



SPRAVODAJ

Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti
člena Zväzu slovenských vedecko-technických spoločností



ISSN 1338-0656

Ročník 26, Číslo 1, 2019

Generálni sponzori Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti



Na úvod

Milé kolegyně, milí kolegovia,
v prvom tohtoročnom čísle Spravodaja SSS nájdete o.i. štyri články: prvý sa venuje charakterizácii a stanoveniu anorganických syntetických nanočastíc v environmentálnych vzorkách pomocou optických a spektrálnych metód, druhý využitiu nanočastíc kovov v extrakcii tuhrou fázou v spojení so spektrometrickými metódami v kvantifikácii (ultra)stopových prvkov, tretí stanoveniu ortuti v tuhých vzorkách atómovou absorpčnou spektrometriou s technikou studených pár a štvrtý optimalizácii extrakcie tuhrou fázou pri stanovení kobaltu a niklu s využitím techniky dávkovania jemnej suspenzie a atómovej absorpčnej

spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou. Po dvoch rokoch si vás dovoľujem opäť informovať, že SSS bola vyhodnotená ako piata najaktívnejšia zo 46 členských organizácií ZSVTS za rok 2018. Hlavný výbor SSS vyjadruje vďaka všetkým členom Spoločnosti, ktorí zorganizovaním mnohých odborných akcií prispeli k tomuto výsledku. Verím, že sa nám spoločnými silami podarí v Spoločnosti udržať takýto aktívny odborný život aj v roku 2019, kedy nás čaká o.i. aj začiatok príprav na už XXII. Slovensko-Českú spektroskopickú konferenciu 2020 a organizácia elektronických volieb nového 7-členného Hlavného výboru SSS a jeho 3-členného Predsedníctva pre roky 2020-2022 na webovej stránke SSS.

Peter Matúš

SPEKTROMETRY A MIKROSKOPY

POHLÉDNĚTE NA SVĚT NAŠÍ OPTIKOU



DLOUHÁ ŽIVOTNOST | ŠPIČKOVÝ VÝKON | ŠIROKÁ NABÍDKA PŘÍSLUŠENSTVÍ | JEDNODUCHÉ OVLÁDÁNÍ

Nabízíme kompletní sortiment v oblasti FTIR a Ramanovy spektrometrie:



Z naší nabídky vybíráme:

FTIR spektrometry série VERTEX

- Nejvýkonnější výzkumné spektrometry na trhu
- Maximální citlivost díky vakuu pod 0.2 hPa
- Propojení s mikroskopem, Ramanem, TGA, GC...
- Rozšíření spektrálního rozsahu od FIR/THz do VIS/UV oblasti ($3-50.000\text{ cm}^{-1}$)
- Časově rozlišená spektroskopie (až 110 spekter/s)



Vakuový FTIR spektrometr Vertex 80v s mikroskopem HYPERION 3000

Pokročilý Ramanův mikroskop SENTERRA II

- Až 4 excitační lasery v rozmezí 488–1064 nm
- Možnost kombinace FT-Ramana s disperzním
- Jednoduché a rychlé mapování až 100 spekter/s
- Prostorové rozlišení až 500 nm

Ramanův mikroskop SENTERRA II



LIVE MĚŘENÍ NA LABOREXP

Zarezervujte si měření na laborexpo@brukeroptics.cz. K proměření Vašich vzorků budou k dispozici:

FTIR spektrometr ALPHA II

- Dotykové ovládání OPUS Touch, jednoduchost
- Kompaktní spektrometr pro rutinní aplikace

Ruční Raman BRAVO

- 2 excitační lasery
- SSE™ potlačování fluorescence

FTIR Mikroskop LUMOS

- Plná automatizace
- Prostorové rozlišení pod 5 μm



NA SPEKTROSKOPICKÚ TÉMU

CHARAKTERIZÁCIA A STANOVENIE ANORGANICKÝCH SYNTETICKÝCH NANOČASTÍC VO VZORKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Martin Šebesta, Peter Matúš

Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká Fakulta, Ústav laboratórneho
výskumu geomateriálov, Mlynská dolina,
Ilkovičova 6, 842 05 Bratislava
martin.sebesta@uniba.sk

Abstrakt

Ako rastie miera používania anorganických syntetických nanočastíc (asNČ) a tým aj možnosť kontaminácie životného prostredia, vedecká obec prichádza s novými metódami ich stanovenia, ktoré majú za úlohu tieto komplexnejšie formy hmoty v environmentálnych vzorkách stanoviť a charakterizovať. Viaceré faktory vplývajú na analýzu environmentálnych vzoriek obsahujúcich nanočastice. Komplikované je už samotné rozlíšenie nanočastíc od rozpustených foriem prvkov. Je teda nevyhnutné používať také techniky, ktoré dokážu do nami určenej miery nanočastice v environmentálnych vzorkách identifikovať, kvantifikovať a/alebo inak charakterizovať. Táto rešerš sa sústreďuje hlavne na optické metódy, elektrónovú mikroskopiu a spektrometriu, ktoré sú najčastejšie používané v analýze komplexných vzoriek obsahujúcich nanočastice. Sú tu spomenuté prednosti a limity metód ako aj očakávané smerovanie pre vybrané metódy v budúcnosti.

Kľúčové slová

Analýza, mikroskopia, spektrometria, nanočastice, environmentálne vzorky.

1. Úvod

Stanovenie nanomateriálov (materiálov, ktorých veľkosť je vo všetkých 3 rozmeroch medzi 1 a 100 nm) [1,2] a k nim patriacich anorganických syntetických nanočastíc (asNČ) je potrebné pre pozorovanie ich správania sa

v systémoch a hodnotenie ich vplyvu na životné prostredie [3]. Pred samotným stanovením asNČ je dôležité vzorky správne pripraviť, prípadne dané nanočastice (analyt) prekoncentrovať a/alebo separovať. Klasifikácii, príprave, prekoncentracii a separácii asNČ sa venoval náš predchádzajúci článok „Prekoncentrácia a separácia anorganických syntetických nanočastíc pred ich spektrometrickým stanovením v environmentálnych vzorkách“ v Spravodaji SSS 25 (2) 2018 [4].

Nanomateriály patria v Európskej únii ako fyzikálno-chemické formy chemických látok pod nariadenia REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*), CLP (*Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures*) a ďalšie nariadenia, ktoré vyčleňujú postup a mieru charakterizácie asNČ v potravinách, biocídoch, medicíne a kozmetike [5,6].

Podľa miery charakterizácie sa pri nanočasticách okrem ich prvkového chemického zloženia väčšinou stanovujú ich veľkostné frakcie, prípadne aj priestorové usporiadanie atómov, a ich oxidačný stav. Identifikácia a kvantifikácia asNČ v komplexných environmentálnych vzorkách preto v sebe zahŕňa techniky, ktoré v dostatočnej miere napomáhajú charakterizácii asNČ. Sú to buď techniky prekoncentrácie a separácie [4,5] alebo má samotná technika stanovenia možnosť rozlíšenia veľkostných frakcií spolu so stanovením prvkového zloženia [7,8]. Spolu so separačnými technikami je takto nutné rozoznať kontamináciu asNČ, prírodnými nanočasticami a rozpustenými formami prvkov. Často sú vyžadované aj kvalitatívne aspekty výskytu asNČ ako chemické zloženie, členenie na jadro a obal, štruktúra usporiadania atómov, ich tvar a stav ich agregácie. Tieto vlastnosti sú dôležité, lebo môžu zohrávať rolu pri toxicite asNČ a ich transporte a transformácii v zložkách životného prostredia [4,5,9-14]. Často sa preto spájajú metódy spektroskopie s elektrónovou

mikroskopiou, ktoré spolu poskytujú dostatočnú charakterizáciu NČ [10].

Cieľom tejto rešeršnej práce je poskytnúť prehľad dostupnej literatúry zaoberajúcej sa modernými metódami stanovenia predovšetkým asNČ v komplexných environmentálnych vzorkách, akými sú prírodné vody, pôdy a sedimenty, ale aj biota, a predstaviť možné trendy v blízkej budúcnosti.

2. Stanovenie a charakterizácia nanočastíc

Komplexnosť vzorky, koncentrácia nanočastíc vo vzorke a požadované parametre nanočastíc sú dôležitými faktormi pri výbere metód analýzy. Metódy na báze rozptylu svetla poskytujú údaje len o veľkostnej distribúcii nanočastíc alebo ich agregátov. Elektrónová mikroskopia je používaná na ďalšiu fyzikálno-chemickú charakterizáciu vzoriek. Metódy spektrometrie v kombinácii so separačnými metódami poskytujú informácie o prvkovom zložení nanočastíc, ich veľkostnej distribúcii, ale aj informácie o obale nanočastíc.

2.1. Metódy využívajúce rozptyl svetla na časticiach

Metódy využívajúce rozptyl svetla na časticiach stanovujú veľkosť nanočastíc. V environmentálnych vzorkách nedokážu stanoviť koncentráciu, zloženie a ani štruktúru nanočastíc. Na meranie veľkosti nanočastíc vo vodných suspenziách sú bežne používané tri metódy využívajúce rozptyl svetla:

1. dynamický rozptyl svetla (*dynamic light scattering*, DLS),
2. viacuhlový rozptyl svetla (*multi-angle light-scattering*, MALS),
3. analýza sledovania pohybu NČ (*nanoparticle tracking analysis*, NTA).

DLS je najpoužívanejšia technika na stanovenie veľkosti nanočastíc vo vodných suspenziách. Stanovuje ekvivalentný hydrodynamický priemer častíc pomocou merania Brownovho pohybu častíc a časovo-závislej fluktuácie intenzity rozptýleného svetla spôsobeného konštruktívnymi alebo deštruktívnymi interferenciami [15]. Interpretácia výsledkov DLS analýz environmentálnych vzoriek, ktoré obsahujú interferujúce častice, je zložitá a preto sa často používa v spojení s HDC (*hydrodynamic*

chromatography) a A4F (*asymmetric flow field-flow fractionation*), ktoré vedú niektoré tieto problémy vyriešiť [16]. DLS sa používa pri monitorovaní veľkostnej distribúcie agregátov nanočastíc v prírodných vodách a ekotoxikologických testovacích médiách [17,18].

Pri metóde MALS sa merajú fyzikálne vlastnosti, ktoré sú odvodené od uhlovej závislosti svetla rozptýleného časticami. Táto metóda je citlivá na čistotu vzoriek a relatívne hlboké poznanie optických vlastností sledovaných častíc. Pre komplexné vzorky je používaná v spojení s A4F [10].

Pomerne novou a rozvíjajúcou sa metódou je NTA. Využíva Brownov pohyb nanočastíc, ktorý je zachytený pomocou video mikroskopie a hydrodynamický priemer nanočastíc je vypočítaný pomocou upravenej Stokes-Einsteinovej rovnice. Jednotlivá nanočastica je opticky zaznamenaná, následne sa meria ňou prejdeňá vzdialenosť za jednotku času a tá je vzťahovaná na hydrodynamický priemer nanočastice. Zozbieraním a analýzou veľkého množstva meraní jednotlivých nanočastíc sa vypočíta koncentrácia vzťahovaná na počet nanočastíc v danom objeme a distribúcia veľkostí hydrodynamického priemeru [19]. Nedajú sa však merať nanočastice menšie ako cca 20 nm. Výhodou sú nižšie merateľné koncentrácie ako pri DLS, do 10⁶ častíc.ml⁻¹ alebo cca 1 μg.l⁻¹. NTA bola použitá pri meraní veľkosti syntetických nanočastíc v biologických médiách a v syntetických a reálnych vzorkách povrchových sladkých vôd [20,21].

2.2. Elektrónová mikroskopia

Elektrónová mikroskopia sa používa v spojení s ďalšími technikami na semikvantitatívne určenie chemického zloženia, vnútorného usporiadania atómov alebo molekúl v nanočasticiach a prináša vizuálny dôkaz o ich výskyte a najpresvedčivejšie výsledky o ich veľkosti a tvare [9,10,14,22,23]. Na tento účel sa vo väčšine prípadov používa konvenčná transmisná elektrónová mikroskopia (*transmission electron microscopy*, TEM). TEM s vysokým rozlíšením (od cca 0,1 nm) sa používa pre sledovanie malých nanoštruktúr a lepšie rozlíšenie viacvrstvých nanočastíc [24]. Rastrovacía elektrónová mikroskopia

(*scanning electron microscopy*, SEM) zobrazuje štruktúry už od 1 nm. Okrem zobrazovania tvaru a veľkosti štruktúr a v prípade TEM aj štruktúrnej mriežky je možné vďaka pomocným metódam, ktoré sú pridružené k SEM alebo TEM, energiovo-disperznej röntgenovej spektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) a spektroskopie strát energie elektrónov (*electron energy-loss spectroscopy*, EELS) stanoviť a semikvantitatívne určiť prvky ťažšie ako bór (EDX) alebo atómové zloženie, chemické väzby, valencie atómov a povrchové vlastnosti skúmaných látok (EELS). Nevýhodou používania elektrónovej mikroskopie je, že sa vzorky musia nanášať na podložku a dehydrovať kvôli použitiu vákuu. Tieto kroky spôsobujú zmeny stavu nanočastíc a pri sušení sa môžu vytvoriť novotvary, ktoré sa v pôvodnej vzorke nenachádzali [9]. Tieto nedostatky sú do istej miery zmiernené pri environmentálnej SEM (*environmental scanning electron microscopy*, ESEM), ktorá pracuje za zníženého tlaku (1,3 až 6,7 kPa) a nepotrebuje vákuum. Napriek tomu sa touto metódou dajú merať len nanočastice, ktoré sú blízko povrchu a musia sa teda aplikovať vzorky s malou hrúbkou.

2.3. Spektrometrické metódy

Je veľmi dôležité a hodnotné získať informáciu o koncentrácii prvkov, z ktorých sú nanočastice zložené. Túto informáciu pri meraniach nanočastíc v environmentálnych vzorkách vedú poskytnúť metódy elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie (ET-AAS), optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES), hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) a röntgenovej absorpčnej spektroskopie (XAS), ktorá často využíva synchrotrónové žiarenie. Tieto metódy nie sú, s výnimkou ICP-MS v móde merania jednotlivých častíc (*single particle* ICP-MS, spICP-MS), nanočasticovo špecifické. Bez separačného kroku sa používajú na stanovenie totálneho obsahu prvkov vo vzorke bez možnosti zistiť, či sa sledovaný prvok nachádza v nanočasticovej alebo rozpustenej forme. Najvhodnejšou metódou pre nízke koncentrácie, ktoré sa môžu potenciálne nachádzať v

environmentálnych vzorkách je ICP-MS s medzami dôkazu až do 1 ng.l^{-1} , ICP-OES a ET-AAS majú vyššie medze dôkazu okolo $1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Výhodou ET-AAS je možnosť analýzy ako kvapalných, tak aj tuhých vzoriek. Metódy ICP-MS a ICP-OES sú aplikovateľné len na kvapalné vzorky. Aplikácia týchto metód bez použitia separačných techník sa používa v prácach o biodistribúcii syntetických nanočastíc v organizmoch [25,26].

Metódou s najväčšou perspektívou je ICP-MS, ktorá dokáže stanoviť rôzne formy výskytu prvkov – rozpustené ióny vs. nanočastice (spICP-MS) [27]. V prípade, že je ICP-MS spojená so separačnými technikami ako A4F, SdFFF (*sedimentation field-flow fractionation*), HDC a i., je možné zistiť rozdiel medzi syntetickými a prírodnými nanočasticami pomocou viacprvkovej a izotopovej analýzy zloženia jednotlivých častíc [7,13,16]. Pomocou ICP-MS a ďalších metód hmotnostnej spektrometrie je možné získať mnohé informácie o charaktere syntetických nanočastíc, vrátane ich veľkostnej distribúcie, chemického zloženia, stechiometrie, koncentrácie vzťahnutej na hmotnosť alebo aj počet častíc, hustoty pokrytia povrchov nanočastíc ligandami (aj organickými) a charakterizácie obalu syntetických nanočastíc [16].

Podstatou metódy spICP-MS je diskretný tok suspendovaných nanočastíc, ktoré sú zriedené (cca $10^5 \text{ častíc.ml}^{-1}$) a zhmlením sa dostávajú jednotlivito do plazmového horáka tak, aby mohol byť zachytený signál vždy len jednej nanočastice. Tento signál je zachytený ako pulz v trvaní cca 0,5 ms. Týmto sa zisťuje prvkové zloženie nanočastíc, hmotnosť daného prvku v nanočastici a ak sú informácie o fyzikálno-chemickom charaktere nanočastíc, tak aj ich približná veľkosť a veľkostná distribúcia. Tuoriniemi a kol. [28] takto stanovili nanočastice Ag od najmenšej veľkosti 5 nm v zložitej matici odpadových vôd. Použitím veľmi krátkych časov na zber dát alebo preletového analyzátora (*time of flight*) je možné stanoviť viacero prvkov naraz a odlíšiť nanočastice podobného zloženia [13]. Metóda XAS poskytuje kvalitatívne informácie o distribúcii špecií kovov a polokovov v environmentálnych kvapalných alebo tuhých vzorkách (pôdy, sedimenty,

biota). Prináša informácie o oxidačnom stave, koordinácii prvkov a geometrii usporiadania bez možnosti určiť, či sa tieto špecie vo vzorke nachádzajú ako častice alebo v rozpustenej, či inej forme. Výhodou je nedeštruktívnosť metódy a minimálna alebo žiadna príprava vzorky. Hlavným problémom metód XAS je ich vysoká medza dôkazu (1 mg.kg^{-1}) a problém s interpretáciou dát v komplexných vzorkách [29]. XAS bola použitá pri skúmaní nanočastíc v čistiarnach odpadových vôd [30], distribúcie nanočastíc v rastlinných pletivách [31] a v ekotoxikologických experimentoch v pôdach a vodách [32,33].

3. Záver

Rôzne metódy pre stanovenie asNČ a charakterizáciu ich vlastností v komplexných environmentálnych vzorkách (prírodné vody, pôdy, sedimenty a biota) vedia poskytnúť rozdielne množstvo informácií, vďaka čomu nemusí byť ani jedna metóda dostačujúca na zber všetkých požadovaných dát. V takomto prípade je nutná kombinácia viacerých metód, ktoré spoločne dokážu poskytnúť všetky potrebné informácie. Pre environmentálne vzorky, kde sa vyskytuje nízka koncentrácia asNČ a môžu sa v týchto vzorkách vyskytovať aj prírodné nanočastice, je perspektívna metóda separácie A4F v spojení s ICP-MS, ktorá vie stanoviť veľkosť a koncentráciu NČ v jednotkách až stovkách ng.l^{-1} . Pridružením transmisnej elektrónovej mikroskopie sa môžu potom nanočastice aj bližšie charakterizovať [10,14]. V blízkej budúcnosti možno očakávať prvé protokoly štandardizujúce niektoré aspekty stanovenia asNČ v zložitých systémoch prírodných vzoriek pre rozvoj monitorovania syntetických NČ a ich vplyvu na zložky životného prostredia [34,35]. Taktiež sa očakáva vytvorenie prvých matricových certifikovaných referenčných materiálov obsahujúcich syntetické NČ na overenie správnosti výsledkov analýz. Najväčšou výzvou do budúcnosti ostáva rozlíšenie syntetických NČ od prírodných NČ v reálnych vzorkách so zložitou matricou.

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 1/0153/17.

Literatúra

1. J. Rumble, Uniform Description System for Materials on the Nanoscale. CODATA-VAMAS Working Group On the Description of Nanomaterials, Version 2.0. Zenodo. <http://doi.org/10.5281/zenodo.56720>. Stiahnuté 3.6.2018
2. M. Boholm, R. Arvidsson, Nanoethics 10 (2016) 25-40
3. L. Dohnalová, V. Dohnal, Chem. Listy 109 (2015) 444-450
4. M. Šebesta, P. Matúš, Spravodaj SSS 25 (2018) 30-34
5. M. Šebesta, M. Kolenčík, P. Matúš, L. Kořenková, Chem. Listy 111 (2017) 322-328
6. M.E. Vance, T. Kuiken, E.P. Vejerano, S.P. McGinnis, M.F. Hochella, D. Rejeski, M.S. Hull, Beilstein J. Nanotechnol. 6 (2015) 1769-1780
7. J.M. Costa-Fernández, M. Menéndez-Miranda, D. Bouzas-Ramos, J.R. Encinar, A. Sanz-Medel, Trends Anal. Chem. 84 (2016) 139-148
8. S. Lee, X. Bi, R.B. Reed, J.F. Ranville, P. Herckes, P. Westerhoff, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 10291-10300
9. I. de la Calle, M. Menta, F. Séby, Spectrochim. Acta - Part B 125 (2016) 66-96
10. F. Laborda, E. Bolea, G. Cepriá, M.T. Gómez, M.S. Jiménez, J. Pérez-Arantequi, J.R. Castillo, Anal. Chim. Acta 904 (2016) 10-30
11. M. Šebesta, M. Kolenčík, M. Urik, M. Bujdoš, I. Vávra, E. Dobročka, J. Smilek, M. Kalina, P. Diviš, M. Pavúk, M. Miglierini, G. Kratošová, P. Matúš, J. Nanosci. Nanotechnol. 19 (2019) 3024-3030
12. K. Leopold, A. Philippe, K. Wörle, G.E. Schaumann, Trends Anal. Chem. 84 (2016) 107-120
13. B. Nowack, M. Baalousha, N. Bornhoft, Q. Chaudhry, G. Cornelis, J. Cotterill, A. Gondikas, M. Hasselöv, J. Lead, D.M. Mitrano, F. von der Kammer, T. Wontner-Smith, Environ. Sci. Nano 2 (2015) 421-428
14. M. Šebesta, P. Matúš, Chem. Listy 112 (2018) 583-589
15. S.K. Brar, M. Verma, Trends Anal. Chem. 30 (2011) 4-17
16. M.D. Montaño, G.V. Lowry, F. von der Kammer, J. Blue, J.F. Ranville, Environ. Chem. 11, (2014) 351-366
17. G. Metreveli, B. Frombold, F. Seitz, A. Grün, A. Philippe, R.R. Rosenfeldt, M. Bundschuh, R. Schulz, W. Manz, G.E. Schaumann, Environ. Sci. Nano 3 (2016) 418-433
18. G. Metreveli, A. Philippe, G.E. Schaumann, Sci. Total Environ. 535 (2015) 35-44
19. J.A. Gallego-Urrea, J. Tuoriniemi, M. Hasselöv, Trends Anal. Chem. 30 (2011) 473-483
20. J.P. Kaiser, M. Roesslein, L. Diener, P. Wick, PLoS One 8 (2013) e83215
21. F. Piccapietra, L. Sigg, R. Behra, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 818-825

22. A. Dudkiewicz, K. Tiede, K. Loeschner, L.H.S. Jensen, E. Jensen, R. Wierzbicki, A.B.A. Boxall, K. Molhave, Trends Anal. Chem. 30 (2011) 28-43
23. A. Prasad, J.R. Lead, M. Baalousha, Sci. Total Environ. 537 (2015) 479-486
24. A. Philippe, D. Campos, J.-M. Guigner, C. Buchmann, D. Diehl, G. Schaumann, Separations 5 (2018) 50
25. L. Kořenková, M. Šebesta, M. Urík, M. Kolenčík, G. Kratošová, M. Bujdoš, I. Vávra, E. Dobročka, Acta Agric. Scand. Sect. B - Soil Plant Sci. 67 (2017) 285-291
26. P. Krystek, Microchem. J. 105 (2012) 39-43
27. L. Telgmann, M.T.K. Nguyen, L. Shen, V. Yargeau, H. Hintelmann, C.D. Metcalfe Anal. Bioanal. Chem. 408 (2016) 5169-5177
28. J. Tuoriniemi, M.D. Jürgens, M. Hassellöv, G. Cornelis, Environ. Sci. Nano 4 (2017) 1189-1197
29. M. Gräfe, E. Donner, R.N. Collins, E. Lombi, Anal. Chim. Acta 822 (2014) 1-22
30. P. Wang, N.W. Menzies, P.G. Dennis, J. Guo, C. Forstner, R. Sekine, E. Lomb, P. Kappen, P.M. Bertsch, P.M. Kopittke, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 8274-8281
31. C. Larue, H. Castillo-Michel, R.J. Stein, B. Fayard, E. Pouyet, J. Villanova, V. Magnin, A.E.P. Del Real, N. Trcera, S. Legros, S. Sorieul, G. Sarret, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 119 (2016) 17-24
32. G.V. Lowry, B.P. Espinasse, A.R. Badireddy, C.J. Richardson, B.C. Reinsch, L.D. Bryant, A.J. Bone, A. Deonarine, S. Chae, M. Therezien, B.P. Colman, H. Hsu-Kim, E.S. Bernhardt, C.W. Matson, M.R. Wiesner, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 7027-7036
33. J.M. Unrine, B.P. Colman, A.J. Bone, A.P. Gondikas, C.W. Matson, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 6915-6924
34. X. Gao, G.V. Lowry, NanoImpact 9 (2018) 14-30
35. M. Faria, M. Björnmalm, K.J. Thurecht, S.J. Kent, R.G. Parto, M. Kavallaris, A.P.R. Johnston, J.J. Gooding, S.R. Corrie, B.J. Boyd, P. Thordarson, A.K. Whittaker, M.M. Stevens, C.A. Prestidge, C.J.H. Porter, W.J. Parak, T.P. Davis, E.J. Crampin, F. Caruso, Nat. Nanotechnol. 13 (2018) 777-785

NANOČASTICE KOVŮV V SPE POSTUPOCH A ICH SPOJENIE SO SPEKTROMETRICKÝMI METÓDAMI PRE KVANTIFIKÁCIU (ULTRA)STOPOVÝCH PRVKOV

Ingrid Hagarová

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

Abstrakt

Tento krátky prehľad uvádza príklady použitia nanočastíc kovov v SPE postupoch pri separácii a prekoncentracii (ultra)stopových prvkov pred ich kvantifikáciou spektrometrickými metódami. Využitie nanočastíc v tejto oblasti analytickej chémie má nepochybne narastajúcu tendenciu a v prácach venovaných danej problematike možno nájsť optimalizácie postupov s využitím komerčne dostupných nanočastíc kovov, nanočastíc kovov po predchádzajúcej modifikácii, ale aj nanočastíc kovov špeciálne syntetizovaných pre riešenie určitého konkrétneho analytického problému. Spoločným záverom všetkých publikovaných

prác je dosiahnutie vysokých prekoncentračných faktorov, vysokých adsorpčných kapacít, značné zníženie medze stanovenia a častokrát aj možnosť využitia v komplikovaných reálnych maticiach.

Kľúčové slová

Extrakcia tuhou fázou (SPE), nanočastice kovov (MNPs), spektrometrické metódy, (ultra)stopová analýza.

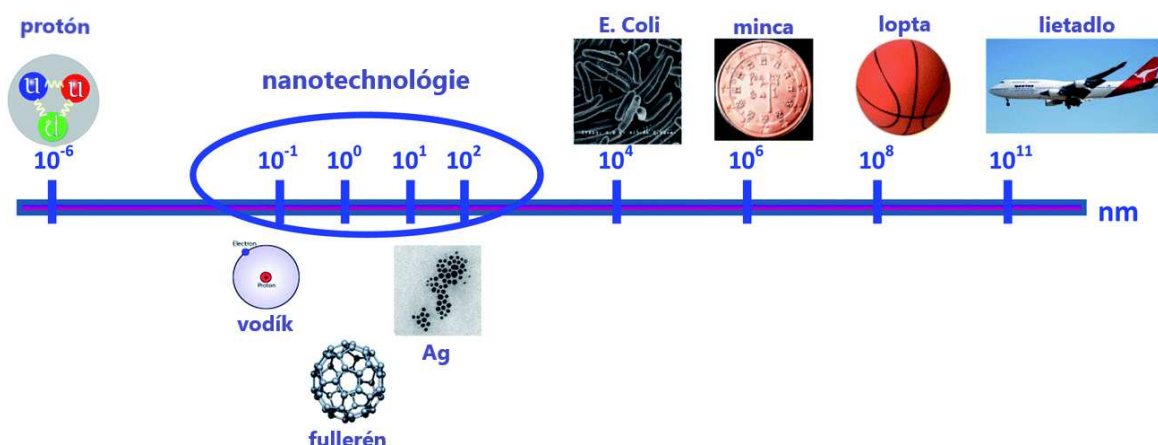
1. Úvod

Spôľahlivé stanovenie celkových koncentrácií (ultra)stopových prvkov, ale aj koncentrácií ich jednotlivých špecií v rôznych materiáloch, vo vzorkách životného prostredia, ako aj v biologických vzorkách je dôležité pre hodnotenie kvality určitého produktu (resp. medziproduktu), pre hodnotenie miery znečistenia životného prostredia, pre kontrolu bezpečnosti potravín a v neposlednom rade pre kontrolu ľudského zdravia. Väčšinou sú analyzované komplexné matrice, kde je použitie určitej separačnej techniky nevyhnutnosťou.

Jednou zo separačných techník, ktorá je v posledných rokoch značne využívaná pri (ultra)stopovej analýze prvkov je extrakcia tuhou fázou (*solid phase extraction*, SPE). Je to

predovšetkým z dôvodu niekoľkých dôležitých výhod, ktoré ponúka, a to: minimalizácia spotreby použitých činidiel; minimalizácia času potrebného na extrakciu; cenová nenáročnosť; dostupnosť; možnosť separovať/nakoncentrovať širokú škálu analytov v rôznych typoch vzoriek a v neposlednom rade možnosť on-line spojenia s detekčnými metódami. Zvyčajne sú sledované analyty prevedené z mobilnej fázy (čo môže byť plyn alebo kvapalina) do tuhej fázy, kde dochádza k ich zadržaniu. Tuhá fáza je

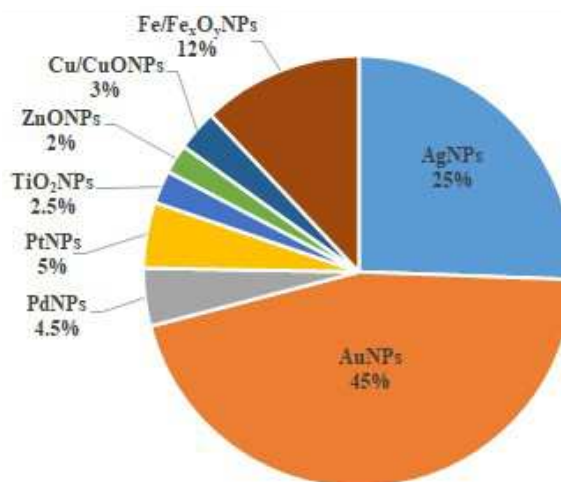
následne izolovaná od vzorky a analyty sú z tuhej fázy najčastejšie eluované vhodným elučným činidlom. Mechanizmus retencie závisí od použitého sorbentu a môže ísť o jednoduchú adsorpciu, chelatáciu alebo o výmenu iónov. Voľba vhodného sorbentu je najdôležitejším krokom pri navrhovaní spoľahlivého SPE postupu. V tomto prípade je potrebné zvážiť predovšetkým vlastnosti analytu, vlastnosti matrice vzorky a hlavných kontaminantov vzorky, ako aj záverečný spôsob detekcie.



Obr. 1. Porovnanie veľkostí rôznych objektov pre predstavu nanometrických rozmerov [2]

Medzi najnovšie materiály, ktoré možno využiť pri SPE (ultra)stopových prvkov patria rôzne nanomateriály (ich rozmery sa pohybujú v rozmedzí 1-100 nm; pre predstavu nanometrických rozmerov vid' Obr. 1). Môže ísť o nanočastice (*nanoparticles*, NPs), nanovrstvy (*nanolayers*, NLs) alebo nanotrubic (*nanotubes*, NTs). Rôzne typy NPs, kovy (napr. Au, Ag, Cu, Fe), oxidy kovov (napr. TiO_2 , ZnO, CuO, Fe_xO_y), ale aj iné NPs obsahujúce kovy (*quantum dots*, QDs; ako napr. CdSe, ZnS) sú klasifikované ako nanočastice kovov (*metallic nanoparticles*, MNPs) [1]. Ich extrémne malá veľkosť a veľký povrch majú za následok to, že ich fyzikálnochemické, biologické, magnetické a (opto)elektronické vlastnosti sa diametrálne líšia od tých, ktoré preukazujú v makroskopickom merítku [2]. To samozrejme vedie k ich unikátnemu využitiu napr. v katalýze, (opto)elektronike, chemických a bio-senzoroch, medicínskej diagnostike alebo rôznych farmaceutikách. Pre ilustráciu, aký podiel publikácií prislúcha rôznym

nanočasticiam kovov v databáze ISI Web of Knowledge (Web of Science), vid' Obr. 2.



Obr. 2. Publikácie prislúchajúce rôznym nanočasticiam kovov, ktoré bolo možné nájsť v databáze ISI Web of Knowledge (Web of Science), január 2017, kľúčové slová: *gold nanoparticles*; *silver nanoparticles*; *iron nanoparticles* alebo *iron oxide nanoparticles*; *copper nanoparticles* alebo *copper oxide nanoparticles*; *titanium dioxide nanoparticles*; *platinum nanoparticles*; *palladium nanoparticles* [3]

2. Nanočastice

Využitie rôznych nanočastíc v SPE postupoch má nepochybne narastajúcu tendenciu, pričom môže ísť o použitie práškových nanočastíc, mezoporéznych nanočastíc alebo magnetických nanočastíc [4].

2.1. Práškové nanočastice

Vysoká adsorpčná kapacita mnohých anorganických oxidov nanometrických rozmerov pre rôzne ióny kovov vedie k ich značnému využitiu práve v SPE postupoch. Z nano-oxidov patrí k najčastejšie používaným nano-TiO₂ [5-12]. Jedným z dôvodov je aj to, že pH, pri ktorom TiO₂ nevykazuje žiadny náboj (*point of zero charge*, PZC), sa pohybuje v strede pH stupnice ($6,8 \pm 0,2$) [13,14], a je možné ho využiť k sorpcii kationov pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ a k sorpcii aniónov pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$. Jeho vysokú chemickú stabilitu a nerozpustnosť v kyslých ako aj zásaditých roztokoch možno v tomto prípade považovať za ďalšie pozitíva [15].

K bežne používaným prevedeniam SPE techniky patrí vsádkové alebo kolónové usporiadanie. V oboch prípadoch sú analyty, zadržané použitými tuhými materiálmi, odseparované od matrice vzorky a následne eluované vhodným elučným činidlom. Častokrát je však elučný krok časovo náročný a môže pri ňom dochádzať k strate analytu. Priame dávkovanie jemnej suspenzie použitého tuhého materiálu spolu s nasorbovaným analytom ponúka elegantné riešenie možných problémov.

Príkladom môže byť sorpcia celkového anorganického antimónu s priamym dávkovaním jemnej suspenzie (slurry) nano-TiO₂ do elektrotermického atomizátora atómového absorpčného spektrometra (AAS) [8,16]. Odpadá časová náročnosť spojená s desorpciou analytu, ako aj zamedzenie strát spojených s jeho nedokonalou elúciou. Tu však treba venovať vysokú pozornosť homogenite suspenzie počas dávkovania do elektrotermického atomizátora [17], ako aj zmene kvality povrchu použitej grafitovej kyvety [18,19] s narastajúcim počtom atomizačných cyklov spojených o.i. aj s tvorbou vrstvy TiC.

Okrem nano-TiO₂, možno nájsť v SPE postupoch aj použitie iných anorganických

oxidov nanometrických rozmerov ako napríklad Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ alebo ZnO [4]. Niekoľko príkladov využitia nano-Al₂O₃ na separáciu a prekoncentráciu rôznych (ultra)stopových prvkov zo širokej škály rôznorodých matric je uvedených v Tab. 1 [20-22].

V prípade komplikovaných matric je použitie nemodifikovaných nano-oxidov častokrát nepostačujúce, a v takýchto prípadoch sa pre zvýšenie selektivity použitého adsorpčného materiálu pristupuje k jeho modifikácii. Najčastejšie ide o naviazanie určitého špecifického chelatačného činidla na povrch sorbentu buď fyzikálnymi alebo chemickými postupmi. Chemické postupy sa preferujú, pretože takto pripravené materiály sú stabilnejšie a môžu sa používať opakovane. Často používanými chelatačnými činidlami na modifikáciu nano-oxidov sú 1-(2-pyridylazo)-2-naftol (PAN), 1-fenyl-3-metyl-4-benzoyl-2-pyrazolín-5-ón (PMBP), 8-hydroxychinolín (8-HQ) a ditizón (H₂Dz) [4]. Príklady použitia modifikovaného nano-TiO₂ možno vidieť v Tab. 1 [23-25].

2.2. Mezoporézne nanočastice

Mezoporézne nanočastice sú špeciálnym druhom mezoporézneho materiálu. Veľkosť pórov v nich môže byť 2 až 50 nm, majú obrovský povrch, unikátne rozloženie pórov rôznych veľkostí, nastaviteľnú veľkosť pórov a vysokú adsorpčnú kapacitu. Obsahujú nenasýtené povrchové atómy, ktoré sa môžu viazať s inými atómami, s čím súvisí ich vysoká chemická aktivita, už spomínaná vysoká adsorpčná kapacita a dobrá selektivita práve pre adsorpciu iónov kovov. Vzhľadom na svoju veľkú povrchovú plochu a mezoporéznú štruktúru, mezoporézny materiál poskytuje viac aktívnych miest, čo podporuje rýchlu adsorpčnú a desorpčnú dynamiku [4]. Všetky uvedené vlastnosti radia tento materiál medzi atraktívne SPE sorbenty.

K prvým prácam využívajúcim mezoporézny nano-TiO₂ patrí práca, v ktorej bola kolóna naplnená týmto nano-oxidom použitá pre on-line prekoncentráciu stopových kovov (Co, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Ce, Dy, Eu, La, Yb) v environmetálnych vzorkách v spojení s detekciou pomocou optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES) [26].

Tab. 1. Práškové nanočastice využité ako sorbenty na separáciu a prekoncentráciu (ultra)stopových prvkov

NPs	Matrica	Analyt	Detekčná metóda	Adsorpčná kapacita (mg.g ⁻¹)	EF	Cit.
Nano-TiO ₂	Prírodné vody	Zn, Cd	FAAS	NZ	12,5	5
Nano-TiO ₂	Pôdy, sedimenty	Cd	ETAAS	15,36	50	6
Nano-TiO ₂	Prírodné vody	Pb	ETAAS	8,70	NZ	7
Nano-TiO ₂	Prírodné vody	Sb	SIS-ETAAS	45,2	30	8
Nano-TiO ₂	Popolčeky	Cu	ICP-OES	11,8	50	9
Nano-TiO ₂	Popolčeky	Cr	ICP-OES	15,2	50	9
Nano-TiO ₂	Popolčeky	Mn	ICP-OES	6,74	50	9
Nano-TiO ₂	Popolčeky	Ni	ICP-OES	5,53	50	9
Nano-TiO ₂	Prírodné vody	Cr	ICP-OES	7,60	50	10
Nano-TiO ₂	Syntetické vody, riečne sedimenty	Ga	ICP-OES	49,6	12,5	11
Nano-TiO ₂	Syntetické vody, riečne sedimenty	In	ICP-OES	46,6	12,5	11
Nano-TiO ₂	Syntetické vody, riečne sedimenty	Tl	ICP-OES	23,4	12,5	11
Nano-TiO ₂	Sedimenty	Au	ICP-MS	22,63	50	12
Nano-TiO ₂	Sedimenty	Ag	ICP-MS	14,06	50	12
Nano-TiO ₂	Sedimenty	Pd	ICP-MS	11,82	50	12
Nano-Al ₂ O ₃	Popolčeky, raž	Cr	ICP-OES	17,84	NZ	20
Nano-Al ₂ O ₃	Popolčeky, raž	Cu	ICP-OES	2,80	NZ	20
Nano-Al ₂ O ₃	Popolčeky, raž	Mn	ICP-OES	7,35	NZ	20
Nano-Al ₂ O ₃	Popolčeky, raž	Ni	ICP-OES	9,30	NZ	20
Nano-Al ₂ O ₃	Vody, popolčeky, raž, ryžová múka	V	ICP-MS	11,7	50	21
Nano-Al ₂ O ₃	Vody, popolčeky, raž, ryžová múka	Cr	ICP-MS	13,6	50	21
Nano-Al ₂ O ₃	Vody, popolčeky, raž, ryžová múka	Mn	ICP-MS	15,7	50	21
Nano-Al ₂ O ₃	Vody, popolčeky, raž, ryžová múka	Co	ICP-MS	9,50	50	21
Nano-Al ₂ O ₃	Vody, popolčeky, raž, ryžová múka	Ni	ICP-MS	12,2	50	21
Nano-Al ₂ O ₃	Vody, popolčeky, raž, ryžová múka	Cu	ICP-MS	13,3	50	21
Nano-Al ₂ O ₃	Vody, popolčeky, raž, ryžová múka	Zn	ICP-MS	17,1	50	21
Nano-Al ₂ O ₃	Vody, popolčeky, raž, ryžová múka	Cd	ICP-MS	17,7	50	21
Nano-Al ₂ O ₃	Vody, popolčeky, raž, ryžová múka	Pb	ICP-MS	17,5	50	21
Nano-Al ₂ O ₃	Prírodné vody	Se	ICP-MS	NZ	50	22
8-HQ-nano-TiO ₂	Ryžová múka, vody	Al	ICP-OES	5,23	50	23
8-HQ-nano-TiO ₂	Ryžová múka, vody	Cr	ICP-OES	9,58	50	23
H ₂ Dz-nano-TiO ₂	Prírodné vody	Hg	CVAAS	NZ	NZ	24
H ₂ Dz-nano-TiO ₂	Prírodné vody	Cr	ICP-OES	5,80	33	25
H ₂ Dz-nano-TiO ₂	Prírodné vody	Pb	ICP-OES	22,5	33	25

NPs – nanočastice; EF – prekoncentračný faktor; NZ – nezistené; FAAS – atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou; ETAAS – atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou; SIS-ETAAS – atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou s využitím dávkovania jemnej suspenzie (*slurry sampling* ETAAS); ICP-OES – optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou; ICP-MS – hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou; CVAAS – atómová absorpčná spektrometria s využitím techniky studených pár (*cold vapor* AAS) ; 8-HQ – 8-hydroxychinolín; H₂Dz – ditizón

Kyselinou dimerkaptojantárovou (DMSA) modifikovaný mezoporézny nano-TiO₂ bol využitý ako náplň minikolóny pre simultánnu špeciálnu analýzu anorganických foriem

arzénu a antimónu v prírodných vodách taktiež v spojení s ICP-OES detekciou [27]. V ďalšej práci bol mezoporézny nano-TiO₂, modifikovaný DMSA, použitý pre špeciálnu

analýzu anorganických aj organických foriem selénu v environmentálnych a biologických vzorkách; v tomto prípade bolo použité spojenie s detekciou pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) [28]. Mezoporézny nano-TiO₂, chemicky modifikovaný tiokalixarénom, bol použitý ako náplň minikolóny, ktorá v on-line spojení s ICP-OES poslúžila na separáciu a prekoncentráciu stopových prvkov (V, Cu, Pb, Cr) v prírodných vodách [29]. Vo všetkých uvedených prácach autori vyzdvihujú vysokú adsorpčnú kapacitu mezoporézneho nano-materiálu, vhodnosť jeho použitia aj v prípade komplikovaných matríc a dosiahnutie nízkych detekčných limitov, porovnateľných s prácami, v ktorých boli pre špeciálnu analýzu použité rôzne chromatografické techniky.

2.3. Magnetické nanočastice

Magnetické nanočastice sa značne využívajú v rôznych biotechnologických odvetviach a v biomedicíne. Sú to superparamagnetické častice, čo znamená, že podliehajú vplyvu magnetického poľa, ale po jeho vypnutí v nich nezostáva žiadny zvyškový magnetizmus. V prípade ich využitia v SPE postupoch môžu byť so sledovaným analytom veľmi rýchlo odstránené z matrice vzorky práve vďaka použitiu magnetického poľa, avšak po jeho vypnutí nedochádza k ich zhukovaniu.

Magnetický nano-Fe₂O₃ použitý pri odstraňovaní Cr(VI) z odpadových vôd naznačil vysokú adsorpčnú kapacitu týchto magnetických nanočastíc [30]. Použitie magnetických nanočastíc pripravených sol-gel metódou a obsahujúcich Fe₃O₄@ZrO₂ viedlo k získaniu spoľahlivých výsledkov v spojení s detekciou pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou (FAAS) pri selektívnej kvantifikácii Cr(III) v environmentálnych aj biologických vzorkách (prírodné vody, sedimenty, moč a krvné sérum) [31]. Pri pH 8,0 až 9,0 dokázali použité nanočastice selektívne zachytiť Cr(III) zatiaľ čo Cr(VI) zostával v pôvodnej matrici. Po redukcii Cr(VI) na Cr(III) kyselinou askorbovou bolo možné stanoviť celkový chróm.

Ďalším príkladom sú magnetické nanočastice obsahujúce Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂, ktoré boli použité na separáciu stopových prvkov (Cd, Cr, Mn, Cu) z prírodných vôd pred ich kvantifikáciou metódou ICP-MS [32]. V práci bola urobená aj charakterizácia pripravených nanočastíc s využitím techník transmisnej (TEM) a rastrovacej (SEM) elektrónovej mikroskopie.

Zaujímavým príkladom je Al³⁺ imobilizovaný Fe₃O₄@SiO₂@IDA, ktorý bol použitý pri kvantifikácii nanočastíc Au, ale aj iónových foriem Au [33]. Nanočastice, ako aj iónové formy Au boli simultánne zachytené uvedeným adsorbentom a ich separácia sa dosiahla sekvenčnou elúciou, kde na elúciu iónov sa použil Na₂S₂O₃ a na elúciu nanočastíc Au sa použil NH₄OH. Špeciálna analýza uvedených foriem bola urobená v prírodných vodách. V prípade kvantifikácie nanočastíc sa často v prípade ICP-MS detekcie odporúča použitie rozkladu a to z dôvodu schopnosti nanočastíc zhukovať sa, čo môže viesť až k upchatiu konvenčných koncentrických zhmlovačov. V práci spomenutej vyššie bolo možné nanočastice Au eluované z magnetického sorbentu stanoviť priamo bez predchádzajúceho rozkladu, pričom bol použitý bežný Babingtonov zhmlovač.

3. Záver

Unikátne vlastnosti nanočastíc (vysoká povrchová energia, vysoká chemická aktivita, vysoká adsorpčná kapacita, rýchla adsorpčná dynamika a kinetika, ako aj mechanická a chemická stabilita) predurčujú ich sľubné využitie v SPE postupoch aj pri separácii a prekoncentracii (ultra)stopových prvkov z rôznych typov matríc. V tomto krátkom prehľade je uvedených pár príkladov využitia nanočastíc kovov (práškových, mezoporéznych a magnetických), ktoré poslúžili pri separácii (ultra)stopových prvkov, ale aj ich špecií pred kvantifikáciou spektrometrickými metódami.

Vývoj v oblasti nanočastíc napreduje značnou rýchlosťou. V prípade SPE postupov je smerovanie zamerané na vývoj nových nanomateriálov, ktoré budú značne odolné voči pôsobeniu kyselín a zásad, budú mať vysokú adsorpčnú kapacitu a budú značne selektívne pre sledovaný analyt s nezanedbateľným dôrazom na jednoduchú regeneráciu. Kvôli

zvýšení kapacity a selektivity použitých nanomateriálů bude snaha zameraná na využitie ich rôznych modifikácií, predovšetkým naviazanie špecifických funkčných skupín, ktoré umožnia selektívne viazať sledovaný (ultra)stopový prvok alebo niektorú jeho sledovanú špeciu.

Na záver nemožno opomenúť ani snahu o miniaturizáciu a zjednodušenie postupov, kde môže byť príkladom využitie nanomateriálů v mikrofluidných zariadeniach, ktoré v spojení s ICP-MS predstavujú sľubné riešenie.

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 1/0153/17.

Literatúra

1. Z.Y. Wang, L. Zhang, J. Zhao, B.S. Xing, Environ. Sci. Nano 3 (2016) 240-255
2. A. López-Serrano, R.M. Olivas, J.S. Landaluze, C. Cámara, Anal. Methods 6 (2014) 38-56
3. I. Hagarová, Anal. Methods 9 (2017) 3594-3601
4. B. Hu, M. He, B. Chen, Anal. Bioanal. Chem. 407 (2015) 2685-2710
5. P. Liang, T.Q. Shi, J. Li, Int. J. Environ. Anal. Chem. 84 (2004) 315-321
6. X.S. Zhu, L.A. Zhao, K. Feng, J. Wu, Chin. J. Anal. Chem. 34 (2006) S223-S226
7. T.Q. Shi, P. Liang, J. Li, Z.C. Jiang, B. Hu, Chin. J. Anal. Chem. 32 (2004) 1495-1497
8. I. Hagarová, P. Matúš, M. Bujdoš, J. Kubová, Acta Chim. Slov. 59 (2012) 102-108
9. P. Liang, Y.C. Qin, B. Hu, C.X. Li, T.Y. Peng, Z.C. Jiang, Fresenius J. Anal. Chem. 368 (2000) 638-640
10. P. Liang, T.Q. Shi, H.B. Lu, Z.C. Jiang, B. Hu, Spectrochim. Acta, Part B 58 (2003) 1709-1714
11. Y.P. Hang, Y.C. Qin, Z.C. Jiang, B. Hu, Spectrosc. Spectr. Anal. 25 (2005) 1131-1134
12. Y.C. Qin, Y.P. Hang, R. Wanjaul, Z.C. Jiang, B. Hu, Anal. Sci. 19 (2003) 1417-1420
13. P. Fernández-Ibáñez, F.J. de las Nieves, S. Malato, J. Colloid Interface Sci. 227 (2000) 510-516
14. P.K. Dutta, A.K. Raya, V.K. Sharma, F.J. Millero, J. Colloid Interface Sci. 278 (2004) 270-275
15. P. Matúš, I. Hagarová, M. Bujdoš, P. Diviš, J. Kubová, J. Inorg. Biochem. 103 (2009) 1473-1479
16. I. Hagarová, M. Bujdoš, P. Matúš, L. Čanecká, Chem. Listy 106 (2012) 136-142
17. M.J. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J.M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada, Talanta 56 (2002) 1-51
18. H.M. Dong, V. Krivan, B. Welz, G. Schlemmer, Spectrochim. Acta, Part B 52 (1997) 1747-1762
19. B. Dočekal, B. Vojtková, Spectrochim. Acta, Part B 62 (2007) 304-308
20. G. Chang, Z.C. Jiang, T.Y. Peng, B. Hu, Acta Chim. Sin. 61 (2003) 100-103
21. J. Yin, Z.C. Jiang, G. Chang, B. Hu, Anal. Chim. Acta 540 (2005) 333-339
22. Q.Y. Liu, Central Eur. J. Chem. 8 (2010) 326-330
23. P. Liang, L.H. Yang, B. Hu, Z.C. Jiang, Anal. Sci. 19 (2003) 1167-1171
24. X.G. Ma, B. Huang, M.Q. Cheng, Rare Metals 26 (2007) 541-546
25. N. Lian, X.J. Chang, H. Zheng, S. Wang, Z.M. Cui, Z.H. Zhai, Microchim. Acta 151 (2005) 81-88
26. C.Z. Huang, Z.C. Jiang, B. Hu, Talanta 73 (2007) 274-281
27. C.Z. Huang, B. Hu, Z.C. Jiang, Spectrochim. Acta, Part B 62 (2007) 454-460
28. C.Z. Huang, B. Hu, M. He, J. Duan, J. Mass Spectrom. 43 (2008) 336-345
29. D. Chen, B. Hu, M. He, C.Z. Huang, Microchem. J. 95 (2010) 90-95
30. J. Hu, G.H. Chen, I.M.C. Lo, Water Res. 39 (2005) 4528-4536
31. Y.W. Wu, J. Zhang, J.F. Liu, L. Chen, Z.L. Deng, M.X. Han, X.S. Wei, A.M. Yu, H.L. Zhang, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6772-6776
32. N. Zhang, H. Peng, B. Hu, Talanta 94 (2012) 278-283
33. S. Su, B. Chen, M. He, Z. Xiao, B. Hu, J. Anal. At. Spectrom. 29 (2014) 444-453

STANOVENIE ORTUTI V TUHÝCH VZORKÁCH ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU S TECHNIKOU STUDENÝCH PÁR

**Jozef Tuček, Simona Procházková
a Radoslav Halko**

Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej
chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6,
842 15 Bratislava 4
tucek4@uniba.sk

Abstrakt

Prezentovaný príspevok popisuje vývoj analytickej metódy na stanovenie ortuti v tuhých vzorkách použitím atómového absorpčného spektrometra s prietokovým injekčným systémom a technikou studených pár (FI-CV-AAS). Optimalizácia generovania pár elementárnej ortuti bola optimalizovaná sledovaním zmien nasledujúcich parametrov, ako je koncentrácia HCl, NaBH₄ a NaOH, rýchlosť prietoku nosného plynu (Ar) a teplota atomizačnej cely. Hodnoty optimálnych

podmienok boli nasledovné: koncentrácia HCl 3,00 % (v/v), NaBH₄ 0,20 % (w/v) a NaOH 0,05 % (w/v), prietok nosného plynu Ar 80 ml min⁻¹ a teplota atomizačnej cely 100 °C. Na úpravu tuhej vzorky bolo použité lúhovanie za použitia koncentrovaných anorganických kyselín, pričom boli porovnávané nasledujúce vplyvy: typ extrakčného činidla, koncentrácia extrakčného činidla, použitie oxidačného činidla, použitie ultrazvuku, teplota a čas lúhovania. Optimálne podmienky úpravy tuhej vzorky boli: použitie koncentrovanej HNO₃ 65 % (v/v) bez použitia oxidačného činidla, bez použitia ultrazvuku a lúhovanie pri laboratórnej teplote (25 °C) po dobu minimálne 3 hod. Výťažnosť extrakcie ortuti sa pohybovala v rozmedzí 90 až 100 %. Medza dôkazu ortuti bola 0,11 µg.l⁻¹ a medza stanovenia bola 0,37 µg.l⁻¹. Vyvinutá metóda bola použitá na stanovenie ortuti v reálnych vzorkách zmesi tuhých plastových odpadov.

Kľúčové slová

Ortuť, atómová absorpčná spektrometria, technika studených pár, stanovenie, analýza, tuhé vzorky.

1. Úvod

Ortuť je silne neurotoxický prvok, ktorý sa viaže na sulfhydrylovú skupinu, čím mení terciálnu a kvartérnu štruktúru v bielkovinách a tým mení ich funkciu.

Do prostredia sa ortuť uvoľňuje prirodzene, vulkanickou aktivitou, ale aj ľudskou činnosťou, napríklad ťažbou zlata, spaľovaním uhlia alebo uvoľnením z plastového odpadu [1].

V prípade výroby plastov sa ortuť používa ako katalyzátor syntézy rôznych polymérov. Príkladom je syntéza polyvinylchloridu (PVC), ktorý sa syntetizuje z acetylénu použitím katalyzátora HgCl₂ podporovaného aktívnym uhlím pri teplote 170-180 °C [2]. Z tohto dôvodu sa ortuťou v plastoch zaoberajú viaceré regulácie, ako je napr. *Directive 2009/48/EC*, zaoberajúca sa plastovými dielmi hračiek [3].

Z dôvodu vysokej toxicity ortuti je potrebné stanovovať ortuť aj na nízkych koncentračných úrovniach. Za týmto účelom je možné použiť aj spektrálne techniky, ako je

hmotnostná spektrometria (MS), optická emisná spektrometria (OES), atómová fluorescenčná spektrometria (AFS) a atómová absorpčná spektrometria (AAS) [4].

Spomenuté spektrálne techniky je možné spojiť s technikou studených pár (CV). Tak ako v prípade ostatných techník generácie pár (VG) je táto technika založená na tvorbe prchavej látky, v prípade CV elementárnej ortuti prevažne chemickou reakciou [5].

Chemická reakcia môže prebiehať v kadičkovom systéme, v kontinuálnom prietokovom systéme alebo v prietokovom injekčnom systéme. Ako činidlá sa v CV používajú systémy NaBH₄-HCl a SnCl₂-HCl. Tieto činidlá spôsobujú redukciu ortuti na prchavú elementárnu formu Hg⁰, ktorá je nosným plynom vháňaná do atomizátora vyhriateho na cca 100 °C v prípade AAS [5]. Vďaka tomu nie je nutné používať zhmľovač, ktorý má pomerne nízku účinnosť vnesenia analytu do atomizátora – 5-10 % [6].

Ďalšími výhodami CV-AAS sú vysoká citlivosť, možnosť dávkovania vysokých objemov vzorky [5], nízke hodnoty medze dôkazu (LOD) – rádovo 0,1-0,3 µg.l⁻¹, pomerne lacná inštrumentácia a možnosť automatizovania analýzy. Taktiež je možné použiť túto techniku ako rozhranie spájajúce spektrálne so separačnými metódami, ako je kvapalinová chromatografia, plynová chromatografia a elektroforéza [7].

Napriek všetkým uvedeným výhodám technika studených pár, tak ako ostatné VG, trpí viacerými nedostatkami spôsobenými uvoľnením analytu chemickou reakciou. Týmto problémami sú vysoká spotreba činidiel, zavádzanie chýb a kontaminantov do systému, časová náročnosť prípravy činidiel, možný vznik vedľajších plynných produktov a v neposlednom rade tvorba veľkého objemu odpadu [8].

Ďalším problémom je, že bežné redukčné činidlá nie sú schopné uvoľniť ortuť z organických foriem. Za týmto účelom sa používajú silné oxidovadlá, ktoré ortuť zoxidujú na Hg²⁺, a táto forma je následne redukovaná na Hg⁰ [9]. Na odstránenie týchto problémov je možné ortuť redukovať aj alternatívnymi technikami ako napríklad elektrolýzou [6] alebo fotolýzou [4].

2. Experimentálna časť

2.1. Použité prístroje a zariadenia

Atómový absorpčný spektrometer Perkin-Elmer AAS 2100 (Norwalk, Connecticut, USA) v spojení s prietokovým injekčným systémom Perkin-Elmer FIAS 200 s programom, zobrazeným v Tab. 1, a automatickým dávkovačom Perkin-Elmer AS-90. Použitým nosným plynom bol argón (99,999 %) s rýchlosťou prietoku $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Dávkované objemy vzoriek boli 0,5 ml. Na vyhodnotenie v programe AAWinlab 4.1 boli použité výšky pík. Zdrojom žiarenia bola bezelektrodová výbojka pre Hg (Perkin-Elmer) pracujúca pri 5 W s nastavenou vlnovou dĺžkou 253,7 nm. Šírka štrbiny bola 0,7 nm. Atomizačná cela bola vyhriata na teplotu 100°C .

Tab. 1. Program FIAS 200 na stanovenie ortuti pomocou FI-CV-AAS

Krok	Čas (s)	RPM 1	RPM 2	Poloha FIAS ventilu	Detekcia
Prefill	15	100	120	Fill	Nie
1	10	100	120	Fill	Nie
2	15	0	120	Inject	Áno

Ďalšia prístrojová technika: rádiový generátor EDL Power Supply Perkin-Elmer (Norwalk, Connecticut, USA); ultrazvuk Ecoson (Nové Mesto nad Váhom, Slovensko) a vodný kúpeľ KL1 (Praha, Československo).

2.2. Použité chemikálie

HCl 37 % (v/v), Merck (Darmstadt, Nemecko); HNO_3 65 % (v/v), Merck (Darmstadt, Nemecko); NaBH_4 , Merck (Darmstadt, Nemecko); NaOH, AFT (Bratislava, Slovensko); KMnO_4 , Merck (Darmstadt, Nemecko); H_2O_2 35 % (v/v), Slavus (Bratislava, Slovensko); štandardný roztok Hg s koncentráciou $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, Slovenský metrologický ústav (Bratislava, Slovensko)

2.3. Použité vzorky

Zvolená metóda bola použitá na stanovenie ortuti v tuhých vzorkách. Tuhé vzorky odpadu pochádzali z neznámeho zdroja a obsahovali prevažne zmes rôznych plastov a neidentifikovateľného materiálu.

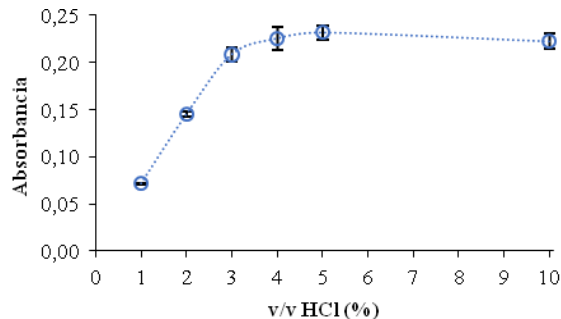
2.4. Pracovný postup

Na začiatku optimalizovaného postupu úpravy boli vzorky odvážené, s hmotnosťou približne 0,5 g prenesené do teflónovej uzatvárateľnej nádoby a bolo pridaných 10 ml HNO_3 65 % (v/v). Po uplynutí minimálne 3 hodín bola zmes prefiltrovaná. Následne bolo do odmernej banky s objemom 25 ml odpipetovaných 0,5 ml roztoku vzorky, pridané 1-2 kvapky KMnO_4 5 % (w/v) a banka bola doplnená deionizovanou vodou. Takto pripravený roztok vzorky bol analyzovaný pomocou FI-CV-AAS.

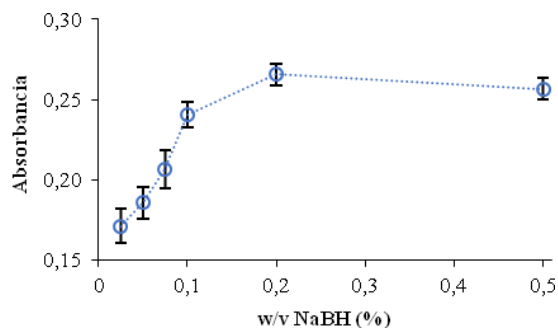
3. Výsledky a diskusia

3.1. Optimalizácia FI-CV-AAS

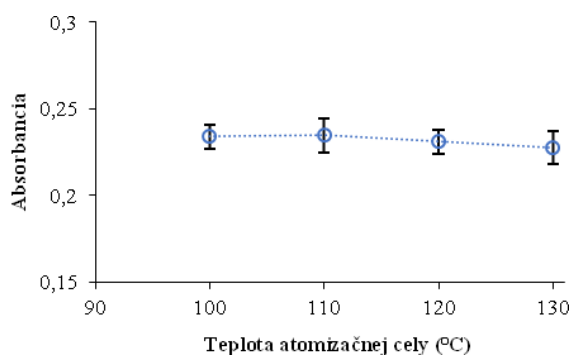
V prípade stanovenia Hg pomocou FI-CV-AAS boli optimalizované nasledujúce parametre: koncentrácia NaOH, HCl (Obr. 1), NaBH_4 (Obr. 2), teplota atomizačnej cely (Obr. 3) a rýchlosť prietoku Ar (pre hodnoty 40, 60 a $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Rýchlejší prietok Ar spôsobil zúženie pík a skrátenie času analýzy. Z tohto dôvodu bola za optimálnu rýchlosť prietoku Ar zvolená hodnota $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.



Obr. 1. Vplyv koncentrácie HCl na absorbanciu ortuti s koncentráciou $30 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (w/v) (zvolená koncentrácia HCl: 3 % (v/v))



Obr. 2. Vplyv koncentrácie NaBH_4 na absorbanciu ortuti s koncentráciou $30 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (zvolená koncentrácia NaBH_4 : 0,2 % (w/v))



Obr. 3. Vplyv teploty atomizačnej cely na absorbanciu ortuti s koncentráciou $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ (zvolená teplota atomizačnej cely: 100°C)

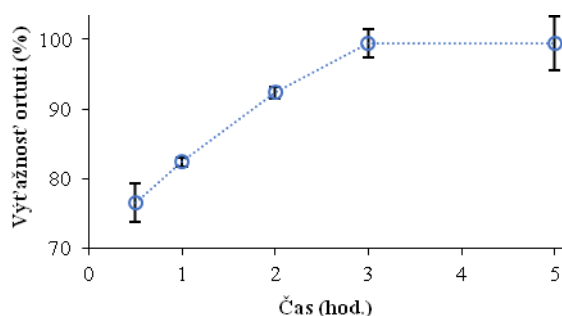
3.2. Optimalizácia úpravy vzorky

Analyzovaný roztok vzorky bolo nutné stabilizovať oxidačným činidlom KMnO_4 5 % (w/v) zabráňujúcim zmene oxidačného stupňa ortuti, čo je zobrazené v Tab. 2.

Tab. 2. Vplyv použitia KMnO_4 na analýzu roztoku vzorky

Prídavok KMnO_4	A	N	s	RSD (%)
0 kvapiek	0,09073	6	0,10492	115,6
1-2 kvapky	0,10605	6	0,00246	2,3

V prípade lúhovania boli optimalizované nasledujúce parametre: typ extrakčného činidla, koncentrácia extrakčného činidla, typ oxidačného činidla, čas lúhovania vzorky (Obr. 4), teplota lúhovania a použitie ultrazvuku.



Obr. 4. Vplyv času lúhovania vzorky s použitím HNO_3 65 % (v/v) na výťažnosť ortuti zo vzorky (zvolený čas lúhovania: 3 hod.)

V prípade výberu extrakčného činidla boli porovnávané koncentrované anorganické kyseliny: HNO_3 65 % (v/v), HCl 37 % (v/v) a zmes koncentrovaných kyselín HNO_3 a HCl v pomere 1:3. Najvyššia účinnosť lúhovania pre ortuť bola dosiahnutá použitím koncentrovanej HNO_3 , pričom znížením jej

koncentrácie došlo k výraznému zníženiu účinnosti vylúhovanej ortuti. Z tohto dôvodu bola ako extrakčné činidlo použitá koncentrovaná HNO_3 .

Taktiež bol porovnávaný vplyv použitia oxidačného činidla lúhovaním v zmesi 9 ml HNO_3 65 % (v/v) a 1 ml oxidačného činidla, koncentrovaného H_2O_2 35 % (v/v) alebo KMnO_4 5 % (w/v). Získané hodnoty boli porovnané s meraním za použitia 10 ml HNO_3 65 % (v/v). Z výsledkov vyplýva, že použitie oxidačných činidiel znížilo výťažnosť postupu, a preto nebolo používané dodatočné oxidačné činidlo.

Ďalším porovnávaným parametrom bola teplota lúhovania, pričom boli použité teploty 25°C , 60°C a 60°C s následným ochladením na 4°C . Najlepšie výsledky boli dosiahnuté lúhovaním pri teplote 25°C .

Posledným skúmaným parametrom bolo použitie ultrazvuku, pričom jeho aplikáciou došlo k zníženiu výťažnosti ortuti, z čoho vyplýva nevhodnosť jeho použitia.

3.3. Analytické parametre

Relatívna štandardná odchýlka (RSD) získaná pre 6 vzoriek s koncentráciou $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ Hg bola 0,58 %. Boli použité kalibračné roztoky s koncentráciou v rozmedzí $10\text{--}50 \mu\text{g.l}^{-1}$, pričom bol korelačný koeficient $\geq 0,999$ za použitia optimálnych podmienok. Hodnota medze dôkazu (LOD) pre ortuť bola $0,11 \mu\text{g.l}^{-1}$ a medze stanovenia (LOQ) $0,37 \mu\text{g.l}^{-1}$. Stanovené koncentrácie Hg v tuhých vzorkách plastového odpadu sú uvedené v Tab. 3.

Tab. 3. Stanovené koncentrácie ortuti v tuhých vzorkách plastového odpadu

Vzorka	Koncentrácia ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
1	$4,9 \pm 0,04$
2	$11,1 \pm 0,31$
3	$87,1 \pm 0,54$
4	$22,0 \pm 0,86$
5	$26,6 \pm 0,44$
6	$5,8 \pm 0,12$
7	$6,0 \pm 0,09$
8	$17,6 \pm 0,19$
9	$37,0 \pm 0,09$
10	$27,3 \pm 0,14$

4. Záver

Hlavným cieľom práce bola optimalizácia metódy stanovenia ortuti vo vzorkách tuhého odpadu tvoreného hlavne z plastov atómovou

absorpčnou spektrometriou s prietokovým injekčným systémom s technikou studených pár po ich úprave lúhovaním v anorganickej kyseline. Táto pomerne jednoduchá a lacná metóda je použiteľná na stanovenie ortuti v tuhých vzorkách odpadu. Bolo zistené, že v našom prípade na úpravu vzorky postačovalo lúhovanie za použitia koncentrovanej HNO_3 bez prídavku oxidačných činidiel a bez použitia ultrazvuku po dobu minimálne 3 hodín pri laboratórnej teplote.

Práca vznikla za finančnej podpory grantovej agentúry VEGA 1/0899/16. Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-KR-18-0009.

OPTIMALIZÁCIA POSTUPU EXTRAKCIE TUHOU FÁZOU NA STANOVENIE KOBALTU A NIKLU S VYUŽITÍM TECHNIKY DÁVKOVANIA JEMNEJ SUSPENZIE A ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE S ELEKTROTERMICKOU ATOMIZÁCIU

**Katarína Kriegerová, Michaela Bačová,
Radoslav Halko a Simona Procházková**

Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej
chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6,
842 15 Bratislava 4
simona.prochazkova@uniba.sk

Abstrakt

Predkladaná práca sa zaoberá vývojom novej analytickej metódy na prekoncentrovanie Co(II) a Ni(II) s využitím nanosorbentu ZrO_2 v extrakcii tuhhou fázou (SPE) s následným stanovením iónov analytov metódou dávkovania jemnej suspenzie v spojení s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou (SS-ETAAS). Na základe získaných výsledkov boli ako optimálne podmienky zvolené: pH extrakčného prostredia 8,5 (vodný systém HNO_3 a NH_4OH); hmotnosť ZrO_2 25 mg, čas extrakcie 10 min, čas centrifugácie 10 min pri 3500 rpm a objem vzorky 25 ml s

Literatúra

1. R.A. Bernhoft, J. Environ. Public Health. 2012 (2012) 1-10
2. X. Xu, H. He, J. Zhao, B. Wang, S. Gu, X. Li, Chinese J. Chem. Eng. 25 (2017) 1217-1221
3. European Parliament, Council of the European Union, Directive 2009/48/EC (2009) 1-37
4. D. Qin, F. Gao, Z. Zhang, L. Zhao, J. Liu, J. Ye, J. Li, F. Zheng, Spectrochim. Acta B 88 (2013) 10-14
5. X.-P. Yan, Z.-M. Ni, Anal. Chim. Acta. 291 (1994) 89-105
6. R. Halko, M. Hutta, T. Neuročný, Chem. Listy 104 (2010) 223-231
7. D.L. Tsalev, Spectrochim. Acta B. 55 (2000) 917-933
8. H. Matusiewicz, E. Stanis, Microchem. J. 95 (2010) 268-273
9. D.P. Torres, V.L.A. Frescura, A.J. Curtius, Microchem. J. 93 (2009) 206-210

dosiahnutým prekoncentračným faktorom PF 5. Optimalizácia programu SS-ETAAS zahŕňala výber vhodného teplotného programu (teploty pyrolýzy a atomizácie pre Co(II) – 1300 °C a 2100 °C a pre Ni(II) – 1200 °C a 2200 °C). Uskutočnenie SPE s využitím nanosorbentu ZrO_2 umožňuje dosiahnuť kvantitatívnu výťažnosť analytov (> 90 %) a v spojení s detekciou SS-ETAAS realizovať extrakčný proces bez potreby kroku elúcie. Hodnota medze dôkazu pre Co(II) a Ni(II) bola na úrovni 0,11 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a 0,14 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Zároveň časť štúdie je venovaná vplyvom prídavku vybraného stabilizačného činidla na rýchlosť sedimentácie častíc, resp. stabilitu suspenzií.

Kľúčové slová

Nanosorbent ZrO_2 , kobalt, nikel, SPE, homogenizácia, SS-ETAAS.

1. Úvod

Kobalt patrí do skupiny esenciálnych prvkov, ktoré sú na stopových koncentračných úrovniach nevyhnutné pre fyziologický priebeh metabolických funkcií. Na druhej strane, jeho zvýšená koncentrácia môže byť príčinou kardiomyopatie či vazodilatácie. Nikel je súčasťou enzýmu ureázy, a preto sa považuje za nevyhnutný pre rastliny a niektoré zvieratá. Esencialita niklu u ľudí nebola preukázaná, naopak, už pri nízkych koncentračných úrovniach môže vyvolať alergické reakcie a jeho zlúčeniny sú potencionálne karcinogénne.

Ťažké kovy, medzi ktoré patrí aj kobalt a nikel, sú rozšírené anorganické polutanty a ich vysoké koncentrácie môžu byť pre ľudský organizmus, faunu, flóru i vodný ekosystém toxické. Stanovenie Co(II) a Ni(II) je teda významné z hľadiska verejného zdravotníctva, ale aj monitorovania stavu a ochrany životného prostredia [1,2].

Obvykle sa na stanovenie kobaltu a niklu využívajú metódy atómovej spektrometrie, a to najmä atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou (FAAS) [3-10] a atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS) [2,11-12], ale aj ďalšie metódy, napr. hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) [13,14], adsorpčná *stripping* voltampérometria (AdSV) najčastejšie v kombinácii s pulzovými technikami, ako sú diferenčne pulzová (DPV) a *square-wave* voltampérometria (SWV) [15-19].

Keďže ťažké kovy sa nachádzajú zväčša na stopových a ultrastopových koncentračných úrovniach, ich stanoveniu zvyčajne predchádzajú úpravné kroky, ktoré majú zabezpečiť separáciu analytov a/alebo ich preconcentrovanie, resp. odstránenie matrice. Jednou z úpravných techník, ktorej úlohou je eliminácia rušivých zložiek a účinné preconcentrovanie analytov, je extrakcia tuhú fázou (SPE). Kľúčovým faktorom pre dosiahnutie vysokých výťažností v SPE je výber tuhej fázy. Jedným z trendov v modernom výskume v SPE je využitie nových funkcionalizovaných nanomateriálov (NMs), ktoré nachádzajú uplatnenie ako účinné nanosorbenty s vysokou afinitou, selektivitou a kapacitou [20, 21]. V porovnaní s konvenčnými materiálmi, ktoré disponujú mikrometrovými alebo väčšími rozmermi, nanomateriály majú v mnohých aspektoch výnimočné vlastnosti, ktoré vychádzajú najmä z veľkého pomeru ich povrchu voči objemu. Nanosorbenty sa vyznačujú vysokou chemickou aktivitou a adsorpčnou kapacitou, termálnou a chemickou stabilitou a jednoduchosťou ich funkcionalizácie. V posledných rokoch dosiahlo využitie nanomateriálov ako sorbentov v extrakčných technikách prudký nárast v širokej škále rôznych aplikácií [22].

2. Experimentálna časť

2.1. Použité prístroje a zariadenia

Atómový absorpčný spektrometer firmy Perkin-Elmer 5100 PC (Norwalk, Connecticut, USA) s elektrotermickým atomizátorom 5100 ZL v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-70, dávkovačom jemnej suspenzie USS-100 a tlačiarňou LQ-860 tej istej firmy. Korekcia pozadia – Zeemanov jav. Ochranný plyn – argón (99,999 %). Priechne vyhrievané pyrolytické grafitové kyvety s vloženou platformou (Perkin-Elmer, USA). Dávkované objemy vzorky 20 μ l a modifikátora (Mg) 10 μ l. Na vyhodnotenie boli použité plochy pík. Počet opakovaní pre každé meranie $N=6$. Zdrojom žiarenia bola výbojka s dutou katódou pre Co a Ni (Perkin-Elmer, USA) pracujúca pri 25 mA. Zvolená vlnová dĺžka pre Co bola 240,7 nm; pre Ni 232,0 nm a šírka štrbiny 0,2 nm pre oba prvky. Teplotný program na stanovenie Co a Ni po ich SPE separácii a preconcentrovaní je uvedený v Tab. 1.

Tab. 1. Teplotný program na stanovenie Co(II) a Ni(II) pomocou SS-ETAAS po ich SPE separácii a preconcentrovaní

Krok	Teplota (°C)	Čas ^a (s)	Čas ^b (s)	Prietok Ar (ml.min ⁻¹)
Sušenie	110	1	30	250
	130	15	30	250
Pyrolýza	1300 (Co) 1200 (Ni)	10	20	250
Atomizácia	2100 (Co) 2200 (Ni)	0	5	0
Čistenie	2400	1	2	250

^a – čas nárastu ^b – čas zotrvania

Ďalšia prístrojová technika: analytické váhy Sartorius 1702 (Nemecko); digitálny pH meter Magnetic Stirrer Type MM6 (Poľsko); trepačka KS 125 basic Kika Labortechnik (Nemecko); centrifúga Janetzki T 30 (Nemecko).

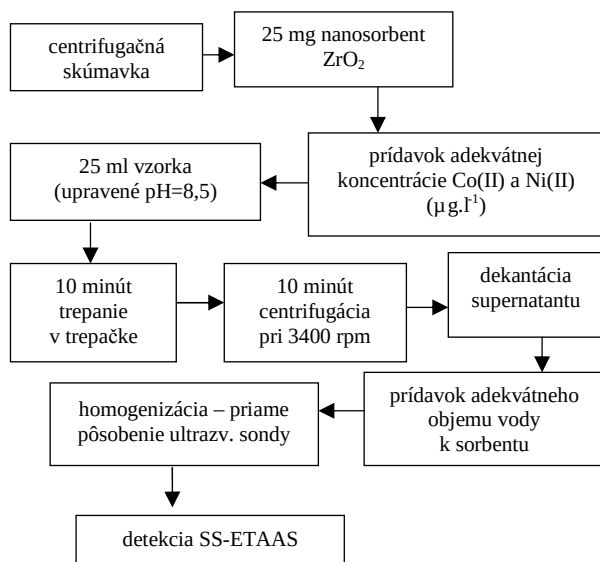
2.2. Použité chemikálie

Co(NO₃)₂·6H₂O v 0,5 mol.l⁻¹ HNO₃, Merck (Darmstadt, Nemecko); Ni(NO₃)₂·6H₂O v 0,5 mol.l⁻¹ HNO₃, Merck (Darmstadt, Nemecko); Mg(NO₃)₂·6H₂O, Lachema (Brno, Česká republika); koncentrovaná 65 % (v/v) HNO₃, Merck (Darmstadt, Nemecko); nano-ZrO₂, ChemPur (Karlsruhe, Nemecko); amoniak (NH₃), Merck (Darmstadt, Nemecko); Triton

X-100, Merck (Darmstadt, Nemecko); Tween 80, Merck (Darmstadt, Nemecko); kalibračné roztoky Co a Ni boli pripravované v 0,2 % HNO_3 a jemné suspenzie boli pripravované v systéme vodných roztokov $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{HNO}_3$ a $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{NH}_4\text{OH}$, upravených na požadované pH.

2.3. Pracovný postup

Roztok štandardu o známej koncentrácii s celkovým objemom 25 ml, ktorý bol upravený na požadovanú hodnotu $\text{pH}=8,5$ ($0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{HNO}_3/0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{NH}_4\text{OH}$), bol naliaty do centrifugačnej skúmavky obsahujúcej 25 mg nano- ZrO_2 . Zmes bola trepaná po dobu 10 minút a následnou 10 minútovou centrifugáciou pri približne 3400 rpm došlo k rozdeleniu fáz.



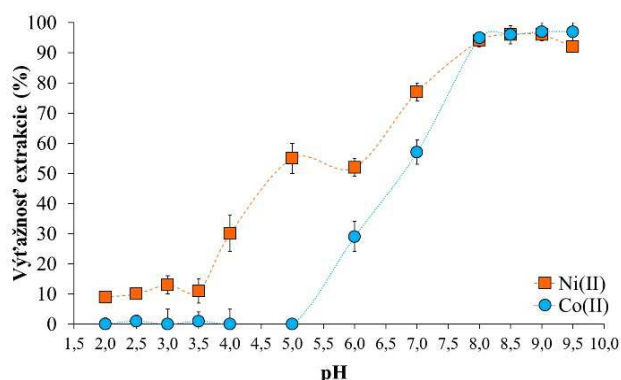
Obr. 1. Schématické znázornenie postupu použitého na prekoncentrovanie Co(II) a Ni(II) s využitím SPE a sorbentu s nanometrovými rozmermi

Sorbent sa usadil na dne centrifugačnej skúmavky a supernatant mohol byť dekantovaný. Pridaním adekvátneho objemu deionizovanej vody k sorbentu došlo ku prekoncentrovaniu sorbovaných iónov ($\text{PF}=5$). Následný ultrazvukový kúpeľ zabezpečil homogenizáciu suspenzie. K homogenizácii dochádzalo aj tesne pred každým meraním prostredníctvom ultrazvukovej sondy v dávkovacom poháriku so vzorkou (amplitúda 20 %, čas miešania 10 s). Použitie modifikátora nebolo potrebné.

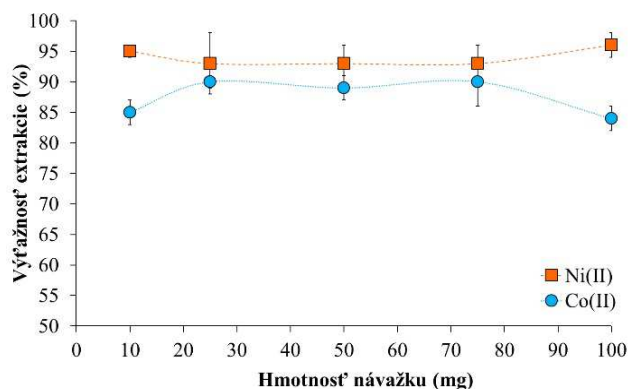
3. Výsledky a diskusia

3.1. Optimalizácia SPE postupu

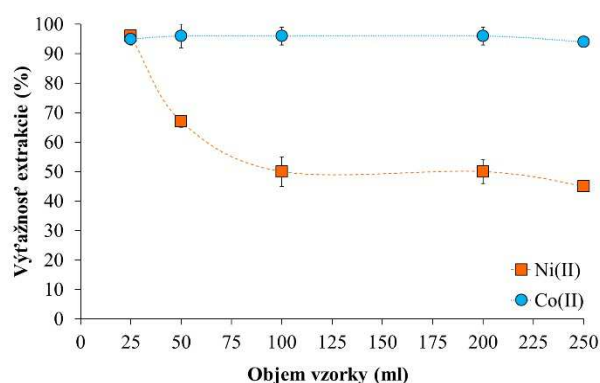
V prípade SPE postupu boli optimalizované nasledujúce experimentálne parametre: hodnota pH extrakčného prostredia (pozri Obr. 2), hmotnosť nanosorbentu (pozri Obr. 3), objem vzorky (pozri Obr. 4), prídavok stabilizačných činidiel (pozri Obr. 5-6). Pod každým spomínaným obrázkom je uvedený zvolený experimentálny parameter, použitý v zoptimalizovanom SPE postupe. Za postačujúci čas trepania a centrifugácie suspenzií bol zvolený čas 10 minút, pretože už pri takýchto časoch bola výťažnosť extrakcie takmer 100 %. Pre homogenizáciu suspenzie postačovalo pôsobenie ultrazvuku v trvaní 10 s. Zmena amplitúdy ultrazvuku v rozsahu 20-100 % nemala vplyv na meraný signál – dostatočná homogenizácia bola zabezpečená už pri amplitúde 20 %. Najlepšia stabilita suspenzií bola dosiahnutá homogenizáciou ultrazvukovou sondou pred každým meraním.



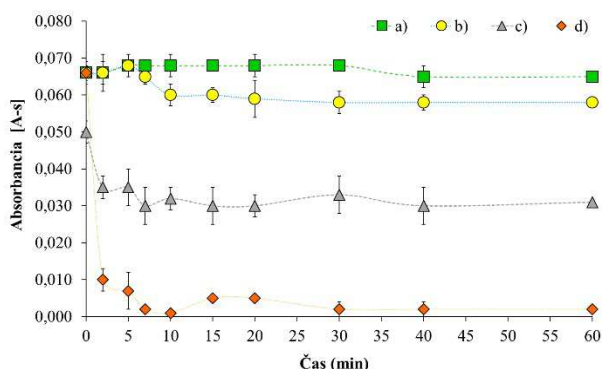
Obr. 2. Vplyv pH prostredia na výťažnosť extrakcie Co(II) a Ni(II) pri SPE (zvolené pH 8,5)



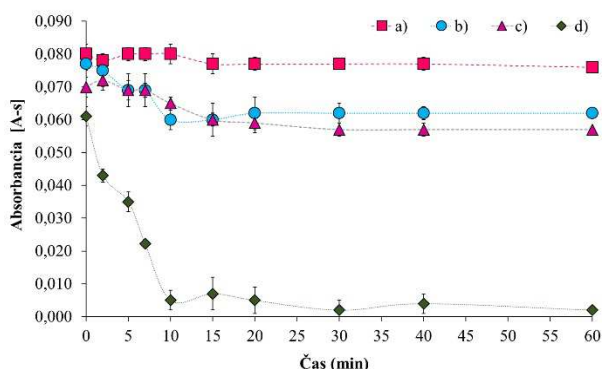
Obr. 3. Vplyv hmotnosti nanosorbentu na výťažnosť extrakcie Co(II) a Ni(II) pri SPE (zvolená hmotnosť nanosorbentu 25 mg)



Obr. 4. Vplyv objemu vzorky na výťažnosť extrakcie Co(II) a Ni(II) pri SPE (zvolený objem vzorky 25 ml)



Obr. 5. Vplyv prídavku stabilizačného činidla na výťažnosť extrakcie Ni(II) pri SPE: a) bez prídavku stabilizačného činidla, b) s prídavkom 1 % (v/v) Triton X-100, c) s prídavkom 1 % (v/v) Tween 80, d) s homogenizáciou ultrazvukovou sondou (najlepšia stabilita suspenzií bola dosiahnutá s homogenizáciou ultrazvukovou sondou pred každým meraním)



Obr. 6. Vplyv prídavku stabilizačného činidla na výťažnosť extrakcie Co(II) pri SPE: a) bez prídavku stabilizačného činidla, b) s prídavkom 1 % (v/v) Triton X-100, c) s prídavkom 1 % (v/v) Tween 80, d) s homogenizáciou ultrazvukovou sondou (najlepšia stabilita suspenzií bola dosiahnutá s homogenizáciou ultrazvukovou sondou pred každým meraním)

3.2. Analytické parametre

Relatívna štandardná odchýlka (RSD) získaná pre 10 vzoriek s koncentráciou $20 \mu\text{g.l}^{-1}$

Co(II) a Ni(II), ktoré boli použité pri optimalizovanom SPE postupe, bola 4,24 % pre Co(II) ($N=10$) a 6,19 % pre Ni(II) ($N=10$). Prekoncentračný faktor (PF) pri SPE extrakcii je počítaný ako pomer maximálneho objemu vzorky ku minimálnemu objemu pridaného činidla (deionizovanej vody). Hodnota PF v tomto prípade bola 5 pre Co(II) aj Ni(II). Lineárny koncentračný rozsah bol do $40,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ pre Co(II) aj Ni(II) s korelačným koeficientom 0,999. Medza dôkazu (LOD) bola $0,11 \mu\text{g.l}^{-1}$ pre Co(II) a $0,14 \mu\text{g.l}^{-1}$ pre Ni(II) (počítané podľa smerníc IUPAC).

4. Záver

Hlavným cieľom práce bola optimalizácia metódy dávkovania jemnej suspenzie v spojení s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou a s použitím oxidu zirkoničitého nanometrových rozmerov ako sorbentu v extrakcii tuhú fázou ako úpravnou technikou na stanovenie kobaltu a niklu. Zistilo sa, že Co(II) a Ni(II) sa kvantitatívne sorbujú na nanosorbent pri pH prostredia 8,5. Nano-ZrO₂ vykazoval dobré vlastnosti na prekoncentrovanie stanovovaných iónov kovov vo vodnom roztoku a dobrú chemickú stabilitu. SPE s optimalizovanými parametrami môže byť využitá na prekoncentrovanie Co(II) a Ni(II) v reálnych vzorkách vôd po uskutočnení štúdia rušivých iónov a ich vplyvu na výťažnosť extrakcie.

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektov finančne podporovaných grantami VEGA 1/0899/16, UK/36/2018 a taktiež bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-KR-18-0009.

Literatúra

1. J. Chen, K.Ch. Teo, Anal. Chim. Acta 434, (2001) 325-330
2. R. Dobrowolski, M. Otto, J. Food Compos. Anal. 26 (2012) 58-65
3. M.R. Pourjavid, M. Arabieh, S.R. Yousefi, M.R. Jamali, M. Rezaee, M.H. Hosseini, A.A. Sehat, Mater. Sci. Eng. C 47, (2015) 114-122
4. M. Hossein, N. Dalali, A. Karimi, K. Dastanra, Turk. J. Chem. 34 (2010) 805-814
5. S.R. Yousefi, F. Shemirani, Microchim. Acta 173 (2011) 415-421
6. A. Duran, M. Tuzen, M. Soylak, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 466-471
7. M. Tuzen, K.O. Saygi, M. Soylak, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 632-639
8. M. Tuzen, K.O. Saygi, C. Usta, M. Soylak, Bioresour. Technol. 99 (2008) 1563-1570

9. M. Ghaedi, E. Asadpour, A. Vafaie, Bull. Chem. Soc. Jpn. 79 (2006) 432-436
10. N. Pourreza, J. Zolgharnein, A.R. Kiasat, T. Dastyar, Talanta 81 (2010) 773-777
11. S. Dadfarnia, F. Shakerian, A.M.H. Shabani, Talanta 106 (2013) 150-154
12. J. Shiowatana, K. Benyatianb, A. Siripinyanond, At. Spectrosc. 21 (2000) 179-186
13. S. Su, B. Chen, M. He, B. Hu, Talanta 123 (2014) 1-9
14. W. u, B. Hu, Z. Jiang, Anal. Chim. Acta 572 (2006) 55-62
15. A. Mardegan, S. Dal Borgo, P. Scopece, L. Moretto, S. Hočevár, P. Ugo, Electroanalysis 25 (2013) 2471-2479
16. A. Bobrowski, A. Królicka, J. Śliwa, J. Zarębski, Sens. Actuators B 191 (2014) 291-297
17. B. Baś, K. Weigel, K. Jedlińska, Anal. Chim. Acta 881 (2015) 44-53
18. G.M.S. Alves, J.M.C.S. Magalhães, H.M.V.M. Soares, Electroanalysis 25 (2013) 1247-1255
19. A. Bobrowski, P. Kapturski, J. Electroanal. Chem. 617 (2008) 1-6
20. M. Khajeh, S. Laurent, Dastafkan, Chem. Rev. 113 (2013) 7728-7768
21. I. Karadjova, I. Dakova, T. Yordanova, P. Vasileva, J. Anal. At. Spectrom. 31 (2016) 1949-1973
22. J. Gonzáles-Sálamo, B. Socas-Rodríguez, J. Hernández-Borges, M.Á. Rodríguez-Delgado, Trends Anal. Chem. 85 (2016) 203-220

SPRÁVY Z ODBORNÝCH AKCIÍ

HUTNÍ A PRŮMYSLOVÁ ANALYTIKA 2019

8.-11. duben 2019

Karlov pod Pradědem, ČR

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

Ďalšia zo série konferencií *Hutní a průmyslová analytika*, ktorá sa pravidelne organizuje medzi krajinami Poľsko, Česká republika a Slovensko, sa tento rok odohrávala v krásnom prostredí Hrubého Jeseníku. Z pohľadu obsahu sa konferencia venovala nasledovným oblastiam: Chemické a fyzikálno-chemické metódy rozboru priemyslových surovín, produktov a odpadov; Chemické a fyzikálno-chemické metódy na kontrolu technológií v hutníctve a ďalších priemyselných odvetviach; Hodnotenie analytických výsledkov, organizácia laboratórií, systémy akosti; Certifikované referenčné materiály; mechanické skúšky v hutníctve, strojárskom priemysle, priemysle silikátov; Optimalizácia inštrumentálneho vybavenia, vybavenia laboratórií novinkami prístrojovej techniky; Životné a pracovné prostredie v priemyselných oblastiach.

V sekcii Analytických metód bolo prezentovaných 10 príspevkov, vrátane

pozvanej prednášky "Priemyselné aplikácie Mössbauerovej spektrometrie", ktorú za Slovenskú spektroskopickú spoločnosť predniesol prof. M. Miglierini. V časti Príprava vzoriek, automatizácia laboratórií bolo 5 príspevkov, v sekcii Akosť výsledkov, štatistika odznelo 6 príspevkov, v časti Referenčné materiály 2 a v časti Rôzne tiež 2 príspevky. Okrem pozvaných prednášok našich a zahraničných odborníkov odzneli aj krátke referáty prihlásených účastníkov. Program bol doplnený komerčnými vystúpeniami zástupcov firiem, ktoré podnikajú v tejto oblasti. Z konferencie bol zostavený zborník.

Odborný program podujatia bol vhodne doplnený o spoločenskú časť. Tá zahŕňala poldenný výlet na Praděd, ktorý je s výškou 1 492 m najvyššou horou Moravy a Sliezska. Ďalšou časťou spoločenského programu bola exkurzia na prečerpávaciu vodnú elektrárňu Dlouhé Stráně. Účastníci si mohli pozrieť podzemie elektrárne a jej dolnú nádrž.

Tohoročná Hutní a průmyslová analytika 2019 bola vydarenou akciou, ktorú už tradične zorganizovala firma 2Theta z Českého Těšína pod vedením Ing. Václava Helána.

Marcel Miglierini

2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY

5-10 May 2019

Budapest, Hungary

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

Druhý ročník medzinárodnej konferencie, ktorú organizuje časopis Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, sa po troch rokoch opäť konal v Budapešti v hoteli Mercure Budapest Buda v dňoch 5.-10. 5. 2019. Celkom bolo prítomných viac ako 250 účastníkov, ktorí prezentovali viac ako 420 príspevkov vo forme pozvaných prednášok, ústnych referátov a posterov. Posledne menovaná sekcia bola realizovaná inovatívnou formou elektronických posterov. Na dvadsiatke veľkoplošných monitoroch boli v stanovenom čase zobrazené príslušné postery, o ktorých sa diskutovalo tradičným spôsobom. Po uplynutí času vyhradeného pre príslušnú sekciu bol na danej obrazovke premietaný ďalší poster.

Obsahová náplň konferencie bola rozdelená do nasledovných sekcií: 1. Analytická chémia aktinidov, 2. Analytické metódy a detekčné techniky, 3. Vzdelávanie v rádiochémii, 4. Produkcia, uvoľňovanie a meranie I-131, 5. Tekuté scintilátory a analýza dlhodobých žijúcich rádionuklidov, 6. Hmotnostná spektrometria, 7. Mössbauerova spektrometria, 8. Neutrónová aktivačná analýza, 9. Jadrová forenzika, 10. Jadrový palivový cyklus, 11. Výroba rádionuklidov, 12. Promptná gama aktivačná analýza, 13. Rádioekológia a rádioaktivita životného prostredia, 14. Rádionuklidmi značkové zmesi a rádiofarmaká, 15. Separácia a špeciácia. S ohľadom na široký záber konferencie boli prihlásené prednášky a ústne referáty organizované v štyroch paralelných sekciách, na plenárnych zasadnutiach odznali len

pozvané prednášky. Každá sekcia bola reprezentovaná minimálne jedným prednášateľom.

Slovenská spektroskopická spoločnosť mala na konferencii RANC2019 zastúpenie dvoma príspevkami: ústnym referátom s názvom *Effects of cutting on surface structure of stainless steels studied by Mössbauer spectrometry* autorov M. B. Miglierini, L. Pašteka, M. Cesnek, T. Kmječ, M. Bujdoš a J. Kohout a posterom s názvom *Mössbauer spectrometry driven speciation analysis of iron in human brain* autorov M. B. Miglierini, I. Bonková, M. Štefánik, M. Kopáni, M. Bujdoš a J. Kohout. Všetky prezentované príspevky bolo možné zaslať do redakcie Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, kde budú publikované ako regulárne články.

Počas konferencie bola tiež udelená Hevesyho medaila. Je to popredné medzinárodné ocenenie za vynikajúce výsledky v rádioanalytickej a jadrovej chémii pomenované po maďarskom chemikovi Georgeovi (György) Hevesy (1885-1966), ktorý získal Nobelovu cenu za chémiu v roku 1943. Tohto roku bol ocenený profesor Xiaolin Hou z Centra pre jadrové technológie na Technickej univerzite v Dánsku. Bol vybraný za jeho prácu týkajúcu sa stanovenia nízkoaktívnych rádionuklidov pomocou rádioanalytických a hmotnostných spektrometrických metód a za ich použitie pri rozsiahlych environmentálnych štúdiách a za charakterizáciu odpadov z vyradovania jadrových zariadení.

Organizátori podujatia vyjadrili spokojnosť s návštevnosťou na konferencii ako aj s veľkým počtom prihlásených príspevkov a už teraz pripravujú ďalší ročník konferencie RANC, ktorá by sa mala konať o tri roky.

Marcel Miglierini

COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE XLI

9-14 June 2019

Mexico City, Mexico

<http://www.csi2019mexico.com>



V termíne od 9. do 14. júna 2019 sa v hlavnom meste Mexika – Mexico City, v *Exhibition and*

Congress Centre, National Autonomous University of Mexico, konal už 41. ročník medzinárodnej vedeckej konferencie *Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSI)*, spojenej s prvým ročníkom *Latin-American Meeting on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LAMLIBS)*.

Odborný program konferencie obsahoval 7 plenárnych, 14 vyzvaných, 15 kľúčových a 1 spomienkovú (venovanú Bernardovi Welzovi) prednášku + desiatky ďalších ústnych a posterových prezentácií v 21 sekciách. Na konferencii bolo prítomných niekoľko stoviek účastníkov z celého sveta.

Abstrakty všetkých príspevkov vyšli v elektronickom *Book of Abstracts*, celé príspevky bolo možné publikovať vo forme článkov v prestížnych vedeckých časopisoch *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (Guest Editor: Alexander A. Kamnev) a *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (Guest Editor: Vincenzo Palleschi) po štandardnom recenznom konaní. Z príspevkov vyberám plenárne, vyzvané a kľúčové prednášky:

- D.-W. Sun *Hyperspectral imaging technology for food quality and safety control: Principles and recent applications*
- J. Szpunar *Ultrahigh resolution mass spectrometry for trace metal speciation and isotopic studies*
- A. de Giacomo *Applications of noble metal nanoparticles as enhancers in laser ablation based techniques for elemental analysis*
- R. Sturgeon *Evolution of use and understanding of vapor generation techniques for sample introduction*
- J. L. Ruvalcaba-Sil *X-ray based spectrometry for cultural heritage: A non-invasive in situ approach*
- K. Wrobel *MALDI-TOF MS in the analysis of small molecules: determination of metals in food matrices*
- S. Legnaioli *Spectroscopic techniques for the characterization of materials in cultural heritage*
- Q. Wang *Signal amplification strategy for inductively coupled plasma mass spectrometry based bioanalysis*
- X. Ch. Le *Complementary mass spectrometry and chromatography techniques enabling arsenic speciation and health effect studies*
- M. Oshttrakh *Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution and its applications in biophysical, biomedical and pharmaceutical research*
- S. Pessanha *X ray fluorescence and Raman spectroscopy applications in dentistry research*
- A. A. Kamnev *Intracellular microbial reserve biopolyesters: in-situ FTIR spectroscopic characterisation*
- J. Mink *Applications of infrared emission, Raman spectroscopy and different methods for structural characterization of new mineral-based composite materials of biomedical interest*
- E. Bulska *Traceability of the results via primary methods of measurements and certified reference materials for mass spectrometry for environmental and clinical purposes*
- E. M. M. Flores *New advances using green sample preparation methods for trace element determination*
- S. Imashuku *LIBS mapping of lithium for electrodes of lithium-ion battery*
- G. Gamez *Novel spectral imaging techniques applied to glow discharge optical emission spectroscopy elemental mapping*
- R. Wuilloud *Ionic liquids: multi-role actors in elemental speciation analysis*
- M. Z. Arruda *The different shades of chemical speciation*
- V. Palleschi *Refounding atomic analytical spectrometry: the whys and hows*
- J. M. Costa-Fernandez *On-line coupling of AF4 to molecular and elemental spectrometric detectors: a powerful tool for quantitative characterization of individual populations present in nanoparticle – biomolecule conjugate mixtures*
- B. Hu *ICP-MS based strategies for trace elements and their species analysis in cells*
- M. J. Rosales-Hoz *Nuclear magnetic resonance in carbonyl metal clusters: theoretical and experimental studies*
- J. Dědina *Two-photon absorption laser-induced fluorescence and “conventional”*

laser-induced fluorescence as tools to understand processes in the miniature diffusion flame hydride atomizer



V programe konferencie bolo aj osem príspevkov zo Slovenska:

- A. M. Roldán *VUV CF-LIBS and NN for quantification and classification of bones*
- P. Veis *Simultaneous VUV and UV-NIR CF-LIBS for Sn alloys analysis*
- S. Manzoor *Spark discharge assisted LIBS: Study on the dependence of optical plasma emission enhancement on the effective experimental parameters*
- M. Horňáčková *MoS₂ platform analysis by LIBS in VUV-NIR spectral range*

- S. Negrete-Aragón *A spectroscopic study towards the growth of transparent Mo oxides by PLD*
- I. Hagarová *Comparison of rapidly synergistic cloud point extraction and traditional cloud point extraction for ultratrace lead coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry*
- P. Matúš *Solid phase extraction of dissolved cationic aluminium species using some nano-sized metal oxides and atomic spectrometry techniques*
- P. Matúš *Identification of iron phases in natural ochres by Mössbauer spectroscopy*

V rámci konferencie bolo okrem udelenia ceny CSI Award 2019 (Ralph Sturgeon) ocenených aj šesť študentských posterových prezentácií.

Spoločenský program obsahoval okrem uvítacieho a záverečného večierku aj poldennú prehliadku mesta spojenú s návštevou Múzea antropológie.

Nasledujúce *Colloquium Spectroscopicum Internationale XLII* sa bude konať v roku 2021 v španielskom meste Gijón.

Peter Matúš

Foto: Peter Matúš (1)

BUDÚCE ODBORNÉ AKCIE

SLOVENSKO A ČESKÁ REPUBLIKA

XIth Conference of European Federation of EPR Groups

1-5 September 2019

Bratislava

<https://efep2019.conference.fchpt.stuba.sk>

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

8-13 September 2019

Brno, Czech Republic

<http://emslibs.com>

20. Škola hmotnostní spektrometrie

8.-13. září 2019

Špindlerův Mlýn, ČR

<http://www.skolams.cz>

5th International Conference on Environmental Radioactivity

8-13 September 2019

Prague, Czech Republic

<http://www.envira2019.cz>

71. Zjazd chemikov

9.-13. september 2019

Vysoké Tatry

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

15th International Students Conference

‘Modern Analytical Chemistry’

19-20 September 2019

Prague, Czech Republic

<https://web.natur.cuni.cz/analchem/isc-mac>

Applied Natural Sciences 2019

25-27 September 2019

Tále, Low Tatras

<https://ans2019.ucm.sk>

XX. Štiavnické dni 2019

1.-3. október 2019

Hotel Grand Matej, Banská Štiavnica

<https://fns.uniba.sk/pracoviska/chemicka-sekcia/kjd/medzinarodna-konferencia-xx-stiavnicke-dni-2019/>

III. Setkání uživatelů FTIR a Ramanových spektrometrů Bruker

3. říjen 2019

Brno, ČR

<https://www.brukeroptics.cz>

Analýza organických látek

7.-9. říjen 2019

Lednice, ČR

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

9th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis

5-8 November 2019

Prague, Czech Republic

www.rafa2019.eu

Kurz AAS II a příbuzných technik

25.-28. listopad 2019

Praha, ČR

<http://www.spektroskopie.cz>

ZAHRANIČIE

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

25-30 August 2019

Berlin, Germany

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

Euroanalysis XX

1-5 September 2019

Istanbul, Turkey

<http://euroanalysis2019.com>

15th International Conference on Laser Ablation

8-13 September 2019

Maui, Hawaii

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

Colloquium Analytische Atomspektroskopie 2019

23-26 September 2019

Freiberg, Germany

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

11th International Conference on Instrumental Methods of Analysis

26-29 September 2019

Ioannina, Greece

ima2017@chemistry.uoc.gr

15 Rio Symposium on Atomic Spectrometry

6-11 October 2019

Mendoza, Argentina

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

22nd International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry

20-25 October 2019

Kyoto, Japan

<http://siss-sims.com/sims22>

17th European Short Courses on Principles and Applications of Time-resolved Fluorescence Spectroscopy

4-7 November 2019

Berlin, Germany

<https://www.picoquant.com/trfcourse>

The 7th International Conference on Tip-Enhanced Raman Spectroscopy

9-12 November 2019

Xiamen, China

<http://www.ters7.org>

7th Workshop on Field-Flow Fractionation-Mass Spectrometry

22-23 November 2019

Leipzig, Germany

<https://www.ufz.de/index.php?en=46025>

Winter Conference on Plasma Spectrochemistry

12-18 January 2020

Tucson, Arizona, USA

<http://icpinformation.org>

16th International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Separation Technology

29-31 January 2020

Ghent, Belgium

<https://kuleuvencongres.be/htc16>

5th International Glow Discharge Spectroscopy Symposium

26-29 April 2020

Oviedo, Spain

<https://www.ew-gds.com>

10th Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry

7-10 June 2020

Loen, Norway

<http://nordicplasma.com>

European Symposium on Atomic Spectrometry 2020

24-26 June 2020

Warsaw, Poland

<http://esas2020.uw.edu.pl>

Pacifichem 2020

15-20 December 2020

Honolulu, Hawaii, USA

<https://pacifichem.org>

SPOLOČENSKÁ RUBRIKA

Významné životné jubileá členov Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti v roku 2019

Päťdesiatroční jubilanti

Ing. Anna Ďuricová, PhD.

Dr. Dagmar Galusková

Mgr. Ingrid Jakubove

Ing. Vlasta Mašánová, PhD.

Mgr. Andrea Murajdová

Ing. Alica Ridzoňová

doc. RNDr. Silvia Ružičková, PhD.

Päťdesiatpäťroční jubilanti

Ing. Daniela Borošová, PhD.

Ing. Ružena Kršiaková

doc. Ing. Jana Sádecká, PhD.

Ing. Jarmila Sládečková

Šesťdesiatroční jubilanti

RNDr. Jana Babjaková

Ing. Dagmar Bočanová

Ing. Eva Lábajová

Ing. Daniela Mackových, CSc.

Ing. Adriana Shearman, CSc.

Ing. Katarína Šimonová

Šesťdesiatpäťroční jubilanti

Záhon Miroslav, Ing.

Sedemdesiatpäťroční jubilanti

Dr.h.c. prof. Ing. Karol Flórián, DrSc.

prof. Ing. Jozef Sitek, DrSc.

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

Redakčná rada Spravodaja SSS

OZNAMY, PONUKY, POŽIADAVKY

ČLENSKÉ POPLATKY

Členský poplatok za rok 2019 vo výške 5 EUR pre individuálnych členov alebo vo výške 50 EUR pre kolektívnych členov, prosím, uhradte na účet SSS v Tatra banke (Hodžovo námestie 3, 811 06 Bratislava), pobočka Karloveská 1, 841 04 Bratislava, č. ú.: **2921888728**, kód banky: **1100**, IBAN: **SK7011000000002921888728**, BIC/SWIFT: **TATRSKBX**. V poznámke pre príjemcu nezabudnite uviesť **svoje meno a názov organizácie**.

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

Ďakujeme.

Hlavný výbor SSS

LITERATÚRA

Slovenská spektroskopická spoločnosť ponúka na predaj:

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

Cena publikácií č. 1-3, 5, 6, 8-11: 5 EUR + balné a poštovné
Cena publikácií č. 4, 7: 10 EUR + balné a poštovné

PRÍSTROJE A CHEMIKÁLIE

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

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

SÚŤAŽ

SLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLOČNOSŤ

vyhlasuje na roky 2019 a 2020

12. kolo

Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov

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

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

Peter Matúš

INZERCIA

Využite možnosť výhodnej inzercie v Spravodaji Slovenskej spektroskopickej spoločnosti!

Cenník inzercie v Spravodaji SSS

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

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

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

Adresa redakcie:

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

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

<http://www.spektroskopia.sk>

Redakčná rada:

doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.

prof. Ing. Karol Flórián, DrSc.

prof. RNDr. Alžbeta Hegedúsová, PhD.

doc. RNDr. Jana Kubová, PhD.; predsedníčka

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

Ing. Monika Ursínyová, PhD.

doc. Ing. Viera Vojteková, PhD.

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

ISSN 1338-0656