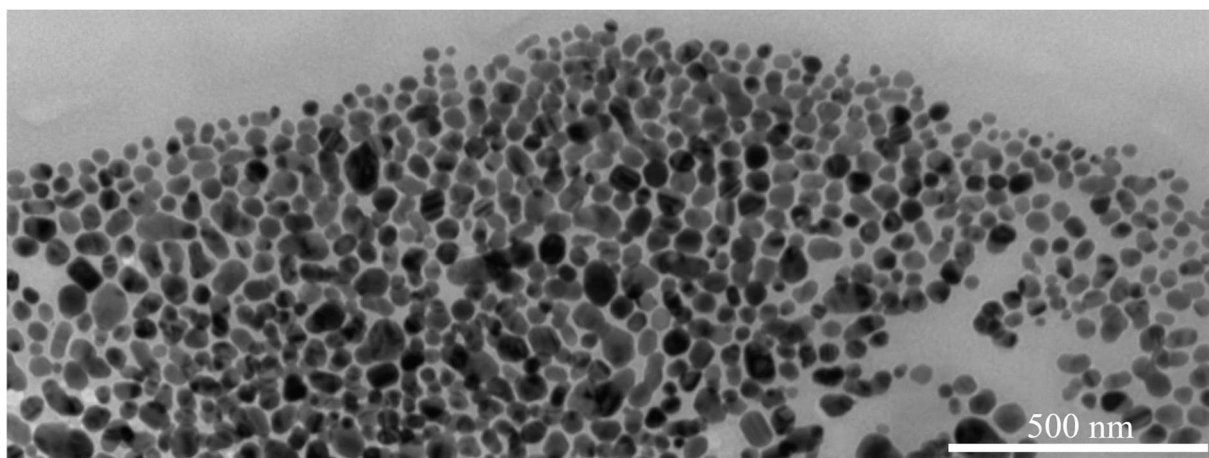


Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie

doc. Ing. Oksana Velgosová, PhD.
Ing. Livia Mačák

Nanomateriály I

Návody na cvičenia I



Košice, 2023

Autori:

doc. Ing. Oksana Velgosová, PhD.

Ing. Livia Mačák

Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Ústav materiálov a inžinierstva kvality

Recenzent:

RNDr. Silvia Dolinská, PhD.

Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, v. v. i. Košice

Za odbornú, obsahovú a jazykovú úpravu textov zodpovedajú autorky.

Všetky práva vyhradené. Toto dielo ani jeho časť nemožno reprodukovat' bez súhlasu majiteľa práv:

© Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgia a recyklácie

© doc. Ing. Oksana Velgosová, PhD., Ing. Livia Mačák

Názov: Nanomateriály I

Podnázov: Návod na cvičenia I

Vydavateľ: Technická univerzita v Košiciach

Druh publikácie: skriptá

Rok: 2023

Vydanie: prvé

Náklad: 50 ks

Rozsah: 87 strán

ISBN: 978-80-553-4340-2

Obsah

Úvod.....	5
Zoznam použitých značiek a symbolov	7
Úvodné cvičenie	9
1 Chemické sklo a práca s chemickými látkami v laboratóriu.....	9
1.1 Zásady bezpečnosti práce v chemickom laboratóriu.....	9
1.2 Čistenie laboratórnych pomôcok.....	11
1.3 Chemické nádoby.....	11
1.4 Základné laboratórne postupy a prístroje.....	13
1.4.1 Meranie objemu.....	13
1.4.2 Pipetovanie	14
1.4.3 Laboratórne prístroje	15
1.5 Kontrolné otázky.....	18
Literatúra	19
Cvičenie č. 2.....	21
2 Príprava, riedenie a zmiešavanie roztokov	21
2.1 Veličiny vyjadrujúce množstvo látky a vzťahy medzi nimi.....	21
2.2 Roztoky	24
2.2.1 Zloženie roztokov.....	25
2.2.2 Zmiešavanie, zried'ovanie a zahusťovanie roztokov.....	31
2.3 Výpočtové cvičenia a príprava roztokov.....	34
2.3.1 Príklady	34
2.3.2 Príprava roztokov	35
2.4 Kontrolné otázky.....	36
Literatúra	37
Cvičenie č. 3.....	38
3 Možnosti analýzy prítomnosti nanočastíc v roztoku	38
3.1 Zmena farby a Tyndallov jav.....	38
3.2 UV-VIS spektrofotometria	39
3.3 Zeta potenciál	42
3.4 Dynamický rozptyl svetla	43
3.5 Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou	43
3.5.1 Princíp metódy	44
3.6 Praktické cvičenie	44
3.7 Kontrolné otázky.....	45
Literatúra	45
Cvičenie č. 4.....	47
4 Možnosti zobrazenia a vyhodnocovania nanomateriálov	47
4.1 Transmisný elektrónový mikroskop	49
4.1.1 Elektrónová difrakcia	50
4.1.1.1 Princíp elektrónovej difrakcie	51
4.1.2 Skenovací transmisný elektrónový mikroskop	51
4.2 Skenovací elektrónový mikroskop.....	52
4.2.1 Energiovo disperzná spektrometria a spektrometria strát energie elektrónov	54
4.2.1.1 Princíp vzniku röntgenového žiarenia	55

4.3	Príprava vzoriek pre elektrónovú mikroskopiu	56
4.4	Röntgenová práškova difrakcia	56
4.4.1	Kvalitatívna analýza	58
4.4.2	Kvantitatívna analýza	59
4.4.3	Výhody a nevýhody röntgenovej práškovej difrakcia	59
4.5	Praktické cvičenie.....	59
4.6	Kontrolné otázky	60
	Literatúra	61
	Cvičenie č. 5	62
5	Príprava koloidných roztokov nanočastíc Ag chemickou metódou	62
5.1	Striebro.....	62
5.1.1	Výroba nanočastíc	63
5.1.1.1	Chemická redukcia nanočastíc Ag v roztoku.....	63
5.2	Praktické cvičenie.....	65
5.2.1	Úlohy a experiment.....	65
5.3	Kontrolné otázky	67
	Literatúra	67
	Cvičenie č. 6	68
6	Príprava koloidného roztoku nanočastíc Au chemickou metódou	68
6.1	Zlato.....	68
6.1.1	Lokálna povrchová plazmónová rezonancia.....	70
6.2	Praktické cvičenie.....	72
6.2.1	Úlohy a experiment.....	72
6.3	Kontrolné otázky	73
	Literatúra	74
	Cvičenie č. 7	75
7	Infračervená spektroskopia, laboratórne stanovenie prítomnosti proteínov, sacharidov a lipidov	75
7.1	Kvalitatívne a kvantitatívne zloženie zlúčenín.....	75
7.1.1	Infračervená spektroskopia	75
7.1.2	Chemické testy na stanovenie niektorých látok.....	77
7.1.2.1	Biomolekuly.....	77
7.2	Praktické cvičenie.....	80
7.2.1	Úlohy a experiment.....	80
7.2.1.1	Príprava roztokov a vzoriek	80
7.2.1.2	Príprava vzoriek na experiment	81
7.2.1.3	Postup experimentov	81
7.3	Kontrolné otázky	83
	Literatúra	83
	Protokol.....	85
8	Pokyny na prípravu protokolu z laboratórneho cvičenia.....	85
8.1	Kontrolné otázky	86

Úvod

V súčasnosti sa nanotechnológie a nanomateriály dostávajú stále viac do popredia. Nanotechnológia je odbor, ktorý sa zaoberá tvorbou nanomateriálov a nanoštruktúr na ich atomárnej úrovni. Venuje sa skúmaniu a využívaniu nanorozmerných materiálov, materiálov vo veľkosti nanometrov (obvykle cca 1–100 nm), v rôznych odvetviach ako je napr. chémia, biológia alebo materiálové inžinierstvo. Nanotechnológie by sme potom mohli definovať ako interdisciplinárne technológie, ktoré sa zaoberajú praktickým využitím nových a unikátnych vlastností nanomateriálov pre konštrukciu nových nanoštruktúr a nanomateriálov.

Materiály v nano veľkostiach, ktoré voľným ľudským okom nie je možné vidieť, majú unikátne vlastnosti oproti rovnakým materiálom väčších rozmerov. Pri týchto malých rozmeroch vstupujú do popredia povrchové, objemové, mechanické a kvantovo-mechanické javy, ktoré sa diametrálne vymykajú chápaniu sveta viditeľného voľným okom. Hoci moderné nanovedy a nanotechnológie sú pomerne nové, nanomateriály boli využívané už po stáročia. Pred stovkami rokov remeselníci vedeli vytvárať farby, na farbenie vitráži stredovekých kostolov, kombinovaním zlatých, strieborných, zinkových, kadmiových prípadne selénových práškov. Umelci vtedy netušili, že proces, ktorý využívali pri tvorbe týchto krásnych umeleckých diel mal za následok zmeny v štruktúre materiálov s ktorými pracovali. Dnešní vedci a inžinieri vyrábajú nanomateriály a skúmajú ich úžitkové vlastnosti ako napríklad vyššiu pevnosť, nižšiu hmotnosť, lepšiu kontrolu svetelného spektra, väčšiu chemickú reaktivitu a pod. Vďaka týmto vlastnostiam sa otvárajú nové perspektívy v oblasti magnetických záznamových médií, výpočtovej technike, elektronike, optike, medicíne a ďalších vedných oblastiach.

Dôvodom rozvoja nanotechnológií je neustále zvyšujúci sa dopyt a požiadavky na vývoj nových materiálov s unikátnymi vlastnosťami. V súčasnosti existuje veľa spôsobov výroby nanoštruktúr a nanočastíc. Voľbou vhodného postupu výroby a kombináciou materiálov je možné ovplyvniť napr. veľkosť, reaktivitu a zloženie nanočastíc. Dobre zvolenou metódou výroby vieme znížiť aj ekologický dopad nanovýroby na životné prostredie a aj náklady na ich výrobu. Pre úspešný výskum a vývoj je potrebné vedieť nielen teoretické základy nanovedy, ale vedieť aplikovať vedomosti v praxi. Nevyhnutnou súčasťou výskumu je aj nadobudnutie praktických zručností.

Cieľom návodov na cvičenia Nanomateriály I je priblížiť nanotechnológie študentom a doktorandom študujúcim v odbore strojárstvo v študijných programoch materiály, materiálové inžinierstvo a náuka o materiáloch. Tieto návody na cvičenia, majú za úlohu študentom poskytnúť základy teórie v danej problematike a zároveň obsahujú postupy a návody na prípravu nanočastíc, nanokompozitov a popis obsluhy prístrojov vhodných na vyhodnocovanie vlastností nanomateriálov (optické vlastnosti, tvar, veľkosť, toxicita, a iné). Študenti sa taktiež oboznámia so zariadením nanolaboratória, návody sú doplnené aj fotodokumentáciou prístrojov a laboratórneho skla.

Autori

Pod'akovanie

Autori sú vďační za spoluprácu a podporu, ktorú im preukázala FMMR, TU v Košiciach. Tieto návody na cvičenia vznikli vďaka finančnej podpore projektu Slovenskej grantovej agentúry VEGA 1/0020/22.

Zoznam použitých značiek a symbolov

(l)	lat. <i>liquid</i> - kvapalné skupenstvo, kvapalina
(s)	lat. <i>solid</i> - pevné skupenstvo, tuhá látka
a.u.	ang. arbitrary unit - pomerová jednotka (bezrozmerná)
ABS	absorbancia - bezrozmerná fyzikálna veličina vyjadrujúca množstvo elektromagnetického žiarenia pohlteneho látkou
ABS _{max}	maximálna hodnota absorbancie
ADF	ang. Annular Dark-Field - zobrazenie v tmavom poli
AgNPs	ang. silver nanoparticles - nanočastice striebra
Ar _A	relatívna atómová hmotnosť
AuNPs	ang. gold nanoparticles - nanočastice zlata
BF	ang. Bright Field - zobrazenie v svetlom poli
BSE	ang. Back Scattered Electrons - spätne rozptýlené elektróny
DLS	ang. Dynamic Light Scattering - dynamický rozptyl svetla
DNA	ang. deoxyribonucleic acid - deoxyribonukleová kyselina
EBSD	ang. Electron Backscatter Diffraction - difrakcia spätného rozptylu elektrónov
EDX	alebo aj EDS, EDAX, EDXMA z ang. Energy Dispersive X-Ray Analysis - energiovo disperzná spektrometria
EELS	ang. Electron Energy Loss Spectroscopy - spektroskopia strát energie elektrónov
HEPA	ang. High Efficiency Particulate Arrestance – vysokoúčinný filter vzduchových častíc
ICP-MS	ang. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry - hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
IČ	infračervené spektrum
K12	kubická plošne centrovaná mriežka
KA	kyselina askorbová, vitamín C
LSPR	ang. Local Surface Plasmon Resonance - povrchová plazmónová rezonancia
M	označenie pre soľ kovu
Me ⁺	označenie pre ión kovu v roztoku
NPs	ang. nanoparticles - nanočastice
pH	ang. "potential of hydrogen", stupnica pH je logaritmická a nepriamo udáva koncentráciu vodíkových iónov v roztoku.
SEM	ang. Scanning Electron Microscopy- skenovací elektrónový mikroskop
STEM	ang. Scanning Transmission Electron Microscopy - skenovací transmisný elektrónový mikroskop
TEM	ang. Transmission Electron Microscopy- transmisný elektrónový mikroskop
TSC	citrát trisodný
UV-C	ang. Ultraviolet C - ultrafialové žiarenie C (vlnovou dĺžkou 10 až 279 nm)
UV-VIS	ang. UV-Visible spectrophotometry - UV-VIS spektrofotometria
WDS	ang. Wavelength-Dispersive Spectroscopy - vlnovo disperzná spektroskopia
XEDS	ang. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy - energiovo disperzná röntgenová spektroskopia
X-ray	röntgenové žiarenie/lúče - elektromagnetické žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok od 1 pikometra do 10 nanometrov (10 ⁻¹² až 10 ⁻⁸ m).

Úvodné cvičenie

Cieľ cvičenia

Cieľom cvičenia je oboznámiť študentov s prostredím a vybavením laboratória. Študenti si na cvičení osvoja základné postupy a pokyny pri práci v laboratóriu. Naučia sa pripraviť roztoky a zlúčeniny pre daný experiment. Naučia sa pracovať s laboratórnymi prístrojmi, budú informovaní ako pracovať s chemikáliami, jedovatými látkami a poučení ako poskytnúť prvú pomoc v prípade úrazu. Na cvičení študenti získajú skúsenosti s prácou v laboratóriu a budú vedieť samostatne realizovať experimenty.

1 Chemické sklo a práca s chemickými látkami v laboratóriu

1.1 Zásady bezpečnosti práce v chemickom laboratóriu

Študent je povinný oboznámiť sa s vybavením laboratórneho stola a je povinný dodržiavať presné postupy pri práci. Pri práci v laboratóriu je nevyhnutné používať osobné ochranné pomôcky - plášť, ochranné okuliare (ochranný štít), všetky nepotrebné veci ako vrchný odev a tašky je potrebné odložiť do šatne, ktorá je na tento účel určená. V laboratóriu musí byť lekárnička s potrebnými pomôckami pre prvú pomoc. Každú nehodu je študent povinný hlásiť vyučujúcemu.

V laboratóriu je prísne zakázané jesť, piť, fajčiť a vykonávať činnosť nesúvisiacu s náplňou laboratórnej práce. Použité roztoky sa nesmú vlievať naspäť do zásobných fľaš. Nesmú sa poškodzovať nálepky na reagenčných fľašiach. S prchavými alebo zápachajúcimi látkami sa pracuje v digestóriu so zapnutým odsávaním. Pri riedení roztokov lejeme vždy koncentrát (kyselinu) do vody a nie naopak. Počas nalievania a pipetovania roztokov sa nikdy nenakláňame nad otvor a dodržiavame dostatočný odstup od tváre. Pri práci s horľavinami nesmie v laboratóriu horieť plameň. Pri manipulácii s biologickým materiálom je potrebné postupovať opatrne, ako keby išlo o infekčný materiál.

Pri použití kahana na zahrievanie roztokov, príp. iných látok v skúmavke musí byť vonkajšia strana skúmavky suchá, ináč prasknú. Objem zahrievanej látky v skúmavke nesmie presiahnuť $\frac{1}{4}$ objemu skúmavky. Skúmavka sa uchytí v držiaku na skúmavky a zahrieva pri hladine, aby sa obsah zahrieval rovnomerne v určitých intervaloch ho pretrepávame. Nikdy nenatáčame otvor skúmavky na seba ani na osoby stojace v blízkosti.

Zapnuté elektrické zariadenia, plynové aj elektrické variče nesmú byť ponechané bez priameho dozoru. Rovnako to platí aj pre aparatury, v ktorých prebieha chemická reakcia. Z laboratória je prísne zakázané odnášať akýkoľvek materiál. Nikdy nepoužívať chemikálie z neoznačených fľaš a skúmaviek [1].

S chemikáliami neplytváme, používame len také množstvo, aké je potrebné pre experiment. Ak sa v anorganickom laboratóriu pri príprave napr. roztokov uvádza ako rozpúšťadlo voda, používa sa vždy len destilovaná, resp. deionizovaná voda. Deionizovaná voda je v laboratóriu dostupná v stričkách, Obr. 1, a aj v zásobnej nádobe s kohútikom na to určenej (fľaša podľa Woulffa).



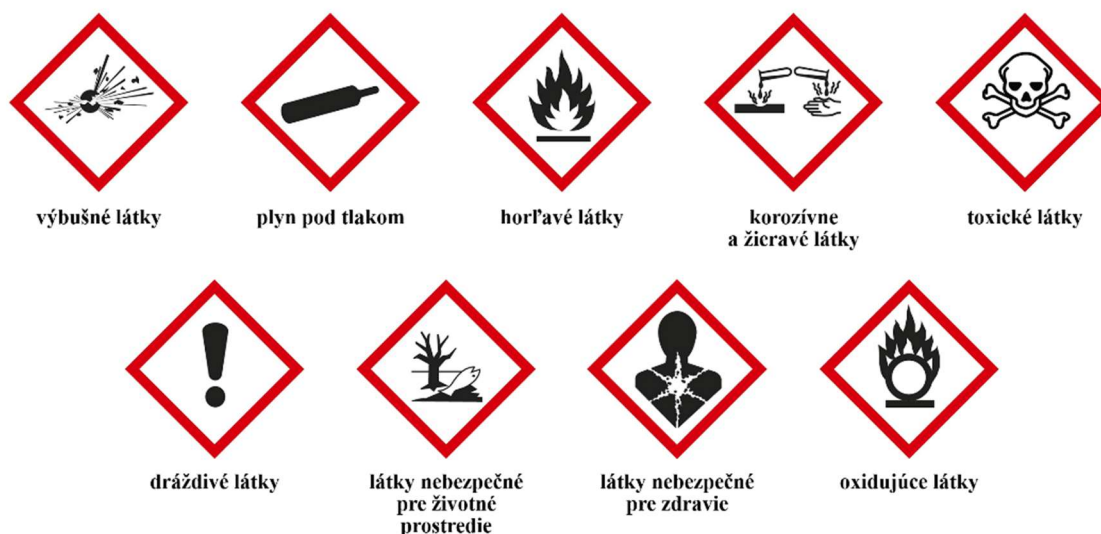
Obr. 1 a) zásobná fľaša na destilovanú vodu – strička; b) zásobná nádoba

Pre posúdenie nebezpečnosti jednotlivých látok je dôležité ich zaradenie v zozname nebezpečných látok, ktoré je uvedené v prílohe Výnosu MH SR č. 3/2008. Tento výnos obsahuje dôležité údaje o nebezpečných chemických látkach a prípravkoch. Distribútor chemických látok a prípravkov musí dodať spolu s výrobkom aj tzv. Kartu bezpečnostných údajov, obsah ktorej určuje Vyhláška MH SR č. 515/2001 Z.z. o podrobnostiach obsahu karty bezpečnostných údajov [2].

Kategória nebezpečenstva sa označuje formou skratky a piktogramu, ktoré predstavujú kategóriu nebezpečenstva spolu s upozornením označujúcim príslušné nebezpečenstvo. Skratky pre jednotlivé kategórie nebezpečenstva sú tieto:

- výbušné: E (explosive),
- oxidujúce: O (oxidizing),
- mimoriadne horľavé: F+ (flamable),
- veľmi horľavé: F,
- horľavé: R10,
- veľmi jedovaté: T+(toxic),
- jedovaté: T,
- škodlivé: Xn,
- žieravé: C (caustic),
- dráždivé: Xi,
- senzibilizujúce: R42 a/alebo R43,
- karcinogénne: karc. kat. (1, 2 alebo 3),
- mutagénne: muta. kat. (1, 2 alebo 3),
- látky poškodzujúce reprodukciu: repr. kat. (1, 2 alebo 3),
- látky nebezpečné pre životné prostredie: N (natural).

Na Obr. 2 sú znázornené základné piktogramy pre jednotlivé kategórie nebezpečenstva. Pri práci v laboratóriu je potrebné si uvedomiť, že všetky laboratórne chemikálie možno prakticky považovať za jedovaté. Pri práci je veľmi dôležité postupovať opatrne, pracovať v predpísaných ochranných odevoch a pomôckach, vyhýbať sa prehltnutiu, či kontaminácii tela, udržiavať čistotu a poriadok a po skončení práce si umyť ruky.



Obr. 2 Piktogramy pre jednotlivé kategórie nebezpečenstva

1.2 Čistenie laboratórnych pomôcok

Po ukončení každého experimentu je dôležité upratať. Laboratórne sklo a porcelán sa čistí rovnakým spôsobom a to zásadne ihneď po použití. Na mechanické čistenie sú dostupné bežné saponáty, hubky, kefkы. Ak mechanické čistenie nepostačuje použijeme chemické čistenie (napr. kyselina chromsírová). Po každom očistení nezabúdame oplachovať všetko destilovanou vodou. Podľa materiálu rozdelíme pomôcky na tie, ktoré sú vhodné na sušenie v sušičke a tie, ktoré je možné sušiť iba voľne pri teplote okolia.

1.3 Chemické nádoby

Pri práci v laboratóriu sa stretávame s rôznymi pracovnými pomôckami a prístrojmi. Pracovné pomôcky nám slúžia na realizáciu experimentu. Existuje množstvo rozličných pomôcok, ktoré podľa materiálu možno rozdeliť na tri základné a to: sklo, porcelán a ostatný materiál (kovy, papier, guma, korok, plast, drevo...).

Sklo sa pri práci v laboratóriách využíva najčastejšie, je to hlavne vďaka jeho vhodným fyzikálnym, chemickým, mechanickým a optickým vlastnostiam, ktoré závisia od jeho chemického zloženia a spôsobu spracovania. Sklo je transparentné, odolné voči opotrebovaniu a napriek svojej krehkosti je to relatívne pevný materiál. Je inertné a biologicky neaktívne, je odolné voči vysokým teplotám. V laboratóriách pri bežnej práci prichádzame do kontaktu s rôznymi druhmi skla (mäkké sklo, tvrdé sklo, kremenné sklo.) [2]. Podľa účelu delíme sklenené chemické nádoby do niekoľkých skupín:

- varné chemické sklo - nádoby určené na zahrievanie tekutín do varu, ako sú kadičky, banky, krycie sklo, odparovacie a kryštalizačné misky, skúmavky, striekačky, chladiče, destilačné kolóny a nadstavce,
- odmerné sklo - nádoby na meranie objemu kvapalín v laboratóriu, ako sú odmerné valce a banky, pipety, byrety, pyknometre,

- chemicko–technické sklo - patrí tu väčšina hrubostenných výrobkov z mäkkého skla, ktoré nie sú určené na ohrievanie. Sú to napríklad fľaše na chemikálie, indikátorové fľaše, navažovačky, lieviky, exikátory,
- prístroje zo skla a aparatury.

V Tab. 1 je uvedené najbežnejšie používané laboratórne sklo. Ostatné pomôcky používané v laboratóriu môžeme rozdeliť do nasledujúcich skupín:

- kovové pomôcky na zostavenie aparatury – svorky, držiaky, lapáky, trojnožky a pod.,
- kahany a ohrevné miešadlá,
- váhy a iné prístroje a zariadenia,
- filtračné pomôcky, vývevy,
- aparatury – reakčné, destilačné aparatury, termoreaktory, titrátory a pod.

Tab. 1 Laboratórne sklo

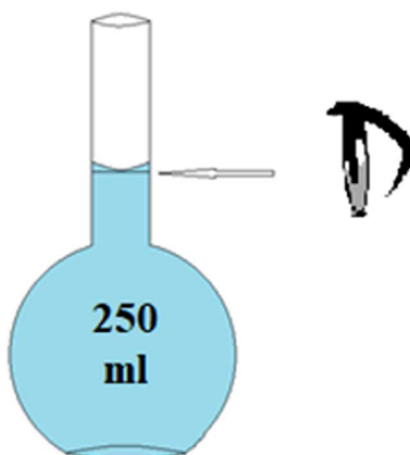
názov	obrázok	názov	obrázok
Kadičky s výlevkou		Reagenčné fľaše s úzkym hrdlom na uchovávanie kvapalín (tmavé aj číre sklo)	
Erlenmeyerova banka		Prachovnice, so širokým hrdlom, na uchovávanie tuhých látok (tmavé aj číre sklo)	
Odmerné banky (na presné meranie objemu)		Fisherova fľaša	
Lieviky		Fľaše kvapkacie a indikátorové	
Lievik ryhovaný		Odsávací banka	

Odmerné valce (na približné odmeriavanie objemu)		Skúmavky: centrifugačná ependorfka, centrifugačná veľká, reagenčná, reagenčná so zátkou	
Extrakčná banka so zábrusom		Sklenená tyčinka na miešanie, teplomer, sklenená pipeta, plastová pipeta	
Spektrofotometrická kvveta s viečkom, kremenné sklo		Byreta (na presné meranie objemu)	
Sklenené lab. pomôcky: navažovacia lodička, Petriho miska, hodinové sklička		Keramické lab. pomôcky: navažovacia lodička, kryštalizačná miska, mažiar, špachtľ'a, lyžica	

1.4 Základné laboratórne postupy a prístroje

1.4.1 Meranie objemu

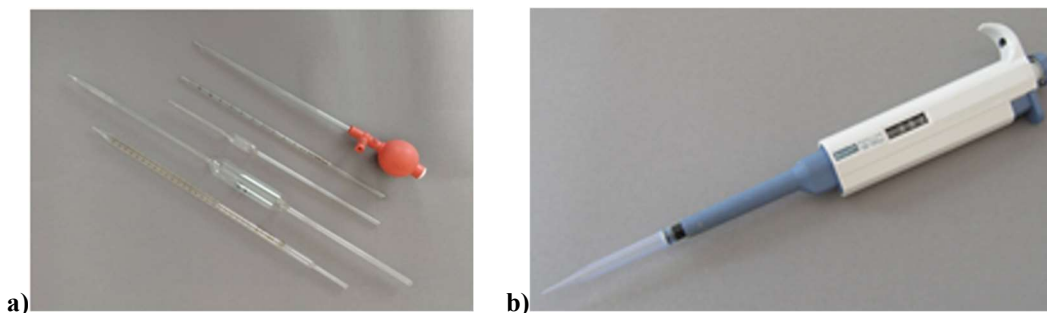
Pri meraní objemu kvapalín je potrebné presné odčítanie objemu kvapalín. Meniskus je hladina kvapaliny, ktorá je vplyvom adhézných síl zakrivená. Pri vode a vodných roztokoch odčítavame spodný meniskus, Obr. 3. Pri tmavých a farebných kvapalinách a kvapalinách, ktoré nezmáčajú sklo, odčítavame horný meniskus.



Obr. 3 Pohľad na spodný meniskus pri odčítavaní objemu z odmernej banky

1.4.2 Pipetovanie

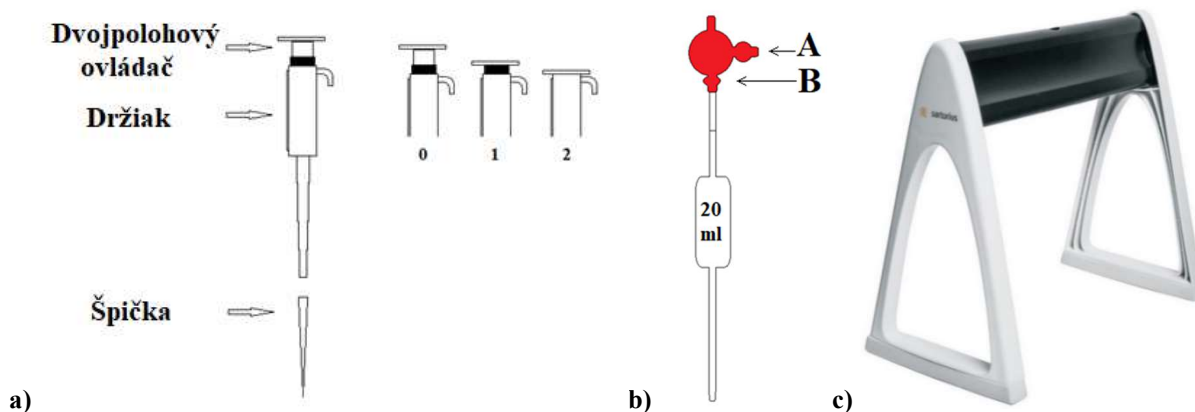
Na presné meranie objemu alebo transfer kvapalných vzoriek, chemikálií a roztokov sa v laboratóriu používajú pipety. Existuje viac druhov pipiet, napr. sklenené, plastové, automatické, elektronické alebo programovateľné. Pri pipetovaní kvapaliny nikdy nesmieme pipetovať ústami, treba používať pipetovací balónik. Sklenené pipety sú znázornené na Obr. 4a) a mikropipeta je na Obr. 4b).



Obr. 4 a) sklenená pipeta s balónikom; b) mikropipeta

Mikropipety majú buď fixný alebo nastaviteľný objem, pričom požadovaný objem sa nastavuje otočením regulátora objemu v dvoj-polohovom ovládači [3]. Mikropipety majú na vrchnom konci dvojpolohový ovládač, ktorý slúži k nasávaniu a vypúšťaniu kvapaliny. Telo pipety je tvorené plastovým puzdrom, v ktorom je umiestnený merací mechanizmus, puzdro slúži aj ako držiak (na hornom konci) a na spodnom konci je odnímateľná špička [4, 5].

Pri pipetovaní najprv musíme dôkladne upevniť odnímateľnú špičku. Mikropipetu treba chytiť za držiak tak, aby bola jednoduchá manipulácia s dvojpolohovým ovládačom. Nasávanie začne ešte pokiaľ špička nie je ponorená do kvapaliny stlačením dvojpolohového ovládača do polohy 1 podľa Obr. 5a). Následne špičku pipety ponoríme do kvapaliny a pomaly pustíme dvojpolohový ovládač. Je potrebné sledovať hladinu roztoku, aby nedošlo k nasatiu vzduchu. Roztoky vždy pipetujeme v rovnakej hĺbke, najlepšie v strede, aby sme zabezpečili relevantnosť experimentu. Potom mikropipetu ponoríme do roztoku, kam chceme pipetovanú látku pridať a vypustíme kvapalinu stlačením ovládača do polohy 2, následne môžeme špičku vytiahnuť z roztoku.



Obr. 5 a) schéma pipetovania mikropipetou; b) sklenenou pipetou s balónikom; c) stojan na mikropipety

V prípade použitia inej kvapaliny je potrebné vymeniť špičku, aby nedošlo ku kontaminácii. Použité pipetovacie špičky sa vyhadzujú na určené miesto. Pri prerušení, alebo ukončení používania mikropipety odkladáme na špeciálny, na to určený, stojan, Obr. 5c).

Sklenená pipeta má tvar trubice, na konci je zúžená a v strednej časti môže byť rozšírená. Objemy na ktoré sú pipety ciachované sú vyznačené údajom v ml alebo cm^3 . Ryska v hornej časti trubice vyznačuje objem, na meranie ktorého sú určené. Roztok pipetujeme buď priamo zo zásobnej fľaše, alebo z kadičky s pripraveným roztokom. Pri nasávaní musí byť špička pipety ponorená dostatočne hlboko pod hladinu roztoku. Nasatie roztoku by malo byť 2-3 cm nad ryskou. Na začiatku pipetovania nasadíme balónik na vrchnú časť pipety. Balónik má dva pracovne ventily, jeden slúži na nasatie (B) a druhý na vypustenie (A) kvapaliny. Stlačením balónika na doraz vyprázdňime vzduch, následne ponoríme pipetu do roztoku a stlačíme ventil B. Pipeta sa začne naplňať roztokom na požadovaný objem, a keď uvoľníme ventil B, nasávanie sa zastaví. Pipetu aj s kvapalinou premiestnime do požadovanej kadičky, špičku oprieme o stenu a stlačíme ventil A, čím sa uvoľní nasatá kvapalina.

1.4.3 Laboratórne prístroje

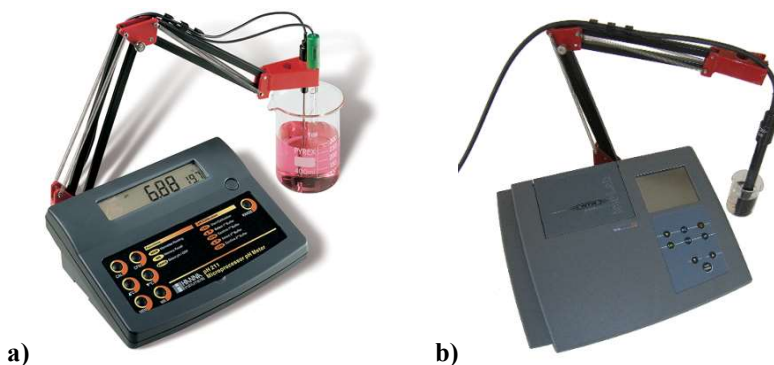
Na meranie hmotnosti chemických látok sa využívajú rôzne typy váh. Na prípravu roztokov nižších koncentrácií sú potrebné veľmi malé navážky vstupných surovín, ktoré navážime na analytických váhach s presnosťou 0,0001 g, Obr. 6a). Tieto váhy sú citlivé na otrasy a preto potrebujú špeciálne umiestnenie na váhovom stolíku s mramorovou podložkou (zaistenie proti otrasom). Sú vždy uzavreté v sklenenej skrinke.

Na rýchle, orientačné váženie sa používajú jednomiskové elektronické váhy, ktoré môžu mať rozsah meraní až do 5000 g a merajú s presnosťou 0,01 g, 0,001 g, podľa typu váh. Príklad takýchto váh je na Obr. 6b, c)



Obr. 6 a) analytické váhy; b) laboratórne váhy s presnosťou 0,001 g c) a presnosťou 0,01 g [6, 7]

pH meter je prístroj, Obr. 7a), na meranie aktivity vodíkových iónov v roztokoch na báze vody, pričom indikuje ich kyslosť alebo zásaditosť vyjadrenú ako pH. Pri biochemických analýzach, ako aj pri práci so živými organizmami má pH dôležitú úlohu, pH ovplyvňuje rozpustnosť látok, ktorá je závislá od zmeny náboja rozpúšťanej látky.

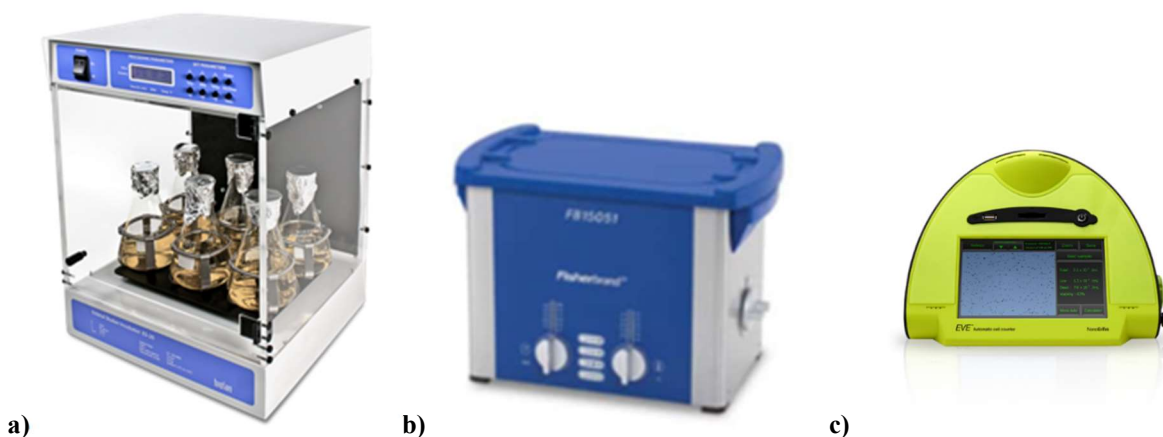


Obr. 7 a) pH meter HANNA; b) konduktometer INOLAB Con 730 [8]

Konduktometer je prístroj určený k meraniu mernej elektrickej vodivosti, Obr. 7b). Vodivosť je hodnota nepriamo úmerná odporu. Podľa Ohmovho zákona sa odpor vypočíta ako pomer prúdu k napätiu. Takže meraním prúdu a poznaním napätia je možné vypočítať elektrickú vodivosť. Konduktometre merajú množstvo prúdu prechádzajúceho medzi elektródami cez roztok pri známom napätí. Vzhľadom na to, že kvapaliny menia svoju vodivosť v závislosti na koncentrácii iónov, ktoré obsahujú je možné touto metódou stanovovať obsah týchto iónov, merať čistotu kvapalín a pod.

Stolný trepač-inkubátor sa používa na miešanie biologických tekutín, ako aj na inkubáciu a kultiváciu mikroorganizmov, a pestovanie bunkových kultúr vo fľašiach. Taktiež sa využíva pri dlhodobých experimentoch, ktoré prebiehajú pri zvýšenej teplote (45°C), kde sa vyžaduje neustále pretrepávanie, Obr. 8a). Komora z plexiskla umožňuje ľahkú kontrolu vzoriek a riadená cirkulácia vzduchu zabezpečuje rovnomerné rozdelenie teploty v inkubačnej komore.

Ultrazvukový kúpeľ, Obr. 8b), sa v chemických laboratóriách používa na miešanie a homogenizovanie malých objemov roztokov, čistenie alebo odmasťovanie ťažko dostupných častí. Ultrazvukové kúpele sa vyrábajú v rôznych objemoch s ohrevom aj bez ohrevu.



Obr. 8 a) orbitálna trepačka; b) ultrazvukový kúpeľ; c) počítačka buniek [9-11]

Počítačka buniek EVE™, Obr. 8c), využíva najmodernejšiu optiku a analýzu obrazu na počítanie buniek. Je to stolný počítač určený na stanovenie počtu živých a mŕtvych buniek, a celkového počtu buniek.

Laboratórna centrifúga a mikrocentrifúga sú zariadenia určené na oddelenie tuhej fázy od kvapalnej, pomocou odstredivej sily. Laboratórna centrifúga slúži na odstredenie väčších objemov (6x 50 ml v centrifugačných skúmavkách), Obr. 9a), pri otáčkach do 9000 ot/min. Mikrocentrifúga, Obr. 9b), slúži na odstredenie malých objemov (24x 1,5 ml v ependorfkách) pri otáčkach až do 14000 ot/min.

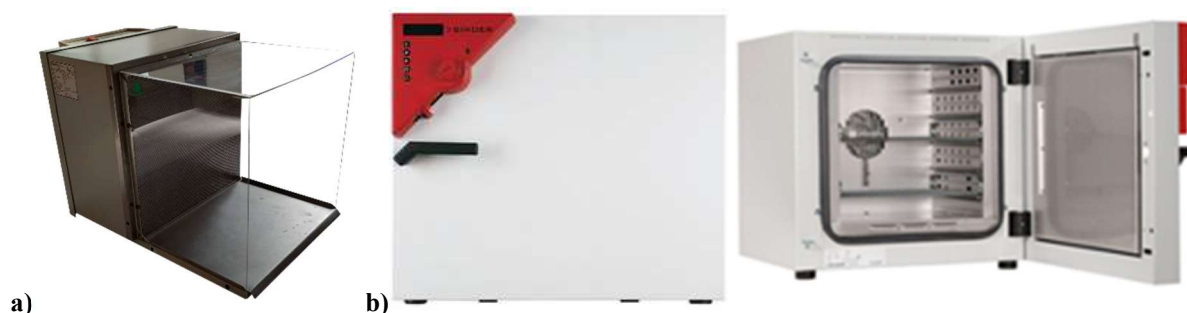
Spektrofotometria je analytická metóda na meranie vlastností vzorky (napr. koncentrácia určitej látky v roztoku) na základe pohlcovania svetla rôznych vlnových dĺžok. Pokiaľ sa meria len pri jednej vlnovej dĺžke, metóda sa skôr označuje fotometria a prístroje sa nazývajú fotometre. Technicky zložitejšie a dokonalejšie prístroje, ktoré umožňujú vlnovú dĺžku monochromatického svetla ľubovoľne nastaviť alebo merať časť absorpčného spektra v určitom úseku vlnových dĺžok, sa nazývajú spektrofotometre, Obr. 9c).



a) b) c)
Obr. 9 a) centrifúga veľká 9000 ot/min; b) mikrocentrifúga 14000 ot/min; c) UV-VIS spektrofotometer [12-14]

Aseptický box EKOSTAR FLOW - HF-H, Obr. 10a), je dôležitou súčasťou pri kultivácii živej biomasy, napr. rias, baktérií a pod. Je určený aj na manipuláciu s liekmi v prostredí zabraňujúcom ich biologickú kontamináciu a kontamináciu prachovými časticami. Pracovná plocha ako aj vstupná mriežka boxu sú vyrobené z antikorózneho materiálu, kryt pracovného priestoru je z organického skla. Aseptický box je vybavený absolútnym filtrom HEPA [15]. Aseptický box je schválený v zmysle zákona SNR č. 419/1991 MZ SR pre výrobu a používanie v zdravotníckych zariadeniach, v súlade s nariadením vlády SR č. 572/2001.

Sušička na laboratórne sklo s nútenou cirkuláciou vzduchu v komore je na Obr. 10b). Sušička má mikroprocesorové riadenie, ktoré umožňuje nastavenie teploty od +5°C až do +300°C s definovanou rýchlosťou nábehu. Má aj integrovaný časovač pre vypínanie. Sušička sa používa na sušenie laboratórneho skla a na jeho sterilizáciu (2 hod pri 200°C).



a) b) c)
Obr. 10 a) aseptický box; b) sušička na laboratórne sklo [16]

Na efektívnu a ekologickú dezinfekciu vzduchu a rôznych povrchov sa využíva germicídny žiarič. Germicídny žiarič je zariadenie, ktoré dezinfikuje priestory alebo určené miesta od vírusov, baktérií, plesní a roztočov pomocou germicídneho UV-C žiarenia. Zariadenie využíva UV žiarenie (ultrafialové magnetické žiarenie s rozsahom 100-400 nm). Každá časť UV spektra má iné fyzikálne a biologické účinky. Najúčinnnejšie ničí mikroorganizmy žiarenie v rozsahu 200-280 nm, tzv. UV-C žiarenie [19]. UV-C germicídne žiarenie narúša DNA mikroorganizmov, poškodzuje ich reprodukčný systém, čo spôsobuje smrť mikroorganizmov. Germicídne žiarenie je nebezpečné aj pre človeka, môže poškodiť napr. zrak alebo spôsobiť rakovinu kože.

Magnetické miešadlo s ohrevom je často využívané zariadenie v chemickom, biologickom ale aj farmaceutickom laboratóriu. Vyrábajú sa v rôznych prevedeniach od jednomiestneho, Obr. 11a), po viacmiestne, Obr. 11b), s rôznou úpravou ohrievacej platne (nerezová alebo keramická) a s voliteľným typom softvéru. Zabezpečujú ohrev vzoriek (až do 350°C) s nepretržitým miešaním pri otáčkach (50-1500 ot/min).



Obr. 11 Magnetické miešadlá s ohrevom [17, 18]

Spin Coater je zariadenie používaná na nanášanie rovnomerných tenkých vrstiev na ploché substráty pomocou odstredivej sily. Roztok materiálu sa dávkuje do stredu zariadenia na prichytenú podložku, ktorá sa potom otáča vysokou rýchlosťou, čo zabezpečí vytvorenie rovnomernej tenkej vrstvy. V závislosti od rýchlosti otáčania a viskozity vzorky je možné pripraviť aj nano vrstvy. Na Obr. 12 je znázornený laboratórny prístroj Spin Coater SCC-200, ktorý umožňuje pripravovať tenké vrstvy (10 nm-10 μ m) pri otáčkach do 12000 ot/min.



Obr. 12 Spin Coater SCC-200 [20]

1.5 Kontrolné otázky

1. Popíšte základný rozdiel medzi sklenenou a automatickou pipetou.

2. Popíšte jednotlivé časti pipety:



3. Akým laboratórnym postupom je možné pripraviť roztoky?
4. Vymenujte základné skupiny chemického skla.
5. Uved'te 5 konkrétnych príkladov laboratórneho skla a popíšte ich využitie.

Literatúra

- [1] Vargová, Z., Almáši, M., Kuchár, J., Dinajová, J. Základné laboratórne cvičenia z anorganickej chémie, vydavateľ: ŠafarikPress, 2019, ISBN 978-80-8152-794-4 (e-publikácia), dostupné na www: <https://unibook.upjs.sk/img/cms/2019/pf/zakladne-laboratorne-cvicenia-z-anorganickej-chemie-final.pdf> [21.09.2022]
- [2] Zákon č. 163/2001 Z. z. o chemických látkach a chemických prípravkoch a jeho dodatky a doplnenia
- [3] Práce s rôznymi druhmi mikropipet, on-line, dostupné na www: https://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech/pages/prace_mikropipetami.html [21.09.2022]
- [4] Pipiška, M. Návody na laboratórne cvičenia z biochémie, Trnava, 2021, ISBN 978-80-568-0229-8.
- [5] Borbélyová, V., Konečná, B., Pastorek, M., Suchoňová, M., Vlková, B. Laboratórne metódy I, skriptum k praktickým kurzom biomedicínskeho výskumu pre doktorandov, 1. vydanie, elektronická publikácia, vydavateľ: Univerzita Komenského v Bratislave, 2019, ISBN 978-80-223-4837-9. on-line, dostupné na www: https://www.fmed.uniba.sk/fileadmin/lf/sluzby/akademicka_kniznica/PDF/Elektronicke_knihy_LF_UK/LABORATORNE_METODY_I.pdf [21.09.2022]
- [6] Analytická váha ABS, on-line, dostupné na www: https://vahy-obchod.sk/analyticka-vaha-abs?language=sk-sk¤cy=EUR&gclid=EAIaIQobChMIIm8_2qsm5-QIVzdrVCh0qsgAZEAYYASABEGKiKfD_BwE [21.09.2022]
- [7] Laboratórna váha PCB, on-line, dostupné na www: https://www.vahy.sk/product_info.php?products_id=69 [21.09.2022]
- [8] pH/mV Bench Meter for Quality Control Applications, on-line, dostupné na www: <https://store.clarksonlab.com/P2960-PH211.aspx> [21.09.2022]
- [9] ES-20, Orbital Shaker-Incubator, on-line, dostupné na www: <https://biosan.lv/products/es-20/> [21.09.2022]
- [10] Fisherbrand™ S-Serie Ultraschallreinigungsgesetz, on-line, dostupné na www: <https://www.fishersci.de/shop/products/s-series-ultrasonic-cleaner-1/10345822> [21.09.2022]
- [11] EVE™ Automated Cell Counter, on-line, dostupné na www: http://www.nanoentek.com/theme/nanont2_en/shop/02/product01_view.php?it_id=1547538993 [21.09.2022]
- [12] Centrifúga Hettich Universal 320, on-line, dostupné na www: <https://www.lambda.sk/produkt/centrifuga-universal-320> [21.09.2022]

- [13] Hettich® MIKRO 120 centrifuge, on-line, dostupné na www: <https://www.sigmaaldrich.com/SK/en/product/sigma/z720089> [21.09.2022]
- [14] GENESYS 180 UV-Vis Spectrophotometer, on-line, dostupné na www: <https://www.spektrotek.com/wp-content/uploads/2018/04/GENESYS-180-angle-840-309000.jpg-650.jpg> [21.09.2022]
- [15] Aseptický box EKOSTAR FLOW - HF-H, on-line, dostupné na www: https://ites.sk/pdf/produkty/la_boxy.pdf [21.09.2022]
- [16] Sušička - FD - Binder, on-line, dostupné na www: <https://www.ibiotech.sk/produkt/susarny-rada-fd> [21.09.2022]
- [17] IKA C-Mag HS 7 miešadlo s ohrevom, on-line, dostupné na www: <https://www.ika.com/en/Products-Lab-Eq/Magnetic-Stirrers-Hot-Plate-Lab-Mixer-Stirrer-Blender-csp-188/C-MAG-HS-7-control-cpdt-20002694/> [21.09.2022]
- [18] Magnetic stirrer with hotplate SMHS 3/6 places 350°C 1500rpm on-line, dostupné na: <https://www.witeg.de/en/products/laboratory-equipment/heating/magnetic-stirrer-with-hotplate/magnetic-stirrer-with-hotplate-smhs-3/6-places-350c-1500rpm>, [26.09.2022]
- [19] Čo je germicídny žiarič, ako funguje a na čo sa využíva? on-line, dostupné na www: <https://vaw.sk/co-je-germicidny-ziaric-ako-funguje-na-co-sa-vyuziva/> [12.12.2022]
- [20] KLM Germany SpinCoater Model SCC-200, on-line, dostupné na www: <https://www.myscience-shop.com/product/573663> [21.09.2022]

Cvičenie č. 2

Cieľ cvičenia

Cieľom cvičenia je oboznámiť sa a osvojiť si základné vzorce, postupy výpočtov na stanovenie množstva prvkov a zlúčenín pri príprave roztokov. Vedieť vypočítať hmotnosť a objem vstupných surovín, ktoré sú potrebné na realizáciu experimentov. Študenti budú schopní vypočítať potrebné vstupné dáta pri práci s roztokmi a nadobudnú praktické zručnosti pri príprave zásobných roztokov a ich riedení.

2 Príprava, riedenie a zmiešavanie roztokov

Na vyjadrenie množstva zložky a množstva sústavy môžeme použiť tri veličiny, a to látkové množstvo n , hmotnosť m a objem V [1]. Vzťah medzi látkovým množstvom a hmotnosťou resp. objemom je možné vyjadriť mólovou hmotnosťou resp. mólovým objemom. Vzťah medzi hmotnosťou a objemom vyjadruje hustota.

2.1 Veličiny vyjadrujúce množstvo látky a vzťahy medzi nimi

Látkové množstvo

Látkové množstvo n je základná fyzikálna veličina (jedna zo siedmich v sústave SI), vyjadrujúca množstvo látky na základe počtu elementárnych jedincov (entít), ktoré ju tvoria. Elementárnym jedincom môže byť: atóm, molekula, ión, radikál, elektrón alebo skupina uvedených častíc.

Jednotkou látkového množstva je (mol). 1 mól je také látkové množstvo sústavy, ktoré obsahuje práve toľko elementárnych jedincov (entít), koľko je atómov v 12 g (presne) uhlíka v nuklide ^{12}C , teda $6,023 \cdot 10^{23}$ jedincov (atómov). Väčšou jednotkou je kilomól ($\text{kmol} = 10^3 \text{ mol}$). Látkové množstvo vypočítame, ak počet molekúl vydáme Avogadrovou konštantou [1-3]:

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (\text{mol}) \quad (1)$$

kde n - látkové množstvo (mol),

N - počet jedincov (atómov, molekúl, elektrónov...),

N_A - Avogadrova konštanta, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, udáva počet častíc v 1 móle.

Vzorový príklad 1

Vypočítajte látkové množstvo železa, v ktorom sa nachádza $8,82 \cdot 10^{24}$ molekúl Fe.

Riešenie:

$$N = 8,82 \cdot 10^{24}$$

$$n_{\text{Fe}} = ?$$

Na výpočet látkového množstva železa použijeme vzťah (1):

$$n_{Fe} = \frac{N}{N_A} = \frac{8,82 \cdot 10^{24}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 14,65 \text{ mol}$$

Slovná odpoveď: Látkové množstvo železa v danej sústave je 14,65 mol.

Mólová hmotnosť

Mólová hmotnosť M_A udáva hmotnosť 1 mólu látky. Je ju možné vyjadriť pomocou látkového množstva:

$$M_A = \frac{m_A}{n_A} \quad (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ alebo častejšie } (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2)$$

kde M_A - mólová hmotnosť,

n_A - látkové množstvo látky A ,

m_A - hmotnosť jednej častice A .

Mólovú hmotnosť M_A je možné vyjadriť aj pomocou relatívnych molekulových (atómových) hmotností látok: $M_A = Ar_A$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), ak je hmotnosť v kilogramoch potom: $M_A = Ar_A \cdot 10^{-3}$ ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$). Napríklad, relatívna atómová hmotnosť kyslíka je $Ar_{(O)} = 16$ potom mólová hmotnosť kyslíka je $M_{(O)} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ alebo $M_{(O)} = 0,016 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ale mólová hmotnosť molekuly kyslíka je: $M_{(O_2)} = 2 \cdot 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Existuje vzťah medzi látkovým množstvom n , počtom častíc N , mólovou hmotnosťou M a hmotnosťou látky m , ktorý umožňuje vyjadriť tieto premenné pomocou vzťahov:

keďže látkové množstvo vieme vyjadriť pomocou: $n = \frac{N}{N_A}$ ale aj ako $n = \frac{m}{M}$

potom platí, že:

$$\frac{N}{N_A} = \frac{N \cdot m_{1A}}{N_A \cdot m_{1A}} = \frac{m_A}{M_A} \quad (3)$$

Vzorový príklad 2

Vypočítajte hmotnosť $1,26 \cdot 10^{25}$ molekúl jodidu olovnatého PbI_2 ak relatívna atómová hmotnosť $Ar_{(Pb)} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $Ar_{(I)} = 126,904 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Riešenie:

$$N = 8,82 \cdot 10^{24}$$

$$Ar_{(Pb)} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Ar_{(I)} = 126,904 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{PbI}_2} = ?$$

1. Najprv si vypočítame molekulovú hmotnosť M_r jodidu olovnatého:

$$M_r(\text{PbI}_2) = Ar_{(Pb)} + 2 \cdot Ar_{(I)} = 207,2 + 2 \cdot 126,904 = 461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Relatívna molekulová hmotnosť $M_r(\text{PbI}_2)$, za predpokladu, že je v jednotkách $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, je rovná mólovej hmotnosti $M_{(\text{PbI}_2)}$:

$$Mr_{(PbI_2)} = M_{(PbI_2)} = 461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Poznámka:

ak by sme vzali $6,022 \cdot 10^{23}$ molekúl PbI_2 (1 mol) a odvážili, na váhe by sme videli hodnotu 461 g.

3. Dosadíme do vzťahu $\frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$ a získame:

$$\frac{N_{(PbI_2)}}{N_A} = \frac{m_{(PbI_2)}}{M_{(PbI_2)}} \Rightarrow m_{(PbI_2)} = M_{(PbI_2)} \frac{N_{(PbI_2)}}{N_A}$$

$$m_{(PbI_2)} = 461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \frac{1,26 \cdot 10^{25}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 964,56 \text{ g}$$

Slovná odpoveď: $1,26 \cdot 10^{25}$ molekúl jodidu olovnatého váži 964,56 g.

Mólový objem

Mólový objem V_m je objem jedného mólu látky. Je daný pomerom celkového objemu látky a jej látkového množstva, jednotkou mólového objemu je $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ alebo $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{\frac{m}{\rho}}{n} = \frac{m}{n \cdot \rho} = \frac{M}{\rho} \quad (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ alebo } (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (4)$$

Pre plyny, ktoré sa správajú ako ideálny plyn, pri normálnom tlaku a teplote, je hodnota mólového objemu $V_m = 22,414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Vzorový príklad 3

100 g ortuti má za normálnych podmienok objem $7,41 \text{ cm}^3$. Vypočítajte mólový objem ortuti za normálnych podmienok.

Riešenie:

$$V_{Hg} = 7,41 \text{ cm}^3 = 7,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$M_{Hg} = 200,59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{Hg} = 100 \text{ g}$$

$$V_{m_{Hg}} = ?$$

Pre výpočet mólového objemu použijeme vzťah (4):

$$V_{m_{Hg}} = \frac{V_{Hg}}{n_{Hg}} = \frac{V_{Hg} \cdot M_{Hg}}{m_{Hg}}$$

$$V_{m_{Hg}} = \frac{7,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot 200,59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{100 \text{ g}} = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Slovná odpoveď: Mólový objem ortuti za normálnych podmienok je $1,49 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Hustota

Hustota alebo objemová hmotnosť ρ je fyzikálna veličina, ktorá je určená podielom hmotnosti a objemu látky:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i} \quad (\text{g}\cdot\text{l}^{-1}; \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}) \quad (5)$$

kde ρ – hustota,

m_i - hmotnosť látky, jednotkou je gram (g),

V_i - celkový objem látky, jednotkou je liter (l).

Hustota pevných látok sa dá zistiť, napríklad jej zvážením a odmeraním jej objemu v odmernom valci s kvapalinou, v ktorej je daná látka nerozpustná. Rozdiel hladiny samotnej kvapaliny v odmernom valci a hladiny po ponorení pevnej látky je potom objem pevnej látky. Jednoduchým výpočtom potom zistíme jej hustotu podľa vzorca uvedeného vyššie. Hustota kvapalných látok sa dá zmerať napríklad hustomerom (areometrom), čo je prístroj, ktorý sa do kvapaliny ponorí a na stupnici môžeme odčítať hustotu.

Vzorový príklad 4

Látka s hustotou $1325 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ zaberá v nádobe objem 21 cm^3 . Aká je jej hmotnosť?

Riešenie:

$$V = 21 \text{ cm}^3$$

$$\rho = 1325 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 1,325 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$m = ?$$

Pre výpočet mólového objemu použijeme vzťah (5):

$$\rho = \frac{m}{V_i}$$

$$m = \rho \cdot V = 1,325 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \cdot 21 \text{ cm}^3$$

$$m = 27,8 \text{ g}$$

Slovná odpoveď: Hmotnosť látky je 27,8 g.

2.2 Roztoky

Roztoky sú homogénne sústavy zložené z dvoch alebo viacerých zložiek, ktorých zložky, rozpustená látka a rozpúšťadlo, sú v molekulárnom disperznom stave homogénne rozptýlené v celom roztoku. Ich zloženie možno plynule meniť v istých hraniciach. Zloženie roztokov je základnou charakteristikou roztokov, vyjadruje sa množstvom rozpustenej látky (koncentrácie) v určitom množstve roztoku alebo rozpúšťadla. Jednotkami SI je možné koncentráciu vyjadriť rôznymi spôsobmi: mólový zlomok, hmotnostný zlomok, objemový zlomok, látkovou koncentráciou, a iné [3, 4].

Rozpúšťadlo je látka so schopnosťou rozpúšťať iné látky, pričom vznikajú homogénne zmesi – roztoky. Rozpúšťadlom sa označuje spravidla látka, ktorá je v porovnaní s ostatnými látkami v nadbytku. Najčastejším rozpúšťadlom, v prípade kvapalných roztokov, je voda, taký roztok nazývame „vodný roztok“. Často sa používajú aj organické rozpúšťadlá: olej, acetón, etanol, benzén, éter, ..., také roztoky nazývame podľa typu rozpúšťadla: olejový, acetónový, etanolový resp. benzénový roztok. Rozpúšťadla delíme podľa polarít na:

- polárne (hydrofilné) - obsahujú iónovú alebo kovalentnú polárnu väzbu, napr. voda. Takéto rozpúšťadla rozpúšťajú polárne a iónové zlúčeniny, napr. NaCl alebo cukry. Delia sa na:
 - protické (s odštepiteľným protónom, prebiehajú v nich protolytické reakcie¹) – patria sem alkoholy (etanol, metanol), voda, kyselina octová,
 - aprotické² - acetón, etylacetát, dimetyl formamid),
- nepolárne (lipofilné) – neobsahujú žiadne alebo iba nepolárne funkčné skupiny napr. benzén, hexán, toluén, chloroform - rozpúšťajú nepolárne látky, napr. plasty, naftalín, olej, vosky, nepolárne látky majú menší rozdiel elektronegativity, preto sa dajú ťažšie rozdeliť, nie sú miešateľné s vodou.

Skupenstvá roztokov:

1. plynné - zmes vzájomne nereagujúcich plynov, napr. vzduch,
2. kvapalné - molekuly alebo ióny nízkomolekulárnych látok sú rozptýlené v kvapaline, môže to byť zmes:
 - tuhých látok v kvapalinách - NaCl a voda,
 - kvapalín v kvapalinách - etanol a voda,
 - plynov v kvapalinách - CO₂ vo vode,
3. tuhé - jednotlivé atómy (ióny) jednej látky rozptýlené medzi časticami inej látky (minimálne jedna musí byť pevná), patria sem, napríklad: zliatiny kovov, meď v nikle, oceľ, sklo, žula.

Roztoky môžu byť neobmedzene miešateľné, čiastočne miešateľné alebo prakticky nemiešateľné. Vzájomná rozpustnosť závisí od súdržných síl medzi ich molekulami a od okolitého prostredia: teplota a tlak. Podľa veľkosti častíc je možné roztoky deliť na:

1. pravé roztoky – v týchto roztokoch je veľkosť častíc rozpustenej látky menšia ako 1 nm,
2. koloidné roztoky – roztok obsahuje častice od 1-1000 nm, tieto častice je možné pozorovať pod mikroskopom. Napríklad molekuly organických látok alebo zhluky anorganických molekúl rozptýlené, dispergované v kvapaline, bielkoviny vo vode, aerosól alebo emulzia.

2.2.1 Zloženie roztokov

Zloženie sústavy môžeme vyjadriť mólovým zlomkom x , hmotnostným zlomkom w , objemovým zlomkom φ , molalita a molarita.

¹ Protolytické reakcie sú reakcie, pri ktorých dochádza k odovzdávaniu a prijímaniu protónov (kationov H⁺). Tieto reakcie sa tiež nazývajú acidobázické reakcie. Podľa teórie kyselín a zásad sú kyseliny definované ako látky, ktoré sú schopné odovzdávať protóny (sú donormi protónov) a zásady ako látky, ktoré sú schopné protóny vziať (sú akceptormi protónov).

² Aprotické rozpúšťadlá sú polárne kvapalné zlúčeniny, ktoré neobsahujú žiadne disociovateľné atómy vodíka. V týchto rozpúšťadlách chýbajú chemické zložky, ako sú väzby O-H a N-H. Preto aprotické rozpúšťadlá nemajú hydroxylové skupiny (-OH) a amínové skupiny (-NH)₂ a nemôžu tvoriť vodíkové väzby.

Mólový zlomok a mólové percento

Pre chemické účely je často výhodnejšie vyjadrovať zloženie roztokov mólovým zlomkom x_i , pomocou látkových množstiev jednotlivých zložiek.

Pre látku i vo viaczložkovom roztoku je mólový zlomok definovaný vzťahom:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n_{\odot}} \quad (6)$$

kde x_i - mólový zlomok,

n_i - látkové množstvo jednotlivých zložiek roztoku,

$n_{\odot}$ - celkové látkové množstvo všetkých zložiek roztoku.

Hodnota mólového zlomku je medzi 0 a 1, a súčet všetkých mólových zlomkov sa rovná jednej:

$$\sum_i x_i = 1$$

Mólový zlomok je možné vyjadriť aj v percentách:

$$\%x_i = \frac{n_i}{n_{\odot}} \cdot 100 \quad (\text{mol } \%) \quad (7)$$

$$\sum \%x_i = 100\% \quad (8)$$

Vzorový príklad 5

Vyjadrite zloženie roztoku KOH mólovým zlomkom ak $m_{(\text{KOH})} = 10,5 \text{ g}$, $M_{(\text{KOH})} = 56,105 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $n_{(\text{H}_2\text{O})} = 16,6861 \text{ mol}$.

Riešenie:

$$m_{(\text{KOH})} = 10,5 \text{ g}$$

$$M_{(\text{KOH})} = 56,105 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{(\text{H}_2\text{O})} = 16,6861 \text{ mol}$$

$$x_{(\text{KOH})} = ?$$

1. Najprv vypočítame látkové množstvo KOH:

$$n_{(\text{KOH})} = \frac{m_{(\text{KOH})}}{M_{(\text{KOH})}}; \quad n_{(\text{KOH})} = \frac{10,5 \text{ g}}{56,105 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1871 \text{ mol}$$

2. Výsledok dosadíme do vzorca pre výpočet molového zlomku (6):

$$x_{(\text{KOH})} = \frac{n_{(\text{KOH})}}{n_{(\text{KOH})} + n_{(\text{H}_2\text{O})}}$$
$$x_{(\text{KOH})} = \frac{0,1871 \text{ mol}}{16,8732 \text{ mol}} = 0,01108$$

3. V percentách vyjadríme mólový zlomok pomocou vzťahu (7):

$$\%x_{(\text{KOH})} = 1,108\%$$

Slovná odpoveď: V roztoku je 1,108% KOH.

Hmotnostný zlomok a hmotnostné percento

Hmotnostné zloženie roztoku možno vyjadriť hmotnostným zlomkom w_i , ktorý je pre zastúpenie látky i vo viaczložkovej sústave definovaný vzťahom:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{m_i}{m_{\odot}} \quad (9)$$

kde w_i - hmotnostný zlomok, je to bezrozmerná veličina,

m_i - hmotnosti jednotlivých zložiek sústavy, jednotkou je gram (g),

$m_{\odot}$ - celková hmotnosť roztoku, jednotkou je gram (g).

Pre súčet všetkých hmotnostných zlomkov sústavy platí: $\sum_i w_i = 1$

Hmotnostný zlomok určitej zložky sústavy je teda relatívna veličina a jeho hodnota sa nachádza medzi nulou a jednotkou. Hmotnostný zlomok možno vyjadriť aj v percentách ako hmotnostné percento $\%w_i$. Potom platí vzťah:

$$\%w_i = \frac{m_i}{m_{\odot}} \cdot 100 = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \cdot 100 \quad (\%) \quad (10)$$

Vzorový príklad 6

V 120 g roztoku je rozpustených 15 g KBr. Vypočítajte hmotnostný zlomok KBr v roztoku.

Riešenie:

$$m_{\odot} = 120 \text{ g}$$

$$m_{(KBr)} = 15 \text{ g}$$

$$w_{(KBr)} = ?$$

Použijeme vzorce pre výpočet hmotnostného zlomku (9) a (10):

$$w_{KBr} = \frac{m_{KBr}}{m_{\odot}} \Rightarrow w_{KBr} = \frac{15}{120} \Rightarrow w_{KB} = 0,125$$

$$\%w_{KBr} = 12,5\%$$

Slovná odpoveď: Hmotnostný zlomok KBr v roztoku je 0,125, pričom hmotnostné percento KBr je 12,5%.

Objemový zlomok a objemové percento

Na vyjadrenie zloženia plyných zmesí je výhodné použiť objemový zlomok φ_i resp. objemové percento $\%\varphi_i$, ktoré pre látku i v zmesi definujú vzťahy:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i} = \frac{V_i}{V_{\odot}} \quad (11)$$

kde φ_i - objemový zlomok,

V_i je objem látky i (l),

$V_{\odot}$ - celkový objem sústavy (l).

Objemový zlomok je možné vyjadriť aj v percentách ako $\%\varphi_i$. Potom platí vzťah:

$$\% \varphi_i = \frac{V_i}{V_{\odot}} \cdot 100 = \frac{V_i}{\sum V_i} \cdot 100 \quad (\text{obj. \%}) \quad (12)$$

Objemový zlomok je rovnako relatívna veličina ako aj hmotnostný zlomok, preto platí vzťah:

$$\sum_i \varphi_i = 1$$

Mólové, hmotnostné a objemové zlomky možno vyjadrovať aj v:

- percentách: $1\% = 1/100 = 0,01$
- promile: $1\text{‰} = 1/1000 = 0,001$
- parts-per-million: $1 \text{ ppm} = 1/1000000 = 0,000001 = 10^{-6}$

Vzorový príklad 7

Vodný roztok etanolu obsahuje 90 ml čistého liehu v 150 ml roztoku. Aké je objemové a hmotnostné percento roztoku?

Riešenie:

$$V_{\text{liehu}} = 90 \text{ ml} = 90 \text{ cm}^3$$

$$V_{\odot} = 150 \text{ ml} = 150 \text{ cm}^3$$

$$\% \varphi_{\text{liehu}} = ?$$

$$\% w_{\text{liehu}} = ?$$

1. Použijeme vzorec pre výpočet objemového percenta (11):

$$\% \varphi = \frac{V_{\text{liehu}}}{V_{\odot}} \cdot 100 \quad (\text{obj. \%})$$

$$\% \varphi = \frac{90}{150} \cdot 100 \quad \% \varphi = 60 \text{ obj. \%}$$

2. Na výpočet hmotnostného percenta potrebujeme hustoty etanolu a roztoku (sú uvedené v tabuľkách alebo na obale chemikálie).

$$\rho_{(60\%)} = 0,9094 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho_{(100\%)} = 0,7893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

3. Z hodnôt hustôt vypočítame hmotnosti roztokov:

$$m_{\odot} = V_{\odot} \cdot \rho_{(60\%)} = 150 \text{ cm}^3 \cdot 0,9094 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 136,41 \text{ g (60\% roztok)}$$

$$m_{\text{etanol}} = V_{\text{etanol}} \cdot \rho_{(100\%)} = 90 \text{ cm}^3 \cdot 0,7893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 71,037 \text{ g (čistý etanol)}$$

4. Hmotnostné percento roztoku:

$$\% w_{\text{etanol}} = \frac{m_{\text{etanol}}}{m_{\odot}} = \frac{V_{\text{etanol}} \cdot \rho_{\text{etanol}}}{V_{\odot} \cdot \rho_{\odot}} \cdot 100$$

$$\% w_{\text{etanol}} = \frac{71,037 \text{ g}}{136,41 \text{ g}} \cdot 100 = 52,08\%$$

Slovná odpoveď: V roztoku je 60 obj.% (v/v) etanolu, resp. 52,08 hm.% (w/v).

Látková koncentrácia (molarita)

Pri vyjadrovaní vzorca pre látkovú koncentráciu $c_{(i)}$ vychádzame zo vzťahu, ktorý vyjadruje pomer látkového množstva rozpustenej látky v 1 dm³ roztoku:

$$c_i = \frac{n_i}{V_{\odot}} \quad (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad (13)$$

kde c_i - látková koncentrácia látky i v roztoku,

n_i - látkové množstvo látky i ,

$V_{\odot}$ - objem roztoku.

Vzorový príklad 8

Akú látkovú koncentráciu bude mať roztok Fe₂O₃, ak 1 ml takéhoto roztoku zodpovedá 1 mg Fe₂O₃?

Riešenie:

$$M_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 159,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{\odot} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml} = 0,001 \text{ dm}^3 = 0,001 \text{ l}$$

$$m_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 1 \text{ mg} = 0,001 \text{ g}$$

$$c_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = ?$$

Použijeme vzorec pre výpočet látkovej koncentrácie (13):

$$c_i = \frac{n_i}{V_{\odot}} \quad \text{pričom:} \quad n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

Po úprave a po dosadení do vzorca dostaneme:

$$c_i = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{V}{1}} = \frac{m}{M \cdot V} \quad c_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{m_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}}{M_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot V_{\odot}}$$

$$c_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{0,001 \text{ g}}{159,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,001 \text{ dm}^3} = 6,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Slovná odpoveď: Roztok Fe₂O₃ má látkovú koncentráciu $6,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Keďže jednotkou látkovej koncentrácie je $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ môžeme povedať, že ak látková koncentrácia nejakej látky v roztoku je $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ potom molárna koncentrácia tejto látky je 0,25 M (keďže jednotkou M je $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), roztok je 0,25 M.

Vzorový príklad 9

Vypočítajte koncentráciu fruktózy (C₆H₁₂O₆), ak v 1,5 litri roztoku je rozpustených 30 g fruktózy.

Riešenie:

$$m_{fru} = 30 \text{ g}$$

$$V_{\odot} = 1,5 \text{ l} = 1,5 \text{ dm}^3$$

$$M_{(fru)} = ?$$

$$W_{(KBr)} = ?$$

1. Najprv musíme vypočítať mólovú hmotnosť fruktózy.

$$M_{(fru)} = 6 \cdot Ar_{(C)} + 12 \cdot Ar_{(H)} + 6 \cdot Ar_{(O)} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Následne použijeme vzorec pre výpočet koncentrácie (13):

$$c_{(fru)} = \frac{n_{(fru)}}{V_{\odot}} = \frac{\frac{m_{(fru)}}{M_{(fru)}}}{V_{\odot}} = \frac{m_{(fru)}}{V_{\odot} \cdot M_{(fru)}}$$

$$c_{(fru)} = \frac{30 \text{ g}}{1,5 \text{ dm}^3 \cdot 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,111 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Slovná odpoveď: Látková koncentrácia fruktózy je $0,111 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Molalita

Koncentráciu roztoku je možné vyjadriť molaritou M aj molalitou μ .

Molarita je pomer mólov k objemu roztoku ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), roztoky s molárnou koncentráciou sú označené veľkým písmenom M (1 M $\odot$ obsahuje 1 mól rozpustenej látky na 1 liter roztoku).

Molalita je pomer mólov rozpustenej látky k hmotnosti rozpúšťadla ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), nie hmotnosť roztoku. Roztoky označené koncentráciou molal sú označené malým písmenom m . Jedno molálny (1 m) roztok obsahuje 1 mól rozpustenej látky na kilogram rozpúšťadla.

Častokrát je nepodstatné, ktorá hodnota sa použije, avšak existujú výnimky. Napríklad, ak roztok prejde tepelnou úpravou a teplota ovplyvní objem roztoku, čím sa zmení jeho koncentrácia, v tom prípade je lepšie, na vyjadrenie koncentrácie, použiť molalitu. Molalita môže byť vyjadrená ako hmotnostná b :

$$b = \frac{n_i}{m_{\text{rozpušťadla}}} \quad (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (14)$$

V silne nariadených roztokoch je číselná hodnota molality a molarity takmer totožná, pretože obsah rozpustenej látky možno zanedbať. So zvyšujúcou sa koncentráciou roztoku je pri rovnakom látkovom množstve molalita roztoku menšia ako molárna koncentrácia (molarita) [5]. Pre vodné roztoky (pri izbovej teplote) je rozdiel medzi molárnym a molálnym roztokom zanedbateľný. Pri izbovej teplote má voda hustotu $1 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($1 \text{ l H}_2\text{O} = 1 \text{ kg H}_2\text{O}$). Pre rozpúšťadlo ako je etanol, ktorého hustota je $0,789 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$, by bol 1 M roztok 0,789 m.

Vzorový príklad 10

Aká je hmotnostná molalita roztoku, ktorý vznikol rozpustením 6 g NaNO_2 v 16 g H_2O ? Pričom: $Ar_{(N)} = 14,01$; $Ar_{(O)} = 16$; $Ar_{(Na)} = 22,99$.

Riešenie:

$$m_{(\text{NaNO}_2)} = 6 \text{ g}$$

$$m_{(\text{H}_2\text{O})} = 16 \text{ g} = 0,016 \text{ kg}$$

$$b_{(\text{NaNO}_2)} = ?$$

1. Najprv vypočítame molárnu hmotnosť NaNO_2 :

$$M_{(\text{NaNO}_2)} = 69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Látkové množstvo vypočítame podľa:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{6 \text{ g}}{69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0869 \text{ mol}$$

3. Po dosadení do vzorca (14) získame:

$$b_{NaNO_2} = \frac{n_{NaNO_2}}{m_{H_2O}} = \frac{0,0869 \text{ mol}}{0,016 \text{ kg}} = 5,43 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Slovná odpoveď: Hmotnostná molalita roztoku je $5,43 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Vzorový príklad 11

Aká je hmotnostná molalita roztoku, ktorý obsahuje 250 g CaCl_2 rozpusteného v 1500 g H_2O ? $M_{(\text{CaCl}_2)} = 110,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Riešenie:

$$m_{(\text{CaCl}_2)} = 250 \text{ g}$$

$$m_{(\text{H}_2\text{O})} = 1500 \text{ g} = 1,5 \text{ kg}$$

$$b_{(\text{CaCl}_2)} = ?$$

$$n_{(\text{CaCl}_2)} = \frac{m_{(\text{CaCl}_2)}}{M_{(\text{CaCl}_2)}} = \frac{250 \text{ g}}{110,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \rightarrow n_{(\text{CaCl}_2)} = 2,253 \text{ mol}$$

$$b_{(\text{CaCl}_2)} = \frac{n_{(\text{CaCl}_2)}}{m_{(\text{H}_2\text{O})}} \rightarrow b_{(\text{CaCl}_2)} = \frac{2,253 \text{ mol}}{1,5 \text{ kg}}$$

$$b_{(\text{CaCl}_2)} = 1,502 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Slovná odpoveď: Hmotnostná molalita roztoku je $1,501 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2.2.2 Zmiešavanie, zried'ovanie a zahusťovanie roztokov

Častokrát je nutné roztoky zahustiť, zriediť alebo zmiešať, v takom prípade vychádzame zo všeobecných bilančných rovníc látkového množstva n alebo hmotnosti m rozpustených roztokov a rozpustených látok. Pre bilanciú roztokov vyjadrených látkovými množstvami platí:

$$\sum n_i = n \quad n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i \quad (15)$$

Pre bilanciú rozpustenej látky v roztoku po zavedení koncentrácie látkového množstva platí:

$$n_A = V_A \cdot c_A \quad (16)$$

$$V \cdot c = V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 + \dots + V_i \cdot c_i \quad (17)$$

Pre bilanciú roztokov vyjadrených na základe hmotnosti platí, že hmotnosť výsledného roztoku sa vždy rovná hmotnosti východiskových roztokov:

$$\sum m_i = m \quad m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_i$$

Pre bilanciú hmotnosti rozpustenej látky v roztoku platí zmiešavacia rovnica:

$$m \cdot w = m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 + m_3 \cdot w_3 + \dots + m_i \cdot w_i \quad (18)$$

Riedenie roztokov

Pri riedení roztokov čistým rozpúšťadlom sa zvýši hmotnosť výsledného roztoku. Množstvo rozpustenej látky sa nezmení. Zníži sa však hmotnostný zlomok rozpustenej látky. Pri riedení

roztokov z vyššej koncentrácie na nižšiu vychádzame zo vzťahu (18). Avšak tvar zmiešavacej rovnice sa mení na tvar zriedovacej rovnice, lebo $m_{H_2O} \cdot w_{H_2O} = 0$, výsledná rovnica bude mať tvar:

$$m \cdot c = m_1 \cdot w_1 \quad (19)$$

Vzorový príklad 12

Vypočítajte hmotnosť vody, ktorú treba pridať k 210 g 40% roztoku hydroxidu sodného, aby sme získali roztok NaOH s hmotnostným zlomkom 0,25.

Riešenie:

roztok 1	roztok 2 (H ₂ O)	výsledný Θ
$m_1 = 210 \text{ g}$	$m_2 = ?$	$m = m_1 + m_2$
$w_1 = 0,4$	$w_2 = 0$	$w = 0,25$

Hmotnosť konečného roztoku m (celková bilancia) je súčet hmotnosti vody, ktorú potrebujeme pridať a hmotnosti pôvodného roztoku m_1 :

$$m = m_1 + m_2 \quad m = 210 \text{ g} + m_2$$

Pre úpravu zloženia roztokov platí vzťah (18), zmiešavacia rovnica:

$$m \cdot w = m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2$$

Po dosadení dostaneme:

$$(210 \text{ g} + m_2) \cdot 0,25 = 210 \cdot 0,4 + m_2 \cdot 0$$

$$52,5 + 0,25 \cdot m_2 = 84 + 0 \quad \Rightarrow \quad m_2 = \frac{84 - 52,5}{0,25} = 126 \text{ g}$$

Slovná odpoveď: Na prípravu roztoku NaOH s hmotnostným zlomkom 0,25 musíme pridať k 210 g 40% roztoku NaOH 126 g vody.

Vzorový príklad 13

Koľko mililitrov roztoku CuSO₄ s koncentráciou 1 mM a koľko vody potrebujeme, ak chceme pripraviť 100 ml toho istého roztoku ale s koncentráciou 0,4 mM?

Riešenie:

roztok 1	roztok 2 (H ₂ O)	výsledný Θ
$V_1 = ?$	$V_2 = ?$	$V = 100 \text{ ml}$
$c_1 = 1 \text{ mM}$	$c_2 = 0$	$c = 0,4 \text{ mM}$

Pri výpočte použijeme rovnicu (17):

$$V \cdot c = V_1 \cdot c_1$$

Po dosadení dostaneme:

$$V_1 \cdot 1 \text{ mM} = 100 \text{ ml} \cdot 0,4 \text{ mM} \quad \Rightarrow \quad V_1 = \frac{100 \text{ ml} \cdot 0,4 \text{ mM}}{1 \text{ mM}} = 40 \text{ ml}$$

Slovná odpoveď: Na prípravu 100 ml roztoku s koncentráciou 0,4 mM musíme k 40 ml koncentrovaného roztoku pridať 60 ml vody.

Zahusťovanie roztokov

Pri zahusťovaní ide o zväčšovanie hodnoty hmotnostného zlomku (koncentrácie) rozpustených látok v roztoku. Zahusťovanie roztoku je možné dosiahnuť:

- pridaním ďalšieho množstva čistej látky do roztoku – zvýši sa množstvo rozpustenej látky a tým aj množstvo roztoku. Hmotnostný zlomok čistej látky sa rovná jednej, resp. 100%:

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 = m \cdot w \quad (20)$$

- odparením určitého množstva rozpúšťadla z roztoku – zníži sa hmotnosť roztoku, ale celková hmotnosť (množstvo) rozpustenej látky sa nezmení:

$$m_1 \cdot w_1 - m_2 \cdot w_2 = m \cdot w \quad (21)$$

Vzorový príklad 14

Aké hmotnostné množstvo pevného bezvodého octanu sodného treba pridať k 600 g roztoku octanu sodného s hmotnostným zložením 8% CH_3COONa , aby sme získali roztok s hmotnostným obsahom octanu 12%?

Riešenie:

roztok 1	roztok 2	výsledný Ø
$w_1 = 0,08$	$w_2 = 1$	$w = 0,12$
$m_1 = 600 \text{ g}$	$m_2 = ?$	

Použijeme rovnicu (20):

$$\begin{aligned} m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 &= (m_1 + m_2) \cdot w \\ 600 \cdot 0,08 + m_2 \cdot 1 &= (600 + m_2) \cdot 0,12 \\ m_2 &= 27,3 \text{ g} \end{aligned}$$

Slovná odpoveď: Na prípravu roztoku s hmotnostným obsahom 12% CH_3COONa je potrebné k 600 g roztoku s obsahom 8% (m/m) pridať 27,3 g bezvodého octanu sodného.

Vzorový príklad 15

Aké hmotnostné množstvo roztoku chloridu vápenatého obsahu 25% (m/m) je potrebné pridať k 200 g 10% (m/m) CaCl_2 , aby sme získali roztok s hmotnostným množstvom 15%?

Riešenie:

roztok 1	roztok 2	výsledný Ø
$w_1 = 0,25$	$w_2 = 0,1$	$w = 0,15$
$m_1 = ?$	$m_2 = 200 \text{ g}$	

Použijeme zmiešavaciu rovnicu, pričom $m = (m_1 + m_2)$:

$$\begin{aligned} m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 &= (m_1 + m_2) \cdot w \\ m_1 \cdot 0,25 + 200 \cdot 0,1 &= (m_1 + 200) \cdot 0,15 \\ m_1 &= 100 \text{ g } 25\% \text{ roztoku } \text{CaCl}_2 \end{aligned}$$

Slovná odpoveď: Ak zmiešame 100 g roztoku s hmotnostným množstvom 25% CaCl_2 s 200 g roztoku s hmotnostným množstvom 10% CaCl_2 , vznikne 300 g roztoku s obsahom 15% (m/m).

Vzorový príklad 16

Roztok fruktózy 15% s hmotnosťou 200 g potrebujeme zahustiť tak, aby v 150 mg bolo 60 mg fruktózy. Vypočítajte, koľko H₂O potrebujeme z roztoku odpariť a koľko roztoku zostane po odparení vody.

Riešenie:

roztok 1	roztok 2	výsledný Θ
$c_1 = 0,15$	$c_2 = 1$	$c = ?$
$m_1 = 200 \text{ g}$	$m_2 = ?$	$m = ?$

Najprv vypočítame koncentráciu výsledného roztoku podľa vzorca:

$$c = \frac{60 \text{ mg}}{150 \text{ mg}} \cdot 100 = 0,4$$

Na výpočet množstva roztoku po odparení použijeme vzťah:

$$\begin{aligned} m_1 \cdot w_1 - m_2 \cdot w_1 &= m \cdot w \\ 200 \text{ g} \cdot 0,15 - m_2 \cdot 0 &= m \cdot 0,4 \\ m &= 75 \text{ g} \end{aligned}$$

Na výpočet množstva odparenej H₂O použijeme vzťah:

$$\begin{aligned} m_1 - m_2 &= m \\ 200 \text{ g} - m_2 &= 75 \text{ g} \\ m_2 &= 125 \text{ g} \end{aligned}$$

Po prepočte na litre:

$$\begin{aligned} 1 \text{ g} &= 1 \text{ cm}^3 = 0,001 \text{ dm}^3 = 0,001 \text{ l} \\ m_2 = 125 \text{ g} &= 0,125 \text{ l} \end{aligned}$$

Slovná odpoveď: Na prípravu roztoku potrebujeme odpariť 0,125 l vody, po odparení zostane 75 g roztoku.

2.3 Výpočtové cvičenia a príprava roztokov

2.3.1 Príklady

1. Je pripravený roztok citrátu trisodného Na₃C₆H₅O₇ s koncentráciou 1000 mg·l⁻¹. Koľko mililitrov vody a koľko mililitrov roztoku Na₃C₆H₅O₇ potrebujeme na prípravu 300 ml roztoku s koncentráciou 350 mg·l⁻¹?
2. Alkoholový roztok obsahuje 40 obj.% etanolu. Vypočítajte objem čistého etanolu a vody v 500 cm³ tohto nápoja.
3. Aký je hmotnostný zlomok a % zloženie roztoku, ktorý obsahuje v 10 cm³ H₂O 1,02 g rozpustenej látky?
4. Koľko gramov dusičnanu vápenatého Ca(NO₃)₂ a H₂O je v 130 g 20% roztoku?
5. Roztok obsahuje 20 g NaCl v 60 g vody. Vypočítajte hmotnostný zlomok NaCl v jeho vodnom roztoku.
6. Koľko gramov AgNO₃ potrebujeme na prípravu 150 ml vodného AgNO₃ s $c_{Ag} = 250 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$?
7. Vypočítajte hmotnosť KCl v 600 g jeho 15% vodného roztoku.

8. Vypočítajte hmotnosť KOH v 250 g jeho 20% vodného roztoku.
9. Koľko g chloridu draselného (KCl) a koľko ml vody potrebujeme na prípravu 245 g 2,5% roztoku?
10. Koľko gramov borohydridu sodného NaBH_4 treba na prípravu 500 ml 0,25 M $\odot$?
11. Aká je koncentrácia roztoku v $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, ktorý vznikol zmiešaním 1 dm^3 roztoku s koncentráciou 1,0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 2 dm^3 s koncentráciou 2,0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a 7 dm^3 roztoku s koncentráciou 0,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$?
12. Vypočítajte, aký objem vody treba pridať k 200 cm^3 roztoku síranu horečnatého s koncentráciou 1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (1 M $\odot$), aby sa pripravil roztok MgSO_4 s koncentráciou 0,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (0,2 M $\odot$).
13. Do 100 g vody pridáme 15 g KNO_3 . Vypočítajte hmotnostný zlomok KNO_3 v jeho vodnom roztoku.
14. Aký je hmotnostný zlomok roztoku, ktorý v 350 g roztoku obsahuje 24,5 g chloridu sodného?
15. Koľko g hydroxidu sodného potrebujeme na prípravu 150 g 5% vodného roztoku?
16. Zo 45 g dusičnanu strieborného pripravíme 3% vodný roztok. Koľko g tohto roztoku dostaneme?
17. Aké je percentuálne zloženie roztoku kyseliny sírovej s koncentráciou 2,0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, ak jeho hustota $\rho = 1120,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$?
18. Vyjadrite zloženie roztoku KOH mólovým zlomkom, ak 300 cm^3 roztoku obsahuje 10,5 g KOH a jeho hustota $\rho = 1037 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
19. Aká je molalita roztoku, ktorý obsahuje 250 g CaCl_2 rozpusteného v 1500 g H_2O ?
20. Aký objem vody je potrebné pridať k 400 ml 37% kyseliny chlorovodíkovej ($\rho = 1,185 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), aby vznikol roztok kyseliny s hmotnostným obsahom 5% HCl?

2.3.2 Príprava roztokov

V chemických laboratóriách sa množstvo reagentii používa vo forme roztokov. Je nevyhnutné, aby koncentrácia danej látky v roztoku a jeho množstvo boli čo najpresnejšie. Pri experimentoch sa často používajú iba malé objemy roztokov a častokrát je problematické navážiť veľmi malé hmotnosti, napríklad ak potrebujeme pripraviť 20 ml 0,11 mM roztoku dusičnanu strieborného mali by sme navážiť 0,3738 mg AgNO_3 , čo je prakticky nemožné. Preto sa v praxi pripravujú zásobné roztoky, ktoré majú buď vyššiu koncentráciu a z nich sa potom, podľa potreby, roztoky riedia na požadované koncentrácie a objemy, alebo sa pripravujú väčšie množstvá roztoku danej koncentrácie a potrebné množstvo sa jednoducho odoberie.

Pri príprave roztokov je dôležité vedieť v akom rozpúšťadle a v akej maximálnej koncentrácii je daná látka rozpustná. Taktiež je dôležité poznať stabilitu danej látky v tom ktorom rozpúšťadle a vždy je nevyhnutné uviesť názov, koncentráciu a dátum, kedy bol zásobný roztok pripravený.

Úloha 1

Pripravte 1000 ml roztoku NaOH s $c_{Na} = 1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Z pripraveného zásobného roztoku pripravte 50 ml roztoku s $c_{Na} = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (1,25 mM roztok NaOH).

Postup:

1. Vypočítajte hmotnosť NaOH potrebného na prípravu 1000 ml zásobného roztoku s $c_{Na}=1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.
2. Odvážte vypočítané množstvo NaOH.
3. Do kadičky nalejte menšie množstvo destilovanej vody. Navážku vysypte do pripravenej kadičky s vodou.
4. Následne, cez lievik, kvantitatívne (bezo zvyšku) prelejte obsah kadičky do 1000 ml odmernej banky a dolejte po rysku destilovanou vodou.

Prípravili ste 1000 ml roztoku NaOH s $c_{Na} = 1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

5. Vypočítajte objem zásobného roztoku potrebný na prípravu 50 ml roztoku s koncentráciou 1,25 mM roztoku NaOH.
6. Pripravte 50 ml odmernú banku a na dno nalejte malé množstvo destilovanej vody.
7. Zo zásobného roztoku odpipetujte vypočítané množstvo roztoku NaOH.
8. Dolejte destilovanú vodu po rysku.

Prípravili ste 50 ml roztoku s $c_{Na} = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Úloha 2

Pre experiment potrebujeme 10 ml vodného roztoku síranu meďnatého ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) s koncentráciou 0,2 mM. Navrhните možné postupy prípravy takéhoto množstva roztoku a preved'te výpočty.

Použitá pomôcky a experimentálne zariadenia

Laboratórne sklo (kadičky, odmerné banky, Erlenmeyerove banky, kovová lyžička, keramická lodička, lievik a pod.), analytické váhy a príslušenstvo k nim, mikropipety, destilovaná voda, chemikálie, kalkulačka, periodická tabuľka prvkov.

2.4 Kontrolné otázky

1. Aký je rozdiel medzi polárnym a nepochárnym rozpúšťadlom?
2. Načo slúži zásobný roztok?
3. Aký je rozdiel medzi molaritou a molalitou?
4. Ako definujeme roztoky? Uved'te v akých skupenstvách sa môžu vyskytovať roztoky.
5. Čo je rozpúšťadlo? Ako sa riedia roztoky?
6. Napíšte vzorec pre látkové množstvo a popíšte ho.
7. Napíšte vzorec pre mólovú hmotnosť a popíšte ju.
8. Napíšte vzorec pre mólový objem a popíšte ho.
9. Napíšte vzorec pre mólový zlomok a popíšte ho.
10. Definujte hustotu.
11. Popíšte látkovú koncentráciu.

Literatúra

- [1] Ďurišin, J., Fedoročková, A., Ivanová, D., Kavuličová, J. Chémia 1: príklady a úlohy, Košice: TU, 2004. 142 s., 1 zlož. l. ISBN 80-8073-179-9.
- [2] Chemická zlúčenina, on-line, dostupné na www: https://sk.wikipedia.org/wiki/Chemick%C3%A1_zl%C3%BA%C4%8Denina [02.03.2022]
- [3] Ďurišin, J. Laboratórne cvičenia z chémie. 1. vyd. Košice: TU, 2007. 135 s. ISBN 978-80-8073-787-0.
- [4] Fedoročková, A., Ivánová, D., Kavuličová, J. Chémia II: laboratórne cvičenia. 2. preprac. vyd. Košice: TU, 2020. 105 s. ISBN 978-80-553-3512-4.
- [5] Molalita - řešené příklady, teorie, online testy (chemicke-vypocty.cz), on-line, dostupné na www: <https://chemicke-vypocty.cz/Molalita.html> [11.03.2022]

Cvičenie č. 3

Cieľ cvičenia

Cieľom cvičenia je naučiť študentov pracovať s UV-VIS spektrofotometrom, pochopiť jeho princíp, vedieť zostrojiť grafickú závislosť absorbancie od vlnovej dĺžky pre koloidné roztoky nanočastíc a vedieť vyhodnotiť získane údaje. Študenti získajú skúsenosti s meraním zeta potenciálu koloidných roztokov, budú vedieť použiť aj iné analytické metódy na charakterizáciu nanočastíc, ako je dynamický rozptyl svetla (na meranie veľkosti častíc v nano rozmeroch) a hmotnostnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou, ktorá slúži na stanovenie obsahu stopových množstiev jednotlivých prvkov v analyzovanej vzorke.

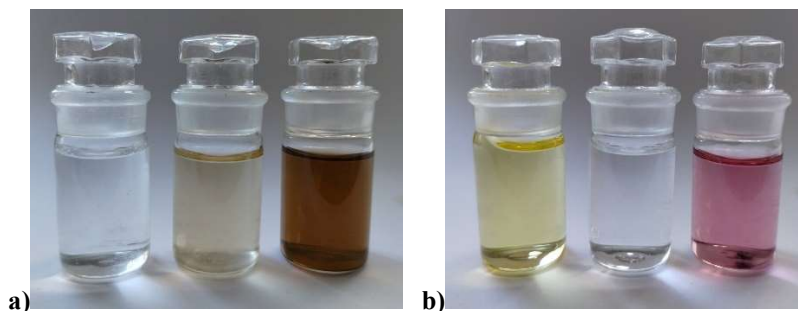
3 Možnosti analýzy prítomnosti nanočastíc v roztoku

Koloidné roztoky s kovovými nanočasticami sú umelo pripravené roztoky, v ktorých došlo k cielenej agregácii anorganických látok (napr. Au, Cu, Ag, ...). Za koloid sa vo všeobecnosti považuje roztok, v ktorom častice nepresahujú veľkosť 1000 nm. O nanokoloidoch hovoríme vtedy, ak sa veľkosť nanočastíc pohybuje v intervale 1-100 nm. Častice v koloide nie je možné pozorovať optickým mikroskopom, je však možné, na ich dôkaz, použiť iné optické techniky, ktoré využívajú rozptyl svetla spôsobený disperzným prostredím alebo elektrónový mikroskop.

3.1 Zmena farby a Tyndallov jav

Prvým dôkazom prípravy nanočastíc je zmena farby roztoku. Iónový roztok dusičnanu strieborného je číry, Obr. 13a), po pridaní extraktu (napr. z listov levandule, ktorý je svetlohnedý) a po vytvorení nanočastíc sa farba roztoku dramaticky zmení na červenohnedú až tmavohnedú. Výrazná zmena farby naznačuje vznik kovových nanočastíc.

V prípade prípravy koloidného roztoku zlata je priebeh syntézy nasledovný: iónový roztok zlata je žltý, Obr. 13b), roztok redukčných činidiel (bezfarebný roztok) a po zmiešaní a po vytvorení nanočastíc sa roztok zmení na fialový resp. ružovofialový.



Obr. 13 a) iónový roztok Ag^+ , extrakt z listov levandule a koloid strieborných nanočastíc (zobrazené zľava doprava); b) iónový roztok Au^+ (žltý), redukčné činidlá (bezfarebný roztok) a ružovofialový koloid Au^0 nanočastíc (zobrazené zľava doprava)

Ďalším veľmi rýchlym a dostupným spôsobom dokazovania koloidného roztoku je použitie laserového ukazovadla. V prítomnosti nanočastíc svetlo nemôže prechádzať rovno ale zrazí sa s nanočasticami, ktoré tvoria prekážku pre šírenie svetelného lúča, vďaka čomu je možné

sledovať jeho dráhu ako opaleskujúci³ svetelný lúč (častice rozptyľujú a odrážajú svetlo). Ak je pozorovateľný odraz svetla, môžeme povedať, že ide o koloidný roztok. Tomuto javu hovoríme Tyndallov efekt, Obr. 14. Princípom Tyndallovho javu je odraz a ohyb svetla spôsobený prítomnosťou pevných častíc. Intenzita Tyndallovho javu závisí od frekvencie svetla a od hustoty častíc.

Tyndallov jav bol objavený v roku 1869 írskym fyzikom Johnom Tyndallom. V chémii sa tento efekt používa na určenie, či je zmes pravý roztok alebo koloid. Koloid je označenie pre disperznú sústavu obsahujúcu častice s veľkosťou v rozmedzí 1 nm až 1000 nm. Častice v tomto rozmedzí udeľujú systému špecifické vlastnosti, ktoré sa nevyskytujú u roztokov s časticami nad 1000 nm (hrubá disperzia). Koloidná disperzia sa vyznačuje tým, že koloidné častice sa v druhej látke neusadzujú, vplyv gravitácie je tu veľmi malý.



Obr. 14 Tyndallov efekt pri prechode svetla koloidným roztokom nanočastíc striebra

3.2 UV-VIS spektrofotometria

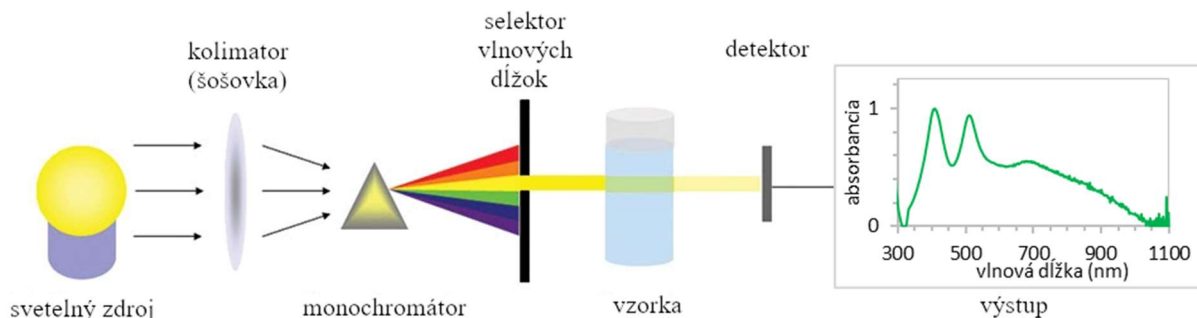
Zmena farby a prítomnosť Tyndallovho javu naznačuje vytvorenie nanočastíc, avšak je nutné dokázať ich prítomnosť presnými analytickými metódami. Jednou z nich je UV-VIS spektrofotometria. Ultrafialovo-viditeľná spektrofotometria je klasická metóda analytickej chémie. V chémii sa používa pri meraní útlmu intenzity svetla pri prechode roztokom podľa Lambert–Beerovho zákona⁴, čo pri známom koeficiente absorpcie meranej látky umožňuje stanoviť jej koncentráciu v roztoku. Množstvo svetla absorbovaného vzorkou závisí od počtu molekúl, s ktorými interaguje. Výstupom UV-VIS merania je závislosť absorbancie resp. transmitancie od vlnovej dĺžky svetla prechádzajúceho roztokom.

Princíp funkcie prístroja je znázornený na Obr. 15. Ako zdroje žiarenia v ultrafialovej oblasti (rozsah 180 až 400 nm) sa využívajú vodíkové (deutétiové) oblúkové lampy. Pre viditeľnú oblasť (medzi 400 a 800 nm) sa používajú volfrámové lampy. V poslednej dobe sa však začali využívať väčšinou xenónové žiarovky, ktoré sú schopné emitovať žiarenie v celom požadovanom rozsahu (180-1100 nm). Emitované žiarenie prechádza cez kolimátor (zariadenie určené na udržanie požadovaného smeru lúča), monochromátor, ktorý svetlo rozkladá,

³ opalescencia – rozptyl svetla spôsobený malými časticami obsiahnutými v priehľadnej látke.

⁴ Beer-Lambertov zákon hovorí, že absorbancia roztoku je priamo úmerná koncentrácii absorbujúcich látok v roztoku a dĺžky dráhy lúča.

pohyblivý selektor vlnových dĺžok a dopadá na vzorku. Vlnové dĺžky, ktoré prejdú vzorkou sa následne vyhodnocujú detektorom a spracovávajú ako výstup vo forme digitálneho záznamu.

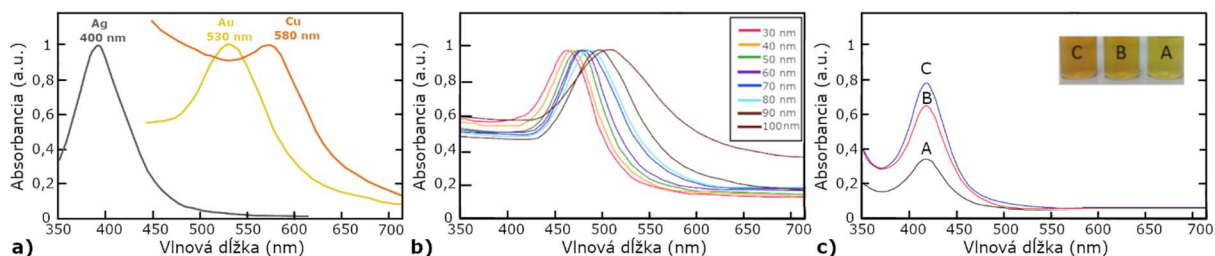


Obr. 15 Schéma funkcie UV-VIS spektrofotometra

Prvým krokom pri meraní absorbancie je meranie kontrolnej (referenčnej) vzorky, po nej nasleduje meranie samotných vzoriek. Postup merania:

1. Kontrola resp. referenčná vzorka (napr. voda, alkohol alebo iné roztoky, ktoré sa používajú pri syntéze nanočastíc ale pre účel kontroly nanočastice neobsahujú) sa naleje do kyvety.
2. Kyveta s kontrolou sa vloží do prístroja. Lúč svetla zo svetelného zdroja prejde kyvetou s kontrolou. Následne detektor, umiestnený za kyvetou odmeria a zaznamená prejdenný signál. Nameraná hodnota sa následne (prístrojom) zohľadňuje pri meraní vzoriek.
3. Kyveta so vzorkou sa vloží do prístroja. Pri prechode lúča kyvetou so vzorkou sa časť žiarenia pohltí vzorkou. Detektor následne zaznamená intenzitu svetla, ktoré vzorkou prešlo. Získaná informácia sa upraví s ohľadom na informáciu získanú z kontrolnej vzorky a digitálne sa spracuje počítačom. Výstupom je grafická závislosť absorbancie od vlnovej dĺžky - absorpčné (ABS) spektrum.

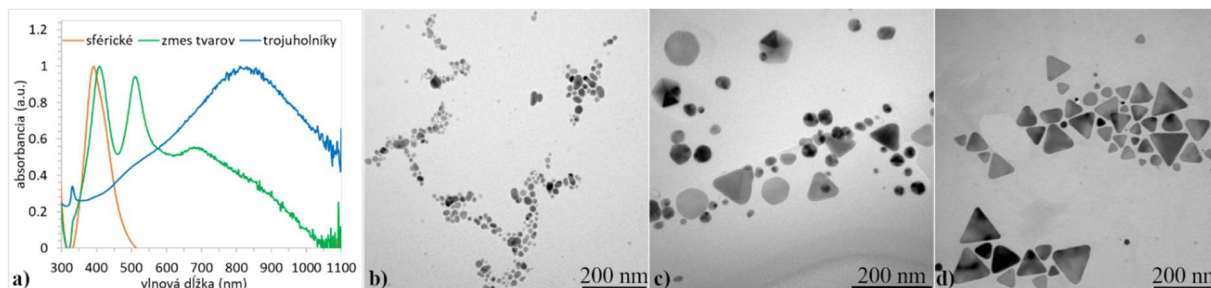
Na základe priebehu a tvaru krivky, intenzity absorpčného maxima ABS_{max} a jeho vlnovej dĺžky je možné približne určiť typ materiálu, veľkosť nanočastíc, ich koncentráciu v roztoku a tvar [1-4]. Napríklad, absorpčné spektrá sférických nanočastíc Ag, Au a Cu s priemerom 20 nm vykazujú maximá pri 400, 550 a 580 nm, Obr. 16a). Zmena ABS v závislosti od veľkosti nanočastíc je na Obr. 16b). So zvyšujúcou sa veľkosťou nanočastíc sa krivka posúva k vyšším vlnovým dĺžkam. Vplyv koncentrácie nanočastíc v roztoku na priebeh ABS je na Obr. 16c). So zvyšujúcou sa koncentráciou nanočastíc sa zvyšuje aj hodnota ABS_{max} , Obr. 16c).



Obr. 16 a) UV-VIS záznam koloidných roztokov Ag, Au a Cu [1]; b) zmena ABS nanočastíc Au spôsobená zmenou veľkosti nanočastíc [2]; c) vplyv koncentrácie nanočastíc Ag v roztoku na priebeh ABS [4]

Vplyv tvaru nanočastíc striebra na priebeh absorbancie je na Obr. 17. Z obrázku je jasné, že tvar nanočastíc výrazne ovplyvňuje nie len tvar spektier (posun, priebeh, počet píkov, symetria)

ale aj pozíciu ABS_{max} . Pre strieborné nanočastice sférického tvaru, ktoré sú v úzkom intervale veľkostí, Obr. 17b), je charakteristické, že krivka je v úzkom intervale vlnových dĺžok, je symetrická a vytvára jeden štíhly pík (jedno maximum). ABS_{max} sa v tomto prípade nachádza okolo vlnovej dĺžky ~ 400 nm. Nanočastice trojuholníkového tvaru, Obr. 17d), posúvajú ABS_{max} k vyšším hodnotám vlnových dĺžok, Obr. 17a). Zároveň krivka ABS stráca symetriu a vytvára tri charakteristické piky pri vlnovej dĺžke 350, 450-500 a >650 nm. Koloidy, ktoré obsahujú zmes rôznych tvarov nanočastíc, Obr. 17c), majú ABS_{max} v rozsahu ~ 500 -800 nm a vyznačujú sa výraznými píkmami.



Obr. 17 a) zmena ABS spektier nanočastíc Ag spôsobená zmenou tvaru nanočastíc; b) sférické nanočastice; c) zmes sférických, trojuholníkových a oktaedrických nanočastíc; d) trojuholníkové nanočastice

Koloidné roztoky kovov môžu mať rôzne farby [3]. Za zafarbenie je zodpovedný fenomén, ktorý je známy ako povrchová plazmónová rezonancia (Surface Plasmon Resonance - SPR). Na farbu vplyva tvar, veľkosť nanočastíc aj zloženie, čo sa odzrkadľuje na priebehu absorpčných kriviek získaných UV-VIS spektrofotometriou. Povrchová plazmónová rezonancia je rezonančná oscilácia elektrónov na pomedzí vrstiev materiálov o rôznej optickej hustote, vyvolaná elektromagnetickou vlnou spĺňajúcou podmienky rezonancie. Ak sú nanočastice omnoho menšie ako vlnová dĺžka dopadajúceho svetla, žiarenie spôsobí koherentnú osciláciu elektrónov vo vodivostnom páse (na povrchu nanočastíc), inými slovami, dopadajúce svetlo vyvoláva interakciu s elektromagnetickým poľom - elektrónový oblak osciluje, pričom sa absorbuje elektromagnetické žiarenie. Frekvencia oscilácií je určená hustotou elektrónov, efektívnou hmotnosťou elektrónu a veľkosťou, a tvarom distribúcie náboja. Povrchová plazmónová rezonancia môže byť ovplyvnená aj veľkosťou a tvarom nanočastíc. V prípade nanočastíc ušľachtilých kovov k rezonancii dochádza pri viditeľných vlnových dĺžkach, preto povrchová plazmónová rezonancia vytvára žiarivé farby v kovových koloidných roztokoch.

Ľudské oko citlivo reaguje na svetlo vo viditeľnej oblasti spektra. Látky absorbujúce žiarenie v oblasti viditeľného spektra sa preto javia ako farebné. Ľudské oko vníma žiarenie, ktoré nebolo látkou pohltené. Takže napríklad látka javiaca sa ako modrá absorbuje v rozsahu od 500 do 780 nm, čo zodpovedá farbe zelenej, žltej, oranžovej a červenej, Tab. 2. Látky, ktoré absorbujú v celom rozsahu viditeľného spektra, sú spravidla čierne.

Tab. 2 Oblasti absorpcie viditeľného svetla a odpovedajúce zafarbeniu zlúčeniny

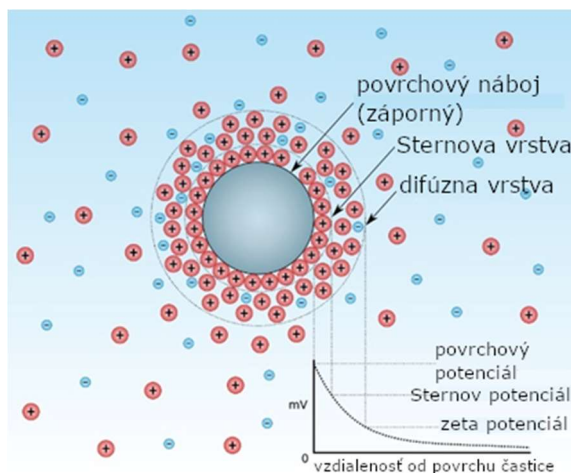
Oblasť absorpcie λ (nm)	Farba absorbovaného žiarenia	Farba zlúčeniny
400 – 435	fialová	žltozelená
435 – 480	modrá	žltá

480 – 490	zelenomodrá	oranžová
490 – 500	modrozelená	červená
500 – 560	zelená	purpurová
560 – 580	žltozelená	fialová
580 – 595	žltá	modrá
595 – 610	oranžová	zelenomodrá
610 – 750	červená	modrozelená

3.3 Zeta potenciál

Zeta potenciál (ζ potenciál) je označenie pre elektrický potenciál (elektrický náboj) v koloidných systémoch. Elektrický potenciál (napätie) vzniká na povrchu častice, ktorá prichádza do kontaktu s okolitou kvapalinou. Znalosť ζ potenciálu môže slúžiť na predikciu dlhodobej stability roztokov, na charakterizáciu povrchu nabitých koloidných sústav, na predikciu koncentrácie a pH. ζ potenciál môže tiež potvrdiť naviazanie modifikačnej látky na povrch nanočastice, takže pridaním modifikačnej látky k nanočasticiam sa ζ potenciál značne približuje k ζ potenciálu modifikačnej látky.

ζ potenciál na rozhraní pevnej látky a kvapaliny závisí od mnohých faktorov, ako sú napr. koncentrácia iónov, ich náboj, pH a teplota roztoku. Obvykle sa hodnota ζ potenciálu pohybuje v rozmedzí 0 – 200 mV. Systém je elektrostaticky stabilný, ak má dostatočne záporný alebo dostatočne kladný ζ potenciál a odpudivé sily sú dostatočne veľké. Nestabilný systém sa vyznačuje hodnotami ζ potenciálu od -30 mV do +30 mV [5, 6]. Ak sa ζ potenciál blíži k nule, príťažlivosť medzi nanočasticami presahuje odpudivé sily, čo vedie k ich aglomerácií.



Obr. 18 Diagram ζ potenciálu [6]

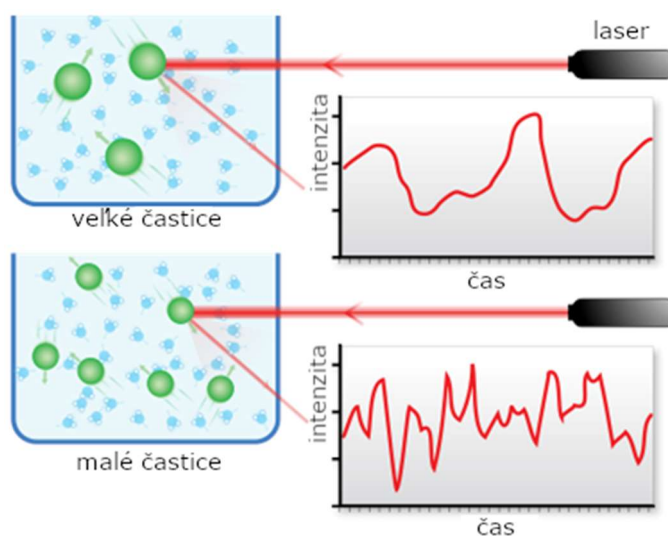
ζ potenciál sa definuje ako potenciálový rozdiel medzi objemom kvapaliny a tenkou vrstvou protiiontov pútaných k povrchu častice, teda na rozhraní medzi kompaktnou a difúznou časťou elektrickej dvojvrstvy. Rozhranie sa vytvára v dôsledku prítomnosti voľných elektrónov kvapaliny, ktorá nanočasticu obklopuje. Tieto voľné elektróny majú tendenciu sa preskupovať do oblasti s nenulovým nábojom, ktorá existuje v blízkosti rozhrania povrchu častice a roztoku. Dvojvrstva sa skladá z dvoch vrstiev [5]:

- Sternova, nepohyblivá vrstva – kvôli silnej elektrostatickej sile sa elektróny silne viažu k nanočastici, Obr. 18,

- difúzna vrstva (vonkajšia), v ktorej sa ióny pohybujú a sú priťahované iónmi opačného znamienka, Obr. 18.

3.4 Dynamický rozptyl svetla

Dynamický rozptyl svetla (DLS - Dynamic Light Scattering) je analytická metóda, vhodná na meranie veľkosti častíc v nano rozmeroch, ktorých veľkosť zasahuje až do oblasti pod 1 nm, v suspenziách a emulziách. Vďaka tejto technike vieme určiť charakteristiky častíc alebo roztoku (veľkosť častíc, molekulovú hmotnosť či ζ potenciál), rovnako umožňuje analýzu stability a kvality nanočastíc na základe merania zmeny priemernej veľkosti nanočastice. DLS metódou je schopná priamo a kvantitatívne merať väzbovú stechiometriu medzi proteínom pripojeným na nanočastice a cieľovým analytom proteínu v roztoku.



Obr. 19 Princíp DLS metódy (väčšie a menšie častice) [7]

Princíp metódy je pomerne jednoduchý, Obr. 19. Vďaka povrchovej plazmónovej rezonancii poskytujú nanočastice výrazný rozptyl svetla, ktorý je jedným z princípov tejto metódy. Dynamický rozptyl svetla je založený na Brownovom pohybe častíc v suspenzii. Laserový lúč prechádza cez tlmíč na kyvetu, v ktorej sú umiestnené nanočastice. Na základe Brownovho pohybu⁵ nanočastíc (menšie nanočastice sa pohybujú rýchlejšie, väčšie zas pomalšie) sú detektorom zachytávané výkyvy intenzity rozptýleného svetla pod uhlom 173° alebo 90°. Uhol natočenia detektoru závisí od použitého prístroja. Svetlo rozptýlené pohybujúcimi sa časticami obsahuje informácie o distribúcii veľkosti.

3.5 Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou

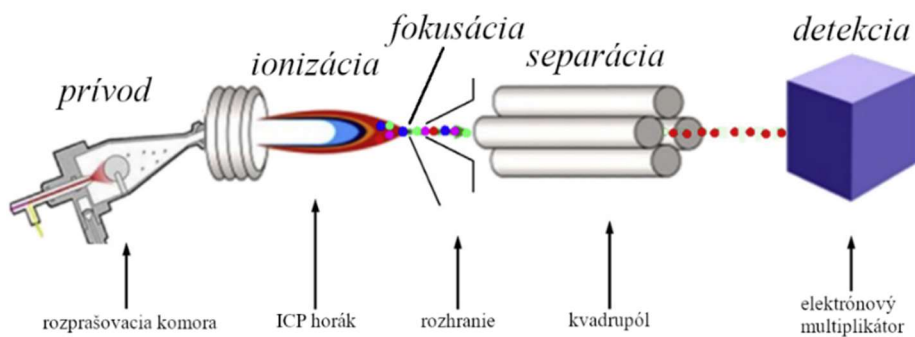
Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry ICP-MS) je ultrastopová analytická metóda slúžiaca na stanovenie obsahu stopových množstiev jednotlivých prvkov v analyzovanej vzorke. Metóda je veľmi citlivá a je ideálna na prvkovú analýzu roztokov. Má najnižšie detekčné limity analyzovaných prvkov.

⁵ Brownov pohyb (BP) je náhodný pohyb častíc v kvapaline. Častice narážajú do molekúl kvapaliny, ktorou sú obklopené. Veľkosť častíc je rozhodujúca, s rastúcou veľkosťou častíc sa spomaľuje BP.

Táto technika umožňuje analyzovať takmer všetky prvky od lítia po urán s citlivosťou od jednotiek ppt až po stovky ppm. Jej masové nasadenie nastalo až v posledných približne 20 rokoch, kedy boli úspešne vyriešené technické problémy s vytváraním stabilného vákua o tlaku rádovo 10^{-5} torru a udrжанím konštantných podmienok v argónovej plazme.

3.5.1 Princíp metódy

Roztok analytickej vzorky je zhmlený a vzniknutá hmla je prúdom argónu vedená do horáka, v ktorom je za pomoci striedavého vysokofrekvenčného magnetického poľa udržiavaná argónová plazma s teplotou 6 000 – 10 000 K. Za takýchto podmienok sa rozpúšťadlo okamžite odparí a zanikajú chemické väzby v molekulách prítomných zlúčenín. Jednotlivé voľné atómy vo väčšine prípadov vytvoria kladne nabité ióny Me^+ , ktoré sú ďalej unášané do prechodovej komory, kde je znížený tlak plynu na približne 0,01 torru. Na Obr. 20 je ukázaná zjednodušená schéma systému ICP-MS.



Obr. 20 Schéma ICP-MS [8]

Po prechode klesá tlak na rádovo 10^{-5} torru a ióny sa systémom elektromagnetických šošoviek dostávajú do kvadrupólového detektora⁶. Kvadrupól je sekvenčný hmotnostný filter, ktorý oddeľuje ióny na základe ich pomeru hmotnosti a náboja (m/z). Tu sú analyzované ióny vedené takým spôsobom, aby na povrch zosilňovača dopadli v danom časovom okamihu iba ióny so zvolenou hmotnosťou. Dopadom na povrch zosilňovača vzniká veľmi slabý elektrický prúd, ktorý je následne zosilnený a je zmeraná jeho intenzita [8].

Pomocou výpočtového programu sú namerané intenzity signálu prevedené na koncentračné dáta a výsledkom analýzy sú údaje o koncentrácii meraných prvkov v analyzovanom roztoku.

3.6 Praktické cvičenie

Úloha

Pri experimente využijeme vopred pripravené koloidné roztoky nanočastíc vzácnych kovov a prírodné koloidy napr. roztok mlieka, krv a pod. Odmerajte absorbanciu pre dané vzorky pomocou UV-VIS spektrofotometra. Z údajov zostrojte grafové závislosti a vyhodnoťte výsledky. V prípade koloidných roztokov kovových nanočastíc odmerajte zeta potenciál a určte veľkosť nanočastíc v koloide pomocou metódy DLS.

⁶ Dva páry paralelných valcových tyčí, na ktoré je privedené striedavé napätie plus jednosmerné napätie. Sú vyrobené z nehrdzavejúcej ocele alebo molybdénu s keramickým povrchom, dĺžka 15-25 cm, priemer 1 cm.

Postup meranie na UV-VIS spektrofotometri

1. Po zapnutí prístroja si nastavte podmienky na meranie: rozsah vlnových dĺžok 200-1100 nm.
2. Ako kontrolu použite destilovanú vodu, prípadne pripravte kontrolu podľa potreby, v závislosti od meraných roztokov.
3. Kontrolu umiestnite do UV-VIS a spust'ite meranie (blank).
4. Po odmeraní kontroly môžete začať merať vzorky koloidných roztokov. Z pripravených koloidných roztokov si odpipetujeme 3 ml roztoku do optickej kyvety, ktorú umiestnime na správnu pozíciu do UV-VIS spektrofotometra.
5. Z výstupných údajov zostrojíme grafy závislosti absorpcie od vlnovej dĺžky pre koloidné roztoky. V prípade potreby vzorky zried'te (optimálne výsledky sú do maximálnej hodnoty ABS ~1,5 a.u.).
6. V závere porovnajte namerané spektrá. Na základe tvaru, symetrie, počtu a výšky píkov absorpčných spektier diskutujete o zložení koloidov, o tvare, veľkosti a množstve nanočastíc.

Výsledky merania DLS metódou a zeta potenciálu vyhodnot'ite a porovnajte s výsledkami UV-VIS spektrofotometrie.

Použité pomôcky a experimentálne zariadenia

Laboratórne sklo (kadičky, Erlenmeyerove banky, skúmavky), UV-VIS spektrofotometer a príslušenstvo, mikropipety, destilovaná voda, chemikálie, DLS analyzátor, prístroj na meranie zeta potenciálu.

3.7 Kontrolné otázky

1. Definujte spektroskopiu, definujte a napíšte rozdiely medzi spektrometriou a spektrofotometriou.
2. Čo je možné stanoviť pomocou UV-VIS spektrofotometrie?
3. Napíšte rozsah vlnových dĺžok pre viditeľné a ultrafialové svetlo.
4. Čo je to ζ potenciál?
5. Je možné pomocou DLS metódy merať veľkosť nanočastíc?
6. Popíšte princíp hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou.

Literatúra

- [1] Scaiano, J.C., Netto-Ferreira, J.C., Alarcon, E., Billone, P., Alejo, C.J.B., Crites, C.-O. L., et al. (2011) Tuning plasmon transitions and their applications in organic photochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 83(4), 913–930. doi:10.1351/pac-con-11-01-09
- [2] Njoki, P.N., Lim, I.-I.S., Mott, D., Park, H.-Y., Khan, B., Mishra, S., et al. (2007) Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14664–14669. doi:10.1021/jp074902z
- [3] Miesen, T.J., Engstrom, A.M., Frost, D.C., Ajjarapu, R., Ajjarapu, R., Lira, C.N., Mackiewicz, M.R. (2020) A hybrid lipid membrane coating “shape-locks” silver

- nanoparticles to prevent surface oxidation and silver ion dissolution. RSC Advances, 10(27), 15677–15693. doi:10.1039/d0ra01727b
- [4] Zhang, H., Peng, M., Cheng, T., Zhao, P., Qiu, L., Zhou, J., et al. (2018) Silver nanoparticles-doped collagen–alginate antimicrobial biocomposite as potential wound dressing. Journal of Materials Science, 53(21), 14944–14952. doi:10.1007/s10853-018-2710-9
- [5] Atkins, P., Julio de P. Fyzikální chemie. Atkin's Physical Chemistry. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, 633-634. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [6] Diagram of zeta potential and slipping plane, on-line, dostupné na [www: https://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential#/media/File:Diagram_of_zeta_potential_and_slipping_planeV2.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential#/media/File:Diagram_of_zeta_potential_and_slipping_planeV2.svg) [29.9.2022]
- [7] Dynamický rozptyl svetla, on-line, dostupné na [www: https://wblog.wiki/sk/Dynamic_light_scattering](https://wblog.wiki/sk/Dynamic_light_scattering) [29.9.2022]
- [8] Aceto, M. (2016) The Use of ICP-MS in Food Traceability. Advances in Food Traceability Techniques and Technologies, 137–164. doi:10.1016/b978-0-08-100310-7.00008-9

Cvičenie č. 4

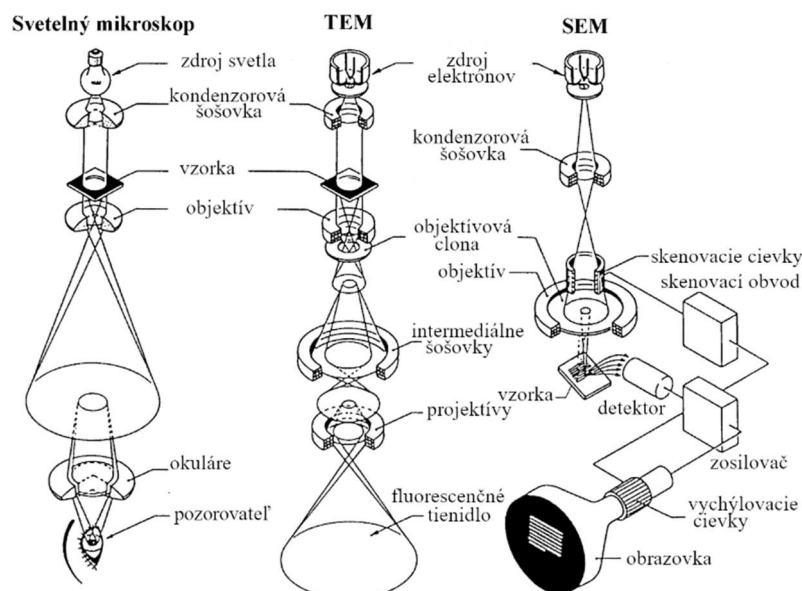
Cieľ cvičenia

Cieľom cvičenia je naučiť študentov pripravovať vzorky nanočastíc z koloidných roztokov na pozorovanie pomocou transmisného a skenovacieho elektrónového mikroskopu. Študenti sa na cvičení naučia vyhodnocovať získané údaje (záznamy nanočastíc, difraktogramy a EDX záznamy). Budú vedieť určiť, ktorá metóda je vhodnejšia na stanovenie presnej veľkosti, veľkostnej distribúcie, tvaru nanočastíc, ich kvalitatívneho a kvantitatívneho zloženia.

4 Možnosti zobrazenia a vyhodnocovania nanomateriálov

Vedecká práca si častokrát vyžaduje skúmanie materiálov, organizmov alebo ich častí, ktoré sú voľným okom neviditeľné (väčšinou pod 0,2 mm). Na pozorovanie detailov vzoriek v rozsahu mikro až nanometrov sa používajú mikroskopy. Všeobecne možno mikroskopy rozdeliť do dvoch základných skupín:

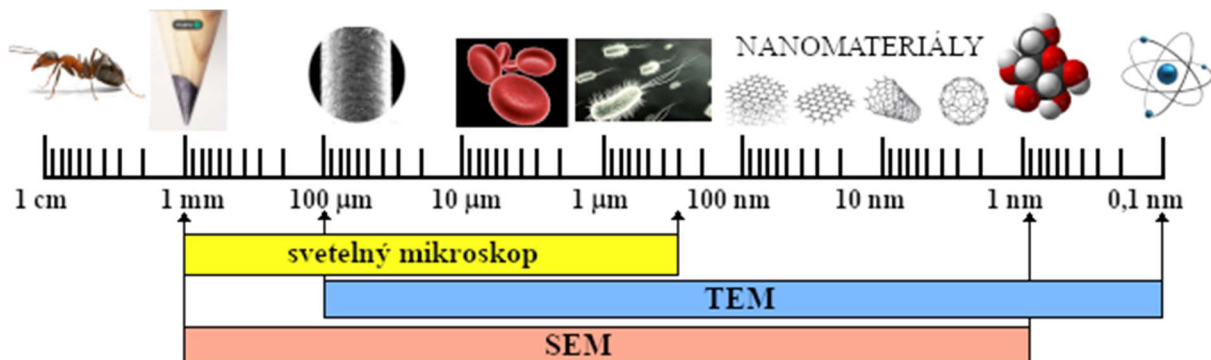
- svetelné (optické) – maximálne teoretické rozlíšenie obrazov vytvorených svetelnými mikroskopmi je obmedzené vlnovými dĺžkami viditeľného svetla. Väčšina bežných svetelných mikroskopov dokáže obraz zväčšiť 1000x, niektoré z nich až 1500x. Maximálne zväčšenie optického mikroskopu však nemôže presiahnuť 2000x, väčšie zväčšenie predmet síce zväčšuje, ale nie sme schopní rozlíšiť detaily a predmet sa „rozmazáva“,
- elektrónové mikroskopy - transmisný elektrónový mikroskop (TEM) a skenovací elektrónový mikroskop (SEM).



Obr. 21 Porovnanie schém zobrazovacieho systému v svetelnom, transmisnom a skenovacom elektrónovom mikroskope [1]

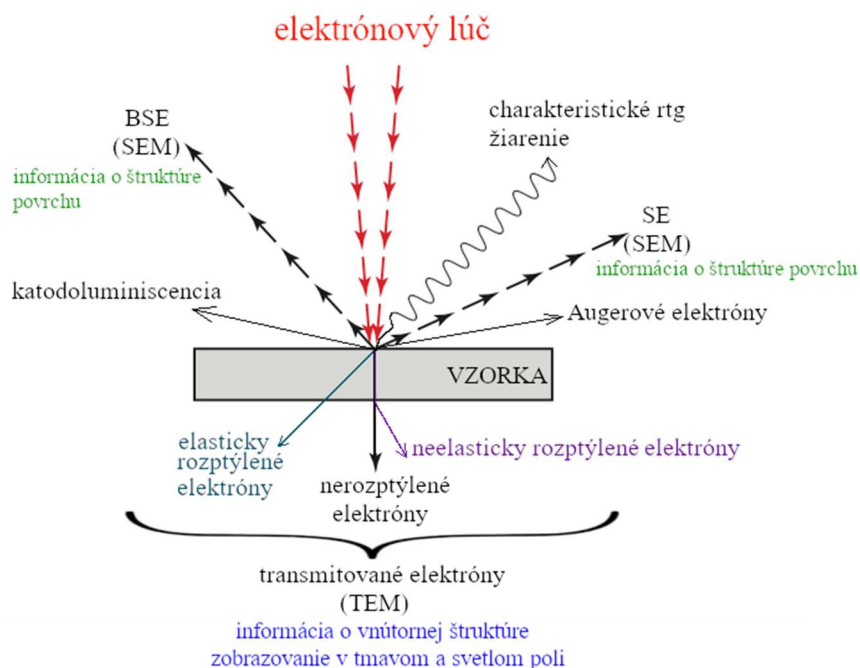
Zásadný rozdiel medzi týmito mikroskopmi je v tom, že v optickom mikroskope sa na zobrazenie využíva viditeľné svetlo, zaostrené pomocou šošoviek a v elektrónovom

mikroskope sa využíva zväzok elektrónov zaostrený pomocou elektromagnetov. Na Obr. 21 je znázornené porovnanie zobrazovacích systémov svetelného, TEM a SEM mikroskopu. Je zrejмый rozdiel v konštrukcii a komponentoch mikroskopov: počet a umiestnenie šošoviek, umiestnení vzorky, v zobrazovacom systéme, čo sa odzrkadľuje na zväčšení vzorky a kvalite obrazu.



Obr. 22 Škála veľkosti objektov, ktoré možno pozorovať optickým a elektrónovým mikroskopom

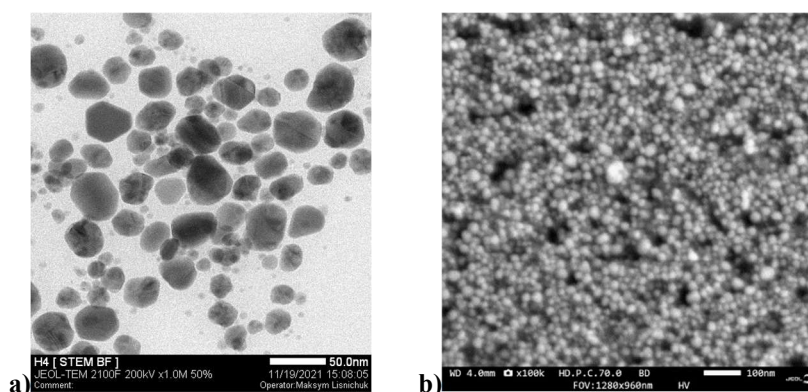
Nanomateriály a nanočastice majú rozmer pod 100 nm, Obr. 22, ich pozorovanie je možné iba pomocou elektrónových mikroskopov. Elektróny⁷ (žiarenie s krátkou vlnovou dĺžkou), pri pozorovaní vzorky ňou buď prechádzajú, odrážajú sa alebo sa pohltia, Obr. 23. Transmisný elektrónový mikroskop používa na zobrazenie tie elektróny, ktoré vzorkou prešli (transmitované elektróny), čo umožňuje štúdium vnútornej štruktúry vzorky.



Obr. 23 Signály generované pri interakcii elektrónového lúča so vzorkou

⁷ Elektrón je elementárna častica v obale atómu s jednotkovým záporným nábojom. Je 1836-krát ľahší ako protón a približne 1839-krát ľahší ako neutrón. Hmotnosť elektrónu je $9,1093826 \times 10^{-31}$ kg. Bežný symbol pre elektrón je e^- . Kvantová mechanika priniesla myšlienku vlnovo-časticovej povahy elektrónu, kde elektróny vykazujú tak vlnové, ako aj časticové vlastnosti.

SEM mikroskop, alebo skenovací/rastrovací elektrónový mikroskop tiež pracuje na princípe toku elektrónov. Avšak, na rozdiel od transmisného elektrónového mikroskopu, SEM primárne mapuje povrch vzorky. Tenký zväzok elektrónov postupne dopadá na vzorku, dopadajúce elektróny sa pohltia alebo odrazia, pričom emitujú röntgenové, katódoluminiscenčné žiarenie, sekundárne, späťne odrazené alebo Augerove elektróny. SEM pri zobrazení vyhodnocuje odrazené elektróny, Obr. 23, tieto poskytujú informáciu o reliéfe vzorky, mikroštruktúre, kryštalografickom usporiadaní a o chemickom zložení (prvková analýza materiálu). Pre ich získanie musí byť mikroskop vybavený detektormi, ktoré tieto informácie zbierajú. Obr. 24 zobrazuje porovnanie snímok nanočastíc striebra nasnímaných pomocou TEM a SEM.

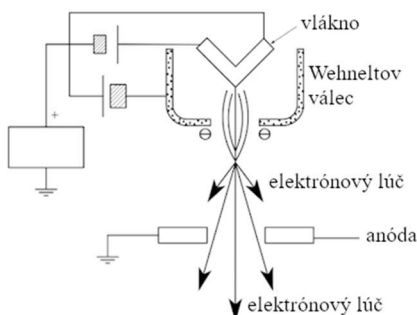


Obr. 24 Snímky nanočastíc striebra nasnímané pomocou TEM a) a SEM b)

4.1 Transmisný elektrónový mikroskop

Transmisný elektrónový mikroskop je mikroskop umožňujúci zobrazenie a meranie štruktúrnych, chemických a mechanických vlastností látok až na atomárnej úrovni. TEM presvecuje vzorku a prináša informáciu z jej objemu. Na pozorovanie sa využívajú urýchlené elektróny, pričom je možné dosiahnuť zväčšenie rádovo 1500000x. Taká úroveň detailu umožňuje, napr. pri kryštalických materiáloch, zobrazenie kryštálovej štruktúry a jej porúch.

Medzi najdôležitejšie časti TEM mikroskopu patrí elektrónové delo - katóda, systém šošoviek, držiak vzorky, zobrazovací systém a zariadenie na vytvorenie vákua. Katóda je emisný zdroj elektrónov, môže byť tvorená volfrámovým vláknom, ihlou, alebo monokryštálom hexaboridu lantánu (LaB_6). Katóda je pripojená k zdroju vysokého napätia ($\sim 100\text{--}300\text{ kV}$) a pri dostatočnom prúde začne emitovať elektróny. Katóda je umiestnená vo Wehneltovom valci, Obr. 25, ktorý fokusuje emitované elektróny do lúča a zároveň stabilizuje prúd.



Obr. 25 Schéma Wehneltovho valca a elektródy v TEM

Ďalšou časťou mikroskopu je systém kondenzorových, objektívových a projektorových šošoviek, ktoré sú zodpovedné za tvorbu primárneho lúča, za zaostrovanie elektrónového lúča na požadovanú veľkosť a umiestnenie na vzorke, a za rozšírenie lúča na fluorescenčné tienidlo alebo iné zobrazovacie zariadenie. TEM pri zobrazovaní obrazu využíva elektróny, ktoré prešli vzorkou, Obr. 23. Transmitované elektróny sa delia na tri skupiny:

- nerozptýlené elektróny – sú elektróny, ktoré prejdú cez tenkú vzorku bez toho, aby došlo k akejkoľvek interakcii vo vnútri vzorky. Prenos nerozptýlených elektrónov je nepriamo úmerný hrúbke vzorky. Oblasti vzorky, ktoré sú hrubšie, budú mať menej prenesených nerozptýlených elektrónov, a tak sa budú javiť tmavšie, naopak tenšie oblasti budú mať viac prestupu, a teda budú vyzerat' svetlejšie.
- elasticky rozptýlené elektróny - elektróny, ktoré sú rozptýlené (odchýlené zo svojej pôvodnej dráhy) atómami vo vzorke elastickým spôsobom (bez straty energie) sú odchýlené pod rovnakým uhlom. Tieto rozptýlené elektróny vytvoria vzor, ktorý môže poskytnúť informácie o orientácii zŕn, atómovom usporiadaní a fázach prítomných v skúmanej oblasti.
- neelasticky rozptýlené elektróny - elektróny, ktoré interagujú s atómami vzorky neelastickým spôsobom, pričom počas interakcie strácajú energiu. Neelasticky rozptýlené elektróny možno využiť pri spektroskopii straty energie elektrónov (Energy Loss Spectroscopy - EELS). Neelastická strata energie je charakteristická pre prvky, čo znamená, že tieto energie sú jedinečné pre každý stav väzby každého prvku, a preto sa môžu použiť na vyhodnotenie zloženia vzorky.

Ak je TEM doplnený ďalšími analytickými metódami (STEM, EDS, EELS, in-situ TEM), ktoré dokážu zachytávať a analyzovať odrazené žiarenie, je možné takéto signály využiť pre rôzne účely: zobrazenie vzorky, kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu, meranie napr. rozloženia výskytu chemických prvkov, parametrov kryštálovej mriežky, mechanického napätia alebo orientácie kryštalických zŕn a pod. Pri správnej úprave vzorky môže TEM slúžiť aj na pozorovanie biologických materiálov.

4.1.1 Elektrónová difrakcia

Pri interakcii elektrónového zväzku s materiálom s kryštalickou štruktúrou dochádza k difrakcii rozptýlených elektrónových vĺn. TEM tak umožňuje zobraziť tzv. difrakčný obraz vzniknutý difrakciou elektrónového zväzku na kryštálovej štruktúre vzorky.

Elektrónová difrakcia je jedinečná analýza, ktorou môžeme fázu vidieť a aj identifikovať. Ostatné analytické metódy umožňujú len jedno z toho, napr. röntgenová difrakcia umožňuje identifikovať fázu, avšak bez jej priamej obrazovej dokumentácie. Navyše, v porovnaní s röntgenovou difrakciou je TEM elektrónová difrakcia výrazne viac lokalizovaná.

Difrakcia (ohyb) je jav, pri ktorom sa vlnenie za prekážkou „ohýba“ od svojho pôvodného smeru a dostáva sa tak do oblasti geometrického tieňa prekážky, difrakcia je spôsobená vlnovou povahou žiarenia. Keďže difraktované lúče interferujú⁸, vytvárajú tým difrakčné obrazce široko

⁸ Interferencia, interferenčný jav, alebo interferencia vlnenia je vo fyzike skladanie (superpozícia) niekoľkých koherentných vlnení rovnakého druhu do jedného výsledného vlnenia.

používané na analýzu objektov. Na základe difrakčnej analýzy je možné určiť medzirovinnú vzdialenosť, teda parameter mriežky danej fázy, čím je mriežku možné presne a jednoznačne identifikovať.

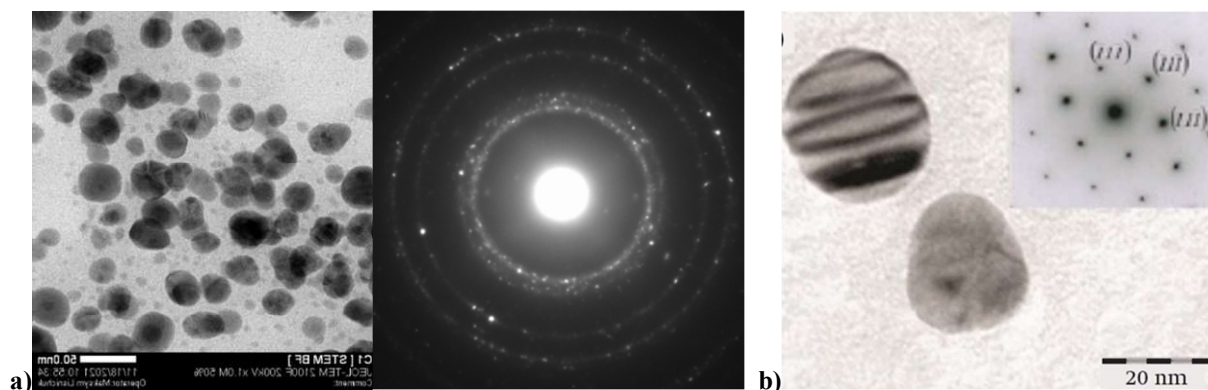
4.1.1.1 Princíp elektrónovej difrakcie

Ak elektrónový lúč prechádza tenkou vzorkou a interaguje s periodicky usporiadanými atómami látky, hovoríme o interferencii vlnenia. Difrakcia elektrónového zväzku je ovplyvnená: parametrom zväzku, povahou vzorky a zachytenej oblasti. Elektróny v atóme koherentne rozptyľujú svetlo. Pri prechode elektrónového lúča, s vlnovou dĺžkou λ , kryštalicou látkou s mriežkou so vzdialenosťou rovín d , pod uhlom dopadu Θ , pričom n predstavuje celé číslo reprezentujúce násobok vlnovej dĺžky, dochádza k difrakciám elektrónových vln, ak je splnená Bragova podmienka:

$$2d \cdot \sin \Theta = n\lambda \quad (22)$$

Ak rovnobežný zväzok elektrónového lúča difraktuje napr. nanokryštalicým materiálom alebo širšou oblasťou polykryštálu (veľké množstvo neusporiadane uložených kryštálikov), na tienitku sa zobrazia sústredné kružnice, vtedy hovoríme o kruhovej difrakcii, Obr. 26a).

Ak zväzok elektrónov prechádza tenkým monokryštálom alebo je v polykryštalicom materiáli sústredený iba na jedno zrno, na tienitku mikroskopu sa zobrazia difrakčné body (bodové reflexie), hovoríme o bodovej difrakcii, Obr. 26b).



Obr. 26 a) TEM snímok nanočastíc Ag a ich difraktogram; b) bodový difraktogram nanočastice Ag [2]

Vyhodnotenie difrakčného záznamu je pomerne jednoduché. Odfotený difrakčný záznam sa indexuje, jednotlivým reflexiám opisujúcim kružnice, resp. bodom, sa priradia sústavy rovín, ktoré sa následne porovnajú s databázou difrakčných dát. Difrakčný obrazec nesie informáciu o medzirovinných vzdialenostiach a uhloch kryštalickej mriežky. Analýzou difrakčných obrazcov je možné určiť štruktúru so správnosťou blížiacou sa výsledkom analýzy pomocou röntgenovej difrakcie.

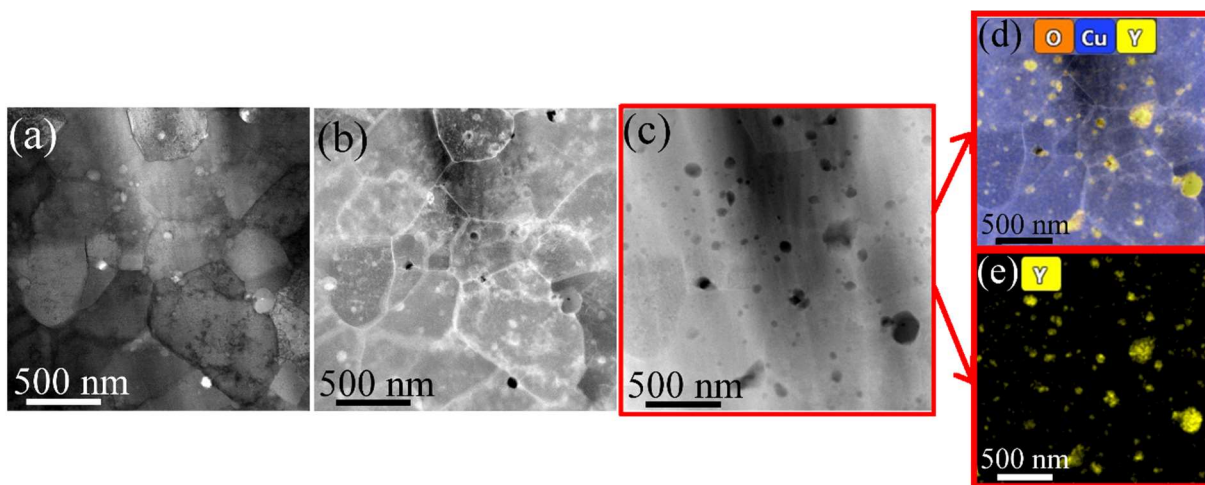
4.1.2 Skenovací transmisný elektrónový mikroskop

Skenovacia transmisná elektrónová mikroskopia (Scanning Transmission Electron Microscopy - STEM) je metóda, v ktorej obraz nevzniká osvetlením celej pozorovanej plochy vzorky širokým zväzkom, ale je tvorený bod po bode pomocou veľmi úzko fokusovaného zväzku, ktorý postupne skenuje pozorovanú plochu vzorky. V každom bode tohto rastra je

potom nasnímaný jeden pixel výslednej snímky. Na základe interakcie so vzorkou sú niektoré elektróny vychýlené zo svojej dráhy a podľa výchylky môžu byť zaznamenané na niektorý z detektorov:

- BF - Bright Field - pre nevychýlené elektróny, Obr. 27a),
- ADF - Annular Dark-Field - pre difraktované elektróny, Obr. 27b),
- HAADF - High-Angle Annular Dark-Field - pre elektróny s najvyššou odchýlkou, Obr. 27c).

STEMový snímok z HAADF detektora (signál z HAADF detektora koreluje s protónovým číslom prvku) môže priniesť predstavu o rozložení prvkov vo vzorke, Obr. 27d, e). STEM sa často využíva na mapovanie chemického zloženia pomocou EDX a EELS.



Obr. 27 a) STEM mikroštruktúra kompozitu Cu-Y₂O₃ zobrazená pomocou rôznych detektorov: svetlé pole - BF; b) tmavé pole - DF; c) obrázok HAADF mikroštruktúry, ktorá predstavuje častice Y₂O₃; d) EDX mapa rozloženia prvkov O, Cu a Y; e) EDX mapa yttria

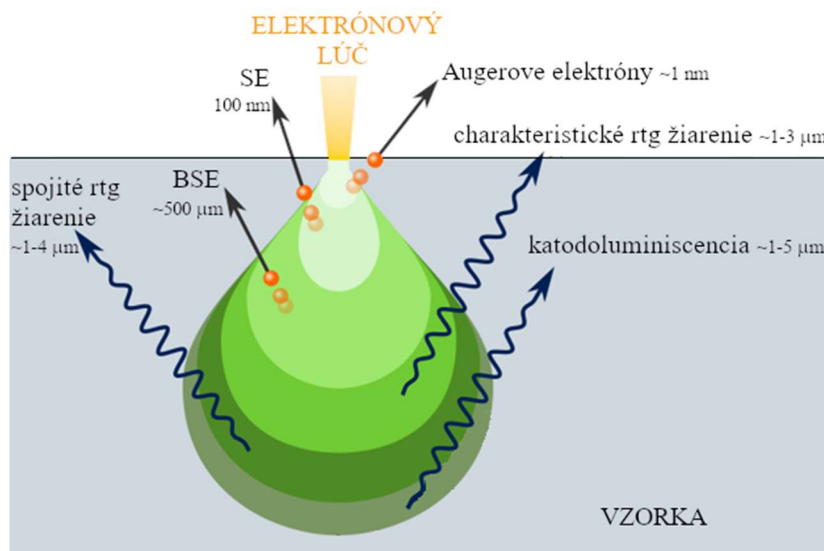
4.2 Skenovací elektrónový mikroskop

Vo všeobecnosti sa skenovací elektrónový mikroskop skladá z elektrónového dela, kondenzátorových šošoviek (na zväčšovanie elektrónového lúča), objektívových šošoviek (na zaostrenie na povrch vzorky), riadiaceho systému pre pohyb lúča, platformy pre vzorku, detektora elektrónov, zosilňovača signálu a zobrazovacej jednotky. Keď elektrónový lúč dopadne na povrch vzorky, nastanú procesy, výsledkom ktorých je emisia iných typov elektrónov, Obr. 28:

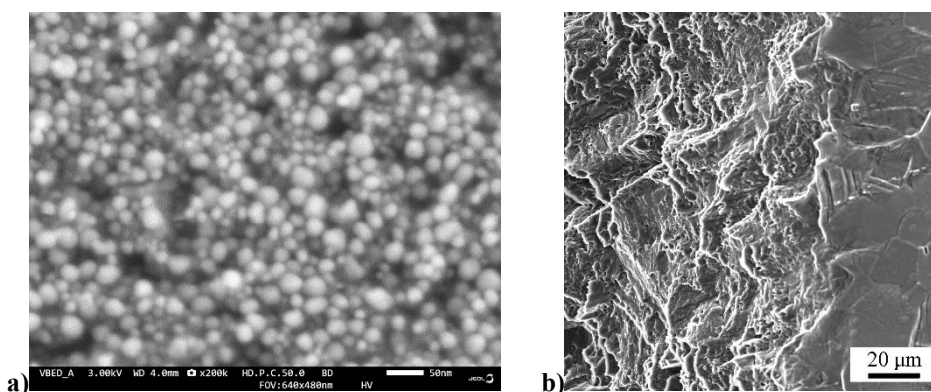
- sekundárne elektróny,
- späťne odrazené elektróny,
- röntgenové žiarenie,
- katódoluminiscenčné žiarenie,
- Augerove elektróny.

Sekundárne elektróny (Secondary Electrons - SE) sú elektróny generované priamo z miesta dopadu primárneho zväzku do hĺbky maximálne niekoľkých desiatok nanometrov. Sú nositeľmi informácie o topografii (tvare) povrchu vzorky. Vďaka veľkej hĺbke ostrosti a vysokej rozlišovacej schopnosti danej použitím elektrónov, ktorých vlnová dĺžka je výrazne

kratšia ako pri viditeľnom svetle, sa obraz vzniknutý spracovaním signálu sekundárnych elektrónov využíva na analýzu povrchov a štruktúr, a na meranie rozmerov, napr. častíc. Keďže sú sekundárne elektróny detegované pod určitým uhlom voči povrchu vzorky, vznikajú na obraze svetlejšie a tmavšie miesta, ktoré vytvárajú trojrozmerný efekt, Obr. 29a,b).

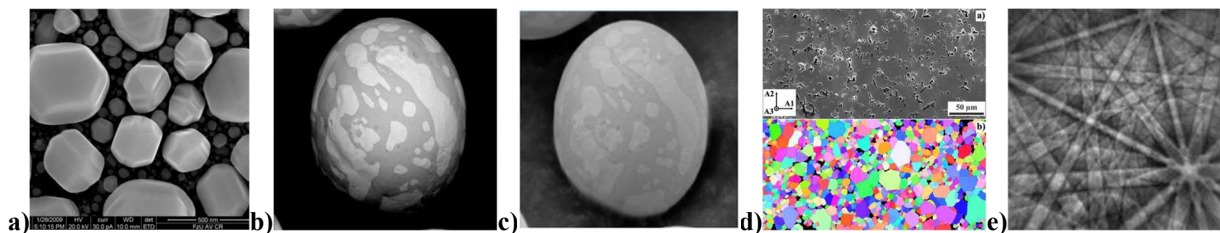


Obr. 28 Interakcia elektrónov so vzorkou pri SEM [3]



Obr. 29 a) nanočastice Ag pozorované prostredníctvom sekundárnych elektrónov; b) lom zliatiny AZ61 Mg-Al₂O₃ - tvárne porušenie

Spätne odrazené elektróny (Back Scattered Electrons - BSE) pochádzajú z väčšej hĺbky interakčného objemu materiálov (desiatky až stovky nanometrov) a nesú informáciu nielen topografickú, ale aj materiálovú, Obr. 28. Na Obr. 30a) vidieť častice zlata na uhlíkovej podložke. Výrazný kontrast medzi časticami a podložkou je spôsobený vysokým rozdielom atómových čísel oboch prvkov, tzn. vyššie atómové číslo je znázornené svetlejšou farbou. Kontrast teda nie je spôsobený iba topografiou povrchu, ako pri sekundárnych elektrónoch, ale aj jednotlivými prvkami obsiahnutými v materiáli. Rozdiel medzi pozorovaním rovnakého objektu pomocou sekundárnych a spätne odrazených elektrónov je viditeľný na Obr. 30b) a c). Spätne odrazené elektróny umožňujú pozorovanie vzorky aj v móde difrakcie alebo odrazu. Tento mód poskytuje informácie o kryštalografii materiálu, tzn. o orientácii mriežky a mriežkových parametroch, ktoré je možné zobrazit' vo farebných mapách, Obr. 30d) (metóda EBSD) alebo v tzv. Kikuchiho obrazcoch, Obr. 30e).



Obr. 30 a) nanočastice Au pozorované pomocou spätne odrazených elektrónov; b) AuCu častica zobrazená pomocou spätne odrazených elektrónov c) a sekundárnych elektrónov; d) farebné mapy znázorňujúce rozdiely v orientácii mriežky; e) Kikuchiho obrazec [2]

Röntgenové žiarenie je ďalším zo signálov, ktoré je možné získať dopadom primárneho zväzku elektrónov. Tento signál pochádza z hĺbky maximálne v radoch jednotiek mikrónoch interakčného objemu a dáva, s ohľadom na použité detektory, kvalitatívne a kvantitatívne dáta o chemickom zložení materiálu. Na detekciu charakteristického röntgenového žiarenia je možné použiť detektory EDS (energiovo disperzná spektrometria) či WDS (vlnovo disperzná spektrometria). Rozdiel medzi týmito detektormi je značný. Zatiaľ čo pomocou WDS analyzujeme prvok po prvku na základe charakteristickej vlnovej dĺžky röntgenového žiarenia, pomocou EDS analyzujeme celé vyžiarené spektrum. Z toho vyplýva, že metóda EDS je výrazne rýchlejšia, táto rýchlosť je vykúpená menšou presnosťou a väčšími detekčnými limitmi (v rádoch desiatín percenta hmotnostného obsahu prvku), zatiaľ čo metóda WDS je pomerne zdĺhavá, ale veľmi presná a detekčné limity sa pohybujú v rádoch stotín percenta obsahu prvku.

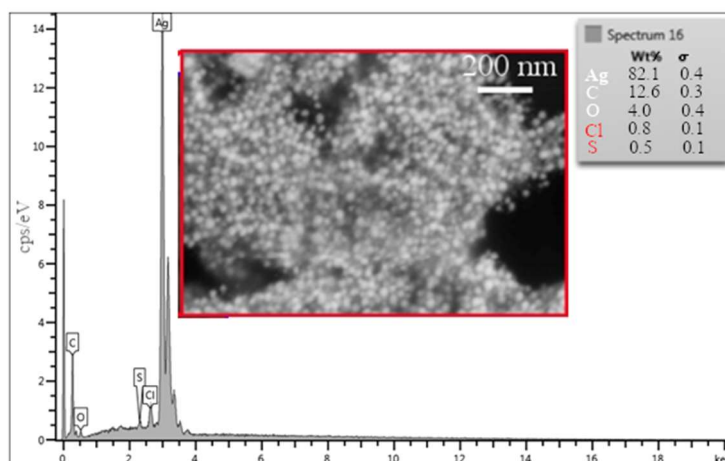
Katódoluminiscencia a Augerove elektróny sú zvláštnymi prípadmi získaných signálov. Zatiaľ čo katódoluminiscencia umožňuje pozorovanie reálneho farebného obrazu, pretože ide o viditeľné svetlo vzniknuté interakciou primárneho zväzku so vzorkou, Augerove elektróny umožňujú prvkovú analýzu materiálu. Ako Augerove elektróny sa označujú tie elektróny, ktoré vznikajú pri prechode elektrónov z vyšších energetických hladín do vakancie, pričom sa uvoľní kvantum energie. Táto energia môže byť vyžiarená vo forme fotónu (charakteristického röntgenového žiarenia) alebo odovzdaná niektorému elektrónu vo vonkajšej vrstve, ktorý tým získa dostatok energie na to, aby atóm opustil a dôjde k emisii tzv. Augerovho elektrónu. Augerove elektróny sa výrazne prejavujú pri ľahších prvkoch, napríklad uhlík, dusík alebo bór.

4.2.1 Energiovo disperzná spektrometria a spektrometria strát energie elektrónov

Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX), označovaná aj ako EDS, EDAX, XEDS alebo niekedy aj EDAX/mikroanalýza (EDXMA), je röntgenová technika používaná na identifikáciu elementárneho zloženia materiálov, Obr. 31. Systém EDX je prídavné zariadenie k prístrojom elektrónovej mikroskopie (napr. SEM alebo TEM). EDX umožňuje určiť zloženie vzorky v danom bode, v priamkovom profile aj na ploche (tzv. prvková mapa). Umožňuje detegovať prvky s protónovým číslom 5 (bór) a vyšším. Detekčné limity sa pohybujú v stotínach až desatinách hmotnostných percent.

EDX deteguje röntgenové lúče emitované zo vzorky ako dôsledok jej bombardovania elektrónovým zväzkom a následne kvalitatívne a kvantitatívne vyhodnocuje zloženie vzorky. Pri kvalitatívnej analýze sú jednotlivé energie fotónov porovnávané so známymi hodnotami odpovedajúcim jednotlivým prvkom. Dáta generované EDX analýzou pozostávajú zo spektier ukazujúcich píky zodpovedajúce prvkom tvoriacim skutočné zloženie analyzovanej vzorky.

Kvantitatívne výsledky sú dosiahnuté relatívnym počtom detegovaných röntgenových fotónov konkrétnej energie. Pri analýze môže dochádzať k prekryvaniu jednotlivých pík, čo je spôsobené prechodmi röntgenových fotónov medzi jednotlivými vrstvami v obale atómu častice. Technika EDX je nedeštruktívna a skúmané vzorky možno skúmať in-situ s malou alebo žiadnou prípravou vzorky.

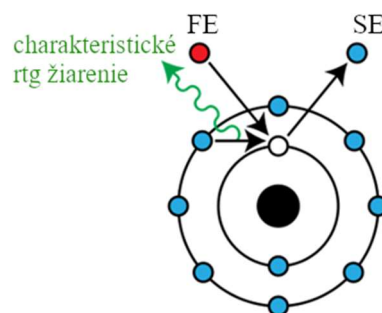


Obr. 31 SEM EDX analýza nanočastíc striebra pripravených pomocou extraktu z listov rozmarínu

Spektrometria strát energie elektrónov (Electron Energy Loss Spectrometry - EELS) je metóda určovania chemického zloženia dopĺňujúca a rozširujúca informáciu získanú pomocou EDX. Umožňuje totiž detekciu ľahkých prvkov (H, He, Li). Je tiež schopná rozlíšiť prvky, ktorých spektrá sa v EDX prekývajú (napr. Ti a N). Ďalej je možné odlíšiť rovnaký prvok v rôznej štruktúrnej modifikácii alebo s rôznou valenciou.

4.2.1.1 Princíp vzniku röntgenového žiarenia

Keď sa elektrónový zväzok zrazí s atómom vo vzorke, spôsobí, že elektrón vo vnútornom obale (z orbitálu K) je vyvrhnutý z atómu, Obr. 32. Vnútrná prázdna schránka zanecháva atóm vo vysokoenergetickom excitovanom stave. Atóm stráca túto prebytočnú energiu „skokom“ elektrónu z vonkajšieho obalu (napr. z orbitálu M), aby zaplnil prázdne miesto vo vnútornom obale. Tento skok (prechod) je sprevádzaný uvoľnením fotónu.



Obr. 32 Mechanizmus emisie charakteristických röntgenových lúčov z atómov vzorky

Frekvencia emisie fotónu má špecifickú vlnovú dĺžku, ktorá je charakteristická pre prvok a je v rozsahu röntgenového žiarenia, preto je možné povedať, že vzniká röntgenové žiarenie. Keď elektrón z vonkajšieho obalu „vyskočil“, aby zaplnil prázdne miesto vo vnútornom obale, atóm opäť zostane s prázdny miestom vo vonkajšom obale (napr. M orbitál). Ďalší elektrón

z vonkajšieho obalu (napr. L orbitál) „vyskočí“, aby zaplnil voľné miesto v M orbitáli. Tento skok elektrónov by opäť vytvoril vysokoenergetický stav atómu. Aby sa to napravilo, atóm vyžaruje ďalší fotón (röntgenové žiarenie) [5].

Keďže ide o nepretržité bombardovanie zrýchlenými elektrónmi, vzorka bude nepretržite emitovať fotóny (alebo röntgenové lúče). Emitovaný fotón má energiu rovnajúcu sa rozdielu energie medzi dvoma obalmi zapojenými do prechodu. Pre daný prechod medzi vonkajším a vnútorným obalom bude energia emitovaného röntgenového fotónu rovnomerne narastať so zvyšujúcim sa atómovým číslom (Z) excitovaného atómu. Dôvodom je zvýšenie kladného náboja jadra pre atómy s vyšším atómovým číslom, teda elektróny vo všetkých obaloch sú viazané pevnejšie a majú vyššiu energiu. Pre daný prechod (napr. skoky elektrónov z orbitálu L na K) bude každý prvok produkovať röntgenové lúče s jedinečnou (charakteristickou) energiou a vlnovou dĺžkou. Práve tieto „charakteristické energie“ používa mikrosonda na identifikáciu a kvantifikáciu prvkov prítomných vo vzorke.

4.3 Príprava vzoriek pre elektrónovú mikroskopiu

Dôležitou súčasťou TEM a SEM analýzy je príprava vzoriek. Vzorky musia spĺňať požiadavky, ktoré vyplývajú z povahy jednotlivých mikroskopov, napr. pre TEM musí vzorka v potrebnej miere prepúšťať elektrónový zväzok a musí byť dostatočne chemicky a štruktúrne stála. Keďže pri chemickej príprave kovových nanočastíc je výstupom koloidný roztok, príprava takýchto vzoriek je o niečo jednoduchšia ako príprava replík alebo tenkých fólií.

Kvapalné vzorky pre TEM analýzu sa kvapkajú priamo na terčík s uhlíkovou blanou a nechajú sa vysušiť buď voľne alebo pri vyššej teplote, v závislosti od vzorky. Pre zastabilizovanie vzorky na terčíku je možné ju napariť uhlíkom.

Vzorky pre SEM analýzu je možné pripraviť dvomi spôsobmi. Buď vzorku kvapneme na alobal a necháme vysušiť, alebo niekoľko mililitrov vzorky centrifugujeme pri vysokých otáčkach a tuhý zvyšok po vyschnutí prilepíme na uhlíkovú pásku. Pri odstredovaní, ak je to potrebné, môžeme vzorku premyť, aby sa odstránili nežiaduce látky z biologickej, resp. chemickej redukcie nanočastíc. Pre zvýšenie kontrastu, vodivosti vzorky, môžeme vzorku na alobale aj na uhlíkovej páske napariť uhlíkom. Veľkosť vzorky pri SEM nie je presne špecifikovaná, hlavným limitujúcim faktorom je dostupné množstvo vzorky. Aby bola vzorka vhodná pre pozorovanie v SEM, musí byť vodivá, preto je pri pozorovaní nevodivých materiálov treba vzorky napariť vrstvou vodivého materiálu (zlato, meď, uhlík).

4.4 Röntgenová prášková difrakcia

Röntgenová prášková difrakcia (XRD) je široko používaná analytická metóda, ktorá umožňuje určiť absolútnu štruktúru molekúl, t.j. polohu atómov, väzbové dĺžky a uhly v kryštálovej mriežke, inými slovami určuje kryštalinitu, veľkosť zŕn a štruktúru pevných vzoriek. Prístroje na XRD analýzu sa nazývajú röntgenové difraktometre, Obr. 33, a pozostávajú z troch základných prvkov: röntgenová trubica, držiak vzorky (goniometer) a röntgenový detektor.



Obr. 33 Brukerov röntgenový difrakčný prístroj D8-Discover [6]

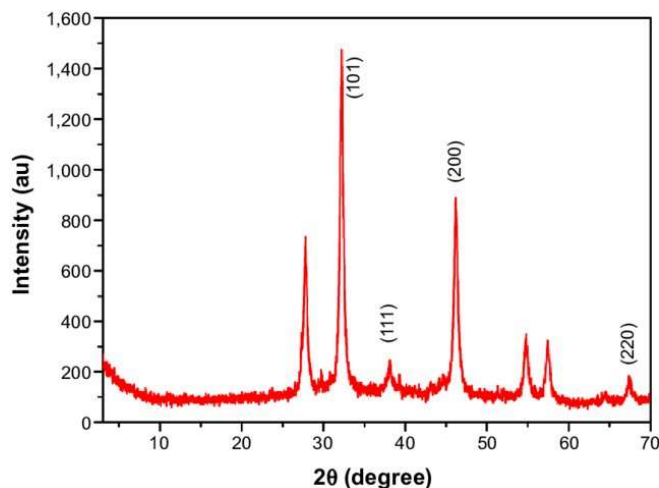
Najbežnejším zdrojom röntgenového žiarenia sú röntgenové trubice (röntgenky), ktoré predstavujú sklenené banky so zatavenými elektródami, medzi ktorými je vysoké napätie. Z katódy sú emitované elektróny, ktoré urýchľované vysokým napätím (15 až 60 kV) dopadajú na antikatódu (anódu) a produkujú dva základné typy röntgenového žiarenia [7, 8]:

1. spojité žiarenie, ktoré má spojité spektrum rôznych vlnových dĺžok. Spojité žiarenie vzniká prudkým spomalením elektrónov v dôsledku ich zrážky so silným elektrickým poľom v okolí jadier atómov antikatódy, pričom dochádza k strate energie. Táto strata sa prejaví vyžiarovaním fotónov s frekvenciou, ktorá zodpovedá hodnotám röntgenového spektra. Distribúcia vlnových dĺžok spojitého žiarenia nezávisí od materiálu antikatódy ale od napätia v trubici, atómového čísla materiálu antikatódy a intenzity anódového prúdu v trubici,
2. charakteristické žiarenie, ktoré vzniká nárazom rýchlo letiacich elektrónov na antikatódu, pričom náraz vyrazí elektróny z ich orbitálov mimo sféru vplyvu atómového jadra. Charakteristické žiarenie výrazne závisí od materiálu antikatódy, a preto jeho vlnová dĺžka bude pre daný materiál charakteristická. V praxi sa najčastejšie ako materiál na prípravu antikatód využíva meď, kobalt a železo (vlnová dĺžka charakteristického žiarenia $\text{Cu K}\alpha = 1,54178\text{\AA}$, $\text{Co K}\alpha = 1,79020\text{\AA}$, $\text{Fe K}\alpha = 1,93728\text{\AA}$) [8].

Na žiarenie sa premení len 1% kinetickej energie elektrónov. Zostávajúca časť sa premení na teplo, preto musí byť röntgenová trubica chladená. Vzorka vložená do goniometra sa otáča okolo osi goniometra. Počas otáčania na ňu dopadá röntgenové žiarenie vychádzajúce z röntgenky. Sada clon ohraničuje a usmerňuje žiarenie, ktoré usmernené clonami naráža na vzorku a difraktované následne prechádza viacerými výstupnými clonami a monochromatorom do detektora (zariadenie, ktoré je schopné zaznamenať intenzitu žiarenia). Difraktované röntgenové žiarenie je detektorom registrované v podobe pulzov. Tieto pulzy sú elektricky upravované a následne zaznamenávané. Záznam je najčastejšie vo forme píkovo s rôznou výškou a tvarom.

Na Obr. 34 je XRD záznam nanočastíc striebra (AgNPs) syntetizovaných vodným extraktom listov *Withania somnifera*, ktorý potvrdzuje plošne centrovanú kubickú mriežku typickú pre

AgNPs. Základnou podmienkou pre správnu XRD analýzu je príprava vzorky. Vzorka musí byť homogénna a prášková (bežne na zrnitosť $<10\text{ }\mu\text{m}$). V závislosti od typu vzorky môže byť aplikovaná aj chemická (sýtenie rôznymi chemikáliami – zväčšuje medzivrstevná vzdialenosť " d ") alebo tepelná (žíhanie) úprava [8].



Obr. 34 XRD záznam AgNPs syntetizovaných vodným extraktom listov *Withania somnifera*, potvrdzuje plošne centrovanú kubickú mriežku, typickú pre AgNPs [9]

Z XRD záznamu je možné určiť kvantitatívne aj kvalitatívne zloženie vzorky. Pri vyhodnocovaní XRD záznamu sa okrem polohy difrakčného píku (kvalitatívna analýza) vyhodnocuje aj jeho intenzita (kvantitatívna analýza), tvar a šírka.

4.4.1 Kvalitatívna analýza

Kvalitatívna analýza predstavuje snahu čo najpresnejšie priradiť skupinám reflexov vyskytujúcich sa na röntgenovom difrakčnom zázname prislúchajúce roviny. Pri vyhodnocovaní sa najprv priradia jednotlivým píkom hodnoty stupňov 2 theta zodpovedajúce polohe na zázname. Keďže vlnové dĺžky röntgenových lúčov sú porovnateľné s medziatómovými vzdialenosťami kryštalickej pevnej látky, dopadajúce röntgenové žiarenie prechádzajúce vzorkou difraktuje v špecifických smeroch. Difrakcia je ohyb alebo zmena smeru šírenia žiarenia v dôsledku narazenia na prekážku. Smer a intenzita difrakčných lúčov závisia od vnútornej štruktúry vzorky:

- v amorfnej vzorke sú atómy distribuované nepravidelne a príspevky k celkovej intenzite difrakčného žiarenia sa často prerušujú,
- vzorka s periodickou štruktúrou (monokryštál) pôsobí ako difrakčná mriežka. Príspevky k celkovej intenzite difrakčného žiarenia sa vzájomne a v určitých smeroch špecifických pre konkrétnu kryštalovú štruktúru sčítajú [11, 12].

Keď geometria dopadajúcich röntgenových lúčov vyhovuje Braggovej rovnici (22), nastane konštruktívna interferencia, ktorá sa odzrkadlí na maximálnej intenzite. Z hodnôt uhlov ľahko vypočítame podľa Braggovej rovnice hodnotu medzirovínnej vzdialenosti " d ".

Šírka röntgenových difrakčných reflexov sa rovná obrátenej hodnote množstva koherentne difraktujúcich domén jednotlivých minerálov. Z toho vyplýva, že dobre kryštalizujúce minerály

s veľkým množstvom koherentne difraktujúcich domén budú mať reflexy veľmi úzke a ostré, a naopak minerály, ktoré kryštalizujú horšie, respektíve majú menšie množstvo koherentne difraktujúcich domén, budú mať röntgenové difrakčné reflexy širšie a viac difúzne [8, 10].

Napriek tomu, že z röntgenového difrakčného záznamu je možné vyčítať viaceré informácie bez použitia tabuliek, nie je možné presne identifikovať jednotlivé látky.

4.4.2 Kvantitatívna analýza

Kvantitatívna analýza je veľmi komplikovaný problém. Aj keby sa zdalo, že intenzita difrakčného píku by mohla odzrkadľovať kvantitatívny obsah látky v danej zmesi, nie je tomu úplne tak. Intenzita je závislá od chemického zloženia, pozície atómov v základnej bunke, ale aj od zostavenia štrbín difraktometra. Preto je možné hovoriť iba o semikvantitatívnej analýze. Existuje veľké množstvo metód a postupov snažiacich sa o čo najpresnejšiu kvantifikáciu. Jednoduchšie metódy sú také, pri ktorých sa látka kvantifikuje jednoduchým zmeraním intenzity príslušných reflexov, zložitejšie vyžadujú množstvo meraní a porovnávaní vzorky so známymi štandardmi a výpočty pomocou špeciálneho softvérového vybavenia [10, 11].

4.4.3 Výhody a nevýhody röntgenovej práškovej difrakcia

Ako všetky analytické metódy, aj XRD má silné stránky aj určité obmedzenia. Silné stránky:

- výkonná a rýchla (<20 min) technika na identifikáciu neznámeho minerálu,
- vo väčšine prípadov poskytuje jednoznačné minerálne určenie,
- vyžaduje sa minimálna príprava vzorky,
- XRD jednotky sú široko dostupné,
- interpretácia údajov je pomerne priamočiara.

Obmedzenia röntgenovej práškovej difrakcie:

- na identifikáciu neznámeho je najvhodnejší homogénny a jednofázový materiál,
- pri vyhodnocovaní je potrebný prístup k štandardnému referenčnému súboru anorganických zlúčenín (d-vzdialenosti, hkls),
- vyžaduje desatiny gramu materiálu, ktorý sa musí rozdrviť na prášok,
- pre zmiešané materiály je detekčný limit ~ 2% vzorky,
- môže sa vyskytnúť prekrytie vrcholov, čo komplikuje interpretáciu výsledkov.

4.5 Praktické cvičenie

Úloha

Pripraviť vzorky nanočastíc na pozorovanie pomocou TEM a SEM mikroskopov. Pripraviť vzorky pre röntgenovú práškovú analýzu. Vyhodnotiť získané dáta.

Postup

Príprava vzoriek na TEM:

1. Pripravte terčíky s uhlíkovou blanou.
2. Terčíky poukladajte do Petriho misky. Na každý pomocou mikropipety kvapnite koloidný roztok.

3. Kvapkajte opatrne, aby sa uhlíková blana nepoškodila, alebo aby ju kvapka neodplavila mimo terčík. Pridržiujte terčík ihlou, aby zostal na mieste.
4. Po nakvapkaní všetkých vzoriek opatrne premiestnite Petriho misku do sušičky zapnutej na 45°C a nechajte ich sušiť približne 15 min.
5. Po vysušení sú terčíky so vzorkou nanočastíc pripravené na pozorovanie.
6. Ak by bolo potrebné nanočastice pred pozorovaním stabilizovať, je možné terčíky napariť vrstvou uhlíka v naparovačke.

Príprava vzoriek na SEM:

1. Z každého pripraveného koloidného roztoku nanočastíc striebra (prípadne zlata) odoberte potrebné množstvo roztoku a nadávajte do štyroch ependorfiek.
2. Ependorfky umiestnite do mikrocentrifúgy a odstredíte pri 14000 ot/min počas 20 min. Po odstredení odoberte kvapalinu z ependorfiek tak, aby sa nezvírila scentrifugovaná tuhá fáza (nanočastice).
3. Do každej ependorfky pridajte 20 µl destilovanej vody a zhomogenizujte v ultrazvuku.
4. Zhomogenizované roztoky pomocou mikropipety zlejte do jednej ependorfky a centrifugujte pri rovnakých podmienkach. Týmto sa dosiahne premytie vzorky a jej zahustenie.
5. Po odstredení zlejte kvapalinu tak, aby ostalo v ependorfke malé množstvo kvapaliny (približne dve kvapky).
6. Ependorfky nachvíľu ponorte do ultrazvukového kúpeľa.
7. Zhomogenizovaný koloidný roztok pomocou mikropipety kvapnite na alobal. Alobal predtým vyčistíte pomocou alkoholu, aby ste ho zbavili nečistôt, prípadne mastnoty.
8. Kvapku nechajte uschnúť v sušičke. Po vyschnutí vzorku vystrihnite aj s alobalom a pomocou uhlíkovej pásky nalepte na nosič vzorky zo SEM mikroskopu.
9. Takto pripravené vzorky sú pripravené na pozorovanie.

Príprava vzoriek na röntgenovú práškovú analýzu:

1. Pripravte po 5 mg práškových vzoriek.
2. Po analýze vzoriek vyhodnoťte získané výsledky.

Porovnajte výsledky zo všetkých analýz navzájom a vyvodte závery o presnosti jednotlivých analýz.

Použité pomôcky a experimentálne zariadenia

Terčíky s uhlíkovou blanou, centrifúga, ependorfky, alobal, uhlíková páska, TEM, SEM, koloidné roztoky s kovovými nanočasticami, kovové prášky Fe, Cu, prípadne zliatin kovov.

4.6 Kontrolné otázky

1. Aký je rozdiel medzi transmisnou a skenovacou elektrónovou mikroskopiou?
2. Je potrebné vzorku pre SEM špeciálne upravovať?
3. Vysvetlite princíp vzniku röntgenového žiarenia.

4. Čo je to difrakcia?
5. Vysvetlite rozdiel medzi kruhovým a bodovým difraktogramom.
6. Čo je cieľom EDX analýzy?

Literatúra

- [1] Mikroskopy.gif (upol.cz), on-line, dostupné na www: http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/Mikroskopy.gif [16.12.2022]
- [2] Skenovací elektronový mikroskop (SEM), on-line, dostupné na www: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/> [16.12.2022]
- [3] [Microscópio electrónico escaneando HistoriayPrincipios y capacidades \(hmong.es\)](https://hmong.es/wiki/Scanning_electron_microscope), on-line, dostupné na www :https://hmong.es/wiki/Scanning_electron_microscope [16.12.2022]
- [4] Liang, S.-Z., Wang, X.-Y., Xia, Y.-G., Xia, S.-L., Metwalli, E., Qiu, B., et al (2018). Scalable Synthesis of Hierarchical Antimony/Carbon Micro-/Nanohybrid Lithium/Sodium-Ion Battery Anodes Based on Dimethacrylate Monomer. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 31(9), 910–922. doi:10.1007/s40195-018-0733-5
- [5] [Theory of Electron Microscopy — IXRF Systems](https://www.ixrfsystems.com/electron-microscopy/), on-line, dostupné na www: <https://www.ixrfsystems.com/electron-microscopy/> [05.12.2022]
- [6] X-ray Powder Diffraction (XRD), on-line, dostupné na www: https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html [16.12.2022]
- [7] Klug, H.P., Alexander, L.E. (1974) X-ray Diffraction Procedures. Wiley, New York.
- [8] Röntgenová prášková difrakčná analýza, on-line, dostupné na www: <http://www.xray.cz/xray/csc/kol2011/kurs/dalsi-cteni/sucha/rtg.pdf> [16.12.2022]
- [9] Marslin, G., Selvakesavan, R.K., Franklin, G., Sarmento, B., Dias, A.C.P. (2015). Antimicrobial activity of cream incorporated with silver nanoparticles biosynthesized from Withania somnifera. International Journal of Nanomedicine, 5955. doi:10.2147/ijn.s81271
- [10] Johan, Z., Rotter, R., Slánský, E. (1970). Analýza látok rentgenovými paprsky. Praha, SNTL, 260s.
- [11] Kodíček, M. Biochemické pojmy - výkladový slovník, on-line, dostupné na www: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004. Dostupné online. [2.10.2013]
- [12] Loub, J. Krystalová struktura, symetrie a röntgenová difrakce. Praha: Státní pedagogické nakladatelství., 1987, 142 s.

Cvičenie č. 5

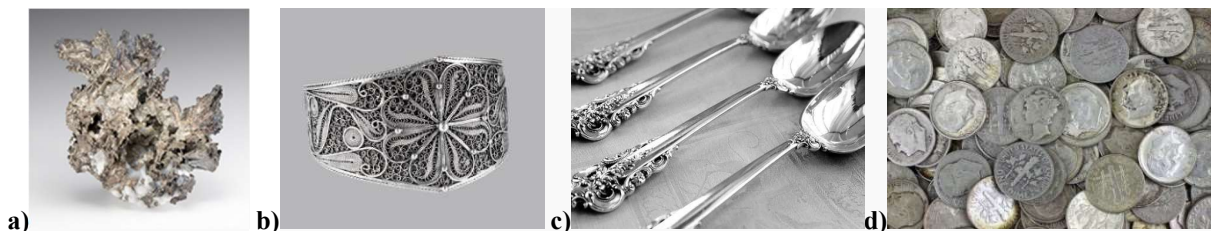
Cieľ cvičenia

Cieľom cvičenia je príprava nanočastíc striebra chemickou metódou. Študenti si precvičia prípravu a riedenie roztokov v požadovanom množstve a s požadovanou koncentráciou. Následne pripravia nanočastice striebra rôznych tvarov a overia prítomnosť nanočastíc v roztoku pomocou rôznych techník: Tyndallov jav, UV-VIS spektrofotometria.

5 Príprava koloidných roztokov nanočastíc Ag chemickou metódou

5.1 Striebro

Striebro (Ag – *Argentum*, atómová hmotnosť $107,8682 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) je ušľachtilý kov bielej farby, Obr. 35a), používaný človekom už od staroveku. Vyznačuje sa najlepšou elektrickou a tepelnou vodivosťou zo všetkých známych kovov. Teplota tavenia striebra je $961,78^\circ\text{C}$. Striebro má kubickú, plošne centrovanú mriežku K12. Striebro sa odjakživa používalo pri výrobe šperkov, Obr. 35b), príborov, Obr. 35c), nádob na uskladnenie potravín a samozrejme ako platidlo, Obr. 35d).



Obr. 35 a) kovové striebro; b) strieborný náramok; c) strieborný príbor; d) strieborné mince

V priebehu posledných rokov si nanočastice a nanotechnológie získali výraznú pozornosť. V súčasnej dobe miniaturizácie a v dobe zvyšovania nárokov na špeciálne vlastnosti materiálov sú práve nanočastice tie, ktoré sú schopné plniť zložité požiadavky nielen elektropriemyslu, ale aj medicíny, kozmetického, automobilového a kozmického priemyslu. V ostatnej dobe sa vyvinuli technológie, ktoré využívajú nanočastice striebra na povrchovú úpravu elektroniky, textilu, dreva, kovov, skla, keramiky a pod. Nanočastice majú jedinečné optické, elektrické a tepelné vlastnosti a sú súčasťou produktov, ktoré siahajú od fotovoltaiiky po biologické a chemické senzory. Z viac ako 800 spotrebiteľských výrobkov, ktoré obsahujú nanomateriály, takmer 30% obsahuje nanočastice striebra.

Veľmi intenzívne sa nanočastice využívajú napríklad v medicíne, pretože sú schopné prieniku k cieľovým orgánom a tkanivám. Využívajú sa ako nosiče liečiv, pri výrobe umelých kĺbov, chlopní, dezinfekčných prostriedkov, obvazov. Využitie nachádzajú aj v materiáloch využívaných ako obaly pre potraviny, pri výrobe vodivých farieb, pást a plnív, ktoré využívajú nanočastice striebra hlavne pre ich vysokú elektrickú vodivosť, stabilitu a nízke teploty spekania.

5.1.1 Výroba nanočastíc

V literatúre je popísané množstvo výrobných postupov, ktoré sa využívajú pri príprave nanočastíc, ale v princípe je možné všetky rozdeliť do dvoch kategórií:

1. „bottom up“ – tento postup sa niekedy označuje ako chemický, niekedy sa o ňom hovorí aj ako o chemickej metóde alebo metóde zdola nahor. Patria sem metódy ako: hydrolýza, hydrotermálna syntéza, zrážanie, sol-gel metóda, chemická alebo elektrochemická redukcia solí kovov. Zaraďujú sa sem aj biologické spôsoby prípravy nanočastíc,
2. „top down“ - tento postup sa niekedy označuje ako fyzikálny, niekedy sa o ňom hovorí aj ako o metóde zhora nadol. Patria sem metódy ako: vysokoenergetické mletie, tavné metódy, valcovanie (rozklepávanie), preťahovanie, rezanie, kryochemické procesy, mikrovlnné žiarenie, elektrostatické zvlákňovanie, atomizácia, laserová ablácia, a iné.

Toto rozdelenie metód výroby je nominálne, pretože fyzikálne a chemické procesy sú často neoddeliteľné. Napríklad chemické reakcie prebiehajú počas odparovania v reakčnom plynnom médiu, čo spája chemické a fyzikálne prvky výroby. Niektoré chemické metódy sú založených na fyzikálnych javoch, napr. nízкотеплотná plazma, laserová emisia a podobne. Niektorí autori zaraďujú tieto metódy do kategórie hybridných technológií.

Spoločnou snahou všetkých postupov je kontrolované vytvárať nanočastice a nanoštruktúry rovnakého tvaru a veľkosti. Výrobné postupy „bottom up“ začínajú so stavbou funkčného nanoštruktúrneho celku pri najmenších časticiach hmoty, pri jednotlivých atómoch a molekulách. Tieto metódy sa prirodzene uplatňujú v prírode pri vytváraní biologických štruktúr. To ľudí inšpirovalo k snahe vytvárať takýmto spôsobom nanoštruktúry umelo. Veľkosť nanočastíc pripravených „bottom up“ metódou sa pohybuje v rozmedzí 1 – 100 nm.

„Bottom up“ metódy využívajú kontrolované chemické reakcie a sú lacnejšie ako fyzikálne metódy. Často sa využíva prirodzená schopnosť jednotlivých zložiek vzájomne sa rozpoznávať, štruktúrovať, samozostavovať a samoorganizovať. „Bottom up“ metódy sa stále ešte nachádzajú v štádiu vývoja, očakáva sa však, že v budúcnosti nájdu vo výrobe veľké uplatnenie. Už dnes sa používajú napr. na výrobu kovových nanočastíc, uhlíkových nanotrubic a kvantových bodiek.

„Top down“ metódy majú takisto veľa výhod, pre ktoré nachádzajú široké uplatnenie, napr.: je možné pripraviť veľké objemy nanočastíc, nevyužívajú sa pri výrobe nebezpečné chemikálie a existuje veľa metód prípravy. „Top down“ metódy však majú aj nevýhody: vnášajú do materiálu napätie, takto pripravené nanomateriály majú veľa povrchových defektov, mechanické metódy produkujú nanočastice rôznych tvarov a veľkostí (je následne nevyhnutné použiť separačné metódy), vzniká veľa vedľajších produktov a v procese výroby môže ľahko dôjsť ku kontaminácii konečného produktu.

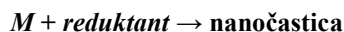
5.1.1.1 Chemická redukcia nanočastíc Ag v roztoku

Redukcia solí kovov v roztoku je najviac rozšírená metóda na prípravu koloidných suspenzií kovov a je veľmi jednoduchá, ekonomicky nenáročná a rýchla [1, 2]. Touto metódou je možné pripraviť monodisperzné nanočastice v rádovo gramových množstvách. Pri procese syntézy nanočastíc je nevyhnutná prítomnosť prekurzora, teda nosiča kovu (iónu kovu), a redukčného

čínidla. Okrem toho sú pri syntéze potrebné aj látky, ktoré zabezpečia stabilitu nanočastíc (stabilizačné čínidla) a látky, ktoré sú schopné ovplyvňovať tvar vznikajúcich nanočastíc.

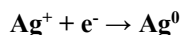
Na prípravu koloidných roztokov sa používajú rôzne redukčné čínidla. Najpoužívanějšími hydridmi na tvorbu nanočastíc kovov sú NaBH_4 a KBH_4 . Medzi ďalšie redukčné čínidla patrí diboran, silány, hydrazín a jeho deriváty, organohlinité zlúčeniny, vlnan draselný, kyselina askorbová alebo dokonca oxidovateľné čínidla, ako sú alkoholy (väčšinou sú používané primárne alebo sekundárne alkoholy).

Ako stabilizačné čínidla sa používajú detergenty alebo polyméry rozpustné vo vode. Touto metódou môžu byť pripravené nanočastice rôznych kovov, napr. Cu, Pt, Pd, Ag a Au. Všeobecný zápis tvorby nanočastíc má nasledovnú podobu:

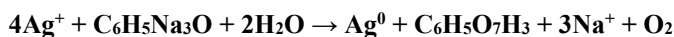


kde M je soľ kovu (soli obsahujú Ag, Au, Pt, Co, Cu, Fe, ...),
reduktant je redukčné čínidlo.

Pri výrobe nanočastíc striebra sa ako prekursor najčastejšie používa dusičnan strieborný AgNO_3 a ako reduktant napr. borohydrid sodný. Chemický zápis redukcie iónov striebra Ag^+ na kovové striebro Ag^0 je možné vyjadriť rovnicou:



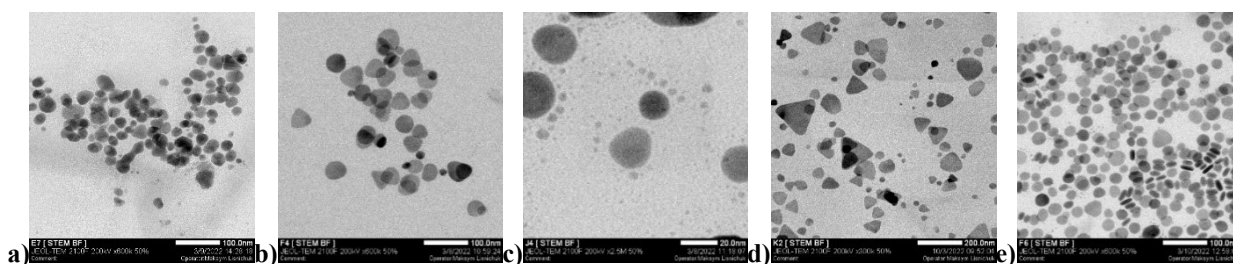
Konkrétne pri použití citrátu trisodného ako redukčného čínidla môže byť redukcia zapísaná reakciou:



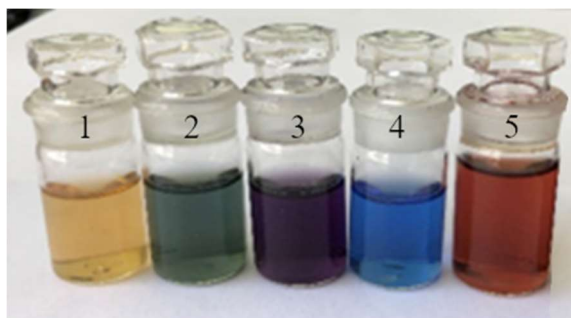
Tvorbu nanočastíc v roztoku je možné rozdeliť na dve štádiá. V počiatočnom štádiu nukleácie je soľ kovu redukovaná za vzniku atómov kovu. V ďalšom štádiu sa následne atómy zrážajú s ďalšími iónmi a atómami kovu alebo s klastrami a tvoria „zárodoky“ stabilného kovového jadra. Priemer zárodoku by mal byť pod 1 nm, v závislosti od sily kovových väzieb a veľkosti redoxného potenciálu soli kovu, a od použitého redukčného čínidla [3].

Okrem redukčných čínidiel sa pri syntéze nanočastíc a na ich ochranu pred agregáciou využívajú aj rôzne stabilizačné čínidla, ako napr. citrát trisodný, ktoré zabezpečujú stabilitu vznikajúcich nanočastíc. Na syntézu nanočastíc rôznych tvarov a veľkosti je možné do procesu pridávať zložky, ktoré sú schopné ovplyvňovať tvar, ako sú napr. polyméry (polyvinylpyrrolidon (PVP)), detergenty alebo donorové ligandy [4].

Tvar a veľkosť strieborných nanočastíc, Obr. 36, výrazne ovplyvňujú výslednú farbu koloidného roztoku striebra, Obr. 37.



Obr. 36 TEM záznamy nanočastíc striebra rôznych tvarov



Obr. 37 Koloidné roztoky nanočastíc striebra

Koloid zo skúmavky 1 (žltá farba), Obr. 37, obsahuje sférické nanočastice, Obr. 36a), koloid 2 (zelená farba) obsahuje zmes sférických a trojuholníkových nanočastíc, Obr. 36b). Fialovú farbu koloidu (tretia skúmavka) zabezpečuje prítomnosť sférických nanočastíc dvoch veľkostných kategórií, Obr. 36c), koloid 4 (modrá farba) obsahuje trojuholníkové nanočastice, Obr. 36d) a oranžovočervená farba (5. skúmavka na Obr. 37) je výsledkom prítomnosti viacerých tvarov (sférické, trojuholníkové aj tyčinkové nanočastice), Obr. 36e).

5.2 Praktické cvičenie

Cieľom experimentu je pripraviť koloidné roztoky nanočastíc striebra rôznych tvarov chemickou metódou. Ako prekursor striebra sa použije dusičnan strieborný, ako redukčné a stabilizačné činidlá TSC, PVP, H_2O_2 , NaBH_4 .

5.2.1 Úlohy a experiment

Príprava zásobných roztokov:

1. Vypočítajte hmotnosti/objemy chemických zlúčenín potrebné na prípravu zásobných roztokov podľa údajov uvedených v Tab. 3. Všetky výpočty uveďte v protokole.

Tab. 3 Množstvá a koncentrácie potrebné na prípravu zásobných roztokov

názov	chemická značka	zásobný Θ (ml)	koncentrácia	popis
dusičnan strieborný	AgNO_3	1000	0,11 mM	Ag prekursor
peroxid vodíka	H_2O_2	-	30% w/w	
citrát trisodný - TSC	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	50	30 mM	stabilizačné činidlo
polyvinylpyrrolidon - PVP	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	100	2% w/w	kontrola tvorby tvarov
tetrahydridoboritan sodný	NaBH_4	100	100 mM	redukčné činidlo; ovplyvňuje veľkosť a tvar

2. Ako prvý pripravte vodný roztok NaBH_4 . Pripravený roztok dajte do ľadového kúpeľa (pri použití musí byť roztok čerstvý a ľadovo studený).
3. Ako druhý pripravte roztok PVP. PVP sa rozpúšťa pomaly, na urýchlenie rozpúšťania dajte roztok na miešadlo s ohrevom a teplotu nastavíme na 45°C (rozpustí sa do 15 min).
4. Pripravte ostatné zásobné roztoky.
5. Odmerajte pH všetkých roztokov. Výsledky zapíšte do Tab. 4.

Tab. 4 Namerané hodnoty pH pripravených roztokov

roztoky	pH
AgNO ₃	
H ₂ O ₂	
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	
(C ₆ H ₉ NO) _n	
NaBH ₄	

Postup experimentu

1. Objemy roztokov potrebných pre experiment sú uvedené v Tab. 5. Z pripravených zásobných roztokov odoberte potrebné množstvá.
2. Do 100 ml kadičiek nalejte 43 ml zásobného roztoku AgNO₃, kadičky s roztokom premiestnite na miešadlá a nastavte rýchlosť otáčok na 600 ot/min.

Tab. 5 Množstvá roztokov potrebných pre experiment

Názov	chemická značka	roztoky na experiment (ml)
dusičnan strieborný	AgNO ₃	43
peroxid vodíka	H ₂ O ₂	0,12
citrát trisodný	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	3,68
polyvinylpyrrolidon - PVP	(C ₆ H ₉ NO) _n	3,68
tetrahydridoboritan sodný	NaBH ₄	0,15; 0,16; 0,17; 0,18; 0,2; 0,22; 0,25; 0,28; 0,3; 0,33; 0,36; 0,4; 0,5

3. Po 3 min stáleho miešania pri 600 ot/min k ① AgNO₃ pridajte v tomto poradí, postupne v dvojminútových intervaloch:
 - 3,68 ml ② TSC,
 - 3,68 ml ③ PVP,
 - 0,12 ml H₂O₂.
4. Po 1 minúte premiešavania pridajte do jednotlivých Erlenmeyerových baniek požadované množstvá ľadovo studeného NaBH₄ (rozdielny objem tetrahydridoboritanu sodného zabezpečí zmenu farby roztokov). Roztoky po pridaní NaBH₄ prikryte a po 20 min miešania v tme skontrolujte, či došlo k zmene farby.
5. Po zmene farby odstavte roztok z miešadla. Overte prítomnosť nanočastíc pomocou Tyndallovho javu, urobte fotodokumentáciu. Z každého roztoku odoberte vzorku na meranie UV-VIS spektier. Odmerajte pH roztokov.
6. Pripravte vzorky na pozorovanie TEM a SEM mikroskopiou.
7. Pripravené roztoky rozdeľte do dvoch Erlenmeyerových baniek, označte ich. Jednu dajte do chladničky a druhú nechajte na svetle. Po 7 a 14 dňoch vzorky premerajte na UV-VIS spektrofotometri a ak dôjde k zmene priebehu absorpčnej krivky, oproti nultému dňu, pripravte vzorky na TEM a SEM pozorovanie. Odmerajte pH roztokov pri každom meraní UV-VIS spektrofotometrom.
8. Urobte fotodokumentáciu roztokov na nultý deň a po 7 a 14 dňoch.
9. Z mikrofotografií z TEM, resp. SEM stanovte tvar, veľkosť a veľkostnú distribúciu nanočastíc.

10. Postup experimentu a všetky výsledky vrátane fotodokumentácie spracujte do protokolu. Vysvetlite proces tvorby nanočastíc a dôvody zmeny farby roztokov. Diskutujte aj o stabilite koloidných roztokov a vplyve podmienok uskladnenia na stabilitu nanočastíc.

Použité pomôcky a experimentálne zariadenia

Laboratórne sklo (kadičky, Erlenmeyerove banky, skúmavky, lievik a pod.), analytické váhy a príslušenstvo k nim, UV-VIS spektrofotometer, mikrokyvety, mikropipety, miešadlo s ohrevom, chemikálie.

5.3 Kontrolné otázky

1. Definujte Ag ako prvok a uveďte jeho fyzikálne, chemické vlastnosti a jeho uplatnenie v priemysle (uveďte 3 príklady na konkrétne použitie v skupenstve (s) aj (l)).
2. Vymenujte a popíšte dve základné metódy výroby nanočastíc.
3. Definujte pojmy:
 - koloidný roztok,
 - nanočastica,
 - stabilizačné činidlo a uveďte príklad,
 - redukčné činidlo a uveďte príklad.

Literatúra

- [1] Lee, S., Jun, B.-H. (2019). Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(4), 865. doi:10.3390/ijms20040865
- [2] Van Thi Thanh Ho, Nga Dinh Thi, (2016), Synthesis of Silver Nanoparticles via Chemical Reduction and its Anti-bacterial Activities in Wastewater of Shrimp Pond, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 5(6), 1-5.
- [3] Hebbalalu, D., Lalley, J., Nadagouda, M.N., Varma, R.S. (2013). Greener Techniques for the Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plant Extracts, Enzymes, Bacteria, Biodegradable Polymers, and Microwaves. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(7), 703–712. doi:10.1021/sc4000362
- [4] Philip, D. (2010). Honey mediated green synthesis of silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(3), 1078–1081. doi:10.1016/j.saa.2009.12.058

Cvičenie č. 6

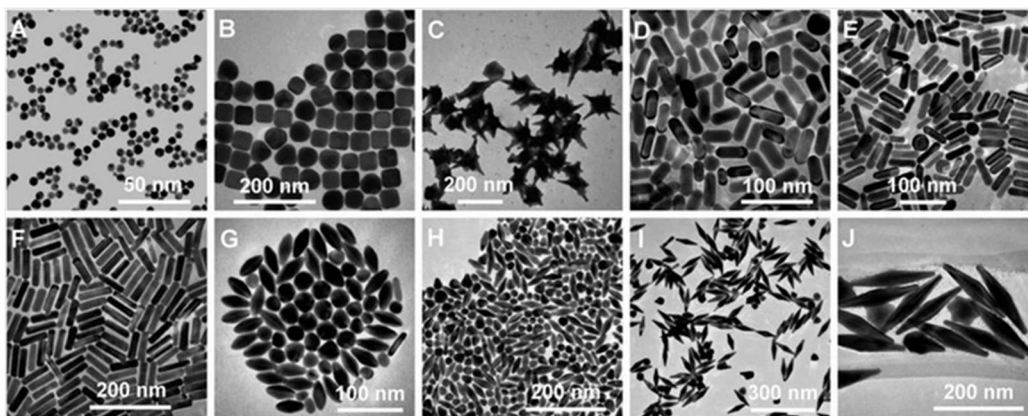
Cieľ cvičenia

Cieľom cvičenia je príprava nanočastíc zlata chemickou metódou. Študenti pripravia nanočastice zlata rôznych tvarov. Precvičia si prípravu a riedenie roztokov (výpočet navážok, prácu s laboratórnymi váhami, mikropipetami, ...). Overia prítomnosť nanočastíc v roztoku analytickou metódou (UV-VIS spektrofotometria) a pripravia vzorky nanočastíc na pozorovanie pomocou TEM a SEM mikroskopie.

6 Príprava koloidného roztoku nanočastíc Au chemickou metódou

6.1 Zlato

Zlato (Au – *Aurum*, atómová hmotnosť $196,966 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) je ušľachtilý⁹, stály, žltý, veľmi kujný a chemicky odolný kov. Vo svojich zlúčeninách sa vyskytuje s mocnosťou Au^{+3} a Au^{+1} [1]. V prírode sa vyskytuje najmä v rýdzej forme. Zlato je jedným z najhustejších kovov, má jedinečnú farbu, lesk a je vysoko odolné. Zároveň je to mäkký a najtvárnejší kov – je tvarovateľné do extrémne tenkých zlatých listov. V minulosti sa zlato používalo hlavne na výrobu šperkov. V súčasnosti, s rozvojom techniky a hlavne vďaka jeho unikátnym optickým vlastnostiam, vynikajúcej tepelnej a elektrickej vodivosti, sa používa aj v odvetviach ako sú: elektronika (pri výrobe elektroniky sa ročne spotrebuje približne 1400 ton, nachádza sa v mikroprocesoroch počítačov, televízorov, mobilov či kalkulačiek), stavebníctvo, medicína (zubné lekárstvo), automobilový priemysel, vesmír (pri výrobe vesmírnych rakiet, vozidiel či satelitov, priezor na helme astronautov je tiež pokrytý tenkou zlatou fóliou), financie a investovanie (prvé známe použitie zlata ako platidla sa datuje až do roku 1500 p. n. l) [2].



Obr. 38 TEM záznamy nanočastíc Au rôznych tvarov [3]

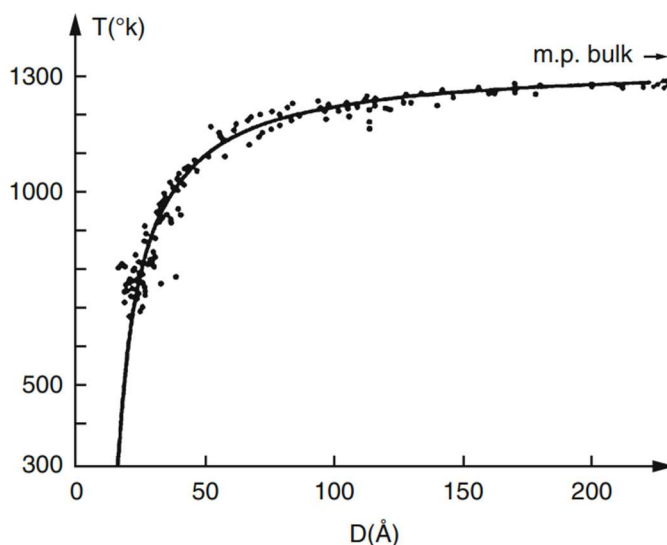
⁹ Ušľachtilosť kovov je daná Beketovým radom (elektrochemický rad napätia kovov) – kovy sú zoradené vzostupne podľa hodnôt ich štandardného elektródového potenciálu (elektródového potenciálu vzťahujúceho sa na vodíkovú elektródu). Na základe toho sa kovy delia na ušľachtilé a neušľachtilé (neušľachtilé kovy pri reakciách so zriedenými kyselinami vytláčajú vodík, ušľachtilé kovy nereagujú a vodík nevytláčajú). Medzi ušľachtilé kovy patria: Cu, Ag, Hg, Au, Pt.

Veľmi zaujímavé vlastnosti nadobudne zlato, ak sa jeho veľkosť zmení na nanorozmer. Významnú úlohu tu zohráva pomer plochy nanočastice k jej objemu a so zmenšovaním rozmerov vstupujú do hry aj kvantové vlastnosti. V súčasnosti je možné pripraviť nanočastice zlata rôznych tvarov, Obr. 38. Tvar nanočastíc výrazne ovplyvňuje hlavne ich optické vlastnosti. Zlaté nanoguľôčky, suspendované v priehľadnom médiu, sa javia ako červené, Obr. 39, koloid s tyčinkovitými nanočasticami sa javí ako svetlo modrý a trojuholníkové nanočastice zlata dávajú indigovo modrý roztok.



Obr. 39 Koloidné roztoky Au spolu so snímkami z elektrónového mikroskopu (mierka = 30 nm) [4]

Farba nie je jediná vlastnosť, ktorá sa s prechodom do nanorozmerov mení. Zlaté nanočastice s priemerom menším ako 3 nm už nie sú „ušľachtilé“ a nereaktívne, ale môžu katalyzovať chemické reakcie. Kovové drôty v nanometrovej mierke, okrem priaznivých funkčných vlastností, vykazujú mimoriadne vysoké kombinácie pevnosti, tuhosti a ťažnosti v porovnaní so zlatom v makro rozmeroch. Nanorozmer výrazne ovplyvňuje aj teplotu tavenia nanočastíc. Z Obr. 40 je zrejmé, že teplota tavenia nanočastíc zlata dramaticky klesá so zmenšovaním priemeru nanočastíc.



Obr. 40 Závislosť teploty tavenia zlata od veľkosti nanočastíc [5]

Nanotyčinky a nanodrôty majú sľubné aplikácie v elektronike, fotonike, nanokompozitoch, (bio)chemickom snímaní a zobrazovaní. Vďaka výnimočným vlastnostiam majú nanočastice zlata veľký význam aj v oblasti biologických a medicínskych aplikácií: senzorické sondy, podávanie liekov a terapeutické techniky. Okrem toho môžu byť zlaté nanočastice excitované svetlom, čo z nich robí vynikajúce kontrastné činidlá novej generácie pre diagnostické a fototerapeutické aplikácie (fototermálna terapia). Zmenou veľkosti častíc, povrchovej chémie alebo stavu agregácie môžu byť optické a elektronické vlastnosti zlatých nanočastíc nastaviteľné a použiteľné na rôzne účely, ktoré predstavujú sľubný potenciál v biologickom a klinickom výskume [6].

V poslednej dobe sa dosiahol značný pokrok v oblasti syntézy nanočastíc zlata. Výrobné postupy je možné rozdeliť do viacerých kategórií, rozlišujeme fyzikálne metódy (napr. mletie, atomizácia), chemické metódy (napr. elektrolýza, chemická redukcia, biologické metódy) a hybridné metódy (napr. CVD, elektrochemické metódy, a iné). Každá z týchto metód má svoje výhody aj nevýhody. Chemické postupy umožňujú prípravu nanočastíc kontrolovaného tvaru, veľkosti aj množstva. Všeobecný zápis tvorby Au nanočastíc v roztoku, prostredníctvom redukcie iónov kovu, má nasledovnú podobu:



kde *reduktant* – látka schopná premeny M^+ na M^0 , napr., citrát trisodný, borohydrid, alkohol.

Chemická syntéza nanočastíc zlata v roztoku začína prípravou roztoku obsahujúceho zlaté ióny, napr. rozpustením hydrogéntetrachlorzlatitanu ($\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Pridaním redukčného činidla napr. citrátu trisodného ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) získame koloidný roztok Au^0 podľa reakcie:



Pri tejto reakcii citrát účinkuje ako redukčné činidlo (redukuje AuCl_4 na Au^0) ale aj ako stabilizátor. Vrstva citrátových aniónov sa adsorbuje okolo každej nanočastice zlata a tým chráni nanočastice pred agregáciou. Citrátový anión má nevýhodu, že počas redukcie vzniká acetondikarboxylová kyselina, ktorá čiastočne znemožňuje tvorbu dobre definovaných častíc – môžu vznikať rôzne tvary. Zmenou podmienok prípravy (pH roztokov, koncentrácia roztokov prípadne zmena chemického zloženia) a zmenou postupu prípravy (teplota, doba priebehu reakcií) je možné meniť tvar aj veľkosť nanočastíc. Napríklad pre rast zlatých nanotyčínok je kľúčové pridanie cetrimoniumbromidu, ale aj aditívne ióny kovov (napr. Ag^+) môžu prispieť k rastu nanotyčínok. Ak vzniknú v procese syntézy nanočastice rôznych tvarov, je ich možné oddeliť (separovať) odstred'ovaním [7, 8].

Pri chemickej redukcii nanočastíc zlata sa reakcie zúčastňuje viacero zložiek (stabilizačné, redukčné, prekursor Au) a na priebeh reakcií majú zásadný vplyv aj podmienky, pri ktorých sa proces syntézy uskutočňuje (teplota, miešanie, čas, koncentrácia zložiek, poradie pridávania a pod.). Aby syntéza prebehla úspešne a proces bol opakovateľný, je potrebné poznať a dodržiavať presný postup výroby.

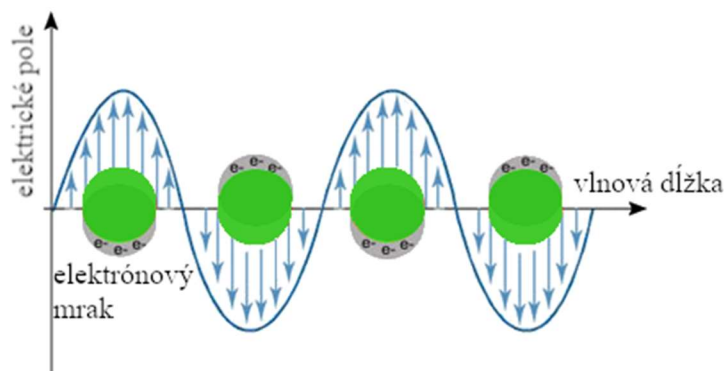
6.1.1 Lokálna povrchová plazmónová rezonancia

Zvláštnosťou koloidných roztokov nanočastíc Au je ich farba, ktorá je, rovnako ako v prípade nanostriebra, závislá od veľkosti, tvaru a typu nanočastíc. Pri určitej vlnovej dĺžke

(frekvencii) svetlo spôsobí kolektívne kmitanie elektrónov na povrchu nanočastíc [9]. Au a Ag sú populárnou voľbou v plazmonike, pretože môžu podporovať povrchový plazmón v širokom rozsahu vlnových dĺžok (300-1200 nm) a jeho maximálna absorpčná vlnová dĺžka sa ľahko zmení. Napríklad maximálna absorpčná vlnová dĺžka trojuholníkových nanočastíc striebra (800-900 nm) sa ľahko zmení zmenou ostroty rohov trojuholníkov, čím dochádza k posunu k nižším vlnovým dĺžkam.

Za zafarbenie koloidných roztokov je zodpovedný fenomén, ktorý je známy ako lokálna povrchová plazmónová rezonancia (Local Surface Plasmon Resonance - LSPR). Je to rezonančná oscilácia elektrónov na pomedzí vrstiev materiálov o rôznej optickej hustote, vyvolaná elektromagnetickou vlnou spĺňajúcou podmienky rezonancie [10]. Ak sú nanočastice omnoho menšie ako vlnová dĺžka dopadajúceho svetla, žiarenie spôsobí koherentnú osciláciu elektrónov vo vodivostnom páse (na povrchu nanočastíc) – inými slovami dopadajúce svetlo vyvoláva interakciu s elektromagnetickým poľom - elektrónový oblak osciluje, pričom sa absorbuje elektromagnetické žiarenie, Obr. 41. Keď je elektrónový oblak posunutý vzhľadom na jeho pôvodnú polohu, vzniká coulombovská príťažlivosť¹⁰ medzi elektrónmi a jadrami. Táto sila spôsobuje, že elektrónový oblak osciluje. Frekvencia oscilácií je určená hustotou elektrónov, efektívnou hmotnosťou elektrónov, veľkosťou a tvarom rozloženia náboja. LSPR má dva dôležité účinky:

- elektrické polia v blízkosti povrchu častice sú výrazne zosilnené (zosilnenie rýchlo klesá so vzdialenosťou od povrchu),
- optická absorpcia častice má maximum pri rezonančnej frekvencii plazmónu.



Obr. 41 Oscilácia elektrónov vodivého pásu spôsobená dopadajúcim svetlom na kovovú nanočasticu - lokalizovaný povrchový plazmón

Povrchová plazmónová rezonancia môže byť ovplyvnená aj veľkosťou a tvarom nanočastíc a tiež môže súvisieť s kovovou dielektrickou konštantou. V prípade nanočastíc ušľachtilých kovov k rezonancii dochádza pri viditeľných vlnových dĺžkach, lokalizovaná povrchová plazmónová rezonancia vytvára žiarivé farby v kovových koloidných roztokoch.

¹⁰ Coulombov zákon je fyzikálny zákon vyjadrujúci veľkosť a smer sily, ktorou pôsobí statický elektricky nabitý objekt veľmi malých rozmerov na iný objekt veľmi malých rozmerov. Coulombov zákon: Veľkosť sily medzi dvoma bodovými nábojmi je priamo úmerná veľkostiam súčinu nábojov a nepriamo úmerná druhej mocnine vzdialenosti medzi nimi.

6.2 Praktické cvičenie

6.2.1 Úlohy a experiment

Pripravte nanočastice zlata chemickou redukciou. Postup:

1. Pripravte zásobné roztoky, z ktorých budete riedením pripravovať potrebné koncentrácie a množstvá. Príprava zásobných roztokov:
 - a. 100 ml vodného H AuCl_4 s koncentráciou 1 mM,
 - b. 100 ml vodného $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ (TSC) s koncentráciou 1 mM,
 - c. 100 ml vodného $\text{((C}_{16}\text{H}_{33})\text{N(CH}_3\text{))Br}$ (CTAB) s koncentráciou 0,2 M (pozor, pri príprave vzoriek pre TEM a SEM - kryštalizuje, preto pred prípravou vzoriek je nutné nanočastice dôkladne premyť),
 - d. 100 ml vodného NaBH_4 s koncentráciou 0,1 M – musí byť čerstvo pripravený a ľadovo studený,
 - e. 25 ml vodného $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (KA) s koncentráciou 0,1 M – musí byť čerstvo pripravený.
2. Riedením zásobných roztokov pripravte požadované množstvá a koncentrácie roztokov, Tab. 6.

Tab. 6 Množstvá a koncentrácie roztokov potrebných pre experiment

	množstvo	koncentrácia	značka	názov	popis
roztok zárodkov 10,3 ml	5 ml	0,5 mM	HAuCl_4	kyselina chlorozlatitá	prekurzor Au
	5 ml	0,5 mM	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	citrát trisodný (TSC)	stabilizačné činidlo, obmedzuje rast častíc
	0,3 ml	0,1 M	NaBH_4	borohydrid sodný	silné redukčné činidlo - ľadovo studený
rastový roztok 50 ml	25 ml	0,5 mM	HAuCl_4	kyselina chlorozlatitá	prekurzor Au
	25 ml	0,2 M	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	cetrimoniumbromid (CTAB)	zabezpečí tyčinkovitú micelárnu štruktúru
	kvapka	0,1 M	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	kyselina askorbová (KA)	slabý reduktant - čerstvo pripravený

Všetky výpočty uveďte v protokole z experimentu. Odmerajte pH pripravených roztokov.

3. Postup prípravy nanočastíc Au:

- a. príprava **roztoku zárodkov** (3,5-4 nm zárodky)
 - i. pripravte si po 5 ml vodného roztoku HAuCl_4 a citrátu trisodného s koncentráciou 0,5 mM HAuCl_4 a 0,5 mM citrátu trisodného. Oba roztoky zmiešajte:
- získame 10 ml roztoku s koncentráciou 0,5 mM HAuCl_4 a 0,5 mM TSC
 - ii. do pripraveného roztoku za stáleho miešania pridajte 0,3 ml 0,1 M ľadovo studeného NaBH_4

Po príprave **roztoku zárodkov** ich necháme trochu odstáť, aby všetok prebytočný borohydrid zreagoval s vodou. V závislosti od typu roztoku to trvá 2 až 5 hodín. Ak sa nedodrží správny čas nanočastice aglomerujú a vyplávajú na povrch.

V samostatnej banke pripravte **rastový roztok**, ktorý obsahuje viac kovovej soli, činidlo usmerňujúce štruktúru (CTAB) a slabé redukčné činidlo (zvyčajne kyselinu askorbovú - vitamín C), ktorá sama o sebe pri teplote miestnosti nie je schopná úplne

zredukovať soľ kovu až na elementárny kov. Po pridaní roztoku zárodkov sa predpokladá, že reakcia prebieha na povrchu zárodkov, a že je autokatalytická, čím vznikajú väčšie nanočastice. Prítomnosť činidla usmerňujúceho štruktúru (CTAB) je rozhodujúca pre získanie nanotyčínok.

b. príprava **rastového roztoku**:

i. pripravte 25 ml 0,5 mM $\ominus$ HAuCl_4 a 25 ml 0,2 M $\ominus$ CTAB, roztoky zmiešajte.

- získate 50 ml roztoku s koncentráciou 0,25 mM HAuCl_4 a 0,2 M CTAB,

ii. potom do pripraveného roztoku po kvapkách pridajte kyselinu askorbovú. Prebehne redukcia Au^{3+} na Au^{1+} , výsledkom je zmena farby, kyselinu askorbovú pridávajte kým sa roztok neodfarbí.

c. **syntéza nanotyčínok**, pripravte roztoky A, B a C:

i. roztok A - v banke zmiešajte 1 ml **roztoku zárodkov** a 9 ml **rastového roztoku**,

ii. roztok B - do banky si pripravte 1 ml roztoku A a pridajte k nemu 9 ml **rastového roztoku**,

iii. roztok C - do Erlenmeyerovej banky nalejte 1 ml roztoku B a pridajte 9 ml **rastového roztoku** (10 ml roztoku B a 90 ml rastového roztoku alebo 2 ml roztoku B a 18 ml rastového roztoku),

- vzniknú nanotyčinky priemernej dĺžky 500 nm.

4. Všetky pripravené koloidy analyzujte pomocou UV-VIS spektrofotometra, vyhodnoťte získané spektrá.

5. Urobte fotodokumentáciu všetkých koloidných roztokov.

6. Pripravte vzorky na TEM a SEM:

- vzorky sa musia dôkladne premyť kvôli prítomnosti CTAB, pretože pri schnutí kryštalizuje a môže poškodiť terčíky, dôjde k potrhaniu uhlíkovej blany, rovnako môže vykryštalizovaný CTAB znemožniť pozorovanie nanočastíc SEM mikroskopom.

7. Všetky výpočty, analýzy a ostatnú dokumentáciu uveďte v protokole z laboratórneho cvičenia. Analyzujte a diskutujte výsledky UV-VIS analýz, porovnajte ich s výsledkami TEM s SEM mikroskopie. Zmerajte veľkosť nanočastíc a urobte veľkostnú distribúciu (napr. pomocou programu imageJ). V závere zhodnoťte výsledky experimentu.

Použité pomôcky a experimentálne zariadenia

Laboratórne sklo (kadičky, Erlenmeyerove banky, skúmavky, lievik a pod.), analytické váhy a príslušenstvo k nim, UV-VIS spektrofotometer, mikrokyvety, mikropipety, chemikálie potrebné pre experiment.

6.3 Kontrolné otázky

1. Definujte Au ako prvok a uveďte jeho fyzikálne a chemické vlastnosti a jeho uplatnenie v priemysle. Uveďte 3 príklady na konkrétne využitie v priemysle.
2. Akými metódami vieme pripraviť nanočastice Au. Stručne popíšte jednu z nich.

3. Aké tvary nanočastíc môžeme dosiahnuť v koloidnom roztoku chemickou redukciou Au?
4. Definujte LSPR.
5. Ako vplýva zmenšovanie veľkosti častíc na teplotu tavenia kovov?

Literatúra

- [1] Bakos, F., Chovan, M., a kol. Zlato na Slovensku, Slovenský skauting, 2004, 298 s. ISBN 8089136214.
- [2] Na čo všetko svet využíva zlato? Investičné Noviny (investicne.sk). on-line, dostupné na [www: https://www.investicne.sk/2018/09/10/na-co-vsetko-svet-vyuziva-zlato/](https://www.investicne.sk/2018/09/10/na-co-vsetko-svet-vyuziva-zlato/). [14.10.2022]
- [3] Sarfraz, N., Khan, I. (2021). Plasmonic Gold Nanoparticles (AuNPs): Properties, Synthesis and their Advanced Energy, Environmental and Biomedical Applications. Chemistry – An Asian Journal, 16(7), 720–742. doi:10.1002/asia.202001202.
- [4] Melicherčíková, D., Bellová, R., Tomčík, P. 2017. Farebné zmeny a výučba chémie. Arnica 7, 1–2, 1–10. Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň. ISSN 1804-8366. dostupné na [www: Arnika 2017 1-2 cislo vnitrek.indd \(zcu.cz\)](http://www.arnika.2017.1-2.cislo.vnitrek.indd(zcu.cz)).
- [5] Buffat, P., Borel, J.-P. (1976). Size effect on the melting temperature of gold particles. Physical Review A, 13(6), 2287–2298. doi:10.1103/physrev.13.2287
- [6] Daraee, H., Eatemadi, A., Abbasi, E., Fekri Aval, S., Kouhi, M., Akbarzadeh, A. (2014). Application of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, 44(1), 410–422. doi:10.3109/21691401.2014.955107
- [7] Peiris, S., McMurtrie, J., Zhu, H.-Y. (2016) Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. Catalysis Science & Technology, 6(2), 320–338. doi:10.1039/c5cy02048d.
- [8] Chen, F., Wang, Y., Ma, J., Yang, G. (2014). A biocompatible synthesis of gold nanoparticles by Tris(hydroxymethyl)aminomethane. Nanoscale Research Letters, 9(1), 220. doi:10.1186/1556-276x-9-220.
- [9] Benkovičová, M., Végső, K., Šiffalovič, P., Jergel, M., Majková, E., Luby, Š., Šatka, A. (2013). Preparation of sterically stabilized gold nanoparticles for plasmonic applications. Chemical Papers, 67(9). doi:10.2478/s11696-013-0315-y.
- [10] Peiris, S., McMurtrie, J., Zhu, H.-Y. (2016). Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. Catalysis Science & Technology, 6(2), 320–338. doi:10.1039/c5cy02048d.

Cvičenie č. 7

Cieľ cvičenia

Cieľom cvičenia je oboznámiť sa s účelom a princípom IČ spektroskopie a pochopiť princíp vyhodnocovania IČ spektier. Cieľom cvičenia je aj oboznámiť študentov s chemickými možnosťami stanovovania niektorých látok vo vzorkách a následne (experimentálne) pomocou Benediktovho testu, Biuretovho testu, testu na dôkaz prítomnosti škrobu a testov na stanovenie lipidov stanoviť prítomnosť sacharidov, lipidov a proteínov v biologických vzorkách. Študenti si precvičia prípravu roztokov a ostatné manuálne zručnosti pri práci v chemickom laboratóriu.

7 Infračervená spektroskopia, laboratórne stanovenie prítomnosti proteínov, sacharidov a lipidov

7.1 Kvalitatívne a kvantitatívne zloženie zlúčenín

Zisťovanie presného zloženia látok je kľúčové v mnohých priemyselných a výrobných odvetviach (chemický priemysel, potravinárstvo, kontrola kvality, forenzná veda, organická aj anorganická chémia, a iné), ale aj pri výskume a vývoji nových a analýze existujúcich materiálov. Metód na stanovenie kvalitatívneho a kvantitatívneho zloženia zlúčenín je viacero [1, 2]:

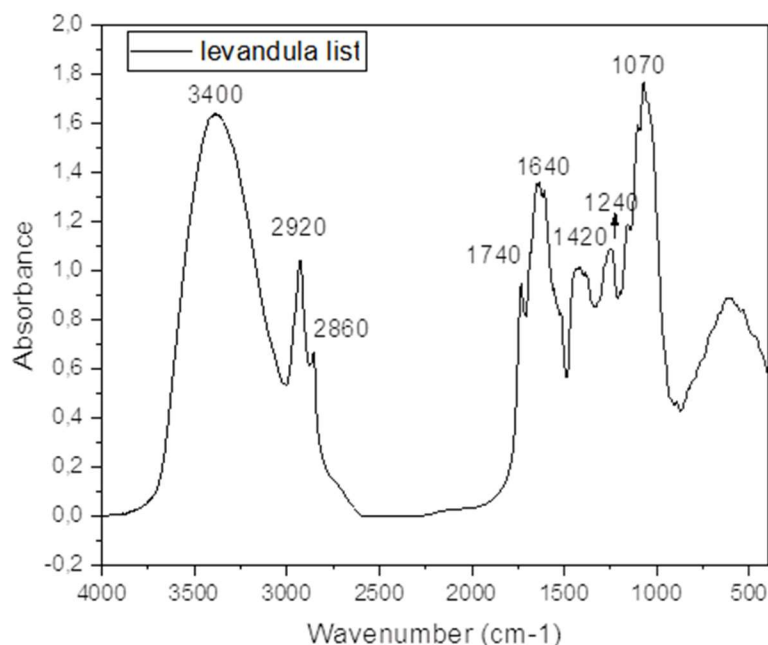
- kvantitatívna analýza – chemické metódy (gravimetria, volumetria¹¹), fyzikálne (elektroanalytické, spektroskopické metódy, metódy jadrovej fyziky), fyzikálno-chemické metódy (elektrochemická analýza, chromatografia, hmotnostná spektrometria a ďalšie),
- kvalitatívna analýza – zrážacia analýza, chromatografia, spektroskopia, nukleárna magnetická rezonancia, hmotnostná spektrometria.

7.1.1 Infračervená spektroskopia

Infračervená spektroskopia (IR alebo IČ spektroskopia) je jednou z elektromagnetických spektroskopických metód analytickej chémie, ktorá poskytuje ako kvalitatívnu (presnú identifikáciu jednotlivých zložiek), tak aj kvantitatívnu (stanovenie množstva alebo pomerného zastúpenia jednotlivých zložiek v skúmanej vzorke) analýzu látok. Tento typ metódy sa v súčasnosti intenzívne využíva hlavne z dôvodu dostupnosti prístrojov, jednoduchosti, rýchlosti analýzy a vysokej kvality výstupov. V poslednej dobe, s rozvojom zelenej syntézy, sa táto metóda začala využívať pri stanovovaní zloženia prírodných extraktov používaných pri biologickej syntéze nanočastíc kovov [3, 4, 5]. Zloženie prírodných extraktov pripravených z rastlín, mikroskopických húb, rias a rôznych mikroorganizmov je veľmi dôležité z hľadiska určenia a analýzy redukčných a stabilizačných látok a zlúčenín prítomných v extraktoch [6, 7].

¹¹ Volumetria alebo titrácia (odmerná analýza) je bežná laboratórna metóda kvantitatívnej chemickej analýzy. Je to metóda, pomocou ktorej sa stanovuje neznáme množstvo látky v roztoku. Zakladá sa na stanovení neznámej koncentrácie známeho objemu vzorky, zmeraním objemu titračného štandardu (o známej koncentrácii), ktorý sme spotrebovali, aby látky práve a bez zvyšku zreagovali (tzv. bod ekvivalencie).

Výstupom IČ spektroskopie je infračervené spektrum, Obr. 42, ktoré je funkčnou závislosťou energie, ktorá je vyjadrená v jednotkách transmitancie alebo jednotkách absorbancie na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia. Pri vyhodnocovaní IČ spektier sa buď porovnáva namerané spektrum so spektrom zlúčeniny, prítomnosť ktorej vo vzorke očakávame, alebo sa využívajú databázy spektier.



Obr. 42 IČ spektrum listu levandule

Absorpčné pásy v spektre identifikujú funkčné skupiny v molekule. Napríklad v prípade listu levandule, Obr. 42, patrí pás pri 1640 cm^{-1} valenčnej vibrácii $\text{C}=\text{C}$ skupiny [3]. Táto skupina sa nachádza v zložkách ako linalool a terpén-4-ol [4]. Prítomnosť esterových zložiek je potvrdená pásom pri 1240 cm^{-1} odpovedajúcom valenčnej vibrácii $\text{C}-\text{O}$ esterovej skupiny [5]. Týmto spôsobom je možné označiť a identifikovať všetky výrazné pásy prítomné v spektre. Na základe vyhodnotenia spektra je tak možné určiť, aké substancie sa v liste levandule nachádzajú.

Vo všeobecnosti absorpčné pásy sú charakteristické pre jednotlivé látky (prakticky neexistujú dve zlúčeniny s rovnakým IČ spektrom). V IČ databázach sú pre každú funkčnú skupinu na základe empirickej skúsenosti uvedené intervaly vlnových dĺžok, v ktorých sa daná funkčná skupina musí prejaviť absorpciou, a aj relatívna intenzita príslušného absorpčného pásu. Šírka intervalu je závislá od ovplyvnenia vibrácie danej funkčnej skupiny zvyškom molekuly. Niektoré skupiny sú charakterizované niekoľkými absorpčnými pásmi, iné jediným pásom. Ak má byť daná funkčná skupina v molekule preukázaná, musia byť nájdené všetky absorpčné pásy, ktoré ju charakterizujú, a mali by korešpondovať aj intenzity jednotlivých absorpčných pásov. Naopak, pri absencii pásov možno prítomnosť niektorých funkčných skupín alebo väzieb vylúčiť [6].

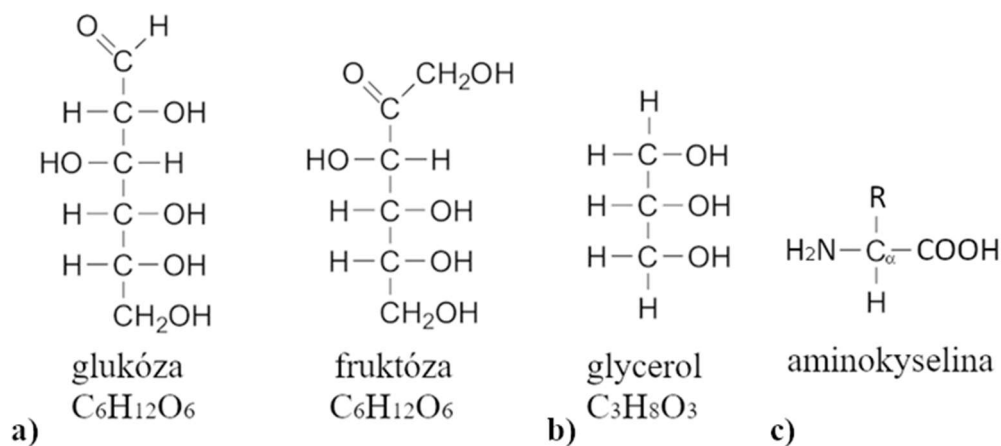
7.1.2 Chemické testy na stanovenie niektorých látok

Infračervené spektrum dáva komplexné výsledky o prítomnosti látok v zlúčenine, ale existujú aj pomerne jednoduché laboratórne (experimentálne) metódy na stanovenie niektorých konkrétnych zložiek vyskytujúcich sa bežne v mikroorganizmoch a rastlinách. Medzi také patria rôzne biomolekuly a vitamíny, napr. vitamín C a iné.

7.1.2.1 Biomolekuly

Biomolekuly predstavujú rôznorodú skupinu látok. Zaradujú sa medzi ne relatívne malé molekuly (bunkové metabolity) aj veľké biomolekuly, ktoré nazývame biomakromolekuly¹². Medzi biomakromolekuly patria proteíny, zložené cukry a v širšom zmysle slova slova aj lipidy, napriek tomu, že majú obmedzené možnosti polymerizácie.

Živé organizmy vytvárajú a uskladňujú sacharidy, Obr. 43a), ako zdroj energie. Sú to polyhydroxyderiváty karbonylových zlúčenín, ktoré sa nachádzajú vo všetkých živých organizmoch a vírusoch. Patria preto medzi takzvané primárne metabolity [7, 8]. Okrem tejto funkcie majú polysacharidy aj významnú stavebnú funkciu.



Obr. 43 a) chemický a konfiguračný vzorec sacharidu (glukóza a fruktóza); b) lipidu (glycerol) a c) proteínu (aminokyselina) [9]

Živé organizmy takisto obsahujú lipidy, Obr. 43b). Sú to estery vyšších karboxylových kyselín (nasýtených alebo nenasýtených) a alkoholov, respektíve ich derivátov, a sú dôležitou súčasťou buniek. Nachádzajú sa najmä v bunkových membránach a nervových tkanivách [10, 11]. Okrem uskladnenia energie zabezpečujú aj dôležitú úlohu v transporte látok (rozpúšťajú látky, ktoré nie sú rozpustné vo vode). Na povrchu listov a plodov rastlín sa nachádzajú aj vosky (fosfolipidy, glykolipidy, lipoproteíny), ktoré chránia rastlinu pred vysychaním. Tuhy sa nachádzajú v rastlinných semenách (slnečnica, kukurica), ovocí (olivky, avokádo) a orechoch (arašidy, mandle).

Proteíny, Obr. 43c), zastávajú v organizme pestrú paletu funkcií, a podobne ako iné biomakromolekuly sú pre život esenciálne. Sú to vysokomolekulárne prírodné látky, ktorých základ tvorí jeden alebo viac reťazcov zložených z jednotlivých aminokyselín. Z chemického

¹² Biomakromolekuly sú polyméry (biopolyméry) tvorené z kovalentne pospájaných jednoduchších "stavebných častí".

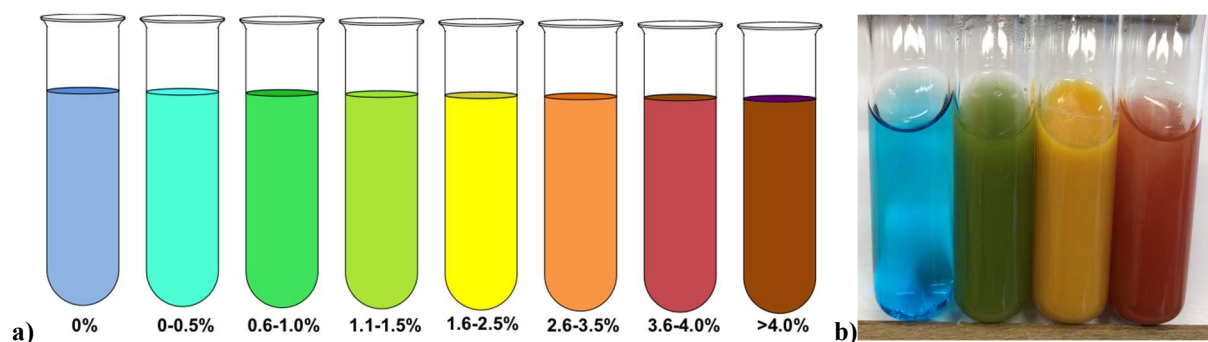
hľadiska ide o kopolyméry monomérnych jednotiek L- α -aminokyselín spojených peptidovými väzbami¹³. Sú dôležité pre energetický metabolizmus, bunkový cyklus, transportné mechanizmy, imunitu, bunkovú signalizáciu a majú regulačné aj stavebné funkcie [12, 13]. Bielkoviny obsahujú najmä H, C, O, S, N, P, ale môžu obsahovať aj ďalšie prvky, napr. Fe, I, Cu, Mg, Zn, a iné. Stabilita proteínov závisí od vonkajších podmienok, pri pôsobení kyselín alebo enzýmov sa môžu v roztoku vyvráť aj pri teplote nad 60°C.

Laboratórne testy

Existujú jednoduché laboratórne testy na dôkaz prítomnosti niektorých biomolekúl, prípadne vitamínov v listoch, plodoch a inej biomase [14]:

- Benediktov test sa používa na kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie redukujúcich monosacharidov (prítomnosť glukózy) vo vzorke [15]. Jeho pôsobenie je založené na redoxnej reakcii medzi aldehydovými skupinami cukrov a iónmi Cu^{2+} v alkalickom prostredí. V tomto prípade sa kationy medi redukujú na oxid meďný Cu_2O , ktorý sa z roztoku vyvráťa ako červená zrazenina.

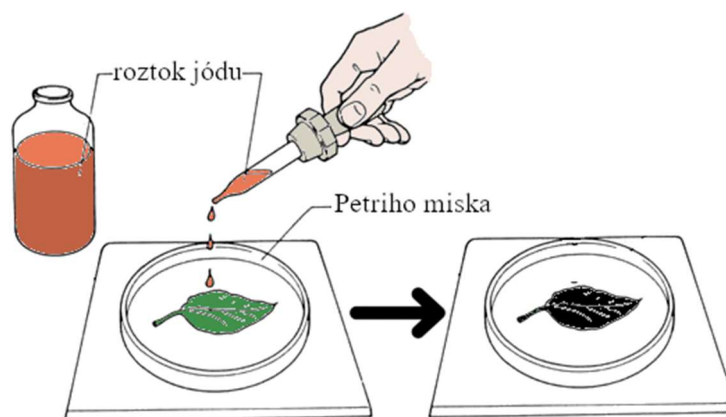
Benediktov roztok je činidlo, chemikália, ktorá mení farbu v prítomnosti inej chemikálie a v závislosti od zafarbenia je možné orientačne určiť množstvá prítomných monosacharidov, Obr. 44a). Niektoré disacharidy sú detekovateľné Benediktovým testom, ale sacharóza (stolový cukor) je nereaktívny disacharid (často sa preto používa ako negatívna kontrola, na tento účel sa používa aj voda). Pozitívna kontrola je látka, o ktorej je známe, že obsahuje chemikáliu, ktorú sa pokúšame zistiť. Ako pozitívnu kontrolu je možné použiť 4% glukózu alebo hroznový cukor. Výsledky Benediktovho testu na reálnych vzorkách sú na Obr. 44b) (kryštálový cukor, ružičkový kel, mlieko, jablko (zľava doprava)).



Obr. 44 a) Benediktov test: farebná škála s približným obsahom monosacharidov; b) reálne vzorky: kryštálový cukor, ružičkový kel, mlieko, jablko (zľava doprava)

- dôkaz prítomnosti škrobu – rastliny ukladajú sacharidy vo forme škrobu. Škroby sú karbohydráty, ktoré vznikajú v procese fotosyntézy. Pre dôkaz prítomnosti škrobu sa na vzorku aplikuje jódový roztok, Obr. 45. Tmavomodré až čierne zafarbenie vzorky je dôkazom prítomnosti škrobu.

¹³ Peptidová väzba je druh chemickej väzby, pri ktorej sa viaže karboxylová skupina ($-\text{COOH}$) jednej molekuly s aminoskupinou ($-\text{NH}_2$) druhej, prípadne aj tej istej molekuly za odštiepenia molekuly vody. V molekule vzniká kondenzáciou amidová (peptidová) skupina $-\text{CO}-\text{NH}-$.



Obr. 45 Postup pri dôkaze prítomnosti škrobu

- Biuretov test je chemický test na stanovenie prítomnosti proteínov a na potvrdenie prítomnosti peptidovej väzby v danej vzorke – dokazujú sa pomocou zmesi roztokov hydroxidu sodného (NaOH - poskytuje alkalické médium) a síranu meďnatého (CuSO_4) [16] alebo pomocou Biuretovho činidla¹⁴. V tomto teste má prítomnosť peptidov za následok tvorbu bledofialových koordinačných zlúčenín Cu^{2+} iónov (ak je roztok dostatočne alkalický). Bielkovina sa pri dôkaze zafarbí do fialova, prípadne modrofialova, Obr. 46a). Dá sa tiež povedať, že intenzita fialovej farby (absorpcia pri 540 nm) je priamo úmerná koncentrácii proteínov v danom analyte (ako dôsledok Beer-Lambertovho zákona), preto je možné na základe sýtosti farby určiť aj koncentráciu proteínov¹⁵.



Obr. 46 a) Biuretov test: kryštálový cukor, mlieko, červená šošovica a vaječný bielok; b) xantoproteínová reakcia [17]; c) test prítomnosti lipidov [18]; d) emulzný test [19]

- Xantoproteínová reakcia – slúži na dôkaz prítomnosti aromatických aminokyselín. Používa sa koncentrovaná kyselina dusičná a následné zahrievanie, výsledkom reakcie je vznik aromatických nitroderivátov, ktoré majú žltú farbu, Obr. 46b) [17].
- Tillmansova metóda alebo, alebo aj redoxná titrácia jódom, sa používa na stanovenie prítomnosti vitamínu C.

¹⁴ Je to zmes NaOH, hydratovaného CuSO_4 a vínanu sodno-draselného (pridáva sa na chelátovanie, a tým stabilizáciu iónov meďi v roztoku alebo na udržanie ich rozpustnosti v alkalickom roztoku).

¹⁵ chelátový komplex má schopnosť absorbovať svetlo s vlnovou dĺžkou 540 nm, čo mu dodáva fialovú farbu. Preto tvorba fialovo sfarbeného komplexu indikuje prítomnosť proteínov.

- organická zlúčenina Sudán III ($C_{22}H_{16}N_4O$) sa používa na stanovenie prítomnosti lipidov. Sudán III reaguje s lipidmi a triglyceridmi, pričom spôsobí zafarbenie roztoku do oranžova, Obr. 46c) [18].
- emulzný test prítomnosti lipidov – vzorka musí byť kvapalná, k vzorke sa následne pridáva etanol a po premiešaní sa pridá voda. Ak sú v zlúčenine prítomné lipidy, vyprecipitujú a vytvoria emulziu, Obr. 46d), vytvorenie emulzie je dôkaz prítomnosti lipidov [19].

7.2 Praktické cvičenie

7.2.1 Úlohy a experiment

Zadanie cvičenia:

1. Pripravte Benediktov roztok na sledovanie prítomnosti redukujúcich cukrov vo vzorkách.
2. Pripravte Biuretov roztok na sledovanie prítomnosti proteínov vo vzorkách.
3. Pripravte experiment na stanovenie lipidov vo vzorkách.
4. Pripravte experiment na stanovenie škrobu v listoch rastlín.
5. Príprava experimentálnych vzoriek.
6. Vykonajte testy a vyhodnoťte výsledky. Všetky výsledky, vrátane fotodokumentácie a výpočtov prípravy roztokov spracujte do protokolu.

7.2.1.1 Príprava roztokov a vzoriek

Benediktov roztok

100 ml Benediktovho činidla je možné pripraviť zmiešaním:

- 10 g uhličitanu sodného (Na_2CO_3),
- 17,3 g citrátu sodného ($Na_3C_6H_5O_7$),
- 1,73 g pentahydrátu síranu meďnatého ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$),
- ~100 ml destilovanej H_2O

Postup prípravy:

- a. Uhličitan sodný a citrát sodný nasypťte do kadičky a pridajte 30 – 40 ml destilovanej H_2O . Roztok umiestnite na miešadlo s ohrevom a rozpust'ťte ($45^{\circ}C$, 200 ot/min). Po rozpustení odložte kadičku bokom.
- b. Síran meďnatý nasypťte do samostatnej kadičky a pridajte 10 ml destilovanej H_2O , rozpust'ťte.
- c. Za stáleho miešania, pomaly pridajte roztok síranu meďnatého do prvého roztoku. Kadičku vypláchnite malým množstvom H_2O (musí sa pridať celé množstvo roztoku).
- d. Pripravený roztok prelejte do 100 ml odmernej banky. Vypláchnite aj kadičku a pridajte do odmernej banky. Odmernú banku doplňte po rysku destilovanou H_2O .

Biuretov roztok

Chemikálie potrebné na prípravu roztoku:

- hydroxid sodný ($NaOH$),

- pentahydrát síranu meďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Postup prípravy:

- a. Pripravte 20 ml 5% roztoku NaOH. Navážte požadované množstvo NaOH, nasypťte do odmernej banky s objemom 20 ml a doplňte destilovanou vodou po rysku, odmernú banku označte a odložte.
- b. Pripravte 10 ml 1% roztoku CuSO_4 . Navážte požadované množstvo CuSO_4 , nasypťte do odmernej banky s objemom 10 ml a doplňte destilovanou vodou po rysku, odmernú banku označte.

Test lipidov

Na test lipidov potrebujeme testované vzorky, skúmavky, jódový roztok, etanol a ohrievač. Na experiment pripravte Lugolov roztok (1 g KI a 0,35 g jódu rozpustíte asi v 30 cm³ vody a doplňte na 100 cm³). Domáca alternatíva: jódová tinktúra z lekárne - Betadin (tu je jód rozpustený v etanole).

7.2.1.2 Príprava vzoriek na experiment

Pre Benediktov test:

1. kontrola - kryštálový cukor alebo voda.
2. vzorky - extrakty pripravené z čerstvých listov rastlín (rozmarín lekársky (*Rosmarinus officinalis*), ružičkový kel, ihličie, aloe pravá (*Aloe vera*)), ovocia (jablko, banán), plodov (červená šošovica, fazuľa, orechy, slnečnicové semiačka), ovocných šupiek (banánové šupky) prípadne iného biologického materiálu (mlieko, vaječné bielko, riasy), ktorý sa využíva pri syntéze kovových nanočastíc.

Pre Biuretov test:

1. kontrola - voda, látky, ktoré obsahujú bielkoviny, napr. vaječný bielok, mlieko.
2. vzorky - extrakty pripravené z čerstvých listov rastlín, ovocia, plodov, ovocných šupiek prípadne iného biologického materiálu, ktorý sa využíva pri syntéze kovových nanočastíc.

Pre test prítomnosti lipidov:

1. kontrola - voda, látky, ktoré obsahujú lipidy, napr. jadrá orechov, slnečnicové semienka.
2. vzorky - extrakty pripravené z čerstvých listov rastlín, ovocia, plodov, ovocných šupiek prípadne iného biologického materiálu, ktorý sa využíva pri syntéze kovových nanočastíc.

7.2.1.3 Postup experimentov

Prítomnosť redukujúcich cukrov

Postup práce:

1. Do stojanu na skúmavky naukladajte potrebné množstvo skúmaviek (podľa množstva vzoriek).

2. Do každej skúmavky napipetujte 2 ml vzorky. Ak je vzorka prášková, napr. agar, sladový agar, kryštálový cukor alebo škrob nasypťte 1 lyžičku (kovová navažovačka), k vzorke pridajte 2 ml destilovanej H_2O . Premiešajte a nechajte rozpustiť.
3. Do každej skúmavky so vzorkou pridajte 2 ml Benediktovho roztoku a pretrepte.
4. Skúmavky zohrejte vo vodnom kúpeli alebo nad plameňom na teplotu varu.
5. Pozorujte zmenu farby, urobte obrazový záznam pred aj po reakcii, vyhodnoťte výsledky a vyvodte závery.

Prítomnosť proteínov

Postup práce:

1. Do stojanu na skúmavky naukladajte potrebné množstvo skúmaviek (podľa množstva vzoriek).
2. Vzorky, ktoré nie sú homogénne, prípadne obsahujú tuhé zložky zriedte destilovanou H_2O a prefiltrujte:
 - a. vaječný bielok, mlieko - tieto vzorky slúžia ako kontrola. Bielok je potrebné pred filtrovaním premiešať, prípadne diel vzorky a diel destilovanej H_2O zmiešajte a tak prefiltrujte,
 - b. želatína – vzorku pripravte tak, že 0,6 g želatíny rozpustíte v 40 ml vody (nezohrievať) a prefiltrujte,
 - c. listy, plody, ovocie - po rozdrvení a pridaní destilovanej H_2O je potrebné biologický materiál prefiltrovať, prípadne je možné použiť centrifúgu, aby sa odstránili tuhé zvyšky.

Týmto spôsobom získate homogénnejšie roztoky.

3. Do skúmaviek napipetujte po 2 ml vzorky, pridajte 2 ml 5% Θ NaOH, premiešajte a pridajte 2 až 3 kvapky 1% Θ $CuSO_4$. Pretrepte. Nechajte 5 min reagovať.

Teória:

NaOH zabezpečí alkalické prostredie, $CuSO_4$ dodá Cu^{2+} ióny. Proteíny s dlhými reťazcami (viac peptidových väzieb) dávajú fialovú farbu, krátke napr. ružovú.

4. Pozorujte zmenu farby, urobte obrazový záznam a vyvodte závery.

Prítomnosť lipidov

Postup práce:

1. Odoberte vzorku, napr. list.
2. Vzorku ponorte na 2 min do vriacej vody.
3. Vyberte list z vriacej vody a vložte do skúmavky.
4. Do skúmavky prilejte etanol tak, aby sa list úplne ponoril.
 - alkohol odstráni chlorofyl z listov.
5. Skúmavku s listom a alkoholom vložte do nádoby s vriacou vodou. Voda nemusí vriť lebo alkohol vri pri nižších teplotách než voda. Necháme reagovať asi 10 min.
 - všetok chlorofyl sa z listov odstráni.

6. Listy vyberte a ponorte na pár sekúnd do horúcej vody. Vyberte ich na filtračný papier a jemne vysušte.
 - listy sú po vybratí z alkoholu krehké a vo vode trochu zmäknú,
 - listy sú bledé, bez chlorofylu.
7. Listy poukladajte do Petriho misiek a pokvapkajte roztokom jódu.
 - ak pred experimentom dáme rastlinu na 2-3 dni do tmy, na týchto listoch nebude badateľná prítomnosť škrobu, pretože rastlina v tme nefotosyntetizuje.
8. Pozorujte zmenu farby, urobte obrazový záznam a vyvodte závery.

Použité pomôcky a experimentálne zariadenia

Skúmavky, stojan na skúmavky, tretia miska, mikropipety, špičky, kadičky, Erlenmeyerove banky, horák, analytické váhy, sklenená tyčinka, filtračný papier, lievik, chemikálie a experimentálny materiál.

7.3 Kontrolné otázky

1. Pomocou akých metód vieme určiť zloženie látok?
2. Vymenujte 4 príklady laboratórnych testov na určovanie prítomnosti biomolekúl.
3. Stručne opíšte princíp IČ spektroskopie.
4. Napíšte zloženie Biuretovho roztoku.
5. Je možné pomocou Benediktovho testu určiť prítomnosť fruktózy vo vzorke?
6. Popíšte postup dôkazu škrobu v zemiaku.

Literatúra

- [1] Kováč, Š., Leško, J. Spektrálne metódy v organickej chémii. Bratislava: Alfa, 1980. 487 s.
- [2] Settle, F. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. USA: Prentice Hall PTR, 1997. 995 s. ISBN 0131773380
- [3] Predoi, D., Groza, A., Iconaru, S., Predoi, G., Barbuceanu, F., Guegan, R., et al. (2018). Properties of Basil and Lavender Essential Oils Adsorbed on the Surface of Hydroxyapatite. *Materials*, 11(5), 652. doi:10.3390/ma11050652.
- [4] Sofi, H.S., Akram, T., Tamboli, A.H., Majeed, A., Shabir, N., Sheikh, F.A. (2019). Novel lavender oil and silver nanoparticles simultaneously loaded onto polyurethane nanofibers for wound-healing applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 118590. doi:10.1016/j.ijpharm.2019.118590.
- [5] Balasubramaian, K., Kodam, K.M. (2014) Encapsulation of therapeutic lavender oil in an electrolyte assisted polyacrylonitrilenanofibres for antibacterial applications. *RSC Adv.* 2014, 4, 54892–54901.
- [6] Kania, P. Infračervená spektrometrie, VŠCHT Praha, on-line, dostupné na [www: https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected](https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected) [25.02.2022]
- [7] Sacharid, on-line, dostupné na [www: https://sk.wikipedia.org/wiki/Sacharid](https://sk.wikipedia.org/wiki/Sacharid) [25.02.2022]

- [8] B.3 Carbohydrates, on-line, dostupné na www: <https://ibchemninja.weebly.com/b3-carbohydrates.html> [25.02.2022]
- [9] Glycerol, on-line, dostupné na www: <https://reviseblog.wordpress.com/2014/05/10/lipids/> [25.02.2022]
- [10] Amino acid, on-line, dostupné na www: <https://www.bioinformatics.org/tutorial/1-3.html> [25.02.2022]
- [11] Lipid, on-line, dostupné na www: <https://sk.wikipedia.org/wiki/Lipid> [25.02.2022]
- [12] Nelson, D.L., Cox, M.M. Lehninger Principles of Biochemistry: 6th Edition, 2012, Editor: Macmillan Learning, 2012, ISBN 978-1-4641-09621, s. 1198.
- [13] Bielkovina, on-line, dostupné na www: https://sk.wikipedia.org/wiki/Bielkovina#cite_note-Lehn-1 [25.02.2022]
- [14] Havrlentová, M., Chmelová, D., Piliarová, M. Laboratórne cvičenia z biológie I, Vydavateľ: Univerzita sv. Cyrila a Metóda v Trnave, 2020, s. 116. ISBN 978-80-8105-943-8
- [15] Benedict's Test - Principle, Preparation, Procedure and Result Interpretation, on-line, dostupné na www: <https://microbiologyinfo.com/benedicts-test-principle-composition-preparation-procedure-and-result-interpretation/> [02.03.2022]
- [16] Biuret Test, on-line, dostupné na www: <http://birdingpark.blogspot.com/2013/11/biuret-test.html> [02.03.2022]
- [17] Eiweißnachweis mit der Xanthoprotein-Reaktion, on-line, dostupné na www: <https://www.seilnacht.com/Lexikon/xantho.html> [02.03.2022]
- [18] Lipids, on-line, dostupné na www: <https://quizlet.com/gb/545234879/lipids-ms-yu-flash-cards/> [02.03.2022]
- [19] Emulsion (ethanol) test for Fats, on-line, dostupné na www: <http://igbiologyy.blogspot.com/2012/12/32-emulsion-ethanol-test-for-fats.html> [02.03.2022]

Protokol

8 Pokyny na prípravu protokolu z laboratórneho cvičenia

Písomný záznam tzv. protokol podrobne popisuje experimentálnu časť laboratórneho cvičenia. Počas laboratórneho cvičenia je študent povinný si robiť podrobné poznámky, aby mohol vypracovať kvalitný protokol. Pre vyhodnocovanie údajov je potrebné si do zošita zapisovať všetky číselné údaje, namerané hodnoty, prípravné výpočty, výsledky merania a všetky ostatné pozorovania. Protokol z laboratórneho cvičenia musí byť spracovaný tak, aby aj po dlhšom čase poskytoval kompletný obraz o vykonanom experimente a umožnil jeho zopakovanie a overenie. Základné členenie protokolu:

1. Úvodná strana:

- pracovisko, názov práce, meno a priezvisko autora, dátum vypracovania protokolu.

2. Prvá strana:

- zadanie – cieľ cvičenia, laboratórneho zadania,
- teoretický úvod - vysvetliť princíp úlohy a uviesť krátku teóriu k problematike, definovať pojmy, vysvetliť vzorce pre prípadné výpočty.

3. Ďalšie strany:

- úlohy – v tejto časti sa konkrétne popíšu aj dielčie ciele a úlohy, ktoré študent počas cvičenia bude vykonávať,
- podrobný postup práce – popíšu sa všetky vstupné chemikálie, pomôcky, podmienky prípravy a postup práce. V prípade použitia laboratórnych zariadení a postupoch pri meraní sa uvádzajú iba skutočne použité prístroje a chemikálie. Pri popisovaní postupu opísať kroky experimentu vlastnými slovami a neopisovať zadanie a návod,
- výsledky a diskusia – v tejto časti sa uvedú namerané hodnoty, výpočty, všetky výsledky, fotodokumentácia, grafy (napr. veľkostná distribúcia imageJ, SEM a TEM, vývoj a priebeh nanočastíc počas časového obdobia, vývoj nanočastíc, koncentrácia, stabilita a pod.). Zároveň študent diskutuje o dosiahnutých výsledkoch prípadne uvedie porovnanie so známymi faktami, resp. výsledkami iných autorov. Výsledky a namerané hodnoty spracovať prehľadne do tabuliek. Pri vzorových výpočtoch uviesť každý výpočet použitý pri vyhodnocovaní. Súčasťou protokolu je správne grafické spracovanie nameraných a vypočítaných závislostí,
- záver - v závere by mali byť vyhodnotené odpovede na otázky:
 - a. čo bolo cieľom laboratórneho cvičenia,
 - b. čo bolo zistené, s akou presnosťou a za akých podmienok,
 - c. svoj pohľad, prínos.

Protokol samostatne vypracuje a odovzdá každý študent z každého laboratórneho cvičenia, ktorého sa zúčastnil a to v tlačenej aj .pdf forme, v danom termíne a rozsahu po dohode s vyučujúcim. Hodnotenie protokolov spolu s hodnotením prípravy na vyučovaciu hodinu budú zohľadnené pri hodnotení laboratórnych cvičení.

Tabuľky

Názov tabuľky je vždy nad uvedenou tabuľkou a musí byť zrejmé, aké údaje tabuľka obsahuje. Každá tabuľka musí byť číslovaná a v texte musí byť odvolanie sa na príslušnú tabuľku pri interpretácii výsledkov. Tabuľka musí obsahovať hlavičku, v ktorej je jasne definované, aké údaje sa v tabuľke nachádzajú. Dôležité je uvádzať pri všetkých hodnotách aj jednotky.

Grafy a obrázky

Názvy pre grafy a obrázky sa udávajú pod nimi, musia byť presné, bez potreby čítania ďalšieho textu. Obrázok alebo graf musí jasne znázorňovať výsledky, písmo musí byť čitateľné. Súradnicové osi musia byť riadne popísané vrátane príslušnej jednotky. Každý graf a obrázok musí byť popísaný a vysvetlený v texte.

8.1 Kontrolné otázky

1. Charakterizujte význam laboratórneho protokolu.
2. Čo musí obsahovať laboratórny protokol?
3. Z akých častí sa skladá laboratórny protokol?

Autori:

doc. Ing. Oksana Velgosová, PhD.

Ing. Livia Mačák

Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Ústav materiálov a inžinierstva kvality

Recenzent:

RNDr. Silvia Dolinská, PhD.

Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied v. v. i. Košice

Za odbornú, obsahovú a jazykovú úpravu textov zodpovedajú autorky.

Všetky práva vyhradené. Toto dielo ani jeho časť nemožno reprodukovat' bez súhlasu majiteľa práv.

© Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgia a recyklácie

© doc. Ing. Oksana Velgosová, PhD., Ing. Livia Mačák

Názov: Nanomateriály I

Podnázov: Návody na cvičenia I

Vydavateľ: Technická univerzita v Košiciach

Druh publikácie: skriptá

Rok: 2023

Vydanie: prvé

Náklad: 50 ks

Rozsah: 87 strán

ISBN: 978-80-553-4340-2