



SPRAVODAJ

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



ISSN 1338-0656

Ročník 32, Číslo 1, 2025

Generálni sponzori Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti



Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society



Palacký University
Olomouc



We cordially invite you to the joint meeting of Czech-Slovak Spectroscopic Conference and Mössbauer Spectroscopy in Material Sciences

Topics of the meeting:

- Atomic spectrometry → AAS, ICP-MS/OES, AFS,...
- Molecular spectroscopy → UV-Vis, IR, Raman, luminescence, NMR,...
- XRF spectrometry → EDS, WDS, XRF, PIXE, ...
- Mass spectrometry → GC-MS, ESI-MS, MALDI, DESI-MS, LC-MS,...
- Mössbauer spectroscopy
- Radio-analytical methods
- Applications in geology, environment, biology, medicine, ...



cssc2026.spektroskopie.cz

SEPTEMBER 14-19 — OLOMOUC, CZECH REPUBLIC



NA SPEKTROSKOPICKÚ TÉMU

OPTIMALIZÁCIA POSTUPU RÝCHLOSYNERGICKEJ CPE V SPOJENÍ S ETAAS DETEKCIU PRE KVANTIFIKÁCIU ULTRASTOPOVÝCH KONCENTRÁCIÍ OLOVA

Ingrid Hagarová

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

Abstrakt

Cieľom tejto práce bola optimalizácia postupu rýchlosynergickej extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (RS-CPE) na separáciu a prekoncentráciu ultrastopového olova pred jeho kvantifikáciou metódou elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie (ETAAS). Práca bola zameraná na optimalizáciu týchto parametrov: pH, iónová sila, koncentrácia chelatačného činidla (APDC), koncentrácia neiónového tenzidu (Triton X-114), objem synergického činidla (1-oktanol), čas extrakcie, rýchlosť a čas centrifugácie. Po optimalizácii uvedených parametrov bol navrhnutý postup, ktorého analytické charakteristiky boli nasledovné: relatívna smerodajná odchýlka (RSD) pre 10 vzoriek s koncentráciou 2,0 µg/L Pb bola 3,2 % ($n = 28$). Limit detekcie (LOD) bol 0,05 µg/L a limit kvantifikácie (LOQ) 0,16 µg/L. Obohacovací faktor (EF), vypočítaný ako pomer smerníc kalibračných kriviek po prekoncentracii a bez prekoncentracie, mal hodnotu 36,7 (pri použití počiatočného objemu vzorky 10 mL). Spoľahlivosť vypracovanej metódy bola overená analýzou certifikovaného referenčného materiálu TMDA-61.

Kľúčové slová

Rýchlosynergická extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (RS-CPE), elektrotermická atómová absorpčná spektrometria (ETAAS), olovo (Pb).

Úvod

Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE, *Cloud Point Extraction*) patrí medzi účinné separačno-prekoncentračné techniky založené na použití neiónových tenzidov. Princíp extrakcie spočíva v pridaní tenzidu do vodného roztoku v koncentrácii prevyšujúcej jeho kritickú micelárnu koncentráciu. Po zahriatí nad určitú teplotu (ktorá je charakteristická pre každý tenzid) dochádza k preskupeniu micelotvorných zložiek, čo sa prejaví zakalením roztoku a vznikom ďalšej fázy. Získavajú sa tak dve fázy, a to fáza obohatená tenzidom a vodná fáza. V prvej z nich sa koncentrujú hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny, zachytené (najčastejšie) v hydrofóbných jadrách micel. Dochádza tu k pozoruhodnej situácii, v ktorej sa dve vodné fázy, z ktorých jedna obsahuje menej ako 95 % vody a druhá viac ako 99 % vody, navzájom nemiešajú.

Pri analýze stopových prvkov, ktoré sa v roztokoch vyskytujú vo forme iónov, je potrebné vytvoriť hydrofóbny komplex sledovaného analytu, ktorý je schopný prestúpiť do micelárneho jadra. Úspešnosť postupu závisí od vhodného výberu komplexotvorného činidla a optimalizácie jeho koncentrácie. Po pridaní činidla sa do vzorky pridá neiónový tenzid s vhodnou koncentráciou, roztok sa premieša a zahreje nad teplotu potrebnú na vytvorenie zákalu. Po krátkej inkubácii sa fázy oddelia, spravidla centrifugáciou. Hydrofóbne látky sa koncentrujú v tenzidom obohatenej fáze, ktorej objem býva rádovo niekoľko stoviek mikrolitrov. Na uľahčenie oddelenia fáz sa zmes po centrifugácii často chladí, čím sa zvýši viskozita tenzidom obohatenej fázy. Po odstránení vodnej fázy, často dekantáciou, sa tenzidová fáza zriedi vhodným rozpúšťadlom. Každý krok postupu musí byť optimalizovaný s cieľom dosiahnuť jeho reprodukovateľnosť, ako aj vysoké obohacovacie faktory.

Ako je z opisu uvedeného vyššie zrejmé, klasické CPE postupy pozostávajú z viacerých po sebe nasledujúcich krokov, pričom trvanie

celého postupu sa pohybuje medzi 30 až 40 minútami [1]. V snahe skrátiť uvedený postup bola vyvinutá tzv. rýchlosynergická CPE (RS-CPE), pri ktorej sa do systému pridáva malé množstvo synergického činidla [2-7]. Tento prístup umožňuje uskutočniť extrakciu pri laboratórnej teplote, pričom k zákalu a vytvoreniu fázy obohatenej o tenzid dochádza približne už po jednej minúte intenzívneho trepania. Z testovaných synergických činidiel sa ako najúčinnšie činidlo ukázal 1-oktanol, ktorý výrazne znižuje teplotu potrebnú na vznik zákalu.

Cieľom tejto práce je optimalizácia experimentálnych parametrov RS-CPE postupu s použitím 1-oktanolu na separáciu a prekoncentráciu ultrastopových koncentrácií olova pred jeho kvantifikáciou metódou ETAAS.

2. Experimentálna časť

2.1. Použité prístroje a zariadenia

Na stanovenie olova bol použitý atómový absorpčný spektrometer Perkin-Elmer 4100ZL (Überlingen, Nemecko) s priečne vyhrievaným elektrotermickým atomizátorom v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-70. Pre korekciu pozadia bol použitý korektor pozadia využívajúci Zeemanov jav. Ako ochranný plyn bol použitý argón. Merania boli robené na pyrolytických grafitových kyvetách firmy Perkin-Elmer. Dávkované objemy vzoriek boli 20 μ L, dávkované objemy modifikátora (2 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) boli 10 μ L. Pre vyhodnotenie boli použité plochy pík. Ako zdroj žiarenia bola použitá HCL výbojka pre Pb (Perkin-Elmer) pracujúca pri 10 mA. Vlnová dĺžka bola nastavená na 283,3 nm a šírka štrbiny na 0,7 nm. Teplotný program pre stanovenie Pb metódou ETAAS po jeho RS-CPE separácii a prekoncentracii je uvedený v Tab. 1.

Tab. 1. Teplotný program pre stanovenie Pb metódou ETAAS

Krok	Teplota (°C)	Čas nárastu (s)	Čas zotrvania (s)	Prietok argónu (mL/min)
Sušenie	110	1	20	250
Sušenie	200	5	30	250
Pyrolýza	1000	10	20	250
Atomizácia	1500	0	5	0
Čistenie	2400	1	2	250

Analytické váhy Sartorius 1702 (Göttingen, Nemecko), pH meter Phenomenal 1100L (VWR, Radnor, USA) a centrifúga MPW-360 (Mechanika precyzyjna, Varšava, Poľsko) boli použité pri optimalizácii experimentálnych parametrov RS-CPE postupu.

2.2. Použité chemikálie

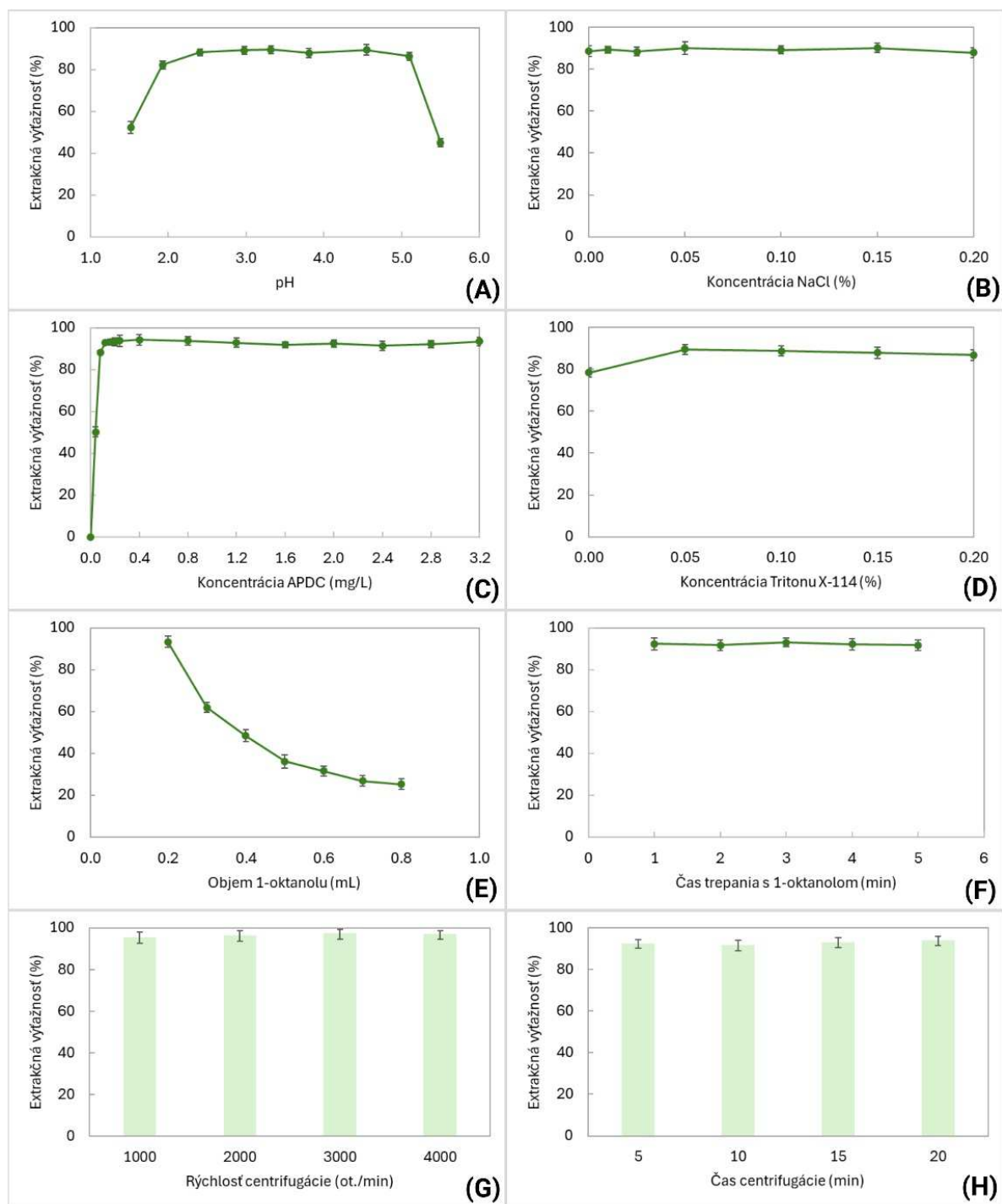
V práci boli použité chemikálie s maximálne dostupnou čistotou (p.a., p.a.+ alebo TRACEselect). Všetky roztoky boli pripravované v deionizovanej vode. Triton X-114, pyrolidínditiokarbamát amónny (APDC), chlorid sodný, 1-oktanol, octan sodný, kyselina octová, dihydrogénfosforečnan amónny boli od firmy Sigma-Aldrich (Steinheim, Nemecko).

2.3. Pracovný postup

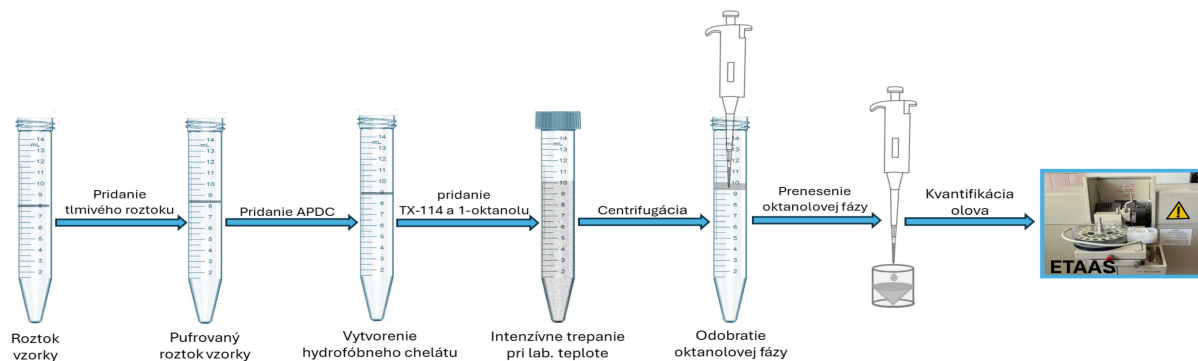
Optimalizácia teplotného programu, ktorý bol využitý na spoľahlivú kvantifikáciu olova po jeho nakoncentrovaní pomocou RS-CPE postupu bol témou článku publikovaného v predchádzajúcom Spravodaji SSS [8]. V tomto prípade bude hlavná pozornosť zameraná na optimalizáciu experimentálnych parametrov samotného RS-CPE postupu.

Optimalizovanými parametrami boli: pH (upravené octanovými tlmivými roztokmi), iónová sila (modelovaná prídavkom NaCl), koncentrácia chelatačného činidla (APDC), koncentrácia neiónového tenzidu (Triton X-114), objem synergického činidla (1-oktanol), čas extrakcie (čas trepania s 1-oktanolom), rýchlosť a čas centrifugácie. Zo získaných závislostí (Obr. 1 A-H) boli zvolené optimálne parametre, ktoré sú uvedené v nasledovnom postupe.

Ku 8 mL modelového roztoku (pH 4,0) sa pridalo 0,8 mL deionizovanej vody, 0,5 mL roztoku APDC (40 mg/L), 0,5 mL roztoku Tritonu X-114 (2 % hmotn.) a 0,2 mL 1-oktanolu. Zmes sa intenzívne pretrepávala počas 2 minút, pričom v dôsledku účinku oktanolu došlo k zakaleniu roztoku. Následne sa zmes centrifugovala pri 4000 ot./min počas 5 minút, čím sa urýchlila separácia fáz. Po centrifugácii sa roztok stal čírym a horná fáza obsahujúca 1-oktanol sa opatrne odobrala a preniesla do nádoby autosampléra. Takto pripravený roztok sa následne použil na kvantifikáciu olova metódou ETAAS. Schématicky je postup znázornený na Obr. 2.



Obr. 1. Optimalizácia experimentálnych parametrov pre RS-CPE postup; (A) pH, (B) iónová sila, (C) koncentrácia APDC, (D) koncentrácia Tritonu X-114, (E) objem 1-oktanolu, (F) rýchlosť centrifugácie a (H) čas centrifugácie



Obr. 2. Schématické znázornenie RS-CPE postupu

2.4. Analytické charakteristiky pre RS-CPE/ETAAS metódu

Pre zoptimalizovaný RS-CPE postup v spojení s ETAAS kvantifikáciou ultrastopového olova boli zistené nasledovné analytické charakteristiky. Relatívna smerodajná odchýlka (RSD) pre 10 vzoriek s koncentráciou 2,0 µg/L Pb bola 3,2 % ($n = 28$). Limit detekcie (LOD) bol 0,05 µg/L a limit kvantifikácie (LOQ) 0,16 µg/L. Obohacovací faktor (EF, *Enrichment Factor*), vypočítaný ako pomer smerníc kalibračných kriviek po prekoncentracii a bez prekoncentracie, mal hodnotu 36,7 (pri použití počiatočného objemu vzorky 10 mL). Smernica kalibračnej krivky po prekoncentracii bola 0,0844 (5 kalibračných štandardov, $n = 3$), pričom smernica kalibračnej krivky bez prekoncentracie bola 0,0023 (5 kalibračných štandardov, $n = 3$). Lineárny rozsah kalibrácie po prekoncentracii bol v intervale 0,2-2,8 µg/L. Korelačný koeficient dosiahol hodnotu lepšiu ako 0,995. Spôľahlivosť metódy bola overená analýzou certifikovaného referenčného materiálu TMDA-61 (certifikovaná koncentrácia Pb: $64,4 \pm 0,4$ µg/L) po 50-násobnom a 40-násobnom zriedení, pričom extrakčná výťažnosť bola 95,1 % a 93,2 %.

3. Záver

Optimalizácia nových separačno-prekoncentračných postupov si vyžaduje množstvo experimentov – a inak to nie je ani v prípade RS-CPE postupov. Pri tejto metóde však treba osobitne vyzdvihnúť čas extrakcie,

ktorý patrí k najkratším aj v porovnaní s mnohými inými alternatívami kvapalinových extrakcií, nielen s klasickou CPE. Ďalším významným pozitívom je jej „zelený“ charakter, ku ktorému prispievajú mikromnožstvá použitých činidiel, environmentálne priaznivý charakter Tritonu X-114 a tiež výrazná úspora energie – vzorky totiž nie je potrebné zahrievať ani chladiť.

Na záver možno skonštatovať, že zoptimalizovaný postup bude využitý pri analýze reálnych vzoriek environmentálnych vôd rôzneho zloženia, s cieľom demonštrovať jeho využiteľnosť v praktických aplikáciách.

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

Literatúra

1. I. Hagarová, M. Urík, *Curr. Anal. Chem.* 12 (2016) 87-93
2. R. Zhang, C.X. Yan, X.F. Hu, K. Hu, F.F. Hao, S.C. Yang, Q.W. Deng, Z.J. Duan, Y. Liu, X.D. Wen, *Anal. Chim. Acta* 1251 (2023) 340992
3. M.S. Kazemi, M.R. Jamali, V. Yazdani, *Sep. Sci. Plus* 4 (2021) 370-376
4. Z.R. Lei, L.Q. Chen, K. Hu, S.C. Yang, X.D. Wen, *Spectrochim. Acta, Part A* 203 (2018) 522-527
5. L.Q. Chen, Z.R. Lei, S.C. Yang, X.D. Wen, *Microchem. J.* 130 (2017) 425-457
6. R. Rahnama, M. Najafi, *Environ. Monit. Assess.* 188 (2016) 150
7. X.D. Wen, Z.Z. Zhang, C.Y. Li, X. Fang, X.C. Zhang, *Spectrochim. Acta, Part A* 123 (2014) 200-205
8. I. Hagarová, *Spravodaj SSS*, 31 (2024) 5-8

OZNAMY, PONUKY, POŽIADAVKY

PRÍSTROJE A CHEMIKÁLIE

SSS si dovoľuje požiadať všetky pracoviská, na ktorých sa nachádza prebytočná laboratórna technika (najmä spektrometre – funkčné i nefunkčné), resp. prebytočné zásoby chemikálií, aby ich prostredníctvom našej komisie ponúkli iným pracoviskám.

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

LITERATÚRA

Slovenská spektroskopická spoločnosť ponúka na predaj:

1. J. Dědina, M. Fara, D. Koliňová, J. Korečková, J. Musil, E. Plško, V. Sychra: Vybrané metody analytické atomové spektrometrie, ČSSS, Praha, 1987
2. M. Hoenig, A.M. de Kersabiec: Ako zabezpečiť kvalitu výsledkov v atómovej absorpčnej spektrometrii s elektrotermickou atomizáciou?, SSS, Bratislava, 1999
3. E. Krakovská (Ed.): Contemporary State, Development and Applications of Spectroscopic Methods (Proceedings of 4th European Furnace Symposium and XVth Slovak Spectroscopic Conference), VIENALA, Košice, 2000
4. E. Krakovská, H.-M. Kuss: Rozklady v analytickej chémii, VIENALA, Košice, 2001
5. J. Kubová, I. Hagarová (Eds.): Book of Abstracts (XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference), Comenius University, Bratislava, 2006
6. J. Kubová (Ed.): A special issue of Transactions of the Universities of Košice, 2-3, 2006 (Proceedings of XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference), Technical University, Košice, 2006
7. M. Bujdoš, P. Diviš, H. Dočekalová, M. Fišera, I. Hagarová, J. Kubová, J. Machát, P. Matúš, J. Medved', D. Remeteiová, E. Vitoulová: Špeciácia, špeciálna analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí, Univerzita Komenského, Bratislava, 2008
8. J. Kubová, M. Bujdoš (Eds.): Book of Abstracts (XIXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference), Comenius University, Bratislava, 2008
9. J. Kubová (Ed.): A special issue of Transactions of the Universities of Košice, 3, 2008 (Proceedings of XIXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference), Technical University, Košice, 2008
10. K. Flórián, H. Fialová, B. Palaščáková (Eds.): Zborník (Výberový seminár o atómovej spektroskopii), Technická univerzita, Košice, 2010
11. E. Plško: Všeobecná analytická chémia, Ing. Václav Helán – 2 THETA, Český Tešín, 2011
12. J. Kubová, M. Bujdoš (Eds.): Book of Abstracts (European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2012 / XXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference), Comenius University, Bratislava, 2012

Cena publikácií č. 1-3, 5, 6, 8-10, 12: 5 EUR + balné a poštovné

Cena publikácií č. 4, 7, 11: 10 EUR + balné a poštovné

ČLENSKÉ POPLATKY

Členský poplatok za rok 2025 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

SÚŤAŽ

SLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLOČNOSŤ

vyhlasuje na roky 2025 a 2026

15. kolo

Súťaže vedeckých prác mladých spektroskopikov

Do súťaže môže byť poslaný článok alebo súbor článkov autora, ktorý v príslušnom roku 2025/2026 nepresiahne vek 35 rokov. Článok alebo súbory článkov na spektroskopickú tému publikované v období 2025-2026 treba poslať na adresu SSS do 30. septembra 2026. Akceptované sú experimentálne články, ktoré boli publikované alebo prijaté redakčnou radou niektorého vo *Web of Science Core Collection* impaktovaného vedeckého

časopisu. V prípade spoluautorstva sa žiada čestné prehlásenie autora o jeho podiele na publikácii. Okrem uznania a spoločenského ocenenia je súťaž aj finančne dotovaná z prostriedkov SSS. Oceneným autorom bude navyše udelené aj jednoročné členstvo v SSS. Výsledky súťaže budú vyhlásené na príslušnom odbornom podujatí v roku 2026 a zverejnené v Spravodaji SSS.

Peter Matúš

INZERCIA

Využite možnosť výhodnej inzercie v Spravodaji Slovenskej spektroskopickej spoločnosti!

Cenník inzercie v Spravodaji SSS

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

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

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

Adresa redakcie:

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