

Koloidní zlato

Tradiční rekvizita alchymistů v minulosti – sofistikovaný (nano)nástroj budoucnosti?

Dominika Jurdová

Gymnázium Velké Meziříčí, D.Jurdova@seznam.cz

Tereza Bautkinová

Gymnázium Botičská, tereza.bautkinova@gybot.cz

Katarína Čičová

Bilingválne slovensko-španielske gymnázium, katarina.cicova98@gmail.com

Abstrakt

Předkládaná práce se věnuje přípravě a charakterizaci koloidního zlata, neboli zlatých nanočástic rozptýlených ve vodném roztoku. Tyto částice jsou v současné době středem výzkumu pro svá možná uplatnění například v medicíně, či materiálovém inženýrství. Mezi hlavní přednosti zlatých nanočástic patří mj. optické vlastnosti laditelné velikostí a tvarem nanočástic. Hlavním cílem experimentu bylo ověření závislosti poměru stran syntetizovaných zlatých nanotyčinek (nanočástic tyčinkovitého tvaru) na optické projevy těchto roztoků. K charakterizaci připravených disperzí byl využit rastrovací elektronový mikroskop a optický spektrofotometr.

Úvod

Zlaté nanočástice člověka doprovází již po staletí. První zmínky pochází ze starověké Číny, kdy byly tyto koloidní roztoky pro svou rubínovou barvu považovány za zázračný elixír života. Ve středověku se zlaté nanočástice využívaly k barvení skla, které tak získalo sytě červenou barvu. Do 20. století byli lidé přesvědčeni, že jsou roztoky zlatých nanočástic schopny diagnostikovat řadu chorob, např. i syfilis. V současnosti je intenzivně studována možnost použití zlatých nanočástic v řadě aplikací, např. pro cílenou léčbu rakoviny, kdy je využívána silná absorpce světla nanočástic a transformace této energie v teplo.

Vlastnosti koloidního zlata

Koloidní zlato představují malé nanočástičky zlata rozptýlené ve vodném roztoku. Takovýto systém má jedinečné optické vlastnosti způsobené interakcí dopadajícího světla s

vodivostními elektrony nanočástice. Tento jev je odborně nazýván jako lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance. V prvním přiblížení se jedná o oscilace elektronového oblaku částice při excitaci dopadajícím elektromagnetickým zářením a projevuje se mj. rezonančně zesílenou absorpcí a rozptylem světla. Jev lokalizované povrchové plazmonové rezonance je silně závislý na velikosti a tvaru nanočástic. Např. roztok kulových zlatých nanočástic má červenou barvu z důvodu silné absorpce a rozptylu zelené složky světla. Pro nanotyčinky dochází k rozštěpení absorpčních pásů, a tak se barva roztoku může silně odlišovat. Tato skutečnost se tak stala předmětem našich experimentů.

Metodika

V našem miniprojektu byla k syntéze nanočástic použita metoda přerůstání zárodků. K přípravě byly použity následující chemikálie.

CTAB, cetyltrimethylamonium-bromid
Stabilizuje nanočástice (zabraňuje jejich shlukování).

HAuCl₄, kyselina tetrachlorozlatitá
Zdroj zlatých iontů.

NaBH₄, tetrahydridoboritan sodný a kyselina askorbová (AA)
Silné a slabé redukční činidlo.

AgNO₃, dusičnan stříbrný
Modifikuje růst částic. Koncentrace ovlivňuje velikost poměru stran tyčinek.

Při experimentech jsme využili následující přístroje:

Přístroj	Výrobce	Modelové označení
Rastrovací elektronový mikroskop	JEOL	JSM-7500F
Spektrofotometr	Ocean Optics	QE65000
Deuteriová lampa	Ocean Optics	DT – Mini

Nejprve byli připraveny zásobní roztoky potřebných chemických látek v požadovaných koncentracích (viz Tabulka 1 a 2).

Dále byli připraveny několik nanometrů velké zárodečné částice – do CTAB byla přidána HAuCl₄ a výsledný roztok byl zahřát na 45°C ve vodní lázni. Následně byla snížena teplota roztoků na 25°C, aby se zárodečné částice tvořily rovnoměrně. Přidán byl NaBH₄, který inicioval růst zárodků. Po dobu jedné minuty byl roztok homogenizován silným promícháváním a následně jemně promícháván po dobu jedné hodiny.

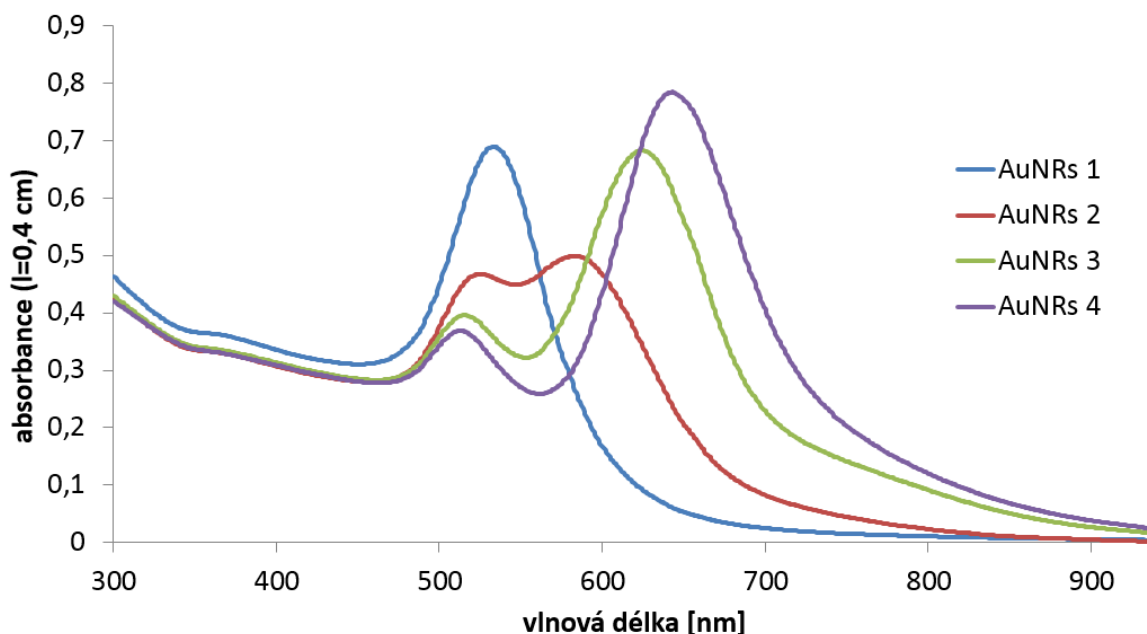
Dalším krokem syntézy byla příprava růstového roztoku. Nejdříve byl CTAB, voda a HAuCl₄ smíchán a zahřát na 45°C, aby došlo k navázání zlatých iontů na micely CTAB. Po vyjmutí z tepelné lázně bylo do něj přidáno AgNO₃ a AA a zchlazen na 22°C.

Posledním krokem v přípravě zlatých nanotyčinek bylo přidání zárodků do růstového roztoku. Pro co nejhomogennější přidání byly nejprve pipetou vstříknuty do pěny vytvořené nad hladinou a následně byl roztok protřepán.

Růst nanotyčinek probíhal po dobu dvou hodin ve vodní lázni o teplotě 22°C. Průběžně byl však kontrolován a v případě nálezu zkrystalizovaného CTAB byl rychle uveden do lázně o teplotě 45°C a opět navrácen do lázně o teplotě 22°C.

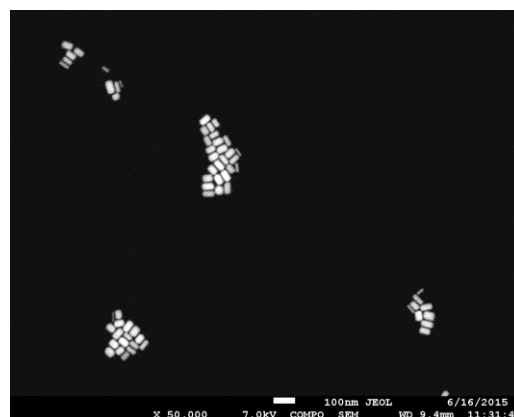
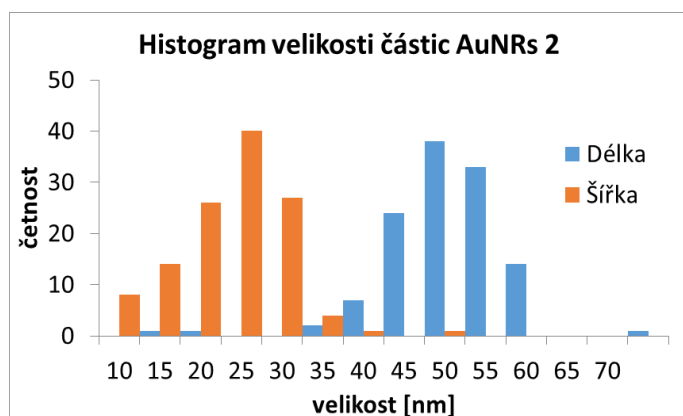
Absorbční spektra roztoků byla měřena pomocí optického spektrometru v kyteti o optické dráze 0,4 cm. Na grafu si lze povšimnout, že úměrně s příbytkem stříbra se tzv. podélný plazmonový pík posouvá do červené oblasti elektromagnetického záření. Tato skutečnost je zapříčiněna větším poměrem délky a šířky nanotyčinek.

Absorbční spektra vzorků

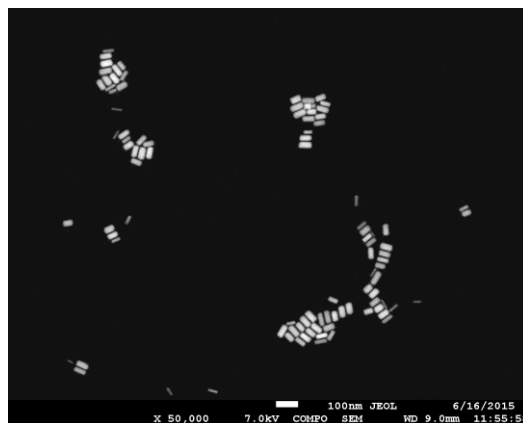
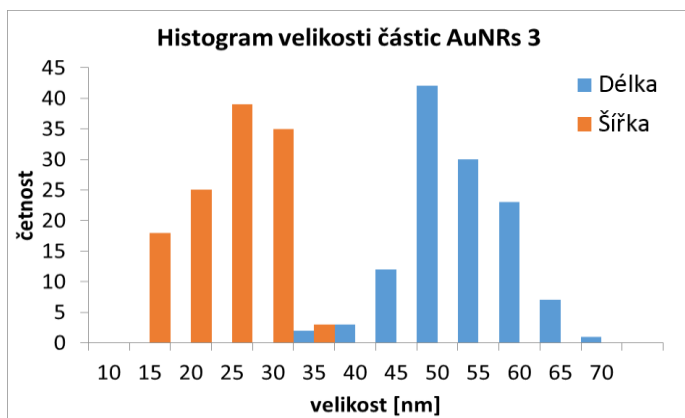


Odlíšných rozměrů nanotyčinek bylo docíleno proměnnou koncentrací AgNO_3 , přičemž bylo předpokládáno, že větší koncentrace AgNO_3 napomáhá k zvýšení poměru stran. Pro uchování totožného objemu všech vzorků byly růstové roztoky doplněny na 20 ml ultračistou vodou. Tyto skutečnosti jsou zaznamenány v tabulce 3.

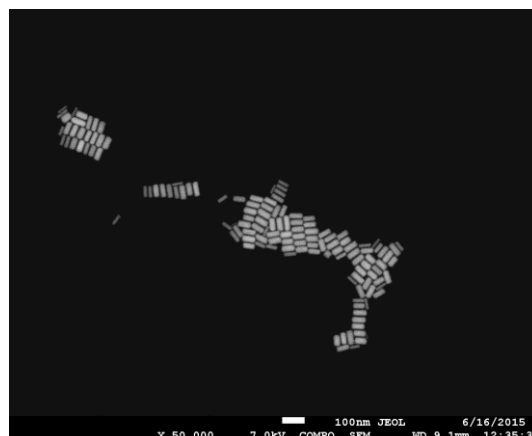
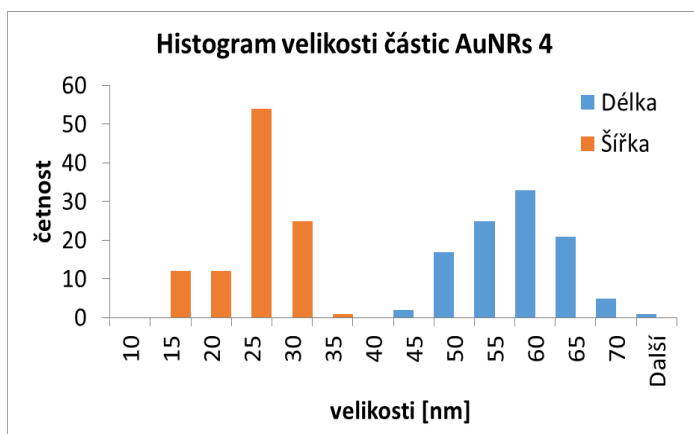
Velikosti a tvary připravených částic byly charakterizovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Pro toto měření byly syntetizované roztoky nanotyčinek 100x naředěny – 990 μl ultračisté vody a 10 μl AuNRs. Dále byl na sítku s polymerní vrstvou (primárně určenou pro transmisní elektronový mikroskop) pipetou bylo nanášeno 1 μl 100x naředěného roztoku nanočástic. Pro nejnižší hodnotu koncentrace vznikaly převážně částice kulového tvaru.



Střední délka	$(47,6 \pm 7,2)$ nm
Střední šířka	$(25,8 \pm 6,6)$ nm
Střední poměr stran	$(2,0 \pm 0,6)$



Střední šířka	(50,2±6,1) nm
Střední délka	(21,5±5,4) nm
Střední poměr stran	(2,5±0,7) nm



Střední délka	(55,5±5,7) nm
Střední šířka	(21,8±4,4) nm
Střední poměr stran	(2,6±0,651266) nm

Látka	Koncentrace	Objem
CTAB	0,11 M	4,55 ml
Ultračistá voda	X	137,72 μl
HAuCl ₄	101,82 mM	12,28 μl
NaBH ₄	10 mM	300 μl

Tabulka 1 - Parametry pro tvorbu zárodků

Látka	Koncentrace	Objem
CTAB	0,11 M	18,2 ml
Ultračistá voda	X	variabilní
HAuCl ₄	101,82 mM	98,213 μl
AgNO ₃	10 mM	variabilní

AA	0,1 M	130 μ l
Zárodky	X	24 μ l

Tabulka 2 - Parametry pro tvorbu růstového roztoku

Číslo vzorku	AgNO ₃	Ultračistá voda
AuNRs 1	10 μ l	1582 μ l
AuNRs 2	50 μ l	1522 μ l
AuNRs 3	90 μ l	1482 μ l
AuNRs 4	130 μ l	1442 μ l

Tabulka 3 - Přehled proměnných pro jednotlivé vzorky

Shrnutí

Charakterizací připravených zlatých nanotyčinek pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byl potvrzen předpoklad, že v růstovém roztoku obsahujícího více AgNO₃, vyrostou nanotyčinky s větším poměrem stran. Tato skutečnost má zásadní vliv na optické projevy nanočástic, které byly ověřeny změřením absorpčních spekter roztoků, resp. jejich odlišnou barvou.

Poděkování

Děkujeme pánům Ing. Filipu Havlovi a Ing. Filipu Novotnému, Ph.D. za výborné vedení při zpracovávání miniprojektu a celému organizačnímu týmu Týdne vědy na Jaderce za realizaci této akce.

Reference:

- [1] NOVOTNÝ, F.: *Koloidní zlato: sofistikovaný (nano)nástroj budoucnosti?*, dostupné na: <http://www.tecnicall.cz/clanek/2012-01-zlato/>, čerpáno 16. 6. 2015
- [2] HAVEL, F.: osobní sdělení