



SPRAVODAJ

Slovenskej spektroskopickej spoločnosti
člena Zväzu slovenských vedecko-technických spoločností



ISSN 1338-0656

Ročník 25, Číslo 2, 2018

Generálni sponzori Slovenskej spektroskopickej spoločnosti



Na úvod

Milé kolegyně, milí kolegovia,
v druhom tohtoročnom čísle jubilejného – 25. ročníka Spravodaja SSS nájdete o.i. tri články: prvý sa venuje rôznym možnostiam prekoncentrácie a separácie anorganických syntetických nanočastíc pred ich spektrometrickým stanovením v environmentálnych vzorkách, druhý využitiu CPE postupov v spojení so spektrometrickými metódami v špeciálnej analýze anorganického antimónu a tretí štúdiu kinetiky sorpcie mobilných špecií Al^{3+} na humínové kyseliny pomocou AAS.

Určite ste už zaregistrovali, že od roku 2018 má SSS aj druhého generálneho sponzora, okrem spoločností Pragolab a Thermo Fisher Scientific nás začali podporovať aj firmy Optik Instruments a Bruker Corporation.

3. decembra 2018 boli na pôde Prírodovedeckej fakulty UK vyhlásené výsledky 11. kola Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov za roky 2017 a 2018. Do Súťaže mohla byť poslaná práca alebo súbor prác autora, ktorý v príslušnom roku nepresiahol vek 35 rokov. Akceptované boli len práce v daných rokoch publikované alebo prijaté redakčnou radou niektorého impaktovaného vedeckého časopisu. Okrem

uznania a spoločenského ocenenia bola Súťaž aj finančne dotovaná z prostriedkov SSS. Oceneným autorom bolo navyše udelené aj jednoročné členstvo v SSS. Do užšieho výberu 11. kola Súťaže postúpili až šiesti ocenení autori (bližšie informácie a foto vid' na str. 49):

1. cena:

Silvia Belušáková

ex aequo

Eva Duborská

2. cena:

Filip Polák

ex aequo

Martin Šebesta

3. cena:

Tímea Baranyaiová

ex aequo

Peter Boháč

V mene Predsedníctva Hlavného výboru SSS srdečne blahoželám oceneným autorom k umiestneniu a všetkým potenciálnych záujemcov pozývam na účasť v ďalšom – už 12. kole Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov za roky 2019 a 2020.

Peter Matúš

NA SPEKTROSKOPICKÚ TÉMU

PREKONCENTRÁCIA A SEPARÁCIA ANORGANICKÝCH SYNTETICKÝCH NANOČASTÍČ PRED ICH SPEKTROMETRICKÝM STANOVENÍM V ENVIRONMENTÁLNYCH VZORKÁCH

Martin Šebesta, Peter Matúš

Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká Fakulta, Ústav laboratórneho
výskumu geomateriálov, Mlynská dolina,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
martin.sebesta@uniba.sk

Abstrakt

Anorganické syntetické nanočastice (asNČ) sa čoraz častejšie používajú v spotrebiteľských produktoch, s čím rastie pravdepodobnosť, že sa asNČ úmyselne alebo neúmyselne dostávajú do životného prostredia. Je preto dôležité vyvinúť metódy, ktorými by sa dali tieto asNČ v životnom prostredí identifikovať, dala sa stanoviť ich koncentrácia a mohli by byť bližšie charakterizované. Analýza environmentálnych vzoriek pre stanovenie asNČ je komplikovaná a podlieha viacerým faktorom. Problémom je aj samotné rozlíšenie syntetických nanočastíc od prírodných. Preto sa mnohokrát pre stanovenie asNČ v environmentálnych vzorkách používajú špecifické úpravy vzoriek. V tejto rešeršnej práci sú spomenuté bežne používané metódy prípravy vzoriek a separácie/prekoncentrácie asNČ pred ich spektrometrickým stanovením. Spolu s ich prednosťami a limitmi pre komplexné environmentálne matrice, akými sú prírodné vody, pôdy, sedimenty a biota.

Kľúčové slová

Separácia, prekoncentrácia, nanočastice, environmentálne vzorky.

1. Úvod

V posledných desaťročiach sa nanomateriály [1,2] a k nim patriace nanočastice (materiály, ktorých veľkosť je vo všetkých 3 rozmeroch medzi 1 a 100 nm [1]) začali používať

v širokom spektre odvetví ľudskej činnosti [3]. Nanočastice sa podľa pôvodu môžu deliť na (i) prírodné, (ii) neúmyselne vytvorené – napr. spaľovaním a (iii) úmyselne vytvorené – syntetické nanočastice. Z chemického hľadiska sa často delia na dve veľké skupiny: (i) anorganické nanočastice a (ii) nanočastice tvorené uhlíkom [4,5].

Na svetovom trhu je podľa *Consumer Product Inventory (The Project on Emerging Nanotechnologies)* viac než 1800 produktov využívajúcich syntetické nanočastice [6]. Špecifické vlastnosti anorganických syntetických nanočastíc (asNČ) sú najčastejšie využité vo výživových doplnkoch a farmaceutikách (SiO₂, alumosilikáty), v potravinárskom priemysle (Ag, TiO₂, SiO₂, Fe), v medicíne (Au, CeO₂, ZnO), kozmetike (TiO₂, ZnO), v textíliách (Ag), v prísadách do palív (CeO₂), v čistení vôd (Fe, TiO₂) a i. [7].

Široké používanie asNČ môže mať potenciálne negatívny vplyv na človeka, živé organizmy a životné prostredie. Správanie sa asNČ môže byť odlišné od iných foriem chemických látok rovnakého zloženia. V Európskej únii patria nanomateriály ako fyzikálno-chemické formy chemických látok pod nariadenia REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) a CLP (*Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures*). Okrem toho existujú nariadenia vyčleňujúce postup a mieru charakterizácie asNČ v potravinách, biocídoch, medicíne a kozmetike [8].

Súbor metód, ktoré sa využívajú pri prekoncentracii a separácii asNČ, prislúcha do definície IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) o frakcionácii a/alebo špeciálnej analýze chemických prvkov [9]. Okrem prvkového chemického zloženia sa pri asNČ väčšinou stanovujú veľkostné frakcie, prípadne aj priestorové usporiadanie atómov a ich oxidačný stav. Identifikácia a kvantifikácia asNČ v komplexných environmentálnych vzorkách môže byť problematická. V týchto vzorkách sa okrem možnej kontaminácie asNČ vyskytujú aj prírodné nanočastice rôzneho

zloženia a taktiež rozpustené prvky, ktoré tvoria stanovované asNČ. Z tohto vyplýva otázka špecifickej identifikácie asNČ popri prírodných s podobným chemickým zložením a odlíšenie asNČ od rozpustených prvkov, tvoriacich asNČ. Komplexnosť separácie a následného stanovenia asNČ je podmienená tým, že okrem ich chemického zloženia sa požaduje stanoviť aj ich veľkosť. Obsah asNČ sa môže požadovať vo forme koncentrácie alebo ako počet častíc asNČ. Často sú vyžadované aj kvalitatívne aspekty ich výskytu ako chemické zloženie, členenie na jadro a obal, štruktúra usporiadania atómov, ich tvar a stav ich agregácie. Tieto vlastnosti sú dôležité, lebo môžu zohrávať dôležitú úlohu pri toxicite asNČ a ich transporte a transformácii v zložkách životného prostredia [4,5,10-14].

Cieľom tejto rešeršnej práce je prehľad dostupnej literatúry zaoberajúcej sa modernými metódami prípravy vzoriek a separácie/prekoncentrácie asNČ pred ich spektrometrickým stanovením v environmentálnych vzorkách, akými sú prírodné vody, pôdy a sedimenty, ale aj biota.

2. Príprava vzorky

Metódy výskumu pre odber, uchovanie, skladovanie a prípravu vzoriek obsahujúcich asNČ sú vo svojich počiatkoch [5,15]. Vhodnosť metódy prípravy vzorky sa odlišuje od typu vzorky, od toho, ktoré vlastnosti asNČ sú skúmané a aká analytická metóda stanovenia bude použitá. Zmeny faktorov, akými sú pH, iónová sila roztokov a ich zloženie, svetlo, rast mikroorganizmov, teplota a iné vplývajú na stabilitu asNČ, ktoré sa skoro nikdy nenachádzajú v termodynamickej rovnováhe [15]. Niektoré vlastnosti vzorky ako napr. stav agregácie alebo oxidačný stav asNČ sa dajú len ťažko zachovať [16]. Preto by sa mali pre každý krok prípravy vzorky vyberať techniky, ktoré v čo najmenšej miere menia stav agregácie asNČ, ich veľkosť, chemické zloženie a iné vlastnosti [5,12]. Ak sa vzorka analyzuje pomocou elektrónovej mikroskopie, kde sú vzorky nanášané na podložky, používa sa špeciálna príprava, ktorá môže zahŕňať kroky, akými sú fixácia, nanášanie kontrastnej látky, chemická dehydratácia, vloženie do polymérovej živice,

sušenie a rezanie na tenké, submikrometrové sekcie [5,17].

3. Separačné a prekoncentračné metódy

Pre oddelenie asNČ od väčších častíc alebo od rozpustených prvkov tvoriacich asNČ, či na zvýšenie ich obsahu sa používajú metódy separácie a prekoncentrácie. Niektoré techniky sú používané len na oddelenie nanočastíc od rozpustených prvkov, iné dokážu asNČ separovať podľa ich rôznej veľkosti.

3.1. Centrifugácia a filtrácia

Centrifugácia sa používa pri separácii asNČ od mikro- a makročastíc vo vzorke. Separácia asNČ pomocou centrifugácie bola vyhodnotená ako vhodnejšia než filtrácia cez membránové filtre, na ktorých sa môže zachytiť aj veľká časť nanočastíc oveľa menších, ako sú póry filtra [18].

Ultracentrifugácia, pri ktorej sa používajú odstredivé sily desiatok až stoviek tisíc g, sa často používa na prekoncentráciu, purifikáciu a stanovenie asNČ v sedimentovanej fáze a súčasne sa dajú od asNČ separovať desorbované ligandy, či rozpustené ióny v supernatante. Používa sa hlavne s metódami stanovenia prvkov pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) v móde merania jednotlivých častíc (*single particle* ICP-MS, spICP-MS) [19]. Analytická ultracentrifugácia bola použitá ako metóda na rozdelenie o.i. asNČ Au a CdTe podľa veľkosti, hustoty a tvaru [20].

Ultrafiltrácia rozdeľuje podobne ako filtrácia častice na základe ich veľkosti a používa sa ako krok pre prekoncentráciu, separáciu a purifikáciu asNČ [19]. Priepustnosť ultrafiltračnej membrány sa udáva v medznej hodnote molekulovej hmotnosti (*molecular weight cut-off*, MWCO), kde membrány s MWCO 10-100 kDa [21] separujú asNČ s veľkosťou medzi 1 a 5 nm. Pre separáciu rozpustených iónov od asNČ sa najčastejšie používa ultrafiltrácia pomocou centrifugácie, ktorá je rýchla, jednoduchá a poskytuje pomerne spoľahlivé výsledky [22].

3.2. Frakcionácia tokom v poli

Separačná technika, pri ktorej je vzorka vstreknutá do dlhého úzkeho separačného kanálíku bez stacionárnej fázy, kde je externé

silové pole (napr. odstredivé alebo tokové) aplikované kolmo na laminárny tok a kde vzájomným pôsobením týchto dvoch síl dochádza k frakcionácii analytu, sa volá frakcionácia tokom v poli [23]. Tieto techniky sú výhodné pre: (i) kontinuálny zber informácií o veľkosti častíc v širokom veľkostnom rozmedzí od 1 nm do 100 μm ; (ii) separáciu zachovávajúcu pôvodné vlastnosti asNČ a (iii) *on-line* spojenie s detektorom, no taktiež možnosť *off-line* zberu frakcií [24].

Pri asNČ sa využili techniky frakcionácie tokom v odstredivom silovom poli (*sedimentation field-flow fractionation*, SdFFF) a frakcionácie tokom v asymetrickom tokovom poli (*asymmetric flow field-flow fractionation*, A4F) [25]. Za najvšestrannejšiu a najpoužívanejšiu z techník frakcionácie tokom v poli sa považuje A4F. A4F sa aplikuje na polyméry, makromolekuly a aj asNČ. SdFFF môže mať pre asNČ väčšie rozlíšenie veľkostí častíc ako A4F, ale širší rozsah merateľných veľkostí s použitou ultrafiltračnou membránou na dne separačného kanálika a separácia založená len na hydrodynamickom priemere sú výhodami A4F, ktoré sú preferované pri charakterizácii asNČ v komplexných environmentálnych vzorkách. Tieto metódy sa využívajú najčastejšie v spojení s ICP-MS [10,14].

3.3. Chromatografická separácia

Aj techniky chromatografickej separácie sa využívajú na separáciu asNČ [19]. Najčastejšie sa používa metóda hydrodynamickej chromatografie (*hydrodynamic chromatography*, HDC) a menej často kvapalinová chromatografia v reverznej fáze (*reversed-phase liquid chromatography*, RP-LC) [26] a kvapalinová chromatografia s katexovými živcami (*cation-exchange resins*) [27].

Princíp HDC spočíva v rozdielnom zotrvaní odlišne veľkých nanočastíc v kolóne, ktorá je naplnená chemicky inertnými guľôčkami bez pórov. Rýchlostný gradient vytvorený na kapilárach medzi guľôčkami spôsobuje separáciu rôzne veľkých častíc. Väčšie častice sa transportujú rýchlejšie ako menšie, keďže strávia menej času v blízkosti hrán kapilár [28]. HDC bola použitá pri stanovení prírodných nanočastíc ako aj asNČ [28,29] TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ag a Au vo

vzorkách čistiarenskeho kalu [28,30], v riečnej vode [30] a v syntetickej povrchovej vode [31]. Problém s HDC môže byť v komplexnejších vzorkách, kde povrchová úprava asNČ vplyva na elučný čas [32].

Tieto metódy sa používajú hlavne s použitím techník ICP-MS a v menšej miere s UV-vis spektrofotometriou, transmisnou elektrónovou mikroskopiou a fluorescenčnou spektrometriou [10,14].

3.4. Elektroforetická separácia

Elektroforetické techniky sú založené na migrácii nabitých molekúl alebo častíc vplyvom elektrického poľa [33]. Medzi techniky elektroforetickej separácie asNČ patrí gélová elektroforéza [34], kapilárna zónová elektroforéza (CZE) [35], izotachoforéza [36], izoelektrická fokusácia (*isoelectric focusing*, IEF) [37] a micelárna elektrokinetická chromatografia (*micellar electrokinetic chromatography*, MEKC) [38].

Princíp gélovej elektroforézy spočíva v rôznej migrácii analytov cez nanopórový gél, ktorý pod vplyvom elektrického poľa pôsobí ako nanočasticové sito. Polyakrylamidový gél bol použitý pri charakterizácii 2 nm asNČ CdTe [39], ale jeho malá pórová veľkosť (menej ako 10 nm) limituje jeho širšiu aplikovateľnosť v separáciách asNČ [10]. Agarový gél má veľkosť pórov medzi 10 a 100 nm, vďaka čomu našiel širšie uplatnenie, napr. pri separovaní asNČ Ag a Au rôznych veľkostí a tvarov [40].

CZE je založená na rozdielnych mobilitách nabitých iónov alebo častíc, ktoré sú injektované do tenkej kapiláry s pozadovým elektrolytom, zatiaľ čo na konce kapilár je aplikované vysoké napätie [35]. CZE bola najčastejšie použitá na pozorovanie veľmi malých asNČ – kvantových bodov [41] a interakcií medzi proteínmi a asNČ [42]. Pri asNČ tvorených kovmi alebo oxidmi kovov boli aplikované tenzidy na zlepšenie ich separácie.

Najčastejšie sa elektroforetické techniky používajú so stanovením pomocou UV-vis a fluorescenčnej spektrometrie [33]. Ako veľmi perspektívna sa zdá byť MEKC. Pri jej spojení s ICP-MS má dobrú rozlišovaciu a separačnú schopnosť a nízku medzu dôkazu [38].

3.5. Extrakcia kvapalinou

Na extrakciu asNČ z tuhých alebo z kvapalných vzoriek boli použité vodné alebo organické roztoky. Extrakcia asNČ Au pomocou tiosíranu sodného bola použitá pre vzorky prírodných vôd [43]. Ag a TiO₂ asNČ boli modifikované hydrofóbnou kyselinou 11-merkaptoundekanovou a nasledovala iónovo-párová extrakcia s oktadecylamínom v cyklohexáne [44].

Často používanou metódou na extrakciu a prekoncentráciu asNČ z prírodných vôd je extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (*cloud point extraction*, CPE). CPE zahŕňa prídanie neiónových tenzidov (predovšetkým Tritonu X114) do vzorky v koncentráciách vyšších ako je kritická micelárna koncentrácia, inkorporáciu asNČ do micelárnych agregátov a ich separáciu zahriatím [10,45-51]. Pridaním komplexačného činidla (napr. tiosíran [52], EDTA [53], tiokyanatan [54]) sa takto môžu selektívne extrahovať asNČ Ag, Au, CuO, ZnO v prítomnosti ich korešpondujúcich rozpustených iónov. Táto stratégia v spojení so stanovením totálnej koncentrácie prvkov pomocou elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie (ET-AAS) alebo ICP-MS poskytuje informáciu o koncentráciách prvkov v ich rozpustenej aj nanočasticovej forme [10].

3.6. Extrakcia tuhou fázou

Extrakcia tuhou fázou je pri asNČ menej využívaná. Na takúto extrakciu asNČ Au a Ag boli použité anexové živice. Povrch týchto asNČ bol modifikovaný molekulami s vysokou afinitou k danej živici. Extrakčná metóda vedela zachovať veľkosť a tvar asNČ a bola aplikovaná na rôzne povrchovo modifikované asNČ [55]. Z ďalších techník boli použité funkcionalizované magnetické NČ pre selektívnu extrakciu asNČ Au a Ag [56] a prietoková injekčná analýza s uzlovým reaktorom (*knotted reactor*) pre selektívnu separáciu asNČ Ag a Ag⁺ iónov [57].

4. Záver

Prekoncentrácia a separácia asNČ v komplexných environmentálnych maticiach je dôležitá pre ich následné stanovenie spektrometrickými a inými metódami. Pre

environmentálne vzorky, kde sa vyskytuje nízka koncentrácia asNČ a môžu sa vyskytovať aj prírodné nanočastice, je perspektívna metóda separácie A4F v spojení s ICP-MS, ktorá vie stanoviť veľkosť a koncentráciu v jednotkách až stovkách ng l⁻¹. V spojení s transmisnou elektrónovou mikroskopiou sa môžu potom nanočastice aj bližšie charakterizovať [10,14].

Práca vznikla v rámci riešenia projektov VEGA 1/0836/15 a VEGA 1/0153/17.

Literatúra

1. J. Rumble, Uniform Description System for Materials on the Nanoscale. CODATA-VAMAS Working Group On the Description of Nanomaterials, Version 2.0. Zenodo. <http://doi.org/10.5281/zenodo.56720>. Stiahnuté 3.6.2018
2. M. Boholm, R. Arvidsson, *Nanoethics* 10 (2016) 25-40
3. L. Dohnalová, V. Dohnal, *Chem. Listy* 109 (2015) 444-450
4. M. Šebesta, M. Kolenčík, P. Matúš, L. Kořenková, *Chem. Listy* 111 (2017) 322-328
5. I. de la Calle, M. Menta, F. Séby, *Spectrochim. Acta - Part B* 125 (2016) 66-96
6. The Project on Emerging Nanotechnologies: Consumer Product Inventory. <http://www.nanotechproject.org/cpi/>. Stiahnuté 19.11.2018
7. M.E. Vance, T. Kuiken, E.P. Vejerano, S.P. McGinnis, M.F. Hochella, D. Rejeski, M.S. Hull, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 1769-1780
8. H. Rauscher, K. Rasmussen, B. Sokull-Klüttgen, *Chemie Ing. Tech.* 89 (2017) 224-231
9. D.M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.-G. Danielsson, H. Muntau, H.P. van Leeuwen, R. Lobinski, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1453-1470
10. F. Laborda, E. Bolea, G. Cepriá, M.T. Gómez, M.S. Jiménez, J. Pérez-Arantegui, J.R. Castillo, *Anal. Chim. Acta* 904 (2016) 10-30
11. M. Šebesta, M. Kolenčík, M. Urík, M. Bujdoš, I. Vávra, E. Dobročka, J. Smilek, M. Kalina, P. Diviš, M. Pavúk, M. Miglierini, G. Kratošová, P. Matúš, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 3024-3030
12. K. Leopold, A. Philippe, K. Wörle, G.E. Schaumann, *Trends Anal. Chem.* 84 (2016) 107-120
13. B. Nowack, M. Baalousha, N. Bornhoft, Q. Chaudhry, G. Cornelis, J. Cotterill, A. Gondikas, M. Hasselov, J. Lead, D.M. Mitrano, F. von der Kammer, T. Wontner-Smith, *Environ. Sci. Nano* 2 (2015) 421-428
14. M. Šebesta, P. Matúš, *Chem. Listy* 112 (2018) 583-589
15. F. von der Kammer, P.L. Ferguson, P.A. Holden, A. Mason, K.R. Rogers, S.J. Klaine, A.A.

- Koelmans, N. Horne, J.M. Unrine, *Environ. Toxicol. Chem.* 31 (2012) 32-49
16. J. Liu, R.H. Hurt, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2169-2175
 17. A. Dudkiewicz, K. Tiede, K. Loeschner, L.H.S. Jensen, E. Jensen, R. Wierzbicki, A.B.A. Boxall, K. Molhave, *Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 28-43
 18. D.M. Schwertfeger, J.R. Velicogna, A.H. Jesmer, S. Saatcioglu, H. McShane, R.P. Scroggins, J.I. Princz, *Anal. Chem.* 89 (2017) 2505-2513
 19. S.M. Majedi, H.K. Lee, *Trends Anal. Chem.* 75 (2016) 183-196
 20. J. Walter, K. Löhr, E. Karabudak, W. Reis, J. Mikhael, W. Peukert, W. Wohlleben, H. Cölfen, *ACS Nano* 8 (2014) 8871-8886
 21. S.F. Sweeney, G.H. Woehrle, J.E. Hutchison, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 3190-3197
 22. A.-L. Fabricius, L. Duester, B. Meermann, T.A. Ternes, *Anal. Bioanal. Chem.* 406 (2014) 467-479
 23. J. Janča, *Chem. Listy* 92 (1998) 449-456
 24. B. Meermann, *Anal. Bioanal. Chem.* 407 (2015) 2665-2674
 25. F. von der Kammer, S. Legros, T. Hofmann, E.H. Larsen, K. Loeschner, *Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 425-436
 26. J. Soto-Alvaredo, M. Montes-Bayón, J. Bettmer, *Anal. Chem.* 85 (2013) 1316-1321
 27. M. Hadioui, S. Leclerc, K.J. Wilkinson, *Talanta* 105 (2013) 15-19
 28. K. Tiede, A.B.A. Boxall, D. Tiede, S.P. Tear, H. David, J. Lewis, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 964-972
 29. A. Philippe, G.E. Schaumann, *PLoS One* 9 (2014) e90559
 30. K. Proulx, M. Hadioui, K.J. Wilkinson, *Anal. Bioanal. Chem.* 408 (2016) 5147-5155
 31. G. Metreveli, A. Philippe, G.E. Schaumann, *Sci. Total Environ.* 535 (2015) 35-44
 32. E.P. Gray, T.A. Bruton, C.P. Higgins, R.U. Halden, P. Westerhoff, J.F. Ranville, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1532-1539
 33. A.I. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel, *Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 58-71
 34. X. Xu, K.K. Caswell, E. Tucker, S. Kabisatpathy, K.L. Brodhacker, W.A. Scrivens, *J. Chromatogr. A* 1167 (2007) 35-41
 35. D.T.R. Stewart, M.D. Celiz, G. Vicente, L.A. Colón, D.S. Aga, *Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 113-122
 36. P. Praus, M. Turicová, P. Suchomel, L. Kvítek, *RSC Adv.* 5 (2015) 59131-59136
 37. A.M. Gole, C. Sathivel, A. Lachke, M. Sastry, *J. Chromatogr. A* 848 (1999) 485-490
 38. B. Franze, C. Engelhard, *Anal. Chem.* 86 (2014) 5713-5720
 39. S. Wang, N. Mamedova, N.A. Kotov, W. Chen, J. Studer, *Nano Lett.* 2 (2002) 817-822
 40. M. Hanauer, S. Pierrat, I. Zins, A. Lotz, C. Sönnichsen, *Nano Lett.* 7 (2007) 2881-2885
 41. M. Stanisavljevic, M. Vaculovicova, R. Kizek, V. Adam, *Electrophoresis* 35 (2014) 1929-1937
 42. S.S. Aleksenko, A.Y. Shmykov, S. Oszwałdowski, A.R. Timerbaev, *Metallomics* 4 (2012) 1141-1184
 43. Y. Liu, M. He, B. Chen, B. Hu, *Spectrochim. Acta - Part B* 122 (2016) 94-102
 44. S.M. Majedi, B.C. Kelly, H.K. Lee, *Anal. Chim. Acta* 789 (2013) 47-57
 45. I. Hagarová, *Chem. Listy* 103 (2009) 712-720
 46. I. Hagarová, *Chem. Listy* 108 (2014) 949-955
 47. I. Hagarová, *Chem. Listy* 109 (2015) 269-275
 48. I. Hagarová, M. Urík, *Curr. Anal. Chem.* 12 (2016) 87-93
 49. I. Hagarová, *Anal. Methods* 9 (2017) 3594-3601
 50. I. Hagarová, *Chem. Pap.* 71 (2017) 869-879
 51. I. Hagarová, *Chem. Listy* 112 (2018) 79-85
 52. G. Hartmann, M. Schuster, *Anal. Chim. Acta* 761 (2013) 27-33
 53. S.M. Majedi, B.C. Kelly, H.K. Lee, *Anal. Chim. Acta* 814 (2014) 39-48
 54. I. López-García, Y. Vicente-Martínez, M. Hernández-Córdoba, *Spectrochim. Acta - Part B* 101 (2014) 93-97
 55. L. Li, G. Hartmann, M. Schuster, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 7317-7323
 56. S. Su, B. Chen, M. He, Z. Xiao, B. Hu, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 444-453
 57. C.K. Su, M.H. Hsieh, Y.C. Sun, *Anal. Chim. Acta* 914 (2016) 110-116

VYUŽITIE CPE POSTUPOV V SPOJENÍ SO SPEKTROMETRICKÝMI METÓDAMI V ŠPECIAČNEJ ANALÝZE ANORGANICKÉHO ANTIMÓNU

Ingrid Hagarová

Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho
výskumu geomateriálov, Mlynská dolina,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
ingrid.hagarova@uniba.sk

Abstrakt

Jednou z extrakčných techník, ktorú možno spoľahlivo využiť aj v špeciačnej analýze anorganického antimónu, je extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE). Tento príspevok ponúka prehľad publikovaných prác, v ktorých boli vypracované CPE postupy využité v spojení so spektrometrickými metódami v špeciačnej analýze už spomenutého analytu. Vo väčšine prác sú optimalizované postupy pre selektívne stanovenie Sb(III) a následne je stanovovaný

celkový anorganický antimón rovnakým postupom, po redukcii Sb(V) na Sb(III). Uvedené budú všetky dostupné práce, publikované v rokoch 2005-2017.

Kľúčové slová

Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE), spektrometrické metódy, špeciálna analýza, anorganický antimón.

1. Úvod

Antimón je toxický prvok, ktorý bol Americkou agentúrou pre ochranu životného prostredia (*United States Environmental Protection Agency*; USEPA) ako aj Radou Európskeho spoločenstva Európskej únie (*Council of the European Communities*) zaradený do zoznamu prioritných polutantov [1].

Toxicita antimónu a jeho fyziologické správanie závisia od oxidačného stavu, od chemickej formy a prítomnosti potenciálnych ligandov, ako aj od rozpustnosti jednotlivých zlúčenín [2-6]. Uvádza sa, že elementárny antimón je toxickejší ako jeho zlúčeniny a všeobecne zlúčeniny, v ktorých je prítomný ako Sb(III) sú približne 10× toxickejšie ako tie, v ktorých je prítomný ako Sb(V). Sb(III) vykazuje vysokú afinitu k erytrocytom a SH-skupinám, ktoré sú súčasťou buniek, zatiaľ čo erytrocyty sú pre Sb(V) takmer nepriepustné. Medzinárodná agentúra pre výskum rakoviny (*International Agency for Research on Cancer*; IARC) zaradila Sb₂O₃ do skupiny medzi karcinogény [2]. Existujú dôkazy, že po otrave antimónom nie je organizmus cicavcov detoxikovaný metyláciou (ako je to u As), ale stále nie je vysvetlený mechanizmus zodpovedný za genotoxicitu spôsobenú antimónom [2].

Poznatky o rozdielnosti toxických účinkov a o kvalitatívne odlišných vplyvoch jednotlivých zlúčenín antimónu na živé organizmy viedli k snahám o analytické rozlíšenie (špeciálnu analýzu) jeho rôznych foriem (špecií) v rôznych matriciach.

Zatiaľ čo ešte na začiatku 90. rokov 20. storočia bolo možné antimón považovať za málo študovaný analyt, za ostatných 30 rokov záujem o antimón (jeho stanovenie a špeciálnu analýzu) značne narástol. Možno to pripísať

práve faktu, že bol zaradený do zoznamu medzi prioritné polutanty. Pre stanovenie antimónu možno použiť rôzne analytické metódy, z ktorých k najpoužívanejším patria metódy atómovej spektrometrie.

Z mnohých separačných techník, ktoré možno využiť aj v špeciálnej analýze anorganického antimónu bude v nasledujúcich riadkoch opísaná extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (*Cloud Point Extraction*; CPE), ktorá v spojení s niektorou zo spektrometrických metód ponúka možnosť získať spoľahlivé výsledky relatívne rýchlo a lacno spolu so zohľadnením kritérií zelenej chémie.

2. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE)

Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE) využíva vo svojich postupoch ako extrakčné činidlo najčastejšie neiónové tenzidy. Princíp fázovej separácie spočíva v tom, že po pridaní neiónového tenzidu k vodnému roztoku a následnom zahriatí nad určitú teplotu (ktorá je charakteristická pre každý tenzid) dochádza k vytvoreniu zákalu v dôsledku preskupenia micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy. Takto sa získajú dve fázy, a to tenzidom obohatená fáza (ktorá obsahuje hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny zachytené v nepolárnych jadrách miciel) a vodná fáza (kde je koncentrácia tenzidu blízka kritickej micelárnej koncentrácii) [7].

Stručný opis postupu možno zhrnúť nasledovne. V klasickej CPE sa pre zahriatie roztokov využívajú najčastejšie termostatované vodné kúpele. Nasleduje separácia fáz, urýchlená centrifugáciou. Ako už bolo spomenuté, získavajú sa dve fázy, a to tenzidom obohatená fáza (*Surfactant Rich Phase*; SRP) a vodná fáza. Nasleduje zvýšenie viskozity SRP s využitím ľadového kúpeľa. Po dekantácii vodnej fázy sa k vysoko viskózne SRP pridáva určité zriedovacie činidlo pre možnosť bezproblémovo nainjektovať získaný extrakt do zvoleného detektora. V prípade iónových analytov je častokrát prvým krokom celého postupu pridanie vhodného komplexotvorného činidla, ktoré vytvorí so sledovaným analytom hydrofóbny komplex, ktorý môže byť následne zachytený v

hydrofóbných jadrách miciel a tak odseparovaný od rovnovážneho roztoku. Zried'ovacím činidlom bývajú najčastejšie metanolicke roztoky zriedených minerálnych kyselín. Podrobne vysvetlený princíp fázovej separácie spolu s detailným opisom jednotlivých optimalizovaných experimentálnych parametrov možno nájsť aj v slovenčine [8].

V dostupnej literatúre možno nájsť rôzne prehľady venované špeciálnej analýze širokej škály anorganických analytov v rôznych maticiach, ktorých neodmysliteľnou súčasťou sú aj práce opisujúce použitie CPE postupov [9-16].

3. CPE postupy využité v špeciálnej analýze anorganického antimónu

Spoločným znakom všetkých prác, ktoré budú opísané v nasledujúcom texte je použitie rovnakého neiónového tenzidu Triton X-114, ktorý slúži ako extrakčné činidlo. Majoritná časť prác (okolo 80 %), v ktorých sú vypracovávané CPE postupy na separáciu, prekoncentráciu a špeciálnu analýzu anorganických analytov vyživa tento neiónový tenzid. Je to z dôvodu jeho optimálnych fyzikálno-chemických vlastností, ktorými sú predovšetkým nízka teplota potrebná na vytvorenie zákalu 23-25 °C (čo je zvlášť dôležité pri extrakcii termálne nestabilných kovových chelátov) a vysoká hustota 1,052 g/ml (čo uľahčuje fázovú separáciu).

K prvým autorom, ktorí využili CPE pri špeciálnej analýze anorganického antimónu v morských a odpadových vodách patrí Fan [17]. Pre vytvorenie komplexu s Sb(III) použil N-benzoyl-N-fenylhydroxylamín (BPHA), ktorý sa následne (po optimalizácii potrebných experimentálnych parametrov) dostal do SRP, zatiaľ čo Sb(V) zostal vo vodnej fáze. Koncentrácia Sb(III) v SRP bola stanovená metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou (FAAS). Celkový Sb bol stanovený rovnakým postupom po predchádzajúcej redukcii Sb(V) na Sb(III) s L-cysteínom a Sb(V) bol vypočítaný z rozdielu stanovení.

Vytvorenie komplexu Sb(III) s pyrolidín ditiokarbamátom amónnym (APDC) a následne zoptimalizovaný CPE postup pre selektívne stanovenie Sb(III) v rôznych typoch

vôd, ale aj vo vzorkách moču použili Li a kol. [18]. Pre stanovenie celkového Sb použili rovnako postup s redukcii Sb(V) na Sb(III) s roztokom obsahujúcim L-cysteín. Ako detekčnú metódu v tomto prípade autori použili optickú emisnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES), pričom využili prietokovo-injekčné usporiadanie spomínaného spojenia (FI-CPE-ICP-OES). Vytvorený komplex v tenzidom obohatenej fáze bol zachytený na minikolónu naplnenej bavlnou (pri pH 5,5) a následne bol eluovaný acetonitrilom. Vyriešeniu technických problémov v prietokovom usporiadaní je potrebné venovať zvýšenú pozornosť, ale po optimalizácii daného spojenia a vyriešení problémov s externým zahrievaním a následnou retenciou SRP, možno hovoriť o úspore času v porovnaní s klasickými CPE postupmi [15].

Systematické štúdium všetkých optimalizovaných parametrov, kde bol rovnako využitý APDC pre vytvorenie komplexu s Sb(III) viedlo k vypracovaniu postupu, ktorý umožnil selektívne stanoviť Sb(III) v rôznych typoch prírodných vôd [19]. Detekčnou metódou v tomto prípade bola atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS). Merania boli robené v prítomnosti chemického modifikátora Pd(NO₃)₂, kde teplotný program bol optimalizovaný tak, aby ho bolo možné využiť pre meranie rovnako kalibračných štandardov pripravených v zriedenej HNO₃, ako aj metanolicke roztokov získaných po CPE separácii.

Využitie chemometrických postupov multivariačnej optimalizácie pri vypracovávaní CPE postupu pre selektívnu separáciu Sb(III) vo vodách a v krvnom sére opísali Souza a Tarley [20]. Základom práce bola selektívna tvorba komplexu Sb(III) s *O,O*-dietylditiofosfátom (DDTP) v kyslom prostredí. Celkový Sb bol opäť stanovený po predchádzajúcej redukcii Sb(V) na Sb(III) s L-cysteínom. Detekčnou metódou bola ETAAS. Multivariačná optimalizácia vedie k zníženiu počtu experimentov, ktoré sú potrebné pre vypracovanie spoľahlivého CPE postupu, čo samozrejme znamená značnú úsporu času, chemikálií, energií, a teda aj financií [21].

Vytvorenie komplexov s dietylditiokarbamátom (DDTC) v mierne kyslom prostredí viedlo k vypracovaniu CPE postupu pre selektívne stanovenie nielen Sb(III), ale aj Se(IV). Celkové koncentrácie oboch analytov boli stanovené opäť s využitím redukcie Sb(V) a Se(VI) s L-cysteínom. Detekčnou metódou bola hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou v spojení s elektrotermickým vyparovaním (ETV-ICP-MS) [22].

Selektívnu tvorbu komplexu Sb(III) s APDC v mierne kyslom prostredí, ktorá viedla k vypracovaniu CPE postupu, ktorý bol použitý pri špeciálnej analýze antimónu vo výluhoch z rôznych obalových materiálov, použitých pri balení potravín, opísali Jiang a kol. [23]. Celkový Sb bol stanovený opäť po redukcii Sb(V) na Sb(III) s L-cysteínom. Detekčnou metódou bola ETAAS. V práci boli porovnané výluhy z keramických obalov, ale aj z rôznych plastových obalov. Zatiaľ čo jeden z keramických obalov viedol takmer k identickému množstvu uvoľneného Sb(III) a Sb(V), v prípade druhého bol kvantifikovaný iba Sb(III) a žiadny Sb(V). V prípade plastových materiálov bolo množstvo uvoľneného Sb(III) a Sb(V) zhruba na porovnateľnej úrovni bez ohľadu na zloženie použitého plastu.

Kombinácia dvoch extrakčných techník viedla k selektívnemu stanoveniu Sb(III) s využitím už opísaného CPE postupu [19], avšak celkový anorganický Sb bol stanovený po sorpcii na TiO₂ nanometrických rozmerov (nano-TiO₂). Následne sa využilo dávkovanie jemnej suspenzie nano-TiO₂ spolu s nakoncentrovaným analytom do elektrotermického atomizátora (Slurry Sampling ETAAS; SIS-ETAAS) [24]. Z uvedeného je zrejmé, že využitie možnosti priameho dávkovania jemnej suspenzie nano-TiO₂ s nasorbovaným analytom do ETAAS ponúka relatívne jednoduchý spôsob úpravy vzorky spojenej s nakoncentrovaním daného analytu. Odpadá časová náročnosť spojená s desorpciou analytu, ako aj zamedzenie strát spojených s jeho nedokonalou elúciou. Tu však treba vysokú pozornosť venovať homogenite suspenzie počas dávkovania do elektrotermického atomizátora, ako aj zmene kvality povrchu použitej grafitovej kvety s

narastajúcim počtom atomizačných cyklov spojených o.i. aj s tvorbou vrstvy TiC.

Spektrofotometrickú detekciu po reakcii Sb(III) s jodidom v kyslom prostredí bez použitia iného komplexotvorného činidla opísali Samadi-Maybodi a Rezaei [25]. Vypracovaný postup bol použitý pri selektívnom stanovení Sb(III) v morskej vode, v krvnom sére a v komerčne dostupnom liečive *Glucantime* (ktorý obsahuje Sb vo forme Sb(V)). Zaujímavosťou celého CPE postupu je, že zmes obsahujúca Sb(III), kyselinu askorbovú, KI a zriedenú H₂SO₄ po premiešaní a pridaní Tritonu X-114 bola premiestnená do nádoby s dlhým tenkým hrdlom a vložená do termostatovaného vodného kúpeľa, pričom vzniknutá SRP bola vrchnou vrstvou, nachádzajúcou sa v tenkom hrdle použitej nádoby. Následne bola SRP odobratá injekčnou striekačkou, premiestnená do kremennej kvety spektrofotometra a po znížení viskozity SRP pridaním nepatrného objemu metanolu bolo uskutočnené meranie pri 330 nm. Autori vyzdvihujú to, že v tomto postupe nebolo potrebné použiť žiadne komplexotvorné činidlo, centrifugáciu ani chladenie zmesi po centrifugácii.

CPE postup s využitím DDTP a jeho selektívnu tvorbu komplexov s Sb(III) a Se(IV) v spojení s následným generovaním hydridov a ICP-OES detekciou (HG-ICP-OES) opísali vo svojej práci Depoi a kol. [26]. V tomto prípade bola časť práce venovaná optimalizácii podmienok spojených s generovaním hydridov uvedených analytov po ich CPE separácii. Záverom bolo konštatovanie, že CPE dokáže znížiť medzu dôkazu v obidvoch prípadoch aj pri použití HG-ICP-OES detekcie. Analyzované vzorky boli rôzne typy vôd, kokosové mlieko, biele víno a zaujímavosťou bola analýza rôznych orechov.

Pyronín B spolu s dodecylsírantom sodným (SDS) boli použité pri vypracovávaní postupov pre selektívne stanovenie Sb(III) aj Sb(V). SDS slúžil v tomto prípade ako činidlo na zvýšenie citlivosti stanovenia. Detekčnou metódou bola FAAS. Postupy boli využité pri kvantifikácii uvedených špecií v rôznych nápojoch a vo vzorkách mlieka [27].

Postup pre selektívne stanovenie Sb(V) po reakcii s farbivom s názvom *Victoria Pure*

Blue BO (VPB^+) využíva tvorbu tzv. ión-párového komplexu [28]. V práci je podrobne vysvetlený princíp vzniku takéhoto komplexu. Celkový antimón bol stanovený po oxidácii Sb(III) peroxidom vodíka v alkalickom prostredí. Detekčnou metódou bola FAAS. Postup bol využitý pri analýze alkoholických aj nealkoholických nápojov, ale aj vzoriek krvného séra a krvnej plazmy.

Spektrofotometrická detekcia bola využitá po selektívnej reakcii Sb(III) s 3-dichlóro-6-(3-karboxy-2-hydroxy-1-naftylazo)chinoxalínom (DCHNAQ) v prítomnosti bromidu cetyltrimetyl amónneho (CTAB) a KI v kyslom prostredí. Celkový Sb bol stanovený po redukcii Sb(V) na Sb(III) v prítomnosti KI a kyseliny askorbovej. SRP bola nariadená acetonitrilom a merania boli robené pri 653 nm. Postup bol využitý pri selektívnom stanovení Sb(III) v krvnej plazme, v moči, ale aj v rôznych typoch vôd [29].

V ďalšej práci bol opísaný CPE postup pre selektívne stanovenie nielen Sb(III), ale aj B(III) v spojení s FAAS detekciou. Uvedené analyty vytvorili komplex s azometínom-H v prítomnosti cetylpyridínium chloridu (CPC). Celkový Sb bol stanovený po redukcii s KI a kyselinou askorbovou v kyslom prostredí. Zoptimalizovaná metóda bola použitá pri simultánnom stanovení oboch analytov vo vybraných nápojoch a rôznych mliečnych výrobkoch [30].

Multivariačnú optimalizáciu spolu s prietokovým usporiadaním (tzv. *lab-in-syringe flow system*) a spektrofotometrickou detekciou opísali vo svojej práci Frizzarin a kol. [31]. Postup bol založený na tvorbe komplexu medzi $[SbI_4]^-$ a H^+ , ktorý bol následne extrahovaný do SRP. Po optimalizácii bol postup využitý pri stanovení celkového Sb (Sb(V) bol zredukovaný s KI a kyselinou askorbovou v kyslom prostredí) v rôznych typoch vôd. Merania boli robené pri 345 nm.

Dve komplexotvorné činidlá, a to 2-(2-tiazolylazo)-p-krezol (TAC) a 4-(2-tiazolylazo)rezorcínol (TAR) využili Gürkan a Eser [32] pri vypracovávaní dvoch CPE postupov, kde pre urýchlenie tvorby tenzidom obohatenej fázy bol využitý ultrazvuk (tzv. UA-CPE). Ako pomocné činidlo bol použitý SDS v mierne kyslom prostredí (pH 6,0). Pri uvedenom pH bolo možné selektívne stanoviť

Sb(III). Následne bol stanovený celkový Sb, opäť po redukcii Sb(V) zmesou obsahujúcou KI a kyselinu askorbovou v kyslom prostredí. Detekčnou metódou bola FAAS. Po optimalizácii postupov, boli obidva použité pri stanovení Sb(III) a celkového Sb v rôznych nápojoch, mlieku a ochutených mliečnych výrobkoch.

Komplexy Sb(III) a Se(IV) s 3-amino-7-dimetylamo-2-metylfenazín hydrochloridom (tzv. *Neutral red*, NRH^+) v prítomnosti pyrogalolu a CTAB pri pH 6,0 boli základom pre UA-CPE postup pred ich stanovením metódou AAS s technikou generovania hydridov (HG-AAS) [33]. Celkové koncentrácie Sb a Se boli stanovené po redukcii Sb(V) a Se(VI) zmesou L-cysteínu a kyseliny vínnej.

Opäť UA-CPE pred FAAS stanovením, v tomto prípade Sb(III) a Sn(IV) po vytvorení komplexov s morínom v prítomnosti CTAB, opísali Altunay a kol. [34]. Ako v jedinej z tu uvedených prác použili iný neiónový tenzid, a to PONPE 7.5. Vypracované postupy využili pri selektívnom stanovení uvedených analytov v alkoholických aj nealkoholických nápojoch, ktoré boli predávané v PET fľašiach, ale aj v plechovkách a rovnako v niektorých potravinách (paradajková pasta a tuniak v plechovkách; hrášok a kyslá kapusta v plastových obaloch).

V ďalšej publikovanej práci bol použitý postup už niekoľkokrát spomenutý, a to selektívna tvorba komplexu Sb(III) s APDC v kyslom prostredí v spojení s ETAAS detekciou [35]. Celkový Sb bol stanovený po redukcii Sb(V) na Sb(III) s využitím L-cysteínu. Okrem použitia multivariačnej optimalizácie pri vypracovávaní CPE postupu, uvádzajú autori za inovatívne aj to, že selektívne stanovenie Sb(III) bolo po prvýkrát urobené v brazílskych minerálnych vodách, ktoré sú uchovávané v PET fľašiach.

Práce uvedené v tomto článku sú radené od prvej publikovanej v roku 2005 po poslednú, ktorá bola publikovaná v roku 2017. Ako je z uvedeného zrejme, mnohé CPE postupy separácie a prekoncentrácie anorganického antimónu majú spoločné znaky. Vo väčšine publikovaných prác je vypracovaný postup pre selektívne stanovenie Sb(III) a následne po redukcii Sb(V) na Sb(III) je stanovený celkový

anorganický Sb. Posledne publikované práce sú zamerané na analýzu mnohých vôd a potravín, kde sa zvýšené koncentrácie Sb(III) pripisujú obalovým materiálom, v ktorých sú tieto matrice uchovávané. Je to z toho dôvodu, že Sb_2O_3 je značne využívaný ako katalyzátor pri výrobe práve polyetylén tereftalátu (už spomínaný PET). Obaly z tohto polyméru patria k najbežnejšie používaným pri balení pitnej vody, ako aj rôznych iných nápojov. Uvoľnenie Sb z plastových obalov bolo potvrdené v mnohých štúdiách [36-42].

Doposiaľ však bola väčšina prác zameraná na stanovenie celkového Sb. Práve posledne publikované práce venované využitiu CPE pri selektívnom stanovení Sb(III) vysoko vyzdvihujú snahu o špeciálnu analýzu anorganického antimónu v nápojoch a potravinách, uchovávaných v PET obaloch. Niektoré analytické charakteristiky dosiahnuté pri selektívnom stanovení Sb(III) v spojení CPE so spektrometrickými metódami sú uvedené v Tab. 1.

Tab. 1. Niektoré analytické charakteristiky dosiahnuté pri selektívnom stanovení Sb(III) v spojení CPE so spektrometrickými metódami

Analyzovaná matrica	Detekčná metóda	Komplex. činidlo	Riediace činidlo	PF	LOD ($\mu\text{g/l}$)	RSD (%)	Lit.
Vody	FAAS	BPHA	Met-OH	NZ	1,82	2,6	13
Vody, moč	ETV-ICP-OES	APDC	Acetonitril	872	0,09	4,3	14
Vody	ETAAS	APDC	Met-OH/ HNO_3	28	0,03	6,5	15
Vody, sérum	ETAAS	DDTP	NZ	229	0,08	NZ	16
Vody	ETV-ICP-MS	DDTC	Et-OH	NZ	0,03	4,2	18
Výluhy z obalov	ETAAS	APDC	Met-OH/ HNO_3	NZ	0,02	7,8	19
Vody	ETAAS	APDC	Met-OH/ HNO_3	108	0,02	5,2	20
Vody, sérum, liečivo	UV/Vis	žiadne	Met-OH	200	0,23	3,3	21
Vody, víno, orechy	HG-ICP-OES	DDTP	Met-OH	5	0,08	NZ	22
Nápoje, mlieko	FAAS	Pyronín B	NZ	118	1,68	NZ	23
Nápoje, plazma, sérum	FAAS	VPB ⁺	Tetrahydrofurán	48	5,15	2,4	24
Vody, plazma, moč	UV/Vis	DCHNAQ	Acetonitril	50	0,05	1,8	25
Nápoje, mliečne výrobky	FAAS	Azometrín-H	NZ	NZ	0,15	3,8	26
Vody, liečivá	FI-UV/Vis	žiadne	NZ	25	1,80	1,6	27
Nápoje, ochutené mlieko	FAAS	TAC	Met-OH/ HNO_3	60	0,28	3,5	28
Nápoje, ochutené mlieko	FAAS	TAR	Met-OH/ HNO_3	85	0,13	3,2	28
Vody, nápoje, potraviny	HG-AAS	NRH ⁺	HCl	120	3,60*	5,3	29
Nápoje, potraviny**	FAAS	Morín	Et-OH/ HNO_3	115	0,03	5,2	30
Vody	ETAAS	APDC	Met-OH/ HNO_3	12	0,06	5,3	31

*ng/l; **použitý neiónový tenzid PONPE 7.5; PF: prekoncentračný faktor; LOD: medza dôkazu; RSD: relatívna štandardná odchýlka; NZ: nezistené

4. Záver

Výhody a obmedzenia jednotlivých spektrometrických metód v spojení s CPE postupmi boli podrobne diskutované v článku, ktorý bol publikovaný v Spravodaji SSS v roku 2015 [43]. Tu si už iba dovoľím zhrnúť, že táto extrakčná technika ponúka výhody, akými sú cenová nenáročnosť, vysoká kapacita nakoncentrovať širokú škálu analytov z rôznych vzoriek (environmentálnych, biologických, ale aj mnohých iných), vysoká výťažnosť sledovaných analytov a dosiahnutie vysokých prekoncentračných faktorov. Nie je tomu inak ani v prípade špeciálnej analýzy anorganického antimónu. Ako už bolo spomenuté, spoločným znakom v tomto

prípade je selektívne stanovenie (ultra)stopových koncentrácií Sb(III) v prítomnosti častokrát značného nadbytku Sb(V) a následne sa stanovuje celkový Sb po redukcii Sb(V) na Sb(III). V takmer všetkých tu uvedených prácach (okrem jedinej) bol ako extrakčné činidlo použitý Triton X-114, ktorý je v týchto postupoch favorizovaný, a to vďaka svojim optimálnym fyzikálno-chemickým vlastnostiam.

Práca vznikla v rámci riešenia projektu VEGA 1/0153/17.

Literatúra

1. M. Filella, N. Belzile, Y.W. Chen, Earth Sci. Rev. 57 (2002) 125-176

2. M. Krachler, H. Emons, J. Zheng, TRAC-Trends Anal. Chem. 20 (2001) 79-90
3. B. Milová-Žiaková, M. Urík, K. Boriová, M. Bujdoš, M. Kolenčík, P. Mikušová, A. Takáčová, P. Matúš, Int. Biodeter. Biodegrad. 114 (2016) 157-163
4. P. Littera, M. Urík, K. Gardošová, M. Kolenčík, Fresenius Env. Bull. 21 (2012) 1066-1072
5. P. Littera, M. Urík, K. Gardošová, M. Kolenčík, P. Matúš, L. Kořenková, Fresenius Env. Bull. 21 (2012) 1721-1724
6. P. Littera, M. Urík, J. Ševc, M. Kolenčík, K. Gardošová, Fresenius Env. Bull. 20 (2011) 2959-2963
7. I. Hagarová, Chem. Listy 108 (2014) 949-955
8. I. Hagarová, Chem. Listy 103 (2009) 712-720
9. S.L.C. Ferreira, W.N.L. dos Santos, I.F. dos Santos, M.M.S. Junior, L.O.B. Silva, U.A. Barbosa, F.A. de Santana, A.F.S. Queiroz, Microchem. J. 114 (2014) 22-31
10. X. Zhao, N. Song, W. Zhou, Q. Jia, Centr. Eur. J. Chem. 10 (2012) 927-937
11. R. Clough, L.R. Drennan-Harris, C.F. Harrington, S.J. Hill, J.F. Tyson, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 1185-1224
12. M. Šebesta, P. Matúš, Spravodaj SSS 25 (2018) 30-34
13. M. Šebesta, P. Matúš, Chem. Listy 112 (2018) 583-589
14. P. Samaddar, K. Sen, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 1209-1219
15. I. Hagarová, M. Urík, Curr. Anal. Chem. 12 (2016) 87-93
16. I. Hagarová, Chem. Pap. 71 (2017) 869-879
17. Z.F. Fan, Microchim. Acta 152 (2005) 29-33
18. Y.J. Li, B. Hu, Z.C. Jiang, Anal. Chim. Acta 576 (2006) 207-214
19. I. Hagarová, J. Kubová, P. Matúš, M. Bujdoš, Acta Chim. Slov. 55 (2008) 528-534
20. O.J.M. Souza, C.R.T. Tarley, Anal. Lett. 41 (2008) 2465-2486
21. F.D. Depoi, F.R.S. Bentlin, M.F. Ferrao, D. Pozebon, Anal. Methods 4 (2012) 2809-2814
22. Y.J. Li, B. Hu, M. He, G.Q. Xiang, Water Res. 42 (2008) 1195-1203
23. X.M. Jiang, S.P. Wen, G.Q. Xiang, J. Hazard. Mater. 175 (2010) 146-150
24. I. Hagarová, M. Bujdoš, P. Matúš, L. Čanecká, Chem. Listy 106 (2012) 136-142
25. A. Samadi-Maybodi, V. Rezaei, Microchim. Acta 178 (2012) 399-404
26. F.D. Depoi, D. Pozebon, J. Brazil. Chem. Soc. 23 (2012) 2211-2221
27. N. Altunay, R. Gürkan, Anal. Methods 7 (2015) 9850-9860
28. N. Altunay, R. Gürkan, Food Chem. 175 (2015) 507-515
29. A.A.M. El-Sharjawy, A.S. Amin, Anal. Biochem. 492 (2016) 1-7
30. N. Altunay, R. Gürkan, Food Addit. Contam. A 33 (2016) 271-281
31. R.M. Frizzarin, L.A. Portugal, J.M. Estela, F.R.P. Rocha, V. Cerda, Talanta 148 (2016) 694-699
32. R. Gürkan, M. Eser, J. Iran. Chem. Soc. 13 (2016) 1579-1591
33. N. Altunay, R. Gürkan, Talanta 159 (2016) 344-355
34. N. Altunay, R. Gürkan, E. Yildirim, Food Anal. Methods 9 (2016) 2960-2971
35. J.K. de Andrade, C.K. de Andrade, M.L. Felsner, S.P. Quinia, V.E. dos Anjos, Microchem. J. 133 (2017) 222-230
36. W. Shotyk, M. Krachler, B. Chen, J. Environ. Monit. 8 (2006) 288-292
37. P. Westerhoff, P. Prapaipong, E. Shock, A. Hillaireau, Water Res. 42 (2008) 551-556
38. S. Keresztes, E. Tatár, V.G. Mihucz, I. Virág, C. Majdik, G. Záray, Sci. Total Environ. 407 (2009) 4731-4735
39. A. Tukur, L. Sharp, B. Stern, C. Tizaoui, H. Benkreira, J. Environ. Monit. 14 (2012) 1237-1247
40. S. Rungchang, S. Numthum, X. Qiu, Y. Li, T. Satake, J. Food Eng. 115 (2013) 322-329
41. Y. Fan, J. Zheng, J. Ren, J. Luo, X. Cui, L.Q. Ma, Environ. Pollut. 192 (2014) 113-120
42. X. Hu, M. He, S. Li, J. Environ. Sci. 29 (2015) 11-17
43. I. Hagarová, Spravodaj SSS 22 (2015) 27-29

**ŠTÚDIUM KINETIKY SORPCIE
MOBILNÝCH ŠPÉCIÍ Al^{3+} NA
HUMÍNOVÉ KYSELINY POMOCO
ATÓMOVEJ ABSOPČNEJ
SPEKTROMETRIE**

Filip Polák, Martin Urík, Marek Bujdoš
Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho
výskumu geomateriálov, Mlynská dolina,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
filip.a.polak@gmail.com

Abstrakt

Tento experimentálny článok hodnotí kinetiku mobilných špecií hliníka na humínové kyseliny z vodných roztokov pri pH 3, kedy sa hliník vyskytuje výlučne ako Al^{3+} . Problém pritom hodnotí z pohľadu viacerých kinetických modelov, zahrňujúc kinetické modely pseudo-prvého, pseudo-druhého, pseudo- n -tého poriadku a model vnútročasticovej difúzie.

Kľúčové slová

Al^{3+} , humínové kyseliny, sorpcia, kinetika

1. Úvod

Humínové kyseliny, ako prirodzená zložka pôdnej organickej hmoty, sú schopné vytvárať stabilné komplexy s iónmi kovov, vrátane hliníka. Táto vlastnosť vyplýva z množstva reaktívnych funkčných skupín, predovšetkým karboxylovej, hydroxylovej, fenolovej a oxo skupiny [1]. Na identifikáciu mechanizmu sorpcie iónov a ich afinity k extrémne heterogénnym povrchom sa často používajú kinetické modely. Takéto štúdie majú rovnako aj aplikačný význam, pretože sú vhodné na optimalizáciu sorpčných dejov, využitelných pre odstraňovanie nežiadúcich kovov z roztokov [2]. Z toho dôvodu sme skúmali sorpčnú kinetiku špecie hliníka Al^{3+} na humínové kyseliny z kyslých vodných roztokov, kedy je tento potenciálne toxický prvok najmobilnejší [3-7].

2. Experimentálna časť

Experiment sme uskutočnili v polypropylénových skúmavkách s objemom 15 ml, do ktorých sme dali 10 mg purifikovaných humínových kyselín (Sigma-Aldrich) a 10 ml roztoku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Centralchem) s koncentráciou 22 mg.l^{-1} rozpusteného Al^{3+} . Počiatočné pH roztoku sme pomocou HCl upravili na 3,0 s cieľom zabezpečiť prítomnosť Al^{3+} ako jedinej špecie [3], pričom rozpustnosť humínových kyselín je v tejto oblasti pH zanedbateľná.

Experiment prebiehal pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ na rotátore pri 15 ot.min^{-1} . Vzorky sme v rôznych intervaloch počas 48 h filtrovali na MCE (*mixed cellulose ester*) filtri s veľkosťou pórov $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, stanovili sme pH a koncentráciu zostatkového Al^{3+} pomocou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (Perkin-Elmer 5000, vlnová dĺžka $309,3 \text{ nm}$, plameň oxid dusný-acetylen, medza stanovenia $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$) [6-11].

Získané údaje sme následne spracovali pomocou kinetických modelov pseudo-prvého, pseudo-druhého, pseudo- n -tého poriadku a modelu vnútročasticovej difúzie. V sorpčných experimentoch využívaný nelineárny model pseudo-prvého poriadku [12] vyjadruje vzťah I,

$$q = q_s(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{[I]}$$

kde q predstavuje množstvo Al^{3+} viazaného na humínové kyseliny (mg.g^{-1}) v čase t , resp. po dosiahnutí dynamickej rovnováhy (q_e). Parameter k_1 (min^{-1}) predstavuje rýchlostnú konštantu adsorpcie pseudo-prvého poriadku. Tento model vhodne opisuje najmä kinetiku sorpcie sorbátu na rozhraní sorbent-roztok s vysokou počiatočnou mierou sorpcie [13]. Kinetický model pseudo-druhého poriadku predpokladá, že miera sorpcie je proporčná druhej mocnине dostupných sorpčných miest na povrchu sorbentu. Nelineárnu formu tohto modelu vyjadruje vzťah II,

$$q = \frac{q_s^2 k_2 t}{1 - q_s k_2 t} \quad \text{[II]}$$

kde k_2 predstavuje rýchlostnú konštantu adsorpcie pseudo-druhého poriadku ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) [14].

Výhodou modelu pseudo- n -tého poriadku je možnosť priameho stanovenia poriadku reakcie [15] a jeho nelineárnu formu vyjadruje vzťah III,

$$q_t = q_s - [(n-1)k_n t + q^{(n-1)}]^{1/n} \quad \text{[III]}$$

kde k_n je rýchlostná konštantá n -tého poriadku [$(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})^{1-n}$] a parameter n vyjadruje poriadok reakcie.

Experimentálne údaje sme rovnako analyzovali modelom vnútročasticovej difúzie vyjadreným vzťahom IV [16], ktorý sa používa pri identifikácii rýchlost' určujúceho procesu počas sorpcie,

$$q = k_d t^{0.5} + C \quad \text{[IV]}$$

kde k_d predstavuje konštantu vnútročasticovej difúzie ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$) a C vyjadruje hrúbku hraničnej vrstvy na povrchu sorbentu. Ak $C=0$, jediný rýchlost' určujúci faktor je vnútročasticová difúzia. Ak však $C>0$, rýchlost' sorpcie je komplexným dejom a zahrňuje viac rýchlost' určujúcich krokov [17].

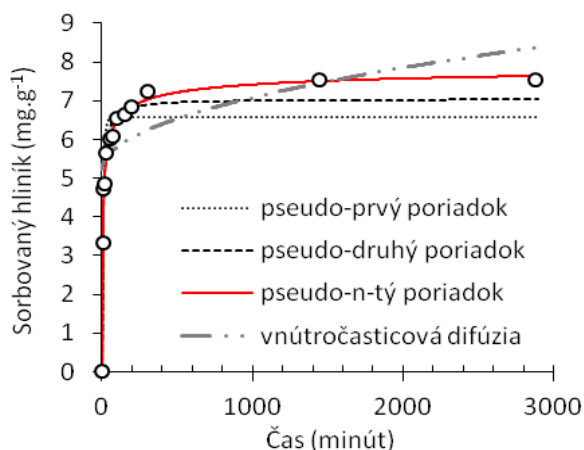
Na porovnanie jednotlivých modelov a stanovenie jednotlivých reakčných parametrov sme využili metódu najmenších štvorcov (*residual sum of squares, RSS*) vyjadrenú vzťahom V,

$$RSS = \sum_{i=1}^p (q_{exp} - q_{cal})_i^2 \quad [V]$$

kde p predstavuje počet experimentálnych bodov, q_{exp} je experimentálne stanovená sorpčná kapacita a q_{cal} je teoretický údaj sorpčnej kapacity vyjadrený z aplikovaného modelu.

3. Výsledky a diskusia

Z Obr. 1 vyplýva, že miera sorpcie Al^{3+} na humínové kyseliny v čase stúpa do dosiahnutia q_e . Experimentálne stanovená sorpčná kapacita humínových kyselín pre Al^{3+} je $7,55 \text{ mg.g}^{-1}$, pričom viac než 60 % z tejto sorpčnej kapacity je dosiahnutých už počas desiatich minút. Rýchlosť sorpcie následne spomaľuje, kým približne v 500 min nenastáva rovnováha a na humínové kyseliny je sorbovaných 45 % z počiatočných $22 \text{ mg.l}^{-1} Al^{3+}$. Vysokú mieru sorpcie v počiatočnej fáze experimentu môžeme vysvetliť vysokou afinitou Al^{3+} k humínovým látkam [18], ale tiež vysokým počtom funkčných skupín schopných viazať Al^{3+} [19]. Obr. 1 zobrazuje okrem experimentálnych dát aj modely reakčnej kinetiky sorpcie [20], pričom parametre využité pri modelovaní sumarizuje Tab. 1.



Obr. 1. Sorpcia Al^{3+} na humínové kyseliny v čase

Z hodnôt RSS a R^2 uvedených v Tab. 1 je možné konštatovať, že naše výsledky opisuje najlepšie kinetický model pseudo- n -tého poriadku. Tento model predpokladá, že reakčný poriadok (n) sorpcie Al^{3+} na humínové kyseliny nadobúda v našich

podmienkach hodnotu 3,6. Teoretická rovnovážna sorpčná kapacita humínových kyselín pre Al^{3+} je podľa tohto modelu $7,64 \text{ mg.g}^{-1}$, čo je vo veľmi dobrej zhode s experimentálne stanovenou sorpčnou kapacitou $7,55 \text{ mg.g}^{-1}$. Model pseudo- n -tého poriadku je navyše zvýhodnený v porovnaní s ostatnými modelmi tým, že obsahuje tri parametre, zatiaľ čo dvojparametrové funkcie kinetických modelov nemusia dostatočne dobre interpretovať výsledky.

Tab. 1. Parametre kinetických modelov pre sorpciu Al^{3+} na humínové kyseliny

	parameter	hodnota
pseudo-prvý poriadok	q_e (mg.g^{-1})	6,57
	k_1 (min^{-1})	0,11
	RSS	4,75
	R^2	0,91
pseudo-druhý poriadok	q_e (mg.g^{-1})	7,03
	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,22
	RSS	1,36
	R^2	0,97
pseudo- n -tý poriadok	q_e (mg.g^{-1})	7,64
	k_n (min^{-1})(mg.g^{-1}) ¹⁻ⁿ	0,001
	N	3,6
	RSS	0,33
	R^2	0,99
vnútročasticová difúzia	k_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$)	0,058
	C (mg.g^{-1})	5,22
experimentálna sorpcia	q_e (mg.g^{-1})	7,55

Z dvojparametrových modelov rýchlostných funkcií sorpcie je na základe štatistických hodnôt RSS a R^2 v Tab. 1 najvhodnejší model pseudo-druhého poriadku, ktorý q_e určuje na $7,03 \text{ mg.g}^{-1}$, približne o 7 % menej od experimentálnej hodnoty. Tento model predpokladá, že počiatočná koncentrácia Al^{3+} v roztoku bola relatívne nízka, čím sa približuje reálnym podmienkam prírodného prostredia. Situáciu extrémneho koncentračného gradientu k sorbentu pri vysokých počiatočných koncentráciách sorbatu v roztoku by vhodnejšie opisoval model pseudo-prvého poriadku [21]. Model pseudo-druhého poriadku navyše vhodne opisuje najmä počiatočné štádiá reakčnej kinetiky a v prípade identifikácie reakčného mechanizmu predpokladá, že rýchlosť limitujúcim krokom sorpcie bude chemické viazanie sorbatu na sorpčnú pozíciu, čiže chemisorpcia [22].

V niektorých prípadoch je ale rýchlosť sorpcie primárne regulovaná difúziou, či už v rámci vnútornej štruktúry sorbentu (vnútročasticová difúzia) alebo transportom sorbátu cez hraničnú vrstvu na rozhraní sorbent-roztok [23]. Largette a Pasquier [2] uvádzajú, že v prípade zabezpečenia dynamických podmienok sorpcie by mal byť vplyv difúzie cez hraničnú vrstvu na reakčnú rýchlosť minimálny, vtedy rýchlosť určujúcim faktorom môže byť vnútročasticová difúzia [24]. Keďže však hodnota parametra C v našich sorpčných experimentoch nadobúda hodnotu výrazne vyššiu než 0 (Tab. 1), vnútročasticová difúzia nie je rýchlosť určujúcim faktorom sorpcie.

4. Záver

Analýza experimentálnych výsledkov sorpcie mobilnej špécie hliníka Al^{3+} na humínové kyseliny rôznymi kinetickými modelmi naznačuje, že ide predovšetkým o chemisorpciu s reakčným poriadkom sorpcie 3,6, pričom vnútročasticová difúzia nemá na rýchlosť sorpcie významný vplyv. Z kinetických modelov najlepšie opisuje výsledky model pseudo- n -tého poriadku, ktorého teoreticky stanovená rovnovážna sorpčná kapacita ($7,61 \text{ mg.g}^{-1}$) je veľmi dobre porovnateľná s tou, ktorú sme stanovili experimentálne ($7,55 \text{ mg.g}^{-1}$).

Práca bola podporená projektom VEGA 1/0836/15.

Literatúra

1. R.J. Haynes, M.S. Mokolobate, Nutr. Cycling Agroecosyst. 59 (2001) 47-63
2. L. Largette, R. Pasquier, Chem. Eng. Res. Des. 109 (2016) 495-504

3. N. Takeno, Atlas of Eh-pH diagrams, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tokyo, 2005
4. L.V. Kochian, Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 46 (1995) 237-260
5. P. Matúš, J. Kubová, Chem. Listy. 96 (2002) 174-181
6. P. Dlapa, J. Kubová, P. Matúš, V. Streško, Fresen. Environ. Bull. 11 (2002) 626-630
7. P. Matúš, J. Inorg. Biochem. 101 (2007) 1214-1223
8. P. Matúš, J. Kubová, V. Streško, Chem. Pap. 57 (2003) 176-178
9. P. Matúš, J. Kubová, J. Inorg. Biochem. 99 (2005) 1769-1778
10. P. Matúš, J. Kubová, Anal. Chim. Acta. 573-574 (2006) 474-481
11. P. Matúš, J. Kubová, A.N. Dubois (Ed.), New research, Nova Science, New York, 2008, 43-72
12. S. Lagergren, K. Vet. Akad. Handl. 24 (1898) 1-39
13. V. Lugo-Lugo, S. Hernández-López, C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Núñez, B. Bilyeu, J. Hazard. Mater. 161 (2009) 1255-1264
14. Y.S. Ho, G. Mckay, Process Saf. Environ. Prot. 76 (1998) 183-191
15. A. Özer, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 753-761
16. W.J. Weber, J.C. Morris, Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31-38
17. P. Barkakati, A. Begum, M.L. Das, P.G. Rao, Chem. Eng. J. 161 (2010) 34-45
18. U. Skjellberg, Eur. J. Soil Sci. 50 (1999) 95-106
19. A.A. Helal, G.A. Murad, A.A. Helal, Arabian J. Chem. 4 (2011) 51-54
20. Y. Liu, Y.-J. Liu, Sep. Purif. Technol. 61 (2008) 229-242
21. S. Azizian, J. Colloid Interface Sci. 276 (2004) 47-52
22. Y.S. Ho, G. Mckay, Process Biochem. 34 (1999) 451-465
23. Y.S. Ho, G. Mckay, Process Saf. Environ. Prot. 76 (1998) 332-340
24. V.F. Meseguer, J.F. Ortuño, M.I. Aguilar, M.L. Pinzón-Bedoya, M. Lloréns, J. Sáez, A.B. Pérez-Marín, Environ. Sci. Pollut. Res. 23 (2016) 24032-24046

SPRÁVY Z ODBORNÝCH AKCIÍ

JESENNÝ CYKLUS ODBORNÝCH SEMINÁROV

23.-25. október 2018

Nitra, Košice, Banská Bystrica

<http://www.pragolab.sk>



Počas troch dní sa v troch slovenských mestách uskutočnil ďalší jesenný cyklus odborných seminárov, organizovaný firmou PRAGOLAB, s.r.o. a SSS, venovaný vybraným aplikáciám v oblasti prístrojovej techniky. Na seminároch sa zúčastnili pracovníci z výskumných inštitúcií, verejného sektora a priemyselných a iných podnikov.

Oficiálny program seminára obsahoval tri bloky prednášok:

- M. Kondeková: Nové možnosti v iónovej chromatografii
- S. Lociová: Spotrebný materiál – ako si vybrať ten správny?
- M. Danková: Hmotnostná spektrometria pre vedu a pre prax
- M. Danková: Jednoduché FTIR v pokročilých aplikáciách
- V. Čižmár: Ako si správne vybrať spektrometer
- R. Cibula: Spektrometre nielen pre priemysel – prehľad produktov Thermo ARL v oblasti XRF, XRD a OES
- D. Perďochová: Prečo materiály menia svoj rozmer? Dilatometria v praxi
- D. Brezovský: Mikroskop Paula - Váš osobný asistent
- V. Škorík, J. Karas: Krásy Leica mikroskopie a jej novinky



Peter Matúš

Foto: web Pragolab, s.r.o. (1)

BUDÚCE ODBORNÉ AKCIE

SLOVENSKO A ČESKÁ REPUBLIKA

Kurz Měření vibračních spekter

14.-18. leden 2019

Praha, ČR

<http://www.spektroskopie.cz>

Kurz Interpretace vibračních spekter

21.-25. leden 2019

Praha, ČR

<http://www.spektroskopie.cz>

Mezinárodní konference Hutní a průmyslová analytika 2019

8.-11. duben 2019

Karlovy Vary, ČR

<http://www.2theta.cz>

Kurz Odběry vzorků

3.-6. červen 2019

Lednice, ČR

<http://www.2theta.cz>

10th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

8-13 September 2019

Brno, Czech Republic

<http://emslibs.com>

5th International Conference on Environmental Radioactivity

8-13 September 2019

Prague, Czech Republic

<http://www.envira2019.cz>

71. Zjazd chemikov

9.-13. september 2019

Vysoké Tatry

<http://71zjazd.schems.sk>

9th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis

5-8 November 2019

Prague, Czech Republic

www.rafa2019.eu

ZAHRANIČIE

18th European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2019

3-8 February 2019

Pau, France

<http://www.winterplasma2019.com>

9th World Congress on Spectroscopy & Analytical Techniques

6-7 March 2019

Paris, France

<https://analyticaltechniques.annualcongress.com>

2nd International Plant Spectroscopy Conference

24-28 March 2019

Berlin, Germany

<https://ipsc-2019.julius-kuehn.de>

2nd International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry

5-10 May 2019

Budapest, Hungary

<https://jrnc-ranc.akcongress.com/index.php>

67th ASMS Conference on Mass Spectrometry

2-6 June 2019

Atlanta, USA

<https://www.asms.org/conferences/annual-conference>

Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI / Latin American Meeting on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

9-14 June 2019

Mexico City, Mexico

<http://www.csi2019mexico.com>

5th International Workshop on Electrochemistry/Mass Spectrometry

11-12 June 2019

Muenster, Germany

<https://www.uni-muenster.de/Chemie.ac/en/karst/workshops/elchems.html>

16th Scandinavian Symposium on Chemometrics

17-20 June 2019

Oslo, Norway

<https://ssc16.org>

7th International Symposium on Metallomics

30 June - 3 July 2019

Warsaw, Poland

<http://metallomics2019.pl>

21st International Society of Magnetic Resonance Conference / 15th EUROMAR 2019

25-30 August 2019

Berlin, Germany

<https://conference.euroismar2019.org/event/1>

Euroanalysis XX

1-5 September 2019

Istanbul, Turkey

<http://euroanalysis2019.com>

15th International Conference on Laser Ablation

8-13 September 2019

Maui, Hawaii

<https://cola2017.sciencesconf.org/resource/page/id/11>

Colloquium Analytische Atomspektroskopie 2019

23-26 September 2019

Freiberg, Germany

<https://tu-freiberg.de/canas>

11th International Conference on Instrumental Methods of Analysis

26-29 September 2019

Ioannina, Greece

ima2017@chemistry.uoc.gr

15 Rio Symposium on Atomic Spectrometry

6-11 October 2019

Mendoza, Argentina

<https://www.15riosymposium.com>

NOVÉ KNIHY

Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry: Small Molecules, Peptides, and Pathogens

Nader Rifai, A. Rita Horvath, Carl T. Wittwer, Andy Hoofnagle (Eds.)
Elsevier, 2018, 216 p.
ISBN 0128160632

Differentiation of Chiral Compounds Using NMR Spectroscopy

Thomas J. Wenzel
Wiley, 2018, 608 p.
ISBN 1119323916

Capillary Electrophoresis – Mass Spectrometry for Metabolomics

Rawi Ramautar (Ed.)
Royal Society of Chemistry, 2018, 286 p.
ISBN 9781788011044

Quantitative Biological and Clinical Mass Spectrometry: An Introduction

Anthony I. Mallet
Wiley, 2018, 224 p.
ISBN 1119281202

Analytical Methods for Food Safety by Mass Spectrometry: Volume I Pesticides

Guo-Fang Pang
Academic Press, 2018, 880 p.
ISBN 0128141670

Analytical Methods for Food Safety by Mass Spectrometry: Volume II Veterinary Drugs

Guo-Fang Pang
Academic Press, 2018, 656 p.
ISBN 9780128141656

Fundamentals of Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: A Look Inside the Fundamental Processes in ETAAS

A-Javier Aller
World Scientific Publishing Company, 2018, 394 p.
ISBN 9813229764

Statistical Analysis of Proteomics, Metabolomics, and Lipidomics Data Using Mass Spectrometry

Susmita Datta and Bart J. A. Mertens (Eds.)
Springer, 2018, 304 p.
ISBN 3319833774

Chemometrics in Spectroscopy

Howard Mark and Jerry Workman Jr. Jr.
Academic Press, 2018, 1090 p.
ISBN 9780128053096

Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter

Takeshi Hasegawa
Springer, 2018, 212 p.
ISBN 4431568026

The Use of Mass Spectrometry Technology (MALDI-TOF) in Clinical Microbiology

Fernando Cobo (Ed.)
Academic Press, 2018, 298 p.
ISBN 0128144513

Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy

Akihiro Morita
Springer, 2018, 264 p.
ISBN 9811316066

Near Infrared Spectroscopy and Imaging for Cultural Heritage

Ann Fenech
Royal Society of Chemistry, 2018, 250 p.
ISBN 1849739250

Mass Spectrometry: A Textbook

Jürgen H Gross
Springer, 2018, 968 p.
ISBN 3319853856

Analysis of Pesticide in Tea: Chromatography-Mass Spectrometry Methodology

Guo-Fang Pang
Elsevier, 2018, 950 p.
ISBN 0128127279

Quantitative Magnetic Resonance Spectroscopy of the Brain: Advances in Neurochemical Measurements in Clinical and Research Applications

Abdul Nashirudeen Mumuni
Scholars' Press, 2018, 452 p.
ISBN 9786202311427

Spin-Polarized Two-Electron Spectroscopy of Surfaces

Sergey Samarin, Oleg Artamonov, Jim Williams
Springer, 2018, 232 p.
ISBN 9783030006556

Spectroscopic Properties of Natural Flavonoids

Goutam Brahmachari
World Scientific Publishing Company, 2018, 352 p.
ISBN 9813275685

Spectroscopy: Principles and Instrumentation

Mark F. Vitha
Wiley, 2018, 336 p.
ISBN 1119436648

Electron Spin Resonance Spectroscopy in Medicine

Ashutosh Kumar Shukla (Ed.)
Springer, 2018, 221 p.
ISBN 9811322295

Optical Spectroscopy: Fundamentals and Advanced Applications

Emil Roduner, Patricia Forbes, Tjaart Kruger
Wspc (Europe), 2018, 268 p.
ISBN 1786346109

Internal Photoemission Spectroscopy: Fundamentals and Recent Advances

Valeri V. Afanas'ev
Elsevier, 2018, 404 p.
ISBN 0081015313

Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History: Volume 2

Peter Vandenabeele and Howell Edwards (Eds.)
Royal Society of Chemistry, 2018, 349 p.
ISBN 1788011384

Molecular Spectroscopy – Experiment and Theory: From Molecules to Functional Materials

Andrzej Koleżyński and Magdalena Król (Eds.)
Springer, 2018, 524 p.
ISBN 3030013545

Spectroscopic Identification of Organic Molecules

Mohamed Hilmy Elnagdi, Kamal Usef Sadek, Ramadan Ahmed H Mekheimer
World Scientific Publishing Company, 2018, 204 p.
ISBN 9813271280

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods

Joseph B. Lambert, Eugene Mazzola, Clark D. Ridge
Wiley, 2019, 480 p.
ISBN 1119295238

Pyrolysis – Gas Chromatography: Mass Spectrometry of Polymeric Materials

Peter Kusch
World Scientific Publishing Europe, 2018, 248 p.
ISBN 1786345757

Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy

C.-M. Pradier and Y.J. Chabal
Elsevier, 2018, 344 p.
ISBN 0444638458

Laser Spectroscopy for Sensing: Fundamentals, Techniques and Applications

Matthieu Baudelet (Ed.)
592 pages
Woodhead Publishing, 2014
Language: English
ISBN-10: 0857092731

Principles of Terahertz Time-Domain Spectroscopy

Jean-Louis Coutaz, Frederic Garet, Vincent P. Wallace
Pan Stanford, 2018, 640 p.
ISBN 9814774561

OZNAMY, PONUKY, POŽIADAVKY

ČLENSKÉ POPLATKY

Členský poplatok za rok 2018 vo výške 5 EUR pre individuálnych členov alebo vo výške 50 EUR pre kolektívnych členov, prosím, uhradte na účet SSS v Tatra banke (Hodžovo námestie 3, 811 06 Bratislava), pobočka Karloveská 1, 841 04 Bratislava, č. ú.: **2921888728**, kód banky: **1100**. V poznámke pre príjemcu **nezabudnite uviesť svoje meno a názov organizácie**.

Ďalej prosíme členov, ktorí ešte nezaplatili členské za predchádzajúce roky, aby tak urobili čo najskôr.

Ďakujeme.

Hlavný výbor SSS

LITERATÚRA

Slovenská spektroskopická spoločnosť ponúka na predaj:

1. J. Dědina, M. Fara, D. Kolihová, J. Korečková, J. Musil, E. Plško, V. Sychra: Vybrané metody analytické atomové spektrometrie, ČSSS, Praha, 1987
2. M. Hoenig, A.M. de Kersabiec: Ako zabezpečiť kvalitu výsledkov v atómovej absorpčnej spektrometrii s elektrotermickou atomizáciou?, SSS, Bratislava, 1999
3. E. Krakovská (Ed.): Contemporary State, Development and Applications of Spectroscopic Methods (Proceedings of 4th European Furnace Symposium and XVth Slovak Spectroscopic Conference), VIENALA, Košice, 2000
4. E. Krakovská, H.-M. Kuss: Rozklady v analytickej chémii, VIENALA, Košice, 2001
5. J. Kubová, I. Hagarová (Eds.): Book of Abstracts (XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference), Comenius University, Bratislava, 2006
6. J. Kubová (Ed.): A special issue of Transactions of the Universities of Košice, 2-3, 2006 (Proceedings of XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference), Technical University, Košice, 2006
7. M. Bujdoš, P. Diviš, H. Dočekalová, M. Fišera, I. Hagarová, J. Kubová, J. Machát, P. Matúš, J. Medved', D. Remeteiová, E. Vitoulová: Špeciácia, špeciálna analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí, Univerzita Komenského, Bratislava, 2008
8. J. Kubová, M. Bujdoš (Eds.): Book of Abstracts (XIXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference), Comenius University, Bratislava, 2008
9. J. Kubová (Ed.): A special issue of Transactions of the Universities of Košice, 3, 2008 (Proceedings of XIXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference), Technical University, Košice, 2008
10. K. Flórián, H. Fialová, B. Palaščáková (Eds.): Zborník (Výberový seminár o atómovej spektroskopii), Technická univerzita, Košice, 2010
11. J. Kubová, M. Bujdoš (Eds.): Book of Abstracts (European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2012 / XXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference), Comenius University, Bratislava, 2012

Cena publikácií č. 1-3, 5, 6, 8-11: 5 EUR + balné a poštovné

Cena publikácií č. 4, 7: 10 EUR + balné a poštovné

PRÍSTROJE A CHEMIKÁLIE

SSS si dovoľuje požiadať všetky pracoviská, na ktorých sa nachádza prebytočná laboratórna technika (najmä spektrometre – funkčné i

nefunkčné), resp. prebytočné zásoby chemikálií, aby ich prostredníctvom našej komisie ponúkli iným pracoviskám.

SÚŤAŽ

Výsledky 11. kola Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov za roky 2017 a 2018

Výsledky boli vyhlásené 03. 12. 2018 v Bratislave:



Ocenení súťažiaci s predsedom SSS (Foto: Michaela Matulová)

1. cena

Silvia Belušáková: za súbor 2 vedeckých prác venovaných využitiu spektrometrických metód pri opise Försterovho rezonančného prenosu energie v sústavách hybridných nanomateriálov na báze vrstevnatých kremičitanov a organických laserových farbív

ex aequo

Eva Duborská: za súbor 3 vedeckých prác venovaných využitiu spektrometrických metód pri hodnotení sorpcie, bioakumulácie, biovolatilizácie a toxicity jódu v systéme pôda - mikrobiota - rastlina

2. cena

Filip Polák: za súbor 2 vedeckých prác venovaných využitiu spektrometrických metód pri hodnotení vplyvu mikrobiálnych chelatačných metabolitov na mobilitu hliníka v životnom prostredí
ex aequo

Martin Šebesta: za súbor 3 vedeckých prác venovaných využitiu spektrometrických metód pri hodnotení sorpcie ibuprofenu v pôde a správania sa nanočasticového TiO₂ a ZnO v životnom prostredí

3. cena

Tímea Baranyaiová: za vedeckú prácu venovanú využitiu spektrometrických metód pri hodnotení kinetiky a mechanizmu molekulovej agregácie rodamínového farbiva v koloidných sústavách vrstevnatého kremičitanu zo skupiny smektitov
ex aequo

Peter Boháč: za vedeckú prácu venovanú využitiu spektrometrických metód pri hodnotení fotofyzikálnych vlastností kyanínových farbív s vrstevnatými kremičitanmi

SLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLOČNOSŤ

vyhlasuje na roky 2019 a 2020

12. kolo

Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov

Do súťaže môže byť poslaný článok alebo súbor článkov autora, ktorý v príslušnom roku 2019/2020 nepresiahne vek 35 rokov. Článok alebo súbory článkov na spektroskopickú tému publikované v období 2019-2020 treba poslať na adresu SSS do 30. septembra 2020. Akceptované sú experimentálne články, ktoré boli publikované alebo prijaté redakčnou radou niektorého vo *Web of Science Core Collection* impaktovaného vedeckého časopisu. V prípade spoluautorstva sa žiada

čestné prehlásenie autora o jeho podiele na publikácii. Okrem uznania a spoločenského ocenenia je súťaž aj finančne dotovaná z prostriedkov SSS. Oceneným autorom bude navyše udelené aj jednoročné členstvo v SSS. Výsledky súťaže budú vyhlásené na príslušnom odbornom podujatí v roku 2020 a zverejnené v Spravodaji SSS.

Peter Matúš

INZERCIA

Využite možnosť výhodnej inzercie v Spravodaji Slovenskej spektroskopickej spoločnosti!

Cenník inzercie v Spravodaji SSS

Formát	Cena/EUR
jedna strana (A4)	100
polovica strany (A5)	75
štvrtina strany (A6)	50

Spravodaj SSS je vedecký časopis zameraný na výskum a vzdelávanie v oblasti spektroskopie a spektrometrie na Slovensku.

Spravodaj SSS vydáva Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedecko-technických spoločností. Vychádza v slovenskom, českom alebo anglickom jazyku dvakrát ročne.

Adresa redakcie:

ULVG PriF UK, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

tel. č.: 02/60296280, e-mail: sss@spektroskopia.sk

<http://www.spektroskopia.sk>

Redakčná rada:

doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.

prof. Ing. Karol Flórián, DrSc.

prof. RNDr. Alžbeta Hegedúsová, PhD.

doc. RNDr. Jana Kubová, PhD.; predsedníčka

doc. RNDr. Peter Matúš, PhD.; zodpovedný redaktor

Ing. Monika Ursínyová, PhD.

doc. Ing. Viera Vojteková, PhD.

Redakčná úprava: doc. RNDr. Peter Matúš, PhD.

ISSN 1338-0656