

Příprava nanočástic stříbra pomocí UV záření a záření gama

S. Gabrielová
Gymnázium Jírovцова, Jírovцова 8, České Budějovice,
371 61, simcagab@seznam.cz

Abstrakt:

Nanočástice stříbra mají široké využití ve zdravotnictví i v průmyslu, proto je vhodné se zabývat různými metodami přípravy a proměňování těchto částic. Tato práce se věnuje zejména kondenzačním metodám přípravy pomocí UV a gama záření, dále pomocí urychlených elektronů neboli záření beta. Rozměr a množství částic byly zjišťovány laserovou refraktometrií, UV/VIS spektrometrií a s pomocí elektronového mikroskopu.

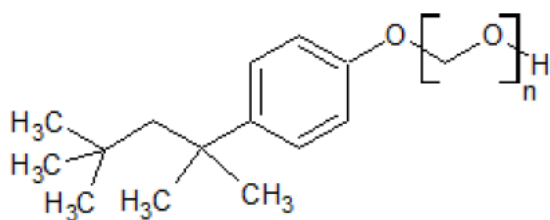
1 Úvod

Nanočástice jsou takové částice, jejichž alespoň jeden rozměr se pohybuje v rozmezí od 1 do 100 nm. Existuje mnoho metod, jak takovéto částice připravit. [1] Cílem této práce je seznámit s kondenzačními metodami přípravy, které využívají různých druhů záření, a dále s některými metodami zjišťování skutečných rozměrů a množství částic.

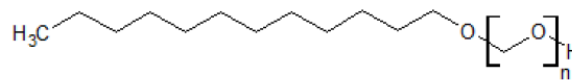
2 Výroba nanočástic stříbra

• Princip

Kondenzační metody přípravy spočívají ve tvorbě částic shlukováním jednotlivých atomů. [2] Tyto částice je poté třeba stabilizovat, neboť vzhledem ke své velikosti mají malý objem a velký povrch (velkou povrchovou energii) [2], k čemuž se využívá například asociativních koloidů. Asociativní koloidy tvoří v roztoku micely o rozměrech do 1000 nm. [3] V případě tvorby nanočástic stříbra se za tímto účelem do roztoku přidává například TRITON-X-100 (na obrázku 1) či BRIJTM L4 (na obrázku 2), který je však oproti prvnímu zmíněnému výrazně méně rozpustný ve vodě. [2] Hydrofobní je v obou případech alkylový konec, hydrofilní je díky přítomnosti kyslíků s volnými elektronovými páry konec druhý. Mírně modifikovaný (pomocí určitých látek obsahujících železo) vodný roztok AgNO₃ se stabilizátorem se za účelem vytvoření nanočástic ozařuje. Účelem záření je za pomoci vody z roztoku redukovat ionty Ag⁺. [1] Redukci je možné provést i chemicky bez využití jakéhokoli záření, ale těmto metodám se věnovat v této práci nebudu. Doba ozařování závisí na koncentraci roztoku, typu záření a dávce, kterou chceme aby roztok obdržel. Od obdržené dávky se odvíjí velikost vzniklých částic, jež závisí také na koncentraci stabilizátoru v roztoku. Před ozářením má roztok žlutavou, běžovou až světle hnědou barvu (závisí na volbě a koncentraci stabilizátoru).



Obr. 1 – TRITON-X-100, n=9-10 [1]



Obr. 2 – BRIJ™ L4, n=4 [1]

• UV ozařování

Při ozařování roztoku UV zářením produkovaným UV-výbojkami dochází k fotolýze vody a redukcí Ag^+ na Ag^0 . Při tomto druhu ozařování se mohou tvořit i jiné než kulovité tvary nanočástic, například tyčinkové, roztok poté získává zelenou barvu. [2] Tuto metodu však nelze považovat za příliš vhodnou k průmyslovému využití, neboť po určité době ozařování může dojít k výraznému poklesu tvorby nanostříbra [2], ozařováním se tvoří velké množství tepla, proto je při větší výrobě třeba zajistit chlazení, a odlišné tvary nanočástic nemusí být žádoucí.

• Gama ozařování

Gama záření způsobí rozložení vody na více různých komponent, z nichž k redukcí stříbra jsou vysoce účinné solvatované elektrony a radikál vodíku. [1] Ozařování gama zářením již tolik tepla neprodukuje, nemusí být tedy nutné chlazení ani v průmyslovém měřítku. Nicméně problémem může být sestavení dostatečně velkého gama zářiče pro průmyslové účely a také doba potřebná k ozáření. Při dávkách do 32 kGy může totiž v důsledku dlouhé doby potřebné k ozáření docházet k tvorbě velkých částic a vytvoření černého sedimentu. [2] Samotný roztok s nanočásticemi kulovitěho tvaru má hnědou až černou barvu, záleží na koncentraci.

• Beta ozařování

Beta záření lze produkovat lineárním urychlovačem elektronů. K redukcí stříbra poslouží stejným způsobem jako záření gama. Roztok také získá totéž zbarvení jako při ozáření pomocí gama záření. Výhodou této metody je vhodnost použití pro laboratorní i průmyslové účely, neboť lze ozařovat najednou poměrně velkou plochu, kudy mohou malé vzorky projíždět, či se tudy může přečerpávat velké množství roztoku. Toto přečerpání je možné udělat pouze jednou anebo cyklicky, kolikrát bude potřeba pro obdržení požadované dávky záření. Přestože se absorbance roztoku po určitém čase snižuje, jedná se o nejvhodnější metodu pro tvorbu nanočástic stříbra. Při dávce 32 kGy vznikají částice požadované novelikosti, totiž o průměru (12 ± 2) nm. [2]

Na obrázku 3 můžeme pozorovat barevnou změnu roztoku. Byl použit roztok o 0,1 molární koncentraci AgNO_3 se 2% TRITONu-X-100. Roztok číslo 1 je neozařený, zbylé dva roztoky byly ozářeny proudem urychlených elektronů. Roztok číslo 2 obdržel dávku 10 kGy a roztok číslo 3 dávku 40 kGy.



Obr. 3 – Barevná změna roztoku (1- 0 kGy, 2- 10 kGy, 3- 40 kGy)

3 Měření velikosti a množství částic stříbra

- **Laserová difraktometrie**

Velikost částic je možné zjišťovat například pomocí laserového difraktometru, totiž zařízení, ve kterém jsou na vzorek poslány dva různoběžné laserové paprsky, které se v roztoku odráží od částic a odražené paprsky jsou poté detekovány přístrojem. Pomocí velikosti difrakčního úhlu, vlnové délky záření a konstant je možné stanovit velikost částic. [2] Tento způsob je však velmi citlivý na chyby měření způsobené například zachycením nežádoucích částic ze vzduchu v roztoku a je velmi důležitá volba správného výpočtu pro danou situaci. Nicméně je touto metodou možné stanovit i kolik částic daných velikostí se nachází v roztoku.

- **Elektronový mikroskop**

Přesnější a věrohodnější metodou je měření velikosti částic pomocí elektronového mikroskopu, který dokáže z blízka vyfotit částice v roztoku na podkladové mřížce. Díky známým rozměrům mřížky je poté snadné určit velikost částic stříbra. Riziko možné nepřesnosti v důsledku nečistot je v porovnání s předchozí metodou menší.

- **UV/VIS spektrometrie**

UV/VIS spektrometr ozařuje vzorek postupně světlem o různých vlnových délkách z ultrafialového a viditelného spektra. Pro měření koncentrace se obvykle využívá změny absorbance ozářeného roztoku vůči neozářenému. Přístroj změří absorbanci roztoku v jednotlivých vlnových délkách. Pomocí toho je možné detekovat téměř výhradně částice stříbra (pokud případné nečistoty v roztoku absorbují světlo o jiných vlnových délkách), které pohlcuje světlo o vlnových délkách přibližně v rozmezí od 405 do 430 nm v závislosti na velikosti částic. [2] K výpočtu koncentrace se poté používá Lambert-Beerův zákon, který platí při rozdílu absorbance (ozářeného vzorku od neozářeného) 0 až 1, proto je nutné vzorky ředit

vodou a koncentraci získanou z Lambert-Beerova zákona poté přepočítat na původní množství. Lambert-Beerův zákon představuje následující rovnici:

$$A = \epsilon cd \quad (1)$$

A zde značí absorbanci, ϵ je molární absorpční koeficient, c značí koncentraci a d je tloušťka květy (dráha, kterou světlo urazilo v květi). [4]

4 Shrnutí

Nanočástice stříbra mají díky svým antibakteriálním účinkům široké spektrum použití od ochranných nátěrů proti plísní přes náplasti a ponožky až po léčiva. [2] Také jsou dobrými katalyzátory a mohou být využívány do solárních panelů a baterií. [1] Proto se kladou vysoké nároky na efektivnost, rychlost i cenu výroby. Z těchto hledisek se jako nejvhodnější metoda jeví ozářování urychlenými elektrony. Pro zjišťování rozměrů vzniklých částic je poté nejpresnější metodou využití elektronového mikroskopu. Ke zjištění množství vzniklých nanočástic je spolehlivou metodou spektrometrie.

Poděkování

Zvláštní poděkování patří váženému panu doc. Ing. Rostislavovi Silberovi, CSc. za velmi ochotné a detailní vysvětlení dané problematiky, poskytnutí cenných materiálů, seznámení s přístroji a celkové provázení projektem. Tímto bych také chtěla poděkovat studentovi FJFI ČVUT Patrikovi Beckovi za vysvětlení, ukázání a asistenci při práci se spektrometrem.

Reference:

- [1] WANGLE, T. *Radiační příprava nanostrříbra v micelárních systémech*. Praha, 2013. 40 s. Bakalářská práce na Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze na katedře Jaderné chemie. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Rostislav Silber, CSc.
- [2] NYKL, P. *Kontrolovaná radiační syntéza Ag-nanočástic*. Praha, 2015. 45 s. Bakalářská práce na Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze na katedře Jaderné chemie. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Rostislav Silber, CSc.
- [3] URL <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Koloid>> poslední editace 29.2.2016 [citováno 20.června 2016]
- [4] URL < http://www.wikiskripta.eu/index.php/Lambert-Beer%C5%AFv_z%C3%A1kon> poslední editace 30.11.2015 [citováno 21.června 2016]