



SPRAVODAJ

*Slovenskej spektroskopickej spoločnosti
člena Zväzu slovenských vedecko-technických spoločností*



ISSN 1338-0656

Ročník 20, Číslo 2, 2013

Generálni sponzori Slovenskej spektroskopickej spoločnosti



Na úvod

Milé kolegyně, milí kolegovia, v druhom čísle jubilejného ročníka nášho Spravodaja nájdete okrem už tradičných krátkych správ zo zahraničných a domácich konferencií a mnohých ďalších informácií zo života spektroskopickej komunity na Slovensku, v Čechách a vo svete aj sedem článkov na spektroskopickú tému. Prvý z nich pojednáva o „Knihe nášho prvého spektroskopistu Mikuláša Konkolyho-Thege“. Ďalšie dva sa zaoberajú využitím jadrového rezonančného žiarenia a Mössbauerovej spektrometrie v geológii, resp. mineralógii. Anorganickej špeciálnej analýze a využitiu biosorbentov na extrakciu tuhú fázou v stopovej prvkovej analýze vôd v spojení s viacerými spektrometrickými metódami sa venujú nasledujúce dva prehľady. Ďalší článok rieši problematiku spektrometrického stanovenia tália v povrchových vodách, pôdach a ich extraktoch. Spektrofotometria, ale aj hmotnostná a infračervená spektrometria bola využitá v poslednom príspevku o sledovaní oxidácie polycyklických aromatických uhlíkovodíkov v pôde.

V Spišskej Novej Vsi sa 13. 11. 2013 uskutočnilo Valné zhromaždenie SSS, na ktorom bola členmi Predsedníctva Hlavného výboru prednesená Správa o činnosti a hospodárení SSS za roky 2011-2013. VZ SSS sa zaoberalo aj voľbami jej nového

Hlavného výboru pre roky 2014-2016, pričom znížilo počet jeho budúcich členov z 11 na 7 a schválilo kandidátnu listinu s 23 kandidátmi. VZ SSS ďalej odsúhlasilo korešpondenčnú, t.j. elektronickú formu volieb prostredníctvom webovej stránky SSS a zvolilo Volebnú, resp. Revíznú komisiu v zložení Dr. Marek Bujdoš a Dr. Martin Urík, resp. Dr. Marek Bujdoš a Dr. František Čacho.

Vo chvíli, keď čítate tieto riadky, prebiehajú na webovej stránke SSS elektronické voľby členov nového Hlavného výboru SSS pre funkčné obdobie 2014-2016. Každý člen SSS môže do 31. 12. 2013 (24.00 hod.) voľiť maximálne 7 (alebo menej) nových členov Hlavného výboru z 23 kandidátov. Ich zoznam je zverejnený vo Volebnom formulári (prístupnom po prihlásení) na webovej stránke SSS v časti Voľby Hlavného výboru SSS a nachádza sa spolu s ďalšími pokynmi aj v e-maile, adresovanom pred samotnými voľbami všetkým voličom. Pokyny obsahujú heslo, ktoré je potrebné na prihlásenie sa voliča do Volebného formuláru. Voľiť sa dá výlučne len na webovej stránke SSS. Výsledky volieb budú zverejnené v januári 2014. Následne si novozvolení členovia Hlavného výboru vyberú spomedzi seba nové Predsedníctvo Hlavného výboru. V mene dosluhujúceho Hlavného výboru SSS vám želim pevnú ruku vo voľbách.

Peter Matúš

ESAS 2014 & 15TH CSSC

European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2014 & 15th Czech - Slovak Spectroscopic Conference

Prague, 16 – 21 March 2014

European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS

is the international meeting of scientists to share recent developments, exchange ideas, explore new directions and initiate a possible collaboration in the atomic spectrometry area. Leading scientists and researchers will be invited to present their most up-to-date results at this conference, to exchange exciting ideas and experiences as well as look into future development.

Czech – Slovak Spectroscopy Conference CSSC

brings together experts from Czech and Slovak universities, academia, official centers, various laboratories, and industry on a world-wide scale, to summarize the current progress in different areas of spectroscopy and the trends in the applications such as chemical, environmental, geological, biological, food, pharmaceutical and industrial materials and to stimulate contacts and mutual exchange of experiences and ideas.

Conference topics

- Spectroscopy and spectrometry: theory, techniques, trends, development and application
- Atomic spectrometry
- Molecular spectroscopy
- X-ray spectrometry
- Mass spectrometry
- Instrumental radioanalytical methods
- Mössbauer spectroscopy
- Laser spectroscopy
- Synchrotron techniques
- Special spectroscopy techniques
- Sample preparation and introduction techniques
- Trace and ultratrace analysis
- Speciation analysis
- Quality of measurements and metrology

Key dates

- Registration and payment deadline **January 15, 2014**
- Submission of conference papers **May 15, 2014**

Conference fee

- Regular participant 7 900 Kč / 310 EUR
Member of Slovak Spectroscopic Society
or Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society
- Regular participant 10 250 Kč / 390 EUR
Non-Member of Slovak Spectroscopic Society
or Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society
- Students 4 700 Kč / 180 EUR
- Accompanying person 3 200 Kč / 120 EUR

The conference fee includes VAT, scientific programme, Welcome Party, Programme booklet and Abstracts, Conference Dinner, the cost of coffee/tea breaks, cultural events (1 excursion and concert), and a Prague Guidebook. For an accompanying person the conference fee includes Welcome Party, the Conference Dinner and cultural events (1 excursion and concert).

For more information about conference fee see our website

Scientific programme

will consist of 40 minute plenary lectures, 30 min invited lectures, oral (20 min) and poster presentations. Emphasis will be put not only on the presentation of the latest scientific achievements, new technologies, and instrumentation but also on applications and utilization of spectroscopy in different fields of practical life.

The conference will be held at hotel Diplomat, which is located in a quiet place not far from the centre of Prague.

International Organizing (Continuation) Committee

- Viktor Kanický (Czech Republic) – chair
- Ewa Bulska (Poland)
- Silvia Růžicková (Slovakia)
- Gerhard Schlemmer (Germany)
- Gyula Záray (Hungary)

Local Organizing Committee

- Viktor Kanický (Czech Republic) – chair
- Bohumil Dočekal (Czech Republic)
- Pavel Matějka (Czech Republic)
- Vítězslav Otruba (Czech Republic)
- Tomáš Černohorský (Czech Republic)
- Blanka Vlčková (Czech Republic)
- Jiřina Sysalová (Czech Republic)
- Marcel Miglierini (Slovakia)
- Jana Kubová (Slovakia)
- Miroslava Bittová (Czech Republic)
- Rostislav Červenka (Czech Republic)
- Markéta Koželouhová (Czech Republic)
- Karel Novotný (Czech Republic)
- Petr Tábořský (Czech Republic)
- Tomáš Vaculovič (Czech Republic)
- Michaela Vašinová Galiová (Czech Republic)

International Scientific Advisory Board

- Süleyman Akman (Turkey)
- Ramon M. Barnes (USA)
- Yaroslav Bazel' (Slovakia)
- Ernest Beinrohr (Slovakia)
- Nicolas Bings (Germany)
- Ewa Bulska (Poland)
- Tomáš Černohorský (Czech Republic)
- Margaretha T. C. de Loos-Vollebregt (the Netherlands)
- Jiří Dědina (Czech Republic)
- Albena Detcheva (Bulgaria)
- Bohumil Dočekal (Czech Republic)
- Karol Flórián (Slovakia)
- Detlef Günther (Switzerland)
- Michal Holčapek (Czech Republic)
- Vladimír Havlíček (Czech Republic)
- Viliam Krivan (Germany)
- Jana Kubová (Slovakia)
- Pavel Matějka (Czech Republic)
- Peter Matúš (Slovakia)
- Marcel Miglierini (Slovakia)
- Kay Niemax (Germany)
- Vítězslav Otruba (Czech Republic)
- Martin Resano (Spain)
- Jozef Sítek (Slovakia)
- Vladimír Sklenář (Czech Republic)
- Ralph E. Sturgeon (Canada)
- Yngvar Thomassen (Norway)
- Štěpán Urban (Czech Republic)
- Frank Vanhaecke (Belgium)
- Marjan Veber (Slovenia)
- Blanka Vlčková (Czech Republic)
- Bernhard Welz (Brazil)
- Gyula Záray (Hungary)
- Wiesław Zyrmicki (Poland)

Venue

Prague - historical pearl of Europe - is one of the most beautiful cities in the world. Since 1992 the historical core of the city covering 866 hectares has been listed in the UNESCO World Cultural and Natural Heritage.

Usually Prague is called "golden" and "a hundred towers", but it is sure, that it belongs amongst the most beautiful cities in the world. The charming river Vltava, which enhances the city's beauty, forms wreathes resembled to silver string. Many of the city's dominants are reflected in the river, towers, the cathedral dome, the palace and many houses, greeness of the gardens and islands.

www.praguecityline.cz

Organizers

- Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society
- Slovak Spectroscopic Society

with special support by

- Atomic and Molecular Spectroscopy Working Group of the Committee of Analytical Chemistry of Polish Academy of Sciences
- DAsp, German Working Group for Applied Spectroscopy
- Committee on Analytical and Environmental Chemistry of Hungarian Academy of Sciences
- under the auspices of the Czech Commission for UNESCO

Contacts

Markéta Koželouhová
Ioannes Marcus Marci Spectroscopy Society
Faculty of Science, Masaryk University
Kotlářská 2, CZ - 611 37 BRNO, Czech Republic
phone: +420 549 491 436, fax: +420 549 492 494
email : immss@spektroskopie.cz

<http://esas-cssc2014.spektroskopie.cz>



NA SPEKTROSKOPICKÚ TÉMU

O KNIHE NÁŠHO PRVÉHO SPEKTROSKOPISTU – MIKULÁŠA KONKOLYHO-THEGE

Eduard Plško

Donská 97, 841 06 Bratislava

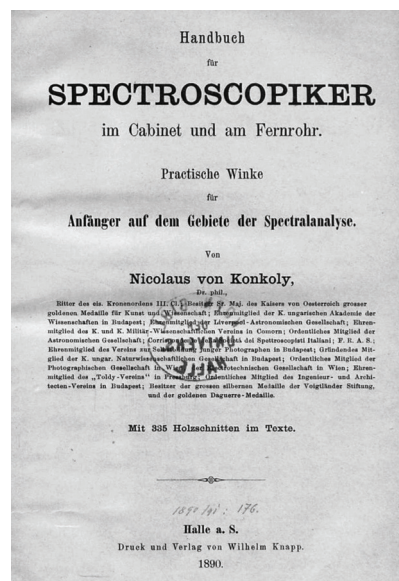
prof.plsko@gmail.com

Slovenská spektroskopická spoločnosť si za svojho patróna zvolila významného, medzinárodne uznávaného priekopníka v oblasti spektrálnych metód Dr. Mikuláša Konkolyho-Thege (1842-1916), ktorý vo svojom rodisku Hurbanovo (pôvodný názov Stará Ďala) založil a viedol svojimi prácami v oblasti spektroskopie žiarenia nebeských telies doteraz existujúce astrofyzikálne pracovisko. Som rád, že sa mi podarilo zistiť tieto jeho vtedy nedocenené spektroskopické vedecké výsledky, ktoré som opísal vo viacerých prácach a uviedol vo svojich odborných prednáškach, a že naša spektroskopická spoločnosť na základe jeho zásluh zaviedla ocenenie súčasných významných spektroskopikov medailou nesúcou jeho meno.

Uvedený vedec publikoval početné práce venované spektrálnemu zloženiu žiarenia mnohých hviezd a komét ale aj odrazovým spektrám mesačných hornín, pričom vydal v nemeckom jazyku i niekoľko kníh. Mojim dosť nemilým prekvapením bola informácia, že v knižnici terajšej Hurbanovskej Slovenskej ústrednej hvezdárne, resp. Geofyzikálneho ústavu SAV a ani v tamojšom múzeu venovanom jeho osobe a dokonca ani v Univerzitnej knižnici v Bratislave sa nenachádza ani jedna z jeho kníh! Podľa názvov jeho kníh sa pre naše poznatky o vtedajšom stave spektroskopie najzaujímavejšou javí kniha: „Príručka pre spektroskopistov v kabinete a pri ďalekohľade“, vydaná v roku 1890 vo vydavateľstve W. Knapp v meste Halle/Saale. Spojil som sa preto s tamojšou univerzitnou knižnicou a zistil som, že hľadanú knihu majú a že je možné za príslušnú odplatu získať jej

fotokópiu. O danej situácii som informoval svojho kolegu, dobrého priateľa, významného podporovateľa našej spektroskopie, nositeľa medaily M. Konkolyho-Thege, profesora na Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) v Zürichu, Dr. Detlefa Günthera, ktorý mi ako sponzorský dar, za ktorý mu i touto cestou ďakujem, nechal zhotoviť v Halle fotokópiu uvedenej knihy.

V ďalšej časti tohto článku by som preto chcel našich spektroskopistov informovať aspoň v krátkosti o základnom obsahu tejto doteraz prakticky neznámej a u nás nedostupnej, z hľadiska vývoja spektrálnej analýzy však osobitne významnej, pre autorovu osobnosť charakteristickej a obsahovo mimoriadne zaujímavej historickej knihy. Jedná sa o knihu o pomerne značnom rozsahu 568 strán a 340 názorných drevorytových obrázkov.



Zobrazenie prvej strany udávajúce základné informácie o tejto knihe ako aj o funkciách a vyznamenaniach jej autora vid' na obr. Podľa údajov uvedených na tejto strane sa v preklade jedná o horeuvedený nadpis. Autor ďalej uvádza, že napriek značnému rozsahu a na dobu vydania knihy vyčerpávajúcemu obsahu knihy ide len o „usmernenia pre začínajúcich spektroskopistov“. O autorovom hodnotiacom názore na dané významné dielo svedčí aj jeho v závere knihy uvedené označenie,

charakterizujúce jeho skôr utiahnutú povahu, že sa jedná o „skromnú knižočku“, pričom sa ospravedlňuje aj za prípadné štylistické nedostatky s tým, že nemčina nie je jeho materinský jazyk i keď kniha je napísaná pekným, jednoduchým, dobre zrozumiteľným gramaticky a štylove zodpovedajúcim spôsobom.

Kniha sa delí na nasledujúcich sedem kapitol obsahujúcich podrobný opis nasledovných vybraných závažných tém:

I. Zariadenie spektroskopického laboratória

Sklofúkačský stôl, letovacia lampa, Bunsenov horák, spektrálne lampy, zariadenie na získanie plameňových spektier, svetelné zdroje vyšších teplôt, elektrické batérie, iskrové induktory a ich vedľajšie zariadenia, spektrálne výbojky, elektrický oblúk, rôzne svetelné zdroje a vedľajšie zariadenia, motory.

II. Presné pomocné prístroje

Heliostaty, siderostaty.

III. Spektroskopy

Hranoly, difrakčné mriežky, spektrometre, laboratórne spektroskopy, dažďový spektroskop, meteorový spektroskop, štrbiny, spektrálne aparáty ku ďalekohľadu, okulárové spektroskopy, štrbinové prístroje s meracími zariadeniami, väčšie alebo úplné spektroskopy, justovanie spektroskopov, spektroskopy na pozorovanie chromosféry.

IV. Meracie prístroje na spektroskopoch

Stupnice, mikrometre, mapovacie prístroje, stanovenie hodnôt stupnice na spektroskope, reverzný mikrometer.

V. Spektrometre a spektroskopy slúžiace na špeciálne skúmania

Spektrofotometre, spektroskopy s kolorimetrom, infračervená a ultrafialová oblasť spektra.

VI. Ďalekohľady, ich umiestnenie a ich pohonné zariadenia

Montáže spektrometrov, hodinové stroje, jemné pohyby, osvetľovacie lampy, zrkadlové ďalekohľady.

VII. Všeobecne o hvezdárňach

Opis a vybavenie rôznych významných hvezdární.

Súčasnú knižnú publikáciu podobného zamerania sa v značnej časti svojho obsahu venujú najmä softvérovému vybaveniu moderných spektrometrov, ktoré sú prakticky

bez výnimky riadené výkonným počítačom. Vzhľadom na mnou už viackrát uvedený poznatok, že v súčasnej dobe sa všetok vedecko-technický pokrok vo vývoji analytických prístrojov vykonáva v príslušných výrobných podnikoch, opisu ich hardvérového vybavenia sa venuje len minimálna alebo vôbec žiadna pozornosť. Z vlastnej skúsenosti viem, že firemný opravár bez problému vymení kartu v počítači spektrometra, ale keď sme raz mali problém s posunutou optickou časťou, tak nemal ani len justičnú lampu a ani sa k danému problému nevedel správne postaviť. Optická časť súčasných prístrojov sa už dnes berie ako „black box“ a za účelom jej prípadného i keď veľmi zriedkavého dojustovania, alebo inej opravy, je treba prístroj zvyčajne dodať do výrobného podniku. Naproti tomu v dobe, kedy vznikla uvedená kniha, príslušný operátor často sám vytváral, zlepšoval, pozmeňoval a justoval svoje spektrálne zariadenie. Dokonca pred zhruba 50-60 rokmi som ešte sám skladal z jednotlivých súčastí rôzne spektrálne prístroje (registračný fotometer, plameňový viackanálový fotometer, absorpčné spektrometre) a pod., justoval vtedy dostupné sovietske spektrálne prístroje a to dokonca i pre viacerých kolegov (Bratislava, Košice, Istebné, Bohumín). Z uvedených dôvodov je obsah danej knihy venovaný podrobnému opisu hardvérového vybavenia vtedajších prístrojov, pričom autor uvádza i príslušných výrobcov a podáva i svoje skúsenosti s kvalitou daných výrobkov.

Celkovo je možno zhodnotiť, že v knihe je obsiahnutých veľa vlastných experimentálnych skúseností z použitia opísaných zariadení, čím sa stáva bohatým zdrojom informácií nielen pre čitateľov venujúcich sa histórii vývoja vedeckej práce, ale v mnohých prípadoch môže poslúžiť aj ako zdroj cenných informácií i súčasným pracovníkom využívajúcim moderné vysoko automatizované a komputelizované spektrálne zariadenia.

Buďme preto radi, že sa podarilo získať kópiu tejto, našim spektroskopickým patrónom napísanej, mimoriadnej vedeckej, dnes už historickej knihy, ktorá nám svojím obsahom môže priblížiť doteraz málo známy stav vývoja vedeckej práce a doteraz málo známy príspevok ku rozvoju spektroskopie vykonaný na našom území.

VYUŽITIE JADROVÉHO REZONANČNÉHO DOPREDNÉHO ŽIARENIA V GEOLÓGII

Marcel Miglierini¹ a Peter Matúš²

¹ Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva,
Fakulta elektrotechniky a informatiky,
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

² Ústav laboratórneho výskumu
geomateriálov, Prírodovedecká fakulta,
Univerzita Komenského v Bratislave,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
marcel.miglierini@stuba.sk

Abstrakt

Pri určovaní štruktúrnych polôh, valenčného stavu či magnetického usporiadania železných atómov, ktoré sú obsiahnuté v mineráloch alebo horninách, hrajú nezastupiteľnú úlohu analytické metódy na základe jadrových rezonancií. Vďaka vysokej intenzite synchrotrónového žiarenia je možné vyšetrovať aj vzorky nepatrných rozmerov (desiatky mikrometrov) pri extrémnych vonkajších podmienkach veľmi vysokého tlaku a teploty. Dajú sa tak modelovať podmienky, ktoré vládnu v jadre našej planéty. V príspevku je ukázaný principiálne nový prístup k realizácii jadrových rezonančných experimentov v časovej doméne, ktorý využíva na realizáciu Mössbauerovho javu vysokú brillianciu synchrotrónového žiarenia.

Kľúčové slová

Jadrový rezonančný dopredný rozptyl synchrotrónového žiarenia, štruktúrne polohy Fe atómov, hyperjemné interakcie

1. Úvod

U klasickej Mössbauerovej spektrometrie (MS) sa jedná hlavne o absorpčný proces, výsledkom ktorého je energetické spektrum. Elastický koherentný jadrový rozptyl synchrotrónového žiarenia však poskytuje možnosť pozorovania časových závislostí rozptylu jadrovej rezonancie. Tento druh štúdií je teda viac interferometrickou ako spektroskopickou metódou. Záznam podáva bohatú informáciu nielen o hyperjemných interakciách, štruktúre magnetických a

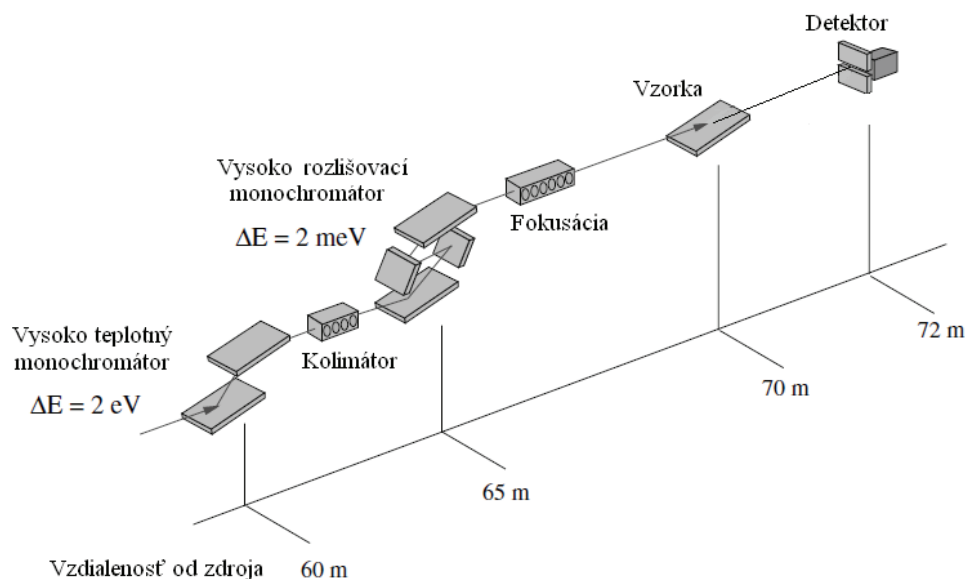
elektrických polí, magnetických a elektrických fázových prechodoch, ale aj o vnútornej dynamike systému, ako je difúzia, fluktuácie, relaxácie a pod. Experimenty sa odohrávajú v časovej doméne, čo otvára úplne nové možnosti Mössbauerovej spektrometrie.

Vysoká brilliancia a impulzná časová štruktúra synchrotrónového žiarenia získaná zo zdrojov synchrotrónového žiarenia tretej generácie umožnila na prelome 80. a 90. rokov 20-teho storočia vyšetrovať hyperjemné polia využitím Mössbauerovho javu meraním v časovej oblasti [1]. Monochromatizované synchrotrónové žiarenie umožňuje merať hyperjemné polia aj iných nuklidov, no najčastejšie používaným je izotop ⁵⁷Fe. Metóda jadrového rezonančného dopredného rozptylu (*Nuclear Resonant Forward Scattering* – NFS) synchrotrónového žiarenia sa úspešne používa ako časovo-diferenciálna technika od r. 1991 [2]. V súčasnosti sú tieto experimenty dostupné len v niekoľkých synchrotrónových laboratóriách na svete. Menovite sú to ESRF vo Francúzsku, PETRA III v Nemecku, APS v USA a Spring8 v Japonsku.

2. Jadrový rezonančný dopredný rozptyl

2.1. Experimentálne zariadenie

Usporiadanie experimentu NFS je na Obr. 1. Monochromatizované lúče synchrotrónového rtg. žiarenia s energetickým rozptylom asi 2 eV produkované ondulátorom sú získané z vysoko teplotného monochromátora. Následne sú monochromatizované na energetický rozptyl len niekoľkých meV pomocou vysoko rozlišovacieho monochromátora. Energetická šírka rádu meV je však omnoho vyššia ako prirodzená šírka gama žiarenia z jadier ⁵⁷Fe, $\Gamma \sim 10^{-9}$ eV, či celkového hyperjemného rozštiepenia mössbauerovských spektrálnych čiar, ktoré je na úrovni $\sim 10^{-7}$ eV. No aj napriek tomu je možné registrovať signál NFS, pretože aspoň niektoré fotóny z relatívne širokého energetického intervalu synchrotrónových pulzov koherentne vybudia jadrá vo vzorke. Porovnanie vybraných základných charakteristík jadrového rezonančného dopredného rozptylu pomocou synchrotrónového žiarenia a pomocou konvenčnej Mössbauerovej spektrometrie je uvedené v Tab. 1.



Obr. 1. Experimentálna schéma pre meranie jadrového rezonančného dopredného rozptylu

Tab. 1. Porovnanie základných charakteristík NFS a konvenčnej MS

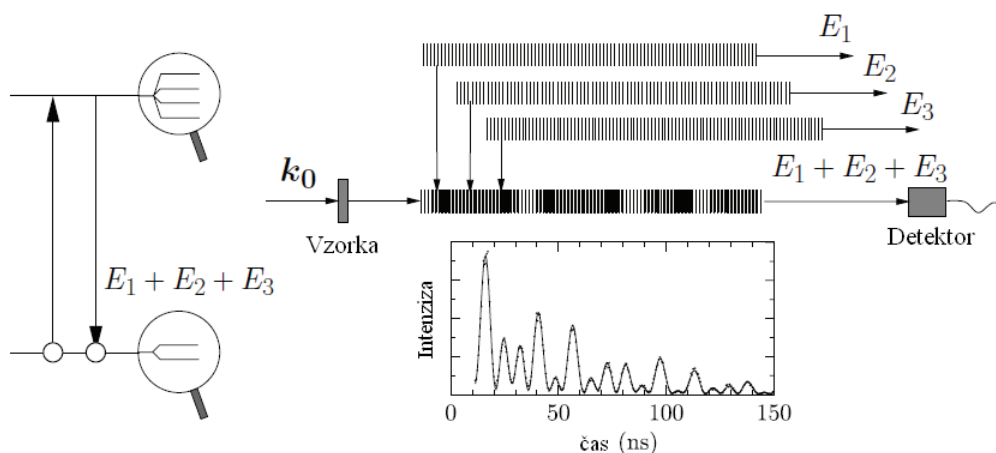
	NFS	MS
Účinný prierez (mm^2)	0,1-1,0	10-100
Množstvo ^{57}Fe (mg)	~ 3	~ 3
Doba merania (hod)	1-5	24-120
Pozadie (%)	~ 1	~ 90

2.2. Spektrum jadrového rezonančného dopredného rozptylu

Po prechode monochromatizovaného synchrotrónového žiarenia so zvolenou rezonančnou energiou dochádza k vybudeniu (excitácii) jadier príslušných nuklidov v rovnakom čase. Je však potrebné rozlišovať medzi okamžitým žiarením, t.j. fotónmi, ktoré prechádzajú vzorkou bez interakcie, prípadne

sú rozptýlené na elektrónoch a žiarením, ktoré vzniká deexcitáciou vzбудených jadier. Po uplynutí doby života vzбудených jadrových energetických hladín nastáva prechod zo vzбудeného stavu do základného stavu, pričom detektor zaznamenáva emitované kvantá žiarenia v závislosti od času, Obr. 2. Keďže elektrónový rozptyl rtg. žiarenia je rýchly v porovnaní s pomalým jadrovým rozptylom (stredná doba života vzбудeného jadrového stavu ^{57}Fe je 141 ns), dajú sa oba signály navzájom časovo oddeliť.

Zároveň dochádza k interferencii fotónov emitovaných z jednotlivých prechodov, čo sa v nameranom spektre prejaví osciláciami nazývanými kvantové rázy (*quantum beats*).



Obr. 2. Tvorba kvantových rázov (vpravo dole) pomocou interferencie žiarenia vyžiareného v tom istom čase pri deexcitácii jadrových hladín (vľavo) vzorky vybudenej synchrotrónovým žiarením

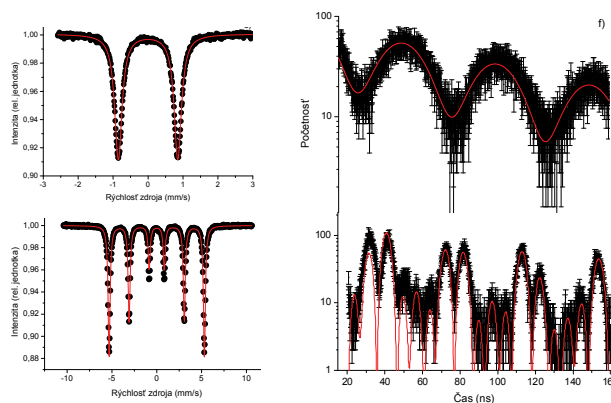
Použitie synchrotrónového žiarenia prekonáva ohraničenia konvenčnej MS techniky. Vysoká briliancia až 10^{20} fotónov/s/mm²/mrad²/0,1 % šírky prenášanej energie spolu s extrémne kolimovaným synchrotrónovým lúčom vedie k veľkému toku fotónov cez veľmi malý prierez (0,1-1 mm²). To umožňuje meranie vzoriek malých objemov, ak sú izotopicky obohatené príslušným mössbauerovským nuklidom (napr. ⁵⁷Fe).

Pri experimente NFS sú fotóny pružne rozptyľované a ich radiačné pole vo vzorke je charakterizované časovou a priestorovou koherenciou. Spektrum NFS je vytvárané registráciou intenzity žiarenia v doprednom smere ako funkcia času oneskorenia v porovnaní s okamžitým signálom.

3. Možnosti využitia NFS

3.1. Hyperjemné interakcie

Možnosti NFS pri štúdiu hyperjemných interakcií sú demonštrované pomocou Obr. 3 s využitím kalibračných materiálov *sodium nitroprusid* a bcc-Fe. Pre porovnanie sú uvedené aj príslušné MS spektrá. Na vyhodnotenie experimentálnych údajov bol pre MS použitý program CONFIT [3] a pre NFS program CONUSS [4].



Obr. 3. MS (vľavo) a NFS (vpravo) spektrá *sodium nitroprusidu* (hore) a bcc-Fe železa (dole)

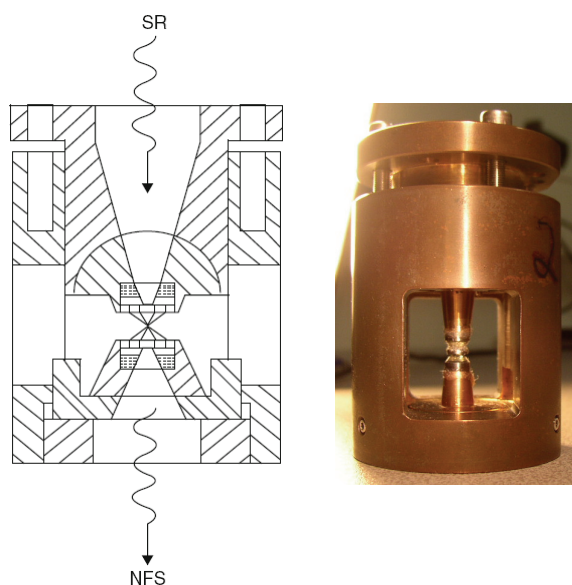
Sodium nitroprusid vykazuje elektrické kvadrupólové interakcie charakterizované dubletom MS spektra. Frekvencia kvantových rázov v NFS závisí od veľkosti kvadrupólového štiepenia. Magnetické dipólové interakcie na jadrách bcc-Fe sú identifikované pomocou sextupletu čiar MS spektra. Príslušný NFS záznam sa vyznačuje

prítomnosťou rýchlo oscilujúcich kvantových rázov. Ich frekvencia je úmerná veľkosti hyperjemného magnetického poľa na jadrách rezonančných atómov.

Pomocou vyhodnotenia záznamov NFS je teda možné, podobne ako v prípade MS, jednoznačne stanoviť magnetický stav vyšetřovaných vzoriek.

3.2. Merania v extrémnych podmienkach

Popri možnosti štúdia dynamických procesov, ktoré sú zaznamenávané v reálnom čase za *in situ* podmienok, napríklad meniacej sa teploty či časového vývoja štruktúry pri izotermickom žiňaní, sa dá ohromná briliancia (intenzita) synchrotrónového žiarenia využiť aj na vyšetřovanie vzoriek veľmi malých rozmerov. Typickým príkladom je skúmanie rôznych geomateriálov za súčasného pôsobenia vysokého tlaku (viac ako 100 GPa) a veľmi vysokej teploty (niekoľko 1 000 K). Takéto podmienky sa dajú dosiahnuť iba v tzv. diamantovej cele (Obr. 4), kde veľkosť vyšetřovanej vzorky nepresiahne niekoľko desiatok mikrometrov v jednom rozmere. Je tak možné modelovať podmienky, ktoré vládnu v jadre našej planéty Zem.

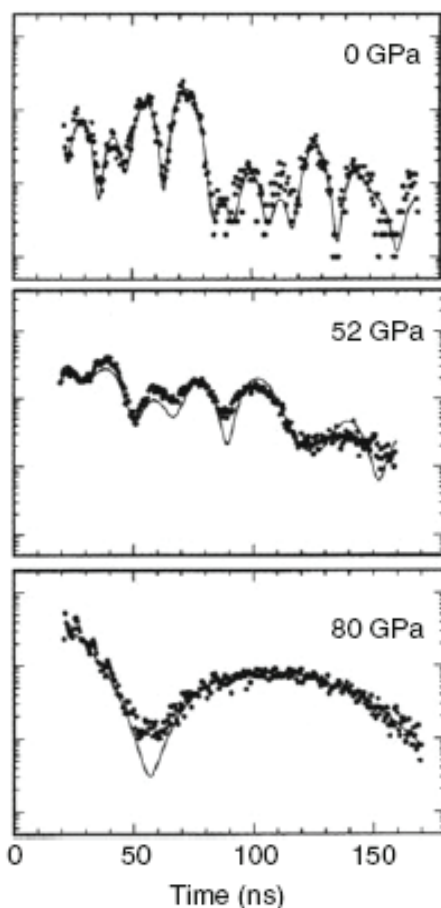


Obr. 4. Schematický náčrt diamantovej cely (podľa [5]) (vľavo) a pohľad na možnú realizáciu (vpravo)

3.3. Merania magnetických vlastností pri vysokých tlakoch

NFS je mimoriadne vhodnou metódou pre štúdiá pri veľmi vysokých tlakoch, pretože synchrotrónové žiarenie môže byť skolimované

na veľkosť stopu lúča okolo 10 μm . Na Obr. 5 sú znázornené NFS spektrá LuFe_2 , ktoré boli namerané pri izbovej teplote ako funkcia vonkajšieho tlaku [5]. So vzrastajúcim tlakom dochádza k postupnému znižovaniu magnetických interakcií, až pri tlaku 80 GPa úplne vymiznú.



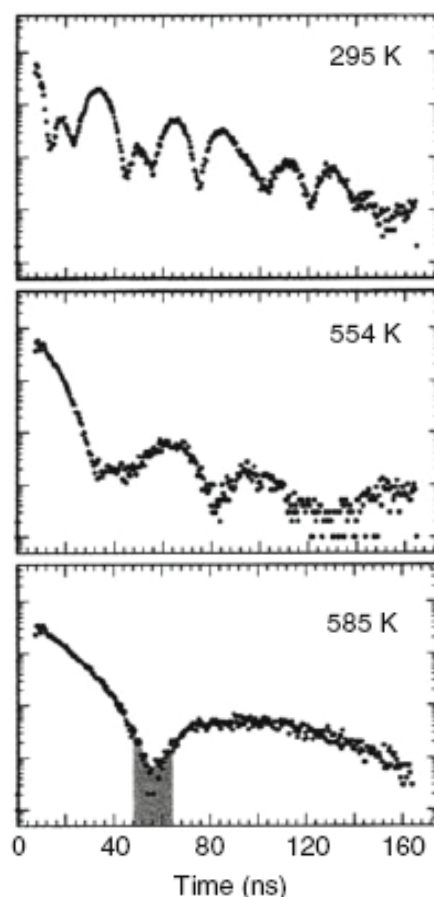
Obr. 5. NFS spektrá LuFe_2 namerané pri teplote 295 K pri naznačených tlakoch (podľa [5])

Komplementárne merania boli vykonané pri konštantnom tlaku 18 GPa počas meniacej sa teploty (Obr. 6). Ako vidieť z meniaceho sa charakteru NFS záznamov, magnetické hyperjemné interakcie postupne so zvyšujúcou sa teplotou zanikajú. Pri teplote 585 K je systém úplne paramagnetický. Kombináciou tlakových a teplotných meraní poskytnú NFS spektrá informáciu o Curieho teplote a hyperjemných poliach.

4. Záver

Jadrové rezonancie poskytujú informáciu o hyperjemných interakciách, ktoré citlivo odrážajú mocnosť, chemický stav, koordináciu, no aj kryštálovú štruktúru

a magnetické usporiadanie. Vzorky obsahujúce železo sa dajú s výhodou vyšetrovať pomocou Mössbauerovej spektrometrie alebo s využitím jadrového rezonančného dopredného rozptylu synchrotrónového žiarenia. V príspevku boli stručne zopakované základné princípy a možnosti použitia techniky NFS a boli uvedené príklady konkrétnych aplikácií v geológii.



Obr. 6. NFS spektrá LuFe_2 namerané pri tlaku 18 GPa pri naznačených teplotách (podľa [5])

Literatúra

1. E. Gerdau, R. Rüffer, R. Hollatz, R. Hannon, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 1141
2. J. B. Hastings, D. P. Siddans, U. van Bürc, R. Hollatz, U. Bergmann, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 770
3. T. Žák, Y. Jirásková, Surf. Interf. Anal. 38 (2006) 710
4. W. Sturhahn, E. Gerdau, Phys. Rev. B 49 (1994) 9285
5. G. Wortmann, K. Rupprecht, H. Giefers, Hyperfine Interact. 144/145 (2002) 103

APLIKÁCIE MÖSSBAUEROVEJ SPEKTROMETRIE V MINERALÓGII

Marcel Miglierini¹ a Marek Bujdoš²

¹ Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva,
Fakulta elektrotechniky a informatiky,
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

² Ústav laboratórneho výskumu
geomateriálov, Prírodovedecká fakulta,
Univerzita Komenského v Bratislave,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
marcel.miglierini@stuba.sk

Abstrakt

Prechody medzi jadrovými hladinami citlivo odrážajú vplyv najbližšieho okolia rezonančných atómov prostredníctvom hyperjemných interakcií. Tie je možné získať priamo z príslušných spektier pomocou Mössbauerovej spektrometrie. Medzi najrozšírenejšie aplikácie Mössbauerovej spektrometrie v mineralógii patrí identifikácia kryštalografického stavu jednotlivých fáz či určenie pomerného zastúpenia Fe^{2+} a Fe^{3+} iónov. V stručnosti sú uvedené základné princípy metódy a na vybraných príkladoch je demonštrovaný jej diagnostický potenciál a možnosti praktického použitia.

Kľúčové slová

Mössbauerova spektrometria, štruktúrne polohy Fe atómov, turmalíny, bentonity

1. Úvod

Pri skúmaní minerálov nás popri stanovení celkového obsahu jednotlivých prvkov zaujímajú aj ich kryštalografické polohy či príslušné fázy. Na kvalitatívny popis vzoriek (určenie ich chemického zloženia) sa používa široká škála spektroskopických metód, ako sú napr. atómová absorpčná spektroskopia (AAS), optická emisná spektroskopia s indukčne viazanou plazmou (ICP OES), röntgenová fluorescenčná spektroskopia (XRF) a iné. Čoraz viac rozšírená je aj hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP MS), hoci to v princípe nie je spektroskopická metóda. Stanovenie štruktúry sa deje väčšinou pomocou rozptylových metód, ktorých najreprezentatívnejší zástupcovia zahrňujú

konvenčnú difrakciu röntgenových lúčov (XRD) prípadne neutrónovú difrakciu.

V ostatnom období vystupuje do popredia špeciálna analýza, ktorá poskytuje informáciu nielen o prítomnosti jednotlivých prvkov, no je schopná bližšie charakterizovať aj ich štruktúrne polohy. Postup je však nezriedka komplikovaný a časovo náročný. Existujú však spektroskopické metódy, ktoré sú schopné priamo popísať chemický stav, mocenstvo, štruktúrne polohy no aj magnetické interakcie vyšetřovaných látok. Využívajú pri tom jemné rozdiely v polohách jadrových hladín príslušných atómov. Za túto komplexnú informáciu však platíme prvkovým obmedzením. Dajú sa totiž použiť na štúdium len takých látok, ktoré obsahujú atómy príslušných (rezonančných) prvkov. Jedná sa totiž o tzv. jadrové rezonančné metódy, ktorých typickými predstaviteľmi sú jadrová magnetická rezonančná spektroskopia (NMR), prípadne jej modifikácie (napr. elektrónová paramagnetická rezonančná spektroskopia – EPR) a Mössbauerova spektrometria. Kým NMR (v tuhej fáze) je na počiatku svojich aplikačných možností v geológii, Mössbauerova spektrometria patrí v tejto oblasti medzi dobre zavedené techniky.

V tomto príspevku sa sústreďíme na objasnenie možností Mössbauerovej spektrometrie na štúdium vybraných problémov mineralógie.

2. Experimentálna časť

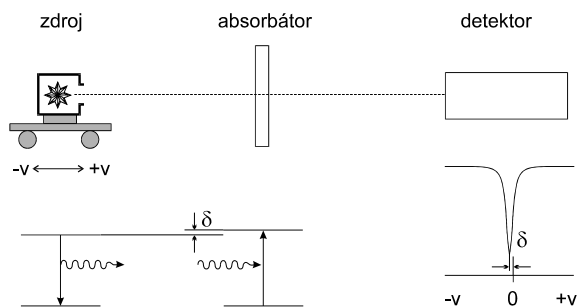
2.1. Mössbauerova spektrometria

Hoci rezonancie na atomárnej úrovni v rámci elektrónových energetických stavov boli známe od prelomu 19. a 20. storočia, ich pozorovanie na jadrovej úrovni (prechody medzi rôznymi energetickými stavmi jadier) sa podarilo po prvý raz zrealizovať až v r. 1958 [1]. Podstatný rozdiel medzi atómovou a jadrovou rezonanciou (fluorescenciou) tkvie vo veľkosti energie spätného odrazu. Presnejšie v pomere energie spätného odrazu a energetického rozptylu príslušnej vzbudenej hladiny, t.j. prirodzenej šírky absorpčnej či emisnej spektrálnej čiary. U atómového žiarenia je tento pomer zanedbateľný ($\approx 10^{-3}$), avšak u jadrového gama žiarenia je veľmi vysoký ($\approx 10^5$). Rezonancia však nastáva len za podmienky, ak sa emisná a absorpčná čiara navzájom

v dostatočnej miere prekrývajú. Hoci sú od seba vzdialené v dôsledku spätného odrazu, u atómového žiarenia môžeme rezonanciu bez problémov pozorovať. Inak povedané, energia spätného odrazu je "schovaná" v prirodzenej šírke čiary. Na pozorovanie jadrovej rezonancie je však potrebné tento vzájomný posun rezonančných čiar zdroja a absorbátora (vzorky) eliminovať. V prípade voľných jadier je to však spojené so značnými experimentálnymi ťažkosťami, ktoré sa podarilo odstrániť len pred 55 rokmi [2].

Bezodrazová jadrová gama rezonancia, tzv. Mössbauerov jav, sa odohráva medzi tými istými typmi jadier v zdroji a v absorbátore (vzorka). Hoci je v súčasnosti známych asi 47 prvkov s takmer 110 prechodmi, na ktorých je ho možné pozorovať, viac ako 80 % všetkých vedeckých prác prezentuje výsledky získané pomocou izotopu železa-57. Z tohto dôvodu označuje termín Mössbauerova spektrometria zvyčajne Mössbauerovu spektrometriu na jadrách ^{57}Fe . Použitie iného rádionuklidu je explicitne uvedené.

Usporiadanie základného experimentu v tzv. transmisnej geometrii je znázornené na Obr. 1. Žiarenie zdroja je modulované dopplerovským posunom, čím sa eliminujú rozdiely energetických hladín zdroja a absorbátora (δ). Mössbauerove spektrum je zápis intenzity gama žiarenia dopadajúceho na detektor v závislosti od rýchlosti. Prostredníctvom rozdielov v polohách energetických hladín, ktoré sú spôsobené hyperjemnými interakciami, získavame informáciu o charaktere najbližších okolí rezonančných atómov. A to nielen z pohľadu štruktúrneho, ale aj z pohľadu magnetického usporiadania.



Obr. 1. Usporiadanie mössbauerovského experimentu v transmisnej geometrii (hore), prechody medzi jadrovými hladinami a Mössbauerove spektrum (dole)

2.2. Vyšetrované vzorky

Použitie Mössbauerovej spektrometrie pri štúdiu problémov mineralógie demonštrujeme na dvoch vybraných materiáloch – turmalíne a bentonite.

Vzorky čierneho turmalínu pochádzajú z nálezísk Dolní Bory (TDB) a Vlachovo (TVL). Boli rozomleté na veľkosť zrna 0,1 až 1 mm a rozdelené na štyri časti. Prvá časť bola ponechaná bez ďalšieho spracovania, ďalšie tri boli žihané vo vzduchu pri atmosférickom tlaku pri teplotách 450, 700 a 900 °C počas 8 hodín. Následne boli chladené počas 12 hodín.

Komerčne dostupné vzorky bentonitov pochádzajú zo slovenských nálezísk Jelšovský Potok (J) v juhozápadnej časti Kremnických vrchov a Lieskovec (L) zo západnej časti Zvolenskej kotliny. Zrná veľkosti < 0,25 mm (10 g) boli zmiešané s pyritom (0,1; 2 a 5 hm. %) a destilovanou vodou (10 ml) v otvorenej sklenenej miske, kde boli vystavené 10, 50 a 100 cyklom zvlhčenie-vysušenie (pri 80 °C).

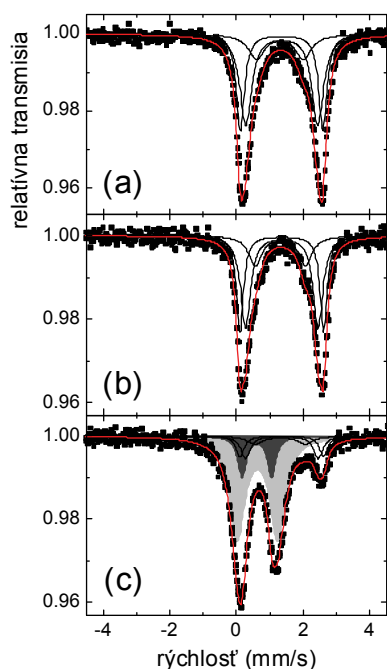
3. Výsledky a diskusia

3.1. Turmalíny

Zmeny farieb turmalínov boli študované vo viacerých prácach, z ktorých väčšina sa týkala farebných turmalínov s obsahom Li. Avšak čierne turmalíny, ako sú schrol a foitit, môžu tiež vykazovať zmenu farby. Tá sa dá dosiahnuť viacerými procesmi, ktoré zahŕňujú aj teplotné žihanie. Zmeny farieb minerálov sú zvyčajne sprevádzané zmenami ich štruktúry a kryštalografie.

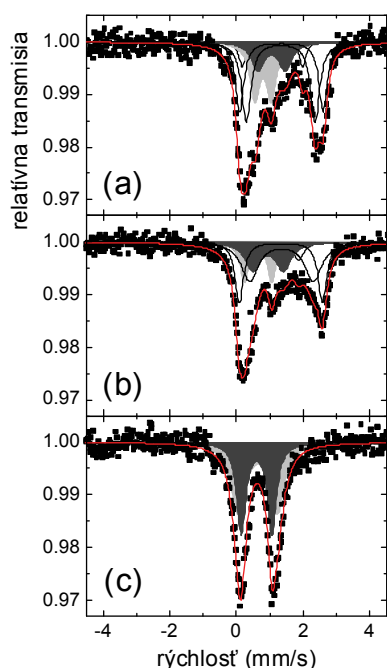
Mössbauerova spektrometria sa uplatnila pri štúdiu zmien optických vlastností vybraných vzoriek turmalínov s obsahom Fe [3]. Po teplotnom žíhaní pri 450, 700 a 900 °C počas 8 hodín v oxidačnej atmosfére bola pozorovaná zmena farby vzoriek, hoci ich chemické zloženie sa takmer nemenilo. Práve Mössbauerova spektrometria pomohla odhaliť zmeny valenčného stavu železa vo vzorkách po vyžíhaní na 700 °C. Pri nižšej teplote bola zaznamenaná len ich nepatrná oxidácia.

Na Obr. 2 je dobre viditeľný nárast príspevku od Fe^{3+} (svetlo- a tmavošedé spektrálne komponenty) v porovnaní s Fe^{2+} štruktúrnymi polohami železa pre pôvodnú vzorku a vzorky spracované pri teplotách 450 a 700 °C pre turmalíny TDB.



Obr. 2. Mössbauerove spektrá turmalínu TDB (a) po žíhaní pri teplote 450 °C (b) a 700 °C (c)

Vo vzorkách TVL bola odhalená prítomnosť Fe^{3+} v obsahu asi 35-38 % už v jej pôvodnom stave a po žíhaní pri teplote 450 °C (Obr. 3). Po zvýšení teploty na 700 °C boli v Mössbauerovom spektre identifikované len komponenty patriace atómom Fe^{3+} , na rozdiel od vzorky TDB, kde ešte pretrvávajú aj prítomnosť Fe^{2+} .

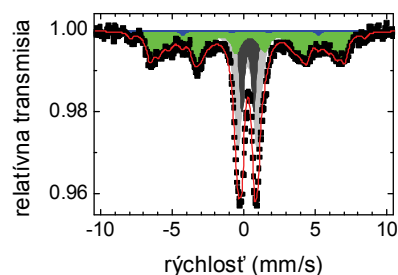


Obr. 3. Mössbauerove spektrá turmalínu TVL (a) po žíhaní pri teplote 450 °C (b) a 700 °C (c)

Ako je tiež zrejmé z Obr. 3, vo vzorkách TVL sú štruktúrne polohy atómov Fe^{3+} v pôvodnej vzorke a vo vzorke vyžihanej na 450 °C odlišné od tých, ktoré sú identifikované vo vzorke vyžihanej na 700 °C. Príslušné spektrálne komponenty sú zvýraznené svetlo- a tmavošedou farbou.

Štruktúra turmalínu sa stáva nestabilnou a rozpadá sa pri teplotách okolo 900-1000 °C. Produkty tepelnej dekompozície závisia na počiatkovom zložení turmalínu a zahrňujú Mg spinely, magnetit, hercynit, mulit a kristobalit. Štúdiá pomocou Mössbauerovej spektrometrie naznačujú, že hematit je obsiahnutý vo vzorkách len v nepatrných množstvách asi 3, resp. 6 %, kým podstatný príspevok pochádza z goethitu, ktorého je asi 47, resp. 42 % pre vzorky TDB a TVL.

Po žíhaní pri 900 °C je už zrejмый rozpad štruktúry a tvorba oxidov železa, ktoré sú charakterizované šesťčiarovými spektrálnymi čiarami na Obr. 4 (modré a zelené subspektrá). Stredná časť spektra reprezentuje Fe^{3+} polohy (šedé a tmavošedé subspektrá).



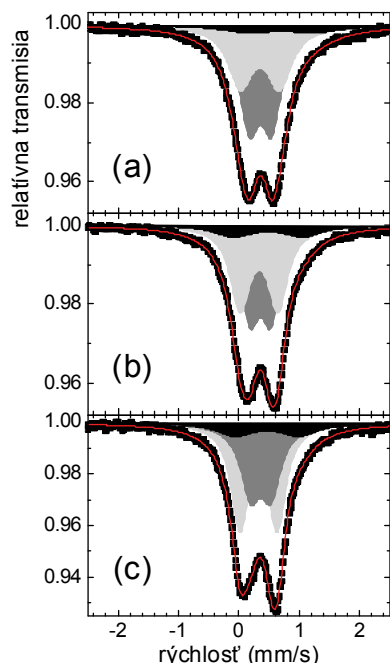
Obr. 4. Mössbauerove spektrum turmalínu TDB po žíhaní pri teplote 900 °C

3.2. Bentonity

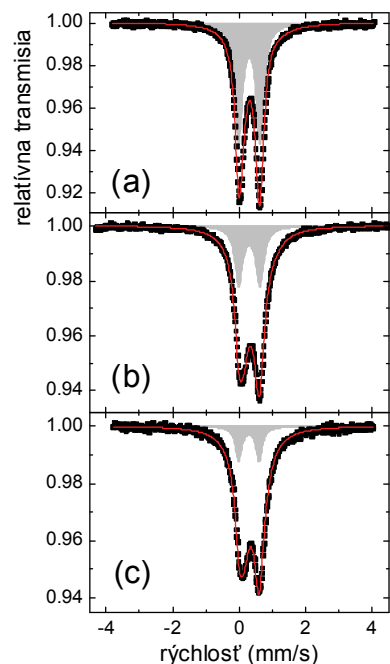
Pri skladovaní rádioaktívneho odpadu sa počíta s využitím podzemných úložísk. Pri ich výbere sa uvažuje s konceptom viacerých bariér na báze bentonitov, ktoré oddeľujú kanistre s odpadom od úložnej horniny. Keďže stabilita a priepustnosť bentonitovej bariéry môže byť ovplyvnená zvetrávaním a oxidáciou pyritu, ktorý sa nachádza v okolitých horninách, bolo potrebné vyšetriť vzájomné súvislosti medzi rôznymi koncentraciami pyritu a ich dopadom na štruktúru bentonitu, ktorého hlavným minerálom je smektit.

Pomocou Mössbauerovej spektrometrie bolo zistené [4], že 95 % celkového obsahu Fe v bentonite tvorí smektit a zvyšok je hematit. Vzorky bentonitu boli zmiešané s rôznymi

koncentraciami pyritu a hľadali sa štruktúrne formy Fe v týchto dvoch mineráloch. Po pridání 0,1 hm. % pyritu klesol obsah smektitu v bentonite na 51 % a jeho zvýšením na 5 hm. % dokonca na 37 %. Na Obr. 5 je spektrálny komponent zvýraznený tmavošedou farbou.



Obr. 5. Mössbauerove spektrá bentonitu s 0,1 hm. % (a), 2 hm. % (b) a 5 hm. % (c) pyritového koncentrátu



Obr. 6. Mössbauerove spektrá bentonitu po reakcii s 5 hm. % pyritového koncentrátu po 10 (a), 50 (b) a 100 (c) cykloch zvlhčenie-sušenie. Zvýraznené spektrálne komponenty reprezentujú Fe^{2+}

Vzájomné interakcie medzi smektitom a pyritom boli akcelerované pomocou cyklickej obmeny procesov ich zvlhčenia a vysušenia. Na Obr. 6 je znateľný postupný úbytok Fe^{2+} viazaného v pyrite (šedé spektrá) z 56 % na 13 % so vzrastajúcim počtom cyklov spracovania zmesi.

Premenlivý obsah celkového železa je počas experimentu v bentonite distribuovaný medzi pyritom, smektitom a biotitom, ako je zosumarizované v Tab. 1. So vzrastajúcim počtom cyklov zvlhčenia-vysušenia klesá celkový obsah železa viazaného v pyrite, čo indikuje jeho pokles s časom reakcie.

Tab. 1. Relatívne plochy (%) komponentov Mössbauerových spektier pôvodnej vzorky L a po reakcii s 0,1, 2 a 5 hm. % pyritu po 10, 50 a 100 cykloch zvlhčenie-vysušenie

hm. %	Cykly	Pyrit	Smektit	Biotit
0,1	0	40	51	9
	10	73	20	7
	50	48	44	8
	100	37	63	0
2	0	44	45	11
	10	63	29	8
	50	43	46	11
	100	20	80	0
5	0	50	37	13
	10	56	35	9
	50	26	67	7
	100	13	87	0

4. Záver

Použitie Mössbauerovej spektrometrie v mineralógii umožňuje jednoznačne identifikovať štruktúrne polohy rezonančných atómov Fe a ich mocnosť. Oba parametre sa dajú sledovať v závislosti na meniacich sa vonkajších podmienkach ako je napríklad teplota spracovania, či vplyv prímiesí. V príspevku sme ilustrovali štúdie pomocou Mössbauerovej spektrometrie na dvoch vybraných typoch minerálov.

Literatúra

1. R. L. Mössbauer, Z. Phys. 151 (1958) 124
2. R. L. Mössbauer, Die Naturwissenschaften 45 (1958) 538
3. P. Bačík, D. Ozdín, M. Miglierini, P. Kardošová, M. Pentrák, J. Haloda, Phys. Chem. Minerals 38 (2011) 599
4. M. Osacký, V. Šucha, M. Miglierini, J. Madejová, Clay Minerals 47 (2012) 465

SPEKTROMETRICKÉ METÓDY VYUŽÍVANÉ V ANORGANICKEJ ŠPECIÁLNEJ ANALÝZE

Jana Kubová a Ingrid Hagarová

Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho
výskumu geomateriálov, Mlynská dolina G,
842 15 Bratislava
kubova@fns.uniba.sk

Abstrakt

Vzrastajúci záujem o výsledky špeciálnej analýzy úzko súvisí s novými poznatkami o dôležitej úlohe anorganických prvkov v environmente. Okrem celkovej koncentrácie je čoraz dôležitejšie poznať špecie, v akých sa tieto prvky vyskytujú, ich chemické a fyzikálne vlastnosti a vzájomné interakcie v rôznych biogeochemických systémoch. Navyše je dôležité spoľahlivo stanoviť obsahy sledovaných špecií v konkrétnej zložke environmentu. V súčasnej dobe je špeciálna analýza vykonávaná s použitím kombinovaných techník, a to predovšetkým spojením rôznych typov separačných postupov s hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS). Vývoj v tejto oblasti smeruje k vypracovávaniu komplexnejších postupov, vrátane priamej analýzy tuhých vzoriek, zvlášť pre špeciáciu prvkov v heterogénnych materiáloch, akými sú environmentálne a geologické materiály.

Kľúčové slová

Špeciálna analýza, anorganické analyty, separačné techniky, spektrometrické metódy.

1. Úvod

Rýchly rozvoj anorganickej inštrumentálnej analýzy po 2. svetovej vojne, hlavne rozvoj v oblasti atómovej spektrometrie umožnil analytickej komunite skúmať úlohu stopových prvkov v rôznych oblastiach ako napr. environment a zdravie, geochemia a materiálové vedy, biológia, biogeochemia a ďalšie. Prudký nárast rozvoja tohto konceptu bol zaznamenaný s hlavným dopadom na ochranu environmentu a štúdium ekologických zmien. Počas tohto obdobia sa preukázalo, že stopové prvky hrajú hlavnú úlohu či už pri biologických činnostiach,

environmentálnych pozorovaniach alebo charakterizácii materiálov. Štúdiom environmentálnej problematiky sa tiež významnou mierou potvrdilo, že distribúcia, mobilita a biologická dostupnosť stopových prvkov zásadne závisí na ich chemických a fyzikálnych spôsoboch viazania v prírodných systémoch. Je známe, že napr. arzén je extrémne toxický v anorganických formách, ale relatívne neškodný ako arzenobetain a bežné špecie As v rybách. Zlúčeniny organocínú, z ktorých najznámejší je tributylcín (čínidlo proti usadeninám), sú všeobecne toxiknejšie než anorganické špecie Sn. Známe je, že Cr(VI) je karcinogénny, kým Cr(III) je esenciálnym prvkom pre človeka.

Kým koncept „špeciácia prvkov“ v zmysle rozlíšenia frakcií celkového obsahu prvku podľa niektorých osobitých vlastností (napr. toxicita alebo biodostupnosť) v 50tych rokoch minulého storočia rástol pomaly, na konci 80tych rokov nastal v tejto oblasti prudký rozvoj. Bolo to spôsobené predovšetkým tým, že inštrumentálna technika dosiahla potrebnú mieru detekcie pre meranie (ultra)stopových koncentrácií prvkov v malých frakciách environmentálnych a biologických vzoriek (prispel k tomu predovšetkým rozvoj ICP-MS). Podľa súčasne platných definícií Medzinárodnej únie pre čistú a aplikovanú chémiu (IUPAC, 2000) [1] možno uviesť, že (I) špeciálna analýza je analytická aktivita na identifikáciu a/alebo stanovenie množstva jednej alebo viac špecií vo vzorke; (II) chemické špecie sú špecifické formy prvku definované izotopickým zložením, elektronovým alebo oxidačným stavom a/alebo komplexnou alebo molekulovou štruktúrou; (III) špeciácia prvku je rozdelenie na jeho definované chemické špecie v konkrétnom systéme; (IV) frakcionácia je operačne definovaná „špeciácia“ – podľa IUPAC je označenie špeciácia v tomto prípade nesprávny. Špeciálna analýza poskytuje informácie potrebné na opis a hodnotenie vplyvov aktívnych špecií, ktoré nie je možné získať z výsledkov celkových obsahov prvkov. Predstavuje významný prostriedok na hodnotenie a zlepšenie environmentu a kvality života. Medzi hlavné zmysluplné a užitočné ciele a projekty, ktoré využívajú špeciálne informácie patria (I) stanovenie chemických a

fyzikálnych vlastností stopových prvkov a ich vzájomné pôsobenie v rôznych biogeochemických systémoch; (II) toxicita prvkových špecií, resp. ich esencionalita; (III) špecie prvkov ako environmentálne znečistenie a ohrozenie pracovného prostredia; (IV) špecie prvkov, ľudské zdravie a výživa.

Tieto informácie sú veľmi potrebné pre priamy dopad na zlepšenie kvality produktov, postupov výroby, zníženie zdravotných rizík spojených s toxickými špeciami a kontrolu environmentu. Posledných 30 rokov bol zaznamenaný exponenciálny nárast publikácií, ktoré sa venujú spomínaným oblastiam.

V súčasnej dobe hlavnou úlohou špeciálnej analýzy je charakterizácia najdôležitejších foriem prvkov za účelom pochopenia vzájomných transformácií medzi nimi a následne pomocou týchto informácií hodnotiť napr. mieru znečistenia, toxicity alebo biologickej aktivity študovaného objektu. Je to disciplína, v ktorej je potrebná spolupráca vedcov mnohých rozdielnych vedeckých odborov: chemikov, toxikológov, biológov, pedológov a sedimentológov, geológov, fyzikov a špecialistov z odboru výživy a medicíny – všetci vyžadujú tento typ informácií.

Jednoznačne slabou stránkou špeciálnych postupov nie sú samotné postupy merania, ale kroky pred stanovením, t.j. odber vzorky a jej uchovávanie, izolácia a separácia špecie bez zmeny z pôvodnej matrice a bez porušenia rovnovážneho stavu s ostatnými špeciami vo vzorke. Dodržať tieto podmienky je hlavnou a najdôležitejšou etapou celého postupu. Dokonca aj techniky a metódy *in-situ* špeciálnej analýzy musia dodržiavať postupy zabezpečenia neporušenosti vzorky v jej prirodzenom prostredí.

V súčasnej dobe sa však najviac používa postup, kedy sa vzorky odoberú a po doručení do laboratória určitým spôsobom upravujú. Je zrejmé, že takýto praktický postup má nesporné riziká s ohľadom na možné premeny pôvodných špecií pri stabilizácii vzorky a predúpravách postupoch pred analýzou. Konkrétny problém je napr. pri extrakcii zložky z tuhej matrice tak, aby sa zachovala molekulová identita analytu.

2. Metódy

2.1. Analýza tuhých vzoriek

Pre riešenie mnohých environmentálnych a geologických problémov, ktoré sú spojené so stanovením špecií, sú najvhodnejšie priame nedeštruktívne metódy pre špeciáciu v tuhých látkach. Pre priame stanovenie konkrétnych špecií existuje pomerne málo detekčných metód. Medzi ne patria napr. rtg. metódy, Mössbauerova spektroskopia, nukleárna magnetická rezonancia, elektrónová spinová rezonancia. V poslednej dobe sa významne rozšírili aplikácie rtg. metód, napr. *micro-XANES* (μ *X-ray absorption near edge structure*), *micro-EXAFS* (μ *X-ray absorption fluorescence*), pretože techniky poskytujú *in situ* informácie a nevyžadujú úpravu vzorky. Užívatelia si však musia byť vedomí, že k porušeniu integrity špecií môže dôjsť aj počas uchovávania a transportu vzorky.

Rtg. mikrotechniky našli uplatnenie vo veľkostnej frakcionácii atmosferických tuhých častíc. Veľký význam pri hodnotení environmentálneho znečistenia ovzdušia má charakterizácia prvkových špecií v tuhých časticiach. Cenné informácie obsahujúce pôvod, tvorbu, transport a chemické reakcie týchto špecií nie je možné získať iným spôsobom z konvenčných objemných vzoriek.

V ostatnom čase sa objavilo množstvo štúdií o špeciálnej analýze pomocou jednej alebo niekoľkých rtg. spektrometrických metód, ktoré využívajú synchrotrónne žiarenie. Synchrotrónne XRF (*X-ray fluorescence*) a XANES sa využívajú napr. na sledovanie distribúcie špecií prvkov v rastlinnom materiáli, v pôdach a sedimentoch viazané na jednotlivé minerály v jednotlivých vrstvách a hĺbkových profiloch [2,3]. Tieto informácie je potrebné doplniť napr. pre objasnenie príčin často citovanej kontaminácie As vo vodách v Indii a Bangladéši, pretože nestačia len informácie o jednotlivých špeciách As vo vode, ale je potrebná detailná špeciálna analýza aj ostatných toxických prvkov, ich reaktivita a väzby v rôznych mineráloch a horninách [4].

Analytické nedeštruktívne metódy ako synchrotrónne RTG a PIXE (*particle induced X-ray emission*) sú súčasne rýchlo sa rozvíjajúce metódy pre zobrazovanie prvkov v geológii, napr. v horninách v μ m alebo menšej

veľkosti [5]. Synchrotrónne μ -XRF s LA-ICP-MS (*laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*) bolo použité na štúdium migrácie Cs v *Opalinus* íloch, ktoré boli navrhnuté použiť do materskej horniny pre uloženie vysokoradioaktívneho odpadu [6]. Obe metódy umožňujú signifikantné zvýšenie zobrazovacích možností a robustnosti pri kvantifikácii prvkových rozložení v heterogénnych médiách.

Významné miesto v špeciálnej analýze tuhých geologických materiálov má laserová ablácia vzoriek v spojení s ICP-MS. Merania s vysokou rozlíšiteľnosťou boli použité napr. pre merania izotopov síry vo vode zadrživanej v sedimentoch (*porewater*), zachytené ako pevné Ag_2S v DGT (*diffusion gradient in thin films*) polyakrylamidových géloch a skúmané pri priestorovom rozlíšení 100 pm [7].

Metódy, ktoré sa rutinne používajú pre špeciálnu analýzu tuhých vzoriek sú: vysokorozlišovacia elektrónová mikroskopia a elektrónový mikroanalýzátor, XAFS (*X-ray absorption fine structure spectroscopy*), kombinácia XRF a Ramanovej spektroskopie, ktoré sa využívajú v environmentálnej analýze, napr. väzby aktinidov a štiepných produktov na humínové kyseliny a íly [8]. Ostatné metódy aj vzhľadom k cenám a vysokým finančným prevádzkovým nákladom sú využívané v špecializovaných výskumných laboratóriách.

2.2. Analýza kvapalných vzoriek

Najviac rozšírené metódy špeciálnej analýzy sú spojené techniky (*hyphenated techniques*) – predovšetkým chromatografické separácie s vysokocitlivými a selektívnymi detektormi, ktoré pracujú s kvapalnými vzorkami.

Najviac využívané sú spojenia: LC-ICP-MS (kvapalinová chromatografia s ICP-MS), GC-MIP-OES (plynová chromatografia s optickou emisnou spektrometriou s mikrovlnne indukovanou plazmou) a v posledných 15 rokoch sa v špeciálnej analýze výrazne využívajú techniky s ICP-MS (izotopové zried'ovanie, špecifická izotopová zried'ovacia analýza špecií). Za ostatných 15 rokov cca 1/3 všetkých publikácií používa ICP-MS ako detekčný systém. Výrazné rozširovanie ďalších analytických metód zo

špecializovaných analytických chemických laboratórií do laboratórií pre rutinné analýzy nie je zatiaľ významne badateľný. Novinkou v tomto smere je automatizovaný špeciálny analyzátor (ASA) pre stanovenie ortuťových špecií.

3. Separácia

3.1. Chromatografické techniky

Spojenie plynovej a vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie so spektrometrickými detekčnými metódami je v súčasnej dobe využívané v špeciálnej analýze najviac a mnohé postupy sa využívajú už aj v rutinných laboratóriách a sú zaradené v US EPA a NIOSH normách. Kým v minulosti to boli spojenia s atómovou absorpčnou spektrometriou, v súčasnej dobe sú využívané predovšetkým spojenia s ICP-MS, kvôli jej vysokej citlivosti a jednoduchému spojeniu. Systémy využívajúce atómovú fluorescenčnú spektroskopiu pre detekciu sú dostatočne citlivé pre hydridotvorné prvky a ortuť [9,10].

Takéto štandardné metódy sú dostupné napríklad pre (I) metylortuť vo vode (US EPA 1630); (II) špeciáciu ortuti v pôdach a sedimentoch (US EPA 3200); (III) špeciáciu organických zlúčenín cínu vo vzduchu (NIOSH 5504); (IV) špeciáciu organických zlúčenín cínu v morskej a povrchovej vode (US EPA 282.3); (V) stanovenie chrómu(VI) v pôdach, kaloch a sedimentoch (US EPA 3060A); (VI) stanovenie špecií arzénu vo vodách (US EPA 1632) atď.

Vypracované metódy je možné nájsť na internetových adresách nasledovných agentúr (I) EPA *Test Methods*; (II) NEMI *National Environmental*; (III) EVISA; (IV) NIOSH *Manual of Analytical Methods (Centers for Disease Control and Prevention)*; (V) OECD *Guidelines for the Testing of Chemicals*.

3.2. Nechromatografické techniky

Napriek významným pokrokom v oblasti využívania spojených chromatografických techník s atómovou, resp. hmotnostnou spektrometriou je dôležité si uvedomiť, že chromatografické techniky predstavujú len malú časť separačných postupov. Pre selektívnu separáciu prvkovej špecie z mnohoprvkovej zložitej matrice prírodných

materiálov je často potrebné spracovať vzorku s ohľadom na jej základné chemické vlastnosti aj bez použitia chromatografických techník. Tieto nechromatografické techniky špeciálnej analýzy sú vo všeobecnosti dostupnejšie a rýchlejšie [11].

3.2.1. Extrakčné techniky

Extrakcia sa často využíva na odstránenie všetkých špecií zo vzorky a pre následné ďalšie separačné kroky. V tomto zmysle je považovaná za predúpravný krok. V menej prípadoch sa využíva na separáciu jednej alebo skupiny špecií. Najviac využívané sú nasledovné techniky: klasická roztoková – kvapalina/kvapalina (LLE), extrakcia tuhou fázou (SPE), mikroextrakcia tuhou fázou (SPME), *single-drop* mikroextrakcia (SDME), extrakcia v superfluidných kvapalinách (SFE), urýchlená roztoková extrakcia (ASE), enzymatická extrakcia, kapilárna a gélová elektroforéza, *cloud point* extrakčné techniky (CPE), extrakcia z plynnej fázy, derivatizačno-extrakčné postupy a ďalšie nové techniky [12].

Pre geochemické štúdium sedimentov a pôd sa často využívajú sekvenčné extrakčné postupy – hovoríme však o frakcionácii a nie špeciácii [13-15].

3.2.2. Derivatizačné techniky

Analytickú citlivosť možno zvýšiť pomocou derivatizačného kroku pred analýzou. Využívajú sa predovšetkým na špeciáciu prírodných organokovových látok. Môže ísť o (I) selektívnu redukciu, ktorá je založená na rozdieloch redukčných potenciálov jednotlivých špecií (napr. As, Hg, Se, Sb vo vodách, potravinách, biologických materiáloch) alebo o (II) metódy využívajúce rozdielnu prchavosť špecií (napr. zlúčeniny Hg v pôdach a sedimentoch, Pb vo vodách a benzínoch, Ni a V v rope).

3.2.3. Kombinované techniky

Využívajú sa viaceré predúpravné a separačné techniky. Napr. koprecipitácia s následnou derivatizačnou technikou (špecie As v environmentálnych vzorkách), aplikácie *cloud point* extrakcie ako separačný a preconcentračný krok (špecie Cr, Sb vo vodách), použitie sorbentov a následný

rozklad alebo termická desorpcia (špecie Hg vo vzduchu, vodách). Prehľad preconcentračných postupov ako predúpravného kroku pre analýzu environmentálnych vzoriek je uvedený v prácach [12,16].

Niektoré súčasné poloautomatizované spojené metódy, ktoré už zahrnuli proces predúpravy vzorky, dosahujú lepšiu reprodukovateľnosť a znižujú čas analýzy. Vývoj v tomto smere smeruje tiež k uľahčeniu lúžiacich postupov. Napr. rôzne typy vzájomných pôsobení (mikrovlnné ožarovanie, ultrazvukové miešanie, vysokotlakové pôsobenie, atď.) umožňujú vylúhovanie analytu z matrice vzorky pri uchovaní pôvodných špecií.

4. Kalibrácia

Väčšina stanovení prvkových špecií je vykonávaná porovnávacím spôsobom pomocou setu kalibračných vzoriek známeho zloženia. Sú možné rôzne kalibračné postupy: externé kalibračné postupy, pri ktorých vzorka a zodpovedajúci kalibrant sú merané oddelene a nie pri identických meraciach podmienkach a preto vyžadujú štandardný referenčný materiál, ktorým potvrdia oprávnenosť a platnosť výsledkov.

Pre interné kalibračné postupy sa najviac využíva metóda prídavku štandardu a izotopová zriedovacia technika so špecifickou špeciou.

Kým pre stanovenie celkových obsahov sú komerčne dostupné kalibračné štandardy pre prakticky všetky prvky periodickej tabuľky v anorganickej forme alebo aj organicky viazané, táto situácia je iná v prípade špeciálnej analýzy. Nedostatok dostupných štandardov pre špeciáciu súvisí s ich stabilitou, možnými zmenami počas úpravy vzorky, problémy s neúplnou separáciou zo zmesi špecií. Adsorpcia špecií na stenách nádob, zloženie rozpúšťadla, odparovanie rozpúšťadla, pH, prítomnosť okysličovadiel, teplota, materiál nádob, vzduch nad roztokom – všetky tieto parametre ohrozujú stabilitu štandardných roztokov pre špecie.

5. Referenčné materiály

Certifikované referenčné materiály (CRM) sú v laboratórnej praxi hlavným nástrojom na monitorovanie kvality získaných výsledkov. Podobne aj v oblasti špeciálnej analýzy je potreba vhodných CRM pre vypracovanie a

validáciu metódy a následne pre overovanie správnosti a zabezpečenie kvality. Dostupnosť CRM je ďalším problémom špeciálnej analýzy. Organizácie ako *National Institute for Environmental Sciences* (NIES, Japonsko) a *National Research Council* (NRCC, Kanada) v roku 1980 zorganizovali medzinárodné porovnávacie štúdie pre stanovenie metylortuti v biologických matriciach a organocínu v environmentálnych matriciach. Po roku 1988 Európska komisia cez BCR program zahájila sériu projektov s cieľom zlepšenia kvality špeciálnych meraní pre Al, As, Hg, Pb, Se v rôznych environmentálnych a biologických matriciach a pre extrahovateľné formy stopových prvkov v pôdach a sedimentoch. Tieto aktivity neskôr vyústili do prípravy niekoľkých CRM. Výrobcom a zoznam komerčne dostupných CRM je možné nájsť na *Virtual Institute for Reference Materials*, <http://www.virm.net>

6. Záver

Napriek významnému rozvoju rôznych kombinovaných prístupov pre špeciáciu prvkov, rutinné aplikácie v environmentálnej oblasti nedržia krok s týmto vývojom. Rutinné merania si vyžadujú robustné analytické postupy a jednoduché malé a spoľahlivé prístroje. Tieto podmienky je veľmi ťažké plniť najmä pri riešení environmentálnych a geologických problémov, pri ktorých vzrastá potreba vykonávať analýzy na úrovni heterogenity prírodných materiálov (v μm a nm mierkach) a navyše pri zachovaní jej pôvodných vlastností pri odbere, uchovávaní a počas prípravy na detekciu. V budúcnosti bude potrebné ďalšie zdokonalenie, ale aj zjednodušenie existujúcich metód pre priamu špeciálnu analýzu tuhých heterogénnych vzoriek. Z toho vyplýva jasná potreba zlepšiť multidisciplinárnu spoluprácu a podporiť komunikáciu o výsledkoch výskumu s výrobcami a konečnými užívateľmi (napr. legislatívcami, rutinnými kontrolnými laboratóriami).

Práca vznikla v rámci riešenia projektu, ktorý je finančne podporovaný grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0274/13.

Literatúra

1. D.M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.G. Danielsson, H. Muntau, H.P. Van Leeuwen, R. Lobinski, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1453-1470
2. C.I.E. Wiramanaden, K. Liber, I.J. Pickering, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5389-5394
3. E. Donner, T. Punshon, M.L. Guerinot, E. Lombi, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 3287-3298
4. D. Chakraborti, S.C. Mukherjee, S. Pati, M.K. Sengupta, M.M. Rahman, U.K. Chowdhury, D. Lodh, C.R. Chanda, A.K. Chakraborty, G.K. Basul, *Environ. Health Perspect.* 111 (2003) 1194-1201
5. T. Calligaro, Y. Coquino, L. Pichon, B. Moignard, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 269 (2011) 2364-2372
6. H.A.O. Wang, D. Grolimund, L.R. Van Loon, K. Barmettler, C.N. Borca, B. Aeschmann, D. Günther, *Anal. Chem.* 83 (2011) 6259-6266
7. A. Widerlund, G.M. Nowell, W. Davison, D.G. Pearson, *Chem. Geol.* 291 (2012) 278-285
8. R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso, K.G. Heumann, *Handbook of elemental speciation I., Techniques and methodology*, Chichester, John Wiley & Sons, 2003
9. Y.K. Chan, P.T.S. Wong, *Trace element speciation: analytical methods and problems*, CRC Press, Boca Raton, 1989
10. J.C. Van Loon, R.R. Barefoot, *Analyst* 117 (1992) 563-570
11. M.A. Vieira, P. Grinberg, C.R.R. Bobeda, M.N.M. Reyes, R.C. Campos, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 459-476
12. R. Clough, L.R. Drennan-Harris, C.F. Harrington, S.J. Hill, J. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1185-1224
13. D. Mackových, J. Nováková, H. Šoltýsová, *Experimental works in heavy metal speciation of stream sediments*, Comenius University, Bratislava, 1999
14. J. Kubová, P. Matúš, M. Bujdoš, I. Hagarová, J. Medved', *Talanta* 75 (2008) 1110-1122
15. H.K. Okoro, O.S. Fatoki, F.A. Adekola, B.J. Ximba, R.G. Snyman, *A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments*, *Open Access Scientific Reports* 1:181, doi:10.4172/scientificreports.181, 2012
16. O.T. Butler, W.R.L. Cairns, J.M. Cook, C.M. Davidson, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 177-216

BIOSORBENTY – MOŽNOSTI ICH VYUŽITIA NA EXTRAKCIU TUHOU FÁZOU V STOPOVEJ ANALÝZE TOXICKÝCH KOVOV VO VODÁCH

Lenka Okenicová¹, Mária Žemberyová¹ a Alexandra Šimonovičová²

¹ Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina CH2, 842 15 Bratislava

² Katedra pedológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina B2, 842 15 Bratislava
machackoval@fns.uniba.sk

Abstrakt

Toxické kovy sú považované za významné a vysoko toxické polutanty v životnom prostredí. Vypracovanie spoľahlivých metód na stanovenie kovov na stopových a ultrastopových koncentračných úrovniach je v analytickej chémii a environmentálnych vedách veľmi dôležité. Pre tieto účely sa rýchlo vyvíjali nové metódy na predúpravu vzorky ako separácia, skoncentrovanie, alebo špeciácia pred ich stanovením. Biosorpcia sa stala atraktívnym nástrojom pre extrakčné techniky s využitím extrakcie tuhhou fázou. Tento prehľadový článok zahŕňa vybrané biosorbenty (riasy, baktérie, vláknité huby a kvasinky) ako nové sorbenty použité na extrakciu tuhhou fázou kovových iónov z rôznych vodných vzoriek. Literárny prehľad za posledných desať rokov (2002-2012) ponúka kritický pohľad použitia týchto nových sorbentov v stopovej analýze kovov.

Kľúčové slová

Biosorbenty, SPE, atómová spektrometria, stopová analýza, vody

1. Úvod

Toxické kovy majú negatívny dopad nielen na okolité životné prostredie, ale predovšetkým na zdravie ľudí. Jedným z najvýznamnejších cieľov analytickej chémie je vypracovanie spoľahlivých, jednoduchých, ekologicky bezpečných, selektívnych a citlivých postupov na stanovenie toxických kovov na veľmi nízkej koncentračnej úrovni. Aplikácie postupov skoncentrovania sú zvlášť vhodné pre analýzy vzoriek životného prostredia,

medzi ktoré patria aj rôzne typy vôd, pretože s ich pomocou možno znížiť interferencie pri spektrálnom stanovení kovov, ktoré spôsobujú systematickú chybu.

Extrakcia tuhhou fázou (SPE) predstavuje v súčasnosti široko používanú metódu na separáciu a skoncentrovanie kovov v analytickej chémii. Súčasným trendom v rozvoji extrakčných techník je vývoj a aplikácie nových sorbentov s vysokou retenčnou kapacitou a selektivitou [1]. V ostatných rokoch bola veľká pozornosť venovaná použitiu biologických mikroorganizmov, ako sú riasy, baktérie a huby, a to vďaka ich schopnosti absorbovať ióny kovov z roztokov. Biosorpcia sa stala veľmi atraktívnym nástrojom v SPE metódach, pretože v sebe zahŕňa všetky výhody SPE, ktoré sú v súlade s princípmi zelenej chémie. Cieľom príspevku je na základe spracovaného literárneho prehľadu za obdobie od roku 2002 do roku 2012 poskytnúť čitateľovi komplexnejší pohľad na problematiku uvedenia procesov biosorpcie ako analytického nástroja na zlepšenie inštrumentálnej analýzy.

2. Bioakumulácia a biosorpcia

Mikroorganizmy dokážu akumulovať širokú paletu kovov z vonkajšieho prostredia. Schopnosť prijímať a kumulovať kovy majú živé i mŕtve bunky, produkty metabolizmu buniek, polysacharidy a tiež zložky bunkových stien. Biosorpcia predstavuje novú „zelenú“ techniku využívanú v bioremediačných procesoch, ktorá má schopnosť odstrániť a degradovať toxické organické i anorganické polutanty z prírodných a odpadových vôd, pôd a kalov [2,3]. Bolo publikovaných viacero prehľadových článkov popisujúcich nielen teoretické princípy biosorpcie [4-13], ale tiež využitie mikroorganizmov ako tuhých sorbentov v postupoch skoncentrovania kovov extrakciou tuhhou fázou [1,14-16].

Mikrobiálny príjem kovov možno rozdeliť do dvoch hlavných fáz. V prvej fáze, ktorú je možné pozorovať hlavne u mŕtvych buniek, sa uskutočňuje na metabolizme nezávislé naviazanie alebo adsorpcia kovových iónov na bunkové steny alebo iné vonkajšie povrchy buniek, teda vedie k interakcii medzi iónom kovu a funkčnými skupinami prítomnými na povrchu buniek [13,17]. Táto fáza predstavuje

veľmi rýchly proces, kedy môžu byť adsorbované pomerne veľké množstvá kovov. Druhá, oveľa pomalšia fáza, je na metabolizme závislý transport iónu kovu cez bunkovú membránu, ktorý je ovplyvnený fyziologickým stavom buniek ako aj vlastnosťami a zložením rastového média.

Biosorpcia a/alebo bioakumulácia sa ukázala ako ekonomická a účinná alternatívna metóda pre odstránenie kovov a ich skoncentrovanie z roztokov. Rôzne špecie kovu majú nielen rozdielne nutričné a toxické vlastnosti, ale často i rôzne sorpčné vlastnosti, čo sa využíva pri špeciálnej analýze. Pri vývoji analytického postupu musia byť skúmané a hneď na začiatku optimalizované nasledujúce parametre: pH vzorky, čas kontaktu biomasy a iónov kovu a vplyv ostatných iónov prítomných v roztoku [18,19].

3. Biosorbenty najčastejšie použité pri SPE

3.1. Riasy

Riasy sú taxonomicky rôznorodé organizmy, ktoré obsahujú chlorofyl a sú schopné vykonávať fotosyntézu [20]. Riasy majú špecifické vlastnosti, ktoré ich predurčujú k využitiu ako biosorbentov toxických látok. Jednotlivé druhy rias sa výrazne odlišujú predovšetkým štruktúrou a chemickým zložením bunkovej steny, čo výrazne vplýva na mechanizmus retencie kovov. Bunkové steny rias sú oveľa zložitejšie než u húb a baktérií. Bunková stena hnedých rias sa skladá z troch základných komponentov: 2-20 % celulózy, 10-40 % kyseliny alginovej a 5-20 % fucoidanu [20]. Bunková stena červených rias obsahuje agar, funori, porfysan a karagénan zodpovedný za klzkú textúru [12]. Najjednoduchším a zároveň najrozmanitejším druhom sú zelené riasy, ktoré obsahujú najmä pektínové látky a celulózu [20].

Na skoncentrovanie a špeciáciu kovov v SPE systémoch boli za študované obdobie použité nasledovné druhy rias: *Chlorella vulgaris* [21-23], *Pilayella littoralis* [24,25] a *Yamadazyma spartinae* [26]. Tieto druhy rias boli imobilizované najčastejšie na silikagéle [21,22,24,25], ďalej bola použitá anexová živica [23] a nanočastice TiO_2 [26].

Veľmi zaujímavé z hľadiska posúdenia toxicity prvkov je stanovenie samotných špecií prvkov. Martínez a kol. [22] vyvinuli novú metódu skoncentrovania a špeciácie Hg^{2+} a CH_3Hg^+ vo vzorkách vodovodnej, morskej a odpadovej vody s použitím mikrokolón obsahujúcich zelenú riasu *C. vulgaris* imobilizovanú na silikagéle v kombinácii s detekciou technikou atómovej absorpčnej spektrometrie s generovaním studených pár (CVAAS). Selektívnu elúciu jednotlivých foriem Hg dosiahli sekvenčnou elúciou s 0,03 M HCl v prípade CH_3Hg^+ a 1,5 M HCl pre Hg^{2+} . Anorganickej špeciácii Cr^{3+} a Cr^{6+} v riečnej a vodovodnej vode sa venovali Zou a kol. [23], ktorí použili dvojkolónový sekvenčný dávkovací systém spojený s elektrotermickou atómovou absorpčnou spektrometriou (ETAAS). Na prvej minikolóne naplnenej biosorbentom *C. vulgaris* selektívne zachytávali len Cr^{3+} a na druhej, ktorá obsahovala anexovú živicu 717, zasa Cr^{6+} .

3.2. Baktérie

Baktérie majú veľmi komplexnú bunkovú stenu, ktorá sa navonok môže správať ako selektívny extraktant jednoduchým napodobňovaním najvhodnejších extrakčných podmienok, ako sú napr. veľký pomer povrchu ku objemu a obsah dostatočného množstva potenciálne aktívnych chemisorpčných miest na bunkovej stene. Povrch bunky obsahuje množstvo funkčne a štruktúrne odlišných proteínov, ktoré sa výrazne odlišujú od gram-pozitívnych po gram-negatívne baktérie [26]. Použitiu živých a mŕtvych bakteriálnych buniek ako SPE sorbentov v špeciálnej analýze sa podrobne venuje prehľadový článok Allera a Castra [26]. Použitie živých bakteriálnych buniek má niektoré nevýhody, napr. častokrát problematické zachovanie sterilných podmienok v celom separačnom procese, živé bunky možno pri priamom usporiadaní použiť len jednorazovo [26]. Naopak mŕtve bakteriálne bunky, vo väčšine prípadov upravené lyofilizáciou, možno veľmi jednoducho použiť v kontinuálnych prietokových systémoch, kedy sú bunky imobilizované na vhodnom tuhom podklade naplnené do kolón. Výhodou aplikácie bakteriálnych buniek imobilizovaných na

tuhom podklade je možnosť viacnásobného použitia.

Spomedzi všetkých biosorbentov práve bakteriálne bunky sú za posledných 10 rokov najširšie používané v stopovej analýze vôd, o čom svedčí i množstvo uvedených aplikácií. Môžeme vidieť, že väčšina metód bola vyvinutá na separáciu kovov [27-51,53] ako aj organokovových zlúčenín, ako je metylortuť [52]. Z hľadiska účinnosti separácie boli dosiahnuté veľmi dobré faktory skoncentrovania v rozmedzí od 10 [42] až po 1300 [43]. Za posledné obdobie sa do popredia dostali aplikácie nanomateriálov, napr. nanočastíc TiO_2 [37,43], nanočastíc SiO_2 [48] alebo viacvrstvových uhlíkových nanorúrok [39,51] ako imobilizačných materiálov, nakoľko práve pri ich použití boli dosiahnuté najvyššie faktory skoncentrovania a najnižšie detekčné limity. Tyburska a Jankowski [44] vyvinuli metódu skoncentrovania selénu v tvrdej pitnej vode a minerálnej vode s použitím živých bakteriálnych buniek *Lactobacillus plantarum* imobilizovaných na silikagéle v kombinácii s jeho stanovením technikou optickej emisnej spektrometrie s mikrovlnne indukovanou plazmou a kontinuálnym zavádzaním práškovej vzorky (CPI-MIP-OES). Pri 1000-násobnom skoncentrovaní dosiahli pre techniku OES veľmi nízky detekčný limit $0,06 \mu\text{g l}^{-1}$.

Tematikou aplikácie bakteriálnej biomasy sa v súbore svojich prác zaoberali Tuzen a kol., ktorí na skoncentrovanie a špeciáciu rôznych kovov vo vodách použili viaceré biomasy bakteriálneho pôvodu, ako *Bacillus sphaericus* [31-33], *Bacillus thuringiensis* var. israelensis [35,36], *Penicillium italicum* [49], *Pseudomonas aeruginosa* [50,51], *Staphylococcus aureus* [52] a *Streptococcus pyogenes* [53].

Tuzen so spolupracovníkmi sa ako jediní za posledných desať rokov zamerali i na špeciáciu prvkov s využitím bakteriálnej biomasy. Autori [31] navrhli metódu špeciácie Cr^{3+} a Cr^{6+} v prírodných vodách založenú na selektívnej biosorpcii Cr^{3+} na biosorbente *Bacillus sphaericus* imobilizovanom na Diaion SP-850 pri pH 5. Koncentráciu Cr následne stanovili technikou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS)

a dosiahli detekčný limit $0,50 \mu\text{g l}^{-1}$. Koncentráciu Cr^{6+} vypočítali z rozdielu koncentrácií medzi celkových chrómom, ktorý stanovili po redukcii koncentrovanou H_2SO_4 a etanolom, a Cr^{3+} . Rovnaký princíp špeciácie využili títo autori aj pri stanovení As^{3+} a As^{5+} v prírodných vodách vo svojej ďalšej práci [53]. As^{3+} selektívne zachytávali na biosorbente *Streptococcus pyogenes* imobilizovanom na živici Sepabeads SP 70. Koncentráciu As^{3+} a celkového arzénu (po redukcii s KI a kyselinou askorbovou) stanovili technikou atómovej absorpčnej spektrometrie s generovaním hydridov (HGAAS), dosiahnutý detekčný limit bol $0,013 \mu\text{g l}^{-1}$.

Tuzen a kol.[52] sa zaoberali tiež špeciáciou organokovových prvkov, konkrétne Hg^{2+} a CH_3Hg^+ v prírodných vodách. Použili mikrokolóny obsahujúce bakteriálne bunky *Staphylococcus aureus* imobilizované na Dowexe Optipore V-493 v kombinácii s detekciou technikou HGAAS. Selektívnu elúciu jednotlivých foriem Hg dosiahli sekvenčnou elúciou s $0,1 \text{ M HCl}$ v prípade CH_3Hg^+ a 2 M HCl pre Hg^{2+} v rozmedzí pH 2-6. Pri 25-násobnom skoncentrovaní tak dosiahli detekčné limity $2,5 \mu\text{g l}^{-1}$ pre Hg^{2+} a $1,7 \mu\text{g l}^{-1}$ pre CH_3Hg^+ .

3.3. Mikroskopické huby

Huby predstavujú veľkú a veľmi rôznorodú skupinu eukaryotických organizmov, z tohto dôvodu majú z mikroorganizmov len tri skupiny húb praktický význam, a to plesne, mikroskopické vlákňité huby a kvasinky. Ako bolo pozorované v mnohých prípadoch, predovšetkým vlákňité mikroskopické huby a kvasinky sú schopné viazať kovové prvky [12]. V našom príspevku sme sa preto zamerali na tieto dve skupiny húb a ich využitie ako biosorbentov v SPE.

3.3.1. Mikroskopické vlákňité huby

Kľúčovou vlastnosťou mikroskopických vlákňitých húb z hľadiska ich analytických aplikácií je ich vysoká selektivita. Na separáciu, skoncentrovanie a prípadnú špeciáciu toxických kovov vo vodách boli použité viaceré vlákňité huby ako biosorbenty, napr. *Alternaria solani* [54], *Aspergillus fumigatus* [55], *Aspergillus niger* (*A. niger*) [56-59]. Tuzen a kol. [54] vyvinuli metódu

špeciácie, skoncentrovania a stanovenia As^{3+} a celkového As v prírodných vodách. Výlučne ióny As^{3+} boli selektívne sorbované biosorbentom *Alternaria solani* imobilizovanom na Diaion HP-2MG pri pH 7. Koncentráciu As^{3+} a As^{5+} (ako rozdiel koncentrácie celkového As stanoveného po redukcii s KI a kyselinou askorbovou a As^{3+}) stanovili technikou HGAAS a pri 35-násobnom skoncentrovaní dosiahli detekčný limit pre As^{3+} $0,011 \mu\text{g l}^{-1}$. Jednou z najpoužívanějších vláknitých húb za sledované obdobie je *A. niger* [56-59]. Karunasagar a kol. [58], popísali vo svojej práci metódu stanovenia, skoncentrovania a špeciácie Hg^{2+} a CH_3Hg^+ v prírodných vodách. Použili sklenené kolóny obsahujúce vláknitú hubu *A. niger* imobilizovanú na polysilikátovej matici v kombinácii s detekciou technikou CVAAS. Selektívnu elúciu jednotlivých foriem Hg dosiahli sekvenčnou elúciou s $0,5 \text{ M HCl}$ v prípade CH_3Hg^+ a 3 M HCl pre Hg^{2+} . Špeciácii Cr^{3+} a Cr^{6+} v prírodných a odpadových vodách sa venovali Rao a kol. [59], ktorí použili rovnaký sorbent ako Karunasagar a kol. [58]. Na kolóne selektívne zachytávali len Cr^{3+} v rozmedzí pH 4-8 i v prítomnosti Cr^{6+} . Následne po elúcii s $0,8 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ stanovili koncentráciu Cr^{3+} technikami ETAAS a FAAS. Koncentráciu Cr^{6+} stanovili s rozdielom celkového Cr a Cr^{3+} . Pri optimálnych podmienkach dosiahli detekčné limity $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ pre techniku ETAAS a $145 \mu\text{g l}^{-1}$ pre FAAS.

3.3.2. Kvasinky

Bunková stena kvasiniek obsahuje značné množstvo komplexných organických látok a ich polymérov, ako napr. glukán (28 %), mannán (31 %), bielkoviny (13 %), tuky (8 %), chitín a chitosan (2 %) [1]. Rôzne bunkové komponenty umožňujú rozdielnu distribúciu náboja a geometriu, čím poskytujú kvasinkám možnosť viazať rôzne prvky [1]. Jednotlivé práce, ktoré sa venujú výskumu v oblasti použitia kvasiniek v SPE systémoch, boli zamerané na nasledujúce kovy a nekovy, zaujímavé predovšetkým z environmentálneho hľadiska a z hľadiska ľudského zdravia: Cd [60,63,68-70], Cu [60,63,69], Cr [60,63,69], Zn [60,63,69], Pb

[63,69], Co [60], Fe [60], Sb [64], Mo [66], Hg [72], Pt [67], Pd [62] a Sn [71]. Najreprezentatívnejším zástupcom kvasiniek je rod *Saccharomyces*, z ktorého boli na biosorpciu kovov použité druhy *Saccharomyces carlsbergensis* [60,61] a *Saccharomyces cerevisiae* [62-72]. Vo viacerých prácach boli použité voľné bunky mikroorganizmov, ktoré boli v priamom kontakte s roztokom analytu [62-64,69-71]. Godlewska-Zylkiewicz [62] ako jediná autorka použila na skoncentrovanie a stanovenie Pd vo vodách kombináciu mŕtvych buniek *S. cerevisiae* s elektrotermickou atómovou absorpčnou spektrometriou s priamym dávkovaním suspenzie (SIS-ETAAS) biomasy do grafitovaej kyvety. Caldorin a Menegário [71] použili rovnakú biomasu na špeciáciu Sn^{2+} a Sn^{4+} v riečnej a odpadovej vode, založenú na selektívnej sorpcii Sn^{4+} na biosorbente pri pH 2. Na stanovenie obsahu Sn použili techniku optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES), pričom merali ako vodnú fázu tak i jemnú suspenziu biomasy a roztoku. Dosiahli detekčné limity $1,1 \mu\text{g l}^{-1}$ pre tuhú a $0,7 \mu\text{g l}^{-1}$ pre kvapalnú fázu. Marcelino a kol. [64] vo svojej práci popísali metódu špeciácie, skoncentrovania a stanovenia Sb^{3+} a Sb^{5+} v riečnej a minerálnej vode. Metóda je založená na selektívnej sorpcii Sb^{3+} voľnými bunkami *S. cerevisiae* v prítomnosti Sb^{5+} . Koncentráciu Sb^{3+} stanovili po elúcii so 40 mmol l^{-1} kyselinou sulfanyloctovou pri pH 10 a koncentráciu Sb^{5+} stanovili priamo v roztoku sorpčného supernatantu dvomi spektrálnymi technikami, hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) a ICP-OES. Po skoncentrovaní dosiahli detekčné limity 2 ng l^{-1} pre Sb^{3+} a 5 ng l^{-1} pre Sb^{5+} pri použití techniky ICP-MS a $7 \mu\text{g l}^{-1}$ pre Sb^{3+} a $0,9 \mu\text{g l}^{-1}$ pre Sb^{5+} pri použití ICP-OES. V prípade použitia imobilizovaných buniek boli použité viaceré prístupy [60,61,65-68,72]. Menegário a kol. [68] použili na skoncentrovanie Cd^{2+} v riečnej a morskej vode bunky *S. cerevisiae* imobilizované na agarózovom géle ako spojivo pre difúzne gradienty v technike difúzneho gradientu v tenkej vrstve. Koncentráciu Cd stanovili technikou ICP-OES po sorpcii a následnej elúcii analytu 1 M HNO_3 z agarózovo-kvasinkového gélového disku. Rovnako

vhodné sa ukázali byť i iné tuhé imobilizačné materiály, ako napr. amberlit XAD-4 [65], silikagél [61,70], kontrolované porézne sklo CPG [65,66], alginát vápenatý [67] a Dowex [72]. Menegário a kol. [65] publikovali zaujímavú prácu zameranú na on-line špeciáciu, skoncentrovanie a stanovenie Cr^{3+} a Cr^{6+} vo vodách spojením techník SPE a ICP-OES. Ako sorbent použili bunky *S. cerevisiae* kovalentne imobilizované na CPG. Princíp špeciácie chemických foriem chrómu spočíval v selektívnej retencii Cr^{3+} na imobilizovaných bunkách a Cr^{6+} na CPG sorbente. Samotná špeciácia bola dosiahnutá selektívnou sekvenčnou elúciou 0,05 M HCl pre Cr^{3+} a 2,0 M HNO_3 pre Cr^{6+} .

4. Záver

Výskumy za posledné desaťročie výrazne prispeli nielen k hlbšiemu porozumeniu samotného procesu biosorpcie, ale i k jej využitiu v metodológii extrakcie tuhou fázou. V tomto smere nie sú metódy obmedzené len na separáciu analytov, ale najmä na ich skoncentrovanie a špeciálnu analýzu. Spojenie biosorpcie so spektrometrickými technikami detekcie priniesli významné zlepšenie v oblasti citlivosti a selektivity stopovej analýzy. Rovnako výhodná je i aplikácia biosorbentov imobilizovaných na rôznych tuhých podkladových materiáloch, ktorá sa zaslúžila o zlepšenie retenčných vlastností spojených s jednoduchou elúciou analytov, čoho výsledkom je zvýšenie faktorov skoncentrovania a zníženie detekčných limitov v porovnaní s metódami využívajúcimi komerčné tuhé sorbenty. Celkovo najvyššie faktory skoncentrovania boli dosiahnuté pri použití biologických substrátov imobilizovaných na alternatívnych materiáloch – nanomateriáloch, ako napr. nanočasticiach rôznych oxidov kovov alebo uhlíkových nanorúrkach.

Budúcnosť aplikácií biosorbentov v inštrumentálnej analýze vidíme vo výskume vývoja nových biosorbentov ich *i)* chemickou modifikáciou (napr. polymerizáciou) s cieľom zvýšiť počet väzobných miest na povrchu biomasy, *ii)* genetickou modifikáciou s cieľom zvýšiť ich selektivitu voči špecifickému prvku, sorpčnú kapacitu a zlepšiť akumulačné vlastnosti.

Jednoznačne však môžeme potvrdiť, že biosorbenty ako riasy, baktérie a mikroskopické huby si vydobyli veľmi významné miesto v inštrumentálnej analýze.

Zoznam skratiek

SPE	extrakcia tuhou fázou
CVAAS	atómová absorpčná spektrometria s generovaním studených pár
ETAAS	atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou
FAAS	atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou
ICP-OES	optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
CPI-MIP-OES	technika optickej emisnej spektrometrie s mikrovlnne indukovanou plazmou a kontinuálnym zavádzaním práškovej vzorky
ICP-MS	hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
SIS-ETAAS	atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou s priamym dávkovaním suspenzie (<i>slurry</i>)

Práca bola vypracovaná v rámci projektov Vedeckej grantovej agentúry MŠ SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0156/11; VEGA 1/0332/13 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja MŠ SR (APVV-0583-11).

Literatúra

1. P.H. Pacheco, R.A. Gil, S.E. Cerutti, P. Smichowski, L.D. Martinez, *Talanta* 85 (2011) 2290-2300
2. Z. Aksu, *Process. Biochem.* 40 (2005) 997-1026
3. A. Mundhoo, V.K. Garg, S. Wang, *Environ. Chem. Lett.* 10 (2012) 109-117
4. N. Das, R. Vimala, P. Karthika, *Indian J. Biotechnol.* 7 (2008) 159-169
5. R. Dhankhar, A. Hooda, *Environ. Technol.* 32 (2011) 467-491
6. K. Vijayaraghavan, Y.-S. Yun, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 266-291
7. P.S. Rainbow, *Environ. Int.* 33 (2007) 576-582
8. B. Volesky, *Water Res.* 41 (2007) 4017-4029
9. B. Volesky, *Hydrometallurgy* 71 (2003) 179-190
10. Y. Liu, Y.-J. Liu, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 229-242
11. K. Chojnacka, *Environ. Int.* 36 (2010) 299-307
12. J. Wang, C. Chen, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 195-226
13. K. Dercová, J. Makovníková, G. Barančíková, J. Žuffa, *Chem. Listy* 99 (2005) 682-693
14. A.R. Türker, *Clean: Soil, Air, Water* 35, (2007) 548-557
15. V.A. Lemos, L.S.G. Teixeira, M.A. Bezerra, A.C.S. Costa, J.T. Castro, L.A.M. Cardoso, D.S. de Jesus,

- E.S. Santos, P.X. Baliza, L.N. Santos, *Appl. Spectrosc. Rev.* 43 (2008) 303-334
16. M.G. Pereira, M.A.Z. Arruda, *Microchim. Acta* 141 (2003) 115-131
17. H. Hussein, S.F. Ibrahim, K. Kandeel, H. Moawad, *Electron. J. Biotechnol.* 7 (2004) 38-46
18. B. Godlewska-Zyłkiewicz, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 114-123
19. F. Veglio, F. Beolchini, *Hydrometallurgy* 44 (1997) 301-316
20. T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, *Water Res.* 37 (2003) 4311-4330
21. B. Godlewska-Zyłkiewicz, *Spectrochim. Acta Part B*, 58 (2003) 1531-1540
22. P. Tajés-Martínez, E. Beceiro-González, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, *Talanta* 68 (2006) 1489-1496
23. A.-M. Zou, X.-Y. Tang, M.-L. Chen, J.-H. Wang, *Spectrochim. Acta Part B*, 63 (2008) 607-611
24. E.V. Neide, M. Carrilho, J.A. Nobrega, T.R. Gilbert, *Talanta* 60 (2003) 1131-1140
25. S. Baytak, F. Zereen, Z. Arslan, *Talanta* 84 (2011) 319-323
26. A.J. Aller, M.A. Castro, *Trends Anal. Chem.* 25 (2006) 887-898
27. S. Baytak, A. R. Türker, *Talanta* 65 (2005) 938-945
28. D. Rekha, J.D. Kumar, B. Jayaraj, Y. Lingappa, P. Chiranjeevi, *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 373-378
29. R.K. Kumar, S. Venkateswarlu, K.V. Kumar Reddy, P. Tulasamma, V. Govinda, N.V.V. Jyothi, P. Venkateswarlu, *J. Chem. Pharm. Res.* 3 (2011) 626-634
30. C. Duran, V.N. Bulut, A. Gundogdu, M. Soylak, A.O. Belduz, F.S. Beris, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 335-358
31. M. Tuzen, O.D. Uluzlu, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 549-555
32. M. Tuzen, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1428-1432
33. M. Tuzen, O.D. Uluzlu, C. Usta, M. Soylak, *Anal. Chim. Acta* 581 (2007) 241-246
34. M. Dogru, R. Gul-Guven, S. Erdogan, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 166-173
35. D. Mendil, M. Tuzen, C. Usta, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 357-363
36. M. Tuzen, E. Melek, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* 159 (2008) 335-341
37. Y. Bakircioglu, D. Bakircioglu, S. Akman, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 1015-1020
38. A.R. Türker, S. Baytak, *Anal. Sci.* 20 (2004) 329-334
39. N. Aydemir, N. Tokman, A.T. Akarsubasi, A. Baysal, S. Akman, *Microchim. Acta* 175 (2011) 185-191
40. S. Özdemir, R. Gul-Guven, E. Kilinc, M. Dogru, S. Erdogan, *Microchim. Acta* 169 (2010) 79-85
41. S. Ozdemir, E. Kilinc, *Microchim. Acta* 178 (2012) 389-397
42. G. Güven, M. Demir, G. Başbülbul, J. Food, *Agric. Environ.* 9 (2011) 607-611
43. D. Bakircioglu, G. Ucar, Y. Bakircioglu Kurtulus, *Microchim. Acta* 174 (2011) 367-374
44. A. Tyburska, K. Jankowski, *Anal. Methods* 3 (2011) 659-663
45. S. Baytak, A.R. Türker, *Clean: Soil, Air, Water* 37 (2009) 314-318
46. S. Baytak, E. Kendüzler, A.R. Türker, N. Gök, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 975-983
47. S. Baytak, A.R. Türker, *Curr. Anal. Chem.* 7 (2011) 146-156
48. M.E. Mahmoud, A.A. Yakout, H. Abdel-Aal, M.M. Osman, *Bioresour. Technol.* 106 (2012) 125-132
49. D. Mendil, M. Tuzen, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1171-1178
50. M. Tuzen, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 519-525
51. M. Tuzen, K.O. Saygi, C. Usta, M. Soylak, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1563-1570
52. M. Tuzen, I. Karaman, D. Citak, M. Soylak, *Food Chem. Toxicol.* 47 (2009) 1648-1652
53. D. Uluzlu, M. Tuzen, D. Mendil, M. Soylak, *Food Chem. Toxicol.* 48 (2010) 1393-1398
54. M. Tuzen, K.O. Saygi, I. Karaman, M. Soylak, *Food Chem. Toxicol.* 48 (2010) 41-46
55. M. Soylak, M. Tuzen, D. Mendil, I. Turkekul, *Talanta* 70 (2006) 1129-1135
56. S. Baytak, A. Koçyiğit, A.R. Türker, *Clean: Soil, Air, Water* 35 (2007) 607-611
57. S. Baytak, A.R. Türker, B.S. Çevrimli, *J. Sep. Sci.* 28 (2005) 2482-2488
58. D. Karunasagar, M.V.B. Krishna, P.M. Mohan, J. Arunachalam, *Curr. Sci.* 87 (2004) 1180-1183
59. S.V. Rao, M.V.B. Krishna, J. Arunachalam, *At. Spectrosc.* 27 (2006) 86-92
60. S. Baytak, A.R. Türker, *Microchim. Acta* 149 (2005) 109-116
61. S. Baytak, E. Kendüzler, A.R. Türker, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 3449-3486
62. B. Godlewska-Zyłkiewicz, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 34 (2008) 140-150
63. M. Mapolelo, N. Torto, *Talanta* 64 (2004) 39-47
64. S. Marcellino, H. Attar, D. Lièremont, M.-C. Lett, F. Barbier, F. Lagarde, *Anal. Chim. Acta* 629 (2008) 73-83
65. A. Menegário, P. Smichowski, P.G. Polla, *Anal. Chim. Acta* 546 (2005) 244-250
66. R.A. Gil, S. Pasini-Cabello, A. Takara, P. Smichowski, R.A. Olsina, L.D. Martínez, *Microchem. J.* 86 (2007) 156-160
67. B. Godlewska-Zyłkiewicz, J. Malejko, B. Leśniewska, A. Kojło, *Microchim. Acta* 163 (2008) 327-334
68. A. Menegário, P.S. Tonello, S.F. Durrant, *Anal. Chim. Acta* 683 (2010) 107-112
69. M. Mapolelo, N. Torto, B. Prior, *Talanta* 65 (2005) 930-937
70. A. Zou, M. Chen, Y. Shu, M. Yang, J. Wang, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 392-398
71. R. Caldorin, A.A. Menegario, *Microchim. Acta* 157 (2007) 201-207
72. M.E. Mahmoud, A.A. Yakout, M.M. Osman, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1036-1044

SPEKTROMETRICKÉ STANOVENIE TÁLIA V POVRCHOVÝCH VODÁCH, PÔDACH A PÔDNYCH EXTRAKTOCH

**Peter Matúš, Ján Medved', Milan Kališ,
Martin Urik, Ingrid Hagarová, Marek
Bujdoš a Jana Kubová**

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov,
Prírodovedecká fakulta, Univerzita
Komenského, Mlynská dolina, 842 15
Bratislava
matus@fns.uniba.sk

Abstract

ET AAS was used for the determination of Tl in surface mine waters and soils and their fractions after the application of optimized 3-step BCR sequential extraction. RSD of Tl determination varied in the interval of 2-16 % for waters or 3-19 % for soils and their fractions. The accuracy of results was satisfactory checked by the analysis of various CRM and the method of standard addition. Limit of quantification Tl was 3.6 $\mu\text{g l}^{-1}$ for waters or 150 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for soils and their fractions at linear range up to 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ or 5 mg kg^{-1} Tl, respectively.

Keywords

Thallium, ET AAS, surface mine waters, soils, soil extracts

1. Úvod

Tálium je vysoko toxický kov, ktorý sa v životnom prostredí vyskytuje vo forme dvoch stabilných izotopov (^{203}Tl a ^{205}Tl) s oxidačnými stupňami Tl(I) a Tl(III) v zlúčeninách predovšetkým s kyslíkom, sírou a halogénmi. Zlúčeniny tália vstupujú do atmosféry, hydrosféry, pedosféry a biosféry z antropogénnych zdrojov a sú uvoľňované z geochemickej matrice vo forme rozpustných anorganických zlúčenín alebo rozpustných

komplexov s organickými látkami. Priemerná koncentrácia tália vo vodách sa pohybuje v intervale 1-82 ng l^{-1} , v pôdach býva jeho obsah od 0,1 do 0,8 mg kg^{-1} [1-4].

Na stanovenie nízkych obsahov tália sa pomerne často používa technika ET AAS. Medza stanovenia Tl v roztokoch pri použití vlnovej dĺžky 276,8 nm je dostatočne nízka (0,027-0,5 $\mu\text{g l}^{-1}$) [2]. Presnosť stanovenia Tl, vyjadrená relatívnou štandardnou odchýlkou, sa pohybuje od 4 do 12 % [2].

Cieľom práce bolo stanoviť koncentráciu Tl v povrchových banských vodách, pôdach a ich frakciách.

2. Experimentálna časť

Na stanovenie Tl bol použitý atómový absorpčný spektrometer Perkin-Elmer 3030 (USA) s elektrotermickým atomizátorom HGA 600 a Zeemanovou korekciou spektrálnych interferencií pozadia v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-70. Na meranie boli použité pyrolytické grafitové kyvety, ktoré obsahovali L'vovu platformu. Koncentrácie Tl boli vyhodnotené z výšky pík.

Po optimalizácii pracovných podmienok, teplotného programu kyvety, štúdiu pyrolytických a atomizačných kriviek Tl, skúmaní vplyvu potenciálnych chemických interferentov (napr. anióny Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) a aplikácii dvoch rôznych modifikátorov (zmes dusičnanu paládnateho s dusičnanom horečnatým alebo kyselinou askorbovou) vo viacerých matriciach (redestilovaná voda, povrchová banská voda a roztok 0,5 mol l^{-1} $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ v 0,05 mol l^{-1} HNO_3 , použitý v druhom kroku optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie (viď Tab. 1)) bola zvolená zmes dusičnanu paládnateho s kyselinou askorbovou ako vhodný zmesný modifikátor matrice z dôvodu eliminácie halogenidov pre všetky typy analyzovaných vzoriek, viď Tab. 2 a 3 [1-4].

Tab. 1. Experimentálne podmienky optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie

Krok	Frakcia	Operácia; Činidlo; Pomer objem/hmotnosť; Extrakčný čas
1	Extrahovateľná kyselinou	Extrakcia; 0,11 mol l^{-1} CH_3COOH ; 40/1; 16 h
2	Redukovateľná	Extrakcia; 0,5 mol l^{-1} $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ v 0,05 mol l^{-1} HNO_3 (pH 1,5); 40/1; 16 h
3	Oxidovateľná	1.) Digerovanie vzorky; 2x10 ml konc. H_2O_2 pri 85 °C; 3 h 2.) Extrakcia; 1 mol l^{-1} $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 2); 50/1; 16 h
4	Reziduálna	Otvorený rozklad; HF, HNO_3 , HClO_4 , H_3BO_3 , H_2O_2 pri 80 °C *

* Daný postup bol použitý aj pri rozklade pôd

Tab. 2. Experimentálne podmienky ET AAS stanovenia Tl

Vlnová dĺžka	276,8 nm
Štrbina	0,7 nm
Zdroj žiarenia	Perkin-Elmer EDL systém 1
Výkon lampy	7 W
Objem vzorky	20 µl
Objem modifikátora 1 (roztok 1 g l ⁻¹ Pd vo forme Pd(NO ₃) ₂)	8 µl ~ 8 µg Pd
Objem modifikátora 2 (roztok 10 g l ⁻¹ kyseliny askorbovej)	5 µl ~ 50 µg kyseliny askorbovej
Objem modifikátora 3 (roztok 1 g l ⁻¹ Mg(NO ₃) ₂)	3 µl ~ 3 µg Mg(NO ₃) ₂

Tab. 3. Teplotný program ET AAS stanovenia Tl

Krok	Teplota (°C)	Čas nárastu (s)	Čas zotrvania (s)	Prietok Ar (ml min ⁻¹)
Sušenie	90	10	20	250
	120	10	20	250
Pyrolýza	900	20	10	250
Atomizácia	2000	0	5	0
Čistenie	2400	1	4	250

Tab. 4. Charakterizácia vzoriek banských povrchových vôd

Lokalita / Vzorka	pH	Elektrická vodivosť (µS cm ⁻¹)
<i>Šobov</i>		
Š5	4,21	590
Š8	2,18	6110
Š21	2,82	2620
Š24	2,93	2050
Š25	6,40	-
Š26	6,80	436
<i>Kolársky vrch</i>		
K10/2	7,21	-
K16/2	7,96	-
K24/2	6,40	-

Tab. 5. Charakterizácia vzoriek banských pôd

Vzorka	Opis vzoriek	pH	Elektrická vodivosť (µS cm ⁻¹)
1	Kremenec	-	-
2	Prekremenelá ílová hornina	-	-
3	Prekremenelá zvetralá ílová hornina	1,8	3350
4	Prekremenelá zvetralá ílová hornina	2,0	2380
6	Zvetralá zemina	2,5	1149
7	Zvetralá zemina	2,4	1718
9	Pôda z nekontaminovanej oblasti	5,3	53,2
10	Pôda z acidifikovanej oblasti	3,0	571
13	Pôda z acidifikovanej oblasti	2,8	830
15	Pôda z acidifikovanej oblasti	2,9	760
17	Pôda z acidifikovanej oblasti	3,0	548
19	Pôda z nekontaminovanej oblasti	5,1	43,0
22	Pôdny sediment z boku erozívnej ryhy	3,1	671
23	Pôdny sediment zo dna erozívnej ryhy	3,6	240

Vzorky povrchových vôd (Tab. 4) boli odobrané z banských území Šobov (Banská Štiavnica) a Kolársky vrch (Pezinok) a prefiltrované cez 0,40 µm nitrocelulózový membránový filter, kyslé pôdy (Tab. 5) boli odobrané z banského územia Šobov (Banská Štiavnica) a ich frakcie boli získané po aplikácii optimalizovanej 3-krokovej BCR

sekvenčnej extrakcie z lokality Šobov (Banská Štiavnica).

Z chemikálií bol použitý štandardný roztok 1000 mg l⁻¹ Tl(I) vo forme Tl(NO₃); štandardný roztok 1000 mg l⁻¹ Tl(III) vo forme Tl(NO₃)₃; roztok 1 g l⁻¹ Pd vo forme Pd(NO₃)₂ v 1 % HNO₃; roztok 10 g l⁻¹ kyseliny askorbovej; roztok 1 g l⁻¹ Mg(NO₃)₂, NH₂OH HCl; konc.

kyselina octová, octan amónny, konc. H_2O_2 , konc. HF, konc. HClO_4 , H_3BO_3 , konc. HNO_3 ; nitrocelulóзовé membránové filtre (0,40 μm) Pragopor; redestilovaná voda.

Správnosť výsledkov stanovenia Tl bola overená metódou prídavku štandardu a analýzou viacerých referenčných materiálov (CRM jazernej vody TMDA-61, pôd NIST 2710, NIST 2711, GBW 07405, HPS SA-B, horniny GBW 07103) s certifikovanými koncentráciami celkového Tl.

3. Výsledky a diskusia

V rámci optimalizácie ET AAS stanovenia Tl boli zistené vhodné teploty termického rozkladu (pyrolýzy) a atomizácie Tl v matrici redestilovanej vody, povrchovej vody a roztoku hydroxylamín hydrochloridu s obsahom 50-100 $\mu\text{g l}^{-1}$ Tl vo forme Tl(I) a Tl(III). Ako matrica povrchovej vody bola použitá filtrovaná vzorka K10/2, v ktorej bola koncentrácia rozpustného Tl nižšia ako 3,6 $\mu\text{g l}^{-1}$ (medza stanovenia (LOQ) ET AAS stanovenia Tl), a uvedený obsah Tl bol zabezpečený prídavkom štandardu. Súčasne bol skúmaný aj vplyv použitia zmesi chemických modifikátorov matrice, resp. analytu (modifikátor 1: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, modifikátor 2: kyselina askorbová, modifikátor 3: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) na elimináciu nežiadúcich efektov pri pyrolýze a atomizácii Tl, ktoré sú spôsobené hlavne prítomnosťou chloridov, prípadne iných halogenidov v analyzovaných vzorkách. Na základe experimentálnych dát bola zvolená zmes dusičnanu paládnateho s kyselinou askorbovou ako vhodný zmesný modifikátor matrice pre všetky typy analyzovaných vzoriek.

Metóda ET AAS bola použitá na stanovenie nerozpustného a rozpustného Tl v CRM

TMDA-61 a v deviatich vzorkách povrchových vôd, viď Tab. 6. Frakcia nerozpustného Tl v povrchových vodách bola stanovená po prefiltrovaní 3 l vzorky ET AAS analýzou tuhých častíc, zachytených na membránovom filtri a rozložených s použitím HNO_3 do 50 ml objemu. Nerozpustné Tl, prítomné v tuhých časticiach, bolo takto prekoncentrované 60-násobne. Medza dôkazu (LOD) 0,017 $\mu\text{g l}^{-1}$ a medza stanovenia (LOQ) 0,06 $\mu\text{g l}^{-1}$ Tl boli vypočítané ako 3- a 10-násobok štandardnej odchýlky merania koncentrácie Tl v slepom pokuse pri lineárnom rozsahu kalibračnej čiary do 1,67 $\mu\text{g l}^{-1}$ Tl. Uvedený postup umožnil stanoviť nerozpustné Tl len v piatich vzorkách s $\text{pH} \geq 6,4$. Vzhľadom na to je pravdepodobné, že sa jedná o Tl(III) kationy, vyžrážané spoločne s Al, Fe a Mn vo forme nerozpustných amorfných hydroxidov a oxohydroxidov (okrov). LOD, resp. LOQ ET AAS stanovenia frakcie rozpustného Tl vo filtrovaných vzorkách povrchových vôd sa pohybovali na úrovni 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ Tl, resp. 3,6 $\mu\text{g l}^{-1}$ Tl pri lineárnom rozsahu kalibračnej čiary do 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ Tl. Vzhľadom na LOQ metódy bolo rozpustné Tl uvedeným spôsobom stanovené len v CRM a troch najkyslejších vzorkách povrchových vôd s $\text{pH} < 3$. To nasvedčuje tomu, že ide o Tl(I) kationy, ktoré pochádzajú zo zvetraných minerálnych zložiek (predovšetkým pyritov a iných sulfidov) okolitého banského prostredia.

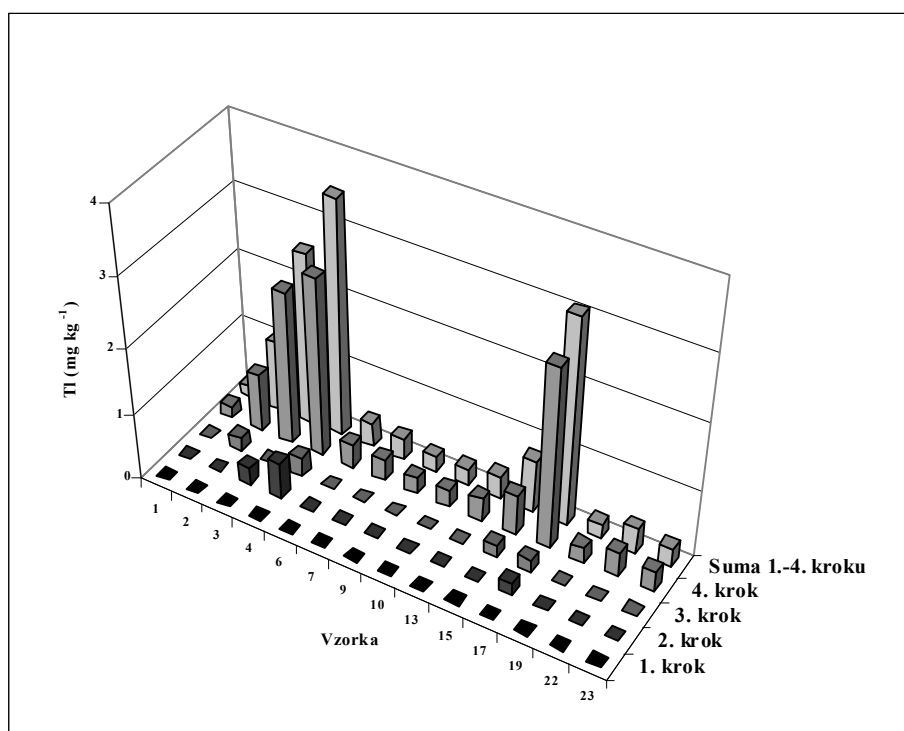
Presnosť ET AAS stanovenia Tl, vyjadrená relatívnou štandardnou odchýlkou (RSD), sa pohybovala v rozmedzí 2-16 %. Správnosť výsledkov stanovenia celkového Tl bola úspešne overená analýzou CRM jazernej vody TMDA-61 s certifikovaným obsahom 36,9 $\mu\text{g l}^{-1}$ rozpustného Tl (viď Tab. 6).

Tab. 6. Koncentrácie Tl stanovené vo vodách (v zátvorkách je uvedená certifikovaná hodnota CRM), $n = 3$

Vzorka	Koncentrácia nerozpustného Tl ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Koncentrácia rozpustného Tl ($\mu\text{g l}^{-1}$)
CRM TMDA-61	<0,06	37,5 $\pm$ 1,3 (36,9)
Š5	<0,06	<3,6
Š8	<0,06	18,3 $\pm$ 0,7
Š21	<0,06	5,11 $\pm$ 0,38
Š24	<0,06	6,42 $\pm$ 0,13
Š25	0,114 $\pm$ 0,011	<3,6
Š26	0,154 $\pm$ 0,016	<3,6
K10/2	0,255 $\pm$ 0,042	<3,6
K16/2	0,541 $\pm$ 0,051	<3,6
K24/2	0,332 $\pm$ 0,022	<3,6

Metóda ET AAS bola použitá na stanovenie celkovej koncentrácie Tl v štyroch CRM pôd (NIST 2710, NIST 2711, GBW 07405 a HPS SA-B), jednom CRM horniny (GBW 07103), štrnástich vzorkách banských pôd a ich štyroch frakciách – troch typoch extraktov a reziduálnej frakcii po aplikácii optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie. Z Obr. 1 vyplýva, že najvyššie koncentrácie Tl vykazuje reziduálna frakcia (väzba na minerálnu mriežku), ktorá reprezentuje imobilnú frakciu. Naopak,

obsahy Tl neboli stanovené v prvej, najpohyblivejšej, jednoducho prístupnej a vymeniteľnej frakcii (spojenej s uhličitami). Veľmi malé obsahy Tl sa zistili v druhej frakcii (spojenej s Fe a Mn oxidmi a oxohydroxidmi) vo vzorkách 3, 4 a 17 (redukovateľné formy Tl) a tretej frakcii (spojenej s organickým materiálom a sulfidmi) vo vzorkách 2, 4, 15, a 17 (oxidovateľné formy Tl). Tieto malé obsahy by nemali na danej lokalite spôsobovať kontamináciu životného prostredia táliom vplyvom jeho mobility.



Obr. 1. Koncentrácie Tl stanovené v štyroch pôdných frakciách po aplikácii optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie

Tab. 7. Koncentrácie Tl stanovené v pôdach a štyroch pôdných frakciách po aplikácii optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie s prídavkom štandardu (v zátvorkách je uvedená certifikovaná hodnota CRM), n = 3

Vzorka / Krok	Koncentrácia Tl ($\mu\text{g l}^{-1}$)			Výťažnosť (%)	
	Stanovená	Pridaná	Vypočítaná		
CRM GBW 07405 ($1,6 \pm 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$)					
Po rozklade	30 ± 1	30	60	54 ± 6	90,0
	$1,50 \pm 0,12 \text{ mg kg}^{-1}$				
1. krok	$< 3,6$	30	30	28 ± 3	93,3
2. krok	$7,0 \pm 0,8$	30	37	36 ± 5	97,3
3. krok	$< 3,6$	30	30	29 ± 3	96,7
4. krok	24 ± 3	30	54	52 ± 8	97,0
17					
Po rozklade	62 ± 4	30	92	90 ± 11	97,3
1. krok	$< 3,6$	30	30	28 ± 3	92,5
2. krok	$4 \pm 0,7$	30	34	31 ± 4	91,2
3. krok	$3,7 \pm 0,4$	30	34	32 ± 5	94,1
4. krok	54 ± 10	30	84	81 ± 90	96,4

Tab. 8. Hodnoty medze dôkazu (LOD) a medze stanovenia (LOQ) Tl pre jednotlivé kroky optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie

Frakcia	LOD		LOQ	
	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$
1. krok	0,83	40	2,22	110
2. krok	0,64	30	1,83	90
3. krok	0,66	30	2,01	100
4. krok	1,02	50	3,04	150

Presnosť ET AAS stanovenia Tl, vyjadrená RSD, sa pohybovala v rozmedzí 3-19 %. Správnosť výsledkov stanovenia Tl bola úspešne overená analýzou CRM a metódou prídavku štandardu k jednotlivým krokom optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie pre CRM GBW 07405 a vzorku 17 (viď Tab. 7). Súčasne, výťažnosť optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie, t.j. suma štyroch frakcií Tl v pomere k celkovému obsahu Tl vo vzorkách, sa pohybovala od 93 do 100 %. Hodnoty LOD a LOQ Tl pre jednotlivé kroky optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie sú uvedené v Tab. 8.

4. Záver

Metóda ET AAS bola využitá na stanovenie Tl v povrchových banských vodách a kyslých banských pôdach a ich frakciách po aplikácii optimalizovanej 3-krokovej BCR sekvenčnej extrakcie. RSD stanovenia Tl sa pohybovala v rozmedzí 2-16 % pre vody a 3-19 % pre pôdy a ich frakcie. Správnosť výsledkov stanovenia Tl bola úspešne overená analýzou niekoľkých CRM a metódou prídavku štandardu. Medza

stanovenia Tl bola na úrovni $3,6 \mu\text{g l}^{-1}$ pre vody, resp. $150 \mu\text{g kg}^{-1}$ pre pôdy a ich frakcie pri lineárnom rozsahu do $100 \mu\text{g l}^{-1}$, resp. 5 mg kg^{-1} Tl.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy APVV SK-RO-0004-12 a Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied na základe Grantov č. VEGA 1/0860/11 a VEGA 1/0274/13.

Literatúra

1. M. Kališ, P. Matúš, M. Bujdoš, J. Medved', Chem. Listy 101 (2007) 782-789
2. J. Medved', Analytická geochemia tála, v: J. Kubová (Ed.): Špeciácia, špeciálna analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí. Univerzita Komenského v Bratislave a Slovenská spektroskopická spoločnosť, Bratislava, 2008, 117-140
3. J. Medved', M. Kališ, P. Matúš, M. Bujdoš, J. Kubová, Chem. Pap. 62 (2008) 168-175
4. M. Kališ, P. Matúš: Štúdium chemických foriem a distribúcie tála, v: M. Urík (Ed.), Kapitoly z environmentálnej geochemie 1, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Ostrava, 2011, 425-494

VYUŽITIE SPEKTROFOTOMETRIE PRI SLEDOVANÍ OXIDÁCIE POLYCYKLICKÝCH AROMATICKÝCH UHLÉVOODÍKOV VPLYVOM PEROXIDU VODÍKA

Barbora Milová¹ a Miroslav Holubec²

¹ Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho
výskumu geomateriálov, Mlynská dolina, 842
15 Bratislava

² Výskumný ústav vodného hospodárstva,
Nábřežie arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49
Bratislava
milova@fns.uniba.sk

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of substances, which represent a serious environmental risk. They are dangerous, especially for their carcinogenic effects and ability to bioaccumulate. They are characterized by low solubility and they tend to bind to organic matter. Therefore PAHs persist in the environment for a long time. The aim of this study was to verify the action of hydrogen peroxide on leaching of PAHs from soil. There were made several batch experiments with various time of hydrogen peroxide exposure and hydrogen peroxide concentration. The most effective exposure time for leaching was 1 hour

and for degradation of PAHs was 3 hours. With increasing concentration of hydrogen peroxide (up to 17.36 g.l^{-1}) the rate of leaching and degradation of PAHs increased.

Keywords

Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH, hydrogen peroxide, spectrophotometry, oxidation

1. Úvod

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) patria do skupiny látok, ktorá predstavuje v životnom prostredí vážne riziko. Medzi najznámejšie patria napríklad naftalén, fluorén, antracén, fenantrén. Nebezpečné sú najmä pre svoje karcinogénne účinky a schopnosť bioakumulácie [1]. Vyznačujú sa nízkou rozpustnosťou a majú tendenciu viazať sa na organické látky. Tým sa stávajú ťažko dostupné pre degradujúce mikroorganizmy a v prostredí zotrvávajú pomerne dlhú dobu [2]. Jednou z technológií odstraňovania PAU z horninového prostredia je využitie *in situ* chemickej oxidácie. Rozštiepením aromatického kruhu dochádza k tvorbe organických kyselín a následne k ich spotrebe mikrobiálnym metabolizmom na syntézu bunčných komponentov a na získanie energie, pričom dochádza k uvoľňovaniu CO_2 a vody [3]. Čas potrebný na chemickú oxidáciu závisí od reaktivity kontaminantu, od veľkosti a hĺbky kontaminovanej zóny, rýchlosti a smeru prúdenia podzemnej vody, pôdneho typu a podmienok na kontaminovanej lokalite [4]. Vo všeobecnosti je chemická oxidácia jednou z metód, ktoré sú rýchlejšie ako ostatné *in situ* sanačné metódy. Rádovo trvá niekoľko mesiacov, menej často rokov.

2. Experimentálna časť

2.1. Metódy

Vzorka antropozeme bola odobraná z areálu spoločnosti Istrochem, ktorá sa nachádza v bratislavskej mestskej časti Nové Mesto, z hĺbky 40-60 cm. Pred fyzikálno-chemickými analýzami bola vzorka zhomogenizovaná a preosiata cez sítá s veľkosťou ôk 2 mm a 5 mm, čím boli získané frakcie s veľkosťou zŕn 0-2 mm, 2-5 mm a >5 mm. Vzorky boli extrahované extraktantom 1,1,2-trichloro-

1,2,2-trifluoroetán (ďalej len Ledon 113). Extrakty boli použité na kvalitatívnu charakteristiku znečistenia danej vzorky GC-MS analýzou a infračervenou spektroskopiou. V laboratórnych podmienkach bol skúmaný vplyv oxidačného činidla – peroxidu vodíka (H_2O_2) na vylúhovanie extrahovateľných látok typu PAU zo vzorky a závislosť ich degradácie od koncentrácie a doby pôsobenia H_2O_2 .

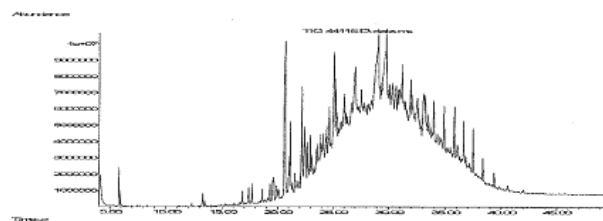
2.1.1. Závislosť uvoľňovania a degradácie PAU od doby pôsobenia peroxidu vodíka

V uzavretých nádobách bolo zmiešaných 10 g vzorky, 200 ml destilovanej vody a 11 ml 30 % roztoku peroxidu vodíka (koncentrácia $17,36 \text{ g.l}^{-1}$). Koncentrácia peroxidu bola optimalizovaná v ďalších experimentoch (viď nižšie). Vzorky sa miešali 0 min., 5 min., 15 min., 60 min., 3 hod., 5 hod., 6 hod. Po uplynutí stanoveného času bol celý objem vzorky extrahovaný do 10 ml extrakčného činidla Ledon 113, čím boli separované extrahovateľné látky, teda aj PAU. Extrakčný čas bol 5 min. Následne bola spektrofotometrom Libra S22 (Biochrom, UK) meraná absorbancia extraktu pri vlnovej dĺžke 260 nm. Meraním absorbancie boli sledované hlavne organické látky s násobnými väzbami, aké majú aj látky zo skupiny PAU. Pri skúmaní závislosti degradácie PAU od času pôsobenia peroxidu vodíka boli experimenty do jednej hodiny opakované 3-krát, paralelné experimenty nad 1 hodinu boli opakované 5-krát.

2.1.2. Závislosť uvoľňovania a degradácie PAU od koncentrácie peroxidu vodíka

V uzavretých nádobách bolo zmiešaných 10 g vzorky, 200 ml destilovanej vody a rôzne množstvá 30 % peroxidu vodíka, čím vznikli roztoky s koncentraciou peroxidu vodíka: 0 g.l^{-1} , $4,921 \text{ g.l}^{-1}$, $8,121 \text{ g.l}^{-1}$, $11,261 \text{ g.l}^{-1}$, $14,339 \text{ g.l}^{-1}$, $17,36 \text{ g.l}^{-1}$. Zmesi sa miešali po dobu 3 hodín (optimalizované v predchádzajúcej časti experimentov), následne bola oddelená tuhá frakcia od kvapalnej, ktorá bola prefiltrovaná. Vo filtráte bola stanovená chemická spotreba kyslíka dichrómanom draselným (CHSK_{Cr}) podľa metodiky alternatívnych testov spektrofotometra SQ 118 (Merck, Germany). CHSK_{Cr} odráža celkové množstvo organických látok oxidovateľných týmto činidlom.

Celý objem tuhej frakcie a 100 ml filtrátu boli každé zvlášť vyextrahované do 10 ml činidla Ledon 113. Absorbancia extraktov bola následne meraná spektrofotometrom Libra S22 pri vlnovej dĺžke 260 nm. Celý experiment bol opakovaný 6-krát.



Obr. 1. Záznam GC-MS analýzy extraktu pôdy

3. Výsledky a diskusia

V extraktoch pôdnej vzorky bolo pomocou plynovej chromatografie v spojení s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS) identifikovaných cca 60 rôznych organických zlúčenín (Obr. 1). Najvyššie obsahy boli namerané pre acenafén, fluorén, dibenzofurán, fenantén, fluorantén.

Infračervenou spektroskopiou bol stanovený obsah extrahovateľných (EL) a nepolárnych extrahovateľných (NEL) látok vo vzorke pre každú frakciu osobitne (Tab. 1 a 2). Najvyššie obsahy EL a NEL boli stanovené vo frakcii 2-5 mm, preto bola použitá pri ďalších experimentoch.

Tab. 1. Obsah EL v extraktoch pôdy

Frakcia	Obsah EL (mg.kg ⁻¹)	Absorbancia		
		Dvojité väzby (λ=292 nm)	Trojité väzby (λ=295 nm)	Jednoduché väzby (λ=304 nm)
≤ 2 mm	4379	0,5115	0,3554	0,074
2-5 mm	7714	0,9219	0,6576	0,1202
2-5 mm (podrvené)	4321	0,5236	0,36	0,0687

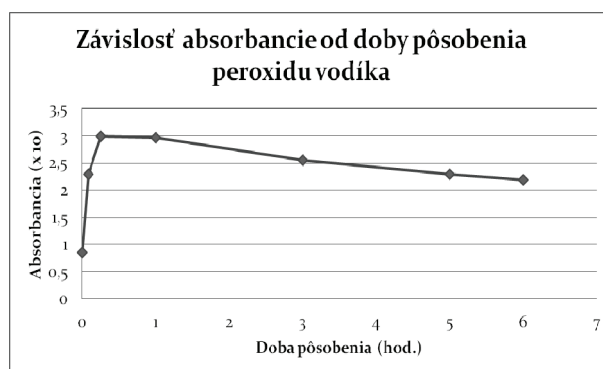
Tab. 2. Obsah NEL v extraktoch pôdy

Frakcia	Obsah NEL (mg.kg ⁻¹)	Absorbancia		
		Dvojité väzby (λ=292 nm)	Trojité väzby (λ=295 nm)	Jednoduché väzby (λ=304 nm)
≤ 2 mm	2444	0,3782	0,2615	0,0184
2-5 mm	4779	0,7186	0,5123	0,0375
2-5 mm (podrvené)	2379	0,3741	0,2609	0,0161

3.1. Závislosť uvoľňovania a degradácie PAU od doby pôsobenia peroxidu vodíka

Výsledky meraní (Obr. 2) naznačujú, že počas prvých 15 minút oxidácie sa zvyšuje množstvo extrahovateľných látok v roztoku. Toto uvoľňovanie najintenzívnejšie prebieha po približne jednej hodine pôsobenia peroxidu vodíka a potom ich obsah v roztoku postupne klesá. Pokles množstva extrahovateľných látok v roztoku je pravdepodobne spôsobený rozpadom násobných väzieb vplyvom oxidačného činidla. Možno predpokladať, že počas prvých minút pôsobenia peroxidu vodíka dochádza vplyvom oxidácie k uvoľňovaniu látok do roztoku a zároveň k ich rozkladu na jednoduchšie zlúčeniny. Po približne 1 hodine miera uvoľňovania PAU klesá, ale rozklad pokračuje a preto namerané absorbancie extraktov po 1 hodine pôsobenia peroxidu klesajú. Na základe výsledkov tohto experimentu možno povedať, že pre uvoľňovanie organických látok, vrátane PAU,

do roztoku postačuje jedna hodina, ale pre ich degradáciu je potrebná doba pôsobenia minimálne 3 hodiny.

Obr.2. Závislosť absorbancie extraktov od doby pôsobenia H₂O₂

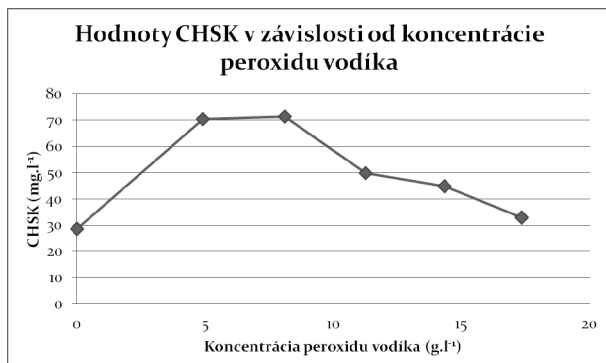
3.2. Závislosť uvoľňovania a degradácie PAU od koncentrácie peroxidu vodíka

Hodnoty absorbancie extraktov filtrátu so stúpajúcou koncentráciou H₂O₂ klesajú (Obr. 3). Napriek tomu, že sa PAU vyznačujú nízkou

rozpusťnosťou vo vode, najvyššiu hodnotu absorbancie extraktu filtrátu má vzorka, ktorá nebola vystavená pôsobeniu peroxidu vodíka. V tejto vzorke zrejme nedošlo k ich oxidácii, relatívne vysoké absorbancie aj pri ich nízkej rozpusťnosti pravdepodobne spôsobil ich veľký obsah v pôdnej vzorke, resp. jej extrakte (viď Obr. 4). Vplyvom oxidácie peroxidom vodíka sa extrahovateľné látky nielenže uvoľňovali do roztoku, ale sa rozkladali aj priamo v tuhej matrici, čo sa prejavilo na poklese absorbancie extraktu filtrátu.



Obr. 3. Závislosť absorbancie extraktov filtrátu od koncentrácie H_2O_2

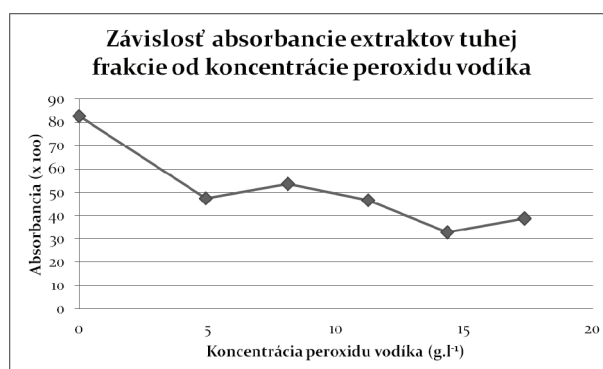


Obr. 4. Závislosť $CHSK_{Cr}$ vo filtrátoch od koncentrácie H_2O_2

Hodnoty $CHSK_{Cr}$ namerané vo filtrátoch (Obr. 4) nekorelujú s hodnotami absorbancie extraktov filtrátov. Analýzy $CHSK_{Cr}$ zahŕňajú obsah všetkých látok oxidovateľných dichromanom draselným, teda nielen PAU. Zo vzoriek, ktoré neboli vystavené oxidácii peroxidom vodíka sa do roztoku uvoľnilo najmenej organických látok, teda iba látky vo vode rozpustné. So stúpajúcou koncentráciou peroxidu dochádzalo k postupnému uvoľňovaniu a súčasnému rozkladu organických látok až po koncentráciu 8,121 g.l⁻¹ peroxidu vodíka, kedy miera

uvoľňovania klesla a prevážil rozklad PAU a ostatných organických látok až na jednoduché anorganické zlúčeniny.

Pri meraní absorbancií extraktov tuhej frakcie boli zistené najvyššie hodnoty absorbancie v prípade vzoriek, ktoré neboli vystavené pôsobeniu oxidačného činidla, čo môže súvisieť s nízkou rozpustnosťou extrahovateľných látok typu PAU vo vode (Obr. 5). So stúpajúcou koncentráciou H_2O_2 má krivka priemerných hodnôt absorbancií klesajúcu tendenciu. Pokles nie je kontinuálny, niekedy dochádza aj k miernemu zvýšeniu, keďže konečný obsah PAU vo vzorke je výsledkom viacerých procesov. Oxidácia spôsobuje degradáciu násobných väzieb, pričom sa mení charakter pôvodnej zlúčeniny, ktorá tým mení vlastností. Organické látky, ktoré boli pôvodne nerozpustné vo vode sa uvoľňujú do roztoku a zároveň sú postupne oxidované až na jednoduché anorganické zlúčeniny.



Obr. 5. Závislosť absorbancie extraktov tuhej frakcie od koncentrácie H_2O_2

Podľa výsledkov experimentu nie je možné presne určiť optimálnu koncentráciu peroxidu vodíka, keďže neboli skúmané vyššie koncentrácie ako 17,36 g.l⁻¹. Môžeme však povedať, že so stúpajúcou koncentráciou stupeň degradácie rastie. Celkový obsah extrahovateľných látok v pôdnej matrici sa po aplikácii peroxidu vodíka výrazne znižuje ich uvoľňovaním do roztoku a chemickou oxidáciou. V prípade extraktov filtrátu bol zistený pokles o cca 90 %, v prípade extraktov z tuhej frakcie nastáva po aplikácii peroxidu vodíka 60-70 % zníženie obsahu PAU.

4. Záver

Realizované experimenty naznačujú, že pôsobením peroxidu vodíka sa extrahovateľné

látky typu PAU výraznejšie uvoľňujú do roztoku a pri vyšších koncentráciách peroxidu vodíka, pohybujúcich sa v gramoch na liter, dochádza až k ich úplnému rozkladu. Po približne jednej hodine od aplikácie oxidačného činidla sa proces uvoľňovania spomaľuje, prevažuje degradácia a môže dôjsť až k úplnému rozkladu týchto látok. Z hľadiska rýchleho odbúrania polycyklických aromatických uhlíkovodíkov je preto vhodné použiť čo najvyššiu možnú koncentráciu peroxidu vodíka a dobu pôsobenia oxidačného činidla nastaviť na viac ako tri hodiny.

Práca bola vytvorená pri realizácii projektu ITMS 26240220010 operačného programu Výskum a vývoj

podporovaného EÚ (z Európskeho fondu regionálneho rozvoja).

Literatúra

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. [online], ATSDR, Atlanta, 1995
2. J.M. Neff, Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. [online]. Elsevier, Amsterdam, London, 2002
3. D. Kupka, P. Sekula, O. Tischler, J. Briančin, Acta Montanistica 11 (2006) 2
4. J. Frankovská, J. Kordík, I. Slaninka, E. Jurkovič, V. Greif, P. Šottník, I. Dananaj, S. Mikita, K. Dercová, V. Jánová, Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží, ŠGÚDŠ, Bratislava, 2010, 361

SPRÁVY Z ODBORNÝCH AKCIÍ

44TH WORLD CHEMISTRY CONGRESS

11-16 August 2013

Istanbul, Turkey

<http://www.iupac2013.org>



V dňoch 11.-16. 8. 2013 sa v Istanbule, pod záštitou Tureckej chemickej spoločnosti a IUPAC-u konala konferencia s názvom 44th World Chemistry Congress.

Odborný program konferencie bol zložený zo 6 vyzvaných prednášok, 10 plenárnych prednášok, 66 kľúčových prednášok, viac ako 450 ďalších orálnych prezentácií a viac ako 1400 posterových prezentácií. Prednášky prebiehali paralelne v 5-tich halách a tematicky boli rozdelené do 11 sekcií. Vedecký záber daného podujatia bol naozaj široký, čo možno dokladovať názvami jednotlivých sekcií, a to (I) *Clean Energy Through Chemistry*, (II) *Chemical Analysis*, (III) *Chemistry for Cultural Heritage*, (IV) *Chemical Synthesis*, (V) *Physical Chemistry*,

(VI) *Macro and Nano Science and Technology*, (VII) *Green, Sustainable and Environmental Chemistry*, (VIII) *Life Chemistry*, (IX) *Materials Science*, (X) *Chemistry Education* a (XI) *Chemical Industry and Innovation*.

Konferencia bola otvorená prednáškou nositeľa Nobelovej ceny za chémiu Aarona Ciechanovera. Nobelovu cenu za chémiu dostali v roku 2004 Aaron Ciechanover, Avram Hershko a Irwin Rose za objav proteolýzy bielkovín iniciovaných ubiquitínom. Výsledky svojej dlhoročnej vedecko-výskumnej práce zhrnul v prednáške s názvom *The ubiquitin proteolytic system - from basic mechanisms thru human diseases and on to drug development*.

Z mnohých ďalších prednášok, ktoré na tomto vedeckom podujatí odzneli by som rada spomenula zaujímavé prednášky venované stopovej a špeciálnej analýze kovov, a to prednášku Henryka Matusiewiczza s názvom *Future prospective of spectrochemical analysis in inorganic trace and speciation analysis: from macro to microanalytics* a prednášku Namika Arasa *Importance of nuclear analytical techniques for analysis of trace elements and their species*. Prednáška Jemeela A. Baiga *Ultra trace determination of Cr(VI) and Pb(II)*

by microsample injection system flame atomic absorption spectroscopy in drinking water and treated and untreated industrial effluents poukázala na možnosti využiť FAAS – zabehnutú a často využívanú detekčnú metódu, aj v prípade spoľahlivého stanovenia ultrastopových koncentrácií.

Spolu s kolegom sme na uvedenom podujatí odprezentovali dva príspevky s výsledkami vedecko-výskumnej práce autorov I. Hagarová, P. Matúš a M. Bujdoš s názvom *Surfactant-based extractions used for the separation and preconcentration of trace lead from natural waters* a autorov P. Matúš, I. Hagarová, M. Bujdoš, L. Čanecká, K. Boriová, M. Hlodák a I. Pífková s názvom *Spectrochemical determination of dissolved*

cationic aluminium species in water samples after their solid phase extraction using some nano-sized metal oxides. Abstrakty obidvoch príspevkov boli publikované v konferenčnom zborníku.

Na záver by som už iba skonštatovala, že uvedená akcia bolo s viac ako 1600 účastníkmi z 92 krajín kolosálnym podujatím. Pri takomto množstve účastníkov však nie je prekvapujúce, že niektoré organizačné záležitosti neboli dostatočne zvládnuté a niektoré problémy, s ktorými sme mali možnosť sa na mieste stretnúť nebolo možné považovať za zanedbateľné.

Ingrid Hagarová

ANALYTIKA V GEOLÓGII A V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ 2013

13.-15. november 2013

Spišská Nová Ves

<http://www.geology.sk/new/sk/node/1174>

Geoanalytické laboratóriá ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi pri príležitosti 60. výročia svojho založenia organizovali so SSS v spolupráci so spoločnosťou LABSERVICE, s.r.o. v dňoch 13.-15. novembra 2013 konferenciu s názvom *Analytika v geológii a v životnom prostredí 2013*.

Geoanalytické laboratóriá v Spišskej Novej Vsi počas svojej 60-ročnej existencie prešli od klasických chemických metód v oblasti analýz geologických materiálov, rudných, nerudných surovín, palív, všetkých typov vôd až po aplikácie najmodernejších analytických techník a postupov. V roku 1996 Geoanalytické laboratóriá potvrdili svoju vysokú odbornú spôsobilosť vykonávať skúšky získaním akreditácie. V roku 2005 Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobníctvo udelil kolektívu pracovníkov Geoanalytických laboratórií „Cenu W. Kempelena za skúšobníctvo“. V roku 2013 minister Životného prostredia SR udelil „Cenu ministra“ kolektívu pracovníkov Geoanalytických laboratórií za rozvoj analytických metodík v oblasti geológie a horninového prostredia, za vysokú kvalitu

analýz pri zabezpečovaní surovinovej politiky SR v oblasti nerastných surovín, za implementáciu moderných inštrumentálnych metód pre monitorovanie anorganických a organických zložiek životného prostredia. Okrem uvedených ocenení vysokej kvality odbornej práce sa kolektív Geoanalytických laboratórií pod vedením Ing. D. Mackových, CSc. zhostil organizácie tejto konferencie s medzinárodnou účasťou na vysokej profesionálnej úrovni, nielen čo sa týka odborného programu, ale aj spoločenských aktivít.

Program konferencie bol zameraný na prezentáciu analytických prác z oblasti anorganických a organických analýz geologických materiálov a vzoriek životného prostredia, spôsoby vzorkovania a rozklady vzoriek, spracovanie a interpretáciu analytických údajov, monitoring životného prostredia, zabezpečenie a kontrolu kvality analytických údajov.

Svojím zameraním bola konferencia určená širokej odbornej verejnosti z analytických laboratórií, výskumných ústavov a univerzitných pracovísk.

Na konferencii odzneli prednášky významných slovenských a českých spektroskopikov, z ktorých si dovoľím spomenúť prof. Ing. E. Pliška, DrSc., prof. Ing. K. Flóriána DrSc., prof. Ing. M. Miglieriniho, DrSc., prof. Ing. J. Labudu, DrSc., doc. Ing. E. Beinrohra, DrSc.,

prof. RNDr. V. Kanického, DrSc., prof. RNDr. H. Dočekalová, CSc., doc. Ing. B. Dočekala, CSc., doc. RNDr. J. Kubová, PhD., doc. RNDr. V. Vojteková, PhD. a prof. RNDr. Y. Bazeľa, CSc. Celkovo odznelo 40

prednášok a odprezentovaných bolo 18 posterov. Registrovaných účastníkov bolo celkovo 132.

Daniela Mackových a Ingrid Hagarová

A UŽ MÁM PRÍSTROJ...A ČO ĎALEJ?

18.-21. november 2013

Nitra, Banská Bystrica, Žilina, Košice

<http://www.pragolab.sk>

Počas 4 dní sa v 4 slovenských mestách uskutočnil ďalší cyklus odborných seminárov, organizovaný firmou PRAGOLAB, s.r.o. a SSS, venovaný vybraným aplikáciám v oblasti prístrojovej techniky spoločností Thermo Fisher Scientific, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen, SIGMA Laborzentrifugen, Bio-Logic SAS, Linseis a iných. Na seminároch sa zúčastnili pracovníci z výskumných inštitúcií, verejného sektora a priemyselných a iných podnikov. Prednášateľmi boli traja pracovníci firmy PRAGOLAB: Mariana Danková, Róbert Cibula a Pavel Janderka.



Oficiálny program seminára obsahoval okrem prestávky a diskusie s občerstvením tri bloky prednášok na nasledujúce témy:

- SPE ako predúprava vzorky. Kedy? Prečo? Načo?
- Môže naše HPLC zvládnuť predúpravu vzorky?
- HPLC, GC kolóny: Kedy a ktorá?



- Kedy náš plynový chromatograf bude vedieť pripraviť vzorku?
- Máme trojitý kvadrupól a čo s ním?
- Je dôležitý dobrý spotrebný materiál pre Vašu úspešnú analýzu?
- Technológia Orbitrap? A načo vlastne?
- Krížom-krážom technikami AAS-ICP-ICPMS – výhody a možnosti jednotlivých techník
- Prvkové a chemické zloženie materiálov s nanometrovým rozlíšením – metóda XPS/ESCA
- Sme ešte národom Heyrovského a Ilkoviča – dynamická elektrochémia „vysokého rozlíšenia“
- Nové možnosti v termickej analýze



Peter Matúš

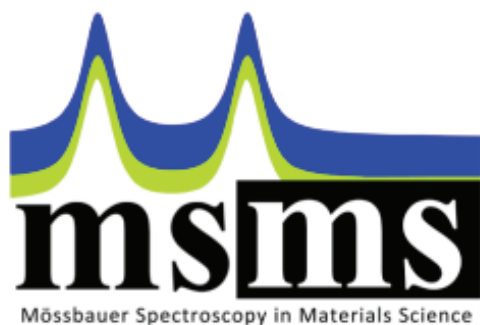
V článku boli použité obrázky zo seminárov.

BUDÚCE ODBORNÉ AKCIE

SLOVENSKO A ČESKÁ REPUBLIKA



**WINTER SCHOOL
OF SYNCHROTRON
RADIATION**



Mössbauer **S**pectroscopy
in **M**aterials **S**cience 2014



Měření vibračních spekter

20.-24. leden 2014

VŠCHT, Praha, ČR

<http://www.spektroskopie.cz>

Interpretace vibračních spekter

27.-31. leden 2014

VŠCHT, Praha, ČR

<http://www.spektroskopie.cz>

Winter School of Synchrotron Radiation

10-14 February 2014

Sorea hotel Máj, Liptovský Ján

<http://147.175.126.50/conferences/wssr2014>

**European Symposium on Atomic
Spectrometry ESAS 2014 / 15th Czech-
Slovak Spectroscopic Conference**

16-21 March 2014

Hotel Diplomat, Prague, Czech Republic

<http://esas-cssc2014.spektroskopie.cz>

**International Glow Discharge
Spectroscopy Symposium**

7-9 April 2014

Prague, Czech Republic

<http://ew-gds.com>

Mikroelementy

Květen 2014

Jižní Morava, ČR

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

17th Radiochemical Conference

11-16 May 2014

Mariánské Lázně, Czech Republic

<http://www.radchem.cz>

Mössbauer Spectroscopy in Materials Science

26-30 May 2014

Hlohovec u Břeclavi, Czech Republic

<http://www.msms2014.upol.cz>

Zásady a možnosti analýzy anorganických látek

Červen 2014

Těšínsko, ČR

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

Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi

1.-4. jún 2014

Bratislava

<http://www.chtf.stuba.sk/ACP>

11th Conference on Solid State Chemistry

6-11 July 2014

Trenčianske Teplice

<http://www.ssc2014.sav.sk>

CHIRALITY 2014

27-30 July 2014

Prague, Czech Republic

<http://www.chirality.cz/en>

14th International Nutrition and Diagnostics Conference 2014 / 20th International Symposium on Separation Sciences

2-5 September 2014

Prague, Czech Republic

<http://www.indc.cz/en>

66. Sjezd chemických společností 2014

7.-10. září 2014

Ostrava, ČR

http://www.csch-ostrava.cz/sjezd_uvod

Analýza organických látek

Říjen 2014

Beskydy, ČR

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

Příprava a užití referenčních materiálů a mezilaboratorního porovnávání zkoušek

Listopad 2014

Českomoravská vrchovina, ČR

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

ZAHRANIČIE

2014 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry

6-11 January 2014

Amelia Island, Florida, United States

<http://icpinformation.org>

HTC-13 & HTSP-3

28-31 January 2014

Bruges, Belgium

<http://www.htc-conference.org>

Ninth Winter Symposium on Chemometrics

17-21 February 2014

Tomsk, Russia

<http://wsc.chemometrics.ru/wsc9>

43th Pittcon

2-7 March 2014

Chicago, IL, United States

<http://pittcon.org>

55th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference

23-28 March 2014

Boston, MA, United States

<http://www.enc-conference.org>

5th International IUPAC Symposium for Trace Elements in Food

6-9 May 2014

Copenhagen, Denmark

<http://www.tef5-copenhagen.com>

13th European Conference on Nonlinear Optical Spectroscopy

11-14 May 2014

Dole, France

<http://econos2014.sciencesconf.org>

41st International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques

11-15 May 2014

New Orleans, LA, United States

<http://www.hplc2014.org>

XII International Conference on the Applications of Magnetic Resonance in Food Science: Defining Food by Magnetic Resonance

20-23 May 2014

Cesena, Italy

<http://www.foodmr.org>

Use of Multivariate Analysis and Chemometrics in Cultural Heritage and Environment

1-4 June 2014

Taormina, Italy

<http://w3.uniroma1.it/cma4ch/index2.html>

7th Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry

1-4 June 2014

Loen, Norway

<http://nordicplasma.com>

Chemometrics in Analytical Chemistry 2014

9-13 June 2014

Richmond, VA, United States

<http://www.cac2014.vcu.edu>

European Conference on X-ray Spectrometry

15-20 June 2014

Bologna, Italy

<http://exrs2014.ing.unibo.it>

62nd ASMS Conference on Mass Spectrometry

15-19 June 2014

Baltimore, MD, United States

<http://www.asms.org>

69th International Symposium on Molecular Spectroscopy

16-20 June 2014

Champaign-Urbana, IL, United States

<http://isms.illinois.edu>

38th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry

17-20 June 2014

Lausanne, Switzerland

<http://www.iseac38.ch>

EUROMAR 2014

29 June - 3 July 2014

Zürich, Switzerland

<http://euromar2014.org>

Laser Optics 2014

30 June - 4 July 2014

St. Petersburg, Russia

<http://www.laseroptics.ru>

13th International Conference on Surface X-Ray and Neutron Scattering

7-11 July 2014

Hamburg, Germany

<http://www.sxns13.de>

17th International Conference on Luminescence

13-18 July 2014

Wroclaw, Poland

<http://www.icl2014.pl>

Surface Enhanced Spectroscopies 2014

7-10 August 2014

Chemnitz, Germany

<http://www.tu-chemnitz.de/ses2014>

24th International Conference on Raman Spectroscopy

10-15 August 2014

Jena, Germany

<http://www.icors2014.org>

Shedding Light on New Diseases Conference on Biomedical Applications of Vibrational Spectroscopy

17-22 August 2014

Krakow, Poland

<http://www.spec2014.com/gb/d-29>

IMSC 2014, 20th International Mass Spectrometry Conference
24-29 August 2014
Geneva, Switzerland
<http://www.imsc2014.ch>

32nd European Congress on Molecular Spectroscopy
24-29 August 2014
Düsseldorf, Germany
<http://www.eucmos2014.hhu.de/en>

17th Biennial National Atomic Spectroscopy Symposium / 14th Workshop on Progress in Trace Metal Speciation for Environmental Analytical Chemistry Tandem Conference
31 August - 4 September 2014
Aberdeen, Scotland
<http://www.abdn.ac.uk/events/bnass-tracespec-2014>

5th EuCheMS Chemistry Congress
31 August - 4 September 2014
Istanbul, Turkey
<http://www.euchems2014.org>

NOVÉ KNIHY

Identifying Microbes by Mass Spectrometry Proteomics
Charles H. Wick (Ed.)
CRC Press, 2013, 289 p.
ISBN 1466504943

Practical Raman Spectroscopy: An Introduction
Peter Vandenabeele
Wiley, 2013, 192 p.
ISBN 047068318X

Theoretical Concepts of X-Ray Nanoscale Analysis: Theory and Applications
Andrei Benediktovitch, Ilya Feranchuk and Alexander Ulyanenko
Springer, 2013, 310 p.
ISBN 3642381766

Mass Spectrometry for the Novice
John Greaves
CRC Press, 2013, 309 p.
ISBN 1420094181

ISIAME 2012: Proceedings of the International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect
Tao Zhang, De-Sheng Xue and Junhu Wang (Eds.)
Springer, 2013, 600 p.
ISBN 940076490

Laser Photodissociation and Spectroscopy of Mass-separated Biomolecular Ions
Nicolas C. Polfer and Philippe Dugourd (Eds.)
Springer, 2013, 150 p.
ISBN 331901251

Hyperpolarization Methods in NMR Spectroscopy
Lars T. Kuhn (Ed.)
Springer, 2013, 300 p.
ISBN 3642397271

Photoelectron Spectroscopy: Bulk and Surface Electronic Structures
Shigemasa Suga and Akira Sekiyama
Springer, 2013, 340 p.
ISBN 3642375294

Vibrational Spectroscopy at Electrified Interfaces
Andrzej Wieckowski, Carol Korzeniewski and Björn Braunschweig
Wiley, 2013, 440 p.
ISBN 1118157176

Nanoscale Spectroscopy and Its Applications to Semiconductor Research
Y. Watanabe, S. Heun, G. Salvati and N. Yamamoto (Eds.)
Springer, 2013, 308 p.
ISBN 3662143720

Electrogenerated Chemiluminescence: Protocols and Applications

Saima Parveen, Muhammad Sohail Aslam, Lianzhe Hu and Guobao Xu
Springer, 2013, 136 p.
ISBN 364239554

Speciation Studies in Soil, Sediment and Environmental Samples

Sezgin Bakirdere (Ed.)
CRC Press, 2013, 612 p.
ISBN 1466594845

Handbook of Raman Spectroscopy

Ian R. Lewis and Howell Edwards
CRC Press, 2013, 1300 p.
ISBN 1439868077

Mossbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Industry, and Nanotechnology

Virender K. Sharma, Gostar Klingelhofer and Tetsuaki Nishida (Eds.)
Wiley, 2013, 672 p.
ISBN 1118057244

Fluorescence Spectroscopy and Microscopy: Methods and Protocols

Yves Engelborghs and Antonie J.W.G. Visser (Eds.)
Humana Press, 2013, 785 p.
ISBN 1627036482

Handbook of LC-MS Bioanalysis: Best Practices, Experimental Protocols, and Regulations

Wenkui Li, Jie Zhang and Francis L. S. Tse (Eds.)
Wiley, 2013, 704 p.
ISBN 1118159241

Bioanalysis and Biosensors for Bioprocess Monitoring

Bernhard Sonnleitner (Ed.)
Springer, 2013, 244 p.
ISBN 3662156385

Biophysical and Biochemical Aspects of Fluorescence Spectroscopy

T.G. Dewey (Ed.)
Springer, 2013, 294 p.
ISBN 1475795157

Femtosecond Real-Time Spectroscopy of Small Molecules and Clusters

Elmar Schreiber
Springer, 2013, 214 p.
ISBN 3662147599

Inorganic Chemistry and Spectroscopy

Xue Duan
Springer, 2013, 180 p.
ISBN 3662154188

Mass Spectrometry and Genomic Analysis

J.N. Housby (Ed.)
Springer, 2013, 149 p.
ISBN 9401739099

NMR Spectroscopy in Organic Chemistry

B. I. Ionin
Springer, 2013, 382 p.
ISBN 1468417878

Solid State NMR

Jerry C. C. Chan
Springer, 2013, 323 p.
ISBN 3642270492

Experimental Mass Spectrometry

David H. Russell (Ed.)
Springer, 2013, 311 p.
ISBN 1489925716

Glow Discharge Spectroscopies

R. Kenneth Marcus (Ed.)
Springer, 2013, 514 p.
ISBN 1489923969

Mass Spectrometry: Clinical and Biomedical Applications

Dominic M. Desiderio (Ed.)
Springer, 2013, 269 p.
ISBN 1489917500

Reference Materials in Analytical Chemistry: A Guide for Selection and Use

A. Zschunke (Ed.)
Springer, 2013, 224 p.
ISBN 3642630979

Introductory Mass Spectrometry

Stephen Shrader
CRC Press, 2013, 189 p.
ISBN 1466595841

Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science

G.J Long and F. Grandjean (Eds.)

Springer, 2013, 361 p.

ISBN 1489917659

Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation

Graham C. Smith

Springer, 2013, 156 p.

ISBN 1489909699

Magnetism and Synchrotron Radiation: Towards the Fourth Generation Light Sources

Erinc Beaupaire, Hervé Bulou, Loic Joly and Fabrice Scheurer (Eds.)

Springer, 2013, 350 p.

ISBN 3319030310

MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications

Franz Hillenkamp and Jasna Peter-Katalinic (Eds.)

Wiley-Blackwell, 2013, 480 p.

ISBN 3527333312

NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry

Harald Günther

Wiley-VCH, 2013, 734 p.

ISBN 3527330046

Ion Mobility Spectrometry

G.A. Eiceman, Z. Karpas and Herbert H. Hill Jr.

CRC Press, 2013, 444 p.

ISBN 1439859973

Imaging Spectrometry: Basic Principles and Prospective Applications

Freek D. van der Meer and S.M. de Jong (Eds.)

Springer, 2013, 403 p.

ISBN 940173898X

Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications

Jens-Volker Kratz and Karl Heinrich Lieser

Wiley-VCH, 2013, 938 p.

ISBN 3527329013

Sector Field Mass Spectrometry for Inorganic Analysis

Norbert Jakubowski, Lothar Rottman, Thomas Prohaska and Torsten Lindemann

Royal Society of Chemistry, 2013, 240 p.

ISBN 1849733929

Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry

Imma Ferrer and E. Michael Thurman (Eds.)

Elsevier, 2013, 478 p.

ISBN 0444626239

Optical Spectroscopy and Computational Methods in Biology and Medicine

Malgorzata Baranska (Ed.)

Springer, 2013, 400 p.

ISBN 9400778317

Nanoscale Spectroscopy with Applications

Sarhan M. Musa (Ed.)

CRC Press, 2013, 600 p.

ISBN 1466568534

Infrared spectra of mineral species: Extended library

Nikita V. Chukanov

Springer, 2013, 1100 p.

ISBN 9400771274

Applied NMR Spectroscopy for Chemists and Life Scientists

Oliver Zerbe and Simon Jurt

Wiley-VCH, 2013, 548 p.

ISBN 3527327754

Environmental Trace Analysis: Techniques and Applications

John R. Dean

Wiley, 2013, 278 p.

ISBN 1119962706

Applied Many-Body Methods in Spectroscopy and Electronic Structure

D. Mukherjee (Ed.)

Springer, 2013, 291 p.

ISBN 1475792581

OBHÁJENÉ PRÁCE

2013

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra chémie

Inžinierske diplomové práce (Ing.)

1. Bc. Michal Teleky: Sledovanie pohyblivosti vybraných prvkov vo vodných ekosystémoch (školiť: doc. Ing. Dagmar Remeteiová, PhD.)

Doktorandské dizertačné práce (PhD.)

1. Ing. Agnesa Doráková: Možnosti spracovania bázičkých fylosilikátov chemickými postupmi (školiť: doc.

RNDr. Alena Fedoročková, PhD.)

2. Ing. Miroslava Hámbořská: Validácia neštandardných metód atómovej spektrometrie pre dlhodobé sledovanie ťažkých kovov v životnom prostredí (školiť: doc. RNDr. Silvia Ružičková, PhD.)
3. RNDr. Zuzana Kováčová: Vývoj nových elektrochemických senzorov na báze uhlíkových nanorúrok pre stanovenie ťažkých kovov (školiť: doc. RNDr. Ľubomír Pikna, PhD.)

OZNAMY, PONUKY, POŽIADAVKY

ČLENSKÉ POPLATKY

Členský poplatok za rok 2013 vo výške 5 EUR pre individuálnych členov alebo vo výške 50 EUR pre kolektívnych členov, prosím, uhradte na účet SSS v Tatra banke (Hodžovo námestie 3, 811 06 Bratislava), pobočka Karloveská 1, 841 04 Bratislava, č. ú.: **2921888728**, kód banky: **1100**. V poznámke pre príjemcu **nezabudnite uviesť svoje meno a názov organizácie**.

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

Ďakujeme.

Hlavný výbor SSS

LITERATÚRA

Slovenská spektroskopická spoločnosť ponúka na predaj:

1. J. Dědina, M. Fara, D. Kolihová, J. Korečková, J. Musil, E. Plško, V. Sychra: Vybrané metody analytické atomové spektrometrie, ČSSS, Praha, 1987
2. M. Hoenig, A.M. de Kersabiec: Ako zabezpečiť kvalitu výsledkov v atómovej absorpčnej spektrometrii s elektrotermickou atomizáciou?, SSS, Bratislava, 1999
3. E. Krakovská (Ed.): Contemporary State, Development and Applications of Spectroscopic Methods (Proceedings of 4th European Furnace Symposium and XVth Slovak Spectroscopic Conference), VIENALA, Košice, 2000
4. E. Krakovská, H.-M. Kuss: Rozklady v analytickej chémii, VIENALA, Košice, 2001

5. J. Kubová, I. Hagarová (Eds.): Book of Abstracts (XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference), Comenius University, Bratislava, 2006
6. J. Kubová (Ed.): A special issue of Transactions of the Universities of Košice, 2-3, 2006 (Proceedings of XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference), Technical University, Košice, 2006
7. M. Bujdoš, P. Diviš, H. Dočekalová, M. Fišera, I. Hagarová, J. Kubová, J. Machát, P. Matúš, J. Medved', D. Remeteiová, E. Vitoulová: Špeciácia, špeciálna analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí, Univerzita Komenského, Bratislava, 2008
8. J. Kubová, M. Bujdoš (Eds.): Book of Abstracts (XIXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference), Comenius University, Bratislava, 2008
9. J. Kubová (Ed.): A special issue of Transactions of the Universities of Košice, 3, 2008 (Proceedings of XIXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference), Technical University, Košice, 2008
10. K. Flórián, H. Fialová, B. Palaščáková (Eds.): Zborník (Výberový seminár o atómovej spektroskopii), Technická univerzita, Košice, 2010
11. J. Kubová, M. Bujdoš (Eds.): Book of Abstracts (European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2012 / XXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference), Comenius University, Bratislava, 2012

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

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

PRÍSTROJE A CHEMIKÁLIE

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

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

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

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

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov PriF UK odkúpi za zostatkovú cenu staršie modely AAS spektrometrov Perkin-Elmer (napr. 5000, 4100, 3030, 1100) a EDL lampy (Systém 1 a 2).

ULVG PriF UK, Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava 4, 02/60296290, matus@fns.uniba.sk

SÚŤAŽ

SLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLOČNOSŤ

vyhlasuje na roky 2013 a 2014

9. kolo

Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov

Do súťaže môže byť poslaná práca alebo súbor prác autora, ktorý v príslušnom roku 2013/2014 nepresiahne vek 35 rokov. Práce alebo súbory prác treba poslať na adresu SSS do septembra 2014. 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 2014 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:

ÚLVG 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.
prof. RNDr. Alžbeta Hegedúsová, PhD.
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