



SPRAVODAJ

Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti
člena Zväzu slovenských vedecko-technických spoločností



ISSN 1338-0656

Ročník 31, Číslo 2, 2024

Generálni sponzori Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti



Milé kolegyně, milí kolegovia,
v druhom čísle 31. ročníka Spravodaja SSS nájdete o.i. aj článok o kvantifikácii ultrastopových koncentrácií olova vo vodách po jeho nakoncentrovaní na oxide titaničitom v spojení so *slurry sampling* ETAAS.

Dňa 16. decembra 2024 boli vyhlásené výsledky 14. kola Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov za roky 2023 a 2024. Do Súťaže mohla byť poslaná práca alebo súbor prác autora, ktorý v príslušnom roku nepresiahol vek 35 rokov. Akceptované boli len experimentálne články 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 14. kola Súťaže postúpili štyria ocenení autori (bližšie informácie vid' na str. 25):

1. cena:

Silvia Vyhnanéková

2. cena:

Lenka Urbánová

3. cena:

Dávid Košovský

4. cena:

Lea Hegedúsová

V mene Predsedníctva Hlavného výboru SSS srdečne blahoželám oceneným autorom k umiestneniu a všetkým potenciálnych záujemcov pozývam na účasť v ďalšom – už 15. kole Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov za roky 2025 a 2026.

Peter Matúš

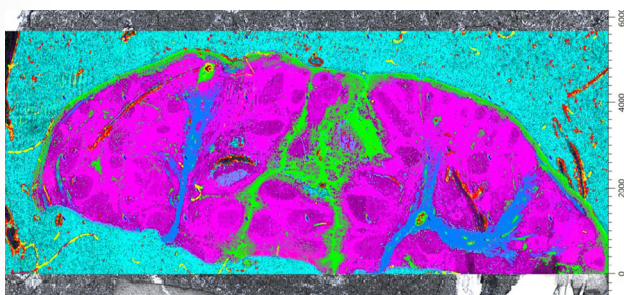
Revoluční technologie v mikroskopii



LUMOS II ILIM

Infračervené zobrazování v reálném čase!

- Extrémní rychlost chemického zobrazování > 60.000 spekter/s!
- Nejvyšší citlivost a prostorové rozlišení na trhu
- QCL technologie s plošným detektorem
- Automatizovaná IČ analýza částic, tablet a tkání
- Jedna z nejrychlejších technik zobrazování na trhu



RAMANTouch

Nejrychlejší Raman imaging na trhu

- Technologie liniového laseru v kombinaci s konvenčním CCD
- Měření 400 spekter najednou s libovolným integračním časem
- Aplikovatelné i na obtížně měřitelné vzorky
- Extrémně výkonné lasery
- Nejvyšší úroveň automatizovanosti
- Efektivní hloubkové profilování v z-ose

NA SPEKTROSKOPICKÚ TÉMU

KVANTIFIKÁCIA ULTRASTOPOVÝCH KONCENTRÁCIÍ OLOVA VO VODÁCH PO JEHO NAKONCENTROVANÍ NA OXIDE TITANIČITOM V SPOJENÍ SO *SLURRY SAMPLING* ETAAS

Ingrid Hagarová

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

Abstrakt

Cieľom tejto práce je vypracovať relatívne jednoduchý postup pre kvantifikáciu (ultra)stopových koncentrácií olova v rôznych typoch kvapalných vzoriek s využitím disperznej mikroextrakcie tuhou fázou (DMSPE), v ktorom je ako sorbent použitý oxid titaničitý nanometrických rozmerov (nano-TiO₂). Po sorpcii analytu na sorbent je využité priame dávkovanie jemnej suspenzie nanosorbentu (tzv. *slurry*) do grafitového atomizátora.

Kľúčové slová

Disperzná mikroextrakcia tuhou fázou, oxid titaničitý nanometrických rozmerov, *slurry sampling*, elektrotermická atómová absorpčná spektrometria, olovo, prírodné vody.

1. Úvod

Olovo je prirodzene sa vyskytujúci kov, ktorý je značne využívaný v rôznych priemyselných odvetviach. Využívanie olova sa však postupne obmedzuje z dôvodu zdravotných a ekologických rizík, ktoré môžu byť spojené s jeho toxickým pôsobením.

Olovo nemá žiadnu známu biologickú funkciu v ľudskom organizme a je toxické už pri nízkych koncentráciách. Je to kumulatívny toxín, ktorý sa hromadí v kostiach, pečeni, obličkách a nervovom systéme [1]. Práve vďaka tejto vlastnosti môže dlhodobé vystavenie aj veľmi nízkym hladinám olova spôsobiť vážne zdravotné problémy [1].

Chronická expozícia vedie k poškodeniu nervovej sústavy, zníženiu kognitívnych funkcií, problémom s obličkami, zvýšenému krvnému tlaku a anémii [2]. Z uvedeného je zrejmé, že je nesmierne dôležité dokázať spoľahlivo kvantifikovať olovo, a to nielen jeho stopové, ale aj ultrastopové koncentrácie v širokej škále rôznorodých matric. Medzi rôznorodými matricami si osobitnú pozornosť získava voda.

Typické koncentrácie olova v prírodných vodách sa pohybujú v rozmedzí od 2 do 10 µg/L [3]. Aj keď sú tieto koncentrácie vo všeobecnosti považované za nízke, ľudské aktivity ich dokážu významne zvýšiť, čo zdôrazňuje dôležitosť ich pravidelného monitorovania. Špeciálna pozornosť je venovaná pitným vodám.

Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) stanovila maximálnu prípustnú koncentráciu olova v pitnej vode na 10 µg/L [4]. Táto hodnota sa uplatňuje vo viacerých krajinách vrátane Európskej únie [5]. Nižší limit bol uzákonený v Kanade relatívne nedávno. V marci 2019 došlo v Kanade k aktualizácii smernice pre koncentráciu olova v pitnej vode, pričom bola uzákonená maximálna akceptovateľná koncentrácia 5 µg/L [6].

Elektrotermická atómová absorpčná spektrometria (ETAAS) je preferovaná analytická metóda na kvantifikáciu olova, ktorá ponúka výnimočnú selektivitu a citlivosť pri analýze jeho stopových koncentrácií. Pre spoľahlivú kvantifikáciu jeho ultrastopových koncentrácií je však nevyhnutné použiť pred samotnou kvantifikáciou pomocou ETAAS účinný separačno-prekoncentračný postup.

V posledných rokoch sú široko používané rôzne extrakčné techniky, ktoré efektívne riešia problémy súvisiace s nedostatočnou citlivosťou používaných detekčných metód. Jednou z nich je extrakcia tuhou fázou (SPE) s využitím nanomateriálov rôzneho pôvodu, zloženia a štruktúry. Pri použití tuhých nanomateriálov ako sorbentov sa uprednostňuje disperzný režim SPE, pričom hovoríme o tzv. disperznej extrakcii tuhou fázou (DSPE). Pri použití

malého množstva sorbentu (často rádovo v rozmedzí medzi jednotkami až desiatkami miligramov) možno túto techniku kvalifikovať ako disperznú mikroextrakciu tuhú fázou (DMSPE) [7].

Z rôznych nanomateriálov patria k bežne používaným anorganickým sorbentom rôzne kovy-obsahujúce nanočastice. Táto kategória nanomateriálov zahŕňa široké spektrum materiálov vrátane čistých kovov (napr. Au, Ag, Cu, Fe), oxidov kovov (napr. TiO₂, ZrO₂, ZnO, CuO, Al₂O₃, Fe_xO_y) a iných na kove založených nanočastíc (napr. kvantové bodky CdSe/ZnS) [7].

Cieľom tejto práce je vypracovať relatívne jednoduchý postup pre kvantifikáciu (ultra)stopových koncentrácií olova v rôznych typoch kvapalných vzoriek s využitím DMSPE, v ktorom je použitý ako sorbent nano-TiO₂ s jeho priamym injektovaním vo forme *slurry* do ETAAS.

2. Experimentálna časť

2.1. Použité prístroje a zariadenia

Na stanovenie olova bol použitý atómový absorpčný spektrometer Perkin-Elmer 4100ZL (Überlingen, Nemecko) s priečne vyhrievaným elektrotermickým atomizátorom v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-70. Pre korekciu pozadia bol použitý korektor pozadia využívajúci Zeemanov jav. Ako ochranný plyn bol použitý argón. Merania boli robené na pyrolytických grafitových kyvetách firmy Perkin-Elmer. Dávkované objemy vzoriek boli 20 µL, dávkované objemy modifikátora (2% NH₄H₂PO₄) boli 10 µL. Pre vyhodnotenie boli použité plochy pík. Ako zdroj žiarenia bola použitá HCL výbojka pre Pb (Perkin-Elmer) pracujúca pri 10 mA. Zvolená vlnová dĺžka bola 283,3 nm a šírka štrbiny bola 0,7 nm. Teplotný program pre stanovenie Pb po DMSPE separácii a prekoncentracii je uvedený v Tab. 1.

Analytické váhy Sartorius 1702 (Göttingen, Nemecko), pH meter Phenomenal 1100L (VWR, Radnor, USA), mechanická trepačka LT3 (Nedform, Benešov, Česká republika) a centrifúga MPW-360 (Mechanika precyzyjna, Varšava, Poľsko) boli použité pri extrakčných postupoch a príprave vzoriek.

Tab. 1. Teplotný program pre stanovenie Pb metódou ETAAS

Krok	Teplota [°C]	Čas nárastu [s]	Čas zotrvania [s]	Prietok argónu [mL/min]
Sušenie	110	1	20	250
Sušenie	130	5	30	250
Pyrolýza	1000	10	20	250
Atomizácia	1500	0	5	0
Čistenie	2400	1	2	250

2.2. Použité chemikálie

Použité chemikálie boli maximálne dostupnej čistoty (p.a., p.a.⁺ alebo TRACEselect). Všetky roztoky boli pripravované v deionizovanej vode (DV). Oxid titaničitý nanometrických rozmerov (anatas, veľkosť častíc < 25 nm, čistota > 99,7%), dusičnan draselný, kyselina dusičná, hydroxid sodný a dihydrogénfosforečnan amónny boli od firmy Sigma-Aldrich (Steinheim, Nemecko). Na kontrolu spoľahlivosti navrhnutého extrakčného postupu bol použitý certifikovaný referenčný materiál (CRM) TM-25.5 od National Water Research Institute (Burlington, Kanada).

2.3. Pracovný postup

Pre separáciu a prekoncentraciu olova boli detailne optimalizované experimentálne parametre DMSPE postupu, ktoré sú uvedené v Tab. 2. Optimálne hodnoty jednotlivých parametrov boli následne využité v DMSPE postupe pri analýze reálnych vzoriek.

Tab. 2. Rozpis optimalizovaných experimentálnych parametrov pre DMSPE

Parameter	Testovaný rozsah	Optimálna hodnota
pH	2,0-9,5	4,5 ± 0,1
Iónová sila	0-0,1 M KNO ₃	0,01 M KNO ₃
Hmotnosť TiO ₂	5-20 mg	10 mg
Objem vzorky	10-75 mL	50 mL
Čas trepania s TiO ₂	1-10 min	5 min
Čas centrifugácie	5-20 min	10 min
Rýchlosť centrifugácie	2000-4500 rpm	4000 rpm
Objem DV	1-5 mL	2,5 mL
Prekoncentračný faktor	10-50	20

Okrem experimentálnych parametrov pre vypracovanie efektívneho extrakčného postupu bol optimalizovaný aj teplotný program pre spoľahlivú kvantifikáciu Pb metódou ETAAS. Rozpis optimalizovaných experimentálnych parametrov pre ETAAS je uvedený v Tab. 3.

Optimálne hodnoty pre teplotu termického rozkladu a teplotu atomizácie boli následne použité pri kalibrácii ako aj pri kvantifikácii Pb v modelových roztokoch aj v reálnych vzorkách po použití DMSPE postupu.

Tab. 3. Rozpis optimalizovaných experimentálnych parametrov pre ETAAS

Parameter*	Testovaný rozsah	Optimálna hodnota
Teplota termického rozkladu	300-1400 °C	1000 °C
Teplota atomizácie	1100-1800 °C	1500 °C

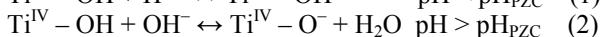
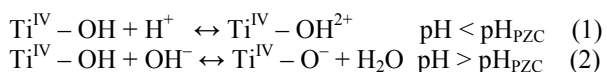
*merania v prítomnosti chemického modifikátora (2% $\text{HH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

2.4. Použité vzorky

Vypracovaný extrakčný postup bol použitý na stanovenie (ultra)stopových koncentrácií olova vo vzorke jazernej vode (JV) z Ľubietovej (prírodná nekontaminovaná oblasť severovýchodnej časti Slovenského Stredohoria), vo vzorke vody z domácej studne z Komárna (SV) a v odpadovej vode (OV) z čističky odpadových vôd z petrochemického závodu. Reálne vzorky vôd boli filtrované cez 0,45 μm membránový filter, okyslené HNO_3 a uskladnené v polyetylénových fľašiach pri teplote 4 °C.

3. Výsledky a diskusia

Hodnota pH je kľúčovým parametrom pri adsorpcii rôznych iónov na povrchu TiO_2 . Vo vodných roztokoch môže povrch TiO_2 nadobúdať buď pozitívny, alebo negatívny náboj v závislosti od reakcií opísaných rovnicami (1) a (2) [8,9]. Bod nulového náboja (PZC) pre TiO_2 , konkrétne pre jeho formu anatas, sa nachádza približne v strede pH škály ($6,8 \pm 0,2$) [8,10]. PZC je definovaný ako hodnota pH, pri ktorej je hustota povrchového náboja nulová. Pre oxidy kovov sa tento bod zvyčajne stanovuje potenciometrickou titráciou ako bod, pri ktorom sa zdanlivá hustota povrchového náboja v prítomnosti inertného elektrolytu stáva nezávislou od iónovej sily. Je dôležité poznamenať, že nulová hustota povrchového náboja neznamena úplnú absenciu nábojov, ale skôr prítomnosť rovnakého množstva kladných a záporných nábojov [11,12].



Keď pH vzorky prekročí PZC, negatívne nabitý povrch TiO_2 sa stáva atraktívnym pre adsorpciu katiónov [13]. Zložitejšie je vysvetlenie adsorpcie v kyslom prostredí pri hodnotách pH nižších, ako je PZC. Za týchto podmienok je povrch anatasu nabitý kladne, čo umožňuje adsorpciu aniónov [13]. Imobilizáciu určitých katiónov (ktoré nemajú aniónovú formu) na povrchu TiO_2 za týchto podmienok je možné vysvetliť tým, že táto akcia je energeticky výhodnejšia než adsorpcia protónov [14]. Na potlačenie tohto procesu prostredníctvom súčasnej adsorpcie H^+ iónov je potrebná veľmi vysoká koncentrácia protónov (zodpovedajúca veľmi nízkemu pH). Zdá sa, že tento jav platí aj pre adsorpciu olovnatých katiónov.

Špeciálny prípad nastáva vtedy ak je pH roztoku rovné PZC, kedy je povrchový náboj TiO_2 neutrálny. To znamená, že sa predpokladá minimálna elektrostatická príťažlivosť medzi povrchom TiO_2 a olovnatými katiónmi. V tomto prípade môže dôjsť k adsorpcii v dôsledku iných interakcií, ako je špecifická adsorpcia (pričom Pb^{2+} ióny môžu vytvárať vnútrofórické komplexy priamym viazaním na povrchové hydroxylové skupiny), povrchová komplexácia (môžu sa vyskytnúť chemické interakcie medzi Pb^{2+} iónmi a deprotonovanými alebo čiastočne protonovanými povrchovými skupinami), alebo interakcie s hydratovanou vrstvou (kde môžu Pb^{2+} ióny interagovať s povrchovou vodou alebo hydroxylovými skupinami aj pri neutrálnych podmienkach náboja).

V tejto štúdií bol skúmaný vplyv pH vzorky na extrakciu olovnatých katiónov v rozsahu od 2,0 do 9,5. Účinnosť extrakcie olovnatých katiónov sa zvyšovala pri náraste pH od 2 do 4. Pri pH vyššom ako 4 boli fluktuácie v dosahovanej extrakčnej účinnosti štatisticky nevýznamné. Na základe týchto zistení je možné použiť pre následné experimenty pH upravené na hodnotu 4 a viac.

V snahe využiť možnosť dávkovania jemných suspenzií vytvorených z tuhých substrátov (tzv. slurry) do ETAAS a tým vypracovať najjednoduchší spôsob separácie a prekoncentrácie pre (ultra)stopové koncentrácie Pb bola ďalším dôležitým parametrom stabilita pripravených slurry vzoriek. Stabilita TiO_2 -slurry je značne ovplyvnená pH. V blízkosti

izoelektrického bodu je povrchový náboj sorbentu nízky, čo podporuje aglomeráciu jeho nanočastíc. Pri vyšších alebo nižších pH (mimo izoelektrického bodu) dochádza k zvýšeniu odpudivých síl medzi časticami vďaka povrchovému náboju, čo zlepšuje stabilitu slurry. Z rôznych testovaných pH bola najvyššia stabilita pre TiO_2 -slurry zistená pri pH 4,5 (testované pre modelový roztok 2 $\mu\text{g/L}$ Pb po jeho 20-násobnom nakoncentrovaní na nano- TiO_2 , pre 6 dávkovaní nasledujúcich za sebou; RSD < 3,5%). Toto pH bolo zvolené pre všetky nasledujúce experimenty.

Po dôkladnej optimalizácii všetkých ostatných experimentálnych parametrov dôležitých pre DMSPE (iónová sila modelovaná prídavkom KNO_3 , hmotnosť nano- TiO_2 , objem vzorky, čas trepania s nano- TiO_2 , čas a rýchlosť centrifugácie, objem deionizovanej vody potrebnej na prípravu slurry a optimálny prekoncentračný faktor) bol navrhnutý nasledovný extrakčný postup. Do 100 mL HDPE nádoby sa navázilo 10 mg nano- TiO_2 . Do extrakčnej nádoby s nano- TiO_2 sa odpipetovalo 50 mL modelového roztoku alebo vzorky (pH 4,5 \pm 0,1), ktoré boli pripravené v 0,01 M KNO_3 . Zmes bola trepaná 5 min na mechanickej trepačke pri teplote 22 °C a centrifugovaná 10 min pri 4000 rpm. Vodná fáza bola dekantovaná otočením nádoby. K sorbentu sa následne pridalo 2,5 mL deionizovanej vody a zmes bola opäť trepaná 5 min na mechanickej trepačke pri teplote 22 °C. Takto pripravená suspenzia bola pred samotným injektovaním do grafitového atomizátora manuálne premiešaná (1 min) a preliata do autosamplerovej nádoby. Slepé vzorky boli pripravené rovnakým spôsobom, avšak bez cieľového analytu.

Tab. 4. Koncentrácie Pb stanovené po DMSPE separácii a prekoncentracii v CRM

Vzorka	Pridané Pb [$\mu\text{g/l}$]	Stanovené Pb \pm SD [$\mu\text{g/l}$]	Výťažnosť [%]
CRM	---	1,28 \pm 0,11	95
CRM	1,0	2,24 \pm 0,07	89
CRM	2,0	3,21 \pm 0,09	93

CRM – TM-25.5 s certifikovanou koncentráciou pre Pb 27,0 \pm 2,8 $\mu\text{g/L}$; nariadený 20x, použitý PF 20; SD počítané pre n = 5

Spôľahlivosť vypracovaného postupu bola overená analýzou CRM, a to konkrétne TM-25.5 s certifikovanou koncentráciou pre Pb 27,0 \pm 2,8 $\mu\text{g/L}$, ktorý bol nariadený 20x. Pre takto nariadený CRM bol použitý DMSPE postup s prekoncentračným faktorom 20. Výsledky sú uvedené v Tab. 4.

Overený DMSPE postup bol využitý na stanovenie (ultra)stopových koncentrácií Pb vo vzorke jazerej vody (JV) z Ľubietovej, vo vzorke vody z domácej studne z Komárna (SV) a v odpadovej vode (OV) z čističky odpadových vôd z petrochemického závodu. Výsledky sú uvedené v Tab. 5.

Tab. 5. Koncentrácie Pb stanovené po DMSPE separácii a prekoncentracii v reálnych vzorkách vôd

Vzorka	Pridané Pb [$\mu\text{g/l}$]	Stanovené Pb \pm SD [$\mu\text{g/l}$]	Výťažnosť [%]
SV	---	1,28 \pm 0,09	---
SV	1,0	2,20 \pm 0,10	92
JV	---	1,76 \pm 0,05	---
JV	1,0	2,74 \pm 0,10	98
OV	---	0,36 \pm 0,05	---
OV	1,0	1,39 \pm 0,07	103

SV – studničná voda; JV – jazerná voda; OV – odpadová voda; SD počítané pre n = 5

4. Záver

Cieľom práce bolo vypracovať relatívne jednoduchý DMSPE postup na separáciu a prekoncentraciu (ultra)stopových koncentrácií Pb vo vodách, pred jeho kvantifikáciou metódou ETAAS. V navrhnutom DMSPE postupe bolo na sorpciu použitých 10 mg nano- TiO_2 . Po sorpcii sledovaného analytu bolo využité priame dávkovanie pripraveného slurry (obsahujúceho sorbent spolu s analytom) do grafitového atomizátora. Analytické parametre pre zoptimalizovaný DMSPE postup v spojení so slurry sampling ETAAS boli nasledovné. Relatívna štandardná odchýlka (RSD) získaná pre 20 modelových roztokov s koncentráciou 2,0 $\mu\text{g/L}$ Pb bola menej ako 4,5%. Optimálny prekoncentračný faktor (PF) bol 20 (počítaný ako pomer pôvodného objemu vzorky (50 mL) ku konečnému objemu suspenzie pripravenej v deionizovanej vode (2,5 mL)). Lineárny koncentračný rozsah bol 0,35-3,8 $\mu\text{g/L}$. Sklon kalibračnej krivky bol 0,0447 (5 kalibračných štandardov, n = 3). Korelačný koeficient bol lepší ako 0,997. Medza dôkazu (LOD) bola

0,11 µg/L a medza stanovenia (LOQ) bola 0,34 µg/L.

Využitie priameho dávkovania pripravenej suspenzie použitého sorbentu spolu s nasorbovaným analytom ponúka niekoľko výhod v porovnaní s inými extrakčnými postupmi. Jednou z hlavných výhod je minimalizácia strát analytu, ktorá by mohla byť spôsobená pri použití elučného kroku. Zaradenie elučného kroku by malo za následok aj ďalšie negatívum, a to predĺženie celého postupu. Aj napriek uvedeným výhodám však nemožno podceňovať optimalizáciu koncentrácie pripravenej slurry (s ohľadom na reprodukovateľnosť dávkovania) ako aj dôkladnú kontrolu slepých pokusov pre každý experiment (s ohľadom na použitý sorbent).

Práca vznikla v rámci riešenia projektu, ktorý je finančne podporovaný grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0135/22.

Literatúra

1. K. Raj, A.P. Das, Environ. Chem. Ecotoxicol. 5 (2023) 79-85
2. M.S. Collin, S.K. Venkatraman, N. Vijayakumar, V. Kanimozhi, S. Muhammad Arbaaz, R.G. Sibiy Stacey, J. Anusha, R. Choudhary, V. Lvov, G. Ibrahim Tovar, F. Senatov, S. Koppala, S. Swamiappan, J. Hazard. Mater. 7 (2002) 100094
3. I. Hagarová, P. Matúš and M. Bujdoš: Surfactant-based extractions: Utilizable for separation and preconcentration of ultratrace lead prior to its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, v: J.C. Taylor (Ed.), Advances in chemistry research, Nova Science, New York, 2015, 127-165
4. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Lead in drinking water, 2003 https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/75370/WHO_SDE_WSH_03.04_09_eng.pdf
5. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption, 1998 <https://lex.europa.eu/eli/dir/1998/83/oj/eng>
6. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Lead, 2019 <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-lead.html>
7. I. Hagarová, L. Nemček, Front. Chem. 9 (2021) 672755
8. P.K. Dutta, A.K. Ray, V.K. Sharma, F.J. Millero, J. Colloid Interface Sci. 278 (2004) 270-275
9. Y.B. Xiao, J. Ling, S.H. Qian, A. Lin, W. Zheng, W. Xu, Y. Luo, M. Zhang, Water Environ. Res. 79 (2007) 1015-1022
10. P. Fernández-Ibáñez, F.J. de las Nieves, S. Malato, J. Colloid Interface Sci. 227 (2000) 510-516
11. M. Kosmulski, Surface charging and points of zero charge, CRC Press, Boca Raton FL, 2009
12. N. Ghibardo, M. Ferretti, E. Al-Hetlani, M. Madkour, M.O. Amin, S. Alberti, Environ. Sci. Pollut. Res. 31 (2024) 20556-20567
13. E. Vassileva, K. Hadjiivanov, T. Stoychev, C. Daiev, Analyst 125 (2000) 693-698
14. E. Vassileva, I. Proinova, K. Hadjiivanov, Analyst 121 (1996) 607-612

FRAKCIÓNÁCIA JÓDU V POĽNOHOSPODÁRSKEJ PÔDE VYUŽITÍM METÓDY SEKVENČNEJ EXTRAKCIE

Eva Duborská, Marek Bujdoš

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov,
Prírodovedecká fakulta, Univerzita
Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842
15 Bratislava
eva.duborska@uniba.sk

Abstrakt

Jód je esenciálny mikronutrient, ktorý vstupuje do potravinového reťazca z pôdy primárne absorpciou cez korene rastlín. Avšak, iba jeho vodorozpustné a vymeniteľné frakcie sú

považované za biologicky dostupné. Preto môže hodnotenie obsahu jódu v pôdach prostredníctvom sekvenčnej extrakcie poskytnúť užitočné informácie o dostupnosti jódu pre príjem rastlinami.

Okrem toho sú štúdie zaoberajúce sa obsahom a frakciáciou jódu v nekontaminovaných poľnohospodárskych a lesných pôdach zriedkavé a jedinečné. Preto sme hodnotili celkový obsah jódu a jeho koncentráciu vo frakciách extrahovaných z poľnohospodárskej pôdy pomocou jednoduchej a sekvenčnej extrakcie a stanovených pomocou ICP-MS.

Kľúčové slová

Jód, pôda, extrakcia, sekvenčná extrakcia, frakcionácia

1. Úvod

Jód je jedným z najmenej zastúpených prvkov v životnom prostredí. Napriek tomu je nevyhnutný pre tvorbu hormónov štítnej žľazy a preto môže nedostatok alebo nadmerný príjem jódu spôsobiť rôzne ochorenia spojené s poruchou štítnej žľazy [1]. Väčšina jódu v potrave pochádza z prvého článku potravinového reťazca. Preto je pochopenie faktorov ovplyvňujúcich prechod jódu z pôdy do rastlín kľúčové pre zabezpečenie jeho dostatočného príjmu.

Pôdy však obsahujú priemerne iba 3 mg·kg⁻¹ jódu [2]. Navyše, interakcie jódu s pôdnymi komponentami môžu prispievať k jeho zdanlivému nedostatku v geochemickom prostredí, a to aj napriek jeho relatívne hojnému výskytu. Je to spôsobené tým, že v pôdach jód podlieha viacerým fyzikálnym a chemickým transformáciám, ktoré ovplyvňujú jeho vlastnosti a mobilitu.

Hlavným procesom regulujúcim mobilitu jódu v pôde je jeho sorpcia na povrchy pôdnych zložiek [3].

Metódy jednoduchej extrakcie s vhodnými činidlami môžu separovať vodorozpustné a ľahko mobilizovateľné frakcie, ktoré sa považujú za biologicky dostupné [4]. Na hodnotenie komplexného správania jódu v pôdach je však nevyhnutné identifikovať a charakterizovať jeho prítomné chemické formy alebo frakcie. Podľa štúdií hlavnými identifikovateľnými frakciami jódu v pôde získané sekvenčnou extrakciou sú: (a) jód viazaný na organické zlúčeniny a pôdnu organickú hmotu, (b) mobilizovateľné anorganické jodidy a jodičnany a (c) nedostupná reziduálna frakcia [5,6].

2. Experimentálna časť

2.1. Jednoduchá extrakcia

Na stanovenie celkového obsahu jódu v pôdach bola použitá modifikovaná metóda jednokrokovej extrakcie [7]. Jód sa extrahoval zo 100 mg reprezentatívnej homogenizovanej vzorky pôdy s veľkosťou častíc menšou ako 0,5 mm pomocou 5 ml 5% (w/v) roztoku tetrametylamóniumhydroxidu (TMAH, Alfa Aesar, Nemecko) pomocou blokového termostatu (MK-20, Hangzhou Allsheng Instruments, Hangzhou, Čína) počas 4 hodín v

15 ml centrifugačných skúmavkách pri teplote 90 °C. Vzorky sa manuálne pretrepávali každých 30 minút. Po 4 hodinách sa skúmavky nechali vychladnúť a fázy sa oddelili centrifugáciou (CM-6MT, Sky Line, ELMI, USA) po dobu 30 minút pri 2300g. Získaný supernatant sa preliat do 50 ml odmerných baniek a doplnil na objem 50 ml redestilovanou vodou.

2.2. Sekvenčná extrakcia

Na sekvenčnú extrakciu jódu z pôdy sa použila modifikovaná metodika [5,6,8].

1. krok: na extrakciu vodou extrahovateľnej frakcie sa k 4 g vzorky v 50 ml plastovej centrifugačnej nádobe pridalo 40 ml destilovanej vody. Vzorka sa miešala 1 h pri 25 °C na otočnom rotátore (Multi Bio RS-24, Biosan, Lotyšsko).

2. krok: na extrakciu iónovýmennej frakcie sa k rezíduu pridalo 40 ml roztoku 1 mol.l⁻¹ octanu amónneho (NH₄Ac, p.a., Centralchem, Bratislava) s upraveným pH na hodnotu 7 roztokom amoniaku (p.a., Centralchem, Bratislava) zriedeného 1:1. Získaná suspenzia sa miešala na rotátore 2 h pri 25 °C.

3. krok: na extrakciu frakcie viazanej v uhličitanoch sa k rezíduu pridalo 40 ml roztoku 1 mol.l⁻¹ NH₄Ac s upraveným pH na hodnotu 5 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou (p.a., Centralchem, Bratislava). Získaná suspenzia sa miešala na rotátore 2 h pri 25 °C.

4. krok: na extrakciu frakcie viazanej v oxidoch sa k rezíduu pridalo 40 ml roztoku 0,04 mol.l⁻¹ NH₂OH.HCl (p.a., Centralchem, Bratislava) v 25 % (v/v) roztoku kyseliny octovej (p.a., Centralchem, Bratislava). Získaná suspenzia sa umiestnila na suchý kúpeľ po dobu 6 h pri 80 °C. Skúmavky boli manuálne premiešané každých 30 min.

Na konci každého kroku sa vzorka centrifugovala 10 min pri 2300g a supernatant bol prenesený do 100 ml odmernej banky. Usadená vzorka rezídua pôdy sa po každom kroku rozsuspendovala v 20 ml destilovanej vody a centrifugovala 10 min pri 2300g. Získaný supernatant sa pridal k predchádzajúcemu extraktu. Do odmernej banky sa následne pridalo 10 ml 5% roztoku TMAH (m/v) a vzorka sa doplnila redestilovanou vodou na objem 100 ml.

Usadená vzorka rezídua sa použila v ďalšom kroku extrakcie.

5. krok: na extrakciu frakcie viazanej v organickej hmote sa k rezíduu pridalo 40 ml 5 % (m/v) roztoku TMAH a získaná suspenzia sa miešala na rotátore 4 h pri 25 °C. Supernatant získaný po 30 min centrifugácii pri 2300g sa preniesol do 100 ml odmernej banky. Usadená vzorka rezídua sa rozsuspendovala v 20 ml destilovanej vody a centrifugovala 10 min pri 2300g. Získaný supernatant sa pridal k predchádzajúcemu extraktu a doplnil destilovanou vodou na objem 100 ml. Z tohto roztoku sa odobrálo 40 ml a jeho pH bolo následne upravené kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 1,5. Po zamiešaní sa vzorka nechala 30 min stáť a následne sa centrifugovala 30 min pri 2300 g. Supernatant sa preliat do 100 ml banky a ďalej sa neupravoval.

Kým extrakt pred okyslením určuje obsah celkového jódu v organickej frakcii, supernatant získaný po okyslení určuje obsah jódu viazaného vo fulvokyselinách. Obsah viazaný v humínových kyselinách sa vyjadril z rozdielu obsahov týchto dvoch frakcií.

Po tomto kroku sa pôdne rezíduum nechalo vysušiť a bolo následne homogenizované. Na extrakciu reziduálnej frakcie sa použila jeho navážka 200 mg a 10 ml extrakčného činidla pri teplote 90 °C podľa postupu uvedeného v kapitole 2.1.

2.3. Stanovenie jódu

Na stanovenie koncentrácie jódu v extraktoch sa využil hmotnostný spektrometer s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) Perkin Elmer Elan 6000 (USA). Ako interný štandard sa použil telúr (^{126}Te). Kalibračné štandardy a vzorky pred analýzou obsahovali 0,5 % (m/v) TMAH, viď Tab. 1.

Tab. 1. Parametre a nastavenia prístroja ICP-MS

Výkon plazmy	1200 W
Plazmový plyn	Argón
Prietok plazmového plynu	15 l.min ⁻¹
Prietok pomocného plynu	1,2 l.min ⁻¹
Kónus	Nikel
Zhml'ovač (<i>nebulizer</i>)	<i>Cross-flow</i>
Rýchlosť nasávania vzorky	0,88 ml.min ⁻¹
Integračný čas	1000 ms
Medza stanovenia	0,01 µg.l ⁻¹
Neistota merania	± 1,5 [%]

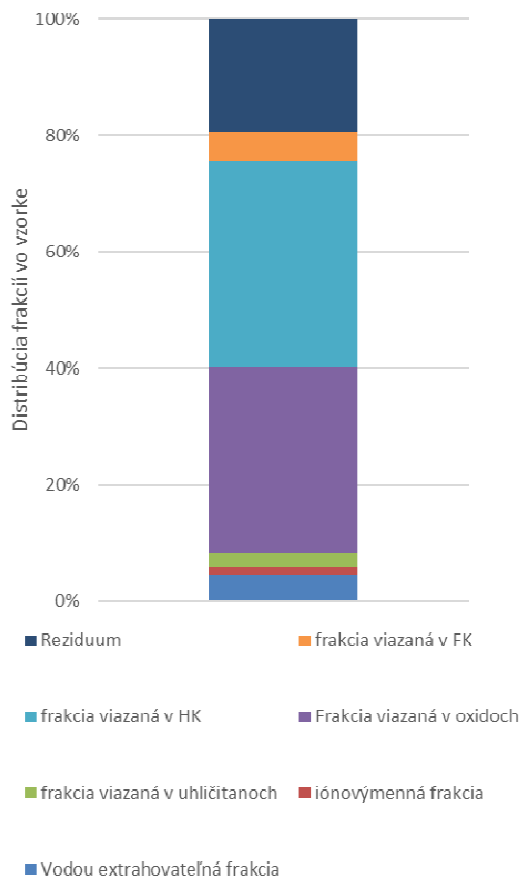
2.4. Poľnohospodárska pôda

Použitá pôda, charakterizovaná ako černoziem kultizemná, hlinitá, bola odobratá z katastra obce Senec z hĺbky 0-15 cm. Pôdna vzorka mala vysoký obsah organického uhlíka TOC (2,8 %) a nízky obsah humínových látok (1,1 %). Pôda bola charakterizovaná ako silne karbonátová s obsahom $\text{CaCO}_3 = 3,3 \%$ s hodnotou $\text{pH}_{\text{KCl}} = 7,5$.

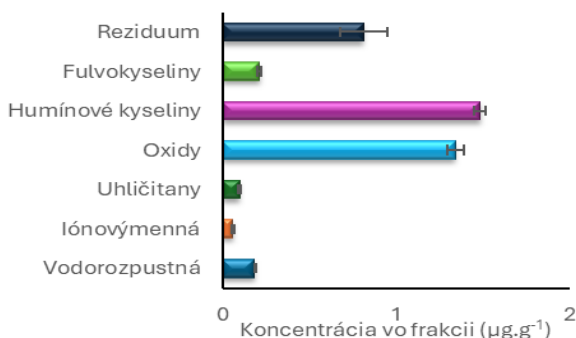
3. Výsledky a diskusia

Po jedнокrokovvej extrakcii z pôdy s TMAH za zvýšenej teploty, sa zistil prirodzený obsah jódu na úrovni $3,8 \pm 0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. Pozad'ové hodnoty obsahov jódu v slovenských pôdach nie sú známe, podľa práce Johnson [2], ktorá vychádza z databázy viacerých vedeckých záznamov obsahov jódu v pôdach, je jeho priemerná koncentrácia v pôdach 3 mg.kg^{-1} . Jeho koncentrácie vo vnútrozemských pôdach vzdialených od morí a oceánov sa pohybujú v rozmedzí 0,4 až 14 mg.kg^{-1} .

Obsah extrahovaného jódu v jednotlivých frakciách skúmanej pôdy znázorňujú Obr. 1 (v % z celkového jódu) a Obr. 2 (v $\mu\text{g.g}^{-1}$).



Obr. 1. Obsah extrahovaného jódu v jednotlivých frakciách pôdy (%)



Obr. 2. Obsah extrahovaného jódu v jednotlivých frakciách pôdy (µg.g⁻¹)

Najviac jódu obsahovala frakcia viazaná v humínových kyselinách (35,8 %), v oxidoch (30,4 %) a v rezíduu (15 %). Ostatné frakcie obsahovali len menej ako 10 % jódu: frakcia viazaná vo fulvokyselinách (9,5 %), viazaná v uhličitanoch (2,2 %) a iónovymenná frakcia (2,2 %). Vodorozpustná frakcia tvorila len 5,4 % z celkového obsahu jódu v pôde.

4. Záver

Naše výsledky ukázali, že celkový obsah jódu v slovenských, nekontaminovaných pôdach sa pohybuje okolo priemernej hodnoty uvádzaného obsahu jódu vo vnútrozemských pôdach. Výsledky našej práce potvrdzujú nízky podiel vodorozpustného (potenciálne biodostupného) jódu v skúmaných pôdach Slovenska. Napriek tomu že obsah jódu v týchto pôdach bol priemerný až

nadpriemerný, jeho veľká časť nie je schopná dostať sa do potravného reťazca. Najviac jódu v priemere obsahovala frakcia viazaná v humínových kyselinách (35,8 %), v oxidoch (30,4 %) a v rezíduu (15 %). Ostatné frakcie obsahovali v priemere len menej ako 10 % jódu z celkového obsahu.

Práca vznikla v rámci riešenia projektu, ktorý je finančne podporovaný grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0139/22.

Literatúra

1. WHO, Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination: a guide for programme managers, World Health Organisation, Geneva, 2007
2. C. Johnson, Database of the iodine content of soils populated with data from published literature, British Geological Survey, Nottingham, 2003
3. E. Duborská, M. Urík, M. Bujdoš, M. Matulová, Chemosphere 214 (2019) 168-175
4. I. Hagarova, M. Zemberyova, D. Bajcan, Chem. Pap. 59 (2005) 93-98
5. V. Hansen, P. Roos, A. Aldahan, X. Hou, G. Possnert, J. Environ. Radioactiv 102 (2011) 1096-1104
6. E. Englund, A. Aldahan, X.L. Hou, R. Petersen, G. Possnert, Nucl. Instrum. Meth. B 268 (2010) 1102-1105
7. A. Fecher, I. Goldmann, A. Nagengast, J. Anal. Atom. Spectrom. 13 (1998) 977-982
8. X.L. Hou, C.L. Fogh, J. Kucera, K.G. Andersson, H. Dahlgaard, S.P. Nielsen, Sci. Total Environ. 308 (2003) 97-109

OZNAMY, PONUKY, POŽIADAVKY

ČLENSKÉ POPLATKY

Členský poplatok za rok 2024 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**, IBAN: **SK701100000002921888728**, BIC/SWIFT: **TATRSKBX**. 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. E. Plško: Všeobecná analytická chémia, Ing. Václav Helán – 2 THETA, Český Těšín, 2011
12. 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, 8-10, 12: 5 EUR + balné a poštovné

Cena publikácií č. 4, 7, 11: 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.

ULVG PriF UK odkúpi za zostatkovú cenu staršie modely AAS spektrometrov Perkin-Elmer (napr. 5000, 4100, 3030, 1100) a EDL lampy (Systém 2). Kontakt: telefón: +421 2 9014 9290, e-mail: marek.bujdos(at)uniba.sk

SÚŤAŽ

Výsledky 14. kola Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov za roky 2023 a 2024

Výsledky boli vyhlásené 16. 12. 2024 v Bratislave:

1. cena

Mgr. Silvia Vyhnanáková: za súbor 3 vedeckých prác o využití spektrometrických metód pri hodnotení stability nestechiometrického magnetitu v prítomnosti metabolitov mikroskopických vláknitých húb

2. cena

Mgr. Lenka Urbánová: za vedeckú prácu o využití spektrometrických metód pri štúdiu sorpcie selénu na nanomagnetit

3. cena

Ing. Dávid Košovský, PhD.: za súbor 2 vedeckých prác o popise mikroštruktúry chrómových zliatin železa s využitím jadrovo-fyzikálnych techník s dôrazom na Mössbauerovu spektrometriu

4. cena

Mgr. Lea Hegedúsová: za súbor 2 vedeckých prác zameraných na prípravu a štúdium fotochromného správania nových heterocyklických molekulových fotoprepínačov na báze konfiguračných izomérov

SLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLOČNOSŤ

vyhlasuje na roky 2025 a 2026

15. kolo

Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov

Do súťaže môže byť poslaný článok alebo súbor článkov autora, ktorý v príslušnom roku 2025/2026 nepresiahne vek 35 rokov. Článok alebo súbory článkov na spektroskopickú tému publikované v období 2025-2026 treba poslať na adresu SSS do 30. septembra 2026. 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 2026 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 recenzovaný 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