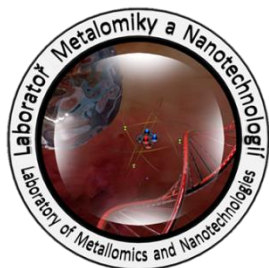




Laboratoř Metalomiky a Nanotechnologií



Moderní nanotechnologické nástroje pro vazbu těžkých kovů

Anotace

V současnosti je jedním z mnoha řešených celosvětových problémů také znečišťování životního prostředí těžkými kovy. Mezi těžké kovy se řadí především kadmium, olovo, měď, zinek a rtuť. Můžeme je označit za persistentní, nedegradabilní prvky s vysokým bioakumulačním potenciálem [1-3]. Do lidského organismu se dostávají přes potravní řetězec nebo respirační cestou. Pro člověka mohou být jejich účinky velice závažné a nebezpečné. Těžké kovy způsobují narušení správné funkce a struktury ledvin, kostí, centrálního nervového systému, systém krevetvorby a dále mají nepříznivý biochemický, histopatologický, neuropsychologický a reprodukční účinek [4].

Navrhováním nových technologických postupů, jak efektivně odstranit těžké kovy z prostředí, se zabývá nemalé množství výzkumných institucí. V posledních letech se do popředí dostávají nanotechnologie. Pojem vystihuje cílenou a přesnou manipulaci s atomy a molekulami tak, aby vznikal nový objekt, který není škodlivý pro prostředí. Tato vysoce moderní a převratná technologie se zabývá studiem a použitím materiálů, především částic o velikosti v řádech nm až μm , a je aplikována v různých technologických skupinách, např. technologie v pevném stavu, chemické technologie, biotechnologie, aj. [5, 6].

Pro izolaci těžkých kovů z prostředí je možné využít materiály, které jsou schopny do a na svůj povrch sorbovat těžké kovy. Mezi tyto materiály patří nepochybně různé modifikace uhlíku, jakými jsou například grafen, nanotrubičky, nanorohy, fulereny nebo nanopěna. Tyto materiály mají vysoké sorpční vlastnosti.

Po nanotechnologiích a izolaci těžkých kovů přicházejí na řadu metody pro jejich detekci. Rychlé, citlivé a jednoduché analytické stanovení kovových iontů v prostředí je velmi důležité. To je možné provádět celou řadou instrumentálních metod [5-11]. Obvykle se přítomnost stopových množství těžkých kovů v environmentálních vzorcích určí spektrofotometrickými technikami, jako je atomová absorpční spektrometrie (AAS) a



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [12-14]. Tyto techniky však vyžadují složité laboratorní zařízení a vysoce kvalifikované pracovníky. Spektroskopické metody jsou tedy náročné a jejich dostupnost je omezená. Namísto optických metod lze využít elektrochemické metody, které jsou jedny z nejvhodnějších pro detekci kovů, protože dosahují nízkých detekčních limitů s dostatečnou selektivitou pro daný kov, nízkou nákladností, vysokou citlivostí a mobilitou. Základem těchto metod je voltametrie (polarografie, voltametrie, chronopotenciometrie, stripping voltametrie) [15-20].

Použité chemikálie

- voda, ACS
- tetrahydrát dusičnanu kademnatého, Sigma Aldrich
- trihydrát octanu sodného ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
- koncentrovaná kyselina octová (CH_3COOH)
- carbon nanotube, multi-walled - MWCNT, Sigma Aldrich
- Mineral oil for biology, Sigma Aldrich
- Expandovaný uhlík, VUT v Brně

Pracovní postup

PŘÍPRAVA ACETÁTOVÉHO PUFRU

Navážíme 27,22 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ a rozpustíme do 1 litru ACS H_2O , přidavkem kyseliny octové (CH_3COOH) upravíme na požadované pH 5,0.

PŘÍPRAVA UHLÍKOVÉ PASTY

Uhlíková pastová elektroda byla připravena smícháním grafitového prášku s vhodným množstvím minerálního oleje (Sigma Aldrich, 75:25%, w/w). Tato směs byla třená v achátové třecí misce po dobu 30 minut. Homogenní směsí plníme teflonové tělo elektrody o průměru 2,5 mm.

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Připraví se zásobní roztoky standardů kadmia pro kalibraci v acetátovém pufru pH 5, v rozsahu koncentrací 2000 – 15 μM . Změří se kalibrační řada. V prvním kroku experimentu byly připraveny vzorky uhlíků a kadmia. Do 1.5 ml mikrozkuřavky (Eppendorf, Německo) bylo naváženo vždy 10 mg uhlíku. V našem experimentu byly používány různé formy uhlíku, MWCNT, grafen a expandovaný uhlík. K uhlíkům byl napipetován 1 ml kadmia o koncentraci 100 μM (zásobní roztok Cd, c = 2 mM). Epinky se vzorky byly umístěny na rotační třepačku Multi RS – 60, Biosan, 25 rpm, 20°C po dobu interakce 1; 3; 6; 12 a 24 hodin. Po ukončení interakce byly vzorky nejprve centrifugovány na FVL-2400N, Combi-

Spin, BIOSAN 10 min, 2,800 rpm, následně byl odebrán supernatant a ten byl přefiltrován. Pro filtraci byl použit membránový filtr (Syringe filter Micropur, RC, 0.45 μ m, 25mm). Po filtraci byla ve filtrátu elektrochemicky stanovena koncentrace kadmia.

ELEKTROCHEMICKÉ STANOVENÍ

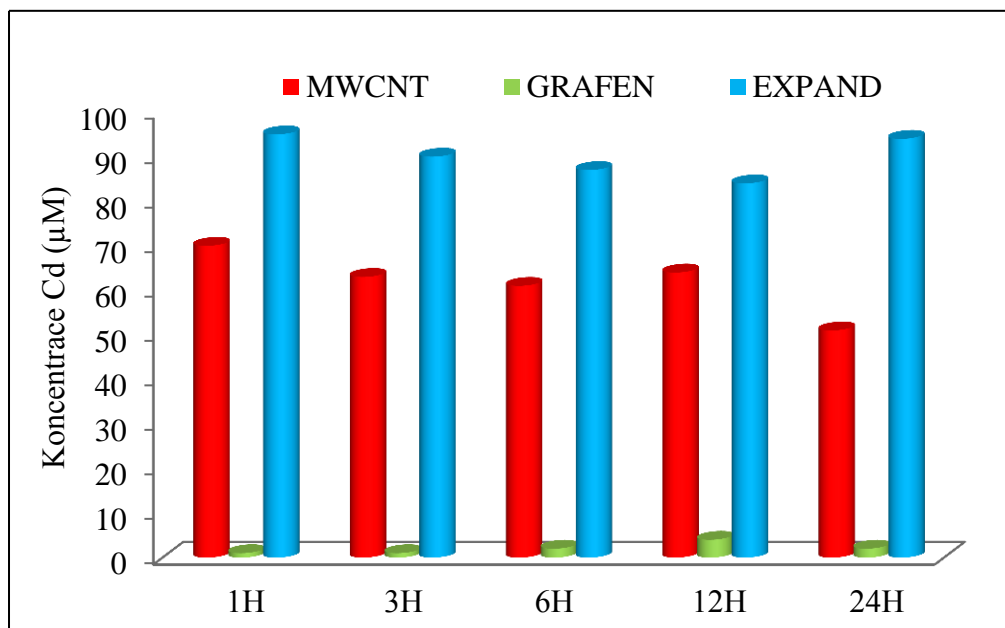
Ke stanovení Cd byla využita metoda diferenční pulsní voltametrie (DPV). Tato metoda je založena na akumulaci vzorku na povrchu pracovní elektrody a následné detekci kovu. Doba akumulace byla pro naše stanovení 240 s, všechny experimenty probíhaly při teplotě 20 °C. Měření probíhalo za přítomnosti acetátového pufru o pH=5. Všechna naměřená data byla vyhodnocena v programu GPES (EcoChemie). K měření byla využita následující instrumentace: 797 VA Stand ve spojení s 813 Compact Autosampler (Metrohm, Switzerland) s klasickým tříelektrodovým zapojením. Visící rtuťová kapková elektroda (HMDE) byla použita jako pracovní, Ag/AgCl/3M KCl elektroda jako referenční a Pt drátek jako elektroda pomocná.

Stanovení kadmia v acetátovém pufru

15 μ l standardního roztoku kadmia příslušné koncentrace napipetujeme do epinky umístěné ve které je 1985 μ l pufru. Celkový objem, ve kterém kadmium detekujeme, je 2000 μ l. Měření provedeme pro každou koncentraci ve třech opakováních.

Tab.1 Účinnost adsorpce kadmia na povrch různých forem uhlíku v %

čas (hod)	MWCNT %	GRAFEN %	EXPAND %
1	30	99	5
3	37	99	10
6	39	98	13
12	36	96	16
24	49	98	6



Obr.1 Detekované množství kadmia ve filtrátu - zůstatek nenasorbovaného kadmia na povrch různých forem uhlíku mwcnt – červená, grafen – zelená a expandovaný uhlík- modrá. Cd je vyjádřeno v μM koncentraci.

Doporučená literatura

1. Adam, V., et al., *Phytochelatin modified electrode surface as a sensitive heavy metal ion biosensor*. Sensors, 2005. **5**(1-2): p. 70-84.
2. Fisher, I.J., D.J. Pain, and V.G. Thomas, *A review of lead poisoning from ammunition sources in terrestrial birds*. Biological Conservation, 2006. **131**(3): p. 421-432.
3. Szentmihalyi, K., et al., *Metabolic alterations of toxic and nonessential elements by the treatment of Sempervivum tectorum extract in a hyperlipidemic rat model*. Toxicologic Pathology, 2004. **32**(1): p. 50-57.
4. Hynek, D., et al., *Electrochemical Analysis of Lead Toxicosis in Vultures*. International Journal of Electrochemical Science, 2011. **6**(12): p. 5980-6010.
5. Gupta, A.K. and M. Gupta, *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. Biomaterials, 2005. **26**(18): p. 3995-4021.
6. Hsing, I.M., Y. Xu, and W.T. Zhao, *Micro- and nano-magnetic particles for applications in biosensing*. Electroanalysis, 2007. **19**(7-8): p. 755-768.
7. Adam, V., et al., *Automated Electrochemical Analyzer as a New Tool for Detection of Thiols*. International Journal of Electrochemical Science, 2010. **5**(4): p. 429-447.
8. Adam, V., et al., *Palladium biosensor*. Electroanalysis, 2007. **19**(18): p. 1909-1914.



9. Aragay, G., J. Pons, and A. Merkoci, *Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection*. Chemical Reviews, 2011. **111**(5): p. 3433-3458.
10. Pattee, O.H., et al., *Lead poisoning in captive Andean condors (Vultur gryphus)*. Journal of Wildlife Diseases, 2006. **42**(4): p. 772-779.
11. Petrlova, J., et al., *Cisplatin electrochemical biosensor*. Electrochim. Acta, 2006. **51**(24): p. 5169-5173.
12. Korn, M.D.A., et al., *Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review*. Talanta, 2006. **69**(1): p. 16-24.
13. Shaw, M.J. and P.R. Haddad, *The determination of trace metal pollutants in environmental matrices using ion chromatography*. Environ. Int., 2004. **30**(3): p. 403-431.
14. Yantasee, W., et al., *Electrochemical sensors for the detection of lead and other toxic heavy metals: The next generation of personal exposure biomonitors*. Environmental Health Perspectives, 2007. **115**(12): p. 1683-1690.
15. Adam, V., et al., *A determination of apo-metallothionein using adsorptive transfer stripping technique in connection with differential pulse voltammetry*. Electroanalysis, 2007. **19**(2-3): p. 339-347.
16. Adam, V., et al., *Study of metallothionein modified electrode surface behaviour in the presence of heavy metal ions-biosensor*. Electroanalysis, 2005. **17**(18): p. 1649-1657.
17. Huska, D., et al., *Microfluidic robotic device coupled with electrochemical sensor field for handling of paramagnetic micro-particles as a tool for determination of plant mRNA*. Microchim. Acta, 2011. **173**(1-2): p. 189-197.
18. Krizkova, S., et al., *A suggestion of electrochemical biosensor for study of platinum(II)-DNA interactions*. Electroanalysis, 2007. **19**(2-3): p. 331-338.
19. Majzlik, P., et al., *Influence of Zinc(II) and Copper(II) Ions on Streptomyces Bacteria Revealed by Electrochemistry*. Int. J. Electrochem. Sci., 2011. **6**: p. 2171-2191.
20. Prasek, J., et al., *New hydrodynamic electrochemical arrangement for cadmium ions detection using thick-film chemical sensor electrodes*. Sensors, 2006. **6**(11): p. 1498-1512



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost