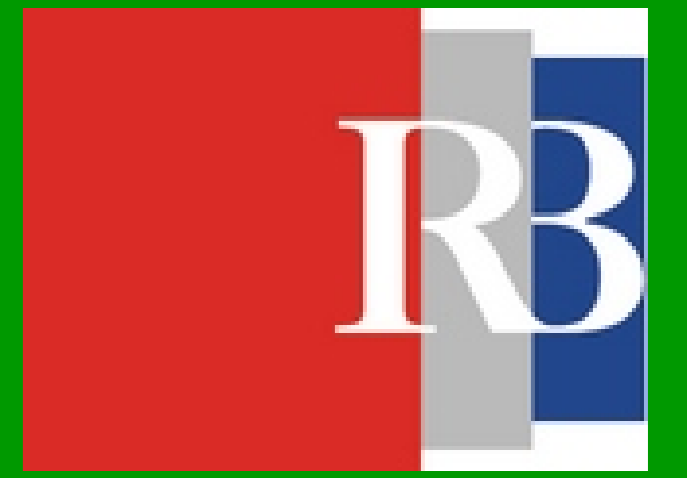


OKOLIŠ

Razvoj metode za detekciju nanočestica u prirodnim vodama: elektrokemija, nanogravimetrija, DLS, STM i AFM istraživanja

M. Marguš, I. Milanović

Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb



S obzirom na sve veću proizvodnju nanočestica i nanomaterijala te na potencijalni rizik koji proizvedene kao i prirodne nanočestice mogu imati na prirodni ekosustav, imperativ je razviti odgovarajuće metode kojima bi se pratili prostorni i vremenski trendovi u koncentraciji te veličini nanočestica kao i njihovoj interakciji u različitim uvjetima u prirodnom okolišu.

Posebno je važno razumijevanje ponašanja nanočestica koje su intermedijeri u procesu remineralizacije (poput FeS-a) jer ono doprinosi boljem shvaćanju geokemijskih procesa, s obzirom da je transformacija od jednostavne otopljene specije do krute faze puna nepoznanica.

U prirodnim anoksičnim sredinama nanočestice FeS-a su najzastupljenije nanočestice metalnih sulfida. Zbog svoje izrazite reaktivnosti nanočestice FeS-a kontroliraju biološku dostupnost i toksičnost mnogih metala u tragovima, a FeS je ujedno i glavna mineralna faza koja je odgovorna za prisustvo tzv. kiselinom hlapljivih sulfida u mnogim anoksičnim sredinama.

Dosadašnjim intenzivnim radom na istraživanju voltametrijkog ponašanja nanočestica FeS na Hg i Au elektrodi razvijena je metoda za detekciju istih u modelnim otopinama koja je uspješno primjenjena i na prirodne uzorke. Daljnja istraživanja usmjerena su k poboljšanju postojećih i razvijanju novih analitičkih tehnika za brzu, selektivnu kvalitativnu i kvantitativnu karakterizaciju i određivanju nanočestica u prirodnim vodama.

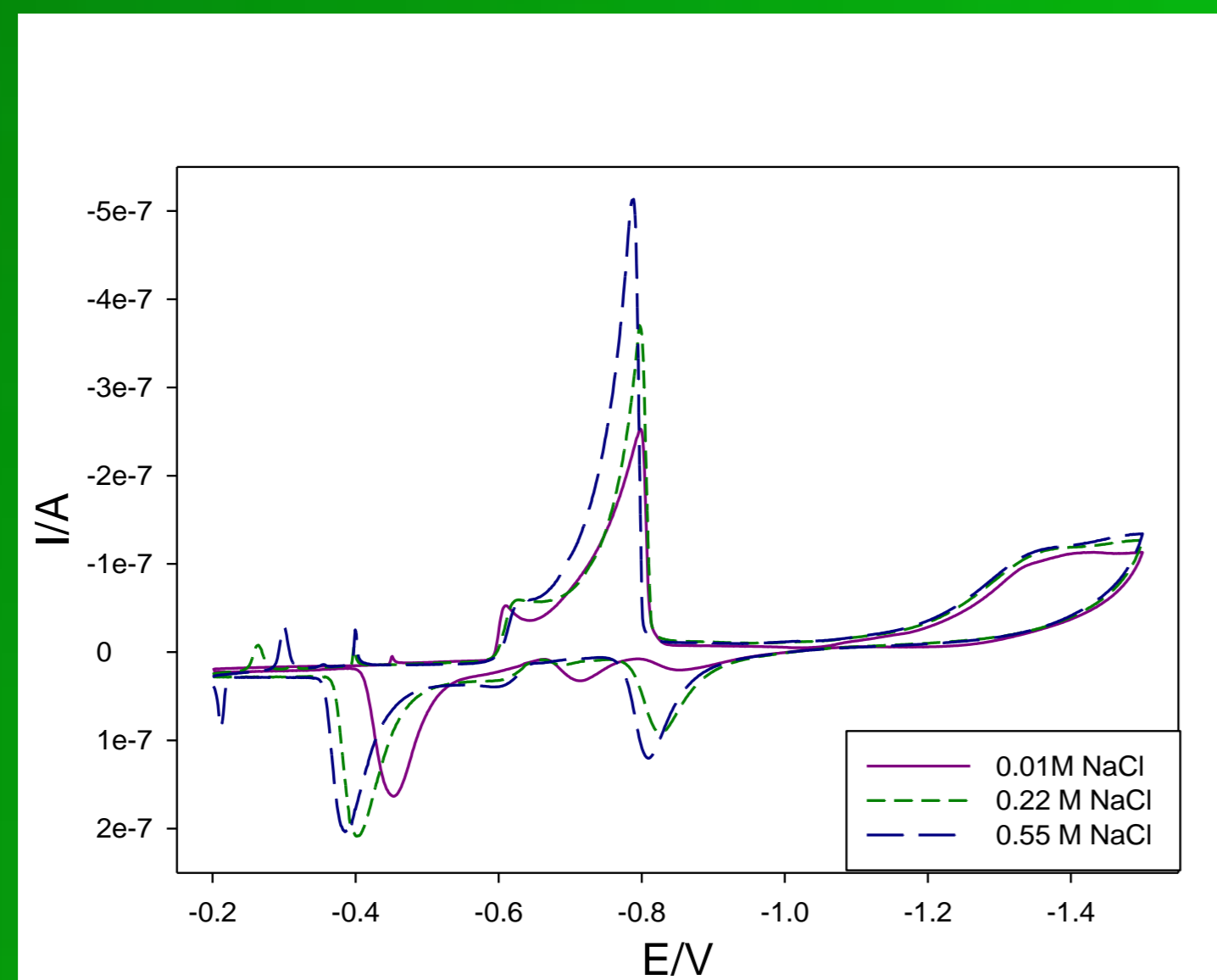
Istraživanje nanočestica FeS-a u anoksičnim modelnim otopinama provodi se pomoću raznih tehnika.

Voltametrijka - elektrokemijsko određivanje FeS nanočestica na Hg elektrodi i Au(111) elektrodi cikličkom voltametrijom

Sadašnja istraživanja obuhvaćaju rad na istraživanju promjene veličine i naboja FeS čestica ovisno o okolnom mediju te njihov utjecaj na promjenu veličine voltametrijkih valova.

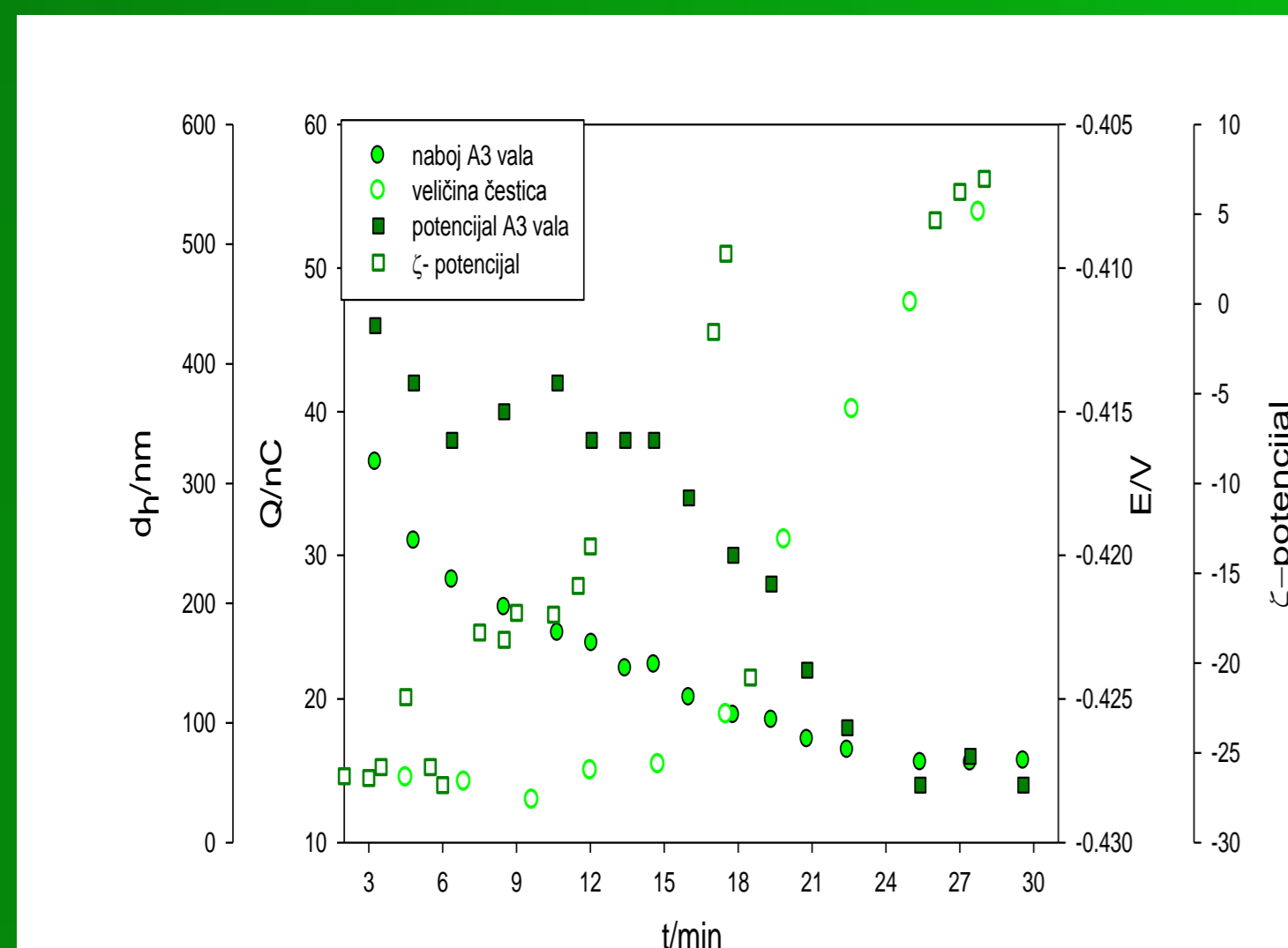


Slika 1. VA Stand elektroda

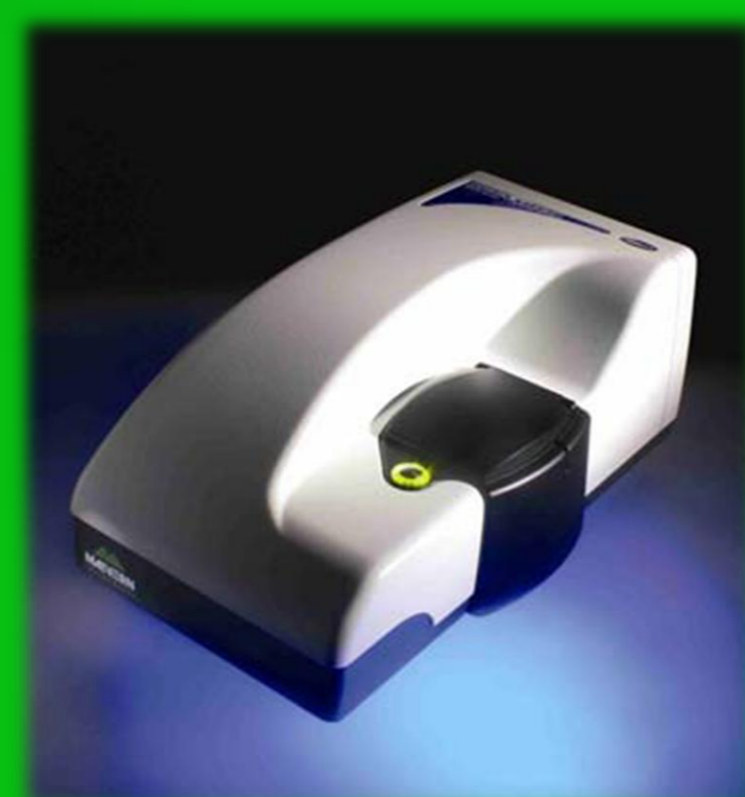


Slika 2. Ciklički voltamogram za 3×10^{-5} M FeS ($Fe^{2+}: S^{2-}=1:1$) Različite jakosti NaCl-a, na živinoj kapi

DLS – omogućava uvid u veličinu i naboj čestica



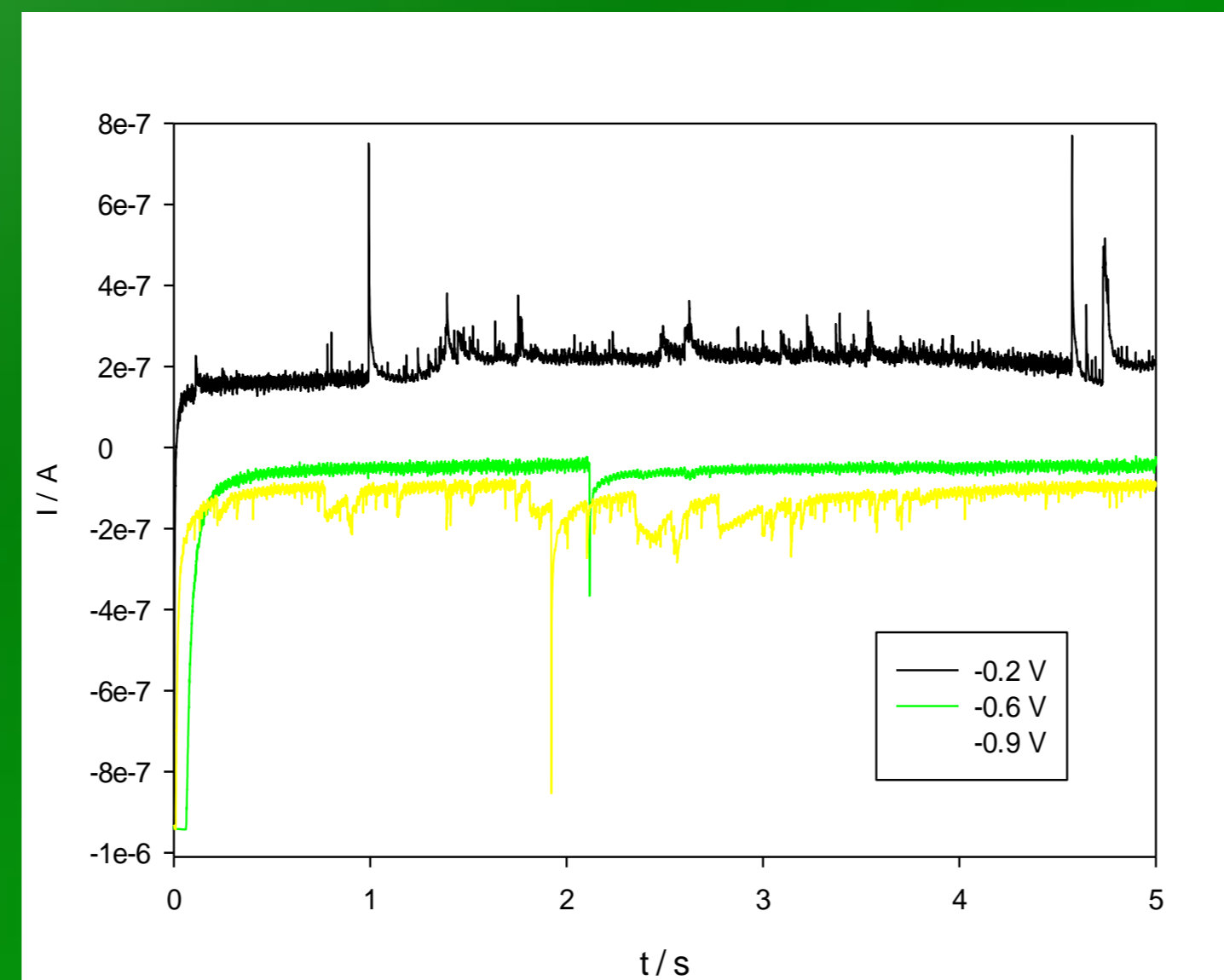
Slika 3. Usporedba promjene veličine i naboja čestica izmjerena DLS-om i promjene naboja te potencijala A3 vala, za 3×10^{-5} M FeS, 0.01 M NaCl



Slika 4. DLS

Dosadašnje tehnike su obogaćene elektrokemijskim tehnikama amperometrije i piezoelektrične nanogravimetije. U kombinaciji s rezultatima AFM i STM mikroskopa po prvi put je potvrđeno prisustvo FeS nanočestica iz otopine na površini Au(111) elektrode.

Amperometrija – elektrokemijsko određivanje FeS nanočestica na Hg elektrodi u vremenskom intervalu

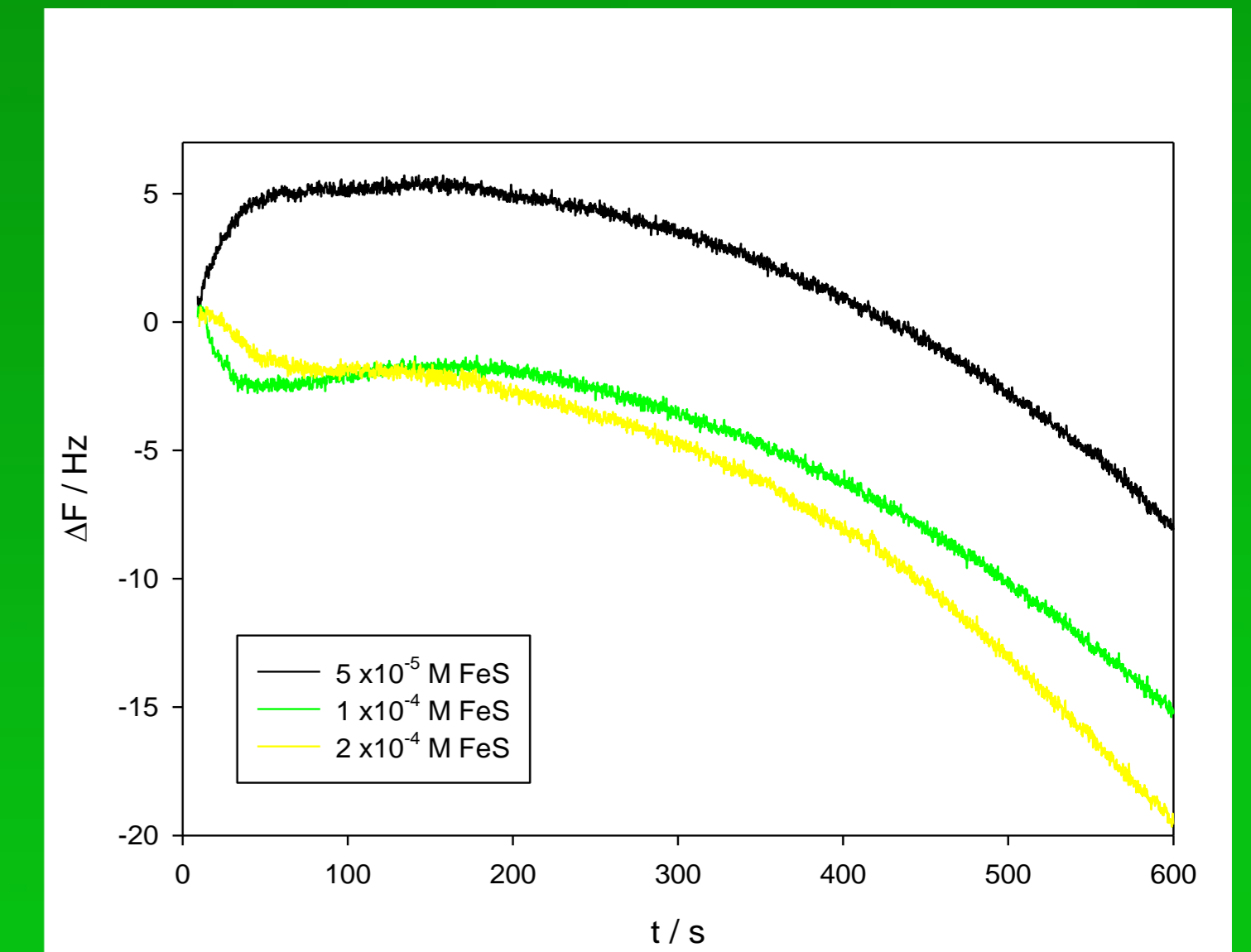


Slika 5. Amperometrijski zapis za 2×10^{-4} M FeS ($Fe^{2+}: S^{2-}=1:1$) u 0.55 M NaCl-u, HDME radna elektroda



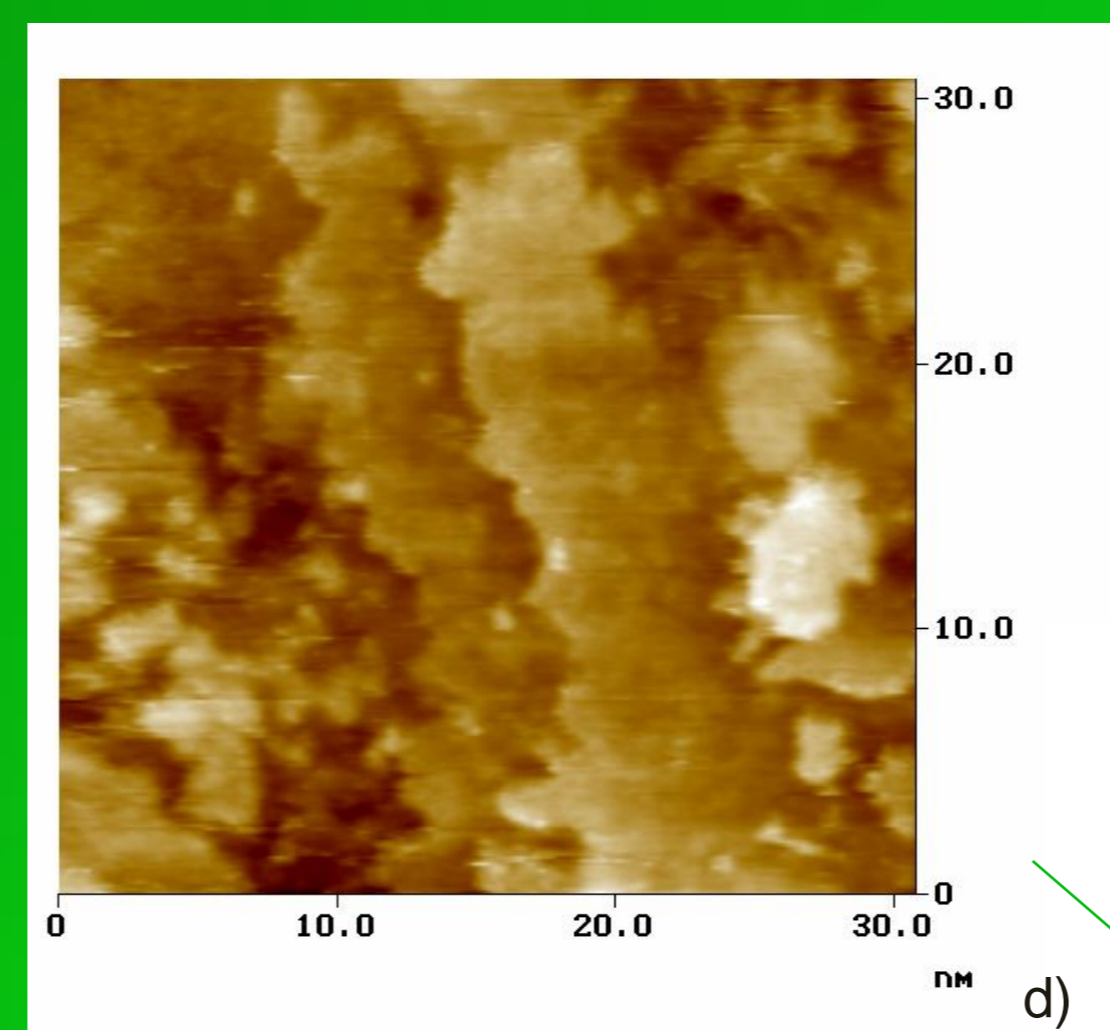
Slika 8. Nanovaga (EQCM)

Piezoelektrična nanogravimetrija – pomoću EQCM nanovage prati se promjena frekvencije koja se može povezati s promjenom mase na Au elektrodi

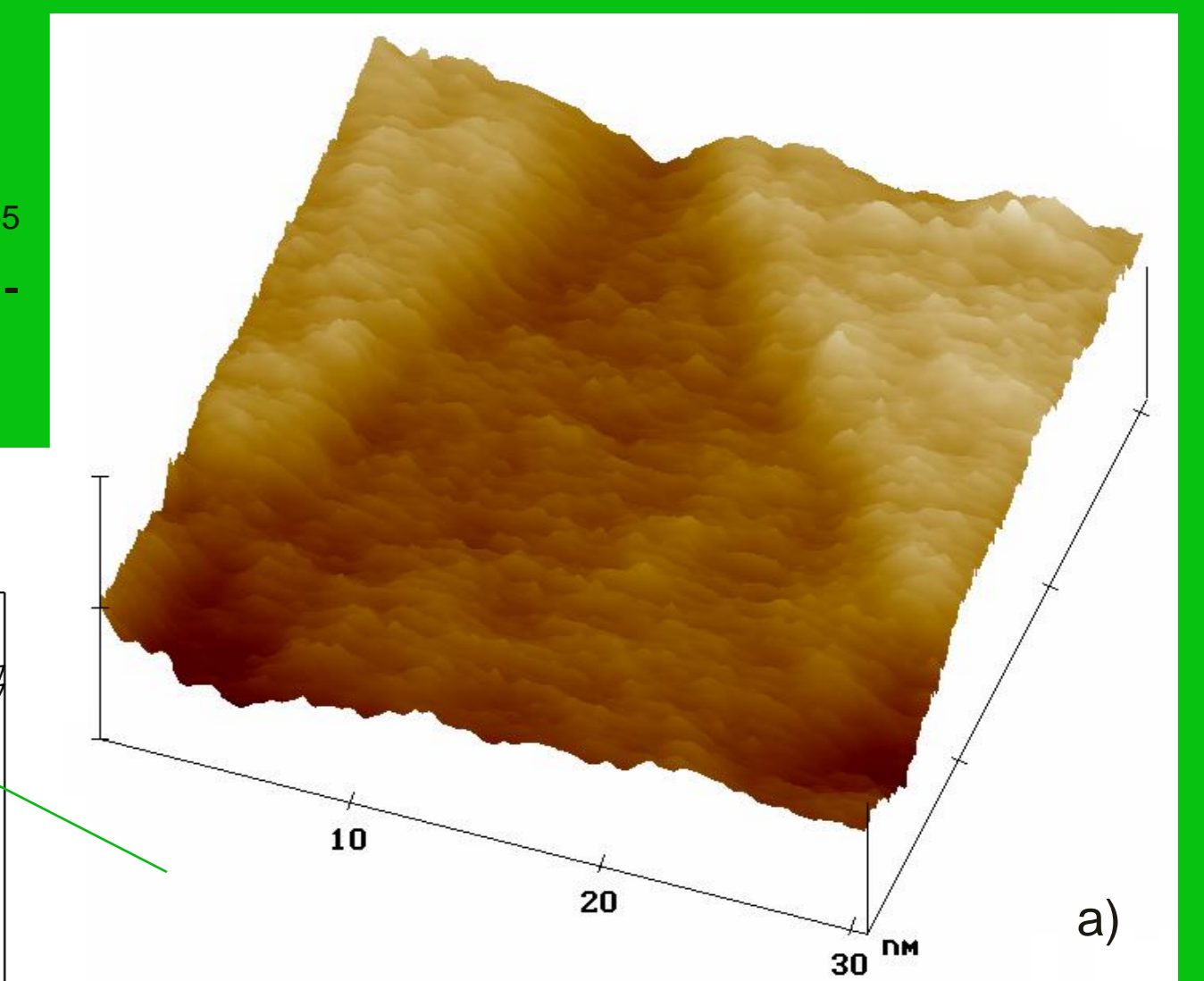
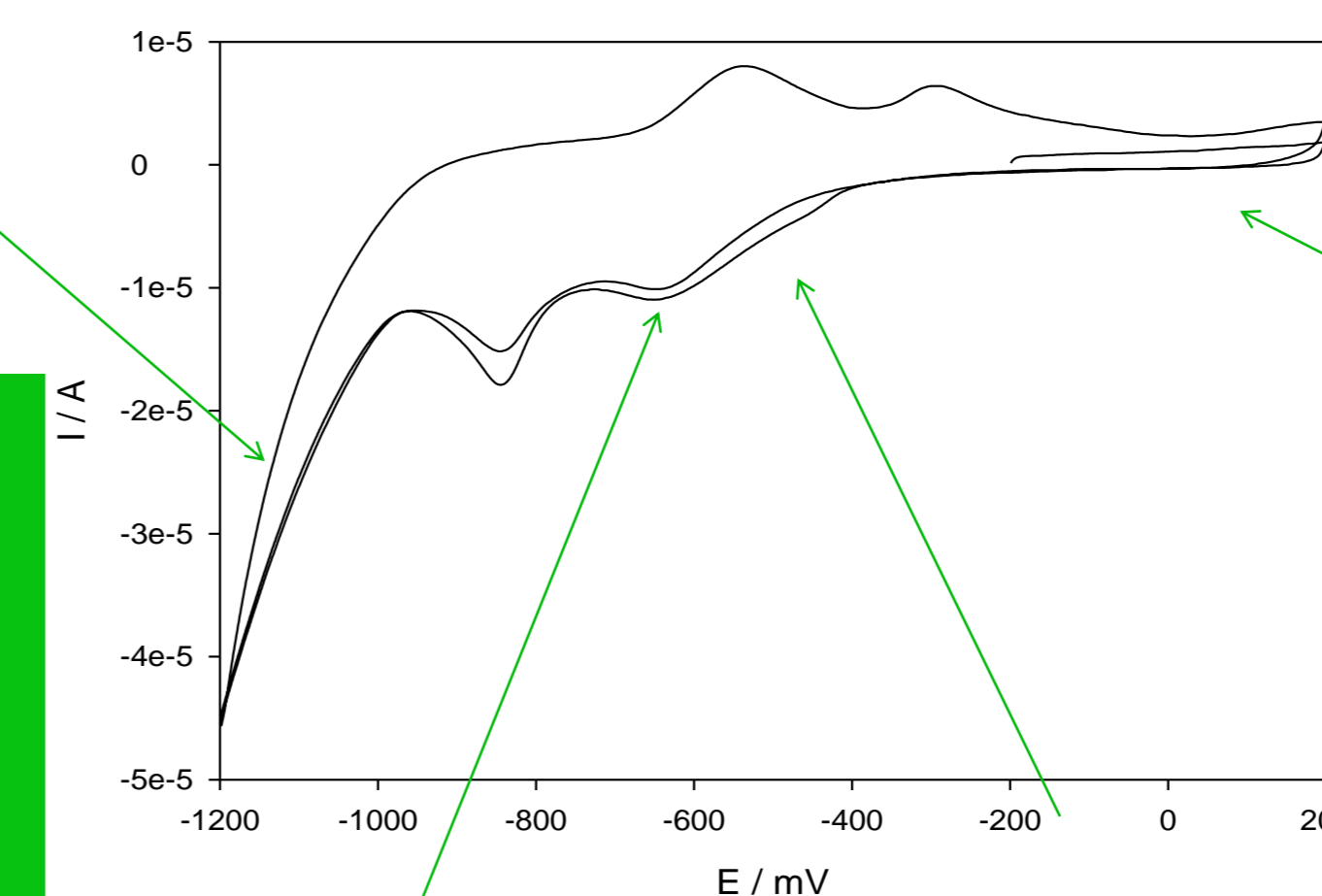


Slika 6. Promjena frekvencije za različite koncentracije FeS-a u 0.01 M NaCl-u, Au radna elektroda

STM, AFM – omogućava uvid u morfologiju površine Au(111) elektrode u otopini FeS-a te prati in situ promjene koje se događaju u morfologiji površine s promjenom potencijala



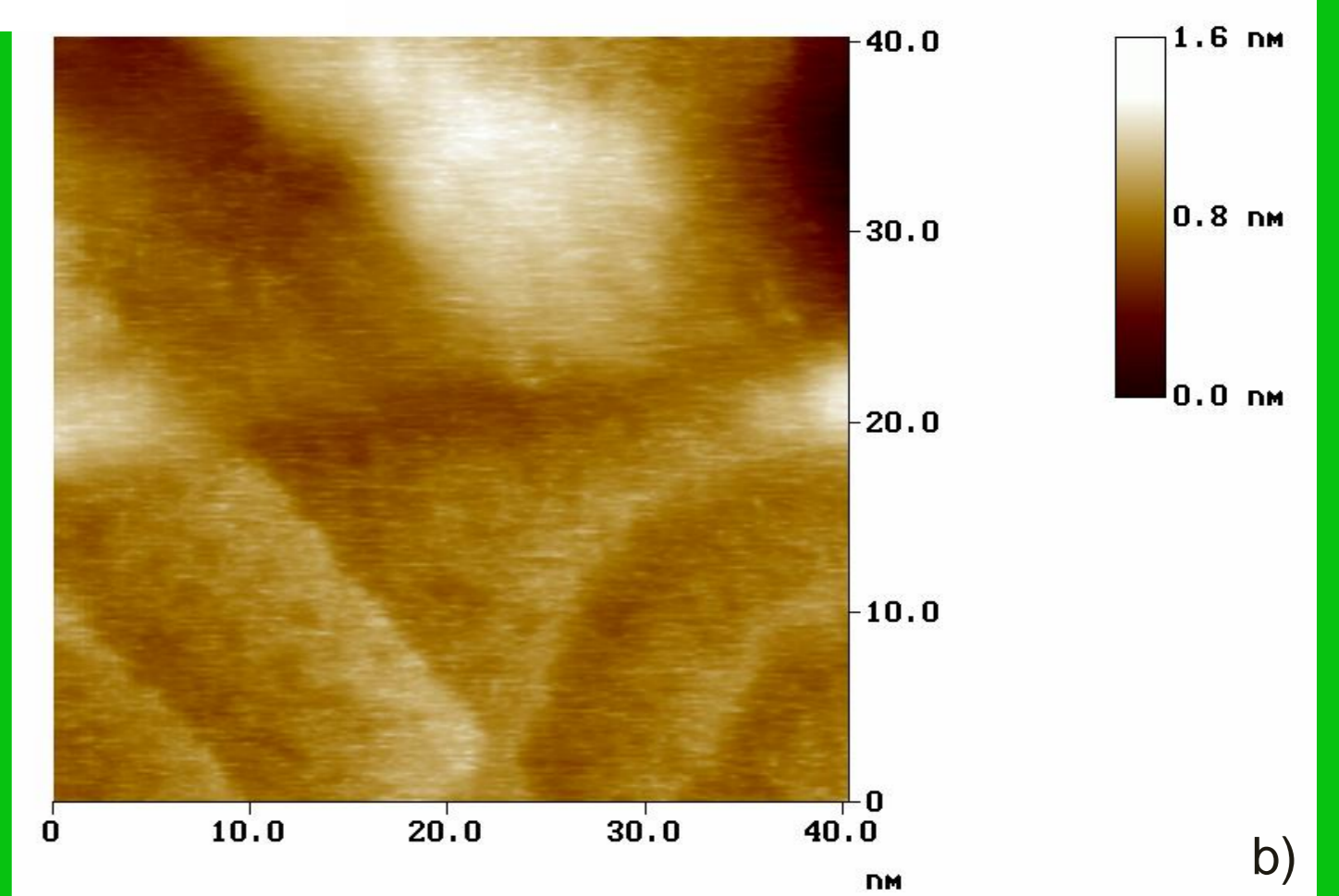
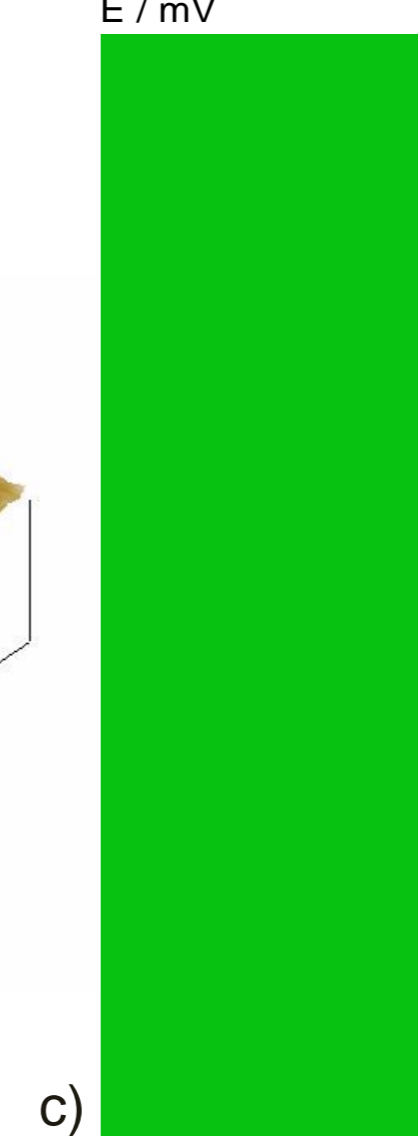
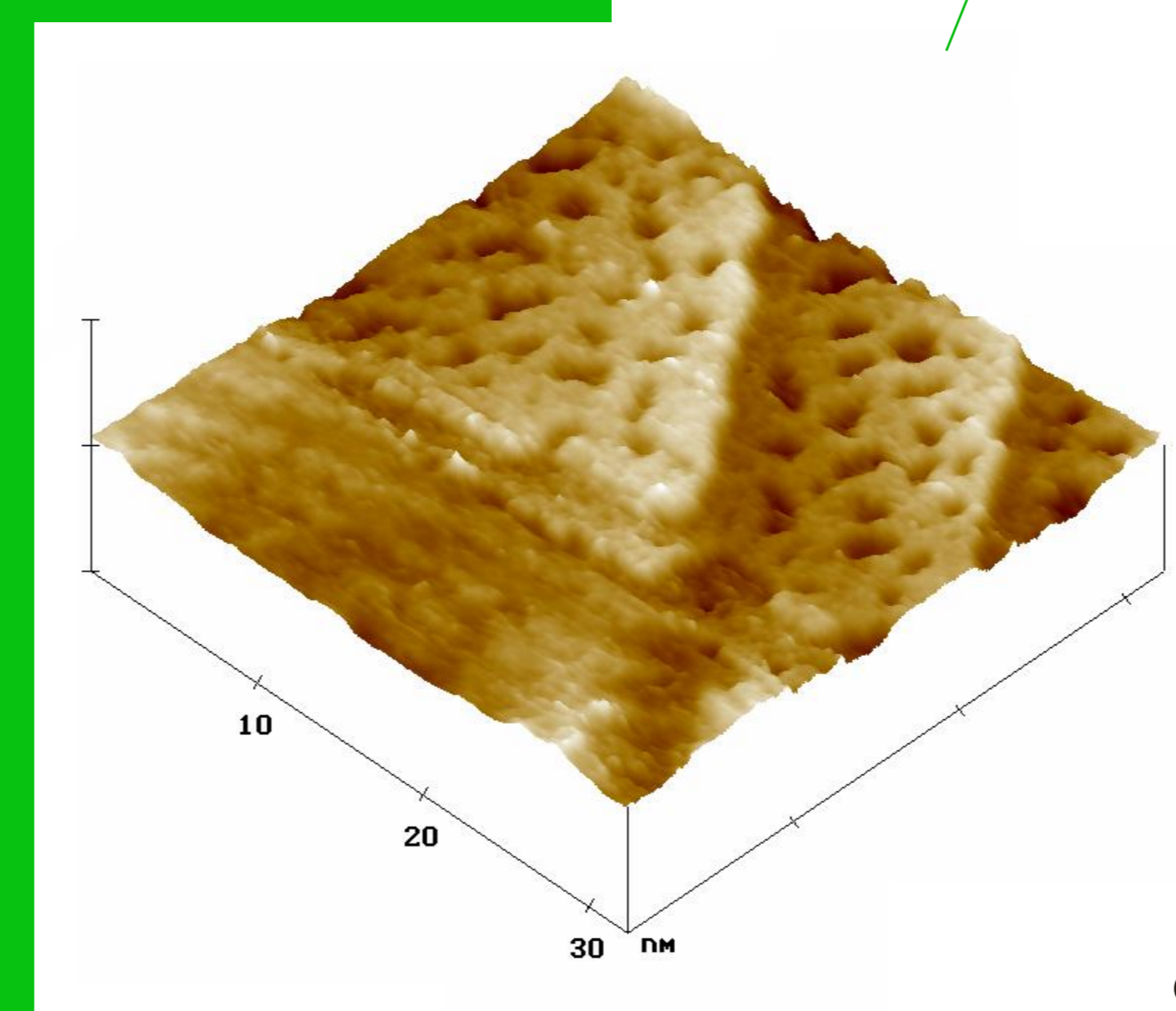
Slika 7. Ciklički voltamogram za 2×10^{-5} M FeS ($Fe^{2+}: S^{2-}=1:1$) u 0.01 M NaCl-u, Au(111) radna elektroda



Slika 9. STM slika površine Au(111) elektrode u 0.01 M NaCl-u na potencijalima od (a) 0.01 V, (b) -0.5, (c) -0.75 V i (d) -1.0 V (koncentracija FeS-a 5×10^{-5} M)



Slika 10. STM mikroskop



Daljnja istraživanja će se usredotočiti na:

- ✓ optimizaciju dosadašnjih metoda za detekciju nanočestica u vodenom okolišu,
- ✓ pronalazak metoda pomoću kojih će biti moguće odrediti koncentraciju i veličinu nanočestica u prirodnim uzorcima. Metode koje razvijamo u ovom smjeru su voltametrijka, amperometrija, nanogravimetrija,
- ✓ daljnji razvoj primjene mikroskopskih metoda (STM, AFM, SEM) u razumjevanju ponašanja nanočestica i reakcijskog mehanizma na elektrodi,
- ✓ pronalazak novih metoda koje će doprinjeti što boljem razumjevanju ponašanja nanočestica i njihovoj determinaciji
- ✓ proširiti istraživanje na nanočestice metala, metalnih oksida, itd.
- ✓ proširiti istraživanje na druge aspekte okoliša: oksične vodene sustave, aerosole, kišu.

Zahvaljujemo mentorici dr. sc. Ireni Ciglencićki-Jušić koja nam je uz pomoć UKF projekta i omogućila ovo istraživanje. Također, zahvaljujemo dr. sc. Elviri Bura-Nakić i dr. sc. Darmiru Krznarić na savjetima i pomoći te dr. s. Nikoli Batina i dr. sc. Maji Duotur Sikirić na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela.