částice s velikostí okolo 90 nm. Při šedém zabarvení koloidní disperze, lze předpokládat přítomnost částic větších rozměrů (kolem 200 nm, případně i více). Tento předpoklad o rozmanitosti velikostí částic stříbra podle zbarvení reakčního systému byl potvrzen údaji z DLS a z UV/VIS absorpčních spekter. Při této koncentraci siřičitanu je také patrný postupný vzrůst velikostí částic stříbra s rostoucí hodnotou pH reakčního systému. V rozmezí hodnot pH 9,5 až 11,5 je průměrná velikost částic stříbra téměř nezávislá na hodnotě pH. Od pH 11,5 poté dochází k poměrně značnému nárůstu průměrných velikostí, což bude zřejmě spíše způsobeno vyšší koncentrací OH^- iontů způsobujících rychlejší agregaci částic stříbra. Při této koncentraci siřičitanu se velikost připravených částic stříbra pohybovala v rozmezí od 60 do 445 nm. Absorpční spektra odpovídají naměřeným výsledkům z DLS. U částic s nejmenší velikostí je patrný absorpční pík s maximem kolem 420 – 430 nm, což je pro částice výše uvedených rozměrů charakteristické (Graf 2). U větších částic dochází

k vymizení výraznějšího absorpčního maxima. Pro vzorek koloidních částic stříbra připravených při hodnotě pH 11 byly zhotoveny TEM snímky, které prokázaly přítomnost částic o velikosti přibližně 100 nm, což je v dobrém souladu s údaji, které byly získány z DLS.

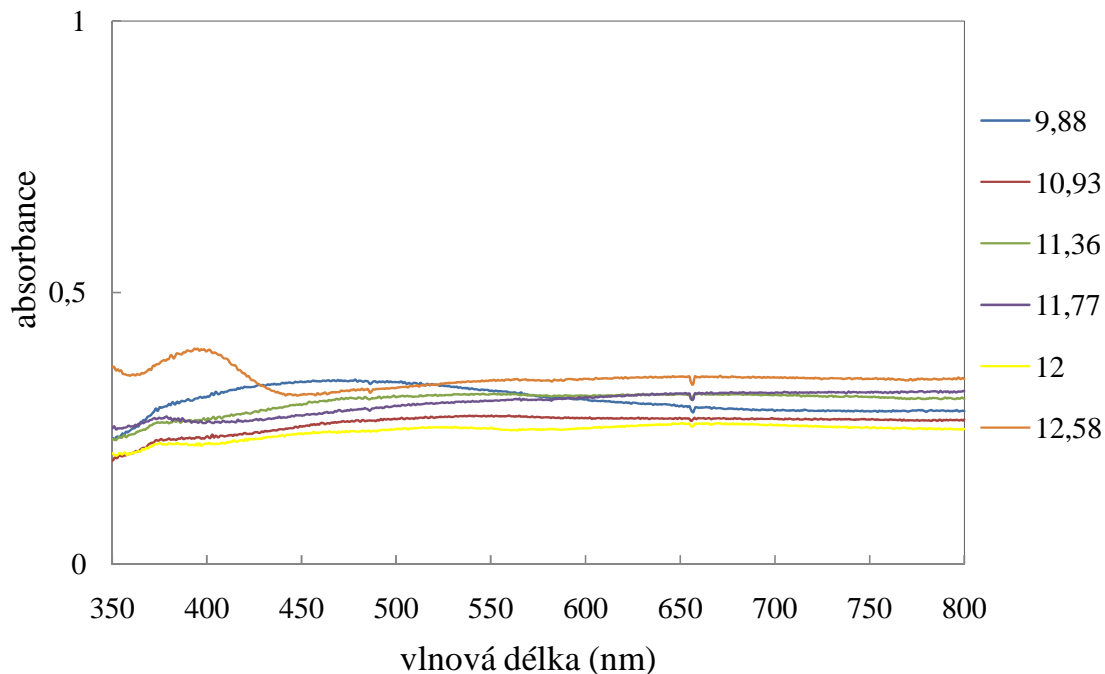
4.1.2. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$

Tabulka 3: Velikost připravených částic stříbra a pH reakčního systému

První sada měření		Druhá sada měření		Třetí sada měření	
pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)
9,5	451,3	9,56	295,6	9,88	255,9
10,71	297	10,35	218,6	10,93	325,3
11,5	307,6	11,07	323,5	11,36	341,5
11,66	398,6	11,49	256	11,77	303,7
11,95	363	12,35	275	12	415,6
12,03	406,8	12,52	450	12,58	325,1



Graf 3: Závislost velikosti částic stříbra na pH při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$



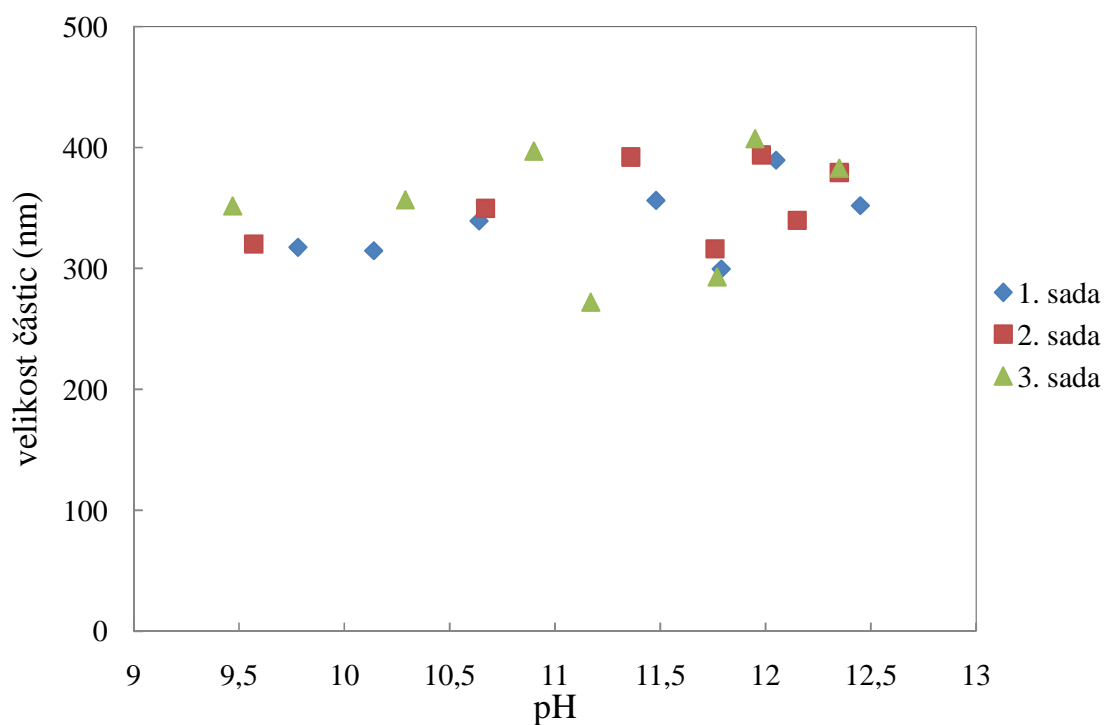
Graf 4: Spektra připravených částic stříbra při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (legenda popisuje pH reakčního systému)

U výsledné koncentrace siřičitanu $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ není vliv pH reakčního systému na velikost částic tak výrazný jako u koncentrace $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Velikost připravených částic stříbra se pohybuje od 220 do 450 nm. Absorpční spektra již nemají žádný výrazný absorpční pík, lze tedy vyvodit, že částice stříbra připravené při této koncentraci siřičitanu dosahují větších velikostí, což potvrdily i výsledky z DLS (Graf 4).

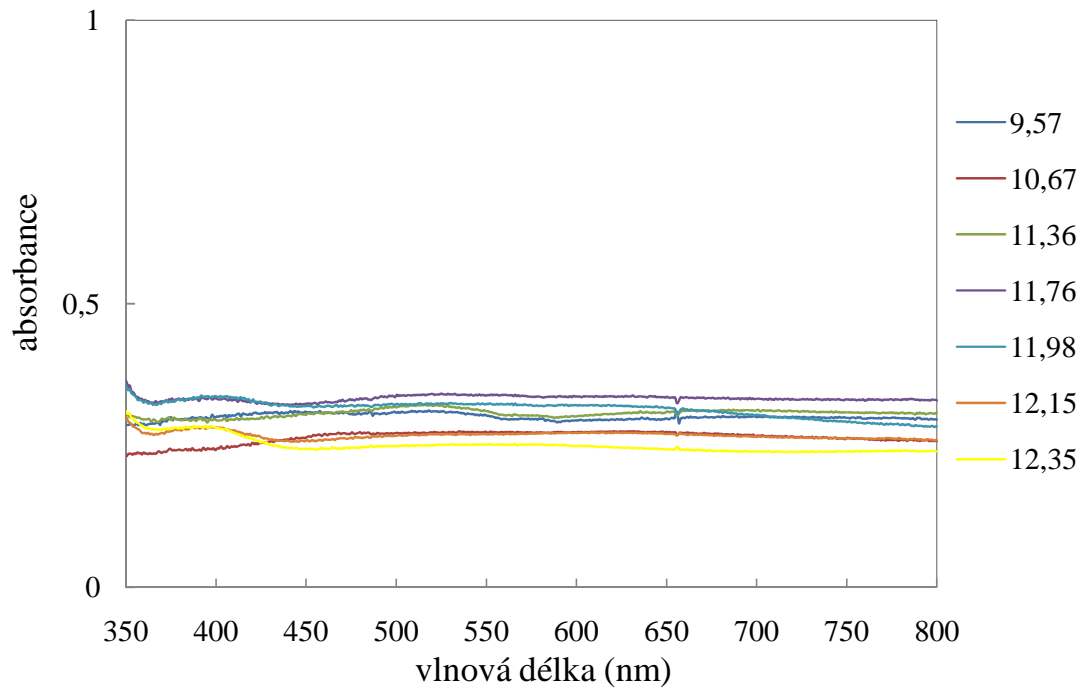
4.1.3. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů o finální koncentraci siřičitanu $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$

Tabulka 4: Velikost připravených částic stříbra a pH reakčního systému

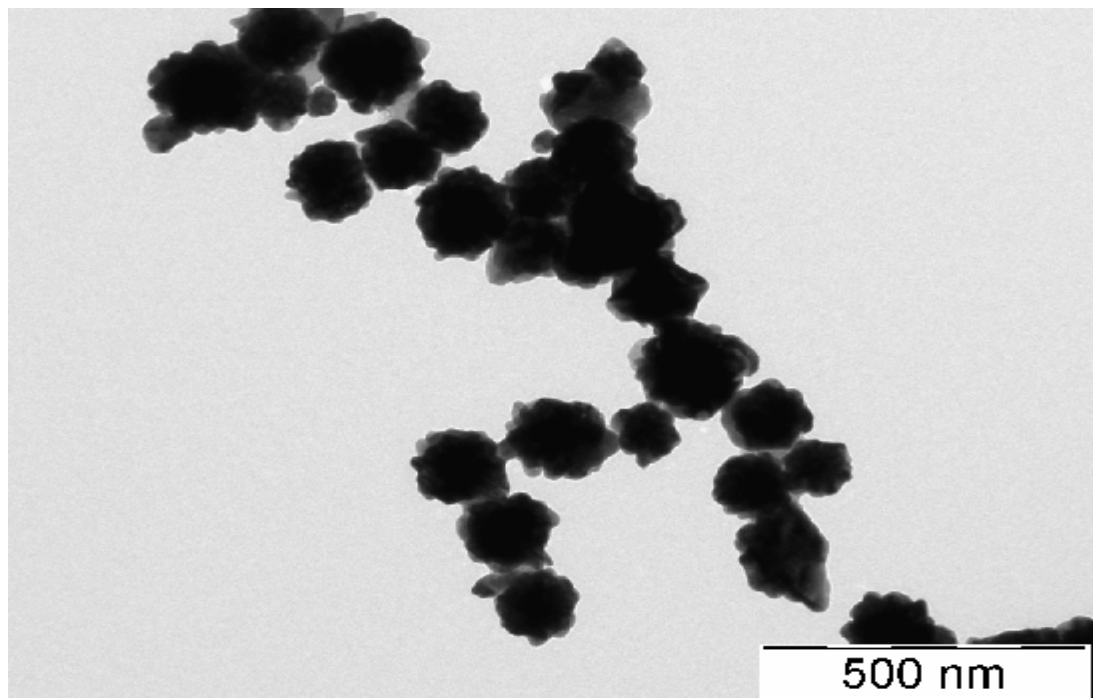
První sada měření		Druhá sada měření		Třetí sada měření	
pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)
9,78	317,3	9,57	320,1	9,47	351,7
10,14	314,5	10,67	349,6	10,29	356,7
10,64	339,1	11,36	392,1	10,9	397
11,48	356,1	11,76	316,1	11,17	272,2
11,79	299,4	11,98	393,8	11,77	293
12,05	389,4	12,15	339,8	11,95	407,4
12,45	351,8	12,35	379,3	12,35	382,9



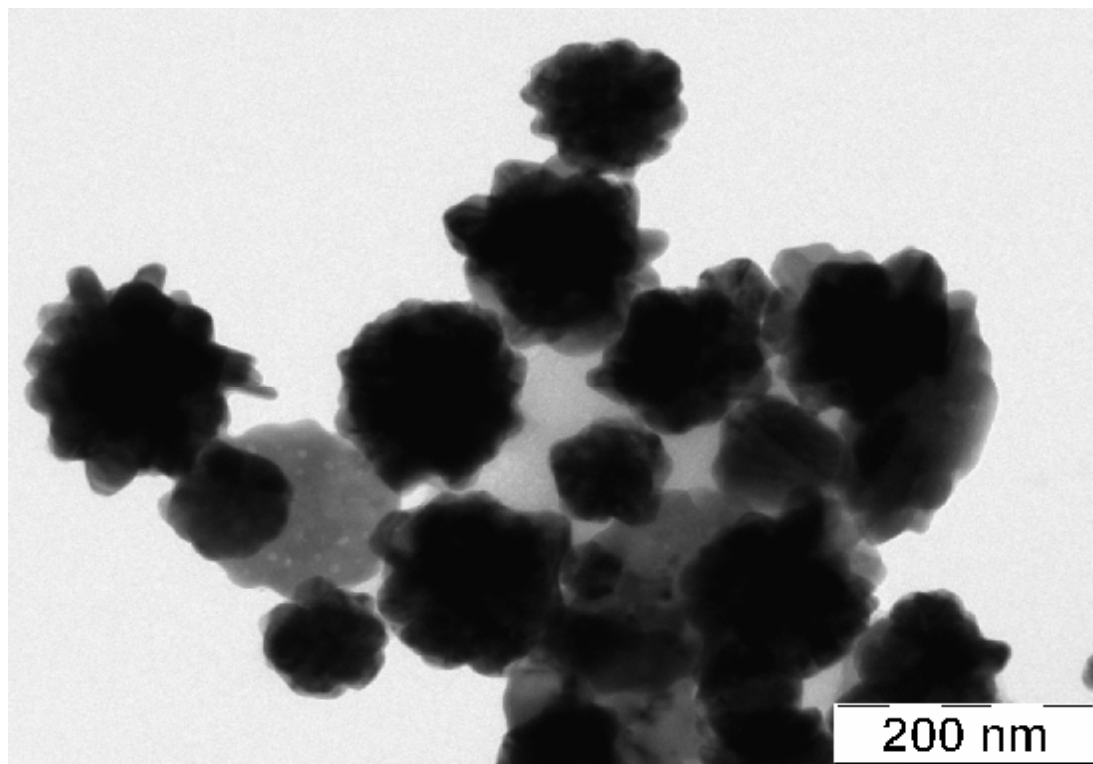
Graf 5: Závislost velikosti částic stříbra na pH při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$



Graf 6: Spektra připravených částic stříbra při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (legenda popisuje pH reakčního systému)



Obr. č. 6: TEM snímek částic stříbra o velikosti 304 nm připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu sodného $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



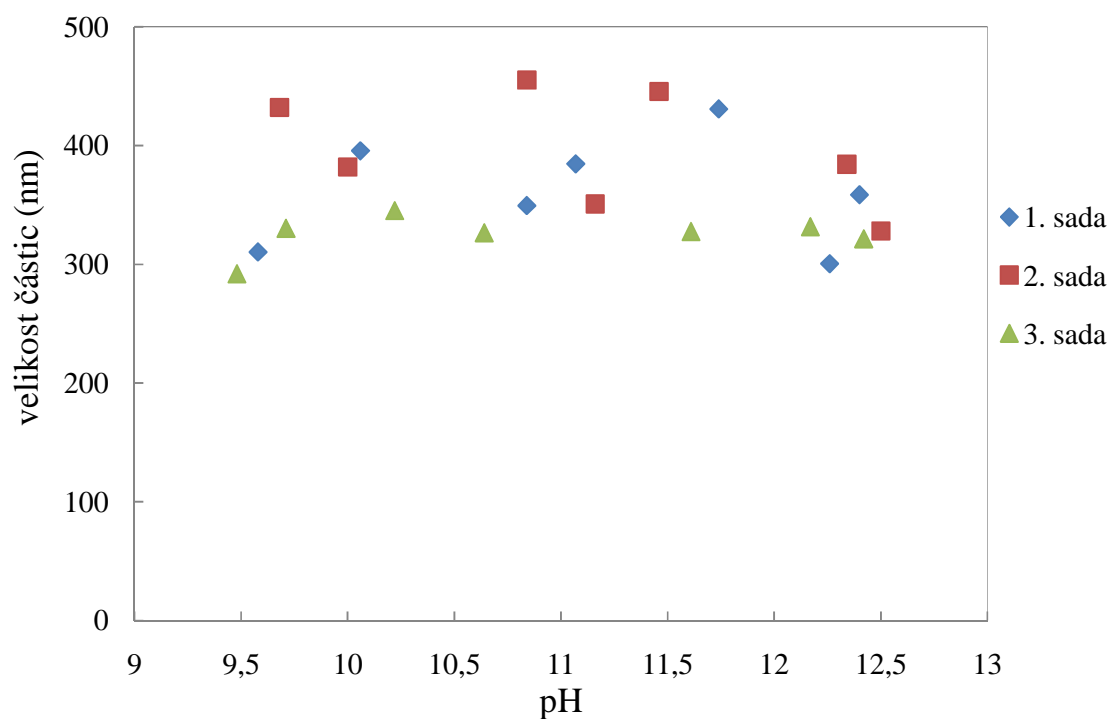
Obr. č. 7: TEM detail částic stříbra o velikosti 304 nm připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu sodného $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$

Při výsledné koncentraci siřičitanu $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$ se neukázala výrazná závislost velikosti částic na hodnotě pH. Hodnoty průměrných velikostí částic byly v celém studovaném rozsahu pH (9,5-12,5) téměř neměnné a pohybovaly se okolo 350 nm. Z absorpčních spekter lze vyčíst, že připravené částice stříbra dosahují větších velikostí, a proto nemají výraznější pík (Graf 6). Získané hodnoty průměrných velikostí byly potvrzeny UV/VIS absorpčními spektry a také snímky z TEM. Na snímcích z TEM jsou také patrné výběžky na připravených částicích stříbra. Tyto nerovnosti by měly být vysoce efektivní v SERS.

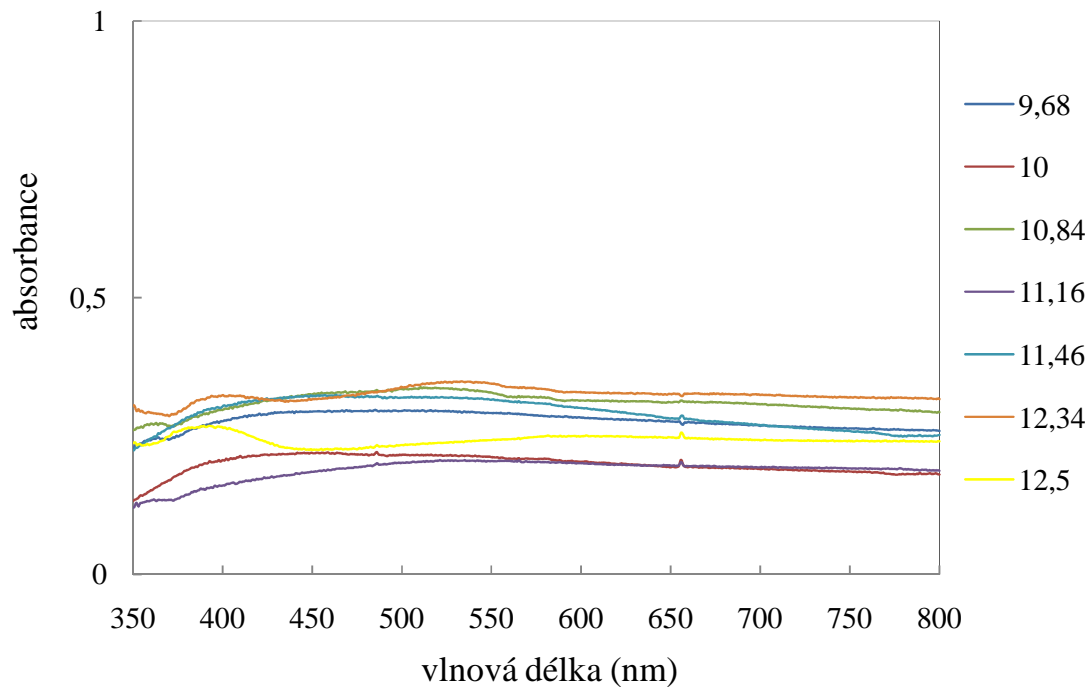
4.1.4. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$

Tabulka 5: Velikost připravených částic stříbra a pH reakčního systému

První sada měření		Druhá sada měření		Třetí sada měření	
pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)
9,58	310,3	9,68	432,2	9,48	292
10,06	395,6	10	382	9,71	330,4
10,84	349,4	10,84	455,2	10,22	345,3
11,07	384,5	11,16	350,9	10,64	326,6
11,74	430,8	11,46	445,4	11,61	327,7
12,26	300,4	12,34	384,3	12,17	331,7
12,4	358,6	12,5	328	12,42	321,5



Graf 7: Závislost velikosti částic stříbra na pH při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$



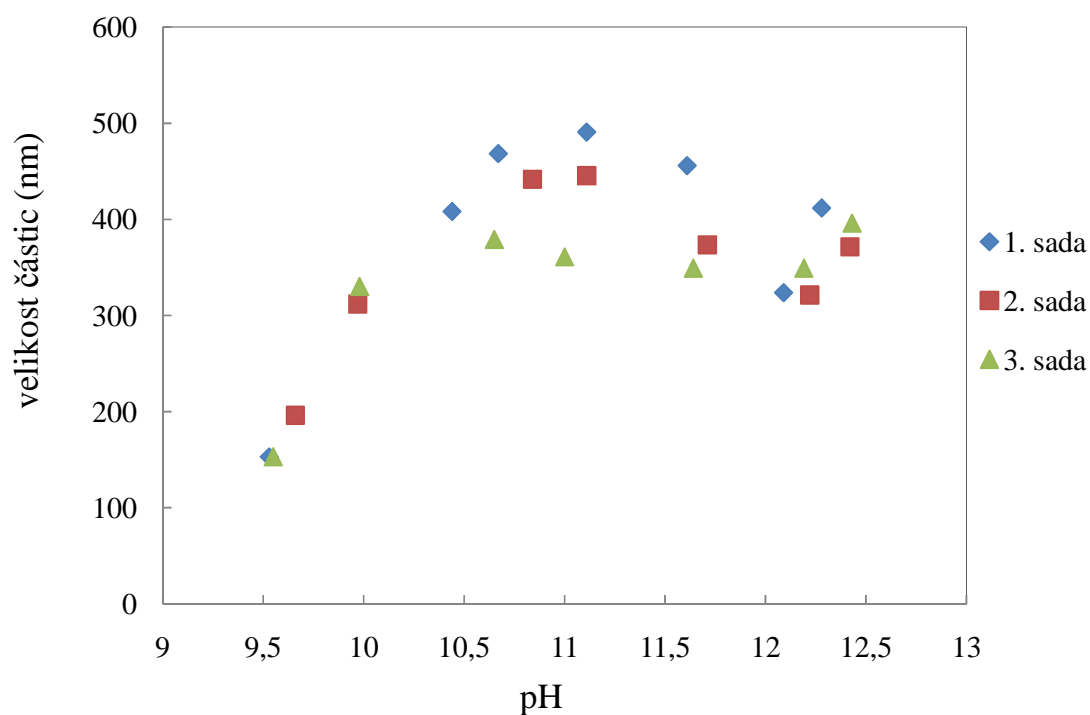
Graf 8: Spektra připravených částic stříbra při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (legenda popisuje pH reakčního systému)

U finální koncentrace siřičitanu $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ se taktéž žádná výraznější závislost velikosti částic na pH neprokázala a částic měly přibližně stejnou průměrnou velikost, tak jak v případě použití finální koncentrace siřičitanu. Z absorpčních spekter můžeme opět usuzovat, že připravené částice stříbra dosahují větších velikostí, protože v jejich absorpčních spektrech výraznější pík (Graf 8). Tuto skutečnost potvrdily i výsledky z DLS a velikost částic připravených při této koncentraci se pohybovala v rozmezí od 290 do 450 nm.

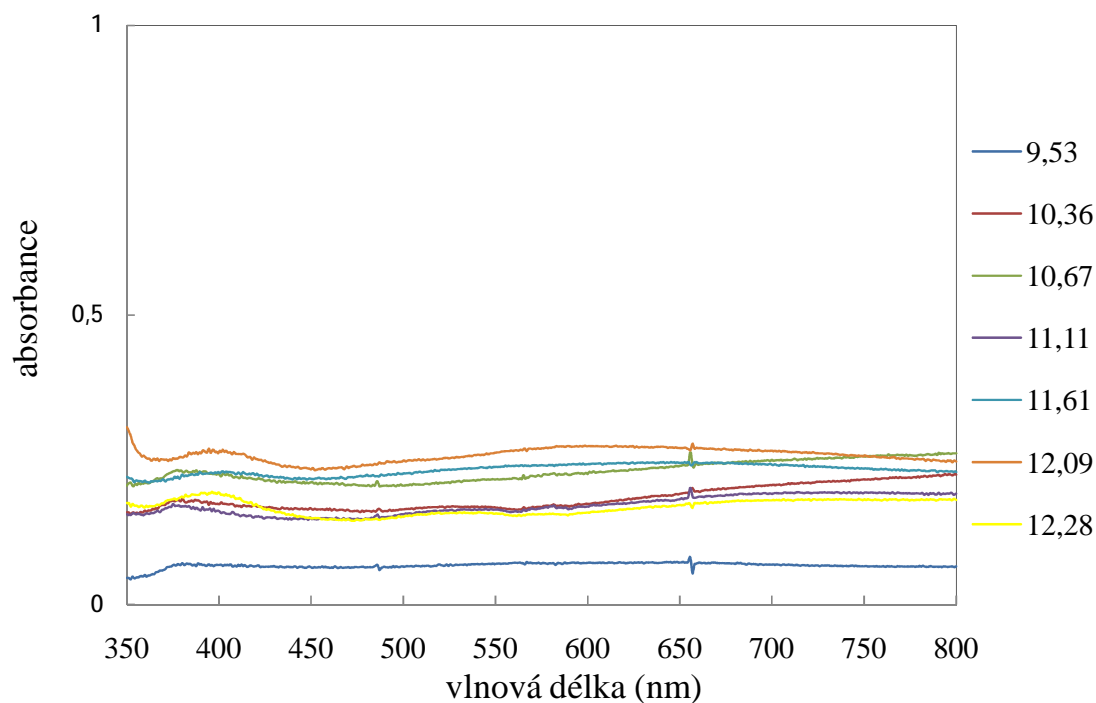
4.1.5. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Tabulka 6: Velikost připravených částic stříbra a pH reakčního systému

První sada měření		Druhá sada měření		Třetí sada měření	
pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)
9,53	153,1	9,66	196,2	9,55	153,1
10,44	408,2	9,97	311,9	9,98	330,3
10,67	468,3	10,84	441,8	10,65	379,2
11,11	490,8	11,11	445,4	11	361,1
11,61	455,8	11,71	373,6	11,64	349,3
12,09	323,7	12,22	321,3	12,19	349,3
12,28	411,8	12,42	371,3	12,43	396,1



Graf 9: Závislost velikosti částic stříbra na pH při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$



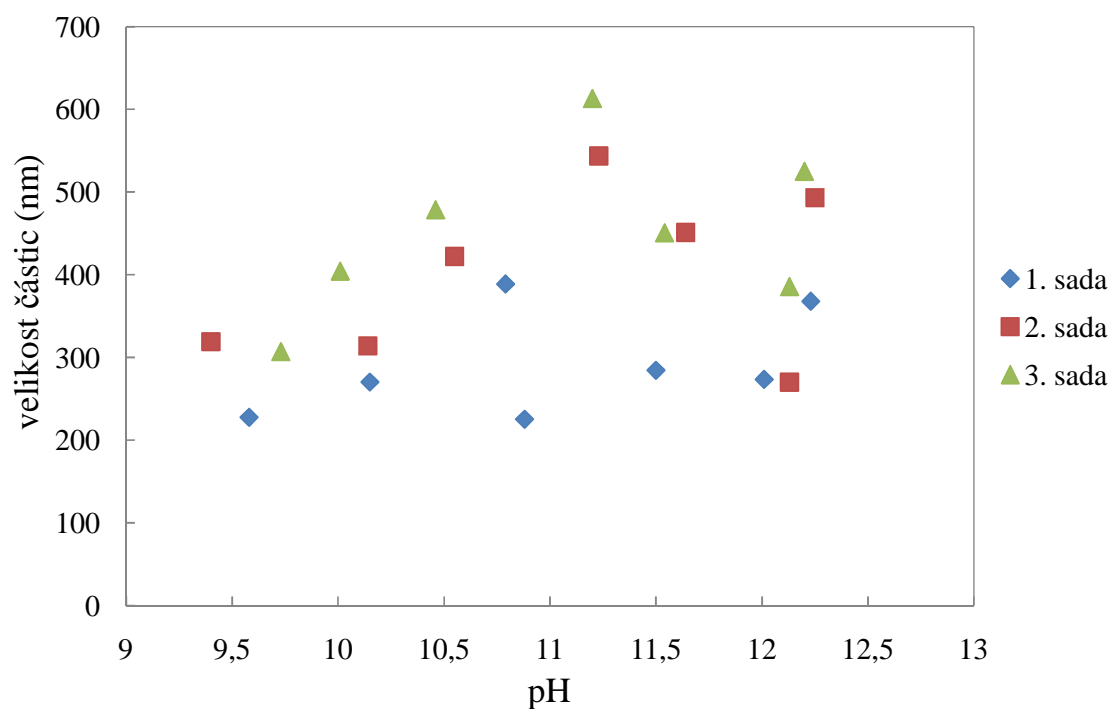
Graf 10: Spektra připravených částic stříbra při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (legenda popisuje pH reakčního systému)

Při koncentraci siřičitanu $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ byl paradoxně pozorován poměrně výrazný nárůst průměrných velikostí částic od přibližně 150 nm do 400 při změně pH od 9,5 do 11. Za touto hodnotou pH byla průměrná velikost opět nezávislá na pH a pohybovala se okolo průměrných 350 nm. Velikost částic stříbra připravených při této koncentraci se pohybovala v rozmezí od 150 do 450 nm. Pozorovaná změna průměrných velikostí částic stříbra se však neprojevila na záznamech UV/VIS absorpčních spekter. Tato nekonzistentnost, včetně pozorované neobvyklé závislosti budou předmětem dalšího výzkumu.

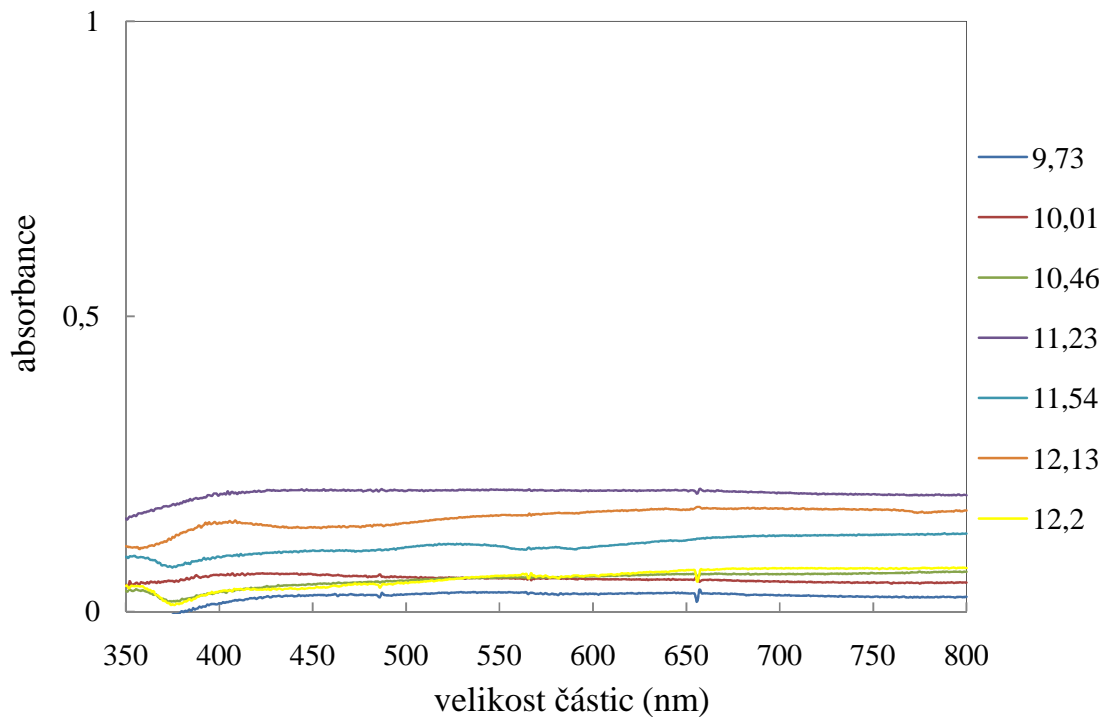
4.1.6. Velikost částic připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů při finální koncentraci siřičitanu $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$

Tabulka 7: Velikost připravených částic stříbra a pH reakčního systému

První sada měření		Druhá sada měření		Třetí sada měření	
pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)	pH	velikost (nm)
9,58	227,6	9,4	319	9,73	306,9
10,15	270,2	10,14	313,8	10,01	404,3
10,79	388,7	10,55	422,1	10,46	478,6
10,88	225,2	11,23	543,6	11,2	613,2
11,5	284,4	11,64	451,2	11,54	450,7
12,01	273,4	12,13	270,1	12,13	385,6
12,23	367,8	12,25	493,3	12,2	525,1



Graf 11: Závislost velikosti částic stříbra na pH při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$



Graf 12: Spektra připravených částic stříbra při výsledné koncentraci Na_2SO_3 $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ (legenda popisuje pH reakčního systému)

U poslední finální koncentrace siřičitanu $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$, tedy u nejvyšší koncentrace, se žádná výrazná závislost velikosti částic na pH neprokázala. U této koncentrace se také ukázala horší míra reprodukovatelnosti přípravy, která byla zřejmě způsobena vyšší mírou nekontrolované agregace připravených částic způsobenou právě přebytkem siřičitanu. Z absorpčních spekter můžeme odvodit, že připravené částice stříbra dosahují větších velikostí, protože nemají výraznější pík (Graf 10), což potvrzuje údaje z DLS. Velikost částic stříbra připravených při této koncentraci se pohybovala v rozmezí od 220 do 600 nm.

5. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá sledováním vlivu koncentrace siřičitanu sodného společně se sledováním vlivu pH na velikost částic stříbra připravených redukcí siřičitanového komplexu stříbrných iontů. Jako redukční látka byla použita kyselina askorbová. Velikost připravených částic byla měřena metodou dynamického rozptylu světla (DLS) a pro kontrolu těchto výsledků byly použity také snímky z transmisního elektronového mikroskopu. Pro charakterizaci částic byla také použita UV/VIS spektroskopie.

Ze získaných výsledků je patrné, že s rostoucí koncentrací siřičitanu v reakčním systému narůstala průměrná velikost částic stříbra. Výjimku tvoří finální koncentrace $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ u které byl při nižších hodnotách pH pozorován pokles velikostí částic. Největší vliv hodnoty pH na velikost částic lze pozorovat u koncentrace $0,005 \text{ mol.dm}^{-3}$ a $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. U první z uvedených koncentrací je jasné minimum vidět mezi pH 10 a 11 a velikost připravených částic se pohybovala kolem 60 nm. U druhé z výše uvedených koncentrací pozorujeme minimum mezi pH 9,5 a 10, kdy se velikost částic pohybovala kolem hodnoty 150 nm. U ostatních koncentrací se výraznější závislost velikosti částic na pH neprojevila. Na TEM snímcích odebraných při finální koncentraci siřičitanu $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$ byly pozorovány částice stříbra s velikosti kolem 300 nm, na jejichž povrchu byly patrné výběžky. Tyto výběžky by měly být vysoce efektivní v Ramanově povrchem zesílené spektroskopii (SERS). Při mých měřeních se toto bohužel nepotvrdilo, vysoká efektivita se neprojevila, a proto bude v této oblasti potřeba dalšího zkoumání.

6. Literatura

1. Dostupné z: www.chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf, staženo dne 2. 4. 2011
2. Yin Y, Li Z, Zhog Z, Gates B., Xia Y, Venkateswaran S.: *J of mat chem.* 2002, 12, s. 522-527.
3. Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav.* 5th ed. Praha: VŠCHT Praha, 2005.
4. Zhao J., Jensen L., Sung J, Zou S., Schatz G. C., Van Duyne R. P.: *J Am Chem Soc.* 2007, 129, s. 7647-7656.
5. Kvítek L., Pucek R.: *J mat chem.* 2005, 15.
6. Kvítek L., Panáček A., *Základy koloidní chemie.* Olomouc 2007.
7. Červenáková L., *Studium přípravy a časové stability nanočástic stříbra.* Olomouc, 2008. 50 s. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta.
8. Pouchlý J., *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav.* Praha: VŠCHT Praha, 2008.
9. Kašíková N., Marek Z., Sovová A., Tulach J.: *Analytická a koloidní chemie.* Vysoká škola zemědělská v Praze: Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1971.
10. Komers K.: *Základy koloidní chemie.* Pardubice: Univerzita Pardubice, fakulta chemicko – technologická, 1996.
11. Sovová A.: *Vybrané kapitoly z fyzikální a koloidní chemie.* Vysoká škola zemědělská v Praze: Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1959.
12. Shaw D. J.: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry.* Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003.
13. Fisher O., et al., *Fyzikální chemie (termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy).* Praha: Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1984.
14. Ščukin E. D., et al., *Koloidní chemie.* Praha: Academia Praha, 1990.
15. Jackson K., Johann Ch.: *CHEMagazín.* 2007, 1, ročník XVII
16. Vojuckij S. S.: *Kurs koloidní chemie.* Praha: SNTL, 1984.
17. Jensen T., et al. Electrostatics of noble metal nanoparticle and nanoparticle clusters. *Journal of Cluster Science.* 1999, 2, s. 295-317.

18. Holoubek J., Some applications of light scattering in materials science. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*. 2007, 106, s. 104-121.
19. Řezanka P., Nanočástice – Nanočástice I, Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tématikou, ročník 7, dostupné z: www.ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1, staženo dne 29. 3. 2011
20. Dostupné z: www.kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/APREDN-07/32-Stabilita-disperz%ED.doc., staženo dne 29. 3. 2011
21. Goia D. V., Matijevic E.: *New J Chem*. 1998, s. 1203-1215
22. Leopold N., Lendl B.: *J Phys Chem B*. 2003, 107, s. 5723-5727.
23. Pucek R., Kvítek L., Hrbáč J.: *Chemica*. 2004, 43.
24. Van Hying D. L.; Zukoski C. F.: *Langmuir*. 1998, 14, s. 7034-7046.
25. Kvítek L., et al. *Nanočástice stříbra – příprava, vlastnosti a aplikace*, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Rožnov pod Radhoštěm 2009, Nanocon 2009, 8, ISBN 978-80-87294-12-3.
26. Panáček A., et al. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Charakterization, and their Antibacterial activity. *J. Phys. Chem. B*. 2006, 110, s. 16248-16253.
27. Sondi I, Goia D. V., Matijevic E: *J Colloid Interface Sci*. 2003, 260, s. 75-81.
28. Dostupné z: www.koloidni-strebro.com, staženo dne 5. 4. 2011
29. Dostupné z: www.hydrofiber.co.uk/engb/cvthy-products/hyinternapag.html, staženo dne 22. 3. 2011
30. Dostupné z: www.silver-colloids.com, staženo dne 22. 3. 2011
31. Panáček A., et al. Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida* spp. *Biomaterials*. 2009, 31, s. 6333-6340.
32. Ning B. I., et al. Analysis of immunoreaction with localized surface plasmon resonance biosensor. *Spectrochimica Acta Part A*. 2010, 75, s. 1163-1167.
33. Chaki N. K.; Vijayamohan K. Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*. 2002, 17, s. 1-12.
34. Haes A. J., et al. Detection of a Biomarker for Alzheimer's Disease from Synthetic and Clinical Samples Using a Nanoscale Optical Biosensor. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, s. 2264-2271.
35. Jana N. R.; Sau T. K.; Pal T., Growing Small Silver Particle as Redox Catalyst. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, s. 115–121.

36. Dostupné z: www.vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/hesla/kyselina_askorbova.html,
staženo dne 5. 4. 2011
37. Prucek R; et al., Silver colloids – methods of preparations and utilization: Př.F. UP
2004, *Chemica* 43, ISBN 80-244-0888-0, ISSN 0232-0061, s. 59- 67.
38. Příkryl J., *Využití nanočástic ve fluerescenční mikroskopii a Ramanově spektrometrii:*
Ústav analytické chemie AV ČR, Rožnov p. Radhoštem 2009, Nanocon 2009, 95,
ISBN 978-80-87294-12-3
39. Václavíková S., *Analýza DNA modifikované proti nádorově účinnými látkami pomocí
Ramanovy spektroskopie.* Brno, 2006. 37 s. Bakalářská práce. Masarykova univerzita
40. Rodriguez-Gattorno G., Diaz D., Rendon L., Hernandez-Segura G. O.: *J Phys Chem
B*, 2002, 106, s. 2482-2487.
41. Dostupné z: www.analytika.upol.cz/elektromigrace/docs/navody/ACHSB/pdf/05.pdf,
staženo dne 29. 3. 2011
42. Sun L., Zhang Z. J., Dang H. Y.: *Mater Lett* 2003, 57, s. 3874-3879.
43. Li Y. S., Cheng J. S., Coons L. B.: *Spectrochim Acta A* 1999, 55, s. 1197-1207.

Obrázky

Obr. 1.: Křivka interakční energie

Dostupné z: www.kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/APREDN-07/32-

Stabilita-disperz%ED.doc, staženo dne 5. 4. 2011

Obr. 2: Stabilizace elektrostatická a stérická

Dostupné z: www.ksicht.natur.cuni.cz/media/serialy/nanocastice-1/stabilizace.png,

staženo dne 5. 4. 2011

Obr. 3.: Kyselina askorbová

Dostupné z: www.garuan.blogspot.com/2011/03/ascorbic-acid-molecule.html,

staženo dne 5. 4. 2011

7. Summary

This bachelor thesis deals with monitoring influence of concentration of sodium sulphite together with monitoring the influence of pH on the size of silver particles which were prepared by reduction of silver sulphite complex. Ascorbic acid was used as reducing agent. The size of prepared particles was measured by dynamic light scattering (DLS) and for control of these results were also used images from a transmission electron microscope. For characterization of particles was also used UV / VIS spectroscopy.

From obtained results it is obvious that with increasing concentration of sulphite in the reactionary system, average size of silver particles were growing. Exception is the final concentration $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ in which was observed a decrease in the size of particles at lower pH values. The biggest effect of pH on particle size can be observed at concentration $0,005 \text{ mol.dm}^{-3}$. The first of the above concentrations observe a clear minimum between values of pH 10 and 11 and the size of prepared particles was about 60 nm. The second of the above concentrations observe the minimum between values of pH 9,5 and 10, when size of particles ranged around a value of 150 nm. In other concentrations wasn't seen more pronounced dependence of particles size on the pH values. The TEM images which were taken in the final concentration of sulphite $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$ showed that silver particles with size about 300 nm have on the surface visible protrusions. These protrusions should be highly effective in surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). In my measurements unfortunately didn't show that, the high efficiency wasn't seen, and therefore it will be need more study in this scientific field.