

Univerzita Karlova v Praze
Farmaceutická fakulta v Hradci Králové

Katedra farmaceutické technologie

Příspěvek k metodě přípravy nanočástic stříbra

Diplomová práce

V Hradci Králové 2008

Jana Ulahelová

Prohlašuji, že jsem prezentované výsledky získala samostatně pod vedením školitele. Informace jiných autorů jsou citovány a uvedeny v kapitole Literatura.

.....

školitel: Doc. RNDr. Milan Dittrich, CSc.

Abstrakt

Práce je zaměřena na hledání podmínek přípravy nanočástic stříbra, s co nejmenším rozměrem, Tollensovou metodou. V teoretické části je pojednáno o historickém i současném využití přípravků koloidního stříbra a o metodě DLS, která se využívá při měření velikosti nanočástic. Byl převzat optimalizovaný, již dříve publikovaný postup. Hlavní pozornost, v experimentální části, byla věnována zkoušení různých hydrodynamických podmínek přípravy a výběru nejvhodnějšího redukčního činidla. Důležitým kritériem byla jeho nízká toxicita a vysoká účinnost. Hodnocen byl intenzitní a objemový průměr částic a polydisperzita jejich velikosti.

Summary

The thesis is intended on the looking for various conditions of silver nanoparticles preparation, with the smallest size, by Tollens method. The theoretical part concerns historical and contemporary advantage of colloidal silver preparations and reviews also method DLS, that is used for measurement of nanoparticles size. The optimized preparation procedure was published earlier. The main attention in experimental work was payed to the testing of various hydrodynamical conditions of the preparation and to choice the most suitable nucleating and reduction agent. The important criterion was low toxicity and high efficiency of them. The intensity and volume diameters of particles and polydispersity index of their size was the main measured characteristics.

Obsah

Seznam zkratk	7
Úvod	8
1. Teoretická část	9
1.1. Historie koloidního stříbra	9
1.2. Vlastnosti koloidního stříbra	12
1.2.1. Obecný popis produktů koloidního stříbra	12
1.2.2. Optimální velikost částic stříbra.....	13
1.2.3. Koncentrace produktů obsahujících nanočástice stříbra	13
1.3. Mechanismus účinku	14
1.4. Příprava a výroba nanočástic stříbra	15
1.4.1. Disperzní metoda – Rozbití laserem	15
1.4.2. Kondenzační metoda – Chemická redukce	16
1.4.3. Kondenzační metoda – Fotochemická redukce a radiolýza ...	16
1.4.4. Kondenzační metoda – Příprava organických disperzí stříbra (organosoly)	17
1.5. Ovlivnění vlastností koloidních částic stříbra při přípravě .	17
1.5.1. Použití fotografických vývojových systémů	17
1.5.2. Vliv koncentrace ostatních činitelů na velikost částic	18
1.6. Využití stříbra v současné době	20
1.6.1. V péči o zdraví.....	20
1.6.2. V potravinářství	21
1.6.3. V průmyslu	21
1.6.4. Plasty a textil	21
1.6.5. K chemickým analýzám a v technologii.....	22
1.6.5.1. SERS a SERRS	22
1.6.5.2. Katalytické činidlo.....	23
1.7. Komerční přípravky koloidního stříbra	23
1.8. Princip měření velikosti nanočástic	25
1.8.1. Dynamický rozptyl světla.....	25
1.8.1.1. Korelační funkce	26
1.8.1.2. Číselná, objemová a intenzitní distribuce.....	26

1.8.1.3. Měření velikosti částic	27
2. Cíl práce	28
3. Experimentální část	29
3.1. Použité přístroje	29
3.2. Použité chemikálie	29
3.3. Seznam pomůcek	30
3.4. Obecný postup přípravy koloidních částic stříbra	30
3.5. Roztoky a kádinky	31
3.6. Měření velikostí částic	31
3.7. Změny v obecné přípravě koloidních částic stříbra	32
3.7.1. Disperze bezvodého koloidního oxidu křemičitého (Silica, SiO ₃) a laurylglykosidu a jejich vliv na velikost nanočástic stříbra ...	32
3.7.2. Vliv koncentrace amoniaku	33
3.7.3. Změny ve složení redukčního činidla, nahrazování maltózy za LG v různých poměrech	34
3.7.4. Vliv ultrazvuku (UZ)	35
3.7.5. Použití disperze U1 na tvorbu krystalizačních jader v dalších disperzích	36
3.7.6. Využití mikrovlnného záření (MV) při přípravě koloidních částic stříbra	36
3.7.7. Ovlivnění velikosti částic čištěnou vodou a vodou na injekce.	37
3.7.8. Vliv přidaného polymeru na velikost nanočástic stříbra v disperzi	39
3.7.9. Všeobecné poznámky k experimentální části	40
4. Tabulky a grafy	41
4.1. Celkový přehled disperzí	41
4.2. Tabulky jednotlivých disperzí	43
5. Diskuze	69

5.1. K zaměření a metodice práce.....	69
5.2. Nukleační přísada	69
5.3. Směsi maltózy a laurylglykosidu jako redukční činidla.....	70
5.4. Amoniak jako komplexační složka	71
5.5. Laurylglykosid jako redukční činidlo	72
5.6. Vliv ultrazvukového pole	73
5.7. Vliv nukleačních jader stříbra	73
5.8. Vliv mikrovlnného záření.....	74
5.9. Vliv znečištění vody nanočásticemi	74
5.10.Vliv polymerní složky.....	75
6. Závěry.....	77
7. Literatura.....	78

Seznam zkratk

A	amoniak
D	čištěná voda, připravená reverzní osmózou
Q	voda na injekce
INT	intenzita
J	jádra koloidního stříbra
K	komerční přípravek (Ag 100 koloidní stříbro)
LG.....	laurylglykosid
MM.....	magnetická míchačka
M	polymery
O	disperze dle postupu, který vypracoval Dr. L. Kvítek z UP Olomouc (tzv. "Olomouc")
R	poměr redukčních činidel
P1, P2, P3	píky v grafu
PI	polydisperzní index
PVP.....	polyvinylpyrrolidon
S.....	bezvodý koloidní oxid křemičitý
U, UZ.....	ultrazvuk
VOL.....	objem
V, MV.....	mikrovlnění, mikrovlnná trouba
VP/VA.....	kopolymer vinylpyrrolidonu a vinylalkoholu

Úvod

V současné době se lékaři i vědci častěji setkávají s problémem výskytu nových nebezpečných infekcí. Dále se objevují nové viry, bakterie i plísňe a také nemoci, které byly dávno považované za překonané. Čím dál častěji se také budeme setkávat s rezistencí těchto patogenů na běžně užívaná antibiotika. Proto se hledají nové preparáty, které by byly účinné. Jedním z nich může být i stříbro, v různých formách, které bylo známé již v dávných dobách jako tzv. přírodní antibiotikum.¹

Velký význam má stříbro i v oblasti chemie, rychle se rozvíjí chemie koloidní a s ní úzce související příprava a studium nanočástic. Využití často závisí na velikosti a je velmi široké od biologie, přes medicínu až po stavební díly nanotechnologie a nanosenzory v elektrotechnice.^{2,3}

V moderní technologii se těší velkému zájmu hlavně stříbro, díky svým vlastnostem a snadné přípravě je nejužívanějším z kovů. Jeho význam nastal při použití v povrchově rozšířené Ramanově spektroskopii (SERS). Zde stříbro způsobilo zvýšení citlivosti měření, což umožnilo odhalit dokonce jedinou molekulu navázanou na povrchu stříbra.

Právě pro své specifické vlastnosti a široké použití jsou nanočástice koloidního stříbra jedny z nejvíce studovaných.^{4,5,6}

1. Teoretická část

1.1. Historie koloidního stříbra

Znalost a využití stříbra sahá až do starověkých civilizací. Už tenkrát se stříbro pro své vlastnosti používalo Řeky a Římany na výrobu kuchyňských náčiní a k zastavení růstu mikroorganismů v potravinách. Například v Americe se běžně házel stříbrný dolar do nádob s mlékem, aby se nekazilo růstem bakterií a hub.¹ Z tohoto kovu se vyráběly též přístroje, nádobí i šperky, které měly chránit před chorobami a předcházet jejich šíření a vzniku epidemií.⁷

Již ve spisech Paracelsa, lékaře a alchymisty, najdeme články o hojivých vlastnostech stříbra. Na konci 19. stol. Karl Wilhelm von Nägeli, botanik a objevitel chromozomů, našel antimikrobiální efekt stříbra, který je založen na přítomnosti stříbrného iontu. Ve stejné době německý gynekolog, porodník a lékař, Dr. Carl Crede, propagoval používání roztoku dusičnanu stříbrného v očních kapkách pro novorozence a tím prakticky vymýtil výskyt slepoty u novorozenců, která byla způsobena kapavkou. Na přelomu 20. stol. Dr. William Halstead obhajoval použití stříbra v obvazech a krytích ran. Největší využití těchto krytí nastalo po 2. světové válce. Dalším významným bodem v historii byl konec 60. let 20. stol., kdy Dr. Charles L. Fox, Jr., bakteriolog, sloučil dvě antibakteriálně známé látky dusičnan stříbrný a sulfadiazin a použil je na spáleniny. Takto vznikla stříbrná sůl sulfadiazinu používaná na ošetření a prevenci infekcí u popálenin (ve velkém využito během války ve Vietnamu).

Další významný objev byl učiněn na začátku 20. stol. a to, že elektricky produkováné stříbrné ionty zvyšují přirozenou krevtvorbu a způsobují nárůst bílých krvinek, které se podílí na zvýšení imunitního systému, čistí krev od patogenů a toxinů. Robert O. Becker, M.D., dvakrát nominovaný na Nobelovu cenu, zjistil, že elektricky vygenerované stříbrné ionty jsou schopny urychlit dobu hojení až o 50%. Elektricky vyrobené stříbrné ionty jsou mnohem

efektivnější v zabránění růstu bakterií, než stříbrné soli (dusičnan stříbrný a oxid stříbrný).

Stříbro má široké spektrum antimikrobiální účinnosti, o čem svědčilo i jeho široké použití v medicíně před objevem antibiotik na počátku 20. stol. Stříbrem se léčily mnohé vážné choroby, včetně kapavky, angíny, kašle a tyfu.⁸

Jak se ale prokázalo, nejsilnější vlastnosti má stříbro jako antibiotikum ve formě koloidu, kde jsou částice a atomy kovového stříbra suspendovány v čisté vodě.⁷ Koloid má též zvláštní povahu, protože si bez ohledu na povahu prvku zanechává vždy důležité vlastnosti nosiče, jako je teplota tuhnutí, varu, objem, odpor aj. Koloidy jsou obsaženy ve všech živých organismech, patří sem například lidská krev, lymfa či mozkomíšní mok.⁹

Koloidní stříbro znamená v oboru nanotechnologie mnoho, protože jde o schopnost uplatnit určité vlastnosti hmoty, která je rozptýlena do částic velikostí jednotek až desítek nanometrů. Prakticky první nanotechnologií nového věku byla tvorba fotografií, založená na citlivosti halogenidů stříbra na světlo. Halogenidy se při expozici světlem fotolyzují (za vzniku nanočástic stříbra) a vzniká fotografický obraz za pomoci chemického zesílení, což je redukce stříbrných iontů za vzniku viditelných částic stříbra.¹⁰

První produkt koloidního stříbra byl objeven na konci 19. století. Pro svou velmi malou velikost částic kovového stříbra mělo vysokou antimikrobiální účinnost.¹ Toto stříbro zničí více jak 650 druhů plísní, virů a bakterií.⁷ Od těch dob bylo koloidní stříbro používáno i v medicíně. Později jeho používání a vývoj velmi zpomalil objev sulfonamidů a dalších syntetických antibiotik. Důvodem, proč se o koloidním stříbre mluví poslední dobou častěji, je vznikající rezistence mikroorganismů na syntetická antibiotika a snížení jejich efektivity. Koloidní stříbro je přírodní antibiotikum, má efekt proti širokému spektru bakterií, je účinné a nedochází u něj k vytvoření rezistence. Kromě medicíny našlo koloidní stříbro uplatnění i v textilním průmyslu a v potravinářství.¹

Nadužívání však vede k toxickým projevům. Hlavně u dusičnanu stříbrného. Stříbro je schopno se ukládat do podkoží, projevem je argyrie, nebo do oční tkáně, nazýváno argyróza. S argyrií se můžeme setkat již ve středověku, kdy byly, hlavně u vládnoucích vrstev, používány stříbrné předměty k přípravě a konzumaci jídla. Odtud pochází označení “modrá krev“. Protože stříbro uložené v kůži způsobí šedavé zbarvení pleti. Tento stav je ireverzibilní, vysvětlen jako ukládání stříbra a indukce tvorby eumelaninu za pomoci slunečního záření. Argyrie je provázena methemoglobinémií, polycytémií, Addisonovou chorobou, karcinoidním syndromem a konvulzemi. Oční argyróza je spojená se špinavě šedým až hnědým zbarvením očí stříbrem z kapek nebo kosmetiky. Je opět ireverzibilní. Toxicita proto ovlivnila používání přípravků se stříbrem a také jejich koncentraci, která musela být nízká.^{11,12}

V současnosti už se objevily zprávy, že některé bakterie mohou obejít letální efekt stříbrných iontů, což potvrdilo několik studií.^{13,14,15,16}

Jak se později ukázalo, zjevná rezistence mikrobů byla dokázána mylně. Důvodem rezistence byla přítomnost chelatonu, např. aminokyselin, dále přítomnost neupravené vody, světla, teploty a dalších částic během pokusu.¹⁷

Jak již bylo uvedeno, s příchodem antibiotik bylo koloidní stříbro odsunuto z hlavního používání, ale stále se používá v některých mastech pro topickou aplikaci a v očních kapkách pro novorozence.¹⁸

V budoucnu se však počítá s tím, že se stříbrné ionty opět uplatní, protože si na ně patogeny nevytvořily rezistenci jako na některá antibiotika.¹⁹

Vzhledem k vzrůstající spotřebě současných nestandardních preparátů s obsahem koloidního stříbra, se FDA rozhodlo k regulačnímu opatření a od roku 1998 jsou léčivé přípravky s koloidním stříbrem přeřazeny z kategorie OTC produktů do non-GRAS, což znamená, že nejsou pokládány za bezpečné a účinné.¹¹

1.2. Vlastnosti koloidního stříbra

Stříbro v podobě koloidu je antiseptické, antimikrobiální, antibakteriální a antivirové. Koloidní stříbro je suspenze kovového stříbra (Ag^0) v destilované vodě. Nadměrnému hromadění se zabraňuje vlastní hydratací stříbra během výroby.²⁰

Koloidní stříbro se skládá z drobných částecek kovového stříbra, které se mohou shlukovat, a z atomů stříbra. Tyto shluky mají velikost od 1 do 100 nanometrů. Koloidní stříbro může být získáno jak rozptylem stříbrných částí, tak redukcí. V obou případech získáme částice kovového stříbra. Pokud tyto částice převedeme do roztoku, získáme koloidní roztok zvaný disperzní. To je rozdíl oproti pravým roztokům, které získáme rozpuštěním stříbrných solí. Pravý roztok obsahuje stříbrné ionty. Oba mají antimikrobiální aktivitu, ale jen roztok iontového stříbra může vyvolat argyrii. Důvodem je vstup iontů stříbra do krevního řečiště, zde se mohou slunečním zářením redukovat na čisté stříbro (Ag^0), které způsobí tmavě modré zbarvení pleti (argyrii). Naproti tomu čisté stříbro se v koloidní formě nevstřebává, prochází trávicím traktem a zcela se vylučuje. Nehrozí vstup do krve.¹

1.2.1. Obecný popis produktů koloidního stříbra

- sterilní a bez pyrogenů
- vysoce stabilní při skladování
- jednoduché disperze koloidního stříbra obsahují nejčistší stříbro a ultračistou vodu
- nejčastější koncentrace je 23 ppm, což je vhodné pro podání v medicíně
- průměrná velikost částic je 0,8 nanometrů
- difúzní koeficient iontů se blíží $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
- povrch částic (termodynamicky aktivní místa) se blíží 6 km^2 na cm^3 materiálu stříbra

- vhodné koncentrace a vlastnosti částic prodlužují terapeutický index stříbra v lidském těle

1.2.2. Optimální velikost částic stříbra

Průměr jednotlivých atomů stříbra je 0,3 nanometrů. Průměr stříbrného iontu se blíží 0,23 nanometrům. Shluk částic stříbra, který má 1 nanometr je složen z 31 atomů stříbra. Výrobní technologie dovoluje částicím stříbrných iontů zůstat v průměru 0,8 nanometrů. Přesto některé formy obsahují částice menší než je průměr, ty jsou stabilní pro mnoho let při pokojové teplotě a v originálních zapečetěných lahvích. Aktivním mikrobicidním činidlem stříbra je stříbrný ion, oproti stříbrným solím či neutrálnímu stříbru. To je důležité pro formy stříbra složené z agregátů. Čisté stříbro, formované do shluků koloidního stříbra, vyjádříme zeta potenciálem, protože shluky mohou zeta potenciál hromadit. Pokud se koloidní stříbro připraví kvalitně, pak mají částice vysoké hodnoty zeta potenciálu a udrží se extrémně malé.

Částice stříbra mohou, díky své stabilitě a velikosti, prostoupit buněčnou membránou lidského těla, stejně tak i u patogenů. Zde může částice stříbra prostoupit tak hluboko, až patogena zahubí.^{21,22,23}

1.2.3. Koncentrace produktů obsahujících nanočástice stříbra

Řada odborníků tvrdí, že hodnoty 20, 30 či 40 ppm mají logické oprávnění a že jen stříbro v této koncentraci přináší očekávaný efekt. Odvolávají se na skutečnost, že je stříbro krví roznášeno nerovnoměrně, v důsledku čehož jsou tkáně blízké lokalitě resorpce a hlavních krevních cest stříbrem zásobeny hojně, ale k perifériím oběhu se nedostane nic. Má-li stříbro relativně vysokou koncentraci, expanduje v krevním oběhu a dostane se tak i do vzdálených tkání.

Jejich oponenti mají také silné argumenty. Je-li koncentrace relativně vysoká (20 a více ppm), hrozí, že částice "vypadnou" ze suspenze a vytvoří sediment. Jelikož toho o resorpci stříbra obecně i v individuálních případech nevíme příliš mnoho, musíme počítat s tím, že může dojít, u příliš koncentrovaného koloidu, k dílčímu rozpadu suspenze během resorpce a k příjmu zoxidovaného stříbra, které nemá žádnou biologickou hodnotu, ale naopak může být pro metabolismus určitou zátěží.⁹

1.3. Mechanismus účinku

Koloidní stříbro má velmi vysokou schopnost zabíjet široké spektrum bakterií (G+ i G-), hub a kvasinek. Díky své velikosti částic, několik desítek nanometrů, má schopnost proniknout póry v membráně mikroorganismu a zde se navázat na životně důležitý dýchací enzym, který inhibuje, což způsobí smrt mikroba v několika minutách. Proti tomuto mechanismu si bakterie nemohou vytvořit rezistenci. Oproti antibiotikům má také další výhody, není škodlivé pro ostatní enzymy, absolutně bezpečné a netoxické pro lidské tělo, protože je jím zcela vylučováno.^{1,9,24}

Dnes však také víme, že koloidní stříbro zabíjí i "přátelské" bakterie, které jsou s člověkem v symbióze a díky nim fungují některé životně důležité pochody. Obývají například celý zažívací trakt, kde pomáhají vstřebávání živin. Následek působení stříbra na přirozené mikroorganismy není pro zdraví nebezpečný, ale nelze jej ani ignorovat. Při dlouhodobějším užívání se doporučuje přirozenou mikroflóru chránit a doplňovat, například užíváním komerčních přípravků s enzymy a laktobacily, nebo pomocí zakysaných mléčných výrobků.⁹

1.4. Příprava a výroba nanočástic stříbra

Nejčastější přípravou stříbrných nanočástic je redukce roztoků stříbrných solí. Jako redukční činidla z anorganických sloučenin mohou sloužit borohydrát sodný, hydrazin, peroxid vodíku, vodík a z organických sloučenin: citrát sodný, kyselina askorbová, formaldehyd, redukční cukry. Důležité je, aby stabilita a povrchová modifikace byla shodná s požadavky na aplikaci stříbrných částic.²⁵

Existují dvě hlavní metody: buď kondenzační, kdy se v homogenním systému z jednotlivých atomů nebo molekul tvoří nanočástice nebo submikročástice, nebo metodou rozptylu, kdy jsou rozrušovány velké částice. Disperzní metody jsou méně časté.²⁵

Jen okrajově mohu zmínit, že mnohé internetové stránky nabízí přístroje k domácí přípravě stříbra. Vše je založeno na metodě elektrolýzy nízkým napětím. K přípravě tak stačí několik baterií připojených k stříbrným elektrodám, umístěných ve sklenici vody. Z připojených elektrod se do vody uvolňují nepatrné částičky stříbra. U domácí přípravy však může dojít k několika chybám a výsledkem tak může být podřadný produkt.⁹

Výsledný produkt je nutno uchovávat v tmavých lahvích, chráněných před světlem. Důvodem je vliv slunečního UV záření, které je schopno snižovat kvalitu koloidního stříbra tím, že se částice shlukují.⁹

1.4.1. Disperzní metoda – Rozbíjení laserem

Je to experimentálně snadná a univerzální metoda, nehrozí znečištění chemickými činidly.²⁶ Naopak částice jsou extrémně čisté a mohou být použity pro studie SERS. Velikost částic je řádově v desítkách nanometrů a je závislá hlavně na vlnové délce, intenzitě laseru, na době ozáření a na přítomnosti přísad.²⁷

1.4.2. Kondenzační metoda – Chemická redukce

Jedná se o rozpuštění stříbrných sloučenin, stříbrné atomy jsou (při dostatečné síle redukčního činidla) formovány na jádra, která mohou (po dosažení kritické velikosti) růst a vytvořit stabilní stříbrné částice. Na výsledných vlastnostech částic závisí hlavně počáteční stav reakce. Polydisperzita částic je ovlivněna na druhé straně vedlejšími reakcemi, při kterých se mohou tvořit vedle existujících jader jádra nová a tím se zvýší polydisperzita. Snížení polydisperzity může být způsobeno rekrystalizací pod vlivem tzv. Ostwaldova zrání.²⁸ Současný rozvoj tzv. „mokrého procesu“ přípravy koloidních částic souvisí těsně s aplikací SERS.

Z redukčních činidel nás však nejvíce zajímají monosacharidy. Známa Tollensova reakce u sacharidů může být poupravena a využita k přípravě nanočástic stříbra.²⁹

Redukční činidla je možno i kombinovat. Například tak, že si vytvoříme zárodky malých nanočástic (10 – 20 nm), za použití borohydrátu. Ty pak slouží jako jádra pro další redukci stříbrných iontů, za použití slabších redukčních činidel. Získáme tak větší částice (stovky nm).³⁰

Mnoho aplikací však kromě velikosti požaduje specifickou morfologii. Příkladem může být redukce dusičnanu stříbrného ethylenglykolem v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP) za vzniku pravidelných nanočástic.³¹

1.4.3. Kondenzační metoda – Fotochemická redukce a radiolýza

Za redukční prostředky slouží radikály, které vzniknou z vhodných prekurzorů. Pokud směs obsahuje ještě stabilizátory, např. polymery nebo tenzidy, získáme velmi malé částice s úzkou velikostní distribucí.³² U řízené syntézy stojí za zmínku, že světlo navozuje přeměnu stříbrných nanočástic jak velikostně, tak morfologicky.³³

Roztoky stříbrných solí jsou ozářeny silným radiačním zářením, vytvořené elektrony a atomy vodíku jsou schopny redukce. Současně vzniklé hydroxylové radikály zpomalují redukční proces, výsledkem je disperze extrémně malých nanočástic.³⁴

V kondenzačních metodách se dá použít i ultrazvuk, má schopnost rozštěpit vodu na redukční vodík a hydroxylové radikály. Výsledné částice jsou velmi malé s úzkou distribucí.³⁵

1.4.4. Kondenzační metoda – Příprava organických disperzí stříbra (organosoly)

Přípravu můžeme rozdělit na dvě skupiny: fáze přenosu hydrosoly do organického rozpouštědla a přímá příprava disperze v organické fázi. Pro fázi přenosu je charakteristické užití tenzidu.³⁶ Dále je důležité využití stabilizátorů, jinak se nanočástice rychle shlukují.³⁷ Kvůli těžké rozpustnosti reaktantů jsou používány pro přípravu organických disperzí stříbra reakce v nepolárním rozpouštědle.

1.5. Ovlivnění vlastností koloidních částic stříbra při přípravě

1.5.1. Použití fotografických vývojových systémů

Byly prováděny pokusy s disperzí koloidního stříbra, připravenou způsobem chemické redukce z $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, použitím organických redoxních systémů využívaných ve fotografii. Velikost částic závisela na koncentraci siřičitanu v reakci a typu redukční sloučeniny.³⁹

Experimenty se siřičitanem stříbrným ukázaly, že jeho redukcí vhodnými činidly získáme koloidní stříbro převážně kulovitého tvaru. Pokud byl jejich rozměr větší, byly hexagonální. Zjistilo se i to, že pokud byla koncentrace siřičitanu v disperzi pod $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$, povrch hotových částic byl nepravidelný. Tato částice byly nestabilní a koagulovaly v několika desítkách minut. Bylo zjištěno, že čím je koncentrace siřičitanu nižší, tím jsou částice menší.³⁸ Tato závislost je však nelineární a závislá na redukčním činidle, které však hraje jen malou roli. Vše ovlivňuje hlavně koncentrace siřičitanu. Výše uvedenou metodou získáme částice o velikosti 150 – 700 nm.³⁹

1.5.2. Vliv koncentrace ostatních činitelů na velikost částic

Hlavní náplní bylo zkoumání částic, vzniklých jednostupňovou redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ různými redukčními cukry. Vzniklé částice měly určitý rozsah velikosti a jejich charakter byl sledován transmisí elektronovou mikroskopií (TEM), rozptylem světla (DLS), UV a VIS spektroskopií. Na velikost výsledných částic měl hlavní vliv výběr redukčního činidla a koncentrace amoniaku ve směsi. Syntetizované částice nacházejí uplatnění v rozšířené povrchové Ramanově spektroskopii (SERS).⁴⁰

Protože je velikost částic stříbra důležitá, je hlavní výzkum zaměřen na přípravu co nejmenších částic, řádově několik nanometrů až stovky nanometrů, dle požadavků aplikace. Dosud převládají metody chemické redukce roztoků stříbrných solí.^{41,42}

Nedávno byly popsány metody jednostupňové přípravy částic stříbra. Příkladem je redukce stříbrného komplexu s amoniakem za pomoci glukózy. Výsledkem je tzv. stříbrné zrcátko, reakce je známá jako Tollensova. Velikost částic ve stříbrném filmu je mezi 60 – 180 nanometry⁴³, u disperze stříbra v rozmezí 20 – 50 nanometrů⁴⁴, závisí to hlavně na koncentracích jednotlivých součástí v reakčním systému. Kromě koncentrace amoniaku můžeme měnit redukční činidlo, výběr je z celé řady sacharidů.⁴⁰

Principem přípravy koloidních částic stříbra je chemická redukce dusičnanu stříbrného v přítomnosti amoniaku, kde vznikl komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, který se redukoval příslušným sacharidem. Použity byly čtyři různé sacharidy: xylóza, glukóza, fruktóza a maltóza. Reakční pH se upravovalo pomocí roztoku hydroxidu sodného a to tak, aby reakce trvala 3-10 minut, při laboratorní teplotě, byla chráněna před světlem a míchána magnetickým míchadlem. Po každém pokusu byly použité nádoby vymyty ředěnou kyselinou dusičnou (1:1). Velikost částic byla měřena metodou DLS na zeta-nanosizeru.

Výsledky byly měřeny pro jednotlivá redukční činidla a při různých koncentracích amoniaku ve směsi od 0,005 do 0,02 mol.dm⁻³. Závislost na koncentraci amoniaku byla ověřena pokusy. Částice byly nejmenší u maltózy a při koncentraci amoniaku 0,005 mol.dm⁻³. Výsledné částice byly kulovitěho tvaru. Tvar a vzhled byl zjišťován pomocí TEM mikrosnímku.⁴⁰ Bylo také zjištěno, že se snižující se koncentrací amoniaku jsou částice menší.⁴⁵

Dalším důležitým poznatkem je stabilita koloidů, která je taktéž závislá na velikosti. Čím je velikost částic menší (pod 100 nanometrů), tím jsou disperze stabilnější, některé i několik měsíců. Zatímco ty s velkými částicemi jsou značně nestabilní, podléhají sedimentaci během několika hodin.⁴⁰

Je dobře známo, že aldózy jsou mnohem silnějšími redukčními činidly než ketózy. Což je taky patrné ze srovnání výsledků glukózy a fruktózy. Proto mají velký význam disacharidy, hlavně ty, které jsou složeny ze dvou aldóz, jako je maltóza. Ty způsobují významnou redukci. V průběhu reakce se totiž maltóza štěpí na dvě glukózy a tím dojde ke zvýšení koncentrace redukčního činidla prakticky na dvojnásobek. Tím se dá vysvětlit, proč získáme velmi malé částice kolem 45 nanometrů.⁴⁰

1.6. Využití stříbra v současné době

1.6.1. V péči o zdraví

Používá se v různých indikacích – perorální, oční, nosní či topické. Jde nejčastěji o potravinové doplňky. Řada těchto produktů je nabízena přes internet. Kde se též uvádí použití při nachlazení, chřipce, rýmě, kašli, krčních zánětech, zánětech dutin, průdušek a plic, dále při chrapotu a dýchacích problémech způsobených hleny v průduškách. Koloidní stříbro je rovněž doporučováno při angíně a TBC, u kvasinkových a mykotických infekcí, jako poševní mykóza, plíseň na nehtech, kůži, chodidlech, rukách nebo v dutině ústní. Pokud jde o vnější použití, koloidní stříbro pomáhá hojit infikované rány na těle, popáleniny, omrzliny, a to tím, že ničí bakterie a pomáhá rychlé regeneraci poškozené kůže.^{7,9}

Koloidní stříbro se dá používat také preventivně, pro zvýšení odolnosti organismu vůči infekcím, též při únavovém syndromu a k úpravě trávení.⁷

Dalším příkladem aplikace jsou cévky (katetry). Jejich používání je spojeno se zvýšeným výskytem nemocí, často i smrtelných. Stříbro je v tomto případě významnou alternativou v boji s rezistentními mikroorganismy.²⁴

Na závěr několik příkladů aplikace koloidního stříbra, jako primárního léku u diagnóz v Evropě a USA: akné, zánět víček, popáleniny, kožní plísně, infekční průjem, opary, malárie, chřipka, lupénka, tuberkulóza aj.

Mezi nejčastější vnější aplikace se řadí:

- výplachy – ústní dutina, pochva, konečník
- kapání do nosních dírek - jako prevence a léčba zánětů dutin
- výtěry – nosu i uší, dále potírání akné, vyrážek, ekzémů aj.
- dezinfekce - např. několik kapek do nápoje, do konzerv a zavařenin

- dezinfekce sprejem – pracovní plochy, popáleniny, otevřené rány, ponožky, plísně
- použití i u domácích zvířat, k dezinfekci jídla, pelechu, klece apod.
- u rostlin chrání před chorobami a parazity, u řezaných květin prodlouží jejich svěžest⁹

1.6.2. V potravinářství

Například k mikrobiálnímu čištění vody. Oproti chlóru má mnohé výhody: je netoxický, má okamžitý účinek, delší dobu působení, protože se neodpařuje, širší spektrum účinku a je ho potřeba menší množství.

Použití spočívá buď v přidání koloidního stříbra přímo do znečištěné vody (pro lidskou konzumaci, či dezinfekci) nebo ve filtraci vody přes filtry impregnované stříbrem (pro lidskou konzumaci). Tato druhá metoda je velmi ekonomická a výhodná.⁴⁶

1.6.3. V průmyslu

- Plavecké bazény – eliminace mikroorganismů přes vodní filtry napuštěné stříbrem a přidání koloidního stříbra do vody
- Chladicí věže (cooling towers) – jsou častým zdrojem Legionelly. Jsou dezinfikovány přidáním anorganického pevného nosiče stříbra nebo přímo přidáním pár kapek koloidního stříbra.⁴⁶

1.6.4. Plasty a textil

Kolidní stříbro i nanočástice stříbra mohou být zapracovány do různých substrátů a sloučenin a ty mohou být obsaženy v běžně užívaných předmětech,

jako jsou výrobky z plastů, textil, kosmetika, obrazy a další, ve kterých zajišťují antibakteriální vlastnosti. Některé z těchto produktů, obsahující stříbro, už jsou běžně na trhu. Nejčastěji jde o textil a plasty.

Pokud jde o věci s inkorporovaným stříbrem, které budou využívány v budoucnu, tak půjde hlavně o vnitřní povrchy ledniček, předměty v kuchyni, koupelně, dále chirurgické nástroje a materiály užívané v nemocnici, ale i kojenecké láhve.

Antimikrobiální agens se vpravuje do polymeru i sloučenin buď suchým smícháním ve formě prášku nebo mokřím mícháním ve formě roztoku, suspenze nebo disperze. Taktéž mohou být antimikrobiální činidla přidávána přímo na výrobních zařízeních (na vytlačovacích či hnětacích strojích). Polymery mohou obsahovat antimikrobiální látky v mnoha koncentracích, a to buď samotné, nebo v kombinacích na zvýšení účinku. Mezi nyní užívané polymery, do kterých se může vkládat například stříbro patří: HDPE, LDPE, PP, PA, PET, PU, PVC, akryláty a termosety.²⁴

Vlákna napuštěná stříbrem eliminují nebo snižují zápach enzymaticky rozloženého potu.¹¹

1.6.5. K chemickým analýzám a v technologii

1.6.5.1. SERS a SERRS

Nanočástice stříbra našly uplatnění i v další oblasti. Na počátku 70. let 20. století bylo zjištěno, že nanočástice stříbra zesilují signál v soustavě studované Ramanovou spektroskopií, tzv. povrchově zesílený Ramanův rozptyl (SERS) je citlivá spektroskopická metoda, schopná studovat jedinou molekulu adsorbovanou na stříbro.¹⁰

SERS – zvětšení Ramanova signálu molekulou adsorbovanou na koloidní částici je dáno buď elektromagneticky nebo chemicky. Mechanismus elektromagnetický je dán kmitáním elektronů.^{47,48} Chemický mechanismus je

založen na nábojovém přenosu mezi adsorbovanou molekulou a povrchem kovu, to je pozorováno v klasické Ramanově spektroskopii. Spojením obou mechanismů získáme povrchově rozšířenou rezonanční Ramanovu spektroskopii (SERRS).^{49,50,51} Dále se můžeme setkat s TERS (Tip Enhanced Raman Spectroscopy), která umožňuje odděleně studovat elektromagnetický a chemický příspěvek povrchového zvětšení.⁵²

1.6.5.2. Katalytické činidlo

Nanočástice stříbra jsou vhodné pro oxidaci organických sloučenin, jako je ethylen⁵³ a také pro redukci nitrosloúčenin.⁵⁴

Katalytická aktivita závisí na jejich velikosti a redoxním potenciálu.^{55,56}

1.7. **Komerční přípravky koloidního stříbra**

Koloidní stříbro, které se dnes používá, najdeme pod různými názvy jako Collargol, Proteinate, Vitellinate, Targesin a Targesin s boraxem nebo též anorganické substance stříbra jako Fosfargol a Leargol.²⁴

- Collargol – vyrábí Laboratorios Argenol, je silně antiseptický, má podobu lesklých zelených vloček nebo prášku, je uchováván v dobře uzavřených lahvích, chráněn před světlem, obsahuje 70-80% stříbra. V surovém stavu je toxický dráždí oči, dýchací systém a kůži. Při zasažení očí, či potřísnění je nutná první pomoc.⁵⁷
- Argentyn 23 – výrobce uvádí velikost částic 0,8 nm, což znamená obrovský povrch částic, vysokou absorpci a exkreci, koncentrace je uváděna 23 ppm, je naprosto bezpečný k dennímu užívání.

K výrobě se užívá ultračistá voda a sklo, které eliminuje kontaminaci mikroorganismy. Výrobce uvádí silný oligodynamický efekt stříbrných iontů, který se podílí na posílení imunity. Oligodynamický efekt spočívá v zabránění uvolňování radikálů superoxidu a ve zdravé regulaci toxinů.⁵⁸

- Ag 100 koloidní stříbro – s tímto preparátem se můžeme setkat i v České republice, jde o doplněk stravy k perorální i topické aplikaci.¹¹ Na trh jej dodává firma Pharma Aktiv. Přípravek má koncentraci částic koloidního stříbra 10 mg.l^{-1} (10 ppm) a velikost částic v řádu několika nanometrů.⁷

1.8. Princip měření velikosti nanočástic

1.8.1. Dynamický rozptyl světla

Zetasizer provádí měření velikosti částic i jejich zetapotenciálu pomocí dynamického rozptylu světla (DLS = dynamic light scattering). Ten proměřuje Brownův pohyb, jehož rychlost souvisí s velikostí částic. Laserový paprsek prochází částicemi, které rozptylují záření všemi směry a detektor analyzuje dopadající záření, v tomto případě pod úhlem 173°. Výsledkem je soustava černobílých skvrn. Bílé skvrny jsou záznamem pro dopadající rozptýlené záření ve stejné fázi. Černé skvrny jsou způsobeny vzájemným vyrušením fází. Detektor je schopen zaznamenávat rychlost pohybu skvrn v čase a přes korelační funkci a Stokes – Einsteinovu rovnici (obr. 1) přepočítat rychlost pohybu částice na jejich velikost. Pro připomenutí Brownův pohyb je pohyb způsobený náhodnými srážkami s molekulami kapaliny. Hlavním rysem je, že malé částice se pohybují rychleji a velké pomalu. Částice jsou v konstantním pohybu, tudíž skvrna vypadá jako by se pohybovala. Zetasizer nano systém měří poměr kolísání intenzity skvrny a počítá velikost částic podle Stokes – Einsteinovy rovnice, která vyjadřuje vztah mezi velikostí částic a rychlostí Brownova pohybu. K porovnání kolísání intenzity světelného signálu za časové období slouží kolerátor, který je součástí přístroje.

Obr. 1: Stokes – Einsteinova rovnice

$$r = kT / 6 \pi \eta D$$

η ...viskozita

k ...Boltzmanova konstanta

T ...teplota

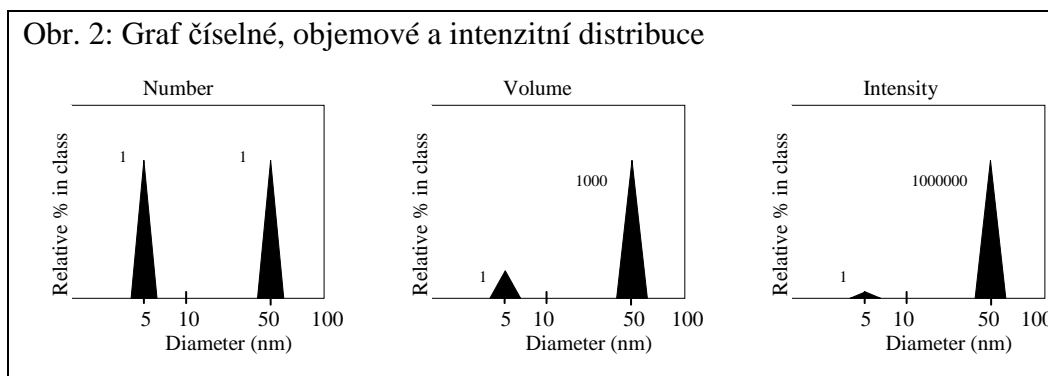
D ...difúzní koeficient

1.8.1.1. Korelační funkce

Měříme-li velké částice, které se pohybují pomalu, bude i intenzita porovnávací skvrny kolísat pomalu. U malých částic zase rychle. Korelační funkce pro velké a malé částice je různá, rychlost poklesu je závislá na velikosti částic, pokles je strmější pro malé částice. Korelační funkci měří přístroj a používá se jí pro výpočet distribuce velikosti částic. Zetasizer převádí strmost poklesu korelační funkce na distribuci velikostních skupin částic, tzn. velikostní distribuci. Graf se poté nazývá distribuce podle intenzity. Na ose x je distribuce skupin částic o stejné velikosti. Na ose y je relativní intenzita rozptýleného světla. Distribuce intenzity je základní distribuční velikost vytvořená DLS, dá se převést na objemovou distribuci a dále na číselnou distribuci, ta v sobě násobí chyby distribuce intenzity.

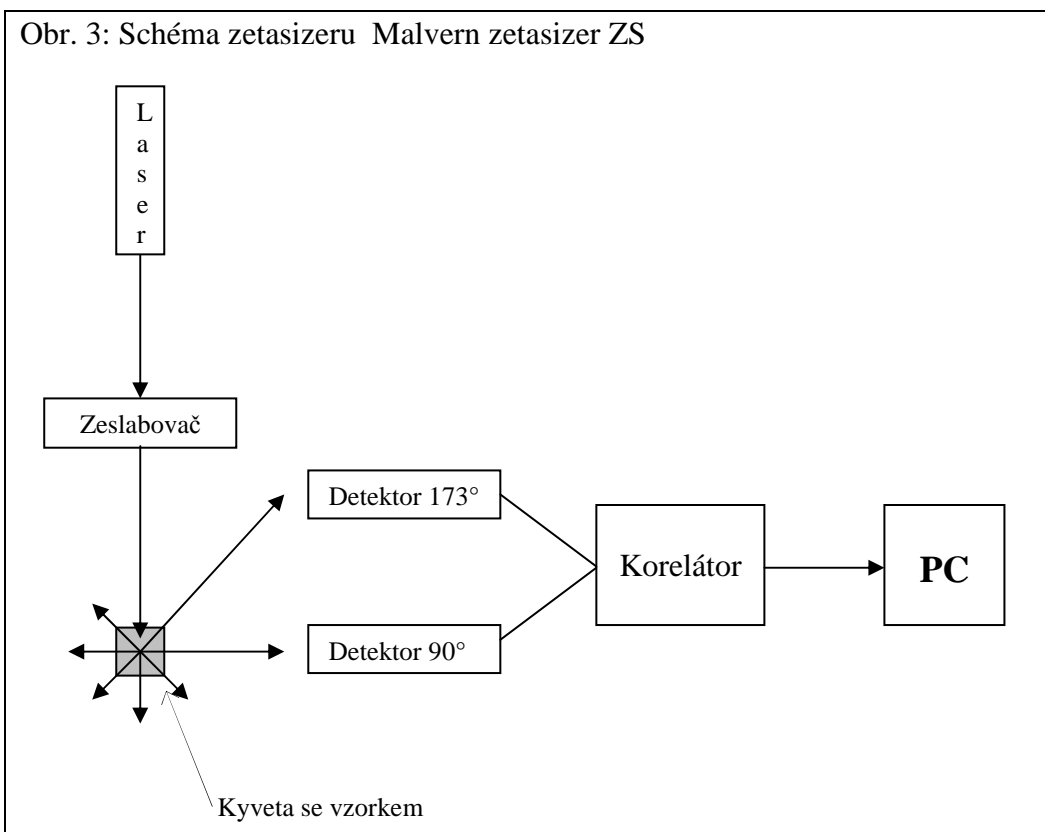
1.8.1.2. Číselná, objemová a intenzitní distribuce

Rozdíl se dá vysvětlit na vzorku obsahujícím pouze dvě velikosti částic se stejným poměrným zastoupením obou velikostí. V grafu číselné distribuce budou oba píky stejně velké. V grafu objemové distribuce bude jeden pík (velké částice) větší než druhý (menší částice), protože objem větších částic je samozřejmě větší. V grafu distribuce podle intenzity paprsku laseru opět převažuje pík větších částic, a to proto, že velké částice rozptylují mnohonásobně více světla než malé (obr. 2).



1.8.1.3. Měření velikosti částic

Zetasizer je složen z několika hlavních komponent (obr. 3): laser, jako světelný zdroj k ozařování vzorku částic uvnitř kyvety. Většina světelného paprsku prochází rovněž vzorkem, část je rozptýlována částicemi ve vzorku. Dále je detektor, na měření intenzity rozptýleného světla. Při detekci nadměrného světla se detektor přetíží, a proto je zde použit zeslabovač, který redukuje intenzitu světla laseru a tím redukuje sílu rozptýleného záření. Signál z detektoru přechází na digitální signál v korelátoru, ten srovnává rozptýlovanou intenzitu v následujících časových intervalech k odvozování poměru kolísající intenzity. Veškeré informace zpracovává počítač, který data analyzuje a vypočítává velikost částic.^{59,60,61}



2. Cíl práce

Cílem předložené práce bylo navázat na pozitivní výsledky týkající se postupu přípravy koloidního stříbra vypracovaného kolektivem Dr. L. Kvítka z Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty UP Olomouc. Postup byl dán redukcí roztoků solí stříbrných iontů netoxickým sacharidem nebo oligosacharidem. Bylo zadáno hledat možnosti přípravy co nejmenších nanočástic a případně možnosti řídit vhodnou velikost nanočástic. K dosažení alespoň dílčích výsledků bylo navrženo modifikovat postup z hlediska míchání systému, dále z hlediska nukleace heterogenními nanočásticemi a také z hlediska obměn složení systému obsahujícího reaktanty.

3. Experimentální část

3.1. Použité přístroje

Analytické váhy Kern ABS, max 220g, d=0,1g

Váhy Kern 440-33N, max 200g, d=0,01g

Váhy Kern 440-47, max 1200g, d=0,1g

Ultrazvuk Sonorex super 10P Bandelin

Malvern zetasizer ZS, Malvern Instruments, UK

Magnetická míchačka s ohříváním KA-WERKE, RT-5 power

Mikrovlnná trouba

Horkovzdušná sušárna, Memmert

3.2. Použité chemikálie

Dusičnan stříbrný, Safina, ČR, Lachner, ČR

Amoniak p.a., Fluka

Hydroxid sodný p.a., Fluka

Maltóza p.a., Fluka

Čištěná voda, připravená reverzní osmózou, FaF UK

Voda pro injekce

Bezvodý koloidní oxid křemičitý (Silica), Kulich, ČR

Dimetikon, Dow Corning

Hexan, Penta, ČR

Kyselina dusičná, Penta, ČR

Laurylglykosid, Biesterfeld Silcom

Alkylpolyglukóza tartarát, Kanebo

Polyvinylpyrrolidon, BASF

Kopolymer vinylpyrrolidonu a vinylalkoholu, Sigma

3.3. Seznam pomůcek

kádinky
magnetické míchadlo
pipety
lžičky
polystyrenové kyvety
skleněné lahvičky z tmavého skla s víčkem
hliníková folie
stojan s držákem

3.4. Obecný postup přípravy koloidních částic stříbra

Postup byl převzat od RNDr. Libora Kvítka, CSc. a kol. z Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

Příprava spočívá v redukci komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou v alkalickém prostředí.

Seznam reakčních látek a jejich koncentrace v systému:

dusičnan stříbrný (AgNO_3): $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
amoniak (NH_3): $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
hydroxid sodný (NaOH): $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
maltóza: $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Postup pro přípravu 25 ml koloidního stříbra:

K 5 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ zásobního roztoku dusičnanu stříbrného (uchováván v temnu a vždy připravován čerstvý) se přidá 1,25 ml $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ zásobního roztoku amoniaku. Vzniklý komplex se naředí 12,75 ml vody a poté se k němu

přidá 1 ml $0,24 \text{ mol.l}^{-1}$ zásobního roztoku hydroxidu sodného. Následuje nástřik 5 ml $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ zásobního roztoku redukční látky (zde je to maltóza).

Celý systém je nutno intenzivně míchat (pomocí magnetického míchadla) po celou dobu redukce. Nástřik redukční látky je potřeba provést v co nejkratším čase. Použitá reakční nádoba musí být dokonale čistá k zamezení vzniku částic heterogenní nukleací.

Při opakované přípravě koloidu stříbra vymýváme reakční nádobu i s míchadlem v ředěné kyselině dusičné (1:1) cca 5 minut.

3.5. Roztoky a kádinky

Roztok dusičnanu stříbrného jsem připravovala vždy čerstvý. Ostatní zásobní roztoky byly uchovávány ve tmě a v dobře uzavřených lahvích, byly připraveny již dříve.

U kádinek, které se používaly k pokusu jsem upravila vnitřní povrch na hydrofobní, za použití dimetikonu a hexanu, aby docházelo k odpuzování vody a bylo zabráněno smáčení. Kádinky jsem vypláchla směsí obou látek, dala je usušit do horkovzdušné sušárny a po vysušení přebytky chemikálií umyla.

3.6. Měření velikostí částic

Připravený vzorek koloidního stříbra jsem vložila do speciální kyvety, určené pro měření v zetasizeru a změřila velikost částic. Jak už bylo uvedeno, základní distribuční velikost vytvořená DLS je distribuce intenzivní, která může být převedena na objemovou a ta zase dále na číselnou. Číselná distribuce v sobě násobí chyby z distribuce objemové. Grafy mají na ose x zobrazenou distribuci třídy velikostí a na ose y relativní intenzitu rozptýleného světla.⁵⁹

3.7. Změny v obecné přípravě koloidních částic stříbra

3.7.1. Disperze bezvodého koloidního oxidu křemičitého (Silica, SiO₃) a laurylglykosidu a jejich vliv na velikost nanočástic stříbra

Předpoklad byl takový, že při použití disperze bezvodého koloidního oxidu křemičitého se na jeho částice naváže stříbro v tenké vrstvě a výsledné částice budou velmi malé. Proto byla nejprve připravena disperze samotného bezvodého koloidního oxidu křemičitého, disperzací 12,5 mg v 50 ml čištěné vody a promícháním 0,5 minuty v ultrazvuku. Po proměření velikosti částic bylo zjištěno, že jsou příliš velké (S1, S2, tab. 1, obr. 4 a 5).

Přidáním kapky amoniaku k disperzi S2 jsem se snažila zmenšit velikost částic, vzorek nebyl tolik polydisperzní, přesto byly částice velké (S3, tab. 1).

Další postup byl směřován k úpravě vlastností bezvodého koloidního oxidu křemičitého na hydrofobní za použití dimetikonu a hexanu, s cílem získání menších částic. Hydrofobní a hydrofilní bezvodý koloidní oxid křemičitý byl smíchán s různým množstvím laurylglykosidu (LG) a doplněn vždy na celkový objem 50 ml. Před měřením prošly vzorky vždy ultrazvukem (UZ) a mikrovlnným zářením (MV). Všechny disperze byly proměřeny na velikost částic (S4-S7, tab. 1, obr. 6).

Disperze se stříbrem

Výše uvedené disperze S6 a S7 byly použity k přípravě koloidních částic stříbra. Podle obecného postupu jsem vytvořila první část disperze (vše kromě maltózy) složené z dusičnanu, amoniaku, čištěné vody a hydroxidu (tzv. „základ Olomouce“, disperze připravená dle postupu Dr. L. Kvítka z UP Olomouc, bez přidané maltózy) a dále druhou část disperze (redukční) složenou z 5 ml disperze S6 nebo S7 a v něm rozpuštěné redukční činidlo

v podobě 90 mg maltózy. První část disperze byla ponechána na míchačce a pak k ní byla rychle přidána disperze s redukčním činidlem. Celé se nechalo míchat do konstantního zabarvení a změřila se velikost (O1, O2, tab. 2, obr. 7).

Přítomnost bezvodého koloidního oxidu křemičitého ani LG v disperzích koloidního stříbra nevedla k očekávaným výsledkům, proto jsem se snažila jednotlivé nadbytečné komponenty v přípravě vypustit.

Nejprve jsem odebrala bezvodý koloidní oxid křemičitý a jinak ponechala vše jako u disperzí O1 nebo O2. Částice byly sice menší, ale stále polydisperzní (O4, tab. 2, obr. 9 a 10). Proto jsem odebrala i LG a získala tak původní disperzi koloidního stříbra, připravenou dle obecného postupu. Částice byly velmi malé, ale při opětovném měření po nějaké době, se ukázala jejich nestabilita (O3, tab. 2, obr. 8).

Přítomnost LG nevedla k žádoucím výsledkům, proto jsem vyzkoušela ještě jiný tenzid alkylpolyglukózu tartarát. Jde o polyglukózu, na kterou je alkylací navázána kyselina vinná jako sodná sůl. Tento tenzid je dobře rozpustný ve vodě a navíc málo dráždivý. Výsledkem byl vzorek se značnou polydisperzitou (O5, tab. 2, obr. 11).

3.7.2. Vliv koncentrace amoniaku

Vyšla jsem z poznatku,⁴⁰ že nejmenší částice stříbra byly získány při koncentraci amoniaku $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$.

Z obecného postupu jsem si vypočítala množství amoniaku, aby výsledná koncentrace byla $0,004$ a $0,003 \text{ mol.l}^{-1}$. Připravila jsem si tak jejich zásobní roztoky.

Výsledky výpočtů:

$$0,005 \text{ mol.l}^{-1} = 1,25 \text{ ml NH}_3 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$0,004 \text{ mol.l}^{-1} = 1,00 \text{ ml NH}_3 0,1 \text{ mol.l}^{-1} + 0,25 \text{ ml vody na injekce (Q)}$$

$$0,003 \text{ mol.l}^{-1} = 0,75 \text{ ml NH}_3 0,1 \text{ mol.l}^{-1} + 0,5 \text{ ml vody na injekce (Q)}$$

Nejprve jsem použila amoniak o koncentraci $0,004 \text{ mol.l}^{-1}$ a s ním připravila první část disperze, která se mi však po přidání hydroxidu sodného mírně zakalila žlutavým nádechem, maltóza však ještě nebyla přítomna. Teprve pak jsem přidala 5 ml maltózy a nechala míchat až do stálého zabarvení. Částice byly menší i polydisperzní index byl nízký, ale vadilo kalení disperze (A1, tab. 3, obr. 13 a 14).

U disperze A2 s koncentrací $0,003 \text{ mol.l}^{-1}$ bylo zakalení po hydroxidu ještě intenzivnější, až do hnědé barvy, ještě před přidáním maltózy. Výsledky částic byly o poznání horší (A2, tab. 3, obr. 15).

3.7.3. Změny ve složení redukčního činidla, nahrazování maltózy za LG v různých poměrech

Nejprve jsem si musela vypočítat ekvivalentní množství LG k maltóze.

Výpočet vycházel z molárních hmotností pro jednotlivé části LG, ten je složen z laurylované glukózy. Molární hmotnost LG je 353 g.mol^{-1} , což je na procenta 35,3 % 1 mol.l^{-1} LG. Protože je však maltóza složená ze dvou molekul glukózy a LG jen z jedné, tak jsem jeho koncentraci musela mít dvojnásobnou než má maltóza ($0,05 \text{ mol.l}^{-1}$). Proto jsem potřebovala LG o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, což je 3,53 %, teprve takto koncentrovaný LG byl roven maltóze a mohla jsem jím maltózu nahrazovat. Disperzi LG jsem připravila ve velkém, 17,6 mg jsem nechala rozpustit do 500 ml čištěné vody. Pro lepší rozpouštění zahřála v mikrovlnné troubě.

Příprava redukčního činidla:

- $100 : 0 = 5 \text{ ml LG } 3,53 \% : 0 \text{ ml maltózy}$
- $75 : 25 = 3,75 \text{ ml LG } 3,53 \% : 1,25 \text{ ml maltózy}$

- $50 : 50 = 2,5 \text{ ml LG } 3,53 \% : 2,5 \text{ ml maltózy}$
- $25 : 75 = 1,25 \text{ ml LG } 3,53 \% : 3,75 \text{ ml maltózy}$
- $0 : 100 = 0 \text{ ml LG } 3,53 \% : 5 \text{ ml maltózy}$

Příprava koloidních částic stříbra probíhala dle obecné přípravy, jen jsem změnila redukční činidlo, původní maltózu nahrazovala v různých poměrech LG.

Disperze jsem nechala během celé reakce míchat na magnetické míchačce (MM), ty které obsahovaly LG, zůstávaly dlouho čiré, ke konstantnímu zbarvení došlo až po hodině míchání. LG prodlužuje reakční dobu (tab. 4, obr. 16 - 21).

3.7.4. Vliv ultrazvuku (UZ)

V ultrazvukové lázni jsem připravovala dvě disperze:

První byla dle obecného postupu, kdy jsem připravila část disperze, kterou jsem poté maltózou redukovala. Tuto disperzi jsem upevnila do UZ lázně a ihned po zapnutí přidala 5 ml redukčního činidla – maltózu. Reakci jsem nechala běžet až do konstantního zbarvení, což trvalo 25 min (U1, tab. 5, obr. 22). Tuto disperzi jsem později využila na tvorbu krystalizačních jader u dalších disperzí (kap. 3.7.5.).

U druhé disperze jsem postupovala podobně, ale místo 5 ml maltózy jsem jako redukční činidlo použila 5 ml LG 3,53 % (kap. 3.7.3.). První část disperze jsem upevnila do držáku v UZ lázni, po spuštění UZ ihned přidala druhou část, 5 ml LG. Reakce probíhala 35 minut a ještě dalších 35 minut na MM. Disperze byla měřena až po 70 minutách (U2, tab. 5).

3.7.5. Použití disperze U1 na tvorbu krystalizačních jader v dalších disperzích

Připravovala jsem celkem tři disperze vždy s jinou koncentrací U1.

Základní postup je u všech stejný, dle obecného návodu přidávám postupně příslušná činidla a po hydroxidu sodném byla přidána již hotová disperze U1 (kap. 3.7.4.), vždy dle potřeby, tzn. 1 (0,05 ml), 10 (0,5 ml) nebo 20 (1 ml) kapek. Celé bylo promícháno a ihned přidáno 5 ml maltózy k redukci. Disperze byly ponechány na MM 25 minut za nepřístupu světla (J1 – J3, tab. 6).

Disperze byla po přidání jedné kapky U1 (0,05 ml) čirá, ale nukleační efekt neprobíhal (J1, tab. 6). Proto jsem zvýšila počet kapek U1 na 10 (0,5 ml), po této koncentraci byla disperze nažloutlá ještě před přidáním maltózy (J2, tab. 6). A po přidání 20 kapek U1 (1ml) se intenzita žluté ještě zvýšila, opět bez přítomnosti maltózy (J3, tab. 6).

Cílem bylo využít vložených nanočástic stříbra jako krystalizačních jader, na kterých budou nanočástice růst. Nukleační efekt však neprobíhal dle očekávání, zato by tyto disperze bylo možné použít do série disperzí se zvyšující se velikostí částic. Příklad série: O3 – J1 – J2 – J3.

3.7.6. Využití mikrovlnného záření (MV) při přípravě koloidních částic stříbra

Byly připraveny čtyři disperze. Veškeré suroviny jsem ponechala dle obecného postupu (kap. 3.4.).

Disperzi V1 jsem připravovala ve vodní lázni. Připravila jsem si část disperze do kádinky, tu vložila do vhodné nádoby s vodou, k této disperzi jsem přidala redukční činidlo, promíchala a ihned dala do MV trouby. Nechala jsem disperzi ozařovat pulzně (2 sec. ozáření + pauza 2 sec.), za občasných promíchání. Během reakce jsem měnila lázeň, pokud byla příliš horká. Reakce

probíhala až do konstantního zbarvení. Poté jsem disperzi nechala dokončit na MM asi 20 minut (V1, tab. 7).

Druhá disperze V2 měla stejné složení a postup jako V1, jen použitá lázeň byla s minimem vody a během reakce nebyla měněna. Ozařování bylo opět pulzní. Reakce probíhala v MV troubě do konstantního zbarvení a opět pokračovala na MM zhruba 20 minut (V2, tab. 7, obr. 23 a 24).

Disperze V3 byla vystavena účinkům MV bez lázně. Kádinka s disperzí koloidu byla jen občas promíchána a pulzně ozařována. Zbytek reakce probíhal na MM 20 minut (V3, tab. 7, obr. 25).

Poslední pokus byl s disperzí V4, kde bylo využito kladného výsledku disperze V3. Proto jsem se rozhodla vytvořit stejnou disperzi jen v desetinásobném množství. Veškeré suroviny byly dávány v desetinásobku, výsledná disperze měla objem 250 ml. Disperze byla vyvíjena v MV troubě, za pulzního ozařování, bez lázně, za občasného promíchání a poté ještě na MM 25 minut (V4, tab. 7, obr. 26).

Výsledky jsou shrnuty v tab. 7. U disperze V1 narostly některé částice až nad 2 000 nm, u V3 bylo zajímavé získání částic o velikosti méně než 10 nm a to ve velkém množství. Závěrem lze říci, že MV má lepší vliv na velikost částic než UZ, ale bez použití ochranné lázně při výrobě.

3.7.7. Ovlivnění velikosti částic čištěnou vodou a vodou na injekce

Nejprve jsem proměřila samotnou čištěnou vodu (D), abych zjistila velikost nečistot, které by mohly tvořit krystalizační jádra při vlastním procesu tvorby koloidního stříbra (D1, tab. 8, obr. 27).

Dále jsem chtěla zjistit velikost částic přítomných v disperzi před vlastní redukcí. Připravila jsem si tedy disperzi dle obecného postupu, ale nepřidala do ní maltózu, ani jiné redukční činidlo. Tuto disperzi jsem ihned měřila, získala jsem jeden pík při 165 nm, tyto částice jsou při konečném měření překryty

množstvím nanočástic redukováného stříbra, kterých je nepoměrně více (D2, tab. 8, obr. 28).

Pro srovnání jsem proměřila i vodu na injekce, která by měla být mnohem čistší než čištěná voda uchovávaná v laboratoři (Q1, Q2, tab.8, obr. 29).

Zbytek vzorku Q2 jsem nechala ještě projít UZ lázní a opět změřila velikost částic (Q3, tab. 8).

Protože částice u Q1 byly značně menší, rozhodla jsem se je využít k přípravě disperze dle obecného postupu s tou změnou, že veškerá čištěná voda v disperzi i základních roztocích byla nahrazena vodou na injekce Q1.

Příprava základních roztoků s vodou na injekce

Z obecného návodu, vztahu pro výpočet koncentrace a molární hmotnosti jsem si vypočítala potřebná množství jednotlivých látek. Připravila jsem jejich zásobní roztoky, za použití vody na injekce Q1.

Příprava koloidního stříbra s vodou na injekce

Připravila jsem dvě disperze: jednu klasickou dle obecného postupu (Q4) a druhou za vlivu MV a pak MM (Q5).

Disperzi Q4 jsem připravovala dle obecného předpisu, jako zásobní roztoky použila ty s vodou na injekce, již předem připravené a čištěnou vodu v návodu opět vyměnila za injekční. Celá reakce probíhala na MM (Q4, tab. 8, obr. 30).

Druhou disperzi Q5 jsem připravila stejně jako Q4, jen jsem ji vystavila působení MV na 2 minuty, za pulzního ozařování a dokončila na MM 25 minut, poté proměřila velikost částic (Q5, tab. 8, obr. 31).

3.7.8. Vliv přidaného polymeru na velikost nanočástic stříbra v disperzi

Jako vhodné polymery k ovlivnění částic stříbra byly vybrány polyvinylpyrrolidon (PVP) a kopolymer vinylpyrrolidonu a vinylalkoholu (VP/VA). Oba jsem použila v 20% koncentraci a připravila si od každého 10 ml jako zásobní disperzi.

K reakci prvních disperzí jsem využila i zkušenosti s MV a poté MM.

Disperze M1 byla složena ze stejných surovin jako jsou v obecném postupu. S tou změnou, že před přidáním maltózy jsem do disperze dodala 0,125 ml 20% PVP a promíchala. Po přidání maltózy rychle dala do MV trouby a pulzně ozařovala 2 minuty, po zahřátí a získání stálé barvy jsem reakci nechala dokončit na MM 25 minut (M1, tab. 9).

Podobná byla i další disperze M2, kde jsem přidala větší množství polymeru - 0,5 ml 20% PVP. Reakce probíhala také v MV troubě, pulzně 2 minuty a pak na MM 25 minut (M2, tab. 9, obr. 32 a 33).

Protože částice nebyly ideálně velké, vyzkoušela jsem stejné postupy, ale za použití druhého polymeru (VP/VA).

Vytvořila jsem disperzi M5 s 0,125 ml 20% VP/VA opět redukovanou za působení MV a dokončenou na MM (M5, tab. 9) a dále disperzi M6 s větším množstvím polymeru - 0,5 ml 20% VP/VA připravenou v MV a na MM (M6, tab. 9, obr. 37).

Během pokusu bylo zjištěno, že reakce s VP/VA jsou daleko pomalejší, než s polymerem PVP. Disperze byly v MV troubě dlouho bez zbarvení a doba pulzního ozařování byla delší, asi 3 - 5 minut (dle rychlosti zbarvování) na MM pak 25 minut.

Částice byly menší při použití PVP. Proto jsem postup zopakovala, ale při jejich přípravě vynechala použití MV.

Disperze M3 byla připravena s přídavkem 0,125 ml 20% PVP a redukována pouze na MM 25 minut (M3, tab. 9, obr. 34). Druhá disperze M4

byla s větším objemem PVP, připravena za stálého míchání na MM 25 minut (M4, tab. 9, obr. 35 a 36).

3.7.9. Všeobecné poznámky k experimentální části

Pro srovnání jsem přeměřila i disperzi komerčního stříbra a došla k výsledku, že v žádném případě neobsahují částice velikosti 5 nm, jak je u nich prezentováno (K, tab. 2, obr. 12).

Většinu připravených disperzí, jsem uchovávala v tmavých lahvičkách, dobře uzavřených, zabalených v hliníkové folii (pro minimální přístup světla) a v uzavřené skříni pro možnost pozdějšího proměření.

4. Tabulky a grafy

4.1. Celkový přehled disperzí

číslo	zkratka	složení vzorku (název u obrázku)
1	S1	SiO ₂ hydrofilní
2	S2	SiO ₂ hydrofilní, měřeno v jiné kyvetě
3	S3	SiO ₂ hydrofilní +NH ₃ (kapka)
4	S4	SiO ₂ hydrofobní + laurylglykosid 12,3 mg
5	S5	SiO ₂ hydrofobní + laurylglykosid 108 mg
6	S6	SiO ₂ hydrofilní + laurylglykosid 250 mg
7	S7	SiO ₂ hydrofobní + laurylglykosid 250 mg
8	O1	AgNO ₃ + (NH ₄)OH + H ₂ O + NaOH (=“základ Olomouce“) + S6 + maltóza 90 mg
9	O2	základ Olomouce + S7 + maltóza 90 mg
10	O3	základ Olomouce + maltóza 5ml (=“Olomouc“)
11	O4	základ Olomouce + LG 250 mg + maltóza 90 mg
12	O5	základ Olomouce + alkylpolyglukóza tartarát 5 ml
13	K	komerční přípravek (Ag 100 koloidní stříbro)
14	A1	Olomouc s amoniakem o konc. 0,004
15	A2	Olomouc s amoniakem o konc. 0,003
16	R1	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 5 ml : 0 ml
17	R2	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 3,75 ml : 1,25 ml
18	R3	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 2,5 ml : 2,5 ml
19	R4	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 1,25 ml : 3,75 ml
20	R5	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 0 ml : 5 ml
21	U1	Olomouc připravený jen v ultrazvuku
22	U2	Olomouc s 5 ml LG jako redukční činidlo v UZ a pak na MM
23	J1	Olomouc s kapkou disperze U1 (0,05 ml) na vytvoření krystalizačních jader
24	J2	Olomouc s 10 kapkami disperze U1 (0,5 ml) na vytvoření krystalizačních jader
25	J3	Olomouc s 20 kapkami disperze U1 (1 ml) na vytvoření krystalizačních jader
26	V1	Olomouc připravovaný v MV troubě ve vodní lázni za pulzního ozařování, pak na MM
27	V2	Olomouc připravovaný v MV troubě s minimem vody v lázni za pulzního ozařování, pak na MM
28	V3	Olomouc připravovaný v MV troubě bez vodní lázně za pulzního ozařování, pak na MM

29	V4	Olomouc připravovaný v MV troubě bez vodní lázně za pulzního ozařování a pak na MM, v desetinásobku (250 ml)
30	D1	čištěná voda, připravená reverzní osmózou
31	D2	Olomouc bez přidání maltózy s čištěnou vodou jako výše měřená (disperze neredukovaného stříbra)
32	Q1	voda na injekce
33	Q2	voda na injekce (jiná láhev)
34	Q3	voda na injekce po ultrazvuku
35	Q4	Olomouc s vodou na injekce (i v zásobních roztocích) na MM
36	Q5	Olomouc s vodou na injekce (i v zásobních roztocích) v MV troubě a pak na MM
37	M1	Olomouc s 0,125 ml 20% PVP v MV troubě a pak na MM
38	M2	Olomouc s 0,5 ml 20% PVP v MV troubě a pak na MM
39	M3	Olomouc s 0,125 ml 20% PVP na MM
40	M4	Olomouc s 0,5 ml 20% PVP na MM
41	M5	Olomouc s 0,125 ml 20% VP/VA v MV troubě a pak na MM
42	M6	Olomouc s 0,5 ml 20% VP/VA v MV troubě a pak na MM

4.2. Tabulky jednotlivých disperzí

Tab. 1: Velikost částic ve vzorcích bezvodého koloidního oxidu křemičitého, pak s kapkou amoniaku a s laurylglykosidem, celkový objem vzorku 50,0 ml (kap. 3.7.1.)

číslo	zkratka	složení disperze	datum	modus	P1 (nm)	P2 (nm)	P3 (nm)	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	PI
1	S1	SiO ₂ hydrofilní	20.2.07	INT	214	623	---	50	49	---	0,671
				VOL	626	---	---	100	---	---	0,671
2	S2	SiO ₂ hydrofilní, měřeno v jiné kyvetě	20.2.07	INT	382	---	---	100	---	---	0,581
				VOL	107	540	---	8	91	---	0,581
3	S3	SiO ₂ hydrofilní + NH ₃ (kapka)	20.2.07	INT	124	---	---	100	---	---	1,000
				VOL	124	---	---	100	---	---	1,000
4	S4	SiO ₂ hydrofóbní + laurylglykosid 12,3 mg	21.2.07	INT	288	---	---	100	---	---	0,566
				VOL	301	---	---	100	---	---	0,566
5	S5	SiO ₂ hydrofóbní + laurylglykosid 108 mg	21.2.07	INT	252	---	---	100	---	---	0,534
				VOL	87	342	---	24	75	---	0,534
6	S6	SiO ₂ hydrofilní + laurylglykosid 250 mg	21.2.07	INT	337	2245	42	84	6	5	0,505
				VOL	18	463	2342	79	12	8	0,505
7	S7	SiO ₂ hydrofóbní + laurylglykosid 250 mg	21.2.07	INT	221	28	---	91	8	---	0,681
				VOL	236	19	---	10	89	---	0,681

Tab. 2: Vliv bezvodého koloidního oxidu křemičitého, laurylglykosidu a alkylpolyglukózy tartarátu na velikost nanočástic koloidního stříbra ve vzorku o celkovém objemu 25,0 ml (kap. 3.7.1.), velikost částic v komerčním přípravku (Ag 100 koloidní stříbro)

číslo	zkratka	složení disperze	datum	modus	P1 (nm)	P2 (nm)	P3 (nm)	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	PI
8	O1	AgNO ₃ + (NH ₄)OH + H ₂ O + NaOH (=“základ Olomouce“) + S6 + maltóza 90 mg	21.2.07	INT	199	---	---	100	---	---	0,412
				VOL	41	338	---	84	15	---	0,412
9	O2	základ Olomouce + S7 + maltóza 90 mg	21.2.07	INT	278	---	---	100	---	---	0,388
				VOL	52	395	---	39	60	---	0,388
10	O3	základ Olomouce + maltóza 5ml (=“Olomouc“)	21.2.07	INT	58	---	---	100	---	---	0,323
				VOL	31	---	---	100	---	---	0,323
			27.2.07	INT	174	30	---	79	20	---	0,410
				VOL	174	27	---	7	92	---	0,410
11	O4	základ Olomouce + LG 250 mg + maltóza 90 mg	21.2.07	INT	106	28	---	72	27	---	0,278
				VOL	93	25	---	7	92	---	0,278
			27.2.07	INT	147	6	---	93	6	---	0,662
				VOL	5	---	---	100	---	---	0,662
12	O5	základ Olomouce + alkylpolyglukóza tartarát 5 ml	6.3.07	INT	973	101	21	72	14	13	0,786
				VOL	1017	91	17	16	1	82	0,786
13	K	komerční přípravek (Ag 100 koloidní stříbro)	27.2.07	INT	113	---	---	100	---	---	0,347
				VOL	110	---	---	100	---	---	0,347

Tab. 3: Vliv dvou odlišných koncentrací amoniaku na velikost nanočástic koloidního stříbra ve vzorku o celkovém objemu 25,0 ml (kap. 3.7.2.)

číslo	zkratka	složení disperze	datum	modus	P1 (nm)	P2 (nm)	P1 (%)	P2 (%)	PI
14	A1	Olomouc s NH ₃ o konc. 0,004	28.2.2007	INT	54	---	100	---	0,225
				VOL	31	---	100	---	0,225
			3.4.2007	INT	85	10	82	17	0,533
				VOL	8	---	100	---	0,533
15	A2	Olomouc s NH ₃ o konc. 0,003	28.2.2007	INT	137	---	100	---	0,291
				VOL	39	1021	96	3	0,291

Tab. 4: Ovlivnění velikosti částic koloidního stříbra změnou složení redukčního činidla, nahrazování maltózy za laurylglykosid v různých poměrech, celkový objem vzorku byl 25,0 ml (kap. 3.7.3.)

číslo	zkratka	složení disperze	datum	modus	P1 (nm)	P2 (nm)	P3 (nm)	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	PI
16	R1	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 5 ml : 0 ml	28.2.07	INT	123	32	---	55	44	---	0,344
				VOL	114	27	---	3	96	---	0,344
			6.3.07	INT	105	1156	23	39	29	17	0,813
				VOL	2	16	---	98	1	---	0,813
			3.4.07	INT	1122	138	32	41	25	23	0,768
				VOL	2	---	---	99	---	---	0,768
17	R2	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 3,75 ml : 1,25 ml	28.2.07	INT	514	78	24	72	19	7	0,717
				VOL	23	608	---	82	17	---	0,717
18	R3	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 2,5 ml : 2,5 ml	28.2.07	INT	54	391	15	50	42	7	0,392
				VOL	43	424	14	14	2	83	0,392
19	R4	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 1,25 ml : 3,75 ml	28.2.07	INT	235	24	---	73	26	---	0,872
				VOL	237	24	---	3	96	---	0,872
20	R5	Olomouc s redukčním činidlem LG a maltózy v poměru 0 ml : 5 ml	28.2.07	INT	45	---	---	100	---	---	0,114
				VOL	34	---	---	100	---	---	0,114
			6.3.07	INT	65	7	---	84	15	---	0,506
				VOL	32	5	---	2	97	---	0,506
			3.4.07	INT	76	7	1470	80	13	5	0,546
				VOL	6	35	---	97	2	---	0,546

Tab. 5: Vliv ultrazvuku na velikost částic koloidního stříbra ve vzorku o objemu 25,0 ml (kap. 3.7.4.)

číslo	zkratka	složení disperze	datum	modus	P1 (nm)	P2 (nm)	P3 (nm)	P1 (%)	P2 (%)	P3(%)	PI
21	U1	Olomouc připravený jen v ultrazvuku	5.3.07	INT	52	---	---	100	---	---	0,245
				VOL	32	---	---	100	---	---	0,245
			6.3.07	INT	74	9	---	75	24	---	0,534
				VOL	38	6	---	1	98	---	0,534
			3.4.07	INT	75	9	---	78	21	---	0,512
				VOL	7	---	---	99	---	---	0,512
22	U2	Olomouc s 5 ml LG jako redukční činidlo v UZ a pak na MM	5.3.07	INT	808	91	25	70	21	7	0,723
				VOL	853	79	22	34	5	60	0,723
			6.3.07	INT	390	90	2222	56	26	9	0,854
				VOL	560	70	2342	5	4	6	0,854

Tab. 6: Ovlivnění velikosti částic použitím disperze U1, o různém množství, k tvorbě krystalizačních jader ve vzorku (kap.3.7.5.)

číslo	zkratka	složení disperze	celkový objem vzorku (ml)	datum	modus	P1 (nm)	P2 (nm)	P1 (%)	P2 (%)	PI
23	J1	Olomouc s kapkou disperze U1 (0,05 ml) na vytvoření krystalizačních jader	25,05	6.3.2007	INT	56	---	100	---	0,234
					VOL	36	---	100	---	0,234
24	J2	Olomouc s 10 kapkami disperze U1 (0,5 ml) na vytvoření krystalizačních jader	25,50	6.3.2007	INT	70	---	100	---	0,245
					VOL	40	---	100	---	0,245
				3.4.2007	INT	84	14	83	16	0,479
					VOL	12	---	100	---	0,479
25	J3	Olomouc s 20 kapkami disperze U1 (1 ml) na vytvoření krystalizačních jader	26,00	6.3.2007	INT	121	---	100	---	0,371
					VOL	51	---	100	---	0,371

Tab. 7: Využití mikrovlnného záření při přípravě a jeho vliv na velikost nanočástic koloidního stříbra ve vzorku o objemu 25,0 ml (kromě disperze V4) (kap. 3.7.6.)

číslo	zkratka	složení disperze	datum	modus	P1 (nm)	P2 (nm)	P1 (%)	P2 (%)	PI
26	V1	Olomouc připravovaný v MV troubě ve vodní lázni za pulzního ozařování, pak na MM	7.3.07	INT	58	2056	96	3	0,294
				VOL	38	2213	96	3	0,294
27	V2	Olomouc připravovaný v MV troubě s minimem vody v lázni za pulzního ozařování, pak na MM	7.3.07	INT	52	---	100	---	0,172
				VOL	37	---	100	---	0,172
			13.3.07	INT	74	8	88	11	0,478
				VOL	7	---	99	---	0,478
28	V3	Olomouc připravovaný v MV troubě bez vodní lázně za pulzního ozařování, pak na MM	7.3.07	INT	75	8	73	26	0,543
				VOL	39	6	1	98	0,543
			13.3.07	INT	76	11	73	26	0,523
				VOL	7	---	100	---	0,523
			3.4.07	INT	86	11	72	27	0,542
				VOL	8	---	100	---	0,542
29	V4	Olomouc připravovaný v MV troubě bez vodní lázně za pulzního ozařování a pak na MM, v desetinásobku (250 ml)	7.3.07	INT	85	14	80	19	0,474
				VOL	13	---	100	---	0,474
			13.3.07	INT	85	16	71	28	0,453
				VOL	13	---	100	---	0,453
			3.4.07	INT	168	20	75	24	0,564
				VOL	14	---	100	---	0,564

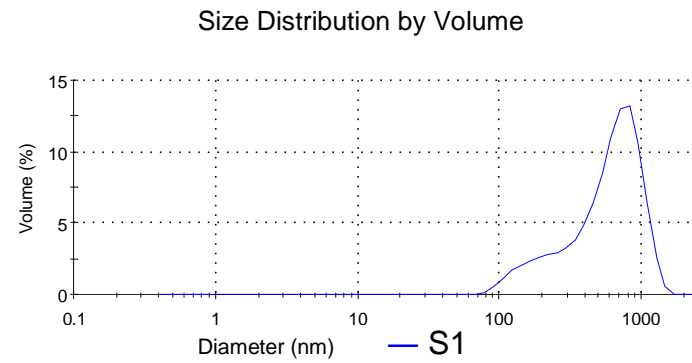
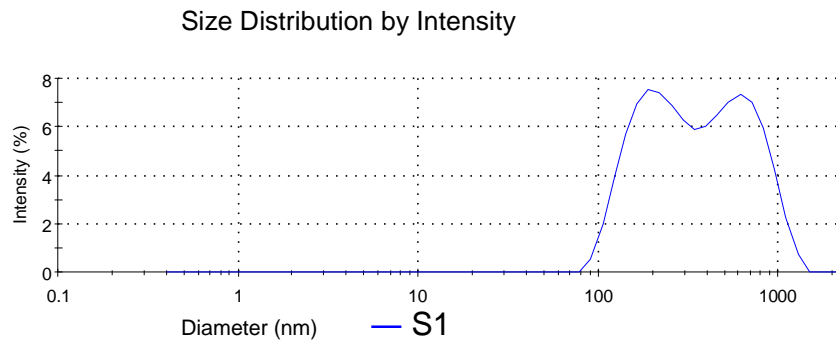
Tab. 8: Velikost částic v čištěné vodě a ve vodě na injekce, jejich vliv na velikost nanočástic stříbra ve vzorku o objemu 25,0 ml (kap. 3.7.7.)

číslo	zkratka	složení disperze	datum	modus	P1 (nm)	P2 (nm)	P1 (%)	P2 (%)	PI
30	D1	čištěná voda, připravená reverzní osmózou	13.3.07	INT	376	---	100	---	1,000
				VOL	388	---	100	---	1,000
31	D2	Olomouc bez přidání maltózy s čišt. vodou jako výše měřená (disperze neredukovaného stříbra)	13.3.07	INT	164	---	100	---	1,000
				VOL	165	---	100	---	1,000
32	Q1	voda na injekce	14.3.07	INT	79	---	100	---	1,000
				VOL	79	---	100	---	1,000
33	Q2	voda na injekce (jiná láhev)	20.3.07	INT	119	---	100	---	1,000
				VOL	118	---	100	---	1,000
34	Q3	voda pro injekce po ultrazvuku	20.3.07	INT	82	---	100	---	1,000
				VOL	81	---	100	---	1,000
35	Q4	Olomouc s vodou na injekce (i v zásobních roztocích) na MM	20.3.07	INT	98	---	100	---	0,233
				VOL	52	---	100	---	0,233
36	Q5	Olomouc s vodou na injekce (i v zásobních roztocích) v MV troubě a pak na MM	20.3.07	INT	106	11	91	8	0,433
				VOL	49	9	6	93	0,433

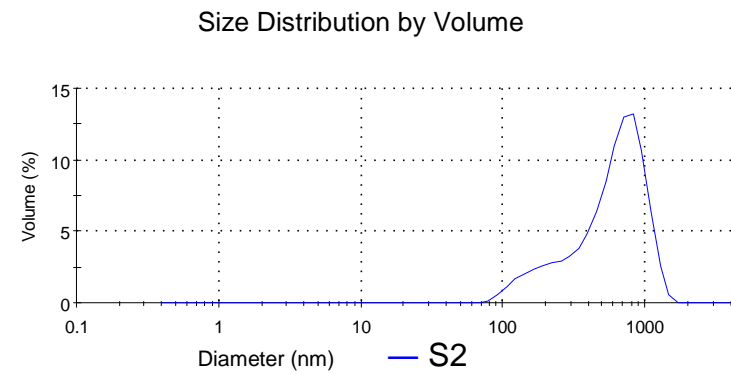
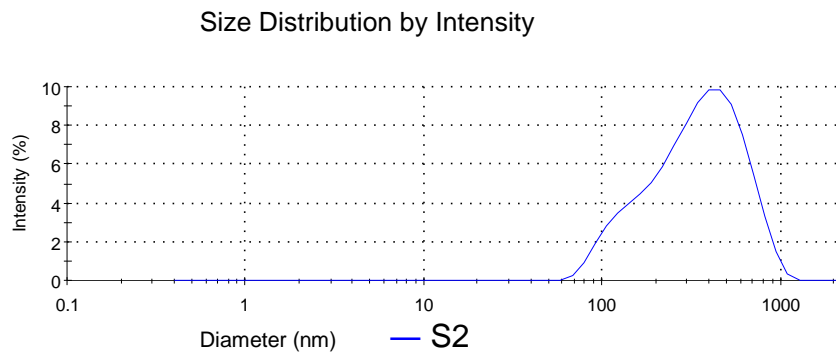
Tab. 9: Vliv vybraných polymerů (PVP, VP/VA) přidanych v různém množství na velikost nanočástic stříbra ve vzorku (kap. 3.7.8.)

číslo	zkratka	složení disperze	% polymeru	celkový objem vzorku (ml)	datum	modus	P1 (nm)	P2 (nm)	P3 (nm)	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	PI
37	M1	Olomouc s 0,125 ml 20% PVP v MV troubě a pak na MM	0,1	25,125	14.3.2007	INT	73	---	---	100	---	---	0,275
						VOL	38	---	---	100	---	---	0,275
38	M2	Olomouc s 0,5 ml 20% PVP v MV troubě a pak na MM	0,4	25,500	14.3.2007	INT	107	---	---	100	---	---	0,287
						VOL	57	---	---	100	---	---	0,287
					3.4.2007	INT	195	2038	10	94	3	1	0,435
						VOL	58	1491	8	13	2	83	0,435
39	M3	Olomouc s 0,125 ml 20% PVP na MM	0,1	25,125	14.3.2007	INT	63	---	---	100	---	---	0,178
						VOL	41	---	---	100	---	---	0,178
40	M4	Olomouc s 0,5 ml 20% PVP na MM	0,4	25,500	14.3.2007	INT	72	---	---	100	---	---	0,320
						VOL	12	---	---	100	---	---	0,320
					3.4.2007	INT	131	15	---	78	21	---	0,534
						VOL	11	---	---	100	---	---	0,534
41	M5	Olomouc s 0,125 ml 20% VP/VA v MV troubě a pak na MM	0,1	25,125	14.3.2007	INT	195	2330	---	98	1	---	0,209
						VOL	204	2416	---	85	14	---	0,209
42	M6	Olomouc s 0,5 ml 20% VP/VA v MV troubě a pak na MM	0,4	25,500	14.3.2007	INT	240	---	---	100	---	---	0,394
						VOL	58	890	---	77	22	---	0,394

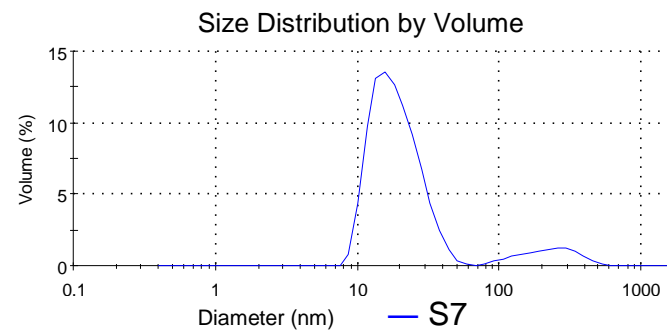
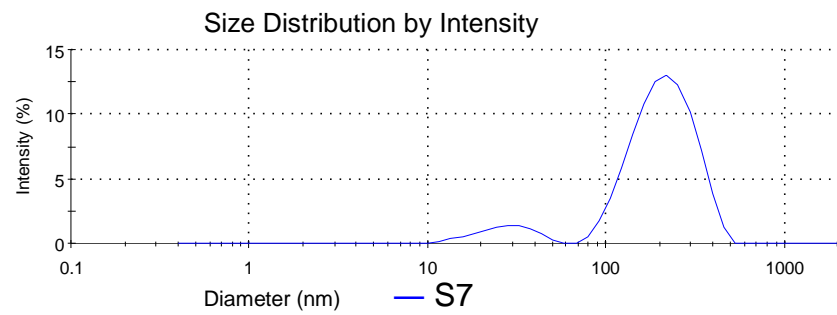
Obr. 4: SiO₂ hydrofilní (S1)



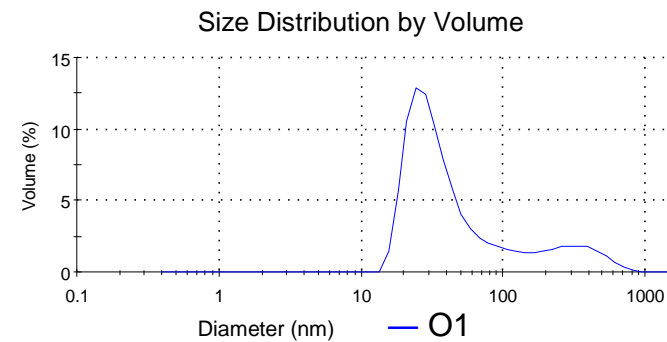
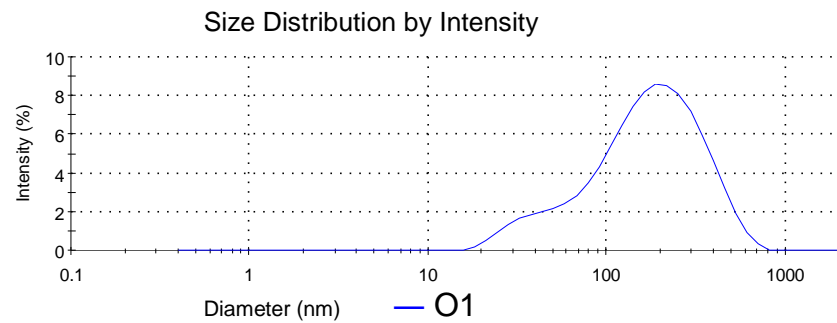
Obr. 5: SiO₂ hydrofilní (S2), měřeno v jiné kyvetě



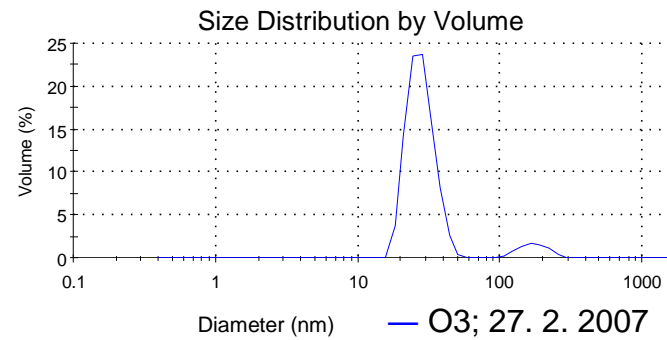
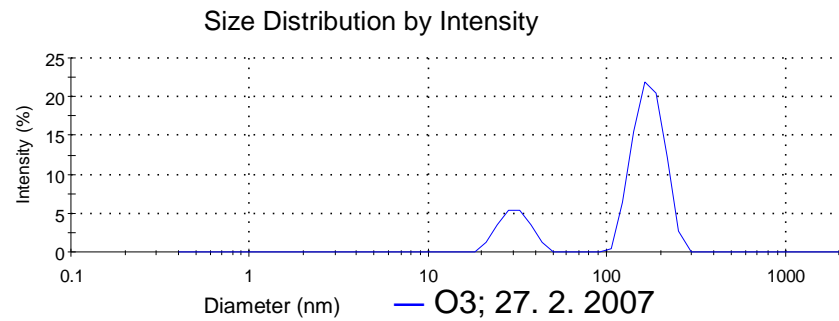
Obr. 6: SiO₂ hydrofóbní + laurylglykosid 250 mg (S7)



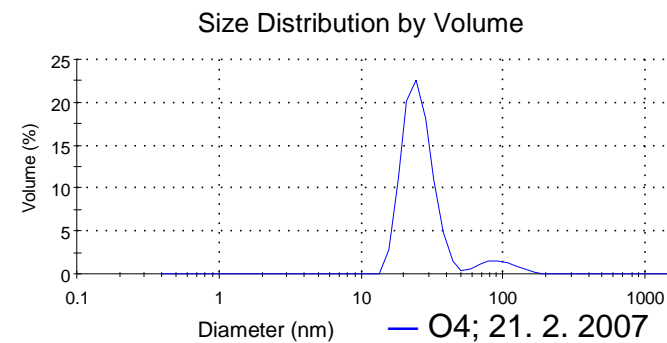
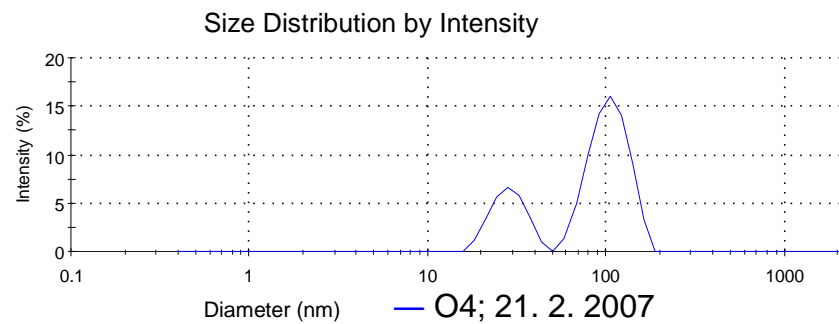
Obr. 7: AgNO₃ + (NH₄)OH + H₂O + NaOH (=“základ Olomouce“) + S6 + maltóza 90 mg (O1)



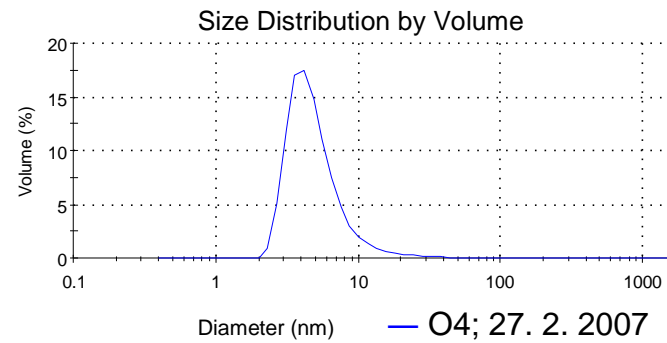
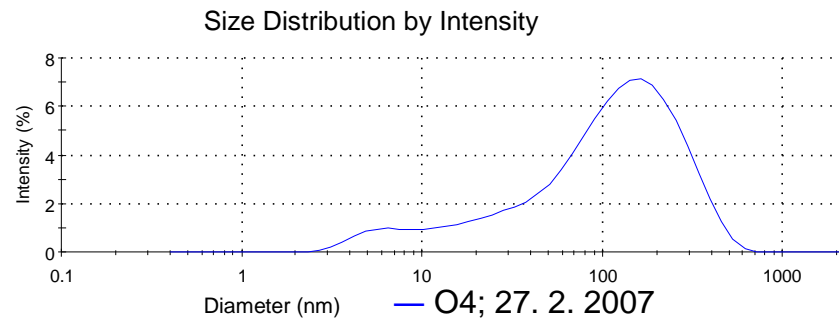
**Obr. 8: základ Olomouce + maltóza 5ml (=“Olomouc“) (O3)
měřeno 27. 2. 2007**



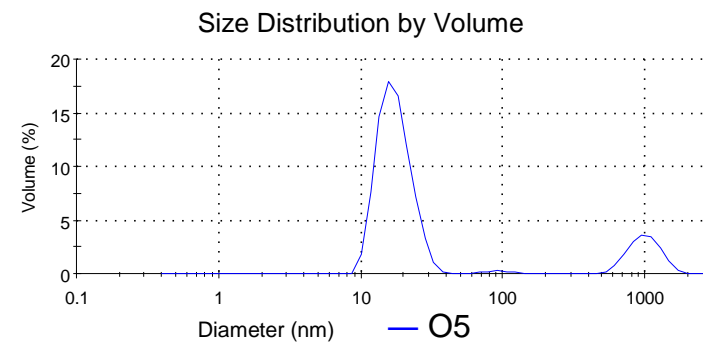
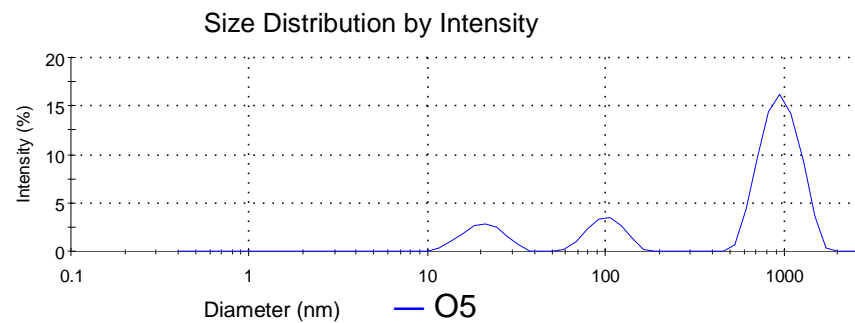
**Obr. 9: základ Olomouce + LG 250 mg + maltóza 90 mg (O4)
měřeno 21. 2. 2007**



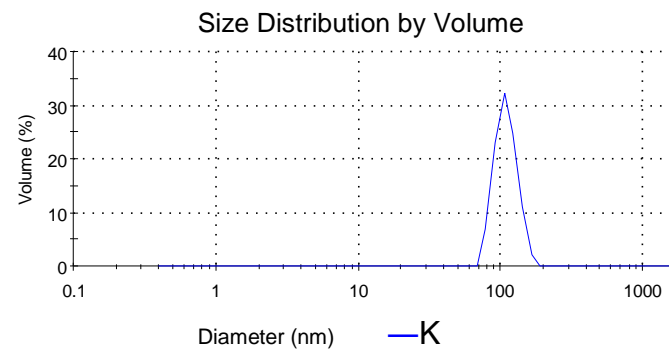
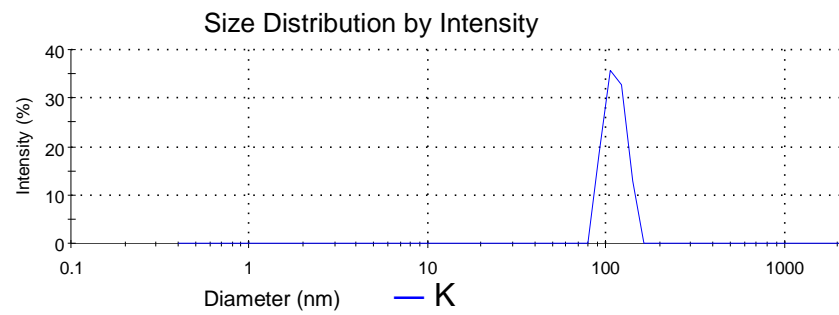
**Obr. 10: základ Olomouce + LG 250 mg + maltóza 90 mg (O4)
měřeno 27. 2. 2007**



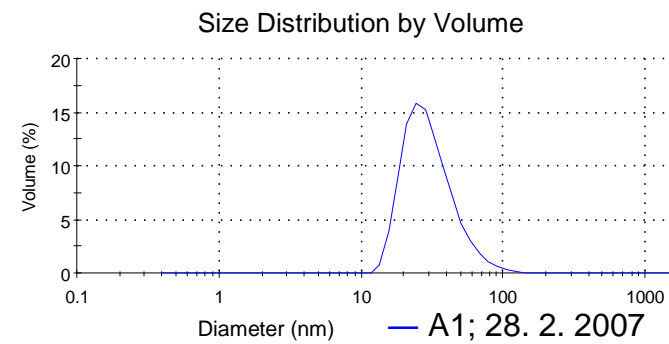
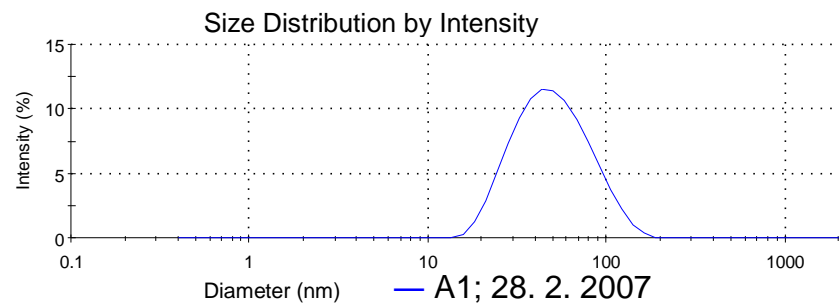
Obr. 11: základ Olomouce + alkylpolyglukóza tartarát 5 ml (O5)



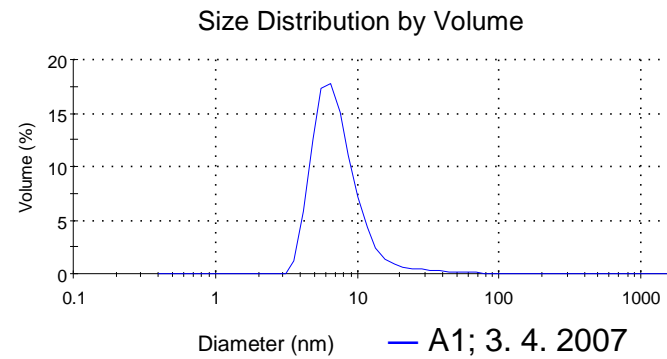
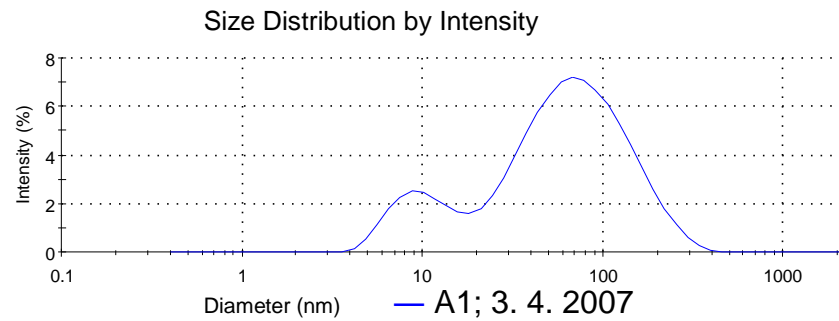
Obr. 12: komerční přípravek (Ag 100 koloidní stříbro) (K)



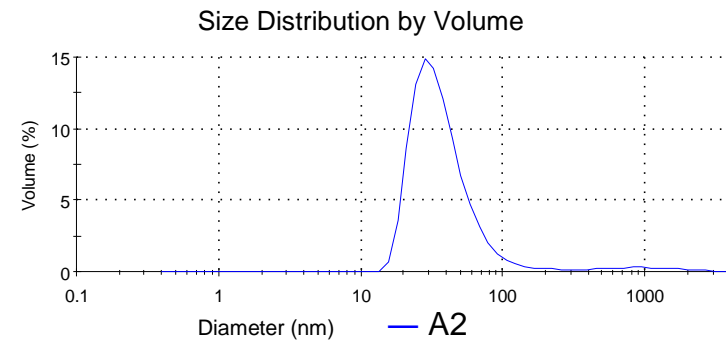
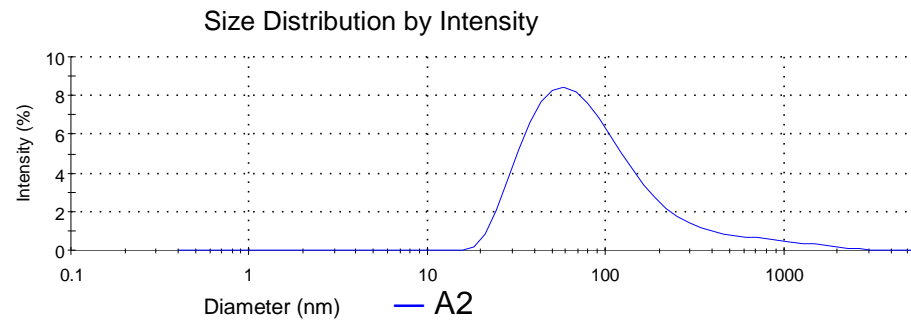
**Obr. 13: Olomouc s amoniakem o konc. 0,004 (A1)
měřeno 28. 2. 2007**



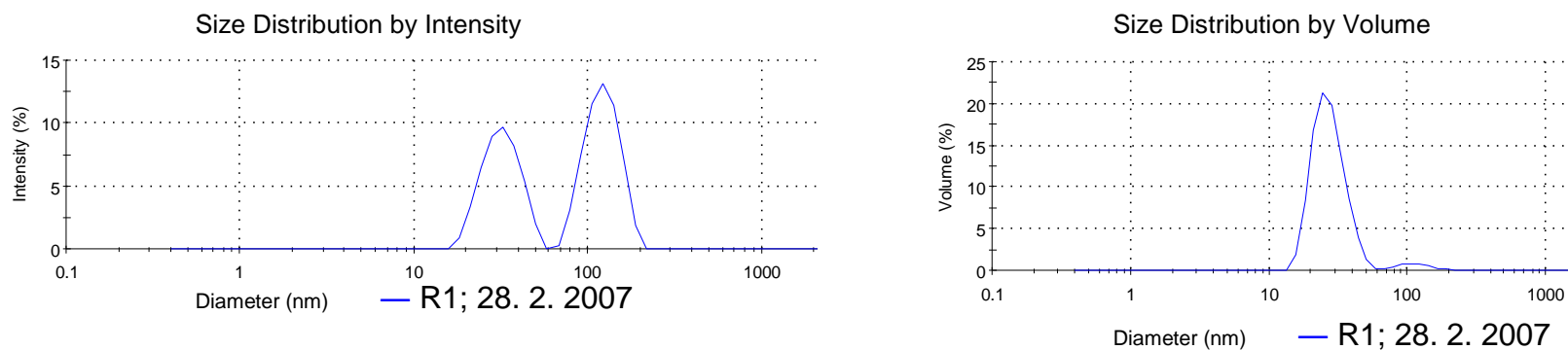
**Obr. 14: Olomouc s amoniakem o konc. 0,004 (A1)
měřeno 3. 4. 2007**



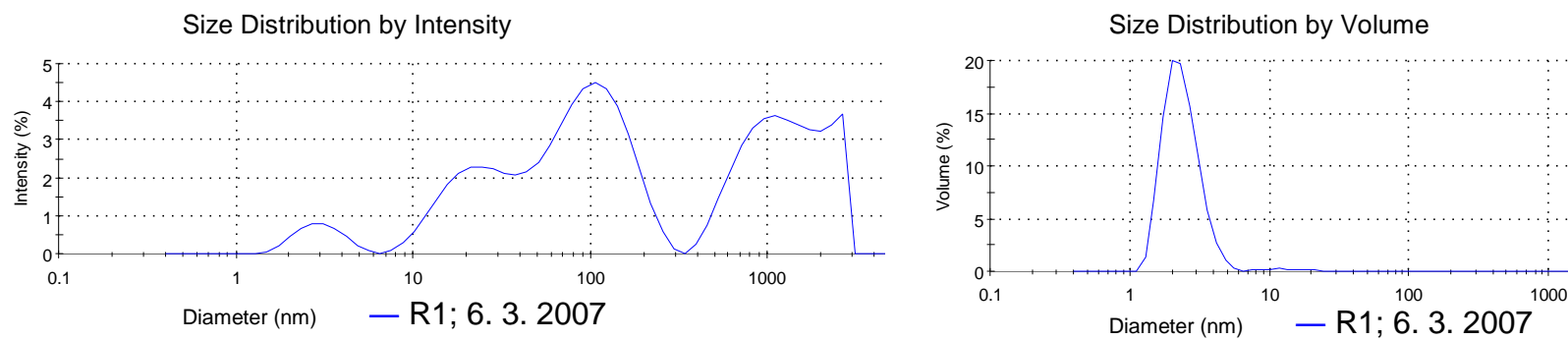
Obr. 15: Olomouc s amoniakem o konc. 0,003 (A2)



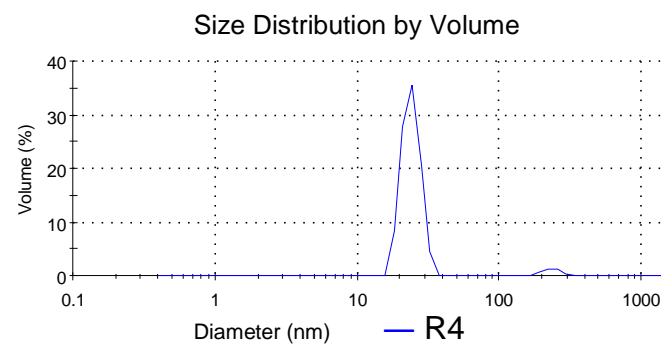
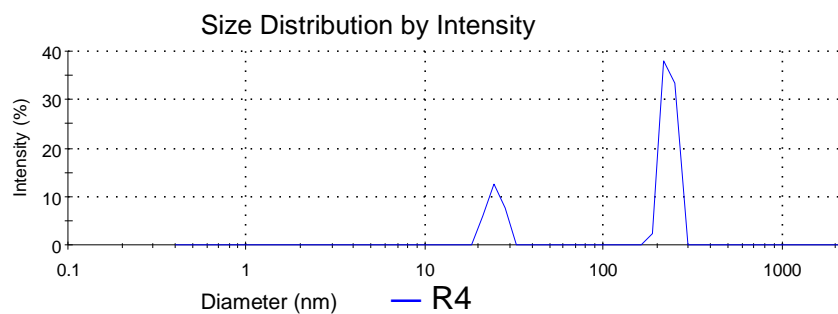
**Obr. 16: Olomouc s redukčním čidlem LG a maltózy v poměru 5 ml : 0 ml (R1)
měřeno 28. 2. 2007**



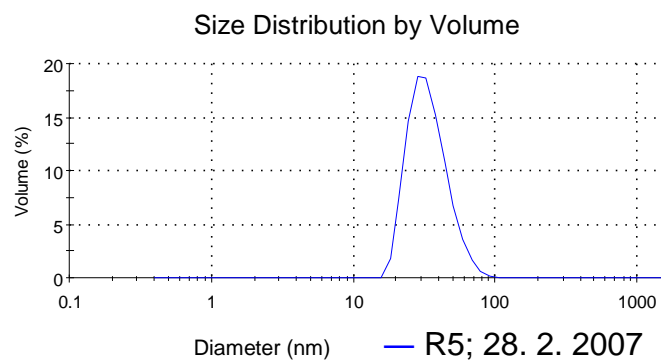
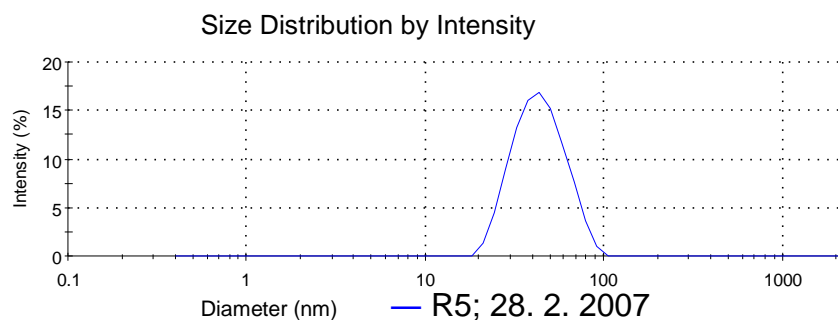
**Obr. 17: Olomouc s redukčním čidlem LG a maltózy v poměru 5 ml : 0 ml (R1)
měřeno 6. 3. 2007**



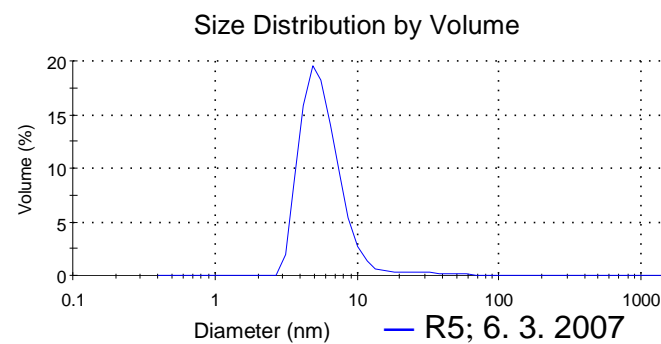
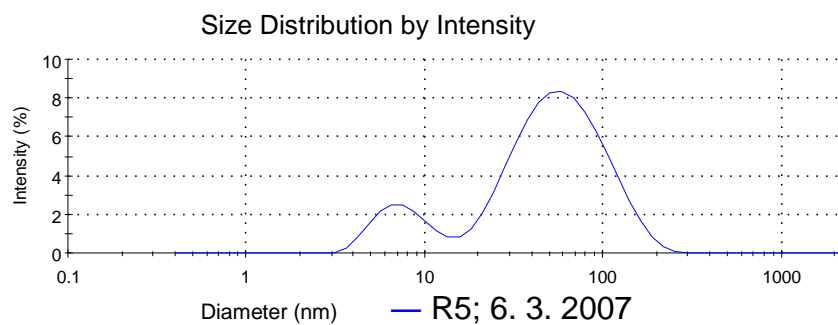
Obr. 18: Olomouc s redukčním čidlem LG a maltózy v poměru 1,25 ml : 3,75 ml (R4)



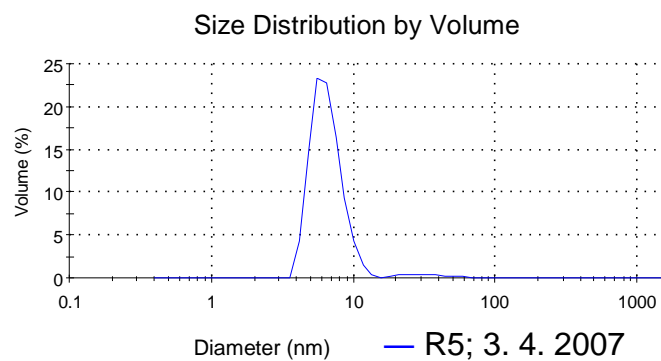
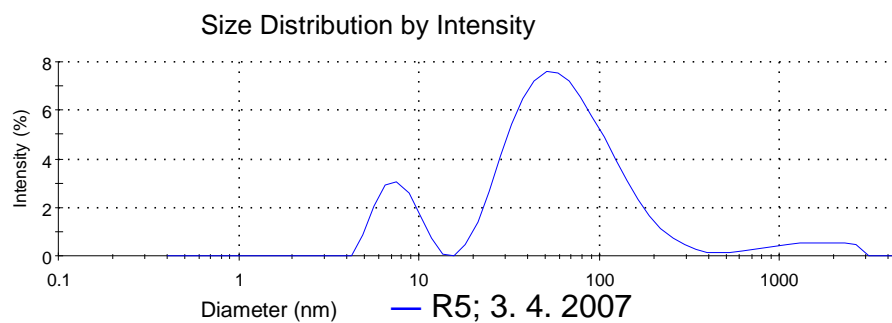
**Obr. 19: Olomouc s redukčním čidlem LG a maltózy v poměru 0 ml : 5 ml (R5)
měřeno 28. 2. 2007**



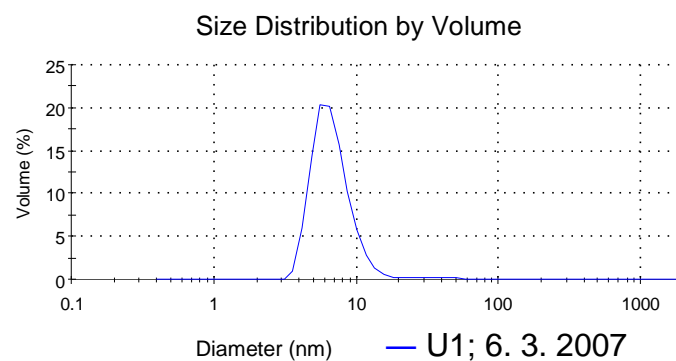
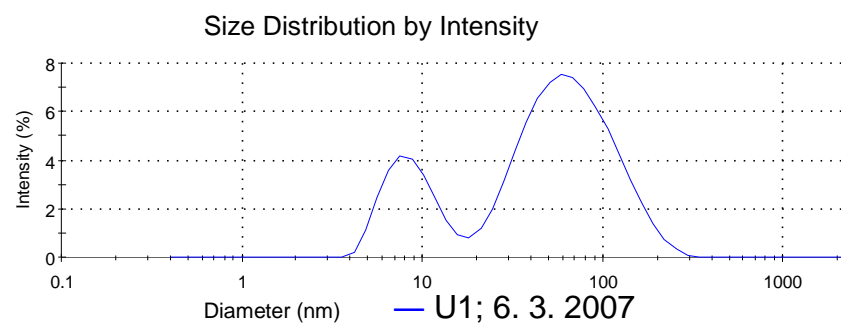
**Obr. 20: Olomouc s redukčním čidlem LG a maltózy v poměru 0 ml : 5 ml (R5)
měřeno 6. 3. 2007**



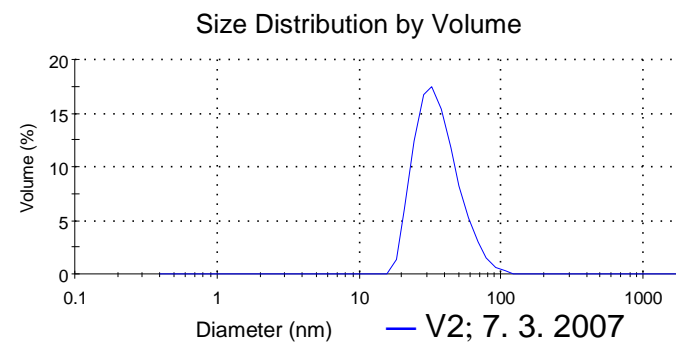
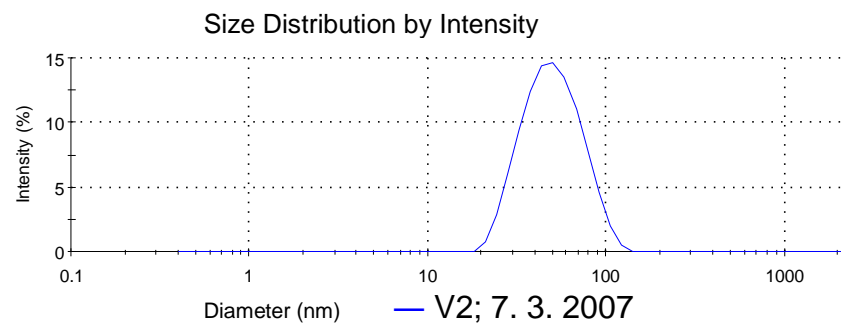
**Obr. 21: Olomouc s redukčním čidlem LG a maltózy v poměru 0 ml : 5 ml (R5)
měřeno 3. 4. 2007**



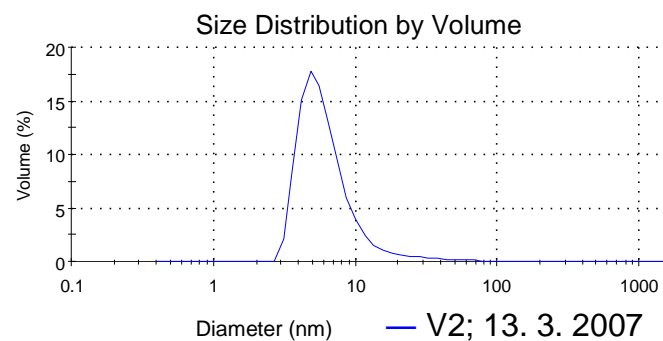
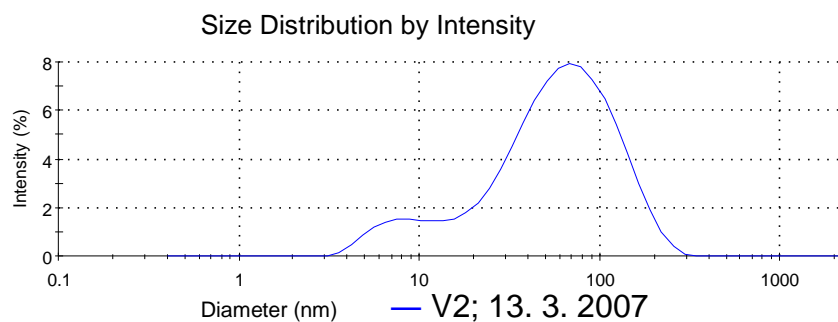
**Obr. 22: Olomouc připravený jen v ultrazvuku (U1)
měřeno 6. 3. 2007**



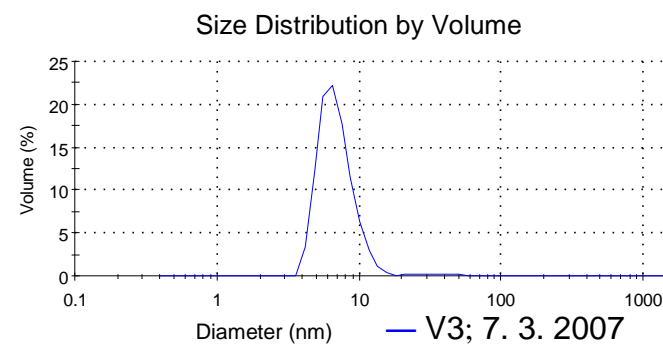
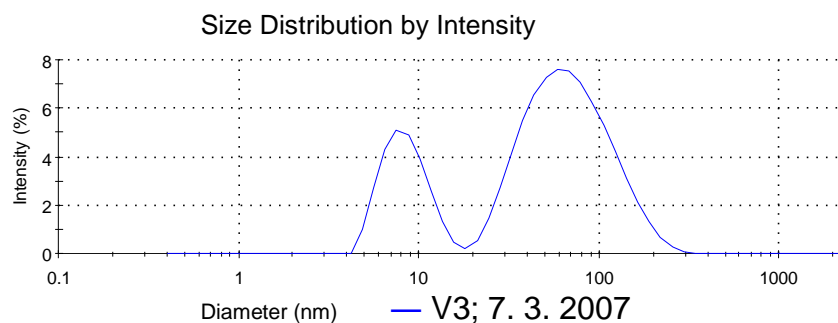
**Obr. 23: Olomouc připravovaný v MV troubě s minimem vody v lázni za pulzního ozařování, pak na MM (V2)
měřeno 7. 3. 2007**



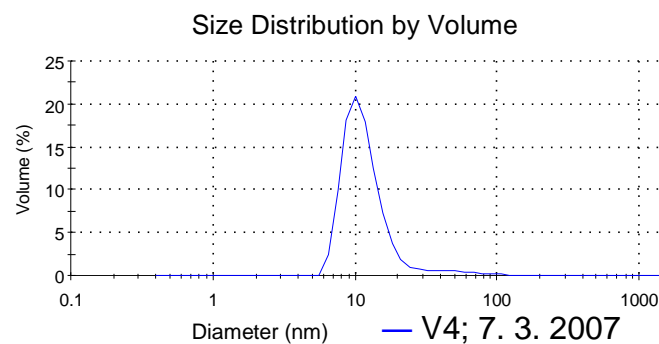
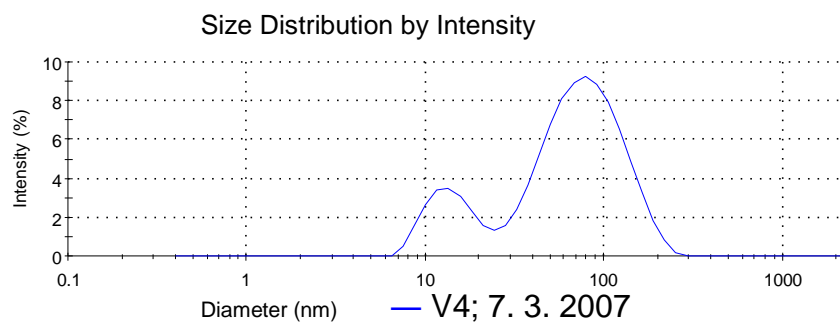
**Obr. 24: Olomouc připravovaný v MV troubě s minimem vody v lázni za pulzního ozařování, pak na MM (V2)
měřeno 13. 3. 2007**



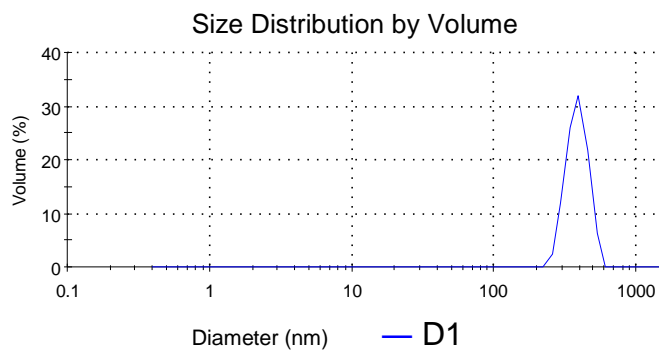
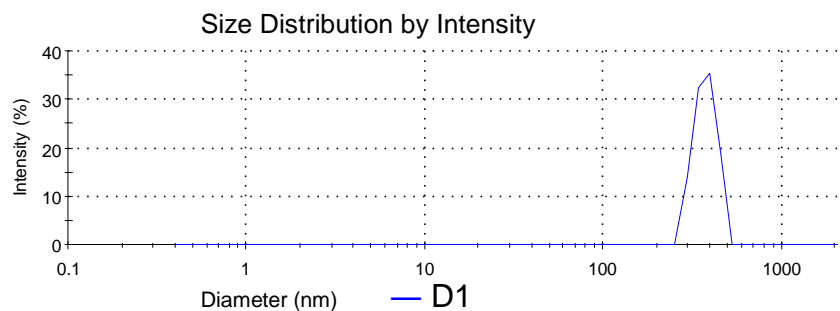
**Obr. 25: Olomouc připravovaný v MV troubě bez vodní lázně za pulzního ozařování, pak na MM (V3)
měřeno 7. 3. 2007**



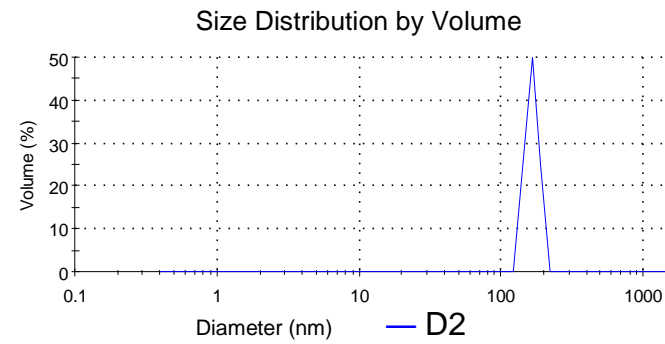
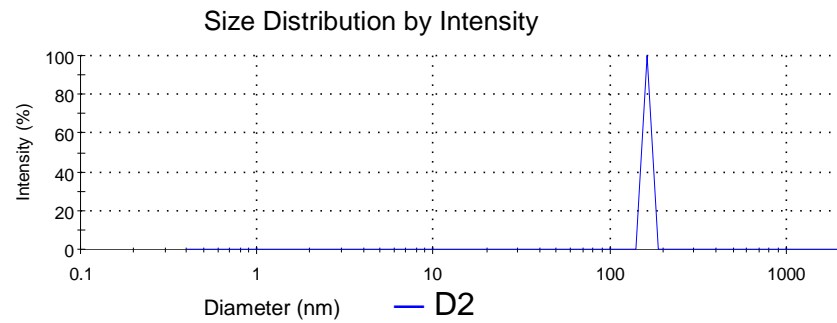
Obr. 26: Olomouc připravovaný v MV troubě bez vodní lázně za pulzního ozařování a pak na MM, v desetinásobku (250 ml) (V4); měřeno 7. 3. 2007



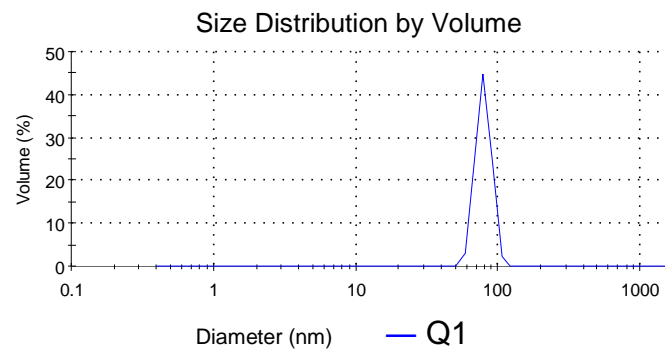
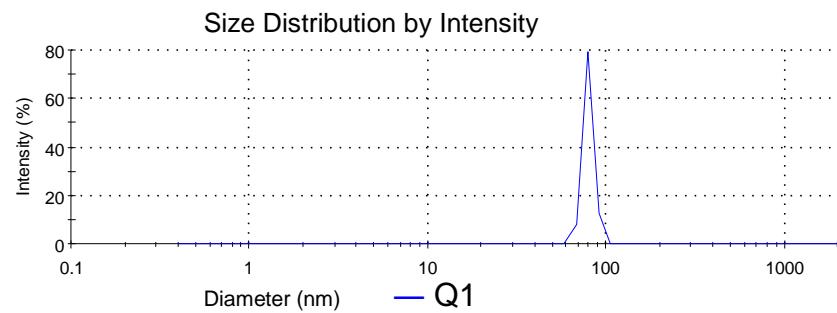
Obr. 27: čištěná voda, připravená reverzní osmózou (D1)



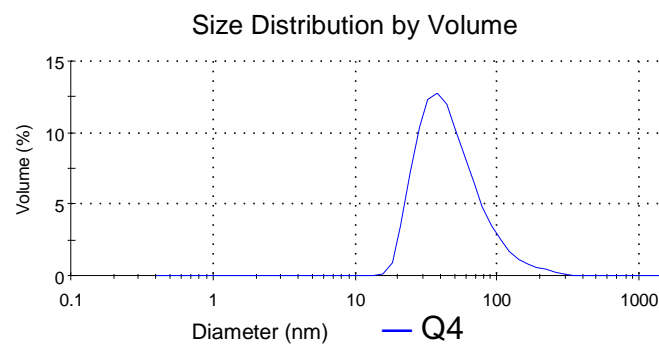
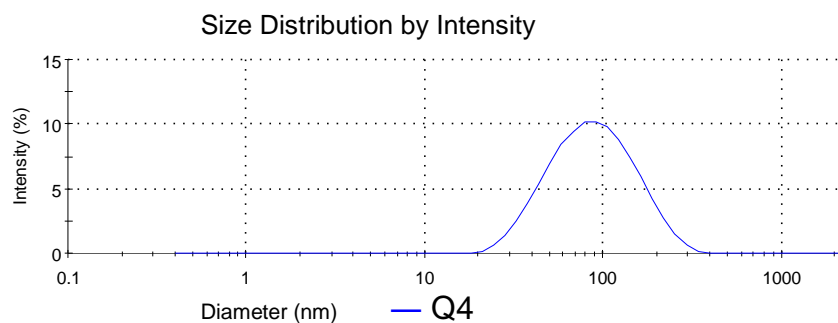
Obr. 28: Olomouc bez přidání maltózy s čištěnou vodou jako výše měřená (disperze neredukovaného stříbra) (D2)



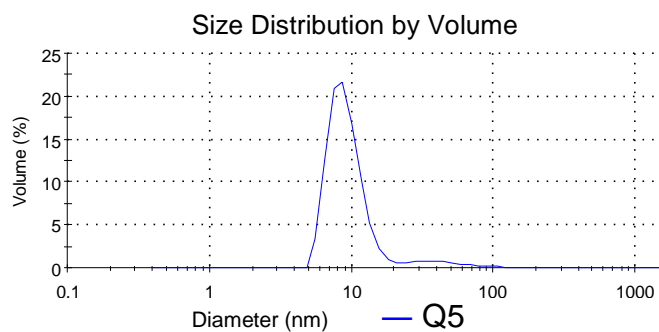
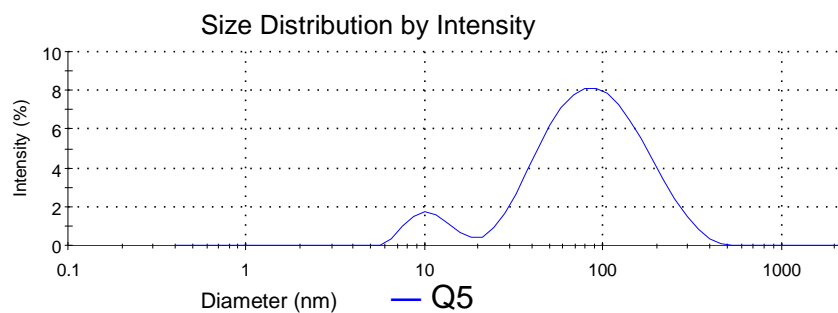
Obr. 29: voda pro injekce (Q1)



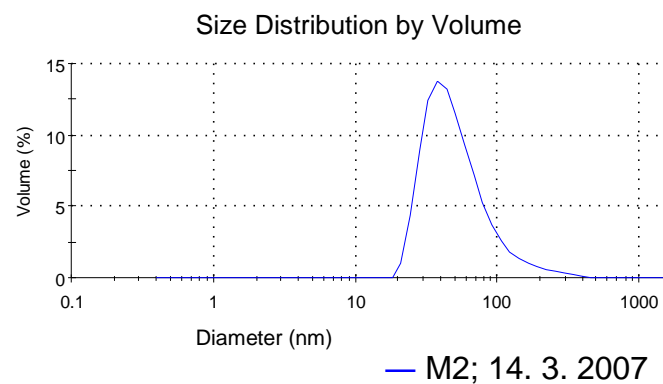
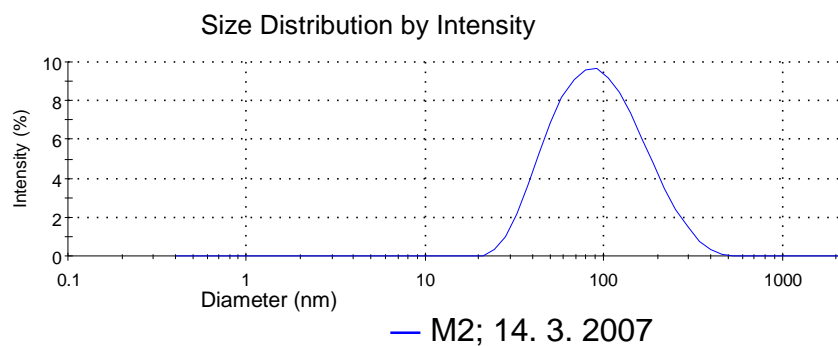
Obr. 30: Olomouc s vodou na injekce (i v zásobních roztocích) na MM (Q4)



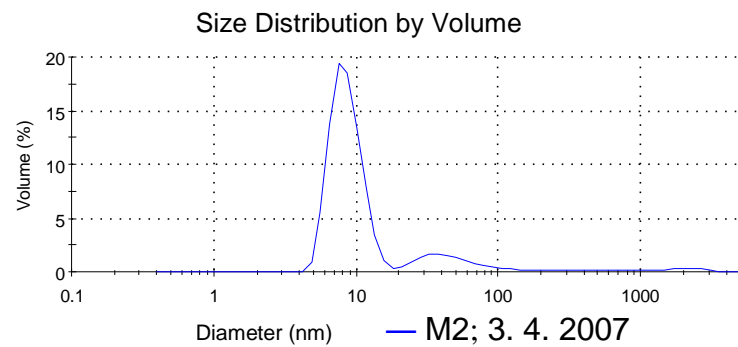
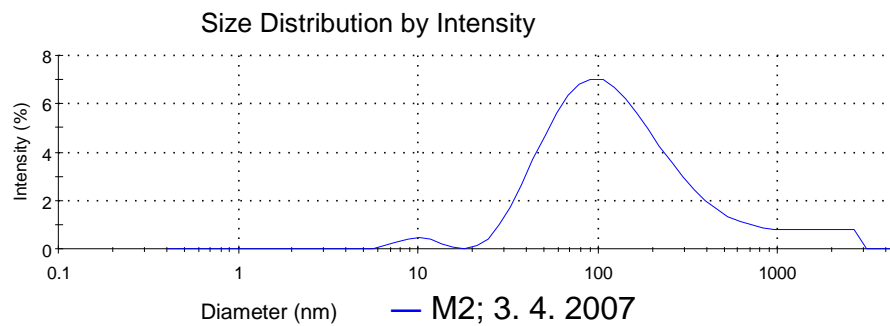
Obr. 31: Olomouc s vodou na injekce (i v zásobních roztocích) v MV troubě a pak na MM (Q5)



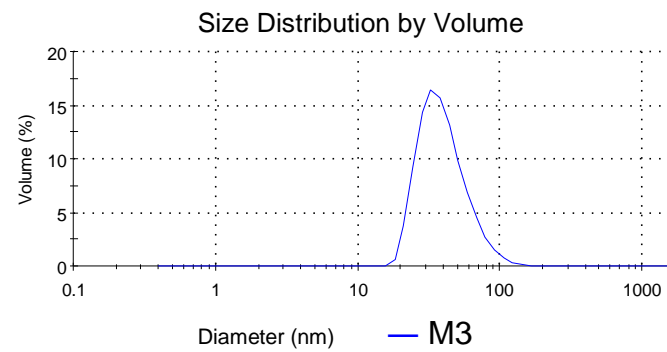
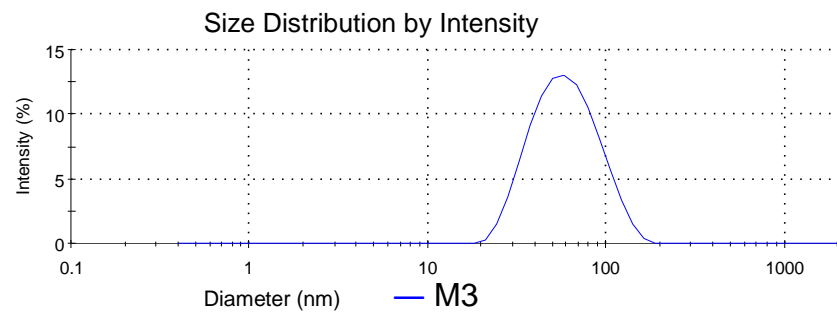
**Obr. 32: Olomouc s 0,5 ml 20% PVP v MV troubě a pak na MM (M2)
měřeno 14. 3. 2007**



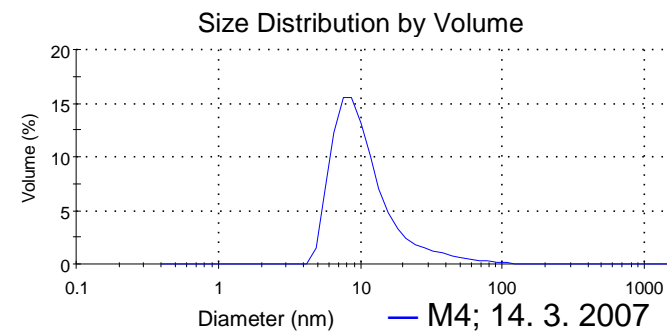
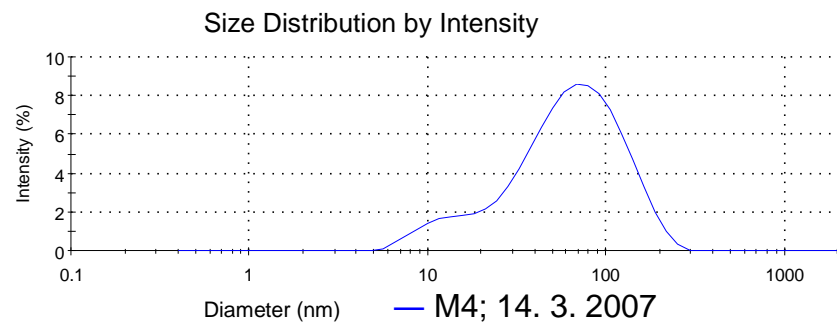
**Obr. 33: Olomouc s 0,5 ml 20% PVP v MV troubě a pak na MM (M2)
měřeno 3. 4. 2007**



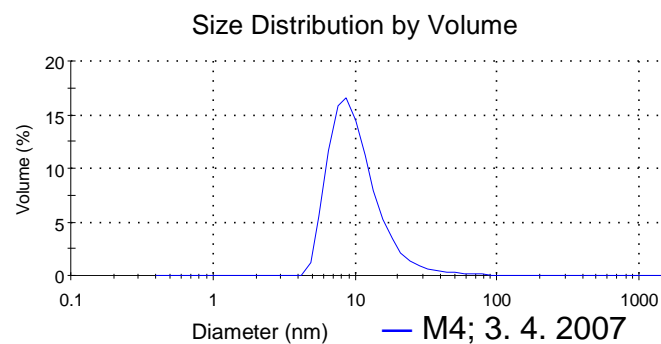
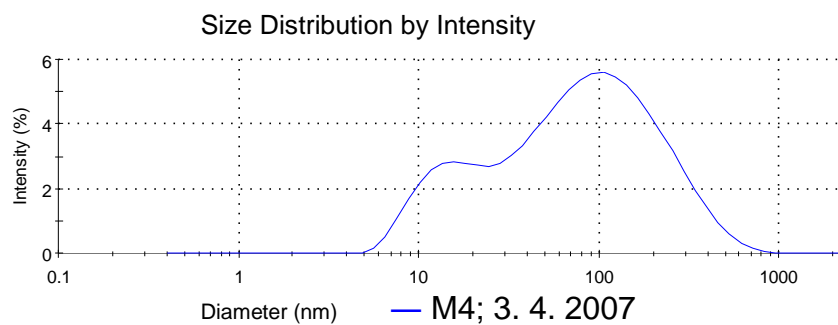
Obr. 34: Olomouc s 0,125 ml 20% PVP na MM (M3)



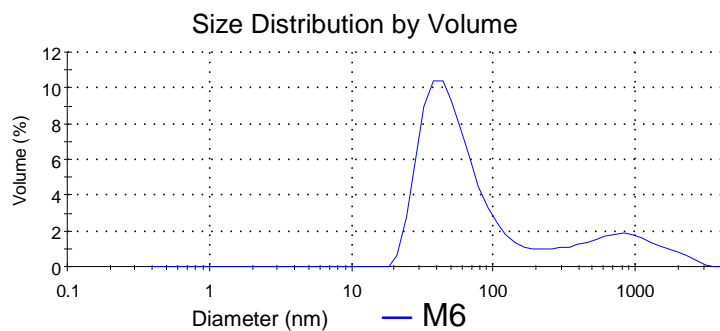
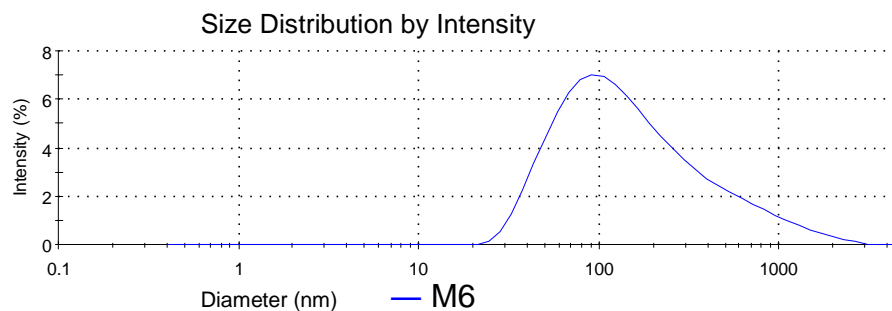
**Obr. 35: Olomouc s 0,5 ml 20% PVP na MM (M4)
měřeno 14. 3. 2007**



**Obr. 36: Olomouc s 0,5 ml 20% PVP na MM (M4)
měřeno 3. 4. 2007**



Obr. 37: Olomouc s 0,5 ml 20% VP/VA v MV troubě a pak na MM (M6)



5. Diskuze

5.1. K zaměření a metodice práce

Předložená práce byla zaměřena na hledání podmínek pro přípravu nanočástic stříbra požadovaných velikostních parametrů za využití Tollensovy metody redukce roztoků stříbrných iontů. Cílem bylo hledat takové podmínky přípravy, které by vedly k možnosti řídit velikost nanočástic. Dalším cílem bylo hledat takové podmínky přípravy, z hlediska složení soustav a postupů přípravy, které by vedly k získání co nejmenších nanočástic. Při experimentální práci se vycházelo jednak z výsledků publikovaných v odborném tisku a také z empirických předpokladů. Základním postupem, z něhož se vycházelo, byl postup optimalizovaný a publikovaný L. Kvítkem a kol., který využíval maltózu jako redukční činidlo. Pro kvalitativní hodnocení připravených nanodisperzí byl charakterizován komerční produkt Ag 100 koloidní stříbro, u kterého byla naměřena hodnota intenzitního průměru 113 nm a z něho vypočtena hodnota objemového průměru 110 nm.

Mechanismus protimikrobního působení koloidního stříbra není dostatečně znám. Traduje se logický předpoklad, že účinnost koloidního stříbra se při dané koncentraci zvyšuje se snižováním velikosti nanočástic. Uvedená souvislost nebyla systematicky vedeným experimentem potvrzena, natož kvantifikována. Pro realizaci takového pokusu je nutnou podmínkou příprava vycházející z řady systémů stejného kvalitativního složení, lišící se buď poměrem složek, nebo ještě lépe modifikací postupů přípravy danou jinými mechanickými nebo fyzikálními parametry systémů.

5.2. Nukleační přísada

Do systémů byla, jako nukleační jádra, přidána disperze bezvodého koloidního oxidu křemičitého (Silica colloidalis anhydrica). Nanočástice měly

měrný povrch 200 m²/g. Vycházelo se z předpokladu, že v případě funkčnosti uvedeného systému by bylo možno řídit velikost nanočástic stříbra koncentrací nukleační složky. Se zvyšováním počtu jader by se měla snižovat velikost nanočástic.

Výsledky měření velikosti nanočástic jsou v tabulce 1. Vyplývá z nich, že koloidní oxid křemičitý v koncentraci 250 ppm není vhodným nukleačním činidlem pro přípravu nanočástic koloidního stříbra. Částice byly příliš velké, což je možno přičítat vzniku aglomerátů oxidu křemičitého v disperzním médiu reaktantů. V této fázi nemáme vysvětlení pro vyšší hodnoty objemové charakteristiky velikosti než byla intenzitní charakteristika.

Aglomerací efekt koloidního oxidu křemičitého byl snížen přidáním stopy amoniaku. Toto opatření se projevilo jako relativně úspěšné. Bude možno se mu v budoucnu podrobněji věnovat.

Další možností bylo použití koloidního oxidu křemičitého hydrofilního i hydrofobizovaného dimetikonem ve spojení s tenzidem jako desagregačním činidlem. Ani tato opatření nevedla k přípravě částic vyhovujících parametrů. Hlavní nevýhodou byla značná polydisperzita vzorků. Za použití hydrofilního oxidu křemičitého a tenzidu byla připravena frakce nanočástic, které měly velikost přesahující 2 μm.

5.3. Směsi maltózy a laurylglykosidu jako redukční činidla

Postup, který byl vypracován Dr. L. Kvítkem a kol., byl modifikován z hlediska přísad do roztoku maltózy jako redukčního činidla. Nukleační činidlo v podobě oxidu křemičitého hydrofilního i hydrofobizovaného přidaného do systému spolu s tenzidem a maltózou se neprokázalo jako opatření výhodné, především z hlediska velké polydisperzity vzorků (tab. 2). Byly získány dvě velikostní frakce, jedna v desítkách nanometrů a druhá ve stovkách nanometrů. U systémů s hydrofobizovaným oxidem křemičitým byla frakce větších nanočástic více zastoupena.

Ve stejné tabulce č. 2 jsou výsledky měření velikosti nanočástic stříbra připravených jednak optimalizovaným postupem podle L. Kvítka a jednak modifikací tohoto postupu přidáním tenzidu do roztoku maltózy jako redukčního činidla. Jako nevýhodnou je možno hodnotit změnu velikosti nanočástic stříbra po jejich šestidenním skladování. Došlo patrně k aglomeraci větších nanočástic tak, že vznikla z částic středního objemového průměru 31 nm nová frakce středního objemového průměru 174 nm.

Po přidání tenzidu laurylglykosidu byla už po šestidenním uchování nanodisperze prokázána významná frakce nanočástic s intenzitním průměrem 147 nm a objemovým 5 nm. Tento vynikající výsledek je nutno brát s velkou rezervou především vzhledem k velké polydisperzitě. Není vyloučeno, že se jedná o micely vytvořené tenzidem. Výsledky jsou natolik zajímavé, že by si zasloužily reprodukovat a podrobněji prozkoumat. Po přidání alkylovaného polyglykosidu do redukčního činidla také nebyl zaznamenán jednoznačně pozitivní efekt. Byla prokázána distribuce velikostí s nejvýznamějším podílem nanočástic rozměru pod 20 nm, což mohou být micely tenzidu.

5.4. Amoniak jako komplexační složka

Pro řízenou redukci iontů stříbra je nutné, aby byly ve formě komplexu. Bylo snahou zjistit, nakolik je postup přípravy citlivý na změnu koncentrace amoniaku jako komplexační složky. Optimalizovaný postup byl modifikován tak, že doporučená koncentrace amoniaku byla snížena z 5 mmol/l na 4 mmol/l a na 3 mmol/l.

Výsledky jsou v tabulce 3. Jako zajímavé je možno hodnotit snížení velikost nanočástic z objemového průměru 31 nm na pouhých 8 nm při dlouhodobém skladování. Vysvětlením může být agregace větších nanočástic a jejich sedimentace. Potvrzením může být vzrůst hodnot polydisperzního indexu z 0,225 na 0,533.

Další snížení koncentrace amoniaku na 3 mmol/l mělo důsledek v získání větších nanočástic.

5.5. Laurylglykosid jako redukční činidlo

Laurylester glukózy byl použit jako látka, která by mohla být účinná jako redukční činidlo. Vycházelo se z předpokladu o alkalické hydrolyze esterové vazby a účinku nově vzniklé glukózy na redukci stříbrných iontů. Pro zjištění účinku laurylglykosidu a jeho směsí s maltózou byla připravena řada disperzí obou složek. Reakce probíhaly velmi pomalu.

V tabulce 4 jsou výsledky měření velikosti částic. Po redukci samotným laurylglykosidem byly získány velmi malé nanočástice. Jejich skutečná velikost byla ovlivněna adsorpční vrstvou tenzidu. Po jejich uchování však došlo k zvětšení a zvýšení polydisperity, patrně vydělením micel o velikosti 2 nm ze samotného tenzidu.

Vzorky, které obsahovaly směs 3 dílů laurylglukosidu a jednoho dílu maltózy se vyznačovaly mimořádně velkou polydisperzitou. Důvodem může být velmi malá rychlost nukleace s následnou poměrně rychlou fází růstu nově vytvořených krystalizačních jader. V menší míře se tento jev projevil při použití směsi stejných dílů obou redukčních složek. Snížila se významně polydisperzita velikosti částic vzorku. Dva velikostně velmi odlišné druhy částic byly připraveny po použití směsi laurylglykosidu s maltózou v poměru 1:3. O velmi úzké distribuci velikosti těchto dvou odlišných druhů nanočástic svědčí totožnost hodnot intenzitní a objemové charakteristiky.

Nanočástice připravené optimalizovaným postupem za použití maltózy měly nejlepší parametry velikosti. Byly prokázány změny spočívající ve zvětšování, patrně nejvíce z hlediska zvýšení polydisperzity.

5.6. Vliv ultrazvukového pole

Záměrem bylo zjistit, jestli proces nukleace a růstu částic stříbra je ovlivněn ultrazvukovým vlněním. Výsledky přípravy za použití maltózy jsou v tabulce 5. Ve srovnání s nanočásticemi připravenými za běžného míchání (tab. 4) byla velikost nanočástic prakticky stejná. Po skladování se výrazně zvýšila jejich polydisperzita. Důvod je na první pohled překvapivý, protože byla prokázána frakce velmi malých nanočástic s intenzitním průměrem 9 nm a objemovým průměrem 7 nm. Důvodem může být výrazný úbytek větších nanočástic jejich agregací a sedimentací.

Při použití laurylglykosidu místo maltózy byly získány velmi polydisperzní vzorky nanočástic, jejich velikost se po jednom dni uchovávání zvýšila.

5.7. Vliv nukleačních jader stříbra

Po neúspěšných pokusech s nukleací pomocí koloidního oxidu křemičitého byla vyzkoušena možnost využít nanodisperzi koloidního stříbra připraveného v ultrazvuku redukcí maltózou (v tab. 5). Nanočástice měly intenzitní průměr 52 nm, objemový rozměr 32 nm a index polydisperzity 0,245. Jak je z výsledků měření uvedených v tabulce 6 zřejmé, nebyl vliv nukleace na velikost nanočástic, ani na jejich polydisperzitu prokázán.

Po desetinásobném zvýšení koncentrace potenciálních jader byly prokázány větší nanočástice, které měly nepatrně vyšší index polydisperzity. Tyto nanočástice se v čase dále velikostně diferencovaly, stejně jako jejich index polydisperzity. Největší nanočástice s nejvyšším indexem polydisperzity byly zjištěny v systému po přidání největšího množství krystalizačních jader. Uvedený postup by mohl být využitelný pro přípravu nanodisperzí stříbra s odstupňovanou velikostí částic. Nevýhodou postupu je zvyšování indexu polydisperzity.

5.8. Vliv mikrovlnného záření

Uvedený vliv zahrnuje nejen intenzivní pohyb jednotlivých molekul a iontů, ale také vliv zvyšování teploty systému a zvláště vysoké teploty nově vznikajících jader stříbra. Intenzita působení mikrovln a teplota byla regulována použitím vodní lázně, která podle množství vody v ní obsažené absorbovala určitý díl energie vyzařované ze zdroje.

Z tabulky 7 je zřejmé, že se snižováním podílu vody ve vodní lázni pohlcující část energie vlnění se velikost nanočástic stříbra snižovala. Jako nevhodné bylo nízkoenergetické mikrovlnění, vznikla frakce mikročástic větších než 2 μm . Po zvýšení energie, snížením podílu vody v lázni, byla prokázána unimodální distribuce velikosti. Po určité době uchovávání byla prokázána frakce velmi malých nanočástic. Její podíl se výrazně zvýšil po intenzivnějším ozáření během nukleace a růstu nanočástic a po jejich uchovávání. Po zvýšení hmotnosti systému na desetinásobek (250 g) byla frakce malých nanočástic větší, ze 7 nm došlo k tvorbě nanočástic velikosti kolem 13 nm.

Mikrovlnné záření bylo prokázáno jako velmi významný faktor ovlivňující vznik nanočástic stříbra patrně již ve fázi nukleace. Fáze růstu je ovlivněna pravděpodobně také termickým pohybem v disperzním prostředí a vysokou teplotou kovových nanočástic. Příprava nanočástic stříbra v podmínkách intenzivního pohybu hmotných částic je problematika nová a zajímavá pro další studium. Výhodou postupu je získání velké frakce velmi malých nanočástic, jeho nevýhodou je vyšší polydisperzní index. Zvýšená polydisperzita může být zdrojem termodynamické nestability systému.

5.9. Vliv znečištění vody nanočásticemi

Teoreticky by čištěná voda neměla obsahovat žádné heterogenní částice. Jak je vidět z tabulky 8, byly nanočástice prokázány nejen ve vodě čištěné

reverzní osmózou, ale také ve vodě na injekce. Důvody mohou být dány nedokonalostí procesu výroby, kontaminací především při plnění a s největší pravděpodobností kontaminací při manipulaci s ní v běžných podmínkách laboratoře.

Velikost částic byla charakterizována natolik extrémní hodnotou jejich polydisperzního indexu, že naměřené střední hodnoty není možno pokládat za dostatečně věrohodné. Ve vodě na injekce byla naměřená hodnota parametrů velikost nižší než u vody čištěné reverzní osmózou. Voda na injekce ponechaná několik minut v ultrazvuku vykazovala nižší hodnoty parametrů velikosti.

Určitý rozdíl mezi vodou na injekce, která je destilovaná a běžně používanou vodou, přečištěnou reverzní osmózou, může být dán vyšším obsahem chlóru nebo chloridů ve vodě zpracované reverzní osmózou. Chlorid stříbrný může být nukleačním činidlem při vzniku nanočástic stříbra. Voda na injekce byla použita pro přípravu nanočástic metodou běžnou danou mícháním a metodou vzniku nanočástic v podmínkách mikrovlnění. Charakteristiky velikosti produktů nebyly lepší než při použití vody zpracované reverzní osmózou. Polydisperzní index velikosti částic stříbra byl u produktu připraveného v podmínkách mikrovlnění vyšší, stejně tak jako při použití vody čištěné reverzní osmózou. Je dán bimodální distribucí velikosti částic.

5.10. Vliv polymerní složky

Adsorpční polymery rozpuštěné v reakční soustavě mohou modifikovat průběh vzniku nanočástic a tak mohou měnit nejen jejich velikost, ale také jejich tvar. Jako významný polymer z tohoto hlediska se projevil polyvinylpyrrolidon (PVP, povidon). Charakteristika nanočástic připravených v mikrovlnné troubě z hlediska jejich velikostních parametrů je v tabulce 9. Přidání povidonu v malé koncentraci velikost nanočástic významně neovlivnilo. Jejich monodisperzita byla zachována. Poněkud větší rozměr může být důsledkem vlivu adsorpční vrstvy polymeru. Po přidání PVP ve čtyřnásobné

koncentraci byly nanočástice větší pravděpodobně také vlivem mohutnější adsorpční vrstvy. Překvapivý je mohutný růst velikostního parametru nanočástic během jejich uchovávání po dobu 20 dní s vydělením malé frakce mikročástic.

V tabulce 9 jsou také parametry velikosti nanočástic připravených běžným postupem za použití magnetické míchačky. V soustavě s nízkou koncentrací povidonu byly připraveny nanočástice velmi málo polydisperzní s velikostí mírně větší než bez povidonu. Po zvýšení koncentrace polymeru na čtyřnásobek se zvýšila polydisperzita částic ve prospěch velmi malých částic s objemovým průměrem 12 nm. Po 20 dnech uchovávání došlo ke zvýšení polydisperzního indexu.

Místo povidonu byl také vyzkoušen efekt povrchově aktivního kopolymeru povidonu s vinylalkoholem (VP/VA, kopovidon). Tento kopolymer se neosvědčil (tab. 9), protože vznikla malá frakce velkých nanočástic až mikročástic. Aglomerace zprostředkovaná řetězci kopolymeru byla závislá na jeho koncentraci. Frakce se středním objemovým průměrem 58 nm prokázána v systému s vyšší koncentrací VP/VA mohla být reprezentována polymerními micelami.

6. Závěry

1. Bylo prokázáno, že metoda přípravy nanočástic stříbra Tollensovou metodou redukce stříbrných iontů pomocí maltózy je postup, který je reprodukovatelný a vede k nanočásticím, které jsou podstatně menší než jsou nanočástice v komerčně dostupném preparátu Ag 100 koloidní stříbro.
2. Nukleace systému nanočásticemi koloidního bezvodého oxidu křemičitého vede k produktům, které se vyznačují nanočásticemi větších rozměrů a jejich zvýšeným polydisperzním indexem.
3. Laurylglykosid a alkylpolyglukóza jsou tenzidy, které indukují tvorbu nanočástic stříbra, produkty vznikají velmi pomalu a nemají vhodné parametry.
4. Použití zředěné disperze nanočástic stříbra je opatření, které by mohlo být vhodné pro přípravu nanočástic požadované velikosti.
5. Ultrazvukové pole s příkonem 30 W neovlivní velikostní parametry nanočástic stříbra.
6. Mikrovlnné záření produkované mikrovlnnou troubou je vhodným opatřením k redukci velikosti nanočástic, jeho vyšší intenzita vede k menším částicím.
7. Kvalita vody z hlediska její kontaminace částicemi a případně stopami rozpuštěných látek je důležitým faktorem standardnosti produktů.
8. Povidon jako adsorpční polymer přidaný v dostatečné koncentraci při použití maltózy vede k získání kvalitních produktů, povidon se z tohoto hlediska neosvědčil.

7. Literatura

1. Anon.: Colloidal silver, leden 2008, <http://www.Laboratorios-Argenol.com/quesplataci.htm>
2. Henglein, A.: Ber. Bunsen – Ges. Phys. Chem. 101 (1997) 1562
3. Alivisatos, P.: Nat. Biotechnol. 22 (2004) 47
4. Fleischmann, M., Hendra, P., J., McQuillan, A., J.: Chem. Phys. Lett. 26 (1974) 163
5. Emory, S., R., Nie, S.: J. Phys. Chem. B 102 (1998) 493
6. Ishikawa, M., Maruyama, Y., Ye, J., Y. and Futamata, M.: J. Biol. Phys. 28 (2002) 573
7. Informační server o zdraví: www.celostatnimedicina.cz, Koloidní stříbro – přírodní antibiotikum, leden 2007
8. <http://www.vitaresearch.org/history-colloidal-silver.htm> , Exploring the historical therapeutic use of colloidal silver, leden 2007
9. http://www.kolumber.com/Ag_old.php , Koloidní stříbro, listopad 2007
10. Kvítek, L.: Nanotechnologie dneška – koloidní stříbro, Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, 2007, www.fch.upol.cz
11. Dittrich, M. et al.: Stříbro jako mikrobiální agens (rukopis literárního přehledu)
12. The Devil and Dr. Barnes – Portrait of an American art collector, ed by Greenfield, H., New York: Penguin, 1989
13. Hall, R., E., Bender, G., Marquis, R., E.: Inhibitory and Cidal Antimicrobial Actions of Electrically Generated Silver Ions, J. Oral Maxillofac Surg. 45 (1987) 783
14. McHugh, G., L. et al.: Salmonella typhimurium Resistant to Silver Nitrate, Chloramphenicol and Ampicillin, Lancet 1 (1975) 235

15. Summers, A., O. et al.: Metal Cation and Oxyanion Resistances in Plasmids of Gram Negative Bacteria, In: Schlessinger, ed., *Mikrobiology*, Am Soc Mikrobiol, Washington, DC 1978
16. Bridges, K. et al.: Gentamicin and Silver Resistant *Pseudomonas* in a Burn unit, *Br Med J.* 1 (1979) 446
17. Grier, N.: Silver and Its Compounds, p. 385, In: *Disinfection, Sterilization and Preservation*, S. Block, ed., Lea and Febinger, Philadelphia, P. A., (1983)
18. Fox, C., L.: Silver Sulfadiazine – A New Topical Agent, *Arch Surg* 96 (1968) 184 - 188
19. Zhao, G., Stevens, S., E.: Multiple Parameters for the Comprehensive Evaluation of the Susceptibility of *Escherichia coli* to the Silver Ion, *BioMetals* 11 (1998) 28
20. www.silvermedicine.org, Colloidal silver: A Universal Germ Conqueror, The Colloidal Silver Database Web site, Avra, leden 2008
21. Pilcher, J., D., Sollmann, T.: Organic, Protein and Colloidal Silver Compounds, Their Antiseptic Efficiency and Silver – ion Content as a Basic for Their Classification, *The Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, (1923) 301 - 310
22. Bragg, P., D., Rainnie, D., J.: The Effect of Silver Ions on the Respiratory Chain of *Escherichia coli*, *Can J. Microbiol* 20 (1974) 884
23. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th Edition, ed. By David R. Lide, CRC Press, Boca Rotan, FL, 1999 – 2000, Section 4, p. 27
24. Laboratorios Argenol, Antimicrobial Plastics and Textiles, <http://www.laboratorios-argenol.com>, únor 2007
25. Kvítek, L., Pucek, R.: The Preparation and Application of Silver Nanoparticles, published online 2005
26. Lee, I., Han, S., W., and Kim, K.: *J.Raman Spectr* 32 (2001) 947
27. Tsuji, T., Kakita, T., and Tsusi, M.: *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 314

28. Hunter, R., J.: in *Foundations of Colloid Science* (Oxford University Press Inc., New York, 2001) p. 38
29. Yin, Y., D., Li, Z., Y., Zhong, Z., Y., Gates, B., Xia, Y., N., and Venkateswaran, S.: *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 522
30. Shirtcliffe, N., Nickel, U., and Scheider, S.: *J. Colloid Interface Sci.* 211 (1999) 122
31. Sun, Y., G., and Xia, Y., N.: *Science* 298 (2002) 2176
32. Henglein, A.: *Chem. Mater.* 10 (1998) 444
33. Callegari, A., Tonti, D., and Chergui, M.: *Nano Lett.* 3 (2003) 1565
34. Gutierrez, M. and Henglein, A.: *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11368
35. Nagata, Y., Watanabe, Y., Fujita, S., Dohmaru, T. and Taniguchi, S.: *J. Chem. Soc. - Chem. Commun.* (1992) 1620
36. Pal, T., Sau, T., K. and Jana, N., R.: *J. Colloid Interface Sci.* 202 (1998) 30
37. He, R., Qian, X., F., Yin, J. and Zhu, Z., K.: *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3783
38. Kvítek, L., Fichna, P., Píkal, P., and Novotný, R.: *Acta Univ. Palacki. Olomouc., Fac. Rerum Natur.* 1998, *Chemica* 37 (1997) 81
39. Kvítek, L., Pucek, R., Píkal, P. and Novotný, R.: *Silver Colloid Particles Preparation by Using Photographic Development System*, *Acta Univ. Palacki. Olomouc., Fac. Rerum Natur., Chemica* 38 (1999) 33 – 39
40. Kvítek, L., Pucek, R., Panáček, A., Novotný, R., Hrbáč, J. and Zbořil, R.: *The Influence of Complexing Agent Concentration on Particle Size in the Process of SERS Active Silver Colloid Synthesis*, *J. Mater Chem.* 15 (2005) 1099 - 1105
41. Schneider, S., Halbig, P., Grau, H. and Nickel, U.: *Photochem. Photobiol.* 60 (1994) 605
42. Shirtcliffe, N., Nickel, U. and Schneider, S.: *J. Colloid Interface Sci.* 211 (1999) 122

43. Saito, Y., Wang, J., J., Batchelder, D., N. and Smith, D., A.: *Langmuir* 19 (2003) 6857
44. Yin, Y., D., Li, Z., Y., Zhong, Z., Y., Gates, B., Xia, Y., N. and Venkateswaran, S.: *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 522
45. Jensen, T., Kelly, L., Lazarides, A. and Schatz, G., C.: *J. Cluster Sci.* 10 (1999) 295
46. Laboratorios Argenol, Mikrobiological water purification, <http://www.laboratorios-argenol.com>, únor 2007
47. Kelly, K., L., Coronado, E., Zhao, L., L. and Schatz, G., C.: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 668
48. Šesták, O., Matějka, P. and Vlčková, B.: *J. Mol. Struct.* 348 (1995) 297
49. Lecomte, S., Matějka, P. and Baron, M., H.: *Langmuir* 14 (1998) 4373
50. Srnová – Sloupová, I., Vlčková, B., Snoeck, T., L., Stufkens, D., J. and Matějka, P.: *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3551
51. Pettinger, B., Pikardi, G., Schuster, R. and Ertl, G.: *Electrochemistry* 68 (2000) 942
52. Idem.: *J. Electroanal. Chem.* 554 (2003) 293
53. Kim, Y., C., Park, N., C., Shin, J., S., Lee, S., R., Lee, Y., J. and Moon, D., J.: *Catal. Today* 87 (2003) 153
54. Kundu, S., Mandal, M., Ghosh, S., K. and Pal, T.: *J. Coll. Interf. Sci.* 272 (2004) 134
55. Jana, N., R. and Pal, T.: *Curr Sci.* 75 (1998) 145
56. Jana, N., R., Sau, T., K. and Pal, T.: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 115
57. Laboratorios Argenol, Product data sheet – Colloidal Silver <http://www.laboratorios-argenol.com>, leden 2007
58. Natural – Immunogenics corp. – Argentyn 23 Profesional Silver Hydrosol Formulation, www.natural-immunogenics.com
59. David Bolek, Velikost a povrchový náboj oligoesterových nanočástic v průběhu jejich zpracování, RP, Farmaceutická fakulta, Univerzita Karlova, 2007

60. <http://www.malvern.com/LabEng/products/zetasizer/applications.htm>

61. Malvern Instruments Ltd. Zeta nano series user manual, NK 2003