



SPRAVODAJ

Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti
člena Zväzu slovenských vedecko-technických spoločností



ISSN 1338-0656

Ročník 18, Číslo 1, 2011

Generálni sponzori Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti



ThermoFisher
SCIENTIFIC
The world leader in serving science

Na úvod

Milé kolegyně, milí kolegovia,
s miernym oneskorením sa vám dostáva do rúk nové číslo Spravodaja SSS s novou Redakčnou radou a staronovými sponzormi, spoločnosťami PRAGOLAB, s.r.o. & Thermo Fisher Scientific, Inc. Slovenská spektroskopická spoločnosť im opätovne ďakuje za ich priazeň.

Na konci roku 2010 prebehli elektronické voľby nového Hlavného výboru SSS pre funkčné obdobie 2011-2013. Výsledky volieb boli zverejnené v januári 2011 na webovej stránke SSS. Z 21 kandidátov boli zvolení 11 (staro)noví členovia Hlavného výboru SSS, uvedení v abecednom poradí:

- RNDr. Marek Bujdoš, PhD.; Prírodovedecká fakulta, UK v Bratislave
- Ing. František Čacho; Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave
- doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.; Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, ČR
- prof. Ing. Karol Flórián, DrSc.; Hutnícka fakulta, TU v Košiciach
- doc. RNDr. Jana Kubová, PhD.; Prírodovedecká fakulta, UK v Bratislave
- doc. Ing. Tibor Liptaj, CSc.; Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave
- RNDr. Peter Matúš, PhD.; Prírodovedecká fakulta, UK v Bratislave

- prof. Ing. Marcel Miglierini, DrSc.; Fakulta elektrotechniky a informatiky, STU v Bratislave
 - doc. Ing. Dagmar Remeteiová, PhD.; Hutnícka fakulta, TU v Košiciach
 - doc. RNDr. Silvia Ružičková, PhD.; Hutnícka fakulta, TU v Košiciach
 - doc. Ing. Viera Vojteková, PhD.; Prírodovedecká fakulta, UPJŠ v Košiciach
- Následne bolo novým Hlavným výborom SSS zvolené aj staronové 3-členné Predsedníctvo:

- Predseda: prof. Ing. Marcel Miglierini, DrSc.
- Miestopredseda a vedecký tajomník: doc. RNDr. Jana Kubová, PhD.
- Organizačný tajomník a hospodár: RNDr. Peter Matúš, PhD.

Zvoleným členom Hlavného výboru SSS a jeho Predsedníctva v mene Redakčnej rady srdečne blahoželám!

Verím, že väčšina z nás po absolvovaní zaslužených dovolení sa opäť aktívne zapojí do odbornej činnosti Spoločnosti (o.i. nás čaká organizovanie už tradičného kolokvia *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science (MSMS 2012)* a jubilejnej XX. Slovensko-Českej spektroskopickkej konferencie, spojenej s prestížnym *European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS 2012)*). O jej výsledkoch vás budeme informovať v druhom tohtoročnom čísle Spravodaja.

Peter Matúš

NA SPEKTROSKOPICKÚ TÉMU

SPEKTROMETRIA S FOURIEROVOU TRANSFORMÁCIOU

Eduard Plško

Donská 97, 841 06 Bratislava
prof.plsko@gmail.com

V prípade optických analytických metód vydelenie charakteristickej vlnovej dĺžky použitého elektromagnetického žiarenia je možné dosiahnuť pomocou rôznych zariadení, ktoré rozdeľujeme na:

nedisperzné, ktoré vydeľujú určitú oblasť žiarenia bez rozkladu žiarenia na spektrum (svetelné filtre)

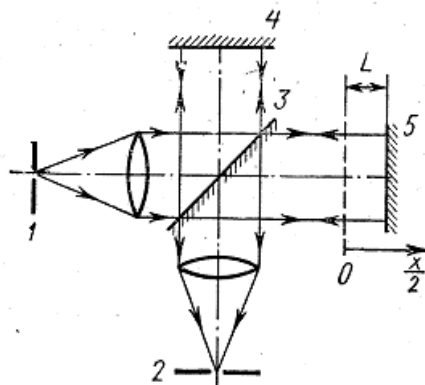
a

disperzné, ktoré rozkladajú polychromatické žiarenie na spektrum pomocou disperzie, resp. indexu lomu (optický hranol), difrakcie (optická mriežka) alebo interferencie (Fabryho a Perrotov interferometer, Michelsonov interferometer).

V prípade použitia Michelsonovho interferometra (Albert Abraham Michelson, * Strzelno, 19. 12. 1852, † Pasadena, 9. 5. 1931, Nobelova cena za fyziku, 1907) sa z experimentálne získaného interferogramu dostane požadované spektrum predstavujúce závislosť intenzity žiarenia od jeho frekvencie (vlnovej dĺžky) pomocou Fourierovej transformácie.

Princíp Fourierovej transformácie opisuje optická schéma Michelsonovho interferometra (Obr. 1). Sledované elektromagnetické žiarenie vstupuje do interferometra otvorom (1) a po kolimácii spojnou šošovkou na prakticky rovnobežný zväzok lúčov sa na polopriepustnom rovinnom zrkadle (3) rozdeľuje na dva koherentné lúče, z ktorých sa jeden po odraze od horného pevného rovinného zrkadla (4) odráža naspäť na polopriepustné zrkadlo, a druhý sa po odraze od zrkadla (5), pohyblivého v smere chodu lúča v rozmedzí 0-L, vracia na polopriepustné zrkadlo (3), kde sa po odraze stretáva s lúčom odrazeným od zrkadla (4). V dôsledku pohybu zrkadla (5)

dochádza medzi lúčmi k dráhovému posunu a na základe ich koherentnosti k interferencii, prejavujúcej sa striedavým zosilnením a zoslabením žiarenia, vychádzajúceho otvorom (2).



Obr. 1. Optická schéma Michelsonovho interferometra

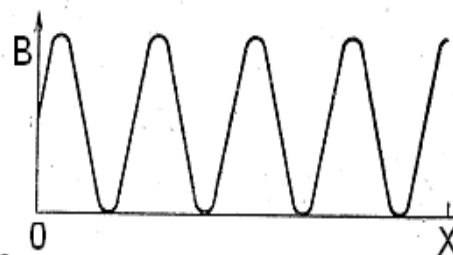
Základná rovnica harmonického pohybu, opisujúca časový priebeh amplitúdy elektromagnetického žiarenia sa rovná:

$$A = A_0 \cos 2\pi \nu t \quad (1)$$

Posuvné zrkadlo sa pohybuje úmerne s časom, takže t možno nahradiť polohou x pohyblivého zrkadla, pričom namiesto amplitúdy použijeme intenzitu žiarenia F , kde platí $F = A^2$ a namiesto A_0 sa napíše intenzita B :

$$F = B \cos^2 \pi \nu x \quad (2)$$

V tejto rovnici je namiesto 2π len π , pretože umocnením na druhú sa negatívna časť funkcie stáva pozitívnou, teda dej sa opakuje po každých 180° a nie pri plnom uhle 360° . Grafický priebeh tohto javu je znázornený na Obr. 2.



Obr. 2. Grafický priebeh opisovaného javu

Uplatnením vzorca pre druhú mocninu funkcie kosínus:

$$\cos^2 \varphi = (1 + \cos 2\varphi)/2 \quad (3)$$

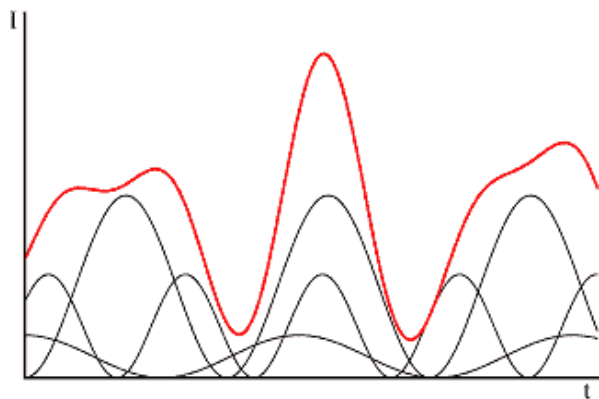
rovnica (2) získa tvar:

$$F_x = B (1 + \cos 2\pi v x)/2 \quad (4)$$

Rovnica (4) platí pre závislosť intenzity interferenčného obrazca monochromatického žiarenia s frekvenciou v od rozdielu dráh (x a tým od času t) oboch interferujúcich koherentných častí pôvodného lúča. V prípade osvetlenia interferometra žiarením, obsahujúcim vo svojom spektre viac monochromatických zložiek, sa premenná časť interferogramu rovná súčtu jednotlivých zložiek a matematicky to možno vyjadriť integrálom rovnice (4):

$$F(x) = \int_{v_1}^{v_2} B_v \cos 2\pi v x \, dv \quad (5)$$

Ako príklad uvádzam v Obr. 3 časové priebehy hodnoty F (I) troch monochromatických zložiek (čierne) s rôznou frekvenciou, fázou a intenzitou a ich interferogram (červený).



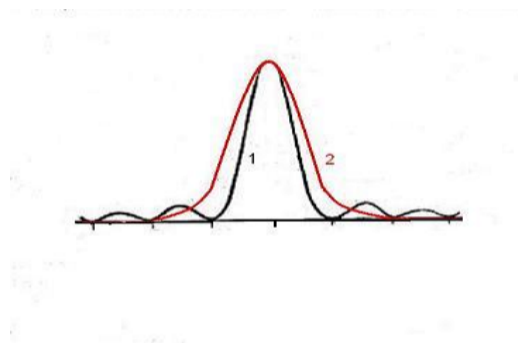
Obr. 3. Interferogram troch monochromatických žiarení

Aby sme z tohto zložitého priebehu interferogramu, poskytnutého Michelsonovým interferometrom a opísaného rovnicou 2, spätne zistili spektrum, t.j. hodnotu závislosti B_v od hodnoty x , (resp. času t), je potrebné ho podrobiť inverznej Fourierovej transformácii vyjadrenej rovnicou (6):

$$B_v = 2 \int_0^{2L} F_x \cos 2\pi v x \, dx \quad (6)$$

V prípade, že by bolo možné zmerať interferogram v rozmedzí posunu zrkadla od $-\infty$ do $+\infty$, tak by rovnica (6) umožnila výpočet Fourierovej transformácie bez jej skreslenia,

spôsobeného orezaním technicky nedosiahnuteľného nekonečného rozmedzia posunu pohyblivého zrkadla. V dôsledku tohto technicky neodstrániteľného zúženia použitého rozmedzia dostávame namiesto ideálnej spektrálnej čiary jej interferenčný obrazec konečnej šírky, znázornený na Obr. 4 čiernou farbou ako krivka 1 a po jeho úprave apodizačnou technikou je červenou farbou zobrazený jeho priebeh ako krivka 2.



Obr. 4. Apodizácia vedľajších maxim

Takéto skreslenie sa nazýva prístrojovou funkciou daného zariadenia. Postranné, v porovnaní s hlavným maximom síce značne menšie maximá vyšších interferenčných poriadkov, však môžu značne maskovať a skresľovať prípadné, v blízkosti hlavnej spektrálnej čiary ležiace, slabé signály (tzv. *podí*, čo po grécky znamená nohy) a tým zhoršovať dosiahnuteľnú rozlišovaciu schopnosť daného spektrometra. Za účelom zníženia, prakticky až odstránenia vedľajších rušiacich interferenčných maxim (nôh) sa využíva spomenutá apodizácia, (čo znamená beznohosť), ktorej postup zaviedol už v roku 1931 R. Straubel pri korigovaní fotografických objektívov. Spočíva v kruhovom zatienení prierezu lúča so zvyšujúcou sa absorbanciou od stredu ku okraju. Apodizácia síce v malej miere rozšíri hlavné maximum, ale potlačí vedľajšie interferenčné maximá, čo značne zlepši možnosť identifikácie v blízkosti hlavnej čiary ležiacich slabých signálov. Apodizácia sa v matematickom opise dosiahne vložením pravouhlej alebo trojuholníkovej funkcie $D(x)$ na pravú stranu rovnice (6).

Rozlišovaciu schopnosť Michelsonovho spektrometra je možné odvodiť podobným spôsobom ako rozlišovaciu schopnosť optického hranola alebo difrakčnej mriežky. Lúč s vlnovou dĺžkou λ , vychádzajúci z

interferometra po odraze od pohyblivého zrkadla, nastaveného na maximálnu polohu, vykonal počet vln rovný $2L/\lambda$, pričom jedna vlna má dĺžku λ , takže dĺžka jeho dráhy sa rovná:

$$A = 2L\lambda/\lambda \quad (7)$$

Naproti tomu lúč s vlnovou dĺžkou väčšou o malú hodnotu $\delta\lambda$ prejde dráhu:

$$B = 2L(\lambda + \delta\lambda)/\lambda \quad (8)$$

Rozdiel dráh oboch lúčov sa rovná rozdielu rovníc (8) a (7):

$$B - A = 2L\delta\lambda/\lambda \quad (9)$$

Keď berieme do úvahy pomerne málo známy poznatok, že Planckovo kvantum účinku, ktoré sa už ďalej nedá deliť na nižšie hodnoty, a rovná sa účinku jedného kmitu elektromagnetického žiarenia, čo zodpovedá jeho vlnovej dĺžke λ [1,2], môžeme pre minimálny rozdiel dráh rovnicu (9) doplniť nasledovne:

$$2L\delta\lambda/\lambda = \lambda \quad (10)$$

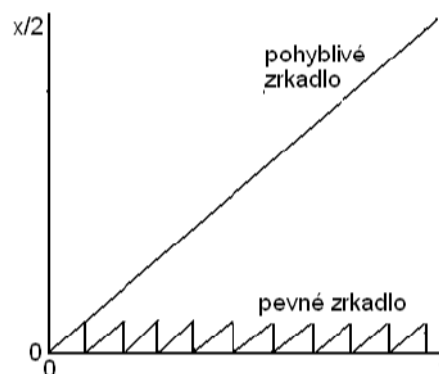
odkiaľ po úprave dostaneme rovnicu udávajúcu rozlišovaciu schopnosť Fourierovej transformácie v tvare:

$$\lambda/\delta\lambda = 2L/\lambda = 2Lv \quad (11)$$

Z tejto rovnice vyplýva, že teoretická rozlišovacia schopnosť Fourierovej spektrometrie rastie so zväčšovaním maximálnej hodnoty zmeny polohy pohyblivého zrkadla L a so zväčšovaním sledovaného vlnočtu v . Obe tieto hodnoty sú obmedzené aj výrobnotechnickými podmienkami, takže pri hodnote $L = 10$ cm je možné v infračervenej oblasti pri vlnočte 10000 cm^{-1} dosiahnuť teoretickú rozlišovaciu schopnosť 200000. Takáto hodnota teoretickej rozlišovacej schopnosti zodpovedá optickej mriežke s 2000 čiarami na milimeter a šírkou 100 mm, pracujúcej v prvom poriadku, ktorej výroba je značne náročnejšia než výroba zrkadiel interferometra.

Zabezpečenie rovinnosti zrkadiel požadovanej na $0,25\lambda$ je však pri kratších vlnových dĺžkach (UV a VIS) technicky ťažko dosiahnuteľné. Preto sa v praxi získava len nižšia než teoretická rozlišovacia schopnosť, takže Fourierova spektrometria sa v súčasnosti používa prakticky len v infračervenej oblasti. V súčasnej digitalizovanej dobe sa za účelom zlepšenia presnosti vstupných údajov poloha

pohyblivého zrkadla nemeria plynule ale po jednotlivých krokoch. Takýto pohyb sa dosahuje tým, že vzd'alovanie pohyblivého zrkadla prebieha plynule konštantnou rýchlosťou a poloha pevného zrkadla vykonáva pílovitý pohyb, ktorý je synchronizovaný s rýchlosťou pohyblivého zrkadla, ako to znázorňuje Obr. 5.



Obr. 5. Pohyb zrkadiel umožňujúci ich krokové vzd'alovanie

Vzhľadom na naznačené náročné výpočty bolo pred zavedením výkonnej výpočtovej techniky využitie Fourierovej transformácie na riešenie analytických problémov prakticky nemysliteľné. V súčasnej dobe však je vzhľadom na vysokú svetelnosť spektrometrov s Fourierovou transformáciou táto metodika čím ďalej, tým viac využívaná najmä v spektrometrii kombinačného rozptylu (Ramanova spektrometria), kde máme do činenia s veľmi nízkymi intenzitami, a v infračervenej spektrometrii, využívajúcej špeciálne techniky ako totálny odraz, sledovanie ťažko priehľadných vzoriek a pod. Spracovanie tohto základného krátkeho prehľadu, ktorý si nerobí nárok na úplnosť by malo svojou jednoduchosťou poslúžiť ako prvá informácia pracovníkom zaujímajúcim sa o využitie tejto progresívnej metodiky, o ktorej princípe v našej literatúre je doteraz žiaľ len málo informácií.

Literatúra

1. Plško, E.: Zajištění kvality analytických výsledků, 2THETA, Český Těšín, 2003, str. 20
2. Plško, E.: Konference analytiků hutniczej, 2THETA, Český Těšín, 2005, str. 9

RAMANOVA SPEKTROSKOPIA A JEJ VYUŽITIE V GEOVEDNÝCH ODBOROCH

Miloš Gregor a Ľubica Lukianenko

Univerzita Komenského, Prírodovedecká
fakulta, Geologický ústav, Mlynská dolina,
842 15 Bratislava
geolgregor@yahoo.com

Úvod

V roku 1921 počas cesty po Európe si indický fyzik Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) potom, ako uvidel nádhernú modrú farbu Stredozemného mora, položil otázku: *Kde sa vzala taká nádherná modrá farba a prečo je iná od modrej farby oblohy?* Raman preto začal so sériou pokusov, ktoré nakoniec viedli k prekvapujúcemu záveru. Modrá farba Stredozemného mora nie je spôsobená odrazom svetla, ako si vtedy myslela väčšina odbornej spoločnosti, ale je spôsobená rozptylom svetla na molekulách vody. To vlastne viedlo k objaveniu nového neelastického rozptylu svetla, ktorý je po optickej stránke analogický s Comptonovým javom. Tento úkaz bol preto pomenovaný ako Ramanov jav, ktorý, veľmi zjednodušene, popisuje zmeny vlnovej dĺžky svetla (alebo žiarenia), ktorá nastáva po interakcii primárneho lúča s vibráciami molekúl, čo už bolo predpovedané v teoretickej práci Smekala (1923). Ale prvé overenie tejto teórie priniesla práve dvojica indických fyzikov Raman a Krishnan (1928), ktorí overili teóriu na experimentoch s kvapalinami (Nasdala a kol., 2004).

Spektroskopia využívajúca Ramanov jav sa čoskoro stala dôležitou a univerzálnou spektroskopickou metódou v rôznych vedeckých alebo technologických odvetviach. Napriek obrovskej snahe autorov Landsberg a Mandelstam (1928), bola v geovedných disciplínach táto metóda neuznávaná. Obmedzené využívanie Ramanovej spektroskopie v geovedných disciplínach pravdepodobne súviselo so samotným chemickým zložením minerálov. V porovnaní so syntetickými látkami obsahujú minerály množstvo chemických nečistôt, ktoré môžu spôsobovať celú radu neželaných efektov. Až s rozvojom ďalších meracích techník

využívajúcich Ramanov jav a s rozvojom citlivých detektorov bolo možné niektoré tieto neželané efekty eliminovať.

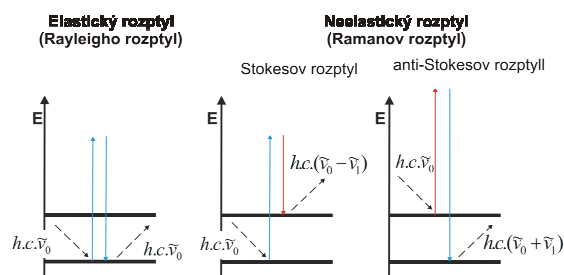
Snahou predkladaného príspevku je priniesť aspoň základné informácie o Ramanovom jave a samotnej spektroskopii a jej využití. Aj napriek počiatkovej nedôvere si Ramanova spektroskopia našla svoje neochvejné miesto v rámci geovedných disciplín. Aspoň základné využitie tejto spektroskopie je začlenené do tohto príspevku, avšak samotné využitie Ramanovej spektroskopie v rámci mineralógie alebo petroológie je tak široké, že by si vyžadovalo osobitý príspevok (využitie Ramanovej spektroskopie v rámci petrologických aplikácií alebo štúdiá fluidných inklúzií a pod.).

Princípy Ramanovej spektroskopie

Ramanova spektroskopia využíva tzv. Ramanov jav, ktorý je možné zjednodušene charakterizovať ako neelastický rozptyl svetla (žiarenia). Pri neelastickom rozptyle žiarenia dochádza k posunu vlnových dĺžok a na základe vzniknutého posunu je možné danú látku charakterizovať. Samotná charakterizácia látky, či už je to kryštalická alebo amorfná látka, látka organického alebo anorganického pôvodu, vychádza z Ramanovho spektra. Ramanove spektrum poskytuje neoceniteľné informácie o danom materiáli, ktoré sa týkajú hlavne vibračných a rotačných pohybov molekúl. V súčasnosti existuje viacero dostupných *on-line* databáz, ktoré disponujú spektrami referenčných materiálov, s ktorými je možné výsledky z experimentálneho štúdia vybraného materiálu efektívne porovnať.

Podstatná časť žiarenia, prechádzajúceho transparentným materiálom, podlieha elastickému rozptylu, ktorý je označovaný aj ako Rayleighov rozptyl (Obr. 1). Zjednodušene sa dá povedať, že počas rozptylu neprichádza k zmene frekvencie žiarenia (žiarenie neprijíma a ani nestráca energiu počas rozptylu) a tým pádom sa jeho vlnová dĺžka nemení. V rámci Rayleighovho rozptylu teda nastáva interakcia primárneho fotónu a molekuly. Nasledovne dochádza k polarizácii elektrónového obalu, ktorý prechádza do excitovaného stavu. Doba excitovaného stavu je ale extrémne krátka a molekula následne prechádza do základného

stavu, pričom vyžiari fotón, ktorého energia je totožná s primárnym fotónom (Obr. 1).



Obr. 1. Zjednodušený diagram, zobrazujúci základné interakcie fotónu a molekuly, ktoré sú esenciálne pre štúdium látok pomocou Ramanovej spektroskopie (Nasdala a kol., 2004)

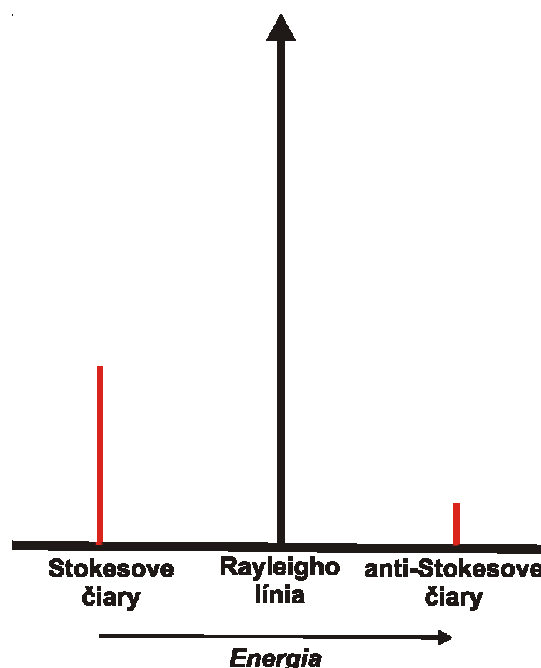
Ramanov jav, ako sme už uviedli vyššie, je charakterizovaný ako neelastický rozptyl žiarenia. Počas rozptylu fotóny strácajú alebo prijímajú energiu, čo sa odrazí na zmene vlnovej dĺžky. Ak sa primárny fotón zrazí s molekulou a odovzdá jej energiu, molekula sa dostane do excitovaného stavu.

Ak by prišlo k vyžiareniu fotónu bez zmeny energie, tak by sa jednalo o vyššie uvedený elastický rozptyl tzv. Rayleighov rozptyl. Ak však excitovaná molekula neprejde do základného stavu, ale ostane na vyššej energetickej úrovni, potom sa bude vyžiarený fotón vyznačovať menšou energiou a tým pádom aj inou vlnovou dĺžkou ako mimoriadny fotón (Obr. 1). Takto rozptyľované fotóny vytvoria žiarenie s frekvenciami nižšími ako primárny fotón a tento jav sa označuje ako Stokesov rozptyl (*Stokes scattering*). Iné fotóny môžu prijať energiu od excitovaných molekúl a tým pádom sú rozptyľované s vyššou frekvenciou ako primárne fotóny (Obr. 1). Tento typ neelastického rozptylu býva označovaný aj ako anti-Stokesov rozptyl (*anti-Stokes scattering*).

Približne iba jeden zo 107 fotónov sa zrazí s molekulou, pričom jej odovzdá energiu tak, aby vznikol Stokesov rozptyl. Stokesov ako aj anti-Stokesov rozptyl býva jednoznačne prekrytý Rayleighovým rozptylom.

Posun, ktorý vzniká vďaka Ramanovmu javu (alebo tiež rozptylu), je stanovený energiou medzi vibračným a základným stavom molekuly alebo je stanovený na základe primárnych a vyžiarovaných fotónov. Signály

zodpovedajúce Stokesovému a anti-Stokesovému rozptylu sú vždy usporiadané v rovnakých intervaloch pozdĺž tzv. Rayleighovej línie, reprezentujúcej práve elastický rozptyl (Obr. 2).



Obr. 2. Príklad Ramanovho spektra s porovnaním intenzít vibračných pásov, zodpovedajúcich Stokesovému a anti-Stokesovému rozptylu (zjednodušené podľa Nasdala a kol., 2004)

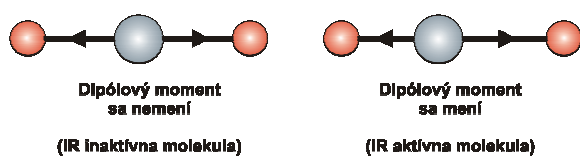
Získané spektrum bude preto symetrické, hoci sa bude líšiť rozdielnymi intenzitami. V konvenčnej Ramanovej spektroskopii sa využívajú len signály, zodpovedajúce Stokesovému rozptylu, nakoľko sa tieto signály vyznačujú oveľa vyššími intenzitami (Obr. 2). Rozdiely v intenzitách medzi Stokesovým a anti-Stokesovým rozptylom sú spôsobené rozdielnym počtom molekúl v základnom a excitovanom stave. Vzhľadom na vzťah:

$$N \propto \exp(-E/k_B T) \quad (1)$$

je zjavné, že exponenciálne klesá počet molekúl, ktoré sú v excitovanom stave. Menší počet takýchto molekúl síce zodpovedá vzniku anti-Stokesovho rozptylu, ale intezita takto rozptýlených fotónov bude podstatne nižšia.

Samotný Ramanov posun je závislý na rozdieloch medzi energetickými hladinami jednotlivých vibrácií molekúl. Avšak nie všetky vibrácie sú tzv. Raman aktívne, teda nie sú pozorované v Ramanovom spektre. Aby bola vibrácia Raman aktívna, molekula musí byť anizotropne polarizovateľná. Pre porovnanie, v rámci infračervenej (IČ)

spektroskopie sú pozorovateľné len tie vibrácie, pri ktorých sa mení dipólový moment molekuly. Keďže zmena dipólového momentu zodpovedá rozdielnym vibráciám v porovnaní s vibráciami molekúl v rámci Ramanovej spektroskopie, tieto dve spektroskopické techniky sa veľmi dobre dopĺňajú. Látky, ktoré sú v infračervenom spektre inaktívne, sú Raman aktívne a naopak. Napríklad látky s polárnymi väzbami, ktoré sú v infračervenom svetle inaktívne, je možné spoľahlivo identifikovať pomocou Ramanovej spektroskopie. Napr. v prípade CO_2 sa vibrácia, zodpovedajúca symetrickému *stretchingu*, v infračervenom spektre neprejaví, nemení sa jej dipólový moment. Ale keďže prichádza k zmene polarizovateľnosti, je táto vibrácia v Ramanovom spektre dobre pozorovateľná (Obr. 3).



Obr. 3. Príklad IČ (IR) inaktívnej, resp. Raman aktívnej molekuly CO_2

Meracie techniky

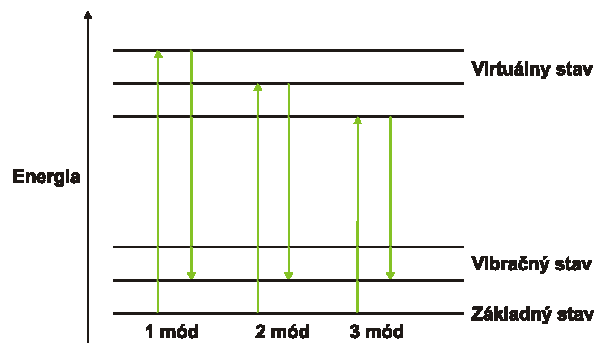
Ramanova spektroskopia s Fourierovou transformáciou

Spektrum v konvenčnej disperznej Ramanovej spektroskopii je získavané difrakciou rozdielných vlnových dĺžok. Spektrum získané pomocou Ramanovej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (v anglo-americkej literatúre označovaný aj ako FT Raman) vychádza z interferenčných spektier. Táto meracia technika je jednak rýchlejšia ako konvenčná disperzná Ramanova spektroskopie, ale je limitovaná vlnovou dĺžkou použitého žiarenia (laseru) a citlivosťou.

Stimulovaná Ramanova spektroskopie

Stimulovaný Ramanov efekt môže byť charakterizovaný ako nelineárny fenomén, ktorého výsledný signál je 4 až 5krát silnejší ako pri klasickom Ramanovom efekte. Samotný efekt je vyvolaný silným impulzom žiarenia (zdrojom je vždy laser). Silným

impulzom je excitovaný vždy ten najsilnejší Raman aktívny mód, ale rozptyl žiarenia je natoľko silný, že môže excitovať druhý, prípadne tretí atď. Raman aktívny mód, čím sa vytvára tzv. kaskádový efekt (Obr. 4).



Obr. 4. Diagram stimulovanej Ramanovej spektroskopie

Rezonančná Ramanova spektroskopie

Ďalšou meracou technikou, ktorá sa taktiež vyznačuje zvýšeným signálom (podobne ako stimulovaná Ramanova spektroskopie), je rezonančná Ramanova spektroskopie (v anglo-americkej literatúre označovaná ako RR). K rezonancii dochádza vtedy, ak je energia primárneho žiarenia blízka k elektrónovej excitačnej energii (alebo tiež energii zakázaného pásma), pričom sa využíva laser s voliteľnou vlnovou dĺžkou.

Koherentná anti-Stokesová Ramanova spektroskopie

Táto technika (v anglo-americkej literatúre označovaná ako CARS) využíva dva lasery. Jeden laser má stanovenú presnú frekvenciu ν_1 a druhý má nižšiu, ale ľubovoľne voliteľnú frekvenciu ν_2 . Kombináciou týchto dvoch laserov vzniká koherentné žiarenie s frekvenciou ν' :

$$\nu' = 2\nu_1 - \nu_2 \quad (2)$$

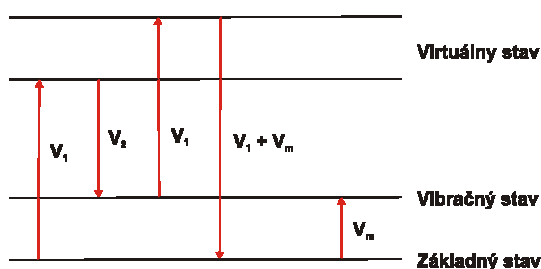
V prípade Raman aktívneho módu s charakteristickou frekvenciou ν_m je druhý laser volený tak, aby spĺňal podmienku danú vzťahom:

$$\nu_2 = \nu_1 - \nu_m \quad (3)$$

Potom je koherentné žiarenie dané vzťahom:

$$\nu' = 2\nu_1 - (\nu_1 - \nu_m) = \nu_1 + \nu_m \quad (4)$$

čo vlastne zodpovedá frekvenciám anti-Stokesového rozptylu (Obr. 5).



Obr. 5. Diagram koherentnej anti-Stokesovej Ramanovej spektroskopie

Využitie Ramanovej spektroskopie v geovedných odboroch

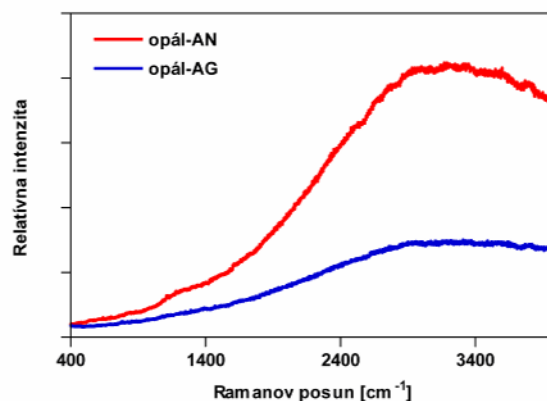
Ramanova spektroskopia je v súčasnosti veľmi intenzívne využívaná aj v geovedných disciplínach, ako je mineralógia a petrológia, ale aj v ďalších interdisciplinárnych vedných odboroch, spájajúcich napríklad mineralógiu a archeológiu (archeometria). Rovnako má veľký význam pri reštaurovaní a ochrane pamiatok. Medzi jej nesporné výhody v porovnaní s ostatnými spektroskopickými metódami patrí napríklad:

- možnosť analyzovať tuhé, kvapalné alebo plynné látky,
- vzorky si nevyžadujú žiadnu špecifickú prípravu, je možné merať výbrusy hornín aj kryštály minerálov,
- Ramanova spektroskopia patrí medzi nedeštruktívne metódy,
- časovo nenáročná metóda (Ramanove spektrá je možné snímať v relatívne krátkom časovom úseku),
- vzorku je možné analyzovať aj v sklenených ampulkách (rovnako je možné analyzovať minerály v krytých petrografických výbrusoch).

Aj napriek nesporným výhodám Ramanova spektroskopie nemôže byť využitá na analýzu kovov a zliatin. V prípade niektorých minerálov je Ramanove spektrum ovplyvnené silnou luminiscenciou, ktorá znemožňuje vyhodnotiť spektrum. A samotný Ramanov efekt sa vyznačuje pomerne nízkou intenzitou, preto je veľmi obtiažne merať pomocou Ramanovej spektroskopie nízke koncentrácie vybranej látky. Tomuto problému je možné čiastočne predísť použitím napríklad rezonančnej Ramanovej spektroskopie.

Využitie Ramanovej spektroskopie pri štúdiu amorfneho a kryštalického SiO₂

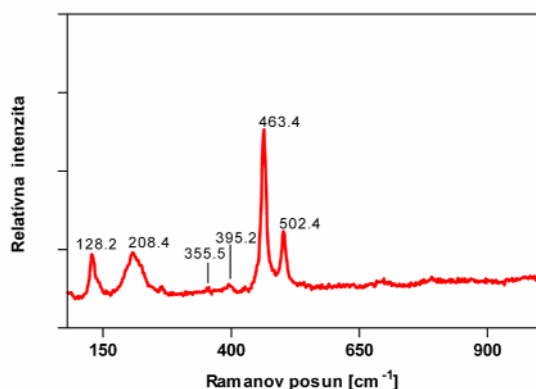
Ramanova spektroskopia je ideálnou metódou, pomocou ktorej je možné študovať heterogénne fázy SiO₂. Pomocou tejto metódy je možné spoľahlivo identifikovať jednotlivé polymorfné modifikácie SiO₂ (kremeň, tridymit, cristobalit, atď.) aj vo vzorkách s veľkosťou niekoľko nanometrov. S určitými obmedzeniami je možné charakterizovať aj amorfne SiO₂ (vulkanické sklo, opál). Nesporné výhody Ramanovho efektu sa preukázali pri štúdiu amorfných (opál-A) až parakryštalických (opál-CT, opál-C) typov SiO₂. Keďže tieto typy prírodného SiO₂ obsahujú okrem Si a O aj Fe, Al, Mg, Ca, prípadne aj Na a K, spektrá získané konvenčnou Ramanovou spektroskopiou sú ovplyvnené silnou luminiscenciou (Obr. 6). Aj napriek silnej lumiscencii je možné detailne študovať vzorky, vyznačujúce sa heterogénnym zložením polymorfných modifikácií SiO₂.



Obr. 6. Príklad Ramanovho spektra prírodného amorfneho SiO₂ (opál-AG a opál-AN sa vyznačujú zvýšeným obsahom Al a Fe), ktoré je silne ovplyvnené luminiscenciou

Detailne boli študované vzorky recentných kemitých sintrov (alebo tiež geyziritov), ktoré vykazujú pomerne komplikované mineralogické zloženie (Kingma a Hemley, 1994; Rodgers a Hampton, 2003). Vo vzorkách boli identifikované kryštalické modifikácie ako aj amorfne typy SiO₂. Intímne prerastanie moganitu a kremeňa v chalcedónoch bolo potvrdené na základe Ramanovej spektroskopie (Obr. 7) (Goetze a kol., 1998). Keďže moganit v niektorých vzorkách vystupuje len v stopových množstvách, nebolo možné jeho prítomnosť po štruktúrnej stránke dokázať pomocou rtg. difrakčnej práškovej analýzy.

Samotné štúdium amorfných SiO_2 hmôt je ale značne ovplyvnené luminiscenciou (Obr. 6), ktorú vyvoláva predovšetkým Al a Fe (Fe^{2+} a Fe^{3+}), inkorporované v štruktúre opálu (Gaillou a kol., 2008), prípadne tvorí agregáty minerálov, ako je goethit alebo hematit s veľkosťou niekoľkých nanometrov. Vplyv luminiscencie na opály sa podarilo eliminovať pomocou Ramanovej spektroskopie s Fourierovou transformáciou, čím bolo možné detailne študovať štruktúru prírodného amorfného a parakryštalického SiO_2 (Ilieva a kol., 2009).



Obr. 7. Intímne prerastanie α -kremeňa a moganitu preukázané pomocou Ramanovej spektroskopie

Literatúra

- Gaillou, E., Delaunay, A., Rondeau, B., Bouhnik-le-Coz, M., Fritsch, E., Cornen, G., Monnier, Ch., 2008: The geochemistry of gem opals as evidence of their origin. *Ore Geology Reviews*, 34, 113-126
- Goetze, J., Nasdala, L., Kleeberg, R., Wenzel, M., 1998: Occurrence and distribution of moganite in agate/chalcedony: a combined micro-Raman, Rietveld and cathodoluminescence study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133, 96-105
- Ilieva, A., Mihailova, B., Tsintsov, Z., Petrov, O., 2007: Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study. *American Mineralogist*, 92, 1325-1333
- Kingma, K.J., Hemley, R.J., 1994: Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist*, 79, 269-273
- Landsberg, G., Mandelstam, L., 1928: Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Naturwissenschaften*, 16, 557-558
- Nasdala, L., Smith, D.C., Kaindl, R. a Ziemann, M.A., 2004: Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research. In: Beran, A., Libowitzky, E. (eds.): *European Mineralogical Union – Notes in Mineralogy*, Vol. 6, Chapter 7, 281-343
- Raman, C.V., Krishnan, K.S., 1928: A new type of secondary radiation. *Nature*, 121, 501-502
- Rodgers, K.A., Hampton, W.A., 2003: Laser identification of silica phases comprising microtextural components of sinter. *Mineralogical Magazine*, 67, 1-13

KOREKCIA POZADIA V ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRII – HISTÓRIA A SÚČASNOSŤ

Viera Vojteková

Univerzita P. J. Šafárika, Prírodovedecká fakulta, Ústav chemických vied, Katedra analytickej chémie, Moyzesova 11, 040 01 Košice
viera.vojtekova@upjs.sk

Úvod

Vývoj spektroanalytických metód v kontexte atómovej absorpčnej a emisnej spektrometrie siaha do polovice 19. storočia. V roku 1859 až 1860 boli realizované a publikované Kirchhoffove a Bunsenove pozorovania absorpčných čiar sodíka, v roku 1924 bol uvedený do prevádzky prvý Pulfrichov fotometer a v roku 1937 prvý plameňový fotometer pre medicínske účely. Obidva

posledne menované sa v tejto oblasti používali viac ako 40 rokov [1-3].

Začiatkom 70-tych rokov prichádza do laboratórií prvá komerčná verzia atómoveho absorpčného spektrometra a AAS sa stala jednou z najpoužívanějších spektrálnych metód pre stopovú analýzu prvkov s kovovými vlastnosťami. Vývoj atomizačných systémov priniesol atomizáciu analytu v grafitovej kyvete a zvýšené požiadavky na presnú korekciu pozadia. Atomizáciou v grafitových kyvetách sa totiž výrazne zlepšila dôkazuschopnosť, ale zvýšil sa aj podiel absorpcie pozadia na výške celkového absorpčného signálu sledovaného analytu. V AAS sa používa ako najstaršia a súčasne najobvyklejšia korekcia pozadia s kontinuálnym svetelným zdrojom, ktorý je reprezentovaný deutériovou výbojkou s dutou katódou, tzv. D_2 -lampou, halogénovou výbojkou alebo wolfrámovou lampou [4]. Ich použitie má nasledujúce obmedzenia:

- potreba niekoľkých zdrojov žiarenia pre pokrytie celej pracovnej oblasti spektra (UV a VIS oblasť)
- zhoršenie pomeru signálu k šumu (to je spôsobené prídavným svetelným zdrojom)
- možnosť nesprávnej korekcie pozadia, ak je pozadie štruktúrované (špecifická absorpcia)
- obmedzené možnosti prístroja priradiť zodpovedajúcu spektrálnu čiaru zdroja čiare D₂ lampy
- potreba presného nastavenia optického lúča zdroja a D₂ lampy

Kombinovaným účinkom týchto obmedzení je vysoká hodnota absorpcie pozadia pri meraní, čo vedie k chybám v analytickom stanovení.

Vyššie nároky na korekciu pozadia priniesli záujem o využitie Zeemanovho efektu a prvá práca (z roku 1971), v ktorej bol analyticky využiteľný, sa týkala stanovenia ortuti metódou AAS [5]. Zeemanov jav je ale známy už viac ako sto rokov [6]. V praxi znamená štiepenie vlnovej dĺžky analytu (analyzovaného kovu) v magnetickom poli a to umožňuje v AAS realizovať korekciu pozadia priamo na vlnovej dĺžke analytu, bez nutnosti použitia pomocného zdroja žiarenia. Výhodou jeho použitia je aj výrazné konštrukčné zjednodušenie dvojľúčového optického systému.

V priebehu ďalšieho experimentálneho a analytického vývoja bolo magnetické pole aplikované priamo na zdroj žiarenia [7-13] alebo na vyparenú a atomizovanú vzorku v grafitovej kyvete [14-18]. Vplyv Zeemanovho efektu a vplyv intenzity magnetického poľa na citlivosť a analytický rozsah stanovovaných prvkov boli podrobne študované už v polovici 80-tych rokov [19, 20], komerčnej realizácie sa tieto výskumné štúdie ale dočkali až v posledných dvoch desaťročiach [21-23].

Napriek tomu sú už dnes používané Z-GF AAS prístroje tretej generácie, ktoré dovoľujú moduláciu, čiže kontinuálnu zmenu intenzity magnetického poľa. To prináša nové analytické možnosti a výrazne zvyšuje analytický komfort v rutinej prevádzke [23-27].

Zvyšovanie intenzity magnetického poľa počas atomizácie znamená zvýšenie

analytickej citlivosti merania (smernica kalibračnej priamky). Jeho modulácia teda dovoľuje optimalizovať analytickú citlivosť a zväčšiť lineárny kalibračný rozsah. Prístrojovo-sofťvérový vývoj takzvaného *three field*, alebo 3-F módu, obsahuje meranie pri nulovej, maximálnej a strednej intenzite magnetického poľa, čím dovoľuje prispôbiť analytickú citlivosť vyšším koncentráciám.

Z-GF AAS zariadenie tretej generácie umožňuje kontinuálne voliť intenzitu magnetického poľa v rámci celého rozsahu, teda po maximálnu intenzitu $H_{\max}$ a dovoľuje použitie prístroja v takzvanom 3-F móde. Tento fakt a prístrojový softvér dovoľuje prepínací cyklus, pozostávajúci z postupnosti merania pri troch rôznych intenzitách magnetického poľa, teda v troch fázach:

1. vo fáze s nulovým magnetickým poľom, keď $H=H_{\text{zero}}$
2. vo fáze s nenulovým magnetickým poľom, s jeho strednou intenzitou, keď $H=H_{\text{med}}$
3. vo fáze s nenulovým magnetickým poľom, s jeho maximálnou intenzitou, keď $H=H_{\max}$

Analytické hodnotenie pri strednej (H_{med}) a maximálnej ($H_{\max}$) intenzite magnetického poľa poskytuje kalibračné závislosti so zníženou – redukovanou citlivosťou pri H_{med} a maximálnou citlivosťou pri $H_{\max}$.

Miera redukcie citlivosti závisí od hodnoty redukovanej intenzity H_{med} . Zmena hodnoty H_{med} je možná kontinuálne v intervale od nuly po hodnotu $H_{\max}$, ktorá poskytuje maximálnu úroveň analytickej citlivosti pre tzv. *two-field*, alebo 2-F mód.

2-F mód je bežný pre všetky konvenčné Z-GF AAS prístroje (od začiatku používania Zeemanovej korekcie pozadia). Fáza s maximálnou intenzitou magnetického poľa $H_{\max}$ sa používa pre merania absorpcie pozadia a fáza s nulovým magnetickým poľom H_{zero} pre meranie celkovej absorpcie (teda absorpcie stanovovaného prvku spolu s absorpciou pozadia).

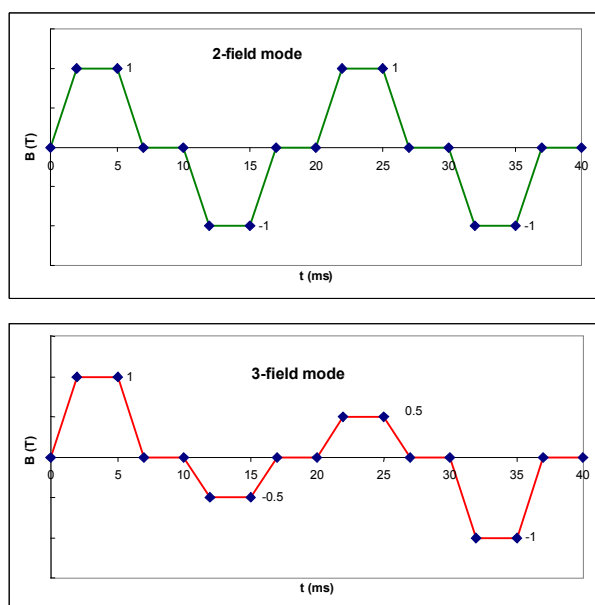
V 3-F móde sa výrazne zväčšuje pracovný rozsah kalibračných závislostí, ktorý je pri konvenčnom usporiadaní (2-F mód) limitovaný samoabsorpciou.

3-F mód obsahuje všetky informácie potrebné pre simultánne vyhodnotenie kalibrácie a meraných vzoriek pri maximálnej (2-F mód) aj redukovanej citlivosti merania (3-F mód).

Toto kombinované vyhodnotenie, označované ako dynamický mód (D-mód), umožňuje simultánne meranie a vyhodnotenie analytických závislostí s rôznou citlivosťou (smernicou priamky). Týmto spôsobom je možné aj v AAS pracovať vo veľkom koncentračnom rozsahu, presahujúcom rádovo niekoľko číselných poriadkov, tak ako v optickej emisnej spektrometrii s indukčne viazanou plazmou (ICP OES). Pre atómovú absorpčnú spektrometriu je obvyklý kalibračný rozsah nepresahujúci jeden číselný poriadok. Týmto spôsobom ale môže byť rozšírený na viac ako tri poriadky [23-27].

Z-GF AAS s modulovateľným magnetickým poľom

Analytické merania s modulovateľným magnetickým poľom dnes umožňujú prístroje z produkcie výrobcov Analytik Jena (Nemecko) a GBC Scientific Equipment (Austrália), pričom simultánne meranie a vyhodnotenie analytických závislostí s rôznou citlivosťou (spomínaný 3-D mód) je softvérovým možným len na prístrojoch AAS ZEEnit 650 a AAS ZEEnit 700 (Analytik Jena).



Obr. 1. Priebeh závislosti indukcie magnetického poľa od času v 2-F a 3-F móde

Tento spektrometer obsahuje priečne ohrievaný atomizátor s inverznou Zeemanovou korekciou pozadia a možnosťou variability magnetického poľa. Orientácia magnetického poľa je kolmá vzhľadom k

orientácii optického lúča. Modulácia magnetického poľa je bipolárna. Magnetickú indukciu – hustotu toku magnetického poľa (B) – je možné nastavovať v intervale od 0 do 1 T s krokom 0.05 T. Priebeh závislosti indukcie magnetického poľa od času má typický trapezoidálny tvar (Obr. 1).

Stúpajúce a klesajúce časti závislosti dosahujú minimálnu a maximálnu hodnotu za 2,08 ms, plató fáza trvá 2,9 ms. Rýchlosť prepínania, čiže prepínacia frekvencia magnetického poľa je 200 Hz pri 50 Hz frekvencii striedavého prúdu z napájania bežnej elektrickej siete. Potenciálne možné meracie módy, ktoré prístroj dovoľuje sú 2-F, 3-F a D-mód. Vyhodnotenie absorbancie (A) meraného prvku je realizované podľa rovníc z práce de Loos-Vollebregt a kol. [21]:

◦ pre 2-F mód:

$$A = A_{H_{\text{zero}}} - A_{H_{\text{max}}} \quad (1)$$

$$A_{H_{\text{zero}}} = \log [I_0(AZ^*)/I_{\text{zero}(x=1,3,5,\dots)}] \quad (2)$$

$$A_{H_{\text{max}}} = \log [I_0(AZ^*)/(I_{\text{max}(x=2,4,\dots)} + I_{\text{max}(x=4,6,\dots)})/2] \quad (3)$$

◦ pre 3-F mód:

$$A = A_{H_{\text{med}}} - A_{H_{\text{max}}} \quad (4)$$

$$A_{H_{\text{med}}} = \log [I_0(AZ^*)/I_{\text{med}(x=1,3,5,\dots)}] \quad (5)$$

$$A_{H_{\text{max}}} = \log [I_0(AZ^*)/(I_{\text{max}(x=2,4,\dots)} + I_{\text{max}(x=4,6,\dots)})/2] \quad (6)$$

kde

$I_0(AZ^*)$: stredná intenzita žiarenia v nulovom bode, teda v takzvaných *autozero* absorpčných podmienkach

$I_{\text{zero}(x=1,3,5,\dots)}$: príslušné hodnoty intenzít žiarenia pri nulovej hodnote magnetického poľa ($H = H_{\text{zero}}$), pre ktorú sú vypočítané hodnoty celkovej absorbancie $A_{H_{\text{zero}}}$

$I_{\text{max}(x=2,4,\dots)}$, $I_{\text{max}(x=4,6,\dots)}$: príslušné hodnoty intenzít žiarenia pri nenulovej hodnote magnetického poľa, t.j. pri jeho hodnote s maximálnou intenzitou ($H = H_{\text{max}}$), pre ktorú sú vypočítané hodnoty absorbancie pozadia $A_{H_{\text{max}}}$

$I_{\text{med}(x=1,3,5,\dots)}$: príslušné hodnoty intenzít žiarenia pri nenulovej hodnote magnetického poľa, t.j. pri jeho hodnote so strednou intenzitou ($H = H_{\text{med}}$), pre ktorú sú vypočítané hodnoty celkovej absorbancie $A_{H_{\text{med}}}$

$x = 1, 2, 3, 4, \dots$: poradie meraných cyklov, ktoré sú použité pre výpočet absorbancie meraného prvku

V D-móde je magnetické pole prepínané tým istým spôsobom ako v 3-F móde. Avšak namerané údaje sú spracované sekvenčne pre obidva možné spôsoby merania, t.j. pre 2-F aj 3-F mód. Takéto spracovanie dát poskytuje výpočet dvoch simultánne platných analytických závislostí s maximálnou aj

redukovanou citlivosťou, ktoré sú počítané podľa vzťahov 7 a 8:

- pre D-mód ($H_{\max}$):

kalibračná závislosť pre maximálnu (vysokú)
analytickú citlivosť – H-krivka

$$A = A_{Hzero} - A_{Hmax} \quad (7)$$

- pre D-mód (H_{med}):

kalibračná závislosť pre redukovanú (nízku)
analytickú citlivosť – L-krivka

$$A = A_{Hmed} - A_{Hmax} \quad (8)$$

Softvér dovoľuje moduláciu intenzity magnetického poľa – $H_{\max}$, resp. moduláciu magnetickej indukcie ($B_{\max}$) v rozsahu 0,5-1 T s minimálnym možným krokom 0,05 T. Vzťah medzi intenzitou magnetického poľa a magneticou indukciou je nasledovný:

$$H = B/\mu \quad (9)$$

kde

H: intenzita magnetického poľa [A m^{-1}]

B: magnetická indukcia [T]

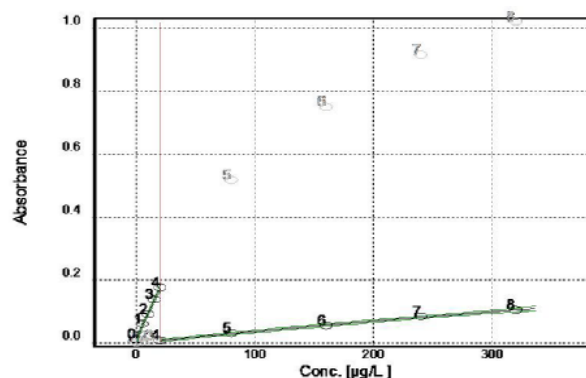
μ : (magnetická) permeabilita prostředí

Redukovaná (stredná) intenzita magnetického poľa H_{med} alebo magnetická indukcia (B_{med}) je voliteľná v rozsahu 0,1- 0,95 T a je softvérom automaticky zvolená o jeden dielik (0,05 T) nižšie ako H_{max} (B_{max}).

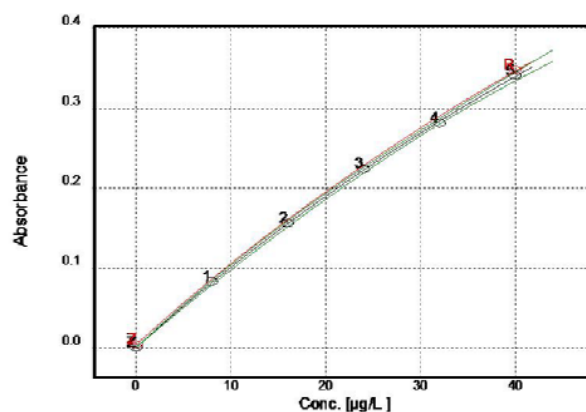
Merania sú realizované na rezonančných čiarach prvkov, ako je v AAS obvyklé. Programy pre priebeh sušenia, spaľovania a atomizácie vzorky v grafitovej kyvete sú optimalizované v závislosti od typu vzorky. Obsahy prvkov je možné merať v 2-F, 3-F a D-móde v závislosti od koncentrácie meraného analytu.

Tieto kombinované hodnotenia intenzít v Z-GF AAS spektrometrii (vyššie uvádzaný D-mód) umožňujú simultánne merania a výpočty viacerých kalibračných závislostí s rozdielnou analytickou citlivosťou. Týmto spôsobom je možno obsiahnuť veľký koncentračný rozsah. Typický priebeh kalibračných závislostí je na Obr. 2 a 3. Pôvodne jeden koncentračný poriadok možno týmto experimentálno-sofтверovým prístupom rozšíriť na tri až päť poriadkov, čo robí pracovný rozsah AAS v tomto usporiadaní porovnateľným s metódou ICP OES. Z-GF AAS s modulovateľným magnetickým poľom ďalej umožňuje v rámci jednej kalibrácie merať rôzne typy vzoriek [25,27], čo je možné vďaka presnej korekcii pozadia pomocou modulovateľného magnetického poľa. Zeemanova korekcia pozadia

s modulovateľným magnetickým poľom dáva AAS analýze určitý stupeň nezávislosti od vzorkovej matrice, nakoľko tá je priamo počas atomizácie vzorky „spektrálne odseparovaná“ a neprispieva k výške signálu meraného prvku.

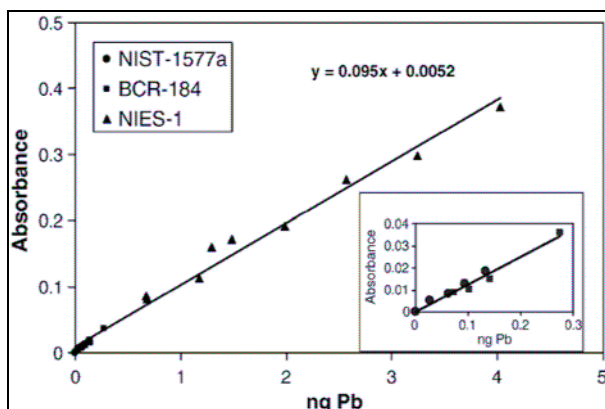


Obr. 2. Pribeh kalibračných závislostí pre Cr v D-móde [27]

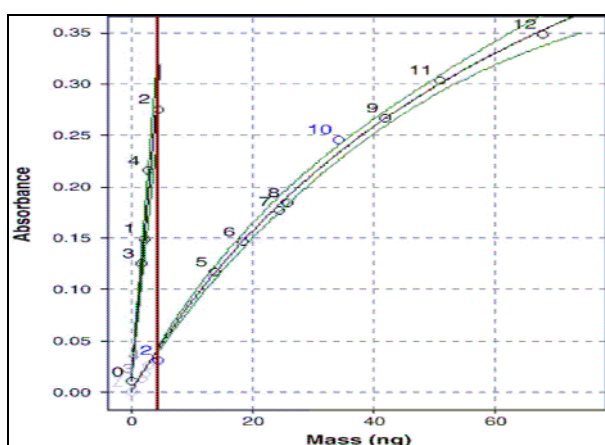


Obr. 3. Pribeh kalibračnej závislosti pre Cu v 2-F móde
[27]

Prístroje s priamym dávkovaním tuhej vzorky navyše umožňujú kalibráciu tuhými referenčnými materiálmi, kde v rámci prípravy jednej kalibračnej závislosti možno použiť referenčné materiály s odlišnou vzorkovou maticou. Detcheva a Grobecker [25] získali lineárnu kalibračnú závislosť pre olovo (Obr. 4) s použitím troch rôznych certifikovaných referenčných materiálov (CRM) živočíšneho aj rastlinného pôvodu (NIST SRM-1577: hovädzia pečeň, BCR CRM-184: hovädzí sval a NIES-1: *Pepperbush*). Podobne pri kalibrácii pre mangán boli použité referenčné materiály BCR-185: hovädzia pečeň, NIES-3: zelená riasa a NIES-7: čajové listy (Obr. 5). Kalibračné závislosti boli potom použité pre analýzu olova a mangánu v CRM morských rýb, kde bola dosiahnutá veľmi dobrá zhoda s certifikovanými hodnotami pre študované prvky.



Obr. 4. Priebeh kalibračnej závislosti pre Pb s použitím tuhých CRM (NIST SRM-1577: hovädzia pečeň, BCR CRM-184: hovädzí sval a NIES-1: *Pepperbush*); uverejnené so súhlasom autorov [25]



Obr. 5. Priebeh kalibračnej závislosti pre Mn v D-móde s použitím tuhých CRM (BCR-185: hovädzia pečeň, NIES-3: zelená riasa, NIES-7: čajové listy); uverejnené so súhlasom autorov [25]

Vyššie uvedené fakty rozširujú sortiment a skupenstvo použitých vzorkových matríc, ktoré možno s uspokojivou presnosťou a správnosťou merať v rámci jedného prevádzkového cyklu na Z-GF AAS spektrometroch tretej generácie.

Záver

Tento článok prináša krátky vstup do histórie vývoja v korekcii pozadia v AAS a rýchly prehľad o súčasnom stave v oblasti korekcie pozadia v AAS, upozorňuje na odborné a vedecké práce, v ktorých sú publikované výsledky, metodologické informácie a validačné charakteristiky pre analýzy biologických, environmentálnych a technologicky zaujímavých materiálov metódou Z-GF AAS s modulovateľným magnetickým poľom a priamym dávkovaním tuhých vzoriek.

V citovaných prácach sú prezentované optimalizácie a validácie metód pre simultánne kalibrácie prvkov z rôznych vzorkových matríc a v rôznych koncentračných rozsahoch. To zaraďuje experimentálne usporiadanie Z-GF AAS s modulovateľným magnetickým poľom medzi rýchle, lacné a prevádzkovo pohodlné prístrojové zostavy, čo je potrebná informácia pre rýchlu orientáciu analytického chemika v praxi.

Z-GF AAS tretej generácie teda prináša nové analytické možnosti a vysoký prevádzkový komfort. Ďalší konštrukčný a analytický vývoj metódy AAS prebieha v oblasti kontinuálneho zdroja žiarenia, ktorý atómovú absorpčnú spektrometriu zaraďí medzi rutinné mnohoprvkové metódy, pri ktorých možno získať z jedného nadávkovania vzorky informáciu o viacerých dopredu zadefinovaných prvkoch [28].

Literatúra

- Boyle, P. J., Conway, E. J., Kane, F., O'Reilly, H. L. (1941) Volume of interfibre spaces in frog muscle and the calculations of concentrations in the fibre water. *J. Physiol.* 99, 401
- Zanker, V. (1959) Arbeitsvorschriften für das Pulfrich-Photometer. Sammlung II. Herausgeg. von Fa. Jenoptik Jena GmbH. Berarb. von J. Richter. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1956., *Angewandte Chemie* 71, 143
- Stejskal, Z. (1968) Bericht über die Fortschritt der analytischen Chemie. Ephedrin und Codein in Arzneimischungen, *Fres. J. Anal. Chem.* 234, 440
- Koitzryhann, S. R., Pickett, E. E. (1966) Spectral interferences in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 38 (4) 585
- Hadeishi, T., McLaughlin, R. D. (1971) Hyperfine Zeeman effect atomic absorption spectrometer for mercury. *Science* 174 (4007) 404
- Zeeman, P. (1897) On the influence of magnetism on the nature of light emitted by a substance. *Philos. Mag.* 43, 226
- Hadeishi, T., Church, D. A., McLaughlin, R. D., Zak, B. D., Nakamura, M., Chang, B. (1975) Mercury Monitor for Ambient Air. *Science* 187, 348
- Koizumi, H., Yasuda, K. (1975) New Zeeman method for atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 47, 1679
- Stephens, R., Ryan, D. E. (1975) An application of the Zeeman effect to analytical atomic spectroscopy-I: The construction of magnetically-stable spectral sources. *Talanta* 22, 655
- Stephens, R., Ryan, D. E. (1975) An application of the Zeeman effect to analytical atomic

- spectroscopy-II: Background correction. *Talanta* 22, 659
11. Veinot, D. E., Stephens, R. (1976) Application of the Zeeman effect to analytical atomic spectroscopy -III: Extension of calibration curves. *Talanta* 23, 849
12. Koizumi, H., Yasuda, K. (1976) An application of the Zeeman effect to atomic absorption spectroscopy: a new method for background correction. *Spectrochim. Acta Part B* 31, 237
13. Koizumi, H., Yasuda, K. (1976) Determination of lead, cadmium, and zinc using the Zeeman effect in atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem.* 48, 1178
14. Dawson, J. B., Grassam, E. Ellis, D. J., Keir, M. J. (1976) Communication. Background correction in electrothermal atomic-absorption spectroscopy using the Zeeman effect in the atomised sample. *Analyst* 101, 315
15. Grassam, E., Dawson, J. B., Ellis, D. J. (1977) Application of the inverse Zeeman effect to background correction in electrothermal atomic-absorption analysis. *Analyst* 102, 804
16. Koizumi, H., Yasuda, K. (1976) A novel method for atomic absorption spectroscopy based on the analyte-Zeeman effect. *Spectrochim. Acta Part B* 31, 523
17. Koizumi, H., Yasuda, K., Katayama M. (1977) Atomic absorption spectrophotometry based on the polarization characteristics of the Zeeman effect. *Anal. Chem.* 49, 1106
18. Koizumi, H. (1978) Correction of spectral overlap interference by Zeeman atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 50, 1101
19. De Loos-Vollebregt, M.T. C., De Galan, L. (1978) Theory of Zeeman atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 33, 495
20. Fernandez, F. J., Myers, S. A., Slavin, W. (1980) Background correction in atomic absorption utilizing the Zeeman effect. *Anal. Chem.* 52, 741
21. De Loos-Vollebregt, M.T. C., De Galan L., Van Uffelen, J. W. M. (1986) Extended range Zeeman atomic absorption spectrometry based on a 3-field a.c. magnet. *Spectrochim. Acta Part B* 41, 825
22. Schlemmer, G., Schrader, W., Schulze, H. (1990) Neues Konzept für die Graphitrohr-AAS. *LaborPraxis* 14, 822
23. De Loos-Vollebregt, M.T. C., Van Oosten P., de Koning, M. J., Padmos, J. (1993) Extension of the dynamic range in a.c. Zeeman electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 48, 1505
24. Gleisner, H., Eichardt, K., Welz, B. (2003) Optimization of analytical performance of a graphite furnace atomic absorption spectrometer with Zeeman-effect background correction using variable magnetic field strength. *Spectrochim. Acta Part B* 58, 1663
25. Detcheva, A., Grobecker, K. H. (2006) Determination of Hg, Cd, Mn, Pb and Sn in seafood by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 61, 454
26. Dočekal, B., Vojtková, B. (2007) Determination of trace impurities in titanium dioxide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 62, 304
27. Vojteková, V., Vojtek, J., Bakoš, J. (2011) Element determination in the environmental samples using Z-GF AAS with variable magnetic field. *Environ. Chem. Lett.* 9, 285
28. Welz, B., Goreti, M. R. V., Borges, D. L. G., Heitmann, U. (2007) Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 389, 2085

FOTOCHEMICKÁ PREREDUKCIA A GENEROVANIE PRCHAVÝCH ZLÚČENÍN SELÉNU V ATÓMOVEJ SPEKTROMETRII

Marek Bujdoš

Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká fakulta, Geologický ústav,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
bujdos@fns.uniba.sk

Generovanie prchavých zlúčenín je rozšírená metóda zavádzania analytov v analytickej atómovej spektrometrii. Je to technika, pri

ktorej sú do detektora zavádzané prchavé alebo čiastočne prchavé zlúčeniny analytov, generované z neprchavých prekursorov (obvykle iónových zlúčenín kovov alebo organokovov), pričom dochádza k ich prestupu z kondenzovanej kvapalnej fázy do plynnej fázy. V literatúre bolo opísané chemické generovanie prchavých zlúčenín pre asi 30 prvkov [1], avšak v analytickej praxi stále dominuje generovanie studených pár Hg a generovanie hydridov As, Sb a Se.

Pri generovaní hydridu selénu SeH_2 sa ako činidlo používa najčastejšie tetrahydridoboritan sodný NaBH_4 , ktorý sa do reakcie pridáva vo

forme cca 3 % (m/v) roztoku. Vo vodnom roztoku je relatívne nestály, preto sa pripravuje tesne pred použitím a na jeho stabilizáciu sa pridáva obvykle NaOH v množstve 0,1-2 % (m/v). NaBH_4 môže do reakčného systému vniesť nečistoty a tým spôsobiť zvýšenie hodnôt slepých pokusov. Systémy s tetrahydridoboritanom sú tiež náchylné na interferencie spôsobené prechodnými kovmi (najmä Ni, Co a Cu) v dôsledku generovania prchavých zlúčenín týchto interferentov a tým znižovania koncentrácie činidla alebo katalytického rozkladu hydridu analytu na povrchu vyredukovaných kovových častíc interferentu [2,3]. Navyše činidlo NaBH_4 je relatívne drahé.

Novým prístupom, ktorý obchádza potrebu tetrahydridoboritanu ako redukčného činidla, a predstavuje alternatívu ku tradičnému chemickému generovaniu prchavých zlúčenín, je fotochemické generovanie prchavých zlúčenín prvkov. Použitie tejto techniky je v literatúre opísané pre viaceré analyty, pričom najviac aplikácií je vypracovaných pre selén. Priekopníckou bola v tejto oblasti práca Kikuchiho a Sakamota [4], ktorí študovali fotochemickú redukciu Se(VI) vo vsádkovom systéme, obsahujúcom kyselinu mravčiu a TiO_2 . Ako zistili, Se sa redukuje postupne z formy Se(VI) až na SeH_2 , svoje zistenie však neuplatnili v analytickej aplikácii.

Túto novú možnosť generovania prchavých zlúčenín prvkov v atómovej spektrometrii využil kolektív autorov Guo a kol., ktorí ju rozvinuli ako perspektívnu techniku v sérii prác [2,5-7]. Vo svojej prvej práci [2] študovali fotoredukciu Se(IV) v prítomnosti organických kyselín s nízkou molekulovou hmotnosťou. Pre iradiáciu použili prietokové usporiadanie, ako reaktor slúžila PTFE kapilára s dĺžkou 5m, navinutá okolo nízkotlakovej ortuťovej výbojky s výkonom 15 W. Vznikajúce prchavé zlúčeniny detekovali metódou atómovej absorpčnej spektrometrie vo vyhrievanej kremennej kvete (QT AAS). Jednotlivé prchavé špecie Se identifikovali po vymrazení pri -78°C pomocou plynovej chromatografie s hmotnostnou detekciou (GC-MS). Ako zistili, anorganický seleničitan Se(IV) sa v prítomnosti kyseliny mravčej, octovej,

propiónovej a malónovej redukuje na prchavý SeH_2 (hydrid Se), SeCO (karbonyl Se), $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ (dimetylselenid; DMSe) a $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Se}$ (dietylselenid; DESe). Najvyššiu účinnosť premeny Se na prchavé zlúčeniny dosiahli v prostredí kyseliny octovej, a to 50 % v porovnaní s chemickým generovaním v systéme NaBH_4/HCl . Možné interferencie zapríčinené kationmi Ni^{2+} a Co^{2+} v koncentráciách 500 a 100 mg l^{-1} neboli pozorované. Dosiahnutá bola medza dôkazu 2,5 $\mu\text{g l}^{-1}$ pri presnosti 1,2 % (RSD pre $n = 11$) na úrovni 50 $\mu\text{g l}^{-1}$. V práci [5] aplikovali autori vypracovanú metodiku na odstránenie Se z kontaminovaných poľnohospodárskych vôd. V ďalšej práci [6] autori zistili, že pri iradiácii roztoku Se(IV) v prostredí 0,7 mol l^{-1} kyseliny mravčej sa tvorí 60-70 % SeH_2 (v/v) a 30-40 % SeCO (v/v). Na pomer týchto špecií má výrazný vplyv anión NO_3^- , v prítomnosti ktorého sa trikrát zvyšuje tvorba SeCO , kým úplne ustáva tvorba SeH_2 .

Sun a kol. [8] použili *on-line* spojenie kvapalinovej chromatografie (HPLC) s fotochemickým generovaním prchavých zlúčenín s detekciou ICP MS pre špeciálnu analýzu anorganických foriem Se. Prietokový fotochemický reaktor pozostával z nízkotlakovej ortuťovej výbojky s príkonom 14 W, okolo ktorej bola navinutá PTFE kapilára s celkovou dĺžkou 2 m. Autori sledovali vplyv prídavku nano- TiO_2 ako fotokatalyzátora na generovanie prchavých zlúčenín z jednotlivých foriem Se z prostredia kyseliny mravčej. Ako zistili, bez prídavku TiO_2 bola účinnosť generovania z formy Se(VI) zanedbateľná, kým z formy Se(IV) 100 %. S prídavkom TiO_2 bola účinnosť generovania z oboch foriem Se 80-90 %. V optimalizovanej metodike bol použitý prídavok nano- TiO_2 v množstve 0,1 g l^{-1} . Autori dosiahli medze dôkazu 0,06 a 0,03 $\mu\text{g l}^{-1}$ pre formy Se(IV) a Se(VI) .

García a kol. [9] použili prietokový fotochemický reaktor pre *on-line* generovanie prchavých zlúčenín Se z prostredia kyseliny mravčej a octovej bez použitia fotokatalyzátora pri ich stanovení metódou QT AAS. Reaktor bol zhotovený navinutím 12 m PTFE kapiláry okolo 78 W nízkotlakovej ortuťovej výbojky. Autori sledovali možné interferencie niektorých hydridotvorných prvkov a prechodných kovov. Zistili kritický rušivý

vplyv iónov Cu^{2+} a Ni^{2+} , v prípade As a Sb bola tolerancia fotochemického systému oveľa vyššia v porovnaní s chemickým spôsobom generovania. Dosiahnutá bola medza dôkazu $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$.

Generovanie hydridu selénu chemickým spôsobom si vyžaduje prítomnosť analytu v oxidačnom stupni Se(IV), nakoľko forma Se(VI) nepodlieha redukcii na hydrid pri použití tetrahydridoboritanu ako redukovačla. Na prereduciu Se(VI) na Se(IV) sa obvykle používa prostredie $5\text{--}6 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ pri teplote 90°C po dobu $15\text{--}30 \text{ min}$ [10].

Ako bolo v ostatnom čase zistené, prereduciu Se(VI) na Se(IV) je možné dosiahnuť aj fotochemickou cestou s použitím UV žiarenia. Wang a kol. [11] vypracovali *on-line* systém pre prereduciu Se(VI) za asistencie TiO_2 ako fotokatalyzátora v prostredí kyseliny mravčej pomocou 40 W nízkotlakovej ortuťovej výbojky pre stanovenie Se metódou klasického generovania hydridov s KBH_4 a detekciou pomocou atómovej fluorescenčnej spektrometrie (AFS). V porovnaní so stanovením Se v systéme KBH_4/HCl (bez potreby ďalšej prereducie) dosiahli účinnosť generovania 53% . Rovnaké zariadenie potom autori využili aj v práci [12], kde po *on-line* prereducii Se(VI) nasledovalo elektrochemické generovanie prchavých zlúčenín.

Figuerola a kol. [13] s použitím 500 W vysokotlaktej ortuťovej výbojky v prítomnosti organických kyselín fotochemicky generovali prchavé zlúčeniny Se, ktoré za účelom ich prekoncentrácie zachytávali do kvapky vodného roztoku s obsahom Pd(II) soli. Stanovenie Se bolo následne vykonané v tejto kvapke metódou AAS s elektrotermickou atomizáciou (ET AAS). Pre generovanie otestovali kyselinu mravčiu, šťaveľovú, octovú, citrónovú a etyléndiamíntetraoctovú (EDTA). Ako zistili, optimálne parametre vykazujú organické kyseliny s nízkou molekulovou hmotnosťou (HCOOH a CH_3COOH) v koncentrácii $0,6 \text{ mol l}^{-1}$. Výsledná metodika dosiahla medzu dôkazu na úrovni $0,02 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Se}$ pri presnosti 4% . Autori následne využili túto metodiku za účelom špeciálnej analýzy Se [14]. Po fotochemickej prereducii v prostredí $1,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ použili

NaBH_4 na generovanie SeH_2 , ktorý zachytávali v $3 \mu\text{l}$ kvapke, obsahujúcej $30 \text{ mg l}^{-1} \text{ Pd(NO}_3)_2$ v $1,5 \%$ (m/v) HNO_3 , v ktorej následne metódou ET AAS stanovili súčet obsahov $[\text{Se(IV)} + \text{Se(VI)}]$. Pre stanovenie Se(IV) použili generovanie hydridu bez prereducie. Metodika dosiahla prekoncentračný faktor pre Se okolo 25 a medzu dôkazu na úrovni $0,15 \mu\text{g l}^{-1}$ pri presnosti 3% .

Ako zistili Zheng a kol. [15], prítomnosť TiO_2 ako katalyzátora zlepšuje v prostredí organických kyselín citlivosť stanovenia Se(VI), avšak nie Se(IV), čo naznačuje jeho úlohu pri prereducii Se(VI) na Se(IV). Táto skutočnosť umožnila špeciálnu analýzu selénu metódou AFS a hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP MS) bez potreby chromatografického delenia špecii. Autori dosiahli medze dôkazu na úrovni $0,02$ až $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ podľa druhu detektora a použitej kyseliny. Citlivú metódu stanovenia Se a ďalších analytov v biologických materiáloch, založenú na *on-line* UV fotochemickom generovaní prchavých zlúčenín a ICP MS detekcii, vypracovali Zheng a kol. [16]. Pre Se dosiahli medzu dôkazu na úrovni $1,7 \text{ pg g}^{-1}$, čo predstavovalo jej 150 -násobné zníženie v porovnaní s vnášaním vzorky pomocou pneumatického zhmlovača. Prehľad využitia UV fotochemického generovania prchavých zlúčenín s atómovým fluorescenčným detektorom pre konvenčné hydridotvorné prvky je venovaná práca [17]. Autori upozorňujú, že prítomnosť nanočastíc TiO_2 v kombinácii s UV žiarením významne zvyšuje účinnosť generovania prchavých zlúčenín analytov Se(VI) a Te(VI), ktoré v tomto oxidačnom stupni nevytvárajú s $\text{KBH}_4/\text{NaBH}_4$ hydridy.

Vďaka svojim prednostiam ostáva generovanie prchavých zlúčenín výhodnou možnosťou zavádzania analytu pri stanovení a špeciálnej analýze prvkov technikami atómovej spektrometrie. Keďže fotochemické generovanie prchavých zlúčenín je relatívne nová technika v analytickej atómovej spektrometrii, niektoré problémy zatiaľ neumožňujú jej rutinné nasadenie v analytickej praxi. Nedostatočné porozumenie mechanizmu reakcií, sprevádzajúcich fotochemické generovanie, a úloha fotokatalyzátorov pri nich majú pre niektoré prvky za následok nižšiu účinnosť fotochemického generovania

v porovnaní s klasickým hydridovým systémom s využitím $\text{KBH}_4/\text{NaBH}_4$. Nakoľko technika fotochemického generovania je v štádiu vývoja, neexistuje jednotná komerčne dostupná inštrumentácia. Autori problém riešia vlastnou výrobou prototypov fotochemických generátorov, čo spolu s nutnosťou optimalizácie a následného striktného dodržiavania veľkého množstva experimentálnych parametrov má za následok nedostatočnú opakovateľnosť a reprodukovateľnosť postupov, vypracovaných rôznymi autormi. Diskutované techniky sa však v súčasnosti nachádzajú v centre vývoja metód atómovej spektrometrie a je pravdepodobné, že ich potenciál sa v budúcnosti odrazí v širokom využití v laboratóriách vo všetkých oblastiach prvkovej stopovej analýzy.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. LPP-0188-06 a grantom VEGA č. 1/0639/11.

Literatúra

1. D.L. Tsalev, Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques. *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 147-162
2. X. Guo, R.E. Sturgeon, Z. Mester, G.J. Gardner, UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 75 (2003) 2092-2099
3. Y. He, X. Hou, C. Zheng, R.E. Sturgeon, Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 769-774
4. E. Kikuchi, H. Sakamoto, Kinetics of the reduction reaction of selenate ions by TiO_2 photocatalyst. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4589-4593
5. X. Guo, R.E. Sturgeon, Z. Mester, G.J. Gardner, Photochemical alkylation of inorganic selenium in the presence of low molecular weight organic acids. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5645-5650
6. X. Guo, R.E. Sturgeon, Z. Mester, G.J. Gardner, UV light-mediated alkylation of inorganic selenium. *Appl. Organomet. Chem.* 17 (2003) 575-579
7. X. Guo, R.E. Sturgeon, Z. Mester, G.J. Gardner, Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry. *Anal. Chem.* 76 (2004) 2401-2405
8. Y.C. Sun, Y.C. Chang, C.K. Su, On-line HPLC-UV/Nano- TiO_2 -ICPMS system for the determination of inorganic selenium species. *Anal. Chem.* 78 (2006) 2640-2645
9. M. García, R. Figueroa, I. Lavilla, C. Bendicho, On-line photoassisted vapour generation implemented in an automated flow-injection/stopped-flow manifold coupled to an atomic detector for determination of selenium. *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 582-587
10. J.A. Pettersson, The rate of reduction of selenium(VI) to selenium(IV) in hydrochloric acid. *Talanta* 38 (1991) 413-417
11. Q.Q. Wang, J. Liang, J.H. Qiu, B.L. Huang, Online pre-reduction of selenium(VI) with a newly designed UV/ TiO_2 photocatalysis reduction device. *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 715-716
12. J. Liang, Q.Q. Wang, B.L. Huang, Electrochemical vapor generation of selenium species after online photolysis and reduction by UV-irradiation under nano TiO_2 photocatalysis and its application to selenium speciation by HPLC coupled with atomic fluorescence spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 366-372
13. R. Figueroa, M. García, I. Lavilla, C. Bendicho, Photoassisted vapor generation in the presence of organic acids for ultrasensitive determination of Se by electrothermal-atomic absorption spectrometry following headspace single-drop microextraction. *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1556-1563
14. S. Fragueiro, I. Lavilla, C. Bendicho, Hydride generation-headspace single-drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry method for determination of selenium in waters after photoassisted prereduction. *Talanta* 68 (2006) 1096-1101
15. C.B. Zheng, L. Wu, Q. Ma, Y. Lv, X.D. Hou, Temperature and nano- TiO_2 controlled photochemical vapor generation for inorganic selenium speciation analysis by AFS or ICP-MS without chromatographic separation. *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 514-520
16. C.B. Zheng, L. Yang, R.E. Sturgeon, X.D. Hou, UV photochemical vapor generation sample introduction for determination of Ni, Fe, and Se in biological tissue by isotope dilution ICPMS. *Anal. Chem.* 82 (2010) 3899-3904
17. C.B. Zheng, Q. Ma, L. Wu, X.D. Hou, R.E. Sturgeon, UV photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. *Microchem. J.* 95 (2010) 32-37

BIOSORBENTY V SEPARÁCII A PREKONCENTRÁCII PLATINOVÝCH KOVŮ PRED ICH SPEKTROMETRICKÝM STANOVENÍM

Ingrid Hagarová

Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká fakulta, Geologický ústav,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
hagarova@fns.uniba.sk

Vďaka svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam patria platínové kovy (PGM; z nich predovšetkým Pt a Pd) k široko využívaným, predovšetkým ako katalyzátory v rôznych priemyselných procesoch a automobilových konvertoroch, pri výrobe elektrických zariadení a elektroniky, no našli využitie aj v poľnohospodárstve a nemožno opomenúť ani ich využitie v medicíne [1]. Ich značné využitie a limitované zdroje vedú k snahám získavať tieto kovy z vodných a odpadových roztokov. Pri získavaní PGM z odpadových vôd [2] sú často využívané predovšetkým rôzne pyrometalurgické a hydrometalurgické procesy.

Hydrometalurgické metódy, ku ktorým patria predovšetkým sorpcie, využívajúce iónovo-výmenné sorbenty [3-10], a kvapalinové extrakcie [11-18], sú používané častejšie ako pyrometalurgické procesy [19].

Obidva tieto spôsoby, slúžiace na opätovné získanie PGM, sú však finančne náročné, značne pracné a zdĺhavé. Okrem toho pri použití rôznych chemických činidiel vzniká značné množstvo sekundárneho odpadu. Toto sú dôvody, ktoré vedú k snahám navrhnúť a použiť také postupy, ktoré sú nielen finančne výhodné ale aj ekologicky prijateľné [19].

V súčasnosti patrí biosorpcia k najsľubnejšej technológii, slúžiacej na opätovné získanie PGM. Je to predovšetkým z toho dôvodu, že neaktívna alebo mŕtva mikrobiálna biomasa, ktorá umožňuje viazať a nakoncentrovať rôzne ióny z priemyselných odpadových vôd ako aj z rôznych iných vodných roztokov, je relatívne lacná a dostupná vo veľkých množstvách [20]. Využitie mŕtvej biomasy eliminuje potrebu výživy a takáto biomasa môže byť použitá aj v prostredí s vysokou toxicitou [21]. Výhodou biosorpcií je aj to, že môžu byť vykonané *in-situ*, vhodne navrhnuté

postupy nemusia vyžadovať žiadne priemyselné operácie a môžu byť využité v mnohých environmentálnych systémoch [22].

Doposiaľ bolo opísané použitie rôznych mikroorganizmov (baktérií, húb, lišajníkov, rias a rôznych bioodpadov) pri biosorpcii PGM. V súčasnosti je značná pozornosť v tejto oblasti venovaná biopolymérom [19].

Chitosan s naviazaným glutaraldehydom využili pre získanie Pt zo zriedených roztokov Guibal a kol. [23]. Tiokarbamoylový derivát chitosanu využili pri sorbovaní Pt a Pd Butewicz a kol. [24]. Chitosan, modifikovaný etyléndiamínom, využili vo svojej práci Zhou a kol. [25]. Fujiwara a kol. [26] použili pre sorpciu Pt(IV) a Pd(II) chitosan, modifikovaný L-lyzínom. V posledne uvedenom prípade bola maximálna adsorpčná kapacita 129 mg/g pre Pt(IV) a 110 mg/g pre Pd(II).

Viazanie Pt a Pd kvasinkami *Saccharomyces cerevisiae* opísali vo svojich prácach Godlewska-Zylkiewicz a kol. [27-30] a Mack a kol. [31,32]. Godlewska-Zylkiewicz a kol. využili aj ďalší biosorbent pre Pt a Pd, a to imobilizované riasy *Chlorella vulgaris* [27,33-35].

Adsorpciu Pt(IV) a Pd(II) na membránu z kolagénových vlákien s imobilizovaným tanínom (BTICF) opísali vo svojej práci Ma a kol. [36]. Adsorpčná kapacita BTICF bola pri 313 K 41,7 mg/g pre Pt(IV) a 27,5 mg/g pre Pd(II). Tanínový gél, modifikovaný amínom, vylepšil adsorpčné schopnosti pre Pt a Pd pri separácii z kyslých chloridových roztokov [37]. Dva amínové deriváty lignínu (lignín modifikovaný primárnym amínom a etyléndiamínom) porovnali pri sorpčných štúdiách Pt(IV) a Pd(II) Parajuli a kol. [38].

Inaktívnu biomasu *Escherichia coli*, modifikovanú polyetylénimínom (PEI), využili pri separácii Pt z priemyselných odpadových vôd Won a kol. [39]. Kapacita biomasy modifikovanej PEI bola 109 mg/g, čo bolo päťnásobne viac v porovnaní s neupravenou biomasou. Využitie sorpcie Pt(IV) na bakteriálnu biomasu *Escherichia coli*, ktorá bola modifikovaná poly(allylamín hydrochloridom), opísali Mao a kol. [40]. Aj v tomto prípade bola sorpčná kapacita upravenej biomasy vyššia (4,36 krát) v porovnaní s biomasou neupravenou.

Biosorpčný potenciál vodného lišajníka *Racomitrium lanuginosum* na odstránenie Pd(II) z vodných roztokov opísali Sari a kol. [41]. Mack [42] využil vo svojich sorpčných štúdiách vodnú papraď *Azolla filiculoides*. Zisťoval schopnosť sorbovať Pt z vodných roztokov pomocou pomletých ako aj celých rastlín. Pomletie neviedlo k zvýšeniu sorpčnej kapacity použitej paprade.

Porézny uhlík, pripravený zo slamy jačmeňa a ryžových šupiek, vyžili pri sorpčných štúdiách Pt(IV) a Pd(II) Chand a kol. [43]. Adsorpčná kapacita bola 0,39 mmol/kg pre Pt(IV) a 0,64 mmol/kg pre Pd(II).

Zo spomenutých prác využili biosorpciu ako separačno-prekoncentračný krok pred stanovením (ultra)stopových koncentrácií Pt a Pd v environmentálnych vzorkách Godlewska-Zylkiewicz a kol. [27-30,33-35]. Z detekčných metód využili atómovú absorpčnú spektrometriu s elektrotermickou atomizáciou (ET AAS) [27-29,33] a chemiluminiscenčnú metódu v prietokovom usporiadaní (FI CL) [30,34,35]. Vo všetkých prípadoch bolo stanovenie Pt a Pd robené po elúcii analytu z použitého sorbentu, čo si vyžadovalo optimalizáciu parametrov, spojených nielen so sorpciou analytov ale aj s ich desorpciou. Iba v jedinom prípade bolo stanovenie robené metódou priameho *slurry* dávkovania jemnej suspenzie inaktívnych kvasiniek *S. cerevisiae* spolu s nasorbovaným Pd do elektrotermického atomizátora ET AAS [29]. Pri *slurry* dávkovaní je jedným z najkritickejších krokov zabezpečenie stability pripravenej suspenzie. Godlewska-Zylkiewicz [29] využila pre získanie reprodukovateľných výsledkov mechanické miešanie (10 min) a zmes 0,3 M tiomočoviny, 1 M HCl a 0,5 % Tritonu X-100.

Pri desorpcii Pt a Pd z biomasy kvasiniek *S. cerevisiae* a rias *C. vulgaris* [27] nebolo použitie samotných minerálnych kyselín (HNO₃ a HCl) účinné. Kvantitatívna elúcia bola dosiahnutá pri použití 0,3 M tiomočoviny v 1 M HCl. V tomto prípade však bolo potrebné venovať veľkú pozornosť analytickým signálom kovov, meraných s využitím ET AAS. Prítomnosť HCl pre študované koncentrácie 0,05-2 M mala za následok zníženie signálu pri Pt o 7-30 % a zvýšenie signálu pri Pd o 10-60 % v

porovnaní s vodnými roztokmi. Prídavok tiomočoviny (študované koncentrácie 0,12-1,2 M) mal pre Pt mierne pozitívny efekt (zvýšenie signálu o 15-25 %). Oveľa výraznejší efekt mal vplyv tiomočoviny pre Pd, kde došlo k nárastu signálu až o 60 % v porovnaní s vodnými roztokmi. Bez modifikácie teplotného programu nebolo možné dosiahnuť spoľahlivé výsledky. Pridanie dvoch krokov do teplotného programu (sušenie pri 110 a 160 °C a pyrolýza pri 350 a 1300 °C pre Pd a sušenie pri 110 a 180 °C a pyrolýza pri 350 a 1600 °C pre Pt) napomohlo efektívnemu rozkladu tiomočovínových komplexov.

V ďalšej práci [28] boli pri elúcii Pd(II) z kvasiniek *S. Cerevisiae*, imobilizovaných na guľôčkach alginátu vápenatého, ako elučné činidlá použité glycín, metionín, HCl, KI a tiomočovina. Najvyššie výťažnosti boli dosiahnuté pri použití metionínu (30-50 %) a tiomočoviny (70-90 %). Zo študovaných koncentrácií tiomočoviny (0,05-0,5 M) dochádzalo ku kvantitatívnej elúcii už pri koncentrácii 0,3 M. Okyslením 0,3 M roztoku tiomočoviny HCl (použité koncentrácie 0,1-1,5 M) boli dosahované výťažnosti nad 95 % (pri použití HCl s koncentraciou 0,25 M a viac). Optimálny elučný roztok bol 0,3 M tiomočovina v 0,25 M HCl. Teplotný program ET AAS pre stanovenie Pd bol rovnaký ako v predchádzajúcej práci, kde pridanie už spomenutých dvoch krokov viedlo k získaniu spoľahlivých analytických výsledkov.

Rovnaký biosorbent (kvasinky *S. Cerevisiae*, imobilizované na guľôčkach alginátu vápenatého) využili Godlewska-Zylkiewicz a kol. [30] aj v ďalšej práci pre stanovenie Pt. Detekčnými metódami boli opäť FI CL a ET AAS. Pri detekcii metódou FI CL bol využitý katalytický efekt Pt(IV) pri oxidácii luminolu v alkalickej prostredí. Pri použití uvedenej detekčnej metódy bol dosiahnutý nízky limit detekcie (0,15 µg/l) a vysoká presnosť, ale metóda bola využiteľná iba pri stanovení Pt vo vodách. Pre stanovenie Pt v komplexnejších maticiach (tráva, cestný prach, platínová ruda) bolo potrebné použiť selektívnejšiu metódu. V tomto prípade boli spoľahlivé výsledky dosahované pri použití ET AAS s medzou detekcie 6 µg/l.

Zelené riasy *C. Vulgaris*, imobilizované na Cellex-T, boli využité pri separácii a

nakoncentrovaní Pt a Pd v kyslých roztokoch (pH 1,5-1,8) [33]. S využitím elučného činidla 0,3 M tiomočoviny v 1 M HCl a optimalizovaných teplotných programov pri ET AAS stanovení sledovaných analytov získali autori výťažnosti $95,2 \pm 0,4$ % pre Pt a $99,3 \pm 0,9$ % pre Pd. Navrhnutý separačný postup využili pri stanovení Pt a Pd vo vodovodnej vode, odpadovej vode a vzorkách trávy.

Pri stanovení stopových koncentrácií Pt(IV) už spomenutá detekčná metóda FI CL, pôvodne navrhnutá a zoptimalizovaná v [30], bola využitá aj v práci [34]. Biosorbentom boli inaktívne riasy *C. vulgaris* imobilizované na Cellex-T. Organická matrica rozpustená vo vodách, ktorá predstavuje hlavný intereferent pri CL stanoveniach, bola eliminovaná použitím reverzno-fázovej kolóny naplnenej C₁₈ (LiChroprep RP-18). Po optimalizovaní separačno-prekoncentračného postupu bola dosiahnutá medza detekcie 0,057 µg/l. Metóda bola úspešne využitá pri stanovení Pt vo vzorkách rôznych typov vôd.

Rovnaký biosorbent (riasy *C. Vulgaris*, imobilizované na Cellex-T) bol použitý pri stanovení Pt metódou FI CL aj v ďalšej práci [35]. V tomto prípade bol však pri detekcii využitý shášajúci efekt analytu pri chemiluminiscencii lucigenínu v alkalickom prostredí. Výhodou CL detekcie, využívajúcej lucigenín, je značne vyššia selektivita v porovnaní s CL detekciou, využívajúcou luminol. Táto metóda môže byť priamo použitá pre stanovenie Pt v riečnej vode a s využitím predúpravného kroku (spojeného s odseparovaním organickej matrice) aj pre stanovenie Pt vo vzorkách cestného prachu.

Literatúra, venovaná biosorpčným štúdiám rôznych kovov, zaznamenáva značný nárast predovšetkým v posledných rokoch. Je na to niekoľko dôvodov, nízke náklady a nenáročnosť technologického prevedenia, ale zanedbateľné nie je ani ekologické hľadisko. Väčšina prác je venovaná bežným kovom. Práce venované platinovým kovom možno stále považovať za ojedinelé. Z dostupných údajov je zrejmé, že mechanizmy sorpcie a podmienky desorpcie platinových kovov sú značne rozdielne v porovnaní s inými kovmi [44]. Iba niekoľko prác [27-30,33-35] opisuje využitie biosorbentov na separáciu a

prekoncentráciu Pt a Pd pred ich stanovením spektrometrickými metódami.

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektov, ktoré sú finančne podporované grantami Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0257/10 a VEGA 1/0639/11.

Literatúra

1. Ramesh A, Hasegawa H, Sugimoto W, Maki T, Ueda K, Bioresource Technol 99 (2008) 3801
2. Jacobsen RT, Chem Eng Prog 101 (2005) 20
3. Kononova ON, Melnikov AM, Borisova TV, Krylov AS, Hydrometallurgy 105 (2011) 341
4. Fontas C, Hidalgo M, Salvado V, Solvent Extr Ion Exc 27 (2009) 83
5. Shams K, Goodarzi F, J Hazard Mater 131 (2006) 229
6. Neagu V, Paduraru C, Bunia I, Tofan L, J Environ Manage 91 (2009) 270
7. Murakami Y, Hiraiwa K, Sasaki Y, Fujiwara I, Tagashira S, Anal Sci 23 (2007) 1147
8. Hidalgo M, Uheida A, Salvado V, Fontas C, Solvent Extr Ion Exc 24 (2006) 931
9. Uheida A, Iglesias M, Fontas C, Zhang Y, Muhammed M, Separ Sci Technol 41 (2006) 909
10. Lee SH, Kim KR, Kim YS, Paek SW, Yoo JH, Chung H, J Ind Eng Chem 4 (1998) 58
11. Swain B, Jeong J, Kim SK, Lee JC, Hydrometallurgy 104 (2010) 1
12. Reddy BR, Raju B, Lee JY, Park HK, J Hazard Mater 180 (2010) 253
13. Marinho RS, Afonso JC, da Cunha JWSD, J Hazard Mater 179 (2010) 488
14. Lee JY, Raju B, Kumar BN, Kumar JR, Park HK, Reddy BR, Sep Purif Technol 73 (2010) 213
15. Malik P, Paiva AP, Solvent Extr Ion Exc 28 (2010) 49
16. Pan L, Zhang ZD, Miner Eng 22 (2009) 1271
17. Lee JY, Kumar JR, Kim JS, Park HK, Yoon HS, J Hazard Mater 168 (2009) 424
18. Dreher TM, Demopoulos GP, Precious Metals (1998) 3
19. Das N, Hydrometallurgy 103 (2010) 180
20. Dobson RS, Burgess JE, Miner Eng 20 (2007) 519
21. Volesky B, Holan ZR, Biotechnol Progr 11 (1995) 235
22. Tewari N, Vasudevan P, Guha BK, Biochem Eng J 23 (2005) 185
23. Guibal E, Larkin A, Vincent T, Tobin JM, Ind Eng Chem Res 38 (1999) 4011
24. Butewicz A, Gavilan KC, Pestov AV, Yatluk Y, Trochimczuk AW, Guibal E, J Appl Polym Sci 116 (2010) 3318
25. Zhou LM, Xu JP, Liang XZ, Liu ZR, J Hazard Mater 182 (2010) 518
26. Fujiwara K, Ramesh A, Maki T, Hasegawa H, Ueda K, J Hazard Mater 146 (2007) 39
27. Godlewska-Zylkiewicz B, Spectrochim Acta B 58 (2003) 1531

28. Godlewska-Zylkiewicz B, Kozłowska M, Anal Chim Acta 539 (2005) 61
29. Godlewska-Zylkiewicz B, Int J Environ Pollut 34 (2008) 140
30. Godlewska-Zylkiewicz B, Malejko J, Lesniewska B, Kojło A, Microchim Acta 163 (2008) 327
31. Mack CL, Wilhelmi B, Duncan JR, Burgess JE, Miner Eng 21 (2008) 31
32. Mack CL, Wilhelmi B, Duncan JR, Burgess JE, Water Sci Technol 63 (2011) 149
33. Dziwulska U, Bajguz A, Godlewska-Zylkiewicz B, Anal Lett 37 (2004) 2189
34. Godlewska-Zylkiewicz B, Malejko J, Halaburda P, Lesniewska B, Kojło A, Microchem J 85 (2007) 314
35. Malejko J, Godlewska-Zylkiewicz B, Kojło A, Talanta 81 (2010) 1719
36. Ma HW, Liao XP, Liu X, Shi B, J Membrane Sci 278 (2006) 373
37. Morisada S, Kim YH, Ogata T, Marutani Y, Nakano Y, Ind Eng Chem Res 50 (2011) 1875
38. Parajuli D, Kawakita H, Inoue K, Funaoka M, Ind Eng Chem Res 45 (2006) 6405
39. Won SW, Maob J, Kwak IS, Sathishkumar M, Yun YS, Bioresource Technol 101 (2010) 1135
40. Mao J, Lee SY, Won SW, Yun YS, Water Res 44 (2010) 5919
41. Sari A, Durali M, Tuzen M, Soylak M, J Hazard Mater 162 (2009) 874
42. Mack C, Recovery of Platinum(IV) from aqueous solutions using the non-viable biomass of *Azolla filiculoides*, MSc Thesis, Department of Biochemistry, Microbiology and Biotechnology, Rhodes University, Grahamstown, 2004
43. Chand R, Wateri T, Inoue K, Kawakita H, Luitel HN, Parajuli D, Torikai T, Yada M, Miner Eng 22 (2009) 1277
44. Mack C, Wilhelmi B, Duncan JR, Burgess JE, Biotechnol Adv 25 (2007) 264

SPRÁVY Z KONFERENCIÍ

THE NINTH KEELE MEETING ON ALUMINIUM

ALUMINIUM AND LIFE: LIVING IN THE ALUMINIUM AGE

19-23 February 2011

Niagara-on-the-Lake, Ontario, Canada

<http://www.keele.ac.uk/chemistry/research/aluminium/meetings.htm>

V hoteli Pillar and Post Hotel sa už tradične na konci februára 2011 konal ďalší ročník medzinárodnej konferencie *Keele Meeting on Aluminium* tentoraz s podtitulom *Aluminium and Life: Living in the Aluminium Age*. Na akcii sa zúčastnilo 73 registrovaných odborníkov z prostredia univerzít a vysokých škôl, vedeckých ústavov, nemocníc, laboratórií a firiem z 21 krajín celého sveta (Mexiko, Argentína, Brazília, USA, Kanada, India, Pakistan, Austrália, Japonsko, Čína, Veľká Británia, Fínsko, Nórsko, Švajčiarsko, Česká republika, Španielsko, Portugalsko, Francúzsko, Taliansko, Poľsko, Slovensko), aby si vymenili poznatky a skúsenosti z rôznych vedných disciplín (chémia, geológia, pedológia, biológia, toxikológia a medicína),

ktoré majú spoločný predmet skúmania – hliník (*aluminium, aluminum*).

V poradí už deviaty ročník konferencie o rôznych aspektoch najviac rozšíreného kovu na Zemi už tradične organizoval Dr. Chris Exley (*Birchall Centre for Inorganic Chemistry and Materials Science, Keele University, Staffordshire, United Kingdom*). Miestnymi organizátormi boli Dr. David Chettle (*Department of Medical Physics and Applied Radiation Sciences, Faculty of Science, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada*) a Dr. Ana Pejović-Milić (*Department of Physics, Faculty of Engineering, Architecture and Science, Ryerson University, Toronto, Ontario, Canada*).

Odborný program stretnutia pozostával z 30 prednáškových a 28 posterových prezentácií v ôsmich sekciách (*Aluminium Chemistry; Environmental Aluminium Chemistry; Aluminium and Plants; Environmental Toxicity of Aluminium; Aluminium and Biochemistry; Human Exposure to Aluminium; Human Toxicity of Aluminium; Aluminium and Neurological Disease*). Mnohé príspevky obsahovali analytické postupy na detekciu a stanovenie hliníka a jeho rôznych foriem v

rozličných maticiac. V najväčšej miere boli pritom zastúpené separačné a spektrometrické, resp. spektroskopické techniky. V separačných technikách prevládali rôzne komplexačné, extrakčné, sorpčné, iónovovýmenné a chromatografické metódy. Najčastejšími spektroskopickými metódami na detekciu a kvantifikáciu hliníka a jeho rôznych zlúčenín boli atómová absorpčná spektrometria (F AAS, ET AAS), optická emisná spektrometria (ICP OES), hmotnostná spektrometria (ICP MS, ESI MS), FT-IČ spektrometria, UV/VIS spektrofotometria, ^{27}Al NMR, *solid-state* ^{27}Al MAS NMR, Circular Dichroism Spectroscopy, fluorescenčná spektroskopia, energiovo disperzná röntgenová spektrometria (EDXS) a gama spektrometria.

Na záver konferencie v rámci J. D. Birchall Memorial Lecture vystúpil profesor Stephen Bondy (*University of California, Irvine, USA*) s prednáškou *Are low levels of aluminium in the environment safe!?*

Ďalšími zaujímavými príspevkami boli napr.:

- A. Sarpola: *Progress of hydrolysis and polymerization of aluminium silicate complexes*
- T. Yokoyama: *Formation of Al-EDTA-silicate ternary complex in aqueous solution*
- E. House: *Aluminium in the human brain*
- M. Frankowski: *New method for speciation analysis of aluminium and aluminium fluoride complexes in environmental samples by HPLC-UVVis*
- O. Drábek: *Aluminium sorption in acidified forest soils*



Spolu so slovenským kolegom sme na konferencii prezentovali dva príspevky:

- P. Matúš, I. Hagarová, L. Čanecká, L. Šimková, M. Bujdoš: *Sorption of dissolved cationic aluminium species on some nano-sized metal oxides investigated for analytical purposes using atomic spectrometry*
- S. Čerňanský, L. Šimková, K. Boriová, M. Bujdoš, A. Šimonovičová, P. Matúš: *Biosorption and bioaccumulation of aluminium by the Aspergillus niger strains isolated from various localities in Slovakia*

Abstrakty príspevkov boli publikované v konferenčnom zborníku. Vybrané príspevky budú po štandardnom recenznom konaní publikované v špeciálnom čísle zahraničného karentovaného časopisu *Journal of Inorganic Biochemistry*.

Sociálny program stretnutia obsahoval o.i. uvítací večierok, prehliadku okolia s návštevou Niagarských vodopádov, ochutnávku kanadských ľadových a iných vín a konferenčný banket. Ďalší ročník konferencie – *The Tenth Keele Meeting on Aluminium* sa bude konať v roku 2013.

Peter Matúš

Foto: Ondřej Drábek (1)

VEDA V CENTRE – VEDECKÁ

KAVIAREŇ

26. máj 2011

Bratislava

<https://www.vedatechnika.sk>

V rámci pravidelnej Bratislavskej Vedy v CENTRE, organizovanej Národným

centrom pre popularizáciu vedy a techniky v spoločnosti (NCP VaT) a Centrom vedecko-technických informácií SR (CVTI), vystúpil 26. mája 2011 s prednáškou *Ionizujúce žiarenie: hrozba alebo pomocník?* predseda SSS prof. Ing. Marcel Miglierini, DrSc., zástupca vedúceho Katedry jadrovej fyziky a techniky Ústavu jadrového a fyzikálneho inžinierstva na

Fakulte elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave.

Poslucháčov previedol cez mnohé oblasti problematiky, vysoko aktuálnej vzhľadom na možné riziká vzhľadom na ľudský organizmus (radón, jadrové elektrárne, prirodzená rádioaktivita, kozmické žiarenie a pod.), ale pozornosť sústredil predovšetkým na využitie ionizujúceho žiarenia (alfa a beta častice, gama a röntgenové lúče) v mnohých smeroch základného výskumu (chémia, fyzika, biológia, medicína, farmakológia, materiálové a environmentálne vedy a pod.) a priemyselných alebo medicínskych aplikácií. Prirodzené alebo umelé (pripravené v jadrových reaktoroch alebo urýchľovačoch) rádionuklidy, resp. iné zdroje ionizujúceho žiarenia (napr. röntgenové výbojky), umožňujú vidieť „neviditeľné“, t.j. svet molekúl, atómov, nukleónov a kvarkov. Táto vlastnosť ionizujúceho žiarenia poskytuje neoceniteľné služby pre vedecké účely (analýza rôznych materiálov a procesov, datovanie v geológii a archeológii, atď.), priemysel (energetika, vyhľadávanie ložísk, námorná doprava, atď.) ale aj pre morfológickú, funkčnú a dynamickú diagnostiku v nukleárnej medicíne pomocou absorpčných (RTG, CT, SR), emisných (gama kamera, PET, MRI s využitím rádiofarmák) alebo kombinovaných (CT+PET, CT+MRI) techník. Ionizujúce žiarenie sa používa aj v medicínskej rádioterapii na inhibíciu rastu nádorových buniek.



Záver prednášky patril stručnej charakteristike synchrotrónového žiarenia, ktorého významnou zložkou je aj röntgenové žiarenie, a unikátnemu zariadeniu vo francúzskom Grenoble – *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF). K nemu majú umožnený prístup aj slovenskí vedci v rámci konzorcia CENTRALSYNC – asociovaného člena ESRF, združujúceho od roku 2008 Českú republiku, Maďarsko a Slovensko, ktoré prof. Marcel Miglierini zastupuje od roku 2008, od roku 2010 ako predseda Výkonného výboru. V súčasnosti sa už buduje aj nový a výkonnejší zdroj synchrotrónového žiarenia 4. generácie *European X-ray Free Electron Laser* (XFEL) v Hamburgu.

Rozhovor s prof. Marcelom Miglierinim o prednášanej téme a mnohých ďalších otázkach je zverejnený na web stránke: <https://www.vedatechnika.sk/SK/enoviny/RozhovoryReportaze>

Peter Matúš
Foto: CVTI SR (1)

FT-IR A RAMANOVSKÁ SPEKTROSKOPIA PRE PRODUKCIU

31. máj 2011

Bratislava

<http://www.pragolab.cz>

31. mája 2011 sa v Bratislave uskutočnil odborný seminár, organizovaný spoločnosťami Thermo Fisher Scientific, Inc. a PRAGOLAB, s.r.o. v spolupráci so SSS, venovaný aplikáciám infračervenej (IR) a Ramanovskej spektroskopii. Na seminári sa zúčastnilo cca 80 odborníkov z výskumných

inštitúcií, verejného sektora a priemyselných a iných podnikov. Prednášateľmi boli 4 pracovníci organizujúcich firiem:

- Tommaso Albertini, Thermo Fisher Scientific, Milano, Taliansko
- Federico Izzia, Thermo Fisher Scientific, Madison, USA
- Štefan Manca, PRAGOLAB, s.r.o., Bratislava, Slovensko
- Mariana Danková, PRAGOLAB, s.r.o., Bratislava, Slovensko

Oficiálny program seminára obsahoval nasledujúce témy:

- Kontrola kvality
- Kontrola surovín
- Kvantitatívna analýza medziproduktov a finálnych produktov
- Analytické riešenie / podpora zákazníka
- Komplexná analýza, identifikácia zmesi / zložiek zmesi
- Spätná analýza / spätné inžinierstvo
- Analýzy porúch, defektov a nečistôt
- FT-IR pre kinetické štúdie procesu a reakcie
- Infračervené zobrazovanie pre štúdium distribúcie materiálu
- Interaktívna demonštrácia zariadení
- Práca s FT-IR spektrometrom a ovládacím programom



Obsah jednotlivých prednášok bol sústredený do 4 častí:

1. *Molecular spectroscopy, Applications in industrial laboratories, Introduction*
2. *Quality control, Raw materials verification, Quantitative analysis*
3. *Analytical services, Complex formulations – Identification of multiple ingredients from single spectra*
4. *Analytical services, Deformation studies – Reverse engineering by use of TGA and infrared*
5. *Analytical services, Failure analysis – Identification and characterization of defects and contaminants by FT-IR and Raman microscopy techniques*
6. *Analytical services, Process and reaction studies – Examples of kinetic FT-IR studies*

7. *Analytical services, Materials distribution – infrared imaging for materials characterization and space distribution*



Úvodná časť obsahovala úvod do molekulovej, resp. vibračnej spektroskopie (FT-IR, NIR, Raman) pre účely kvalitatívnej a kvantitatívnej analýzy tuhých, kvapalných a plyných materiálov a ich zmesí s opisom princípov a metodík vzorkovania a merania signálu.

V druhej časti boli predmetom záujmu aplikačné možnosti uvedených techník, napr. kontrola kvality rôznych surovín (plasty, aditíva, biopalivá, mazivá, automobilové exhaláty). Tretia časť sa sústredila na (multi)identifikáciu neznámych látok (nečistôt) vo vzorkách. V štvrtej časti boli uvedené výhody spojenia s termogravimetrickou analýzou (TGA), TGA-IR a TGA-FTIR. Piata časť sa zaoberala analýzou porúch v štruktúre rôznych materiálov pomocou mikroskopických FT-IR a Ramanovských techník. V šiestej časti bola pozornosť venovaná analýze rôznych výrobných procesov a výskumu reakčnej kinetiky s využitím FT-IR a Ramanovej spektroskopie.

Siedma, záverečná časť bola pohľadom do IR zobrazovania a mapovania rôznych povrchov. Súčasne boli predstavené spektrometre Nicolet iS5, iS10, 6700 a 8700 Research a DXR Smart Raman a mikroskopy Nicolet Continuum, iN10, iN10MX a DXR Raman.

Peter Matúš

Foto: Thermo Fisher Scientific, Inc. (2)

PRIPRAVOVANÉ ODBORNÉ AKCIE

SLOVENSKO A ČESKÁ REPUBLIKA

INDC 2011 - International Nutrition & Diagnostics Conference 2011

28-31 August 2011
Brno, Czech Republic
<http://www.indc.cz>

63. zjazd chemikov

5.-9. september 2011
Tatranské Matliare, Vysoké Tatry
<http://www.schems.sk>

12. Škola hmotnostní spektrometrie

12.-16. září 2011
Hotel Srní na Šumavě, ČR
<http://holcapek.upce.cz>

Chemistry & Life 2011

14-16 September 2011
Brno, Czech Republic
http://www.fch.vutbr.cz/chl_2011.html

5th Central and Eastern European Proteomic Conference

19-22 September 2011
Prague, Czech Republic
<http://2011.czproteo.cz>

Kurz praktické NMR spektroskopie

10.-12. říjen 2011
Praha, ČR
<http://www.spektroskopie.cz>

Analýza organických látek

17.-20. říjen 2011
Valtice, ČR
<http://www.2theta.cz>

Symposium on Recent Advances in Food Analysis

01-04 November 2011
Prague, Czech Republic
<http://www.rafa2011.eu>

Příprava a užití referenčních materiálů a mezilaboratorního porovnávání zkoušek IV.

8.-10. listopad 2011
Medlov, ČR
<http://www.2theta.cz>

Škola GC MS pro začátečníky a mírně pokročilé

29. listopad - 1. prosinec 2011
Praha, ČR
<http://www.pragolab.cz/udalosti>

ZAHRANIČIE

7th ICASS International Conference on Analytical Sciences and Spectroscopy and 3rd Canada-China Analytical Chemistry Conference

28-31 August 2011
Toronto, Canada
<http://www.etpsymposium.org/ccacc>

CSI 2011 - Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII

28 August - 02 September 2011
Buzios - Rio de Janeiro, Brazil
<http://www.csixxxvii.org/>

14th International Conference on Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics (CGS 14)

28 August - 02 September 2011
University of Guelph, Canada
<http://cgs14.physics.uoguelph.ca>

High Resolution Molecular Spectroscopy 2011 (22nd Colloquium HRMS)

29 August - 02 September 2011
Dijon, France
<http://hrms2011.sciencesconf.org>

14th European Conference on Spectroscopy of Biological Molecules
29 August - 03 September 2011
Coimbra, Portugal
<http://www.ecsbm2011.com>

BioNanoSpec 2011 - Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems
04-07 September 2011
Cluj-Napoca, Romania
<http://icei.ubbcluj.ro/bionanospec>

ECMS 2011 - 7th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy
04-07 September 2011
Potsdam, Germany
<http://www.physchemgeo.com/ECMS>

14th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA '11)
04-09 September 2011
Cardif, Wales, United Kingdom
<http://www.ecasia11.org>

Recent advances in broad-band solid-state NMR of correlated electronic systems
04-09 September 2011
Trogir, Croatia
<http://www.phy.hr/trogir2011>

6th International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology
05-08 September 2011
Parma, Italy
<http://www.fis.unipr.it/raa2011>

ICXOM 21 - International Congress on X-ray Optic and Microanalysis
05-08 September 2011
Campinas, Brazil
<http://icxom21.lnls.br>

MAF 12 - 12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence
11-14 September 2011
Strasbourg, France
<http://maf12.unistra.fr>

Conferentia Chemometrica 2011
11-14 September 2011
Sumeg, Hungary
<http://www.cc2011.mke.org.hu>

7th Alpine Conference on Solid-State NMR: New Concepts and Applications
11-15 September 2011
Chamonix-Mont Blanc, France
<http://www.alpine-conference.org>

EUROanalysis 16
11-15 September 2011
Belgrade, Serbia
<http://www.euroanalysis2011.rs>

6th Euro-Mediterranean Symposium on Laser- Induced Breakdown Spectroscopy
11-15 September 2011
Izmir, Turkey
<http://www.emslibs2011.org>

Mass Spec 2011: Eighth Symposium on the Practical Applications of Mass Spectrometry in the Biotechnology Industry
13-16 September 2011
Raleigh, North Carolina, USA
<http://www.casss.org>

SMASH 2011 - Small Molecule NMR Conference
18-21 September 2011
Chamonix, France
<http://www.smashnmr.org/main.asp>

IMA 2011 - 7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis - Modern Trends and Applications
18-22 September 2011
Chania, Crete, Greece
<http://gfx.maich.gr/ima2011/index.html>

2nd World Conference on Physico Chemical Methods in Drug Discovery and Development
18-22 September 2011
Zadar, Croatia
<http://www.iapchem.org/index.php>

18th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry
18-23 September 2011
Riva del Garda, Trento, Italy
www.simsxvii.org

5th International Chemometrics Research Meeting (ICRM 2011)
25-29 September 2011
Nijmegen, Netherlands
<http://www.icrm2011.org>

International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2011)
25-30 September 2011
Kobe, Japan
www2.convention.co.jp/icame2011tokyo

25th Conference of Spectrometry
26-28 September 2011
Schaffhausen, Switzerland
www.spektrometertagung.ch

Asilomar Conference on Mass Spectrometry: Metabolomics
30 September - 04 October 2011
Pacific Grove, California, USA
<http://www.asms.org>

FACSS 2011 - 38th Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies Conference
02-06 October 2011
Reno, USA
<http://facss.org/facss>

1st International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications (NTCA-2011)
8-11 October 2011
Side-Antalya, Turkey
<http://www.kemometri2011.org>

11th International Conference on Laser Ablation (COLA 2011)
13-19 November 2011
Playa del Carmen, Mexico
www.colal1.org

2012 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry
9-14 January 2012
Tucson, Arizona, USA
<http://icpinformation.org>

Twelfth International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatographic Analyzers (HTC-12) & Second International Symposium on Hyphenated Techniques for Sample Preparation (HTSP-2)
31 January - 03 February 2012
Bruges, Belgium
www.ordibo.be/htc

8th Winter Symposium on Chemometrics (WSC-8)
27 February - 02 March 2012
Moscow, Russia
www.chemometrics.ru/wsc

Joint Conference of Polish Mass Spectrometry Society and German Mass Spectrometry Society
4-7 March 2012
Poznań, Poland
<http://pgmsc.ibch.poznan.pl>

The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCON 2012)
11-16 March 2012
Orlando, Florida, USA
www.pittcon.org

International Conference on Optics, Lasers and Spectroscopy (ICOLS 2012)
28-30 March 2012
Madrid, Spain
www.waset.org/conferences/2012/madrid/icols

10th Biennial International Conference of the Infrared and Raman Users Group (IRUG10)
28-31 March 2012
Barcelona, Spain
www.ub.edu/IRUG10BCN

NOVÉ KNIHY

Principles and Applications of ESR Spectroscopy

Anders Lund, Masaru Shiotani and Shigetaka Shimada
Springer, 2011, 442 p.
ISBN 1402053436

Biomolecular NMR Spectroscopy - Volume 3 Advances in Biomedical Spectroscopy

A.J. Dingley, S.M. Pascal
IOS Press, 2011, 488 p.
ISBN-10: 1607506947

Radiative Decay Engineering (Topics in Fluorescence Spectroscopy)

Chris D. Geddes, Joseph R. Lakowicz (Eds.)
Springer, 2011, 466 p.
ISBN 1441935541

Astronomical Spectroscopy: An Introduction to the Atomic and Molecular Physics of Astronomical Spectra

Jonathan Tennyson
World Scientific Publishing Company, 2011, 236 p.
ISBN 9814291978

Pediatric Brain and Spine: An Atlas of MRI and Spectroscopy

L.M. Ketonen, A. Hiwatashi, R. Sidhu and P.-L. Westesson
Springer, 2011, 508 p.
ISBN 3642059694

Nuclear Spectroscopy on Charge Density Wave Systems (Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures)

T. Butz (Ed.)
Springer, 2011, 332 p.
ISBN 9048141656

Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy

Peter Hamm and Martin Zanni
Cambridge University Press, 2011, 296 p.
ISBN 110700005X

Astronomical Spectroscopy for Amateurs (Patrick Moore's Practical Astronomy Series)

Ken M. Harrison
Springer, 2011, 254 p.
ISBN 1441972382

Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications

Sebastian Schlucker (Ed.)
Wiley-VCH, 2011, 354 p.
ISBN 3527325670

From Laboratory Spectroscopy to Remotely Sensed Spectra of Terrestrial Ecosystems

Ranjan S. Muttiah (Ed.)
Springer, 2011, 328 p.
ISBN 9048160766

Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Brian C. Smith
207 pages
CRC Press, 2011, 207 p.
ISBN 1420069292

Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems

Ado Jorio, Mildred S. Dresselhaus, Riichiro Saito and Gene Dresselhaus
368 pages
Wiley-VCH, 2011, 368 p.
ISBN 3527408118

Atomic Astrophysics and Spectroscopy

Anil K. Pradhan, Sultana N. Nahar
Cambridge University Press, 2011, 376 p.
ISBN 0521825369

Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules

Markus Sauer, Johan Hofkens and Jörg Enderlein
Wiley-VCH, 2011, 290 p.
ISBN 3527316698

Spectroscopy, Dynamics and Molecular Theory of Carbon Plasmas and Vapors: Advances in the Understanding of the Most Complex High-Temperature Elemental

Laszlo Nemes and Stephan Irle (Eds.)
World Scientific Publishing Company, 2011,
500 p.
ISBN 9812837647

High-Resolution X-Ray Spectroscopy: Past, Present and Future

Jelle Kaastra, Frits Paerels (Eds.)
Springer, 2011, 284 p.
ISBN 1441998837

Electronic and Photoelectron Spectroscopy: Fundamentals and Case Studies

Andrew M. Ellis, Miklos Feher, Timothy G. Wright
Cambridge University Press, 2011, 302 p.
ISBN 0521520630

Current Developments in Solid State NMR Spectroscopy

Norbert Müller, Perunthiruthy K. Madhu (Eds.)
Springer, 2011, 140 p.
ISBN 3211999396

Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation

Peter Larkin
Elsevier, 2011, 230 p.
ISBN 0123869846

Vibrational Spectroscopy of Solids

P. M. A. Sherwood
Cambridge University Press, 2011, 268 p.
ISBN 0521279143

Practical Spectroscopy

George R. Harrison
Littlefield Press, 2011, 620 p.
ISBN 1447417496

Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications

Philipp Gülich, Eckhard Bill and Alfred X. Trautwein
Springer, 2011, 630 p.
ISBN 3540884270

Infrared Spectroscopy - Industrial Application and Bibliography

R. Bowling Barnes
Goemaere Press, 2011, 242 p.
ISBN 144741666X

High Resolution Spectroscopy

S. Tolansky
Holloway Press, 2011, 304 p.
ISBN 1447416961

Point-Contact Spectroscopy (Springer Series in Solid-State Sciences)

Yu. G. Naidyuk and I.K. Yanson
Springer, 2011, 308 p.
ISBN 1441919384

Advanced Concepts in Fluorescence Sensing: Part B: Macromolecular Sensing (Topics in Fluorescence Spectroscopy)

Chris D. Geddes and Joseph R. Lakowicz (Eds.)
Springer, 2011, 313 p.
ISBN 1441936483

Applications of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

Stuart Farquharson (Ed.)
CRC Press, 2011, 320 p.
ISBN 0849339987

Statistical Modeling for the Analysis of MALDI-TOF Mass Spectrometry: Approaches dealing with Labeled and Label-free Peptide Applications

Qi Zhu
LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011, 360 p.
ISBN 3843394466

(Bio)Polymer Mass Spectrometry: Methods - Applications - Chemistry - Life Science

Michael Przybylski
Wiley-VCH, 2011, 400 p.
ISBN 3527329552

Imaging Spectrometry - a Tool for Environmental Observations (Eurocourses: Remote Sensing)

Joachim Hill and Jacques Mégier (Eds.)
Springer, 2011, 344 p.
ISBN 9048144310

A Practical Guide to Implementing Clinical Mass Spectrometry Systems

Neil Leaver

ILM Publications, 2011, 96 p.

ISBN 1906799105

Mass Spectrometry: A Textbook

Jürgen H. Gross

Springer, 2011, 774 p.

ISBN 3642107095

Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide

O. David Sparkman, Zelda Penton and Fulton G. Kitson

Academic Press, 2011, 632 p.

ISBN 0123736285

Sample Preparation in Mass Spectrometry

Lambert M. Surhone, Mariam T. Tennoe and Susan F. Henssonow (Eds.)

Betascript Publishing, 2011, 124 p.

ISBN 6135325787

Tandem Mass Spectrometry

Lambert M. Surhone, Mariam T. Tennoe and Susan F. Henssonow

Betascript Publishing, 2011, 92 p.

ISBN 6135354353

Mass Spectrometry in Drug Metabolism and Disposition: Basic Principles and Applications (Wiley Series on Pharmaceutical Science and Biotechnology: Practices, Applications and Methods)

Mike S. Lee and Mingshe Zhu

Wiley, 2011, 800 p.

ISBN 0470401966

Atomic Physics at Accelerators: Mass Spectrometry

David Lunney, Georges Audi and Heinz-Jürgen Kluge (Eds.)

Springer, 2011, 556 p.

ISBN 9048158257

Characterization of Impurities and Degradants Using Mass Spectrometry (Wiley Series on Pharmaceutical Science and Biotechnology: Practices, Applications and Methods)

Guodong Chen, Birendra Pramanik and Mike S. Lee (Eds.)

496 pages

Wiley, 2011, 496 p.

ISBN 0470386185

Sample Preparation in Biological Mass Spectrometry

Alexander R. Ivanov and Alexander V. Lazarev (Eds.)

Springer, 2011, 1118 p.

ISBN 9400707584

Mass Spectrometry in Food Safety: Methods and Protocols (Methods in Molecular Biology)

Jerry Zweigenbaum (Ed.)

Humana Press, 2011, 428 p.

ISBN 1617791350

Chemical Analysis of Antibiotic Residues in Food (Wiley - Interscience Series on Mass Spectrometry)

Jian Wang, James D. MacNeil and Jack F. Kay (Eds.)

Wiley, 2011, 376 p.

ISBN 047049042X

Comprehensive Chromatography in Combination with Mass Spectrometry (Wiley - Interscience Series on Mass Spectrometry)

Luigi Mondello (Ed.)

Wiley, 2011, 496 p.

ISBN 0470434074

SPOLOČENSKÁ RUBRIKA

Významné životné jubileá členov Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti v roku 2011

Päťdesiatroční jubilanti

Ing. Marián Fecko
Ing. Adriana Klimeková
Ing. Viliam Linka

Päťdesiatpäťroční jubilanti

prof. Dr. Yaroslav Bazel', DrSc.
RNDr. Pavol Lučivjanský
Ing. Luboš Mazág
prof. Ing. Marcel Miglierini, DrSc.
Ing. Mária Selková
Ing. Darina Szalayová

Šesťdesiatroční jubilanti

Ing. Mária Bandziová
doc. Ing. Ernest Beinrohr, DrSc.
Ing. Mikuláš Kohúth

Šesťdesiatpäťroční jubilanti

doc. RNDr. Jana Kubová, PhD.
doc. RNDr. Mária Žemberyová, PhD.

Sedemdesiatroční jubilanti

Julius Prüger

V mene SSS všetkým jubilantom srdečne blahoželáme a do ďalších rokov želáme veľa zdravia a tvorivých síl.

Redakčná rada Spravodaja SSS

**prof. Dr. Yaroslav Bazel', DrSc.
55-ročný**

Tento rok si pripomíname nielen jubileum narodenia prof. Dr. Yaroslava Bazel'a, DrSc., ale aj jeho päťročné pôsobenie na Katedre analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty (PF) UPJŠ v Košiciach.

Yaroslav Bazel' sa narodil 16. 4. 1956 v obci Velykyj Bereznij na Ukrajine v učiteľskej rodine. Po ukončení strednej školy nastúpil v roku 1973 na Chemickú fakultu Užhorodskej štátnej univerzity, kde v odbore chémie v roku 1978 ukončil svoje magisterské štúdium. Krátko na to (r. 1980) nastúpil na Katedru analytickej chémie svojej alma mater ako interný doktorand a svoju dizertačnú prácu na tému „Extrakcia olova zásaditými farbivami“ úspešne obhájil v roku 1984.

Na Chemickej fakulte Užhorodskej štátnej univerzity ostal pracovať ako odborný asistent a v roku 1992 sa vo svojom odbore habilitoval a bol menovaný docentom. V roku 2000 obhájil titul DrSc. v odbore analytická

chémia a dva roky na to sa inauguroval a bol menovaný profesorom.

Od roku 2005 je aktívny ako vedúci katedry a vedecko-pedagogický pracovník aj na Katedre analytickej chémie PF UPJŠ v Košiciach. Jeho zásluhou, krátko po príchode na pracovisko, sa podarilo akreditovať magisterský a doktorandský stupeň štúdia a habilitačné a inauguračné konanie v odbore analytická chémie.

Prof. Bazel' podporoval a podporuje odborný rast svojho pracovného kolektívu a za päť rokov jeho „slovenského pôsobenia“ sa podarilo dvom členom našej katedry habilitovať (Katarína Reiffová; Viera Vojteková, r. 2008). Naš odbor opustili aj prví absolventi doktorandského štúdia, v r. 2010 Júlia Ričanyová a v r. 2011 Jana Škrliková. Obidve študentky boli ocenené cenou dekana za vedecko-výskumnú činnosť doktoranda.

V rámci svojho pedagogického pôsobenia na Užhorodskej štátnej univerzite a na PF UPJŠ vychoval desiatky diplomantov, štyroch doktorandov a spolu to možno počítat na mnoho desiatok záverečných prác vo

všetkých troch stupňoch štúdia. V rámci pedagogickej činnosti bola dôležitá tvorba študijných programov, vypracovanie koncepcie a prednášok z predmetov Analytická chémia, Teoretické základy analytickej chémie, Vybrané kapitoly analytickej chémie a Molekulová spektrometria.

Vo vedeckovýskumnej oblasti sa prof. Bazeľ zaoberá spektrofotometrickými a elektrochemickými analytickými metódami, separáciou a prekoncentráciou analytov, syntézou nových organických činidiel pre analytickú prax a vývojom optických senzorov. Výsledky vedeckej práce prof. Bazeľa sú uvedené v 55 prácach, zverejnených a citovaných v impaktovaných časopisoch. Spolu je autorom a spoluautorom viac než 300 vedeckých prác, 23 patentov, 14 skrípt i množstva prednášok a abstraktov, prezentovaných na národných a medzinárodných sympóziách, zjazdoch a konferenciách.

Z jeho vedecko-organizačnej činnosti treba spomenúť členstvo v redakčných radách časopisov (*Methods and Objects of Analysis*, Kijev, Ukrajina; *Naukovyj Visnyk of Uzhgorod University: Series Chemistry*, Užhorod, Ukrajina; *Visnyk of Volyn University*, Luck, Ukrajina) a tiež členstvo vo vedeckých a organizačných výboroch konferencií v časovom horizonte posledných 25 rokov jeho pôsobenia (1986, 1998, 2001, 2002, 2003, 2005, 2008).

Je organizačne činný aj na ďalších postoch a úrovniach. Od r. 2005 je vedúcim katedry Analytickej chémie na PF UPJŠ, členom Rady Ústavu chemických vied PF UPJŠ; garantom doktorandského a magisterského štúdia; predsedom štátnej skúšobnej komisie na PF UPJŠ. Od r. 2006 je predsedom komisie pre rigorózne skúšky, pre získanie titulu RNDr. a predsedom odborovej komisie na PF UPJŠ v študijnom odbore 4.1.17 doktorandského štúdia Analytická chémia. Od r. 2007 je členom Vedeckej rady PF UPJŠ. Od r. 2009 je predsedom odborovej komisie na PF UPJŠ pre habilitačné a inauguračné konanie pre vymenúvanie profesorov v študijnom odbore 4.1.17 Analytická chémia a od januára 2010 je členom odborovej komisie na Fakulte chemickej a potravinárskej

technológie STU pre doktorandské štúdium v študijnom odbore 4.1.17 Analytická chémia. Jeho profesijný život bol doprevádzaný nasledujúcimi oceneniami: *Vidminnyk osvity Ukrainy* (2004); *Zasluzhenyj vynachidnyk Ukrainy* (2006); Cena dekana PF UPJŠ za vedecko-výskumnú činnosť (2010); *Zlata Medaila Lesi Ukrainky*, Volynská národná univerzita (2010).

Je to myslím úctyhodný zoznam v relatívne mladom veku fyzickom aj profesionálnom. Svedčí to o dlhodobom vysokom pracovnom tempe a výkone, čo sa nedá robiť bez lásky k svojej práci.

Profesora Bazeľa poznám ako svojho nadriadeného, ale aj ako veľmi empatického a ľudsky dobrého človeka. Tak Ti pán profesor prajem za seba, našu katedru i celú slovenskú spektroskopickú komunitu ešte veľa zdravia, šťastia, spokojnosti a elánu do ďalších rokov osobného i pracovného života.

Viera Vojteková

doc. Ing. Ernest Beinrohr, DrSc. 60-ročný

Narodil sa 6. 3.1951 vo Vinici, okr. Veľký Krtíš. Stredoškolské štúdium ukončil v Šahách. Vysokoškolské vzdelanie (r. 1969-1974) získal na Chemickotechnologickej fakulte (CHTF) SVŠT v Bratislave v odbore technická analytická a fyzikálna chémia. V r. 1979 obhájil kandidátsku dizertačnú prácu na tému „Chemické a spektroskopické vlastnosti ditiokarbamátov“ a bol zaradený ako odborný asistent na Katedre analytickej chémie CHTF SVŠT v Bratislave. Habilitačnú prácu v odbore Analytická chémia obhájil v r. 1989 na tejto katedre. Je tiež hosťujúcim profesorom na *Szechenyi Istvan Egyetem College* (Győr, Maďarsko). Prednáša pre poslucháčov chémie v oblasti všeobecnej analytickej chémie a v oblasti stopovej analýzy. Je spoluautorom vysokoškolských učebníc a skrípt:

S. Miertuš a kol.: Atómová a molekulová spektroskopia, SVŠT Bratislava, 1986

S. Miertuš a kol.: Atómová a molekulová spektroskopia, Alfa Bratislava, 1991

P. Tarapčík a kol.: Zbierka príkladov z analytickej chémie, STU Bratislava, 1995

E. Beinrohr: Analytická chémie (v maďarskom jazyku), *Szechenyi Istvan Egyetem*, Győr, 2000

Vo svojej vedecko-výskumnej činnosti sa zameriava hlavne na stopovú analýzu, spektroskopické metódy, elektrochemické metódy a on-line prekoncentrácie.



V roku 1990 bol rozhodnutím poroty *Alexander von Humboldt-Foundation* v Bonne vybraný ako štipendista a 18 mesiacov strávil na pracovisku prof. G. Toelga pre výskum kovov v *Max-Planck Institut* (Dortmund, Nemecko). Okrem vedenia veľkého počtu diplomantov a doktorandov je aj organizátorom odborných seminárov, ktoré prispievajú k odbornému rastu našich špecialistov. Pri udržiavaní medzinárodných kontaktov hrá dôležitú úlohu okrem jeho odborných kvalít aj znalosť jazykov, bol, resp. je členom redakčnej rady časopisu *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, resp. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Je autorom 69 pôvodných prác vo vedeckých časopisoch evidovaných v *Current Contents*, 11 ďalších v iných vedeckých publikáciách a prezentoval vyše 180 príspevkov na konferenciách doma a v zahraničí. Publikované práce boli podľa SCI citované 493-krát v prácach iných autorov. Je členom Vedecko-technickej spoločnosti, Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti a *Gesellschaft Deutscher Chemiker*.

Prajeme mu všetko najlepšie, veľa zdravia a elánu do ďalšej práce.

Alena Manová

Foto: Alena Manová (1)

OBHÁJENÉ PRÁCE

2010

**Slovenská technická univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej
technológie, Katedra analytickej chémie**

Doktorské dizertačné práce (DrSc.)

doc. Ing. Ernest Beinrohr, CSc.: Príspevok k využitiu prekoncentračných metód a prietokových systémov pre stopovú a ultrastopovú analýzu

2011

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta, Geologický ústav

Doktorandské dizertačné práce (PhD.)

1. Mgr. Milan Kališ: *Štúdium foriem a distribúcie tália v environmentálnych vzorkách metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou* (školiť: RNDr. Ján Medveď, PhD. a doc. RNDr. Jana Kubová, PhD.)

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie

Magisterské diplomové práce (Mgr.)

1. Bc. Silvia Hambalková: *Analýza vybraných liečiv technikami kvapalinovej chromatografie v kombinácii s hmotnostnou spektrometriou* (školiť: doc. RNDr. Jozef Marák, PhD.)
2. Bc. Nikoleta Biherczová: *Analýza vybraných proteínov technikami hmotnostnej spektrometrie v kombinácii s izotachoforetickou úpravou vzorky* (školiť: doc. RNDr. Jozef Marák, PhD.)

Univerzita Konstantína Filozofa v Nitre
Fakulta prírodných vied, Katedra chémie

Magisterské diplomové práce (Mgr.)

1. Bc. Anita Juhásová: *Testovanie inhibičného účinku selénu vo forme selénanu na vybrané ukazovatele hrachu záhradného* (školiť: doc. RNDr. Alžbeta Hegedúsová, PhD.)
2. Bc. Adriána Lenčéšová: *Testovanie inhibičného účinku selénu vo forme*

seleničitanu na vybrané ukazovatele hrachu záhradného (školiť: doc. RNDr. Alžbeta Hegedúsová, PhD.)

Technická univerzita v Košiciach
Hutnícka fakulta, Katedra chémie

Inžinierske diplomové práce (Ing.)

1. Bc. Ivana Segulová: *Využitie teploty zákalu micelárnych roztokov pri separácii a koncentrovaní toxických kovov v environmentálnych vzorkách* (školiť: prof. Ing. Pavel Puliš, CSc.; konzultant: Ing. Štefan Bova, PhD.)
2. Bc. Mgr. Barbora Kovalčinová: *Štruktúrna analýza chemických látok s využitím infračervenej a Ramanovej spektrometrie* (školiť: prof. Ing. Pavel Puliš, CSc.; konzultant: Ing. Štefan Bova, PhD.)

Doktorandské dizertačné práce (PhD.)

1. Ing. Štefan Bova: *Optimalizácia metód mobilnej analýzy rizikových chemických látok* (školiť: prof. Ing. Pavel Puliš, CSc.)

Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach
Prírodovedecká fakulta, Ústav chemických vied

Magisterské diplomové práce (Mgr.)

1. Bc. Lenka Oroszová: *Frakčná analýza olova a arzenu* (školiť: doc. Ing. Viera Vojteková, PhD.)
2. Bc. Michal Alexovič: *Sledovanie obsahu dusičnanov v pitnej vode v obci Ličartovce* (školiť: doc. RNDr. Vasil Andruch, CSc.)

OZNAMY, PONUKY, POŽIADAVKY

ČLENSKÉ POPLATKY

Členský poplatok za rok 2011 vo výške 5 EUR pre individuálnych členov alebo vo výške 50 EUR pre kolektívnych členov, prosím, uhradte na účet Poštovej banky v Bratislave, exp. Karlova Ves, č. ú.: **20096353**, kód banky: **6500**. 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

Cena publikácií č. 1-3, 5, 6, 8, 9, 10: 5 EUR + balné a poštovné

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

PRÍSTROJE A CHEMIKÁLIE

Prístrojová komisia 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.

Výskumný ústav po likvidácii laboratórií ponúka výhodný predaj klasicky vyhrievaných grafitových kyvetiek s pyrolytickou vrstvou pre AAS Perlin-Elmer (zľava 25%).

Pán Poláček, telefón: 02/64362095

Laborkonzorcium, Dr. Marian Polák, Krížna 52, Bratislava, telefón: 02/55577325, mobil: 0903 412 868

Geologický ústav PRIF UK odkúpi za zostatkovú cenu staršie modely AAS spektrometrov Perkin-Elmer (napr. 5000, 4100, 3030, 1100) a EDL lampy (Systém 1 a 2).

GÚ PRIF UK, Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava 4

Telefón: 02/60296290, E-mail: matus@fns.uniba.sk

SÚŤAŽ

SLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLOČNOSŤ

vyhlasuje na roky 2011 a 2012

8. ročník

Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov

Do súťaže môže byť poslaná práca alebo súbor prác autora, ktorý v príslušnom roku 2011/2012 nepresiahne vek 35 rokov. Práce alebo súbory prác treba poslať na adresu SSS do 10. septembra 2012. Akceptované sú práce, ktoré boli publikované alebo prijaté redakčnou radou niektorého 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 vyhodnotenia súťaže budú vyhlásené na príslušnom odbornom podujatí v roku 2012 a zverejnené v Spravodaji SSS.

Jana Kubová

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:

GÚ PRIF UK, Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava 4
tel. č.: 02/60296290, e-mail: sss@spektroskopia.sk
<http://www.spektroskopia.sk>

Redakčná rada:

doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.
prof. Ing. Karol Flórián, DrSc.
doc. Ing. Alžbeta Hegedúsová, CSc.
doc. RNDr. Jana Kubová, PhD.; predsedníčka
RNDr. Peter Matúš, PhD.; zodpovedný redaktor
Ing. Monika Ursínyová, PhD.
doc. Ing. Viera Vojteková, PhD.

Redakčná úprava: RNDr. Peter Matúš, PhD.

ISSN 1338-0656