

SLEDOVÁNÍ ZPŮSOBU VAZBY MODELOVÝCH LÁTEK NA NANOČÁSTICE STŘÍBRA

PAVEL ŽVÁTORA*, PAVEL ŘEZANKA,
KAMIL ZÁRUBA a VLADIMÍR KRÁL

Ústav analytické chemie, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
pavel.zvatora@vscht.cz

Došlo 10.9.08, přepracováno 16.7.09, přijato 21.10.09.

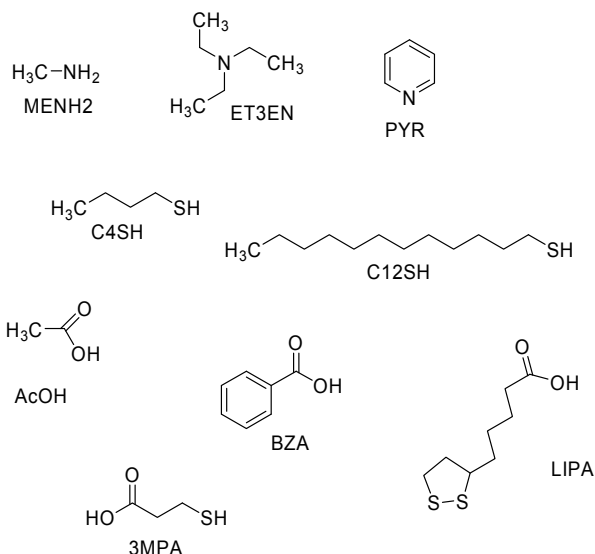
Klíčová slova: nanočástice stříbra, interakce s povrchem,
SERS, koloidní roztok,

Úvod

Přímá imobilizace analyticky užitečných receptorů na povrchu nanočástic často není možná, protože neobsahují vhodné funkční skupiny. Proto je nutná předřazená povrchová modifikace multifunkčními molekulami (spacery^{1,2}). Jedna funkční skupina je využita pro vazbu na povrch nanočástice, zatímco další, prostorově volná, umožní imobilizaci požadovaného receptoru. Z těchto důvodů je vhodné věnovat se studiu modifikace nanočástic stříbra látkami s různými funkčními skupinami tak, aby při následné modifikaci bylo zřejmé, za jakých podmínek se daná funkční skupina váže nebo s povrchem neinteraguje.

Asi nejznámější je vazba thiolových derivátů³, na povrch nanočástic stříbra se ale váží i aminy a dusíkaté heterocykly⁴ a s povrchem interagují i karboxylové deriváty⁵. Některé z těchto látek (citrát sodný) lze pak použít při přípravě a stabilizaci koloidních roztoků nanočástic ušlechtilých kovů^{6,7}.

Tvar a velikost nanočástic, tedy i vlastnosti povrchu, souvisí se zvolenou metodou přípravy. Tyto faktory mají zásadní vliv na fyzikální a chemické vlastnosti nanočástic. Vhodnou metodou sledování jejich povrchové modifikace je spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS). Jde o techniku, při které dochází k interakci excitujícího laserového záření s povrchovými elektrony některých kovů, mezi něž patří stříbro, zlato a měď. Při vhodné morfologii kovu a vhodné vlnové délce excitujícího záření dochází k řádovému zesílení Ramanova rozptylu⁸. Intenzita měřeného signálu závisí na vzdálenosti molekuly od povrchu nanočástice a s rostoucí vzdáleností výrazně klesá.



Obr. 1. **Struktury modelových látek použitých v této práci.** (MENH2) methylamin; (ET3EN) triethylamin; (PYR) pyridin; (C4SH) butanethiol; (C12SH) dodekanethiol; (AcOH) octová kyselina; (BZA) benzoová kyselina; (LIPA) lipoová kyselina; (3MPA) 3-merkaptopropanová kyselina

V této práci byl sledován vliv koncentrace modelových látek (obr. 1) a vliv pH na způsob jejich vazby na povrch nanočástic stříbra stabilizovaných citrátem. Modelové látky byly vybrány tak, aby jejich struktury a vazebné schopnosti pokryly co možná nejširší oblast molekul, které by bylo možné použít pro zprostředkování imobilizace analyticky užitečných receptorů.

Experimentální část

Chemikálie a zařízení

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. Pro přípravu nanočástic byla použita voda od firmy Merck (LiChrosolv, $R = 1 \text{ M}\Omega$). Absorpční spektra byla měřena na přístroji Varian Cary 400 SCAN. Měření bylo prováděno ve skleněné kyvetě o tloušťce 1 cm v rozsahu 200 až 900 nm s krokem 1 nm a v rozsahu 375 až 475 nm s krokem 0,25 nm. Ramanova spektra byla změřena pomocí Ramanova spektrometru (Deltanu Advantage 785 Near-Infrared Raman Spectrometer). Vlnová délka excitačního laserového zdroje byla 785 nm, měřicí rozsah 100–2000 cm^{-1} . K interpretaci Ramanových spekter byla použita výpočetní metoda *ab-initio*. Optimalizace molekul a výpočty spekter byly prováděny programem Gaussian⁹. Pou-

* Pavel Žvátora získal zvláštní cenu poroty v soutěži o cenu firmy Merck 2008 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie.

žitá metoda a báze byla B3LYP/6-31G*. Vypočtená spektra byla porovnána s naměřenými spektry, kdy byly identifikovány nejintenzivnější pásy. Z důvodu posunu vlnočtu při imobilizaci nebo interakci s citrátem bylo v případě podobnosti obou spekter vypočtené spektrum vynásobeno korelačním faktorem 0,96 v ose x.

Centrifugace byly prováděny v umělohmotných zku-mavkách o objemu 2 ml na centrifuze Eppendorf Centrifuge 5418. Vzorčky byly odstředěny při 13 000 otáčkách za minutu po dobu 10 min (odstředivé zrychlení $92\,665\text{ m s}^{-2}$).

Sonifikace byla prováděna v ultrazvukové lázni Transsonic 570 (Elma[®], Německo) při 35 kHz.

Při měření pH byl používán pH-metr Mettler Toledo s kombinovanou skleněnou elektrodou (Inlay[®] 413). Přístroj byl kalibrován pufrý o třech hodnotách pH (4,01, 7,00 a 10,00; Merck).

Příprava nanočástic

Byly připraveny roztoky nanočástic stříbra vzniklé redukcí AgNO_3 citrátem sodným. Roztoky byly po přípravě ponechány jeden den v temnu. Ke 2 ml roztoku nanočástic byl poté přidán vodný roztok modelové látky (výsledná koncentrace byla $1,46 \cdot 10^{-3}$, $3,64 \cdot 10^{-4}$, $9,10 \cdot 10^{-5}$, $2,275 \cdot 10^{-5}$, $5,70 \cdot 10^{-6}$ a $1,42 \cdot 10^{-6}\text{ mol l}^{-1}$) a výsledný roztok byl po modifikaci ponechán 24 h v temnu.

V případě analýzy necentrifugovaných nanočástic bylo změřeno Ramanovo spektrum a pro měření UV-Vis absorpčního spektra byl roztok, z důvodu zachování platnosti Lambertova-Beerova zákona, před měřením $10\times$ zředěn vodou. V případě analýzy centrifugovaných nanočástic byl roztok modifikovaných nanočástic centrifugován, redispersován (v ultrazvukové lázni) v původním objemu vody a poté bylo změřeno Ramanovo spektrum. Pro měření UV-Vis absorpčního spektra byl roztok před měřením $10\times$ zředěn vodou.

Při studiu vlivu pH na imobilizaci AcOH a 3MPA byly užity dva různé postupy, které se lišily okamžikem přidání látky k roztoku nanočástic a okamžikem, kdy bylo upravováno pH. V prvním případě byla přidána studovaná látka a po 24 h v temnu byly modifikované nanočástice odcentrifugovány a redispersovány ve vodném roztoku HCl nebo NaOH podle požadované hodnoty pH. Ve druhém experimentu byl nejprve roztok nemoifikovaných nanočástic odcentrifugován a redispersován ve vodném roztoku HCl nebo NaOH podle požadované hodnoty pH. K takto připravenému roztoku nemoifikovaných nanočástic byl přidán vodný roztok studovaných látek a spektra byla měřena po 24 h.

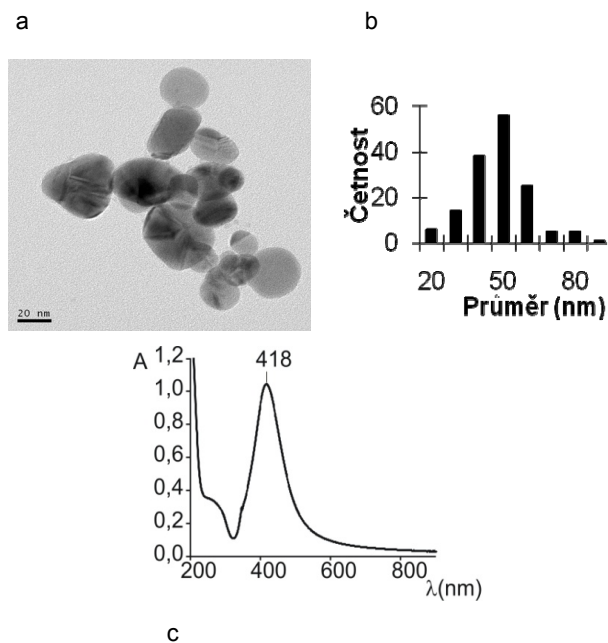
V obou případech byly koncentrace látek v měřených roztocích $1,46 \cdot 10^{-3}$, $9,10 \cdot 10^{-5}$ a $5,70 \cdot 10^{-6}\text{ mol l}^{-1}$. Nastavované hodnoty pH byly 1, 4, 7, 10 a 13. Skutečná hodnota pH byla zjišťována pomocí pH-metru.

Interakce AcOH a 3MPA byly sledovány UV-Vis spektroskopii a povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS). Podmínky měření byly shodné jako v předchozím případě.

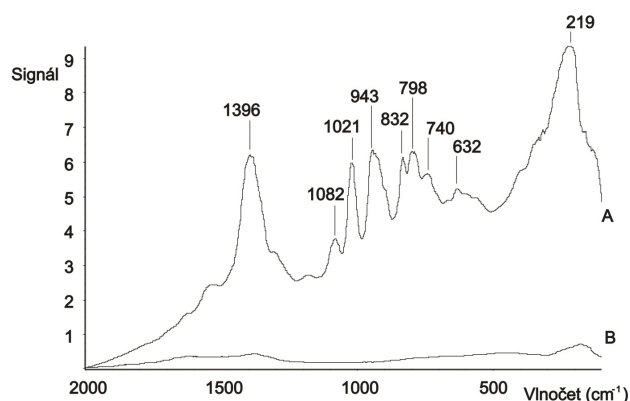
Výsledky a diskuse

Příprava nanočástic stříbra

Nanočástice byly připraveny redukcí AgNO_3 citrátem sodným za varu⁶. Takto připravené nanočástice poskytovaly dobrý signál v SERS. Touto metodou byly připraveny koloidní roztoky stříbra s širokou distribucí velikosti částic převážně kulovitěho tvaru (obr. 2). Maximum absorbance



Obr. 2. a) Fotografie nanočástic stříbra (TEM); b) rozdělení velikosti těchto nanočástic; c) UV-Vis absorpční spektru nanočástic stříbra připravených redukcí citrátem sodným



Obr. 3. Ramanovo spektrum citrátu (B) ($c = 1 \cdot 10^{-6}\text{ mol l}^{-1}$) a SERS spektrum citrátu (A) na povrchu nanočástic stříbra. Jednotlivé označené pásy odpovídají spektru citrátu imobilizovaného na povrchu nanočástic stříbra¹⁰

Tabulka I

Hodnoty absorbance a změny vlnové délky absorpčního maxima ($\cong 430$ nm) roztoku nanočástic stříbra v závislosti na koncentraci přidané látky. Roztoky nanočástic nebyly přečištěny centrifugací

Vazebný atom	Látka	Koncentrace [mol l^{-1}]					
		$1,46 \cdot 10^{-3}$ A/ $\Delta\lambda$	$3,64 \cdot 10^{-4}$ A/ $\Delta\lambda$	$9,10 \cdot 10^{-5}$ A/ $\Delta\lambda$	$2,28 \cdot 10^{-5}$ A/ $\Delta\lambda$	$5,70 \cdot 10^{-6}$ A/ $\Delta\lambda$	$1,42 \cdot 10^{-6}$ A/ $\Delta\lambda$
N	MENH2	0,666 / 1	0,790 / -2	0,754 / -1	0,742 / 0	0,714 / -6	0,804 / -6
	ET3EN	0,750 / 1	0,778 / 3	0,780 / 2	0,753 / 3	0,778 / 3	0,798 / 3
	PYR	1,060 / 3	1,099 / 3	1,108 / 3	1,060 / 3	1,091 / 3	1,118 / 3
S	C4SH	0,141 / 13	0,175 / 7	0,132 / -1	0,158 / 4	0,495 / 10	0,747 / 7
	C12SH	0,714 / 0	0,774 / 0	0,801 / 1	0,790 / 0	0,821 / 1	0,750 / 0
O	AcOH	0,499 / -3	0,653 / 1	0,695 / 2	0,718 / 1	0,729 / 2	0,772 / 1
	BZA	0,974 / 4	1,025 / 2	1,096 / 2	1,114 / 2	1,098 / 2	1,114 / 2
O/S	LIP	0,239 / -14	0,747 / -5	0,787 / -2	0,764 / -2	0,696 / 1	0,713 / 1
	3MPA	0,301 / 18	0,836 / 10	0,970 / 12	0,528 / 5	1,002 / 0	1,014 / 2

Tabulka II

Hodnoty absorbance a změny vlnové délky absorpčního maxima ($\cong 430$ nm) roztoku nanočástic stříbra v závislosti na koncentraci přidané látky. Roztoky nanočástic byly přečištěny centrifugací

Vazebný atom	Látka	Koncentrace [mol l^{-1}]					
		$1,46 \cdot 10^{-3}$ A/ $\Delta\lambda$	$3,64 \cdot 10^{-4}$ A/ $\Delta\lambda$	$9,10 \cdot 10^{-5}$ A/ $\Delta\lambda$	$2,275 \cdot 10^{-5}$ A/ $\Delta\lambda$	$5,70 \cdot 10^{-6}$ A/ $\Delta\lambda$	$1,42 \cdot 10^{-6}$ A/ $\Delta\lambda$
N	MENH2	0,438 / -5	0,484 / -5	0,424 / -5	0,435 / -5	0,328 / -5	0,453 / -5
	ET3EN	0,252 / 5	0,277 / 7	0,179 / 8	0,237 / 12	0,155 / 8	0,145 / 9
	PYR	0,787 / 0	0,777 / 1	0,802 / -1	0,848 / -1	0,644 / 1	0,859 / -1
S	C4SH	0,116 / 4	0,122 / 7	0,144 / 10	0,160 / 10	0,252 / 11	0,575 / 10
	C12SH	0,306 / 0	0,441 / 1	0,414 / 1	0,373 / 1	0,418 / 2	0,406 / 1
O	AcOH	0,216 / -8	0,281 / -4	0,367 / 0	0,367 / -1	0,333 / 2	0,442 / 2
	BZA	0,404 / -7	0,674 / -3	0,859 / -1	0,870 / -1	0,752 / -2	0,855 / 0
O/S	LIP	0,227 / -11	0,384 / -2	0,557 / -3	0,501 / -3	0,410 / 0	0,276 / 1
	3MPA	0,310 / 19	0,418 / 8	0,720 / 12	0,197 / 12	0,684 / -2	0,639 / -2

takto připravených nanočástic se pohybovalo od 415 do 430 nm.

Na obr. 3 je Ramanovo spektrum vodného roztoku citrátu sodného a SERS spektrum citrátu absorbovaného na povrchu nanočástic¹⁰. Koncentrace byla v obou případech stejná. Díky povrchovému zesílení stříbrných nanočástic byly v SERS spektru pozorovány intenzivní signály citrátu.

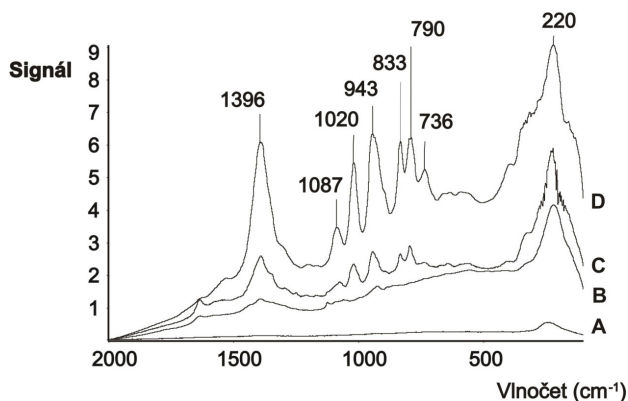
Vliv koncentrace modelových látek na UV-Vis absorpční spektra nanočástic stříbra

Byla změřena UV-Vis absorpční spektra připravených roztoků nanočástic jak před modifikací, tak po jejím provedení. Nanočástice byly modifikovány modelovými lát-

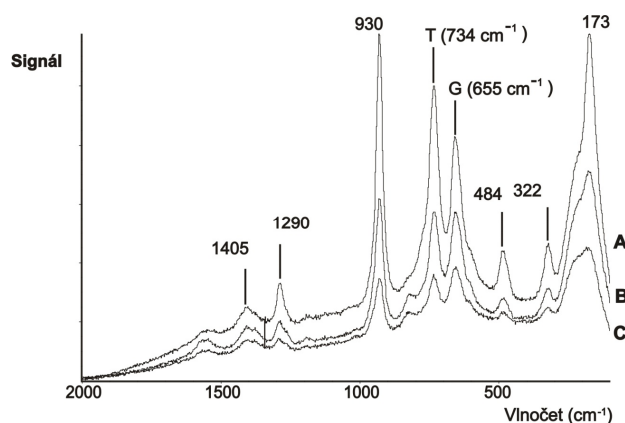
kami a výsledky jsou shrnuty v tab. I a II. Přídavek látek ve všech případech způsobil změnu maximální hodnoty absorbance a v řadě případů i posun vlnové délky tohoto maxima¹¹. O interakci studovaných látek s povrchem nanočástic svědčí také to, že posuny vlnové délky absorpčního maxima byly naměřeny i v roztocích modifikovaných nanočástic po centrifugaci, čímž byly z roztoku odstraněny látky nenavázané na povrch nanočástic.

Vliv koncentrace modelových látek na SERS nanočástic stříbra

V případě modifikace stříbrných nanočástic dusíkatými látkami (MENH2, ET3EN, PYR), došlo k výraznému snížení intenzity SERS signálu (obr. 4) oproti nemo-
 difikovaným.



Obr. 4. SERS spektra (A – PYR, B – MENH₂, C – AcOH, D – nanočástice stříbra), koncentrace látek byla $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Pásky spektra (D) odpovídají spektru citrátu imobilizovaného na povrchu nanočástic stříbra



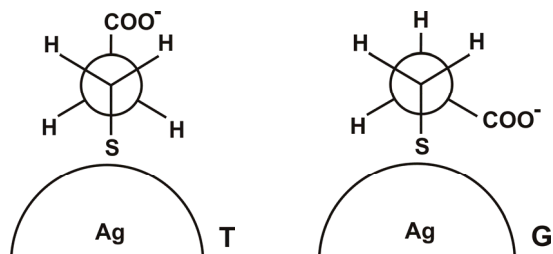
Obr. 6. SERS spektra imobilizované 3MPA při koncentraci A) $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; B) $9,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; C) $1,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$

vaným nanočásticím, v jejichž spektrech jsou patrné pásy citrátu. V případě látek s jedinou možnou vazbou přes kyslík (AcOH a BZA) byly v SERS spektru pozorovány signály citrátu s malými změnami (obr. 4). Změny ve spektrech mohou být způsobeny řadou faktorů, např. možnou interakcí citrátu s karboxylovými kyselinami nebo dusíkatými látkami (MENH₂, ET3EN, PYR), nebo částečnou agregací roztoku nanočástic vlivem změny iontové síly tohoto roztoku spolu se změnou pH.

Interakce látek vázajících se výhradně přes atom síry (C4SH a C12SH) byla potvrzena posunem valenční vibrace CS z 652 cm^{-1} v čisté látce (C4SH a C12SH) na 699 cm^{-1} (C4SH), resp. 741 cm^{-1} (C12SH). Signál u 699 cm^{-1} odpovídá konformaci *gauche* a signál u 741 cm^{-1} odpovídá konformaci *trans* (cit.¹).

V případě látky LIPA byla provázena její vazba na povrch nanočástic absencí valenčního pásu SS (451 cm^{-1}) a pásu valenční vibrace cyklu (507 cm^{-1}). Toto naznačuje, že se látka vázala na stříbrný povrch přes atomy síry⁸.

Vazba látky 3MPA přes atom síry byla potvrzena absencí valenčně vibračního pásu CS (670 cm^{-1}), který se rozštěpil na dva nové pásy s vlnovými délkami 734 cm^{-1} a 655 cm^{-1} . Ty přísluší valenčním vibracím CS *trans* u 734 cm^{-1} a CS

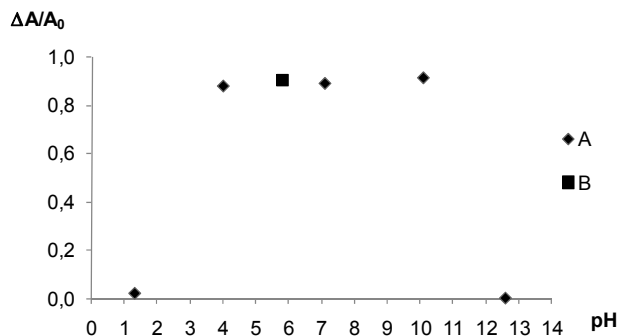


Obr. 5. Schematické znázornění konformace *trans* a *gauche* 3MPA imobilizované na povrchu nanočástic stříbra

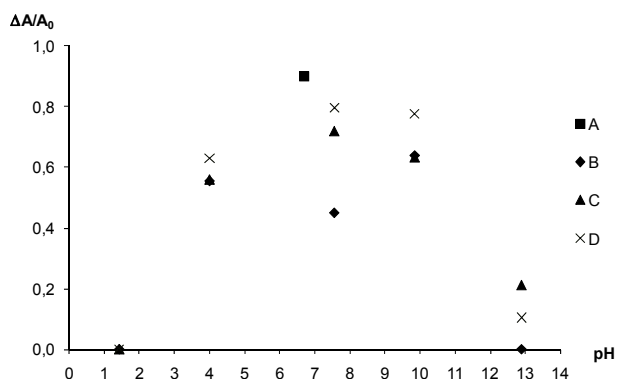
gauche u 655 cm^{-1} (cit.¹) (obr. 5 a 6). Na obr. 6 je také zřetelný pás valenční vibrace C-COO⁻ u 930 cm^{-1} , který byl přítomen při všech koncentracích. Absence pásu C-COOH u 900 cm^{-1} znamená, že veškerá imobilizovaná látka 3MPA byla přítomna v disociované formě, nezávisle na její koncentraci¹.

Vliv pH na UV-Vis absorpční spektra nanočástic stříbra modifikovaných látkami AcOH a 3MPA

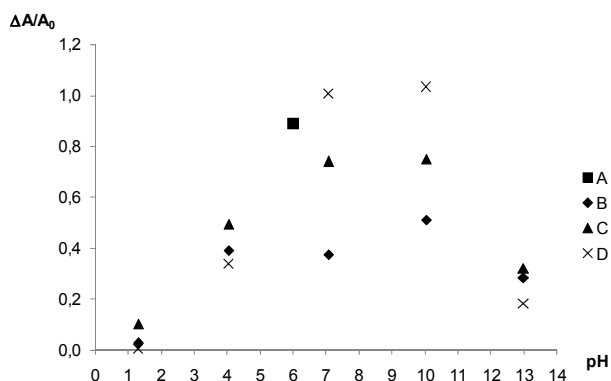
Stabilita citrátových nanočástic stříbra je znázorněna na obr. 7. Hodnota pH byla nastavována roztoky NaOH a HCl a změřena pH-metrem. Poté byla změřena UV-Vis absorpční spektra a SERS spektra. Normalizovaná absorbance (obr. 7) byla získána tak, že byl nejprve vypočten rozdíl absorbance roztoku nanočástic po úpravě pH v jejich absorpčním maximu a absorbance u paty tohoto pásu ($\lambda_{\text{max}} \cong 320 \text{ nm}$). Výsledný rozdíl byl dále dělen hod-



Obr. 7. Závislost normalizované absorbance ($\Delta A/A_0$) nemodifikovaných citrátových nanočástic. Citrátové nanočástice po úpravě pH pomocí roztoků HCl a NaOH (A). Vodný roztok nanočástic stříbra připravených redukcí AgNO₃ citrátem sodným (B)



Obr. 8. Závislost normalizované absorpce čistých nanočástic (A) a roztoku těchto nanočástic s přidávkou AcOH na hodnotě pH. Koncentrace byla (B) $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; (C) $9,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; (D) $5,70 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Hodnota pH byla nastavena až po přidávku AcOH



Obr. 9. Závislost normalizované absorpce čistých nanočástic (A) a roztoku nanočástic s přidávkou 3MPA na hodnotě pH. Její koncentrace byla (B) $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; (C) $9,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; (D) $5,70 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Hodnota pH byla nastavena až po přidávku 3MPA

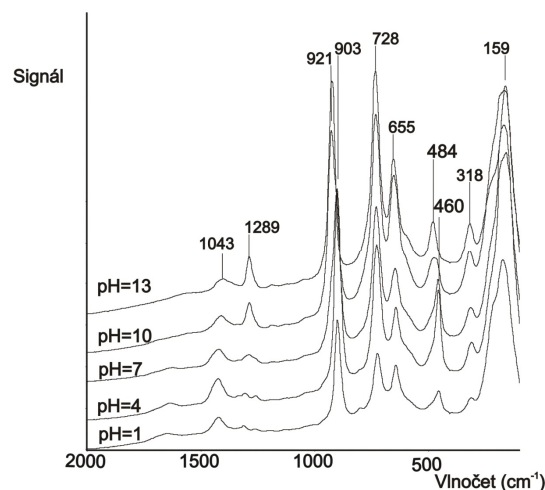
notou absorpce roztoku nanočástic v absorpčním maximu před změnou pH.

Z naměřené závislosti vyplývá, že citrátové nanočástice jsou stabilní v intervalu pH od 4 do 10. Při pH 1,3 a 12,6 docházelo k agregaci nanočástic. Agregace nanočástic je ovlivněna především změnou pH roztoku a částečně také změnou iontové síly tohoto roztoku.

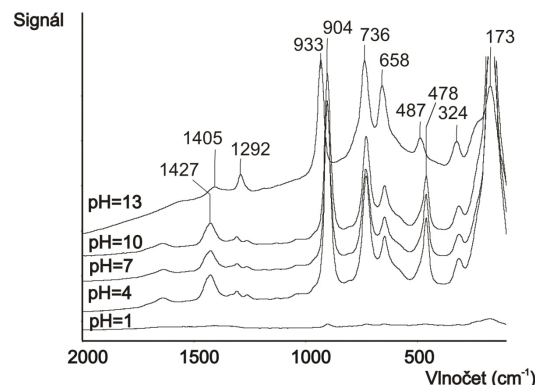
Interakce AcOH a 3MPA byly sledovány při třech různých koncentracích a při pěti různých hodnotách pH. Přidávky k roztoku nanočástic byly prováděny jednak před úpravou pH roztoku, kdy byla vybraná látka imobilizována na povrch a poté byl sledován vliv změny hodnoty pH na příslušnou interakci s povrchem (obr. 8 a 9) a dále pak po úpravě hodnoty pH, kdy byla rovněž sledována interakce karboxylových kyselin s nanočásticemi o předem připraveném pH, v tomto případě bylo zjištěno, že díky malé

pufrací kapacitě roztoku nanočástic dochází k posunu pH jednotlivých roztoků směrem k disociační konstantě jednotlivých kyselin ($pK_a \approx 4,8$).

Na rozdíl od obr. 7 je patrné, že v případě látek AcOH nebo 3MPA dochází ke změně polohy λ_{\max} jednotlivých spekter. Tento fakt je zřejmě zapříčiněn ovlivněním stabilizačního činidla na povrchu nanočástic. Vliv koncentrace přidaných látek na změnu polohy λ_{\max} se projevil nejvýrazněji v neutrální a zásadité oblasti. V případě AcOH docházelo při $\text{pH} \approx 7$ k nejnižšímu poklesu při koncentraci látky $5,70 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ při stejné koncentraci 3MPA byl při $\text{pH} \approx 10$ pozorován nejvyšší vzrůst λ_{\max} , což lze vysvětlit tak, že v případě 3MPA dochází k výměně molekul citrátu za molekuly 3MPA (cit.¹), které přispívají ke stabilizaci vzniklého roztoku. Při $\text{pH} \approx 13$ nedochází v případě přidávků AcOH a 3MPA během doby měření k úplné agregaci. Nejmenší pokles λ_{\max} je v obou případech pozorován



Obr. 10. SERS spektra 3MPA o koncentraci $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Hodnota pH byla nastavena po přidávce 3MPA. Spektra byla vzájemně posunuta (pouze v ose y)



Obr. 11. SERS spektra 3MPA o koncentraci $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Hodnota pH byla nastavena před přidávkou 3MPA. Spektra byla vzájemně posunuta (pouze v ose y)

při koncentraci látek $9,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Lze se domnívat, že je to způsobeno účinnější stabilizací roztoku nanočástic.

Vliv pH na SERS spektra nanočástic stříbra modifikovaných AcOH a 3MPA

Vliv pH v rozsahu hodnot od 1 do 13 byl studován při koncentracích AcOH a 3MPA $1,46 \cdot 10^{-3}$, $9,10 \cdot 10^{-5}$ a $5,70 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. V případě AcOH nebyl pozorován žádný výrazný vliv pH jednotlivých roztoků na polohu pásů v SERS spektru, kolísala pouze jejich intenzita, tyto změny ale nebyly považovány za významné. V SERS spektrech byly patrné pouze pásy citrátu (obr. 3). Lze se domnívat, že tato interakce je zprostředkována citrátem, nebo že se jedná o dynamický systém, kdy dochází k výměně části citrátu vázaného na povrchu nanočástic s octovou kyselinou v roztoku a naopak.

Ukázka naměřených SERS spekter roztoku nanočástic modifikovaných 3MPA o koncentraci $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ při hodnotách pH 1, 4, 7, 10 a 13 je na obr. 10. Hodnoty pH byly nastaveny po centrifugaci. Posun vlnočtu pásu z 903 na 921 cm^{-1} s rostoucí hodnotou pH odpovídá disociaci karboxylové skupiny za vzniku karboxylátu¹². Podobný efekt lze sledovat u pásů v oblasti $460\text{--}484 \text{ cm}^{-1}$ a 1040 až 1290 cm^{-1} (cit.¹²).

Změna poměru intenzit pásů u 655 a 734 cm^{-1} v závislosti na změně koncentrace 3MPA (obr. 6) odpovídá změně konformace této látky na povrchu nanočástic. Tato závislost změny poměru na koncentraci se projevila při pH 4 i při pH 10. Jak ukázala měření (obr. 11), konformace 3MPA na povrchu nanočástic byla nezávislá na hodnotě pH roztoku.

Závěr

V této práci byly ověřovány interakce vybraných skupin látek s roztokem stříbrných nanočástic stabilizovaných citrátem. Z naměřených spekter je patrné, že interakce závisí na dané funkční skupině. Byla zjištěna silná interakce citrátu s povrchem stříbrných nanočástic, v jejímž důsledku byly schopny z povrchu nanočástic plně vytěsnit citrát pouze látky vázající se přes atom síry (C4SH, C12SH, LIP, 3MPA). V těchto případech se pak jeví SERS spektroskopie jako ideální nástroj pro sledování vazby na stříbrný povrch nanočástic. Připravené nanočástice stříbra stabilizované citrátem byly stabilní v rozmezí pH od 4 do 10.

V případě látek MENH₂, ET3EN, PYR, AcOH a BZA nebyla potvrzena jejich vazba na povrch nanočástic pomocí SERS. Vliv koncentrace a pH byl sledován pouze u AcOH a 3MPA.

V případě vazby 3MPA prokázala naměřená SERS spektra, že změna její konformace na povrchu závisí pouze na koncentraci 3MPA v roztoku nikoliv na hodnotě pH tohoto roztoku.

Experimenty s vlivem pH ukázaly, že pro zlepšení kvality SERS spekter 3MPA je vhodné po přečištění stří-

brných nanočástic centrifugací a po interakci s vybranou látkou nastavit pH roztoku na hodnotu kolem 10. Takto získaná spektra se vyznačovala lepším rozlišením jednotlivých pásů a vyšší intenzitou signálu. Totéž platilo i v případě připravených citrátových nanočástic stříbra, kdy SERS spektrum s nejvyšší intenzitou signálu bylo naměřeno po centrifugaci a úpravě pH. Lze se domnívat, že odstraněním přebytečné nenavázané látky z roztoku a volbou vhodného pH lze docílit lepší stabilizaci jednotlivých částic v roztoku, což se může příznivě projevit na kvalitě měřených SERS spekter.

Tato práce byla podpořena granty KAN200200651, MŠMT 6046137307.

LITERATURA

1. Carot M. L., Macagno V. A., Paredes-Olivera P., Partrito E. M.: *J. Phys. Chem., C* 111, 4294 (2007).
2. Imahori H., Fujimoto A., Kang S., Hotta H., Yoshida K., Umeyama T., Matano Y., Isoda S.: *Tetrahedron* 62, 1955 (2006).
3. Castro J. L., López-Ramírez M. R., Arenas J. F., Oter J. C.: *J. Raman Spectrosc.* 35, 997 (2004).
4. Wang L. R., Fang Y.: *Spectrochimica Acta, Part A* 63, 614 (2006).
5. Castro J. L., Oter J. C., Marcos J. I.: *J. Raman Spectrosc.* 28, 765 (1997).
6. Aiken J. D., Finke R. G.: *J. Mol. Catal., A: Chem.* 145, 1 (1999).
7. Lee P. C., Meisel D.: *J. Phys. Chem.* 86, 3391 (1982).
8. Moskovits M.: *M. Rev. Mod. Phys.* 1985, 57.
9. Gaussian 03, www.gaussian.com, staženo 10.7.2009.
10. Bell S. E. J., Sirimuthu N. M. S.: *J. Phys. Chem.* 109, 7405 (2005).
11. Templeton A. C., Pietron J. J., Murray R. W., Mulvaney P.: *J. Phys. Chem., B* 104, 564 (2000).
12. Kudelski A.: *J. Raman Spectrosc.* 34, 853 (2003).

P. Žvátora, P. Řezanka, K. Záruba, and V. Král
(*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Binding of Selected Compounds to Silver Nanoparticles**

Better detection limits for some analytes can be obtained by using an appropriate detection method combined with surface immobilization of the receptor. To immobilize analytically important receptors on the nanoparticle surface is often impossible because the receptors do not contain suitable functional groups. In this case various multifunctional spacers can be used in which one group is used for the nanoparticle surface binding and another for immobilization of a receptor. The article deals with modification of silver nanoparticles with various compounds containing different functional groups.