

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fakulta přírodovědecká

Katedra analytické chemie

**NANOMATERIÁLY A NANOTECHNOLOGIE
V ANALYTICKÉ CHEMII**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce:

Lucie Borovcová

Studijní obor:

B 1407 chemie

Vedoucí bakalářské práce:

prof. RNDr. Lemr Karel, Ph. D.

Olomouc 2010

SOUHRN

Bakalářská práce charakterizuje nanočástice a nanotechnologie v souvislosti s jejich aplikací v analytické chemii.

V úvodu jsou definovány základní pojmy a popsána historie „nanosvěta“. V další části práce jsou rozebírány jednotlivé materiály a jejich možné aplikace. Nanočástice mají široké uplatnění v každodenním životě např. v medicíně k cílené dopravě léčiv, v zemědělství k výrobě pomůcek pro klíčení aj. S nanočásticemi jsou spojena i možná rizika, která mohou přinášet (dopad na lidské zdraví a životní prostředí).

V závěrečných kapitolách je popsáno možné využití nanočástic v různých metodách analytické chemie a také analýza těchto unikátních materiálů. V analytických metodách se využívají např. ke zlepšení selektivity, rychlosti, citlivosti. Nanočástice slouží k modifikaci elektrod, jako stacionární fáze, matrice v hmotnostní spektrometrii atd. K analýze a charakterizaci nanočástic se využívá z analytických metod transmisní elektronová mikroskopie (TEM), mikroskopie atomárních sil (AFM) aj. Kombinací analytických metod získáme cenné informace o vlastnostech nanočástic i o souvislostech mezi jejich složením, rozměry a vlastnostmi.

Děkuji svému vedoucímu bakalářské práce prof. RNDr. Karlovi Lemrovi, Ph. D. za zájem, cenné rady a čas, který věnoval mé práci. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Lucii Hartmanové za rady a připomínky, čímž mi pomohla ke zpracování zadané práce.

Poděkování patří rovněž mé rodině za jejich podporu po celou dobu mého studia.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie, Přírodovědecké Fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. ZÁKLADNÍ POJMY V OBLASTI NANOMATERIÁLŮ	
A NANOTECHNOLOGIE	2
2.1. Proč předpona nano?	2
2.2. Nanotechnologie	2
2.3. Definice a pojmy	3
3. HISTORIE NANOTECHNOLOGIÍ	4
4. APLIKACE NANOTECHNOLOGIÍ A NANOMATERIÁLŮ	6
4.1. Nanomateriály	6
4.2. Aplikace nanomateriálů	8
5. MOŽNÁ RIZIKA POUŽÍVÁNÍ NANOMATERIÁLŮ	10
6. VÝZNAM NANOMATERIÁLŮ A NANOTECHNOLOGIÍ V SOUČASNÉ ANALYTICKÉ CHEMII	11
6.1. Design analytických nanosystémů	11
6.2. Použití nanočástic v analytických procesech	12
6.2.1. Spektrální metody	13
6.2.2. Elektrochemické metody	15
6.2.3. Separační metody	16
6.2.4. Hmotnostní spektrometrie (MS - Mass spectrometry)	18
7. CHARAKTERIZACE A ANALÝZA NANOMATERIÁLŮ	21
8. ZÁVĚR	24
9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	26
10. SEZNAM ZKRATEK	29

1. ÚVOD

Slova s předponou nano- jsou v současnosti skloňována ve všech pádech. Vědci se zabývají nejen samotnou přípravou nanomateriálů, ale důležitým cílem je jejich aplikace. Rozšiřují spektrum využití nanočástic v různých oblastech každodenního života, např. použití nanočástic v textilním průmyslu k výrobě hydrofobních, nemačkových a nešpinících se tkanin, ve stavebnictví jako nové izolační materiály nebo v lékařství, kde hrají nanočástice důležitou roli ve vývoji cílené dopravy léčiv atd. V neposlední řadě je také kladen důraz na rizika, která nanočástice mohou přinášet (dopad na lidské zdraví a životní prostředí).

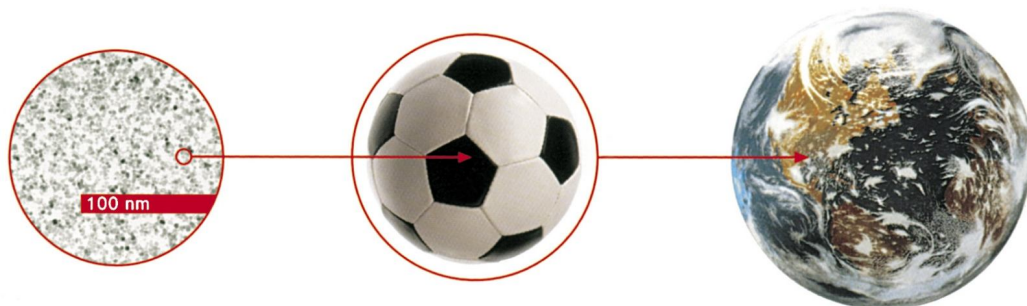
Svůj význam mají nanomateriály a nanotechnologie i v analytické chemii. Nanočástice jsou nejen analytickým nástrojem, ale také se stávají předmětem analýz. Mnohé analytické metody by mohly přispět k charakterizaci i stanovení nanočástic, při sledování jejich osudu např. v životním prostředí. Jedna z metod, která by mohla být v této oblasti úspěšná je hmotnostní spektrometrie. Předložená bakalářská práce shrnuje vybrané poznatky o využití nanočástic v analytické chemii, o jejich analýze včetně analýzy hmotnostní spektrometrií (MS - Mass spectrometry).

2. ZÁKLADNÍ POJMY V OBLASTI NANOMATERIÁLŮ A NANOTECHNOLOGIE

2.1. Proč předpona nano?

Předpona nano- je spojena s objevy nových materiálů, procesů a jevů v neobvykle malých rozměrech. Svět v rozměru nanometrů je velmi malý (Obr. 1). Velikosti struktur materiálů se pohybují v měřítku několika nanometrů (cca od 1nm do 100 nm) minimálně v jednom rozměru. Výroba těchto „nanoobjektů“ je významná nejen proto, že tyto objekty jsou tisíckrát menší než při použití běžných technologií, ale především pro jejich jedinečné elektrické, tepelné, magnetické, optické a další vlastnosti, které jsou důsledkem uvedených rozměrů^{1, 2, 3}.

Používání předpony nano- je dnes velmi populární. V souvislosti s nanotechnologiemi by předpona nano- měla být používána ve spojení s nanomateriály, nanostrukturami, nanozařizeními, které nevyužívají pouze nanometrické rozměry, ale také výjimečné vlastnosti nanosvěta¹.



Obr. 1. Poměr velikosti fotbalového míče ke struktuře o rozměrech 100 nm je přibližně stejný jako poměr velikosti zeměkoule k danému fotbalovému míči. (převzato z cit.³)

2.2. Nanotechnologie

V oblasti technologií jsou nanotechnologie v dnešní době hodně diskutované téma. Nanotechnologie doslova znamenají: „technologie, které pracují v nanorozměrech“¹. Jsou využívány v běžném životě např. v lékařství k cílené dopravě léčiv, ve strojírenství k výrobě materiálů, které jsou tvrdší a lehčí, v elektronice a v mnoha dalších odvětvích. Nanotechnologie zahrnují nejen konečné výrobky, ale zabývají se i využitím různých

fyzikálních, chemických a biologických systémů složených z částic velmi malých rozměrů. Konstrukčními prvky jsou nejen molekuly, ale i samotné atomy. V rámci nanotechnologií se také věnuje pozornost vzájemnému spojování výsledných nanostruktur do větších systémů. O nanotechnologiích se říká, že budou další průmyslovou revolucí, jelikož slibují zásadní objevy v různých oblastech¹.

Nanotechnologie můžeme rozdělit na čtyři hlavní oblasti podle aplikace:

- a) nanobiotechnologie (nanomedicína)
- b) nanomateriály
- c) nanoelektronika
- d) nanosenzory/nanozařízení, nanotechnologická instrumentace a nanometrologie

Právě poslední bod je přímo spojen s analytickou vědou¹.

2.3. Definice a pojmy

Nanověda - „studium jevů a manipulace s materiály na atomové, molekulární a supramolekulární úrovni, kde se vlastnosti výrazně liší od vlastností pozorovaných u větších objektů.“^{3, 4, 5}

Nanostuktura - „je struktura s uspořádáním částic v rozměrech nanometrů.“⁵

Nanotechnologie - „Technologie, která se zabývá projektováním, charakterizací, produkcí a používáním struktur, zařízení a systémů v měřítku řádově nanometrů (obvykle 1-100 nm).“⁵ Za jednoho ze zakladatelů nanotechnologie je považován Richard P. Feynman.

Nanomateriály - „jsou definované jako materiály, které mají strukturované komponenty s alespoň jedním rozměrem menším než 100 nm. Materiály, které mají jeden rozměr v nanometrickém měřítku jsou *vrstvy* - (tenké filmy či povrchové nátěry). Materiály, které mají dva rozměry v měřítku nanometrů, jsou *nanodrátky a nanotrubičky*. Poslední jsou materiály, které mají tři rozměry v měřítku nanometrů – *částice sraženin, koloidy a kvantové tečky a nanokrystaly*.“⁵

Nanočástice - „jsou částice menší než 100 nm v průměru, které vykazují lepší vlastnosti ve srovnání s většími částicemi ze stejného materiálu nebo zcela nové odlišné vlastnosti, kterými větší částice nedisponuje.“⁵

Nanodrátky - „jsou velmi jemné drátky nebo lineární pole bodů vyrobené z nejrůznějších materiálů.“⁵

3. HISTORIE NANOTECHNOLOGIÍ

První poznatky o nanočásticích pocházejí z Egypta a Číny z období pátého nebo čtvrtého století př. n. l.². Tyto poznatky jsou spjaty s objevy „rozpustného zlata“, které mělo své využití jak v estetické oblasti - výroba barevné keramiky, rubínového skla (právě částice v rozměrech nanometrů způsobovaly jedinečnou barevnost skla), tak i pro léčebné účely - srdeční a sexuální problémy, úplavice, epilepsie, nádory a pro diagnózu syfilis^{2, 6}.

První průkopníci nanotechnologie

V roce 1857 se Faradayovi podařilo získat koloidní zlato redukcí vodného roztoku tetrachlorozlata. O čtyři roky později Grahamen přišel s termínem koloid, který pochází z francouzského *colle* (*koloid*). V tomto období byly připraveny i další koloidní kovy⁶.

Na svůj rozkvět si nanotechnologie musela počkat ještě jedno století, kdy Richard P. Feynman přichází se svou vizí, kterou představil na zasedání Americké fyzikální společnosti na Californské technologické univerzitě (CALTECH) 29. prosince 1959 (Obr. 2). Feynmannova vize nesla název „*There is plenty of room at the bottom*“ („*Tam dole je spousta místa*“) a soustředila se na oblast „nanosvět“.

„Rád bych teď popsal obor,“ řekl Feynman, „v němž bylo vykonáno ještě málo, ale jenž v principu může zaznamenat obrovský rozvoj. Chci mluvit o problému, jak připravovat systémy o velmi malých rozměrech a kontrolovat jejich vlastnosti.“ Po tomto úvodu předložil slavný fyzik překvapenému publiku legendární otázku: „Proč bychom nemohli zapsat na špendlíkovou hlavičku všech 24 dílů encyklopedie Britaniky?“

Feynmann dokazuje, že přírodní zákony nám nejen nebrání, ale i ukazují jakým způsobem text na tak malou plochu napsat. Feynman vychází z předpokladu, že veškeré informace z knih by byly zapsány ve formě krychliček o hraně 0,1 nm! Od možnosti zápisu se Feynmann dostává k možnosti ovlivňovat na atomární úrovni chemické reakce. Využití a manipulace s atomy je jádro Feynmanovy přednášky².

V 50. letech Richarda P. Feynmana vědci nebrali až tak vážně. Lidé však „nezaháleli“. V následujících dvou desetiletích došlo k miniaturizaci v elektronice, stolní počítače se dostaly na pracovní stoly a v dnešní době jsou součástí téměř každé domácnosti. Pro studium malých objektů byly vyvinuty citlivé metody jako jsou např. skenovací tunelová mikroskopie (STM - Scanning Tunneling Microscope) a mikroskopie atomárních sil

(AFM - Atomic Force Microscope). Od počátku 90. let se úspěšně experimentuje s objekty v nanorozměrech².

Richard P. Feynman se narodil v New Yorku 11. května 1918. Patřil k největším fyzikům 20. století. Studoval na technologickém institutu v Massachusetts a doktorát složil na Princetonské univerzitě. Během války pracoval na projektu atomové bomby. V roce 1945 byl jmenován profesorem teoretické fyziky na Cornellově univerzitě a od roku 1950 působil jako profesor na Californské technologické univerzitě (CALTECH). V roce 1965 mu byla spolu se dvěma dalšími fyziky udělena Nobelova cena za fyziku - za rozvinutí kvantové elektrodynamiky. Vypracoval techniku popisu reakcí elementárních částic poskytující alternativní náhled na chápání kvantové fyziky (Feynmanovy diagramy). Zemřel roku 1988 na selhání ledvin způsobené rakovinou².



Obr. 2. Richard P. Feynman, CALTECH, 29. prosince 1959. (převzato z cit.²)

Feynmannovy myšlenky byly shromážděny v knihách „Stroje stvoření: Nástup éry nanotechnologie“ a „Nanosystémy“, které publikoval Kim Eric Drexler².

Po padesáti letech od představení Feynmannovy vize nacházejí nanomateriály řadu zajímavých uplatnění a tato oblast se nadále prudce rozvíjí.

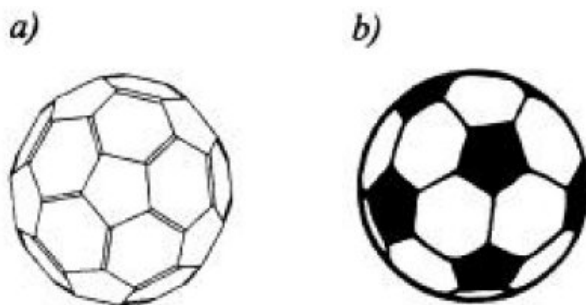
4. APLIKACE NANOTECHNOLOGIÍ A NANOMATERIÁLŮ

Již na začátku samotné přípravy nanočástic musejí být zváženy následné aplikace. K přípravě jsou využívány různé metody, které umožňují tvorbu nanočástic různých velikostí, tvarů a také požadovaných chemických a fyzikálních vlastností. K získání koloidních suspenzí kovů se nejvíce využívá redukce solí přechodných kovů v roztoku. Polymerní nanočástice se připravují většinou řízenou polymerací ve vodě působením peroxidu vodíku, tepla nebo ultrazvuku⁶.

4.1. Nanomateriály

Mezi materiály, které se uplatňují v nanotechnologiích, jsou řazeny *uhlíkové nanočástice* [fullereny, uhlíkové nanotrubičky (tubuleny), uhlíkové cibule, fullerenové prsteny, polymery atd.] a *anorganické nanočástice* (kvantové tečky, nanočástice zlata, stříbra a nanočástice mnoha dalších kovů).

K významné skupině nanomateriálů patří *fullereny* (Obr. 3), které byly pojmenovány po architektu Richardu Buckminsteru Fullerovi, který projektoval konstrukce podobné těmto ikosaedrům.



Obr. 3. Podobnost mezi a) fullerenem b) fotbalovým míčem. (převzato z cit.⁷)

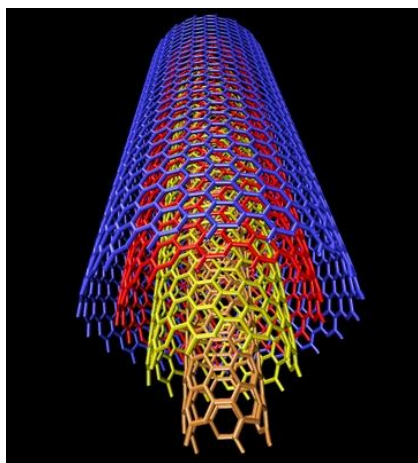
Fullereny jsou považovány za třetí alotropickou modifikaci uhlíku vedle grafitu a diamantu, přičemž se jedná o kondenzované polycyklické klecovité struktury. Vytvářejí přednostně pěti- a šestiúhelníky, ale mohou se skládat i do sedmiúhelníků. Kulovité fullereny jsou označovány jako „*buckyballs*“ a válcovité se nazývají „*buckytubes*“ - uhlíkové nanotrubičky⁸.

Fullereny se prvně získaly z fullerenových sazí, které vznikaly při ochlazení uhlíkového plazmatu, vytvořeného elektrickým obloukem mezi dvěma grafitovými

elektrodami (proud cca 40 – 60 A). Děj probíhá v prostředí inertního plynu (helia). Fullereny byly také připraveny v plameni různých organických látek. Vzestup poptávky po fullerenech vyvolal rozvoj jejich průmyslové výroby a v důsledku snížení ceny⁸.

V současné době je výzkum fullerenů soustředěn na využití těchto látek jako nových perspektivních materiálů. Fullereny mají mnoho významných vlastností - pevnost, magnetické vlastnosti, supravodivost⁸.

Další neobvyklou strukturou uhlíku jsou uhlíkové nanotrubičky (tubuley) - (CNTs - *carbon nanotubes*), což jsou podlouhlé útvary, jejichž stěny jsou tvořeny atomy uhlíku. Byly objeveny v roce 1991. Nanotrubičky existují jednovrstvé (SWNTs - *single-walled carbon nanotubes*) i vícevrstvé (MWNTs - *multiple-walled carbon nanotubes*) (Obr. 4). Tyto útvary se dají získat různými technikami, nejčastěji se však využívá elektrického oblouku mezi grafitovými elektrodami obvykle v přítomnosti katalyzátorů (Fe, Co, Ni) nebo laserové ablace uhlíkového povrchu v peci⁵. Uhlíkové nanotrubičky se dnes vyrábějí pro vědecké účely. Nevýhodou je jejich cena, která je mnohem vyšší, než je cena zlata. Další nevýhodou je, že tyto nanostruktury nejsou dostupné jako čistá individua z hlediska délky, šířky, popř. počtu vrstev, ale vždy se jedná o směs. Uhlíkové nanotrubičky se většinou vyskytují ve formě provazců a svazků (mezi jednotlivými trubičkami se uplatňuje interakce van der Waalsovými silami), které vytvářejí kompaktní nerozpustnou hmotu⁸.



Obr. 4. Vícevrstvé nanotrubičky (převzato z cit.⁹)

Mezi uhlíkové útvary dále patří tzv. uhlíkové cibule (carbon onions). V podstatě se jedná o vrstvení, kdy kolem nejmenšího fullerenu vyrůstají další a další vrstvy, takže v konečném stavu tento útvar připomíná cibuli. Uhlíkové cibule se získávají modifikací metod založených na elektrickém oblouku mezi grafitovými elektrodami⁸.

Druhou skupinou jsou anorganické nanočástice, do které řadíme *kvantové tečky* (*quantum dots*), což jsou shluky atomů na povrchu materiálu. Tyto útvary mají průměr okolo 30 nm a výšku 8 nm. Kvantové tečky mají schopnost pohltit a zpětně vyzářit světlo různých vlnových délek (barev). Barva závisí na velikosti kvantových teček tzn. různé velikosti mají různé fluorescenční maxima (Obr. 5). Své uplatnění našly v biomedicínských výzkumech a mikroelektronice¹⁰.



Obr. 5. Fluoreskující roztoky CdSe kvantových teček. Každý z těchto roztoků obsahuje stejnou látku s různými velikostmi kvantových teček. Velikost kvantových teček se pohybuje v rozmezí 3,2 – 5,8 nm. (převzato z cit.¹¹)

4.2. Aplikace nanomateriálů

Nanotechnologie a nanomateriály se uplatňují a zasahují v mnoha odvětvích běžného každodenního života.

Nanomedicína (aplikace nanobiotechnologie v lékařství)^{2, 14}

- farmacie - objevy nových léků, cílená doprava léků - nanočástice jsou schopny nést lék a stávají se jeho dopravci
- cílení likvidace tumorů - nanočástice se nejčastěji využívají při léčbě rakoviny prostaty
- výroba implantátů z nanomateriálů - umělé klouby, chlopně, náhrada tkání
- operační nářadí, nanoroboti
- genetické analýzy
- biočipy a screening
- desinfekční roztoky nové generace, antibakteriální hygienické kapesníčky

Strojírenství, stavebnictví^{2, 10, 13}

- nové superpevné konstrukční materiály, které jsou tvrdší a lehčí
- výroba materiálů s anti-korozními vlastnostmi, křehko-organické nanonátěry jsou využívány k ochraně proti korozi
- materiály s nízkým třením, odolnější proti poškrábání
- nové izolační materiály, samočisticí fasádní nátěry
- antiadhezní obklady

Elektronika^{2, 10}

- vysokokapacitní záznamová média
- fotomateriály, fotočlánky s dlouhou životností
- palivové články
- displeje, které jsou levnější, jasnější, větší, dále také vysoce vodivé materiály

Chemický průmysl^{2, 13}

- nanočástice železa se využívají jako katalyzátory, absorbery

Optický průmysl^{2, 10}

- optické filtry
- fotonické krystaly a fotonická vlákna

Automobilový průmysl²

- nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel

Vojenský průmysl²

- nanosenzory k detekci biologických patogenů
- konstrukční prvky raketoplánů

Textilní průmysl²

- výroba nemačkových, hydrofobních a nešpinících se tkanin

Životní prostředí^{10, 14}

- pomůcky ke klíčení
- účinnější a efektivnější filtrace vody
- čištění průmyslových emisí
- nanočástice oxidů železa se využívají v dekontaminačních technologiích

Kosmický průmysl²

- odolné povrchy satelitů

5. MOŽNÁ RIZIKA POUŽÍVÁNÍ NANOMATERIÁLŮ

Rostoucí výroba nanočástic spolu s využitím v různých oborech v sobě nese i možná rizika spojená s jejich působením na lidské zdraví, životní prostředí atd.

Nanočástice vznikají přírodními procesy, např. ty, které jsou součástí atmosférického prachu, se vytváří při přírodních událostech (sopečné erupce, požár lesa aj.). Vznikají i jako vedlejší nežádoucí produkt v důsledku průmyslových procesů (např. při uvolňování v podobě par během svařování, tavení kovů, jsou součástí automobilových výfukových plynů a setkáváme se s nimi i v průmyslové výrobě)¹⁰.

Další miliony tun nanočástic jsou ročně vyrobeny cíleně pro komerční účely. Nanočástice oxidu titaničitého jsou přidávány do opalovacích krémů a barviv, nanočástice oxidu křemičitého mají své uplatnění jako pevné mazivo, kovové nanočástice slouží ke zlepšení životního prostředí (např. nanočástice oxidu železa se využívají v dekontaminačních technologiích) atd. Zvyšující se produkce a používání nanomateriálů má za následek rostoucí hromadění těchto materiálů v životním prostředí. Jejich kumulace může mít negativní vliv na lidské zdraví i dopad na životní prostředí¹⁵.

Toxicita nanočástic

Nebezpečnost látky (materiálu) nezávisí pouze na její toxicitě, ale také na tom, zda může daná látka přijít do kontaktu s živými buňkami. V této souvislosti je třeba mít na zřeteli, že přírodní koloidy i nanočástice v životním prostředí mohou reagovat nejen spolu navzájem, ale také s jinými většími částicemi. Jedním z dalších faktorů je modifikace nanomateriálu působením světla, oxidovadel či mikroorganismů. Ke změně povrchu nanočástice může dojít chemickou (i biologickou) modifikací nebo degradací. Nanočástice mohou být také pokryty např. organickým materiálem. Svrchní vrstva, agregace a možná degradace do značné míry určují biologickou dostupnost a chování nanočástic během jejich transportu v povrchových a podzemních vodách nebo při ukládání do sedimentů či půd.

Nanočástice ovlivňují životní prostředí následujícími procesy¹⁵:

1. Působení na rostliny a živočichy.
2. Ovlivňování dostupnosti živin, ale i toxických látek.
3. Interakce s přírodními organickými sloučeninami.
4. Změny mikrostruktur v životním prostředí.

Samotná nanočástice nemusí být toxická, ale může interagovat s toxickou organickou látkou. Nanočástice mohou škodlivou látku adsorbovat, čímž se snižuje koncentrace její volné formy a dochází k zeslabení účinku na organismy. Někdy ale dochází k průniku nanočástice s adsorbovanou toxickou látkou do buněk, což se může naopak projevit toxickým účinkem. Na organismus působí samotná toxická látka nebo společně tato látka a nanočástice¹⁵.

6. VÝZNAM NANOMATERIÁLŮ A NANOTECHNOLOGIÍ V SOUČASNÉ ANALYTICKÉ CHEMII

Z hlediska analytické chemie, podobně jako u jiných oborů, je zásadní změna fyzikálně-chemických vlastností oproti vlastnostem známých z mikro- a makrosvěta.

Uplatňují se dva zvláště významné rozdíly: 1) poměr - plocha/objem 2) chemická reaktivita. Obojí je u nanomateriálů a nanočástic mnohem vyšší než u mikro- nebo makromateriálů. V důsledku popsaných rozdílů se mnoho vlastností (optické, elektrické, tepelné, magnetické aj.) odlišují od vlastností mikro- a makrolátek.

Hlavní oblastí využití nanotechnologií v analytické chemii jsou nanosenzory/nanozařízení, nanotechnologické instrumentace a nanometrologie, které jsou aplikovány např. při monitorování výrobních procesů, charakterizaci a využití konečných produktů¹⁶.

6.1. Design analytických nanosystémů

Analytický nanosystém (Schéma I) je definovaný jako „instrument nebo zařízení, které disponuje nanometrickými rozměry a závisí na typických fyzikálně-chemických interakcích vyplývajících z nanorozměrů.“ Tato ilustrace je pouze ideální situace. Potřebujeme mikrokomponenty, které by propojily nanosvět s makrosvětem¹⁶.

Nanometrické systémy jsou určeny pro experimenty v nanorozměrech a představují určitý stupeň miniaturizace. Samotné nanometrické systémy však nevyužívají mimořádných vlastností nanomateriálů, ale je třeba poznamenat, že průběh analytického děje může být touto miniaturizací významně ovlivněn.

Nanotechnologie naopak nemusí nutně znamenat miniaturní zařízení, ale nezbytnou součástí analytického systému je nanomateriál, jehož výjimečné vlastnosti určují významným způsobem parametry tohoto systému¹⁶.

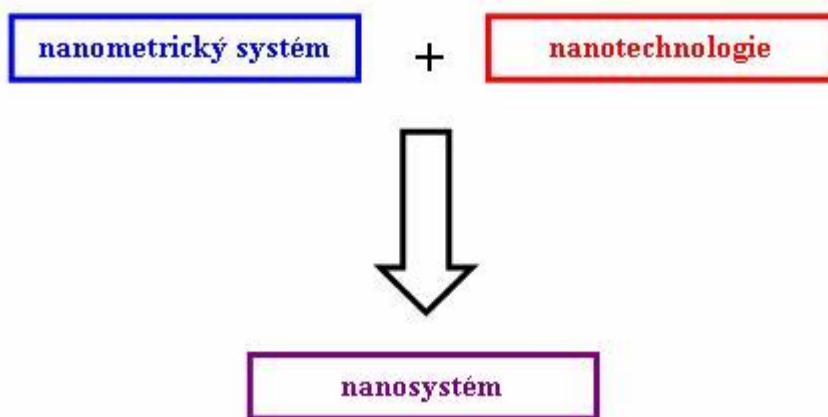


Schéma I. Spojením nanometrického systému a nanotechnologie dostáváme analytický nanosystém, který v sobě zahrnuje vlastnosti obojího¹⁶.

6.2. Použití nanočástic v analytických procesech

Cílem je využít výborných vlastností nanočástic, jak ke zlepšení zavedených analytických metod, tak k rozvoji nových metod. Používání nanočástic v analytických procesech by mělo vést ke zlepšení selektivity, citlivosti, rychlosti měření, zmenšování systémů nebo k mobilitě analytického systému^{6, 15}.

Nanočástice mohou být používány v jednotlivých metodách buď samotné nebo vhodně modifikované. Touto modifikací může být vazba nanočástice k povrchu nebo navázání vhodné látky na nanočástici.

K nanočásticím nejčastěji používaným v současnosti v analytické chemii patří¹⁶:

- a) nanočástice oxidů křemíku
- b) uhlíkové nanočástice, hlavně fullereny a uhlíkové nanotrubičky
- c) organické polymerní nanočástice
- d) kovové částice (kvantové tečky, nanočástice zlata atd.)
- e) supramolekulární agregáty (nanomicely, nanováčky)

V analytické chemii se využívají nanočástice díky svým dobrým chemickým, elektrickým, optickým, tepelným a magnetickým vlastnostem (Tab. I).

<i>Nanomateriály v analytické chemii</i>					
využívané vlastnosti	nanočástice oxidu křemíku	kovové nanočástice (kvantové tečky, zlaté nanočástice)	uhlíkové nanočástice (fullereny, uhlíkové nanotrubičky)	organické polymerní nanočástice	nanomicely, nanováčky
chemické	***	*	***	***	***
elektrické	-	***	***	*	-
optické	-	***	***	-	-
tepelné	-	*	*	-	-
magnetické	-	***	-	-	-

Tabulka I. Druhy nanočástic a využívané vlastnosti (využitelnost vlastností v analytických systémech: *** = velmi dobrá, * = dobrá, - = nevykazují tyto vlastnosti)¹⁶.

V rámci jednotlivých skupin analytických metod lze nalézt řadu příkladů uplatnění nanočástic.

6.2.1. Spektrální metody

Spektrální metody studují a využívají jevy, k nimž dochází při interakci látky s elektromagnetickým zářením. Mnohé nanočástice vykazují nebo zprostředkovávají interakce se zářením. Mezi spektrální metody, které využívají nanočástic patří metody absorpční spektrometrie v UV/VIS oblasti (ultrafialová a viditelná oblast spektra) a IR (infračervené spektrometrie), SERS (spektrometrie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu), metody založené na rozptylu světla (rezonančním, dynamickém) a luminiscenční metody⁶.

Absorpční metody

Valenční elektrony nanočástic některých kovů vykazují schopnost kolektivních oscilací, které umožňují sledovat tzv. plasmonové rezonance. Důsledkem tohoto jevu je intenzivní absorpční pás ve viditelné oblasti spektra, který je také závislý na míře agregace nanočástic⁶.

Tento přístup byl aplikován při stanovení lithných iontů ve vodném prostředí v přítomnosti nanočástic zlata modifikovaných 1,10-fenantrolinem. Na ligand se váží lithné ionty, vznik komplexu způsobí shluknutí nanočástic zlata, což se projeví intenzivnějším absorpčním pásem¹⁷.

Uvedený princip byl také využit k analýze řady organických molekul, např. k selektivnímu a rychlému kolorimetrickému stanovení proteinu (concanvalin A)

v submikromolárních koncentracích pomocí nanočástic zlata modifikovaných manosou. Derivát manosy byl zakotven pomocí dvouuhlíkového raménka a poskytl vazebná místa pro selektivní interakci stanovovaného proteinu¹⁸.

Rozptylové metody

Zde se nejčastěji využívá dvou technik a to povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) a rezonanční rozptyl laserového záření (RLS). SERS využívá posunu vlnových délek rozptýleného záření (Ramanův jev), který je mnohonásobně zesílený plasmonovou rezonancí. U RLS nedochází k posunu vlnových délek, ale dochází k plasmonové rezonanci a také dochází k zesílení intenzity rozptýleného záření⁶.

Technika SERS ve spojení s nanočásticemi stříbra byla použita pro přímou identifikaci antrachinonových barviv z obrazů (bez potřeby extrakce). Mikroskopické fragmenty vzorku z obrazů byly potažené vrstvičkou nanočástic stříbra. Následně charakteristická SERS spektra umožnila identifikovat barviva. Tento postup by mohl být užitečný pro analýzy barviv nejen z obrazů, ale i z textilií a rukopisů¹⁹. Kromě nanočástic kovů bylo použito v technice SERS i polovodivých nanočástic TiO₂ (cit.²⁰).

Luminiscenční metody

Při interakci vhodně modifikované nanočástice s cílovou látkou dochází ke změně fluorescence např. v důsledku uvolnění fluoroforu původně navázaného k povrchu této nanočástice.

Princip byl aplikován k rozpoznávání a detekci specifických DNA sekvencí. Nanočástice zlata byly modifikovány oligonukleotidovým řetězcem zakončeným fluoroforem. Fluorofor současně interagoval s povrchem nanočástice. V důsledku této interakce se neprojevovala fluorescence. Pokud byla ve vzorku přítomná cílová (detekovaná) sekvence DNA došlo k její interakci se značeným oligonukleotidovým řetězcem, což způsobilo změnu konformace tohoto řetězce a vzdálení fluoroforu od povrchu nanočástice zlata. Tyto strukturní změny způsobily fluorescenční signál, který je charakteristický pro zkoumanou DNA sekvenci²¹.

Koloidní polovodivé nanočástice tzv. kvantové tečky CdSe modifikované 11-merkaptoundekanovou kyselinou sloužily jako fluorescenční značky při stanovení lysozymu ve vaječném bílku. Za optimálních podmínek je odezva fluorescence CdSe lineárně

úměrná množství lysozymu v oblasti 0,20 – 26,0 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ a mez detekce je 0,115 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ (cit.²²).

6.2.2. *Elektrochemické metody*

Voltametrické metody

U těchto metod se využívá modifikace povrchu elektrod vhodnými nanočásticemi. Používají se klasické elektrody i mikroelektrody⁶. Voltametrické metody se používají k charakterizaci nanočástic, k analýze a sledování odezvy biologických systémů. V podstatě se využívají dva postupy detekce²³ - *přímý* - bez předchozího rozpouštění nanočástic

- *nepřímý* - a) buď dochází k rozpouštění nanočástic
s následnou analýzou získaného iontu

- b) sledují se přeměny jiných látek
katalyzované nanočásticemi

Elektrody modifikované nanočásticemi umožnily řádově snížit meze detekce. Samotná modifikace elektrody nanočásticemi zlata, na jejichž povrchu byl navázán poly(L-laktid), byla provedena pomocí cyklické voltametrie. Elektrody byly aplikovány ke stanovení As^{3+} iontů diferenční anodickou rozpouštěcí voltametrií s detekčním limitem 0,09 ppb²⁴. Toto stanovení nebylo rušeno ostatními ionty v řádově vyšších koncentracích. Uplatnitelnost navrženého stanovení As^{3+} iontů byla prokázána při detekci těchto iontů z kontaminované povrchové a podzemní vody z oblasti na jihozápadním pobřeží Taiwanu, kde zdejší obyvatelé onemocněli nemocí „Blackfoot“²⁴.

Dalším příkladem jsou vícestěnné uhlíkové nanotrubičky spolu s mikročásticemi mědi obsažené na pastových elektrodách, které sloužily jako amperometrický detektor pro aminokyseliny v průtokové injekční analýze (FIA) a v kapilární zonové elektroforéze (CZE). Detekce je možná pro elektroaktivní i neelektroaktivní aminokyseliny při fyziologickém pH²⁵. Tato detekce byla také použita pro citlivé a rychlé stanovení albuminu rovněž při fyziologickém pH²⁶.

Nanočástice jsou v důsledku svých výborných elektrochemických vlastností často přidávány do směsi, aby ulehčily elektronový transport mezi látkami v roztoku. Nanočástice zmenšují znečištění elektrodového povrchu, zlepšují elektrokatalytické působení a také usnadňují procesy, kterých se účastní imobilizované biomolekuly, jako jsou enzymy nebo protilátky na elektrodovém povrchu¹⁶.

Potenciometrické metody

Nanočástice byly využity k přípravě iontově selektivní elektrody, senzorického pole nebo elektronického jazyku⁶.

Bylo vytvořeno senzorické pole na bázi modifikovaných nanočástic zlata, které umožňovalo detekci těkavých organických látek. Úspěšná detekce organických těkavých látek se opírala o současné vyhodnocení signálů z jednotlivých senzorů²⁷.

Na chromové elektrody, tvořící elektronický jazyk, byly nanесeny postupně vrstvy nanočástic modifikované poly(o-ethoxyanilínem), chitosanem, chitosan-poly(metakrylovou kyselinou). Takto modifikované elektrody senzorického pole (elektronického jazyka) jsou vhodné k detekci iontů mědi ve vodných roztocích²⁸.

Uhlíkové nanotrubičky mají své uplatnění v přípravě elektrochemických biosenzorů. Nejen jedinečné vlastnosti uhlíkových nanotrubiček v kombinaci se silnými rozpoznávacími vlastnostmi biomolekul a elektrochemickými technikami představují možnost rozvoje biosenzorů. Vhodné jsou rovněž mnohé anorganické nanočástice modifikované biomolekulou pro přípravu elektrochemických biosenzorů^{29, 30}.

6.2.3. *Separační metody*

Díky požadavkům na rychlé analýzy i složitých vzorků je stále více kladen důraz na miniaturizaci. Miniaturizace je spojena se zmenšováním částic sorbentu, s využitím nanomateriálů i s technikou separace na čipu („lab on a chip“). Své uplatnění našly nanočástice v chromatografických technikách HPLC (vysoce účinná kapalinová chromatografie) a GC (plynová chromatografie), ale především v elektromigračních metodách CE (kapilární elektroforéza) a CEC (kapilární elektrochromatografie)⁶.

Polymerní nanočástice připravené z metakrylové kyseliny, methyl-metakrylátu a 1,1,1-trimethylolpropan trimetakrylátu srážecí polymerizační technikou byly následně suspendovány do elektrolytu, kde sloužily jako pseudostacionární fáze v kapilární elektrochromatografii ve spojení s ESI/MS (hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem). Metoda byla testována na separaci třech aminů. Vzájemné interakce mezi aminy a polymerními nanočásticemi byly převážně iontové. Při využití ortogonálního uspořádání iontového zdroje (elektrospeje) nedocházelo ke znečišťování rozhraní hmotnostního spektrometru nanočásticemi³¹.

Jednostěnné i víceštěnné nanotrubičky po pokrytí chirálním tenzidem sloužily pro enantiomerní separace efedrinu, norefedrinu a N-methylefedrinu. Separace byla úspěšná jen s víceštěnnými nanotrubičkami, s jednostěnnými se nezdařila³².

Jednu z dalších rolí mají nanočástice při čištění a zakoncentrování analytů ze vzorku. Využívá se schopnosti nanočástic adsorbovat látky na svém povrchu. Tyto vlastnosti byly využity při zakoncentrování stopového množství tetracyklinu, oxytetracyklinu a doxycyklinu z podzemní a povrchové vody. Zakoncentrování na víceštěnných nanotrubičkách bylo lepší než na jednostěnných vzhledem k jejich větší sorpční schopnosti. Zakoncentrování bylo provedeno v průtokovém systému, který byl přímo spojený se systémem kapilární elektroforézy s hmotnostní spektrometrickou detekcí³³.

K oddělení analytů adsorbovaných na nanočásticích ze směsi jsou vhodné magnetické nanočástice, které jednoduše izolujeme pomocí vnějšího magnetického pole. Nanočástice Fe_3O_4 sloužily jako pevná fáze k extrakci malých organických molekul např. triazinových pesticidů z velkých objemů vzorků. Kvantitativní extrakce bylo dosaženo během 10 minut. Po extrakci byly nanočástice Fe_3O_4 sesbírány pomocí vnějšího magnetického pole umístěného na spodku extrakční nádoby. Problém nastal při eluci analytů zadržených na nanočásticích Fe_3O_4 , avšak byl vyřešen rozpuštěním nanočástic roztokem HCl. Uvolněné analyty byly analyzovány vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií ve spojení s hmotnostně spektrometrickou detekcí. Metoda je určena ke stanovování triazinů ve vzorcích povrchové vody³⁴.

Významnou roli hrají uhlíkové nanotrubičky s molekulárním otiskem (MIPs) jako pevné sorbenty pro extrakci. Mikrometrické MIPs částice představují jeden z příkladů mikročástic zařazených do nanotechnologií, poněvadž interakce s analytem se uskutečňuje v nanometrickém rozsahu. MIPs a uhlíkové nanotrubičky se používají jako náplně mikrokolon¹⁶.

Své uplatnění jako stacionární fáze v plynové a kapalinové chromatografii mají také uhlíkové nanostruktury^{16, 35}. Jednostěnné uhlíkové nanotrubičky, které byly inkorporované do organického polymerního monolitu připraveného z etylen-dimethylakrylátu a vinylbenzylchloridu, sloužily jako stacionární fáze ve vysoce účinné kapalinové chromatografii a v kapilární elektrochromatografii. Výsledky experimentu ukázaly, že inkorporování jednostěnných uhlíkových nanotrubiček pomohlo zvýšit retenci malých neutrálních molekul v HPLC v systému obrácených fází. V systému kapilární

elektrochromatografie jednostěnné nanotrubičky vykazovaly zlepšení účinnosti separace pro peptidy a také ovlivnily jejich retenci³⁶.

Uhlíkové nanotrubičky byly využity jako selektivní membrány^{16, 35}. Membrány složené z uhlíkových nanotubiček tvoří umělé iontové kanálky, které jsou vysoce selektivní. Oblast aplikace je široká kromě využití v analytických procesech založených na separaci přes membránu, slouží např. k oddělení plynů pro palivové články, ke kontrole léčiv pro lékařské aplikace³⁵.

6.2.4. Hmotnostní spektrometrie (MS - Mass spectrometry)

Základem metody je vytvoření iontů v plynné fázi, které jsou dále separovány v hmotnostním analyzátoru podle hodnoty podílu m/z (m =hmotnost, z =náboj).

Principy hmotnostní spektrometrie byly objeveny na začátku 20. století J. J. Thomsonem³⁷.

Nejdůležitější části hmotnostního spektrometru jsou - iontový zdroj, hmotnostní analyzátor, detektor, vyhodnocovací zařízení (Schéma II). Výsledkem měření je *hmotnostní spektrum*, které udává závislost relativní intenzity iontového proudu na podílu m/z . Hmotnostní spektrometrie je rychlá, citlivá analytická metoda, která se využívá jak ke kvalitativní tak i ke kvantitativní analýze³⁷.

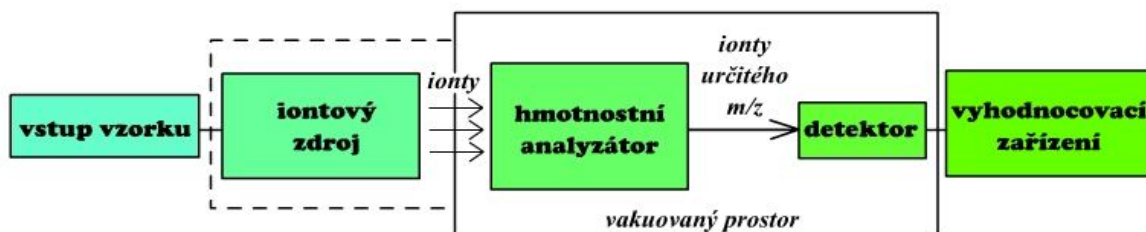


Schéma II. Instrumentace hmotnostního spektrometru³⁷.

Uplatnění nanočástic v hmotnostní spektrometrii

Uhlíkové nanotrubičky připravené z uhlí, pomocí metody obloukového výboje, sloužily jako matrice při desorpci/ionizaci laserem za účasti matrice (MALDI-TOF-MS) pro analýzu malých nízkomolekulových sloučenin. Tato nová metoda byla testována pro analýzy malých peptidů, organických sloučenin a cyklodextrinu. Uhlíkové nanotrubičky mohou přenášet primární energii laseru na analyt. Dochází k desorpci a ionizaci analytu

a zároveň k eliminaci interference matrice v hmotnostním spektru. Předpokládá se uplatnění této techniky pro velmi rychlé analýzy nízkomolekulových sloučenin v oblasti výzkumu metabolismu a charakterizace přírodních produktů³⁸.

Nanočástice zlata modifikované nilskou červení sloužily k selektivnímu zachycení analytů i jako matrice pro stanovení aminothiolů (glutathionu, cysteinu a homocysteinu) metodou desorpce/ionizace laserem za účasti povrchu (SALDI-MS). Použitelnost metody byla ověřena analýzou glutathionu v červených krvinkách a cysteinu v plasmě. Metoda není tak citlivá jako fluorescenční měření využívající agregace nanočástic po navázání aminothiolů, ale poskytuje velmi vysokou selektivitu. Použití modifikovaných nanočástic zlata jako matrice poskytuje řadu výhod oproti tradiční organické matrici (např. 2,5-dihydroxybenzoové kyselině) včetně jednoduchosti, citlivosti, selektivity a lepší opakovatelnosti³⁹.

Nanočástice diamantu (velikosti cca 100 nm) modifikované navázáním karboxylu a následně oxidované byly použity k zachycení proteinů ve velmi zředěných a znečištěných roztocích. Zachycené proteiny byly dále separovány centrifugací a okamžitě analyzovány metodou hmotnostní spektrometrie s desorpací/ionizací laserem za účasti matrice a separovány v průletovém analyzátoru (MALDI-TOF-MS). Metoda je rychlejší, efektivnější, jednotlivé operace v této metodě jsou jednodušší a není pozorováno rozšíření píků a hmotnostní posun v hmotnostním spektru ve srovnání s metodami, které využívají navázání proteinů na mikročástice. Nejnížší zjištěná koncentrace je 100 pmol/l proteinů o vysoké molekulové hmotnosti (např. cytochrome c, myoglobin, albumin) na 1 ml roztoku. Tato technika byla testována na lidském krevním séru. Metoda má svůj potenciál jako diagnostická pomůcka v klinických proteomických výzkumech⁴⁰.

Nanočástice zlata v toluenu sloužily k extrakci peptidů. Po extrakci byla kapalná fáze analyzována pomocí desorpce/ionizace laserem za účasti matrice za atmosférického tlaku (AP-MALDI). Pro mikroextrakci do jedné kapky (SDME metodu) bylo hledáno vhodné rozpouštědlo, doba extrakce, studován byl vliv pH. Postup je založen na kladném povrchovém náboji nanočástic zlata (přítomnost tetrabutylamonie) a volbě pH vodného roztoku, při kterém analyzované peptidy nesou kladný náboj. Byly identifikovány malé peptidy ve vodných roztocích a v moči (Leu- a Met- enkefaliny). Bylo dosaženo kvalitního signálu i v přítomnosti rušících složek vzorku jako jsou Triton X-100 a močovina⁴¹.

Pozornost byla také věnována nové neizotopové metodě založené na sandwichových typech imunoreakcí a hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Do jamek polystyrenových mikrotitračních destiček byl navázán lidský imunoglobulin G (IgG). Po přidání vzorku vznikl komplex tohoto imunoglobulinu (antigen) s králičí protilátkou. Následovalo promytí jamek a přidání nanočástic zlata modifikovaných kozí protilátkou, která se vážala do komplexu s králičí protilátkou (Schéma III). Po promytí byl komplex rozrušen 1% kyselinou dusičnou a uvolněné nanočástice zlata analyzovány pomocí ICP-MS. ICP-MS založená na neizotopové metodě může otevřít nové možnosti v oblasti biologických testů a klinické diagnózy⁴².

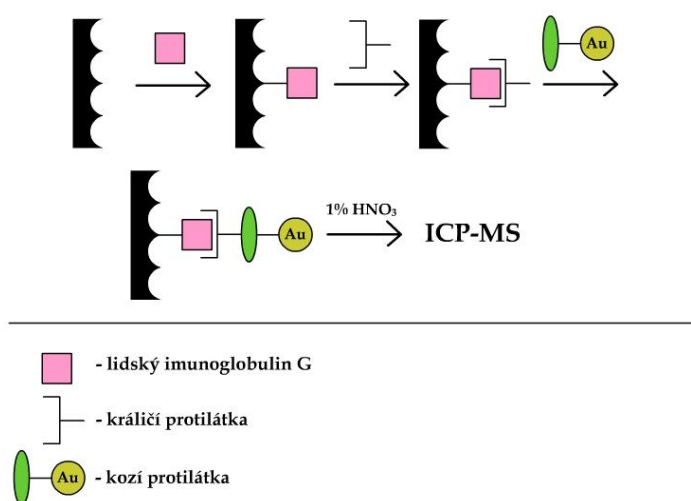


Schéma III. Sandwichový typ imunoreakce⁴².

7. CHARAKTERIZACE A ANALÝZA NANOMATERIÁLŮ

Spektrum využití nanočástic a nanomateriálů je stále pestřejší. Nacházejí své uplatnění v nejrůznějších oborech - ve stavebnictví, v elektronice, v chemickém průmyslu a v neposlední řadě i v medicíně. V důsledku rostoucí produkce nanočástic a jejich širšího využití se tyto materiály stávají v dnešní době stále častěji předmětem analýz.

V životním prostředí je sledována kumulace nanočástic. Různé analytické metody umožňují monitorování vlastností nanočástic např. reaktivita, ekotoxicita, odbourávání těchto nanočástic v životním prostředí^{10, 15}. Další oblasti, kde se sledují nanočástice, je potravinářský průmysl. Jsou zkoumány možné přeměny nanočástic v různých druzích potravin⁴³. Přeměny nanočástic jsou sledovány i v souvislosti s jejich průnikem do živých organismů včetně lidského. Bylo zjištěno, že při vstupu anorganických nanočástic do těla vdechnutím, kůží či nitrožilně se rychle objevují v játrech (až do 90%), dále v ledvinách a v orgánech s vysokou fagocytární aktivitou jako je kostní dřevina nebo slezina. Po určité době (od hodiny až měsíce) jsou nanočástice vyloučeny z těla močí a stolicí⁴⁴.

Vlastnosti nanočástic nejsou dané jen jejich složením a koncentrací, ale jejich možné chování a toxicita mohou být ovlivněny jejich nábojem, velikostí, velikostí povrchu, tvarem atd.¹⁰.

První pozorování objektů v nanorozměrech jsou spjata s Richardem Adolfem Zsigmondy (nositel Nobelovy ceny za chemii 1925), který začátkem dvacátého století použil k pozorování koloidních roztoků ultramikroskopii.

Při studiu vlastností nanočástic, jejich charakterizaci a analýze (např. v životním prostředí, v zemědělsko-potravinářském průmyslu, biologických systémech) jsou využívány mnohé analytické metody. Své uplatnění nacházejí: mnohé *mikroskopické techniky* - elektronová mikroskopie, metody studia povrchu - skenovací elektronová mikroskopie (SEM), mikroskopie atomárních sil (AFM), transmisní elektronová spektrometrie (TEM), *spektrální techniky* - např. nukleární magnetická rezonance (NMR), Ramanova spektrometrie, hmotnostní spektrometrie (MS). Užitečné informace lze získat pomocí absorpční spektrometrie (UV-VIS spektrometrie). *Elektroanalytické metody* - např. potenciometrie, voltametrie aj., *separační techniky* - chromatografické metody, kapilární elektroforéza (CE), separace tokem v silovém poli (FFF)^{6, 10, 15}.

Každá z technik má své výhody i nevýhody. Největší problém u technik s vysokým prostorovým rozlišením [např. transmisní elektronová mikroskopie (TEM), mikroskopie

atomárních sil (AFM)] je, že charakterizují jen malé množství vzorku, tudíž je obtížné zaručit reprezentativnost výsledku. Na druhou stranu informace, které tyto metody poskytnou, nelze získat metodami pracujícími s velkým množstvím vzorku. Dalším častým rysem těchto metod je, že vyžadují zpracování vzorku, obvykle odpaření rozpouštědla, což může způsobit shlukování nanočástic¹⁵. Technika TEM je schopna poskytnout přímý obraz cílené nanočástice, informaci o velikosti, distribuci velikostí a morfologii. Své použití nachází technika při charakterizaci uhlíkových nanočástic, fullerenu při ekotoxikologických studiích¹⁵ a v sedimentech¹⁰. Mikroskopie atomárních sil (AFM) je na rozdíl od elektronové mikroskopie aplikována na charakterizaci vodivých i nevodivých vzorků¹⁵. Tato technika společně se skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) nabízí vizualizaci v trojrozměrném systému¹⁰.

Charakterizovat vzorek nanočástic z hlediska jejich distribuce lze pomocí gelové permeační chromatografie. Využívá se při charakterizaci nanočástic zlata, kvantových teček a jednovrstvých nanotrubiček. Nanočástice zlata byly úspěšně separovány i pomocí kapilární elektroforézy (CE)¹⁰.

Další technikou, která separuje částice podle velikosti je FFF. Technika separuje nanočástice bez stacionární fáze pomocí hydrodynamických sil. Metoda má široké uplatnění v analýzách nanočástic jako jsou kovy, kovové oxidy, SiO₂, saze dále se také aplikuje při analýzách půdních suspenzí a koloidů ve vzorcích sladké i slané vody¹⁰.

Z oblasti spektrálních metod je Ramanova spektrometrie vhodná pro strukturní charakterizaci nanočástic¹⁰ např. uhlíkových nanotrubiček¹⁵. Nukleární magnetická rezonance je užitečná při určování trojrozměrné struktury vzorku, rentgenová analýza poskytne krystalografické informace a může být využita pro charakterizaci povrchu nanočástic¹⁰. K charakterizaci nanočástic stříbra lze využít zmíněnou TEM, která je časově i finančně náročná. Proto jsou rutinně k charakterizaci nanočástic stříbra využívány jiné dvě metody, které poskytují informace o nanočásticích v poměrně krátkém čase - jedná se o UV-VIS spektrometrii a o metodu založenou na dynamickém rozptylu světla (DLS). UV-VIS spektrometrie využívá existence povrchového plasmonu. Z pozice absorpčního pásu můžeme získat informaci o přítomnosti nanočástic stříbra dokonce i o jejich velikosti či morfologii. Metoda DLS se používá k charakterizaci nanočástic stříbra, železa a jiných nanomateriálů. Je založena na měření Brownova pohybu částic, ze kterého se následně stanovuje jejich velikost. Důležitým rysem Brownova pohybu je to, že malé částice se pohybují rychleji

oproti větším⁴⁵. Hlavní výhodou této metody je časová nenáročnost. Pro komplexní charakterizaci (zjištění velikosti, povrchového náboje aj.) postačí cca 20 minut a 5 ml disperze. Velkou výhodou této metody je fakt, že na rozdíl od TEM je nedestruktivní⁴⁶. Spektrální metody hrají důležitou roli při charakterizaci nanočástic v životním prostředí¹⁵.

K charakterizaci nanomateriálů byla využita i hmotnostní spektrometrie. Pomocí metody MALDI-TOF-MS byla přesně stanovená hmotnost a rozložení hmotnosti u nanokrystalů ZnS v rozmezí 2,5 – 3,7 nm. Velikost a distribuce velikosti těchto nanočástic byly získány z MS údajů pomocí modelování částic. Použití metod hmotnostní spektrometrie k zjištění velikosti a distribuce velikosti jsou vhodné pro rychlé analýzy nanomateriálů z II-IV skupin periodické soustavy⁴⁷.

Pomocí ICP-MS byla studována atomizace různých druhů nanomateriálů např. TiO_2 , La_2CuO_4 , Y_2O_3 a i nanočástice zlata s cílem zhodnotit vhodnost nanočástic pro stanovení touto metodou⁴².

8. ZÁVĚR

V předložené bakalářské práci bylo rozebíráno uplatnění nanočástic a nanotechnologií v analytické chemii.

Objevy nových materiálů, jejichž velikosti struktur se pohybují v měřítku několika nanometrů minimálně v jednom rozměru, zaznamenávají v současné době velký rozmach. Tyto materiály jsou čím dál tím častěji využívány i v každodenním životě. Například v medicíně se uplatňují při cílené dopravě léků, v chemickém průmyslu nanočástice železa slouží jako katalyzátory, ve vojenství k výrobě nanosenzorů k detekci biologických patogenů. Mnohými jsou tyto unikátní materiály obdivovány pro své jedinečné vlastnosti, na druhou stranu jsou otevírány otázky možných rizik, které částice mohou přivodit.

Práce přináší utříděné informace k zasvěcení do problematiky „nanosvěta“. Od prvního seznámení se základními pojmy z oblasti „nanosvěta“ přechází k historii nanočástic. Prvotní poznatky sahají do období pátého nebo čtvrtého století př. n. l. do Egypta a Číny. Hlavním průkopníkem nanotechnologie byl Richard P. Feynman, který svou vizi s názvem „There is plenty of room at the bottom“ přednesl 29. prosince 1959 na zasedání Americké fyzikální společnosti na Kalifornské technologické univerzitě.

Existují různé druhy nanomateriálů např. fullereny, které svým tvarem připomínají fotbalové míče, uhlíkové nanotrubičky i neméně zajímavé kvantové tečky. Nanomateriály nacházejí své uplatnění v různých odvětvích. Obrovský pokrok umožňují v medicíně např. při léčbě nádorového bujení. Jedním z největších přínosů nanočástic je jejich využití jako přenašeče látky (léků), kterou je žádoucí někam doručit k cílené buňce, zatímco ostatní buňky nejsou lékem ovlivněny. S rostoucím počtem lidí s nádorovým onemocněním nabírá výzkum nanočástic na důležitosti a v budoucnu by se mohly tyto materiály stát jedním z hlavních pilířů v boji proti rakovině. Podobě lze nalézt význam nanočástic i pro jiné obory např. v textilním průmyslu, ve stavebnictví, zemědělství.

S výrobou nanočástic rostou i rizika, která jsou spojena s těmito materiály. Mohou mít negativní vliv na lidské zdraví a dopad na životní prostředí. Pro jejich charakterizaci i pro kontrolu rizik je nutné vyvíjet nové analytické metody. Řada analytických metod se využívá k analýze těchto jedinečných materiálů např. transmisní elektronová mikroskopie (TEM), mikroskopie atomárních sil (AFM), ale i hmotnostní spektrometrie. Kombinací těchto metod získáme mnoho prospěšných informací o nanočásticích.

Nanočástice jsou používány v současnosti i v analytických procesech ke zlepšení zavedených analytických metod i k rozvoji nových metod. K nejčastěji používaným nanočásticím v analytických metodách patří nanočástice oxidů křemíku, uhlíkové nanočástice, kovové nanočástice. V práci je souhrn analytických metod, s bližším zaměřením na hmotnostní spektrometrii, ve kterých byly využity nanočástice ke zlepšení selektivity, citlivosti, rychlosti atd. Například uhlíkové nanočástice sloužily jako matrice při desorpci/ionizaci laserem za účasti matrice při analýze nízkomolekulových látek. Nanočástice jsou využívány v analytické chemii nejen jako matrice, ale i jako pseudostacionární fáze, slouží také k modifikaci elektrod aj.

Je otázkou budoucnosti, zda se nanočástice stanou „solí nad zlato“, nebo jejich rizika které způsobují, převáží jejich klady.

9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Bhushan B.: *Handbook of nanotechnology*. Springer, Berlín Heidelberg 2004.
- [2] <http://nanotechnologie.vsb.cz>, staženo 11.9.2009.
- [3] Prnka T., Šperlink K.: *Šestý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje (6) NANOTECHNOLOGIE*. Repronis, Ostrava 2004.
- [4] Prnka T., Shrbená J., Šperlink K.: *Nanotechnologie v České republice 2008*. Repronis, Ostrava 2008.
- [5] <http://www.nanocompositech.com/glossary-nanocomposite-nanotechnology.htm>, staženo 11.9.2009.
- [6] Řezanka P., Záruba K., Král V.: *Chem. Listy 101*, 881-885 (2007).
- [7] http://draco.uni.opole.pl/moja_fizyka/obrazy7/fullereny.jpg, staženo 15.1.2010.
- [8] Lhoták P.: 7. *Chemie fullerenů*, Ústav organické chemie, VŠCHT Praha, http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf, staženo 11.9.2009.
- [9] http://www.robaid.com/wp-content/gallery/carbon-nanotubes/mwnt_big-1.jpg, staženo 15.1.2010.
- [10] Farré M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barceló D.: *Anal. Bioanal. Chem.* 393, 81-95 (2009).
- [11] http://uwnews.org/images/newsreleases/2008/June/20080626_pid42600_aid42599_quantumdots1_w600.jpg, staženo 15.1.2010.
- [12] Nováková T., Šváb M., Švábová M.: *Chem. Listy 103*, 524-532 (2009).
- [13] Podjuklová J., Laník T., Hrabovská K., Dobrovodská L., Pelikánová K., Menšíkov V. V.: *Vývojové trendy v použití ochranných povlaků*, str. 285-289. In. Sborník přednášek z 18. mezinárodní konference metalurgie a materiálů, Tanger s.r.o., Hradec nad Moravicí 2009.
- [14] Gerla V., Prnka T.: 36 *Lékař a technika* 2006, 5-9 (2006).
- [15] Simonet B.M., Valcárcel M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 393, 17-21 (2009).
- [16] Valcárcel M., Simonet B. M., Cárdenas S.: *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 1881-1887 (2008).
- [17] Obare S. O., Hollowell R. E., Murphy C. J.: *Langmuir* 18, 10407 (2002).

- [18] Hone D. C., Haines A. H., Russell D. A.: *Langmuir* *19*, 7141-7144 (2003).
- [19] Chen K., Vo-Dinh K.-C., Yan F., Wabuyele M. B., Vo-Dinh T.: *Anal. Chim. Acta* *569*, 234-237 (2006).
- [20] Musumeci A., Gosztola D., Schiller T., Dimitrijevic N. M., Mujica V., Martin D., Rajh T.: *J. Am. Chem. Soc.* *127*, 6040-6041 (2005).
- [21] Maxwell D. J., Taylor J. R., Nie S.: *J. Am. Chem. Soc.* *124*, 9606-9612 (2002).
- [22] Zhong P., Yu Y., Wu J., Lai Y., Chen B., Long Z., Liang C.: *Talanta* *70*, 902-906 (2006).
- [23] Escosura-Muniz, Ambrosi A., Merkoci A.: *Trends in Anal. Chem.* *27*, 568-583 (2008).
- [24] Song Y.-S., Muthuraman G., Chen Y.-Z., Lin C.-C., Zen J.-M.: *Electroanalysis* *18*, 1763-1770 (2006).
- [25] Arribas A. S., Bermejo E., Chicharro M., Zapardiel A., Luque G. L., Ferrara N. F., Rivas G. A.: *Anal. Chim. Acta* *577*, 183-189 (2006).
- [26] Luque G. L., Ferreyra N. F., Rivas G. A.: *Talanta* *71*, 1282-1287 (2007).
- [27] Shi X., Wang L., Kariuki N., Luo J., Zhong C.-J.: *Sensors and Actuators B* *117*, 65-73 (2006).
- [28] Borato C. E., Leite F. L., Mattoso L. H. C., Goy R. C., Campana Filho S. P.: *IEEE Trans. Dielectr. Elektr. Insul* *13*, 1101 (2006).
- [29] Rivas G. A., Rubianes M. D., Rodríguez M. C., Ferrara N. F., Luque G. L., Pedano M. L., Miscoria S. A., Parrado C.: *Talanta* *74*, 291-307 (2007).
- [30] Guo S., Dong S.: *Trends in Anal. Chem.* *28*, 96-108 (2009).
- [31] Viberg P., Jornten-Karlsson M., Petersson P., Spgel P., Nilsson S.: *Anal. Chem.* *74*, 4595-4601 (2002).
- [32] Moliner-Martínez Y., Cárdenas S., Valcárcel M.: *Electrophoresis* *28*, 2573-2579 (2007).
- [33] Suárez B., Santos B., Simonet B. M., Cárdenas S., Valcárcel M.: *Journal of Chromatography A* *1175*, 127-132 (2007).
- [34] Song Y., Zhao S., Tchounwou P., Liu Y.-M.: *Journal of Chromatography A* *1166*, 79-84 (2007).

- [35] Valcárcel M., Cárdenas S., Simonet B. M., Moliner-Martínez Y., Lucena R.: Trends in Anal. Chem. 27, 34-43 (2008).
- [36] Li Y., Chen Y., Xiang R., Ciuparu D., Pfefferle L. D., Horvth C., Wilkins J. A.: Anal. Chem. 77, 1398-1406 (2005).
- [37] Klouda P.: *Moderní analytické metody*. kap. 8, Pavel Klouda, Ostrava 2003.
- [38] Xu S., Li Y., Zou H., Qiu J., Guo Z., Guo B.: Anal. Chem. 75, 6191-6195 (2003).
- [39] Huang Y.-F., Chang H.-T.: Anal. Chem. 78, 1485-1493 (2006).
- [40] Kong X. L., Huang L. C. L., Hsu C.-M., Chen W.-H., Han C.-C., Chang H.-C.: Anal. Chem. 77, 259-265 (2005).
- [41] Sudhir P.-R., Wu H.-F., Zhou Z.-C.: Anal. Chem. 77, 7380-7385 (2005).
- [42] Zhang C., Zhang Z., Yu B., Shi J., Zhang X.: Anal. Chem. 74, 96-99 (2002).
- [43] Bouwmeester H., Dekkers S., Noordam M. Y., Hagens W. I., Beder A. S., de Heer C., E.C.G. ten Voorde S., W.P. Wijnhoven S., J.P. Marvin H.: Regulatory Toxikology and Pharmacology 53, 52-62 (2009).
- [44] Casals E., Vázquez- Campos S., Basis N. G., Puntos V.: Trends in Anal. Chem. 27, 672-683 (2008).
- [45] <http://www.prirodovedec.eu/soubor/nanosilver-v-laboratori/>, staženo 20.3.2010.
- [46] Klímková Š., Nosek J., Pluhař T., Černík M.: *Vlastnosti železných nanočástic*, str. 3596-3602, Sborník přednášek z 4. ročníku česko-slovenského symposia – výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, Milovy 2009.
- [47] Khitrov G. A., Strouse G. F.: J. Am. Chem. Soc. 125, 10466-10469 (2003).

10. SEZNAM ZKRATEK

AFM Atomic Force Microscope, mikroskopie atomárních sil

AP-MALDI atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization, desorpce/ionizace laserem za účasti matrice za atmosférického tlaku

CALTECH California Institute of Technology, Californská technologická univerzita

CE capillary electrophoresis, kapilární elektroforéza

CEC capillary electrochromatography, kapilární elektrochromatografie

CNTs carbon nanotubes, uhlíkové nanotrubičky

CZE capillary zone electrophoresis, kapilární zonová elektroforéza

ESI-MS electrospray ionization mass spectrometry, hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem

FFF field-flow fractionation, separace tokem v silovém poli

FIA flow injection analysis, průtoková injekční analýza

GC gass chromatography, plynová chromatografie

HPLC high performance liquid chromatography, vysoce účinná kapalinová chromatografie

ICP-MS inductively coupled plasma mass spectroscopy, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

IR infrared spectroscopy, infračervená spektrometrie

MALDI matrix-assisted laser desorption/ionization, desorpce/ionizace laserem za účasti matrice

MIPs molecular imprinted polymers, molekulární otisk

MS mass spectrometry, hmotnostní spektrometrie

MWNTs multiple-walled carbon nanotubes, vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky

NMR nuclear magnetic resonance, nukleární magnetická rezonance

RLS rezonanční rozptyl laserového záření

SALDI surface-assisted laser desorption/ionization, desorpce/ionizace laserem na účasti povrchu

SDME single drop micro-extraction, mikroextrakce do jedné kapky

SEM scanning elektron microscopy, skenovací elektronová mikroskopie

SERS surface enhanced Raman spectroscopy, spektrometrie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu

STM Scanning Tunneling Microscope, skenovací tunelová mikroskopie

SWNTs single-walled carbon nanotubes, jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky

TEM transmission elektron microscopy, transmisní elektronová mikroskopie

TOF time of flight, průletový analyzátor

UV/VIS ultraviolet-visible spectroscopy, absorpční spektrometrie v ultrafialová a viditelná oblasti