

OPTIMALIZÁCIA EXTRAČNÉHO POSTUPU VYUŽÍVAJÚCEHO NEIÓNOVÝ TENZID PRE STANOVENIE STOPOVÝCH KONCENTRÁCIÍ OLOVA VO VODÁCH

INGRID HAGAROVÁ^a a IGOR KUDRÍK^b

^a Ústav laboratorného výskumu geomateriálov, Prírodovedská fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava,

^b Slovnaft, a.s., Vlčie hrdlo 1, 824 12 Bratislava
hagarova@fns.uniba.sk, igor.kudrik@slovnaft.sk

Došlo 30.6.15, prijaté 29.1.16.

Kľúčové slová: extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE), atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS), olovo, vody

Úvod

Princíp extrakcií využívajúcich neiónové tensidy možno opísať nasledovne. Po pridaní tensidu k vodnému roztoku (koncentrácia tensidu musí byť vyššia ako kritická micelárna koncentrácia) a následnom zahriatí nad určitú teplotu (ktorá je charakteristická pre každý tensid), sa takýto roztok stáva zakaleným v dôsledku preskupenia micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy. Takto sa získajú dve fázy; jedna fáza – obohatená tensidom, ktorá obsahuje hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny zachytené najčastejšie v nepolárnych jadrách miciel, a druhá – vodná fáza s koncentráciou tensidu blízkou kritickej micelárnej koncentrácii. Hovoríme o tzv. extrakcii s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (angl. cloud point extraction – CPE)^{1–3}.

Pri separácii a prekoncentracii stopových kovov s využitím CPE je jedným z prvých krokov vytvorenie vhodného hydrofóbného komplexu analytu, ktorý môže byť následne zachytený v hydrofóbnom jadre micely^{4,5}. S tým súvisí výber vhodného komplexotvorného činidla (okrem prípadov, pri ktorých nie je potrebné použitie týchto činidiel). Po pridaní zvoleného komplexotvorného činidla sa ku kvapalnej vzorke pridá vhodný tensid. Po dôkladnom premiešaní sa roztok zahreje nad teplotu potrebnú na vytvorenie zákalu. Po určitom inkubačnom čase nasleduje separácia fáz (najčastejšie urýchlená centrifugáciou). Hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny zachytené v nepolárnych jadrách miciel sa nachádzajú v tensidom obohatenej fáze, objem ktorej sa najčastejšie pohybuje v stovkách mikrolitrov, čím dochádza k nakoncentrovaniu analytu. Pre dokonalejšiu separáciu tensidom obohatenej fázy od vodnej fázy je výhodné zvýšiť jej viskozitu. Najčastejšie sa na tento účel využíva ľadový kúpeľ. Po ochladení tenzi-

dom obohatenej fázy nasleduje odstránenie vodnej fázy. Získava sa vysoko viskózna tensidom obohatená fáza, ktorú je potrebné pred samotnou analýzou vhodne nariediť.

Pre dosiahnutie kvantitatívnej separácie a vysokých prekoncentračných faktorov je potrebné zvoliť vhodné komplexotvorné činidlo a tensid, a následne optimalizovať všetky experimentálne parametre (koncentráciu komplexotvorného činidla a tensidu, pH roztoku, prídavky pomocných činidiel, teplotu a čas inkubácie, separáciu fáz, výber činidla na riedenie tensidom obohatenej fázy)⁶.

Výhodou elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie (ETAAS) je v prípade extrakcií využívajúcich tensidy to, že činidlá používané na riedenie tensidom obohatenej fázy (najčastejšie metanolicke roztoky zriedených minerálnych kyselín) nepredstavujú žiadny problém, čím je zabezpečené reprodukovateľné stanovenie. Ďalšou výhodou ETAAS je možnosť dávkovania veľmi malých objemov vzorky (rádovo desiatky mikrolitrov). V tomto smere je práve ETAAS najvhodnejšou metódou, keďže sa objemy tensidom obohatenej fázy po nariadení metanolickým roztokom pohybujú rádovo v stovkách mikrolitrov, čo bez problémov postačuje pre opakované stanovenie nakoncentrovaného analytu^{7–9}.

V našom prípade bol pre navrhovaný CPE postup použitý ako komplexotvorné činidlo pyrolidín ditiokarbamat amónny (APDC) a ako extrakčné činidlo bol použitý neiónový tensid Triton X-114 (TX-114). Správnosť optimalizovaného postupu bola overená analýzou certifikovaného referenčného materiálu pre stopové prvky v jazernej vode (TMDA-61). Navrhnutý postup bol použitý pri stanovení olova v nekontaminovaných vodách z jazier, vo vodách z domácich studní kontaminovaných toxickými kovmi, ako aj vo vodách z čističky odpadových vôd.

Experimentálna časť

Použitie 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 kvetách firmy Perkin-Elmer. Dávkované objemy vzoriek boli 20 µl, dávkované objemy modifikátora (2 % (m/v) NH₄H₂PO₄) boli 10 µl. Pre vyhodnotenie boli použité plochy pík. Ako zdroj žiarenia bola použitá HCL výbojka pre Pb (Perkin-Elmer) pracujúca pri 10 mA. Zvolená vlnová dĺžka bola 283,3 nm a šírka štrbiny bola 0,7 nm. Teplotný program pre stanovenie Pb po CPE separácii a prekoncentracii je uvedený v tab. I.

Termostatovaný vodný kúpeľ VL-12 (Kavalier, Sázava, Česká republika), analytické váhy Sartorius 1702 (Göttingen, Nemecko), pH meter MS-31 (Praha, Česká republika) a centrifúga MPW-360 (Mechanika precyzyjna,

Tabuľka I

Teplotný program pre stanovenie Pb po CPE separácii a prekoncentracii metódou ETAAS

Krok	Teplota [°C]	Čas nárastu [s]	Čas zotrvania [s]	Prietok argónu [ml min ⁻¹]
Sušenie	110	1	20	250
Sušenie	130	5	30	250
Pyrolýza	900	10	20	250
Atomizácia	1500	0	5	0
Čistenie	2400	1	2	250

Varšava, Poľsko) boli použité pri extrakčných postupoch a príprave vzoriek.

Použité chemikálie

Všetky použité chemikálie boli čistoty p.a. Všetky roztoky boli pripravované v deionizovanej vode (DV). Triton X-114, pyrolidín ditiokarbamat amónny, metanol a chlorid sodný boli od firmy Sigma-Aldrich (Steinheim, Nemecko). Kyselina dusičná, hydroxid sodný a dihydrogénfosforečnan amónny boli od firmy Merck (Darmstadt, Nemecko). Na kontrolu spoľahlivosti navrhnutého extrakčného postupu bol použitý certifikovaný referenčný materiál (CRM) pre stopové prvky v jazernej vode (TMDA-61) od National Water Research Institute (Burlington, Kanada).

Použité vzorky

Vypracovaný extrakčný postup bol použitý na stanovenie stopových koncentrácií olova v syntetickej vode (SV) simulujúcej zloženie riečnej vody (pripravená rozpustením $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (294 mg), NaCl (216 mg), $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (86,2 mg), KCl (9,7 mg) a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (7,3 mg) v 1000 ml deionizovanej vody¹⁰; všetky použité chemikálie boli od firmy Merck), v nekontaminovaných jazerných vodách (JV) z Ľubietovej (severovýchodná časť Slovenského Stredohoria), v kontaminovaných vodách (KV) z domácich studní z Komárna a v odpadových vodách (OV) z čističky odpadových vôd zo Slovnaftu. Reálne vzorky vôd boli filtrované cez 0,45 µm membránový filter, okyslené HNO_3 a uskladnené v polyetylénových fľašiach pri teplote 4 °C.

Pracovný postup

Pre optimalizovaný CPE postup bolo použitých 10 ml vzorky (pripravenej v 0,01 % (m/v) NaCl ; pH upravené na $3,0 \pm 0,1$) obsahujúcej 0,02 % (m/v) APDC a 0,10 % (m/v) TX-114. Táto zmes bola zahrievaná v termostatovanom vodnom kúpeli 5 min pri 40 °C, následne bola 5 min centrifugovaná pri 4000 rpm a 5 min chladená v ľadovom kúpeli pri 1–2 °C. Vodná fáza bola odstránená dekantáciou. K TOF sa pridalo 200 µl metanolickeho roztoku

0,2 mol l⁻¹ HNO_3 a takto pripravený roztok sa použil pre stanovenie nakoncentrovaného analytu metódou ETAAS.

Výsledky a diskusia

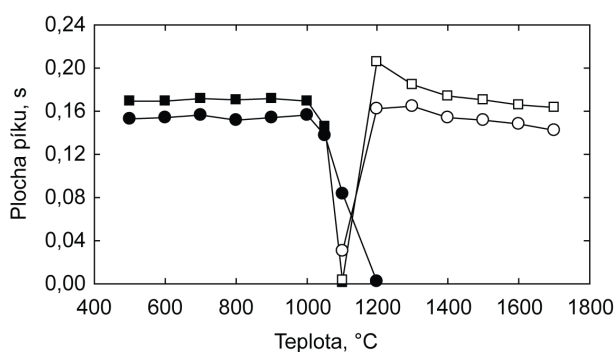
V prípade CPE postupu je potrebné optimalizovať tieto dôležité experimentálne parametre: pH, iónovú silu (modelovaná prídavkom NaCl), koncentráciu chelatačného činidla (APDC), koncentráciu neiónového tenzidu (TX-114), inkubačnú teplotu, inkubačný čas, čas centrifugácie a koncentráciu HNO_3 v metanole. Všetky uvedené parametre boli študované systematicky s využitím závislosti extrakčná výťažnosť (v %) vs. študovaný experimentálny parameter.

Okrem uvedených parametrov je v prípade ETAAS detekcie dôležité optimalizovať teplotný program pre spoľahlivé stanovenie sledovaného analytu pripraveného v okyslenom metanolickeom roztoku (použitý na rozpustenie tenzidom obohatenej fázy).

Optimalizácia teplotného programu pre ETAAS stanovenie

ETAAS je jedna z vhodných detekčných metód pre stanovenie rôznych analytov po ich separácii a prekoncentracii s využitím CPE postupu. V tomto prípade je tenzidom obohatená fáza rozpustená najčastejšie okysleným metanolickeým roztokom⁶. Takáto matrica môže byť eliminovaná ešte pred samotnou atomizáciou analytu¹¹. Aj napriek tomu je potrebné zvoliť vhodnú teplotu termického rozkladu ako aj teplotu atomizácie pre sledovaný analyt.

V našom prípade sa teplota termického rozkladu menila v rozmedzí teplôt 500 až 1200 °C pri konštantne nastavenej teplote atomizácie 1500 °C. Teplota atomizácie sa menila v rozmedzí 1100 až 1700 °C pri konštantne nastavenej teplote termického rozkladu 900 °C. Optimálne teploty sa zisťovali pre kalibračný roztok Pb s koncentráciou 60 µg l⁻¹, ktorý bol pripravený v 0,2 % (v/v) HNO_3 a roztok Pb s koncentráciou 2 µg l⁻¹, ktorý bol použitý pri extrakcii s využitím navrhnutého CPE postupu (dosiahnutý prekoncentračný faktor bol 32). V druhom spomenutom prípade bol finálny extrakt pripravený v metanolickeom

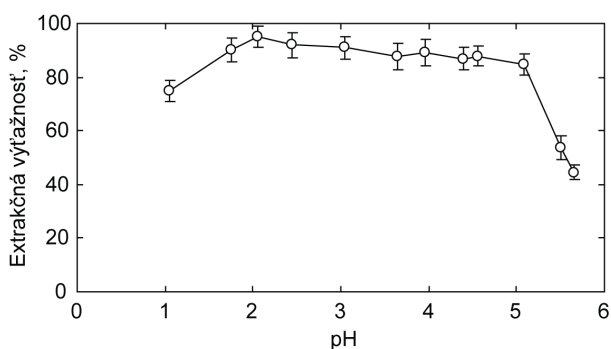


Obr. 1. Krivky termického rozkladu (plné značky) a krivky atomizácie (prázne značky) namerané pre Pb; $\circ$ a $\bullet$ pre kalibračný roztok Pb s koncentráciou $60 \mu\text{g l}^{-1}$ pripravený v 0,2 % (v/v) HNO_3 ; $\blacksquare$ a $\square$ pre roztok Pb s koncentráciou $2 \mu\text{g l}^{-1}$, ktorý bol použitý v zoptimalizovanom CPE postupe; všetko merané v prítomnosti chemického modifikátora $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($200 \mu\text{g}$)

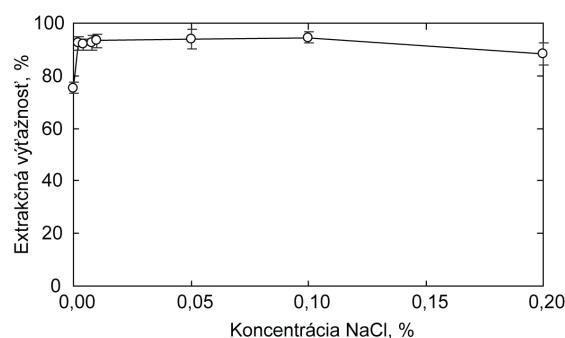
roztoku okyslenom $0,2 \text{ mol l}^{-1} \text{HNO}_3$. Namerané krivky termického rozkladu a krivky atomizácie sú znázornené na obr. 1. Pre termickú stabilizáciu Pb bol vo všetkých prípadoch použitý 2 % (m/v) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Teplotu termického rozkladu 900°C bolo možné použiť bez straty analytu v oboch prípadoch. V prípade voľby optimálnej teploty atomizácie boli spoľahlivé výsledky dosiahnuté pri teplote 1500°C . Pri nižších teplotách atomizácie boli absorpčné píky značne rozšírené a pomer signálu k šumu bol značne zhoršený. Uvedené teploty boli použité v teplotnom programe pri všetkých nasledujúcich meraniach.

Optimalizácia CPE postupu

Vplyv pH. V prípade kovových chelátov a ich využitia v CPE postupoch, optimálne hodnoty pH súvisia s optimálnymi hodnotami pH, pri ktorých vznikajú stabilné neiónové komplexy. V našom prípade bolo pH študované v rozmedzí 1,0–5,6. Výsledky meraní sú znázornené na obr. 2. Maximálne extrakčné výťažnosti boli dosiahnuté



Obr. 2. Vplyv pH na extrakčnú výťažnosť Pb pri CPE

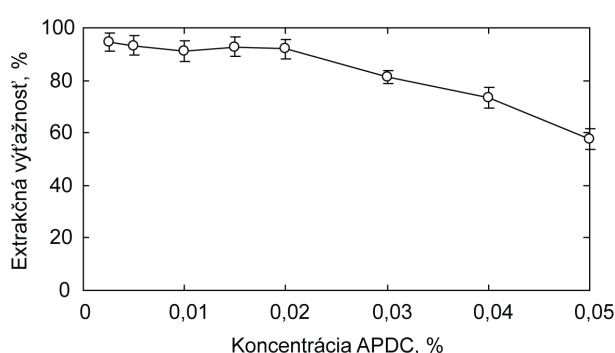


Obr. 3. Vplyv iónovej sily na extrakčnú výťažnosť Pb pri CPE

v rozmedzí pH 2,0 až 5,0. Na základe týchto zistení boli nasledujúce experimenty robené pri $\text{pH } 3,0 \pm 0,1$.

Vplyv iónovej sily. Vplyv iónovej sily na extrakčnú výťažnosť Pb bol sledovaný v prítomnosti známych koncentrácií NaCl. Študované koncentrácie sa pohybovali v rozmedzí 0–0,20 % (m/v). Bez prídania NaCl sa extrakčné výťažnosti pohybovali okolo 75 %. Prídavok NaCl viedol k zvýšeniu extrakčných výťažností nad 95 % (viď obr. 3). Pri koncentráciách NaCl prekračujúcich 0,02 % (m/v) boli koncentrácie Pb v slepom pokuse po nakoncentrovaní nad medzou stanovenia a absorpčné signály pre pozadie namerané pre modelové roztoky pripravené v takýchto prostrediach boli značne zvýšené. Nakoniec bola zvolená koncentrácia 0,01 % (m/v) a všetky modelové roztoky ako aj reálne vzorky vôd boli pripravené s takouto koncentráciou NaCl.

Koncentrácia APDC. Chelatačné činidlo pyrolidín ditiokarbamát amónny (APDC) tvorí stabilné komplexy s prvkami, ktoré majú prázdny d orbitál alebo majú d orbitál s nízkou energiou, ako je to v prípade prechodových kovov a polokovov¹². Netvorí komplexy s alkalickými kovmi a kovmi alkalických zemín, čo je zväšť výhodné pri navrhovaní CPE postupu pre (ultra)stopové prvky nachádzajúce sa v prírodných vodách. V našom prípade



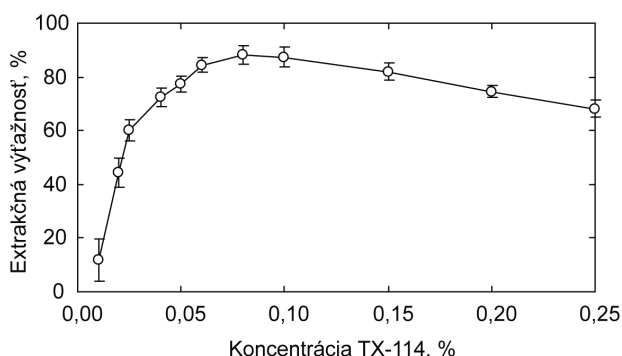
Obr. 4. Vplyv koncentrácie APDC na extrakčnú výťažnosť Pb pri CPE

bol APDC použitý ako chelatačné činidlo pre Pb. Pre voľbu vhodnej koncentrácie APDC bola zostrojená závislosť extrakčná výťažnosť vs. zvyšujúca sa koncentrácia APDC, ktorá je znázornená na obr. 4. Z nameranej závislosti je zrejmé, že po prekročení koncentrácie 0,02 % (m/v) dochádzalo k postupnému zníženiu extrakčných výťažností. Nakoniec bola práve spomenutá koncentrácia APDC použitá vo vypracovanom extrakčnom postupe.

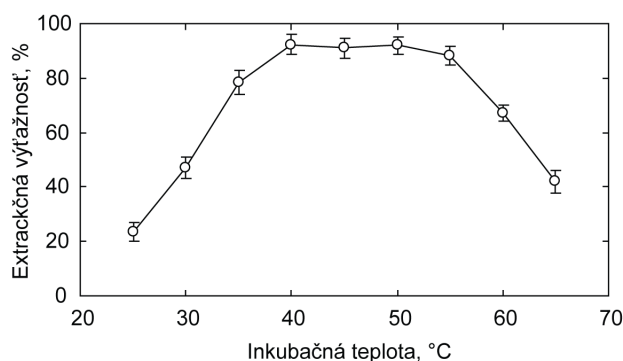
Okrem koncentrácie APDC bol študovaný aj reakčný čas Pb s APDC. Časy boli volené v intervale 1 až 10 min. Reakcia bola rýchla, už 1 min postačovala na tvorbu chelátu, ale pri časoch pod 5 min boli dosahované relatívne vysoké RSD (v rozmedzí 7 až 12 %). Nakoniec v optimalizovanom CPE postupe bol použitý čas 5 min, kde boli dosahované RSD do 4 %.

Koncentrácia TX-114. Z neiónových tenzidov, ktoré možno pre CPE postupy využiť, bol zvolený Triton X-114 (TX-114), a to vďaka svojim optimálnym fyzikálno-chemickým vlastnostiam (nízka teplota potrebná na vytvorenie zákalu 23–25 °C, čo je zvlášť dôležité pri extrakcii termálne nestabilných kovových chelátov; vysoká hustota 1,052 g ml⁻¹, čo uľahčuje fázovú separáciu). K jeho výhodám patrí tiež to, že je komerčne dostupný s vysokou čistotou (za relatívne nízku cenu), je stabilný, neprchavý a netoxický¹³. Pri voľbe vhodnej koncentrácie TX-114 bola zostrojená závislosť extrakčná výťažnosť vs. zvyšujúca sa koncentrácia TX-114, ktorá je znázornená na obr. 5. Z nameranej závislosti je zrejmé, že maximálne extrakčné výťažnosti boli dosiahnuté pri prekročení koncentrácie 0,08 % (m/v). Pri použití koncentrácie vyššej ako 0,10 % (m/v) začala extrakčná výťažnosť klesať v dôsledku zvyšovania objemu tenzidom obohatenej fázy. Pre nasledujúce experimenty bola nakoniec zvolená koncentrácia 0,10 % (m/v).

Inkubačná teplota a čas. Pre dosiahnutie maximálneho prekoncentračného faktora je potrebné uskutočňovať CPE pri teplotách nad teplotou potrebnou na vytvorenie zákalu^{14,15}. V našom prípade boli testované teploty v rozmedzí 25–65 °C. Získané výsledky sú znázornené na obr. 6. Maximálne extrakčné výťažnosti boli dosiahnuté



Obr. 5. Vplyv koncentrácie TX-114 na extrakčnú výťažnosť Pb pri CPE

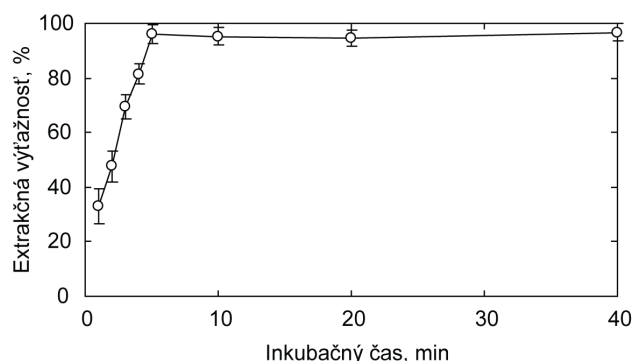


Obr. 6. Vplyv inkubačnej teploty na extrakčnú výťažnosť Pb pri CPE

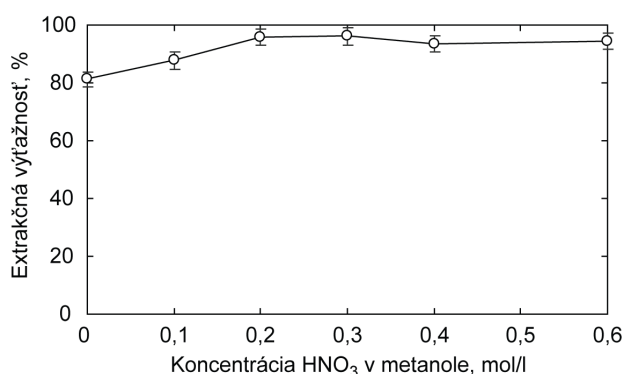
pri teplotách v rozmedzí 40–55 °C. Pre nasledujúce experimenty bola nakoniec zvolená teplota 40 °C. Pri tejto konštantnej teplote bola zisťovaná aj závislosť extrakčnej výťažnosti od inkubačného času. Táto závislosť bola študovaná v rozmedzí časov 1–40 min (viď obr. 7). Už čas 5 min bol postačujúci pre kvantitatívnu extrakciu Pb. Pre optimalizovaný CPE postup bol zvolený tento inkubačný čas pri všetkých experimentoch.

Čas centrifugácie. Na urýchlenie fázovej separácie je často využívaná centrifugácia. V našom prípade bol ďalším sledovaným experimentálnym parametrom práve čas centrifugácie. Vplyv času centrifugácie na extrakčnú výťažnosť Pb bol sledovaný v rozmedzí časov 5–30 min. Extrakčné výťažnosti nad 90 % boli dosahované už pri centrifugácii trvajúcej 5 min. Tento čas bol nakoniec zvolený a použitý v optimalizovanom CPE postupe.

Čas v ľadovom kúpeli. Po centrifugácii je často ďalším krokom ponorenie extrakčnej skúmavky do ľadového kúpeľa v snahe ešte viac zvýšiť viskozitu tenzidom obohatenej fázy. Po takomto kroku je možné odstrániť vodnú fázu jednoduchou dekantáciou, kde tenzidom obohatená



Obr. 7. Vplyv času inkubácie na extrakčnú výťažnosť Pb pri CPE



Obr. 8. Vplyv koncentrácie HNO₃ v metanole na extrakčnú výťažnosť Pb pri CPE

fáza zostáva na dne extrakčnej skúmavky. Vplyv času na extrakčnú výťažnosť bol v tomto prípade sledovaný v rozmedzí 5–30 min. Extrakčné výťažnosti nad 90 % boli dosahované bez ohľadu na čas strávený v ľadovom kúpeli. Nakoniec boli vzorky ponorené do ľadového kúpeľa na čas 5 min pri všetkých experimentoch.

Činidlo vhodné na riedenie tenzidom obohatenej fázy. Pre zníženie viskozity tenzidom obohatenej fázy a možnosť bezproblémového nadávkovania vzorky do grafitovej kyvety je ďalším dôležitým krokom výber vhodného činidla na riedenie tenzidom obohatenej fázy. V prípade ETAAS detekcie sú najčastejšie používanými činidlami metanolicke alebo etanolicke roztoky minerálnych kyselín (najčastejšie HNO₃). V našom prípade sme otestovali metanol a metanolicke roztoky s rôznou koncentráciou HNO₃ (0–0,6 mol l⁻¹), vid' obr. 8. Zo získaných výsledkov možno urobiť nasledovné závery. Použitie čistého metanolu viedlo k extrakčnej výťažnosti okolo 80 %. Pri použití metanolicke roztokov s koncentráciou HNO₃ 0,2 mol l⁻¹ a viac boli dosahované extrakčné výťažnosti nad 95 %. Na záver tejto časti možno skonstatovať, že prídavok HNO₃ je dôležitý a napomáha vyhnúť sa stratám analytu, ku ktorým môže dôjsť napr. v dôsledku jeho adsorpcie na stenu použitej extrakčnej nádoby. Pre nasledujúce experimenty bol nakoniec zvolený metanolicke roztok HNO₃ s koncentráciou 0,2 mol l⁻¹.

Štúdium interferencií

Vďaka vysokej selektivitě merania pri použití ETAAS, hlavná pozornosť pri štúdiu interferencií bola venovaná prekoncentračnému kroku. Ako možné interferenty boli volené ióny, ktoré reagujú s APDC a môžu byť následne spoluextrahované s Pb do tenzidom obohatenej fázy. V tejto časti štúdia sa použili modelové roztoky s objemom 10 ml, v ktorých bola koncentrácia Pb 2 µg l⁻¹. Koncentrácie koexistujúcich iónov boli rôzne. Niektoré pomery pripravené v modelových roztokoch možno vidieť v tab. II. Pri všetkých týchto modelových vzorkách boli dosahované extrakčné výťažnosti v rozmedzí 90–107 %.

Tabuľka II

Vplyv koexistujúcich iónov na extrakčnú výťažnosť Pb

Koexistujúci ión	Pomer ión:Pb	Extrakčná výťažnosť ± SD [%] ^a
Cu ²⁺	200	90,8 ± 4,5
Cd ²⁺	50	91,1 ± 3,5
Zn ²⁺	40	91,6 ± 3,3
Ni ²⁺	20	92,5 ± 3,8
Co ²⁺	100	91,4 ± 3,2
Fe ³⁺	500	102,1 ± 3,6
Al ³⁺	50	94,6 ± 4,2
Si(IV)	500	94,7 ± 2,5
As(V)	100	107,0 ± 2,5
Sb(V)	100	90,8 ± 3,6
Se(VI)	100	93,6 ± 2,6
Cr(VI)	100	91,9 ± 2,3

^a SD bolo počítané pre $n = 4$

Syntetická voda (SV) simulujúca svojim zložením riečnu vodu bola použitá pri štúdiu vplyvu iónov bežne sa nachádzajúcich v takomto type vôd na extrakčnú výťažnosť Pb. Okrem alkalických kovov a kovov alkalických zemín vzorka obsahovala anióny Cl⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻, ale aj kation NH₄⁺. V prípade prídavku 1,2 µg l⁻¹ sa extrakčná výťažnosť pohybovala v rozmedzí 94,2 ± 3,8 %, v prípade prídavku 2 µg l⁻¹ bola dosiahnutá extrakčná výťažnosť 92,8 ± 3,2 % (v oboch prípadoch pre $n = 6$). Z uvedených výsledkov je zrejmé, že ióny nachádzajúce sa v modelovej vzorke riečnej vody nemajú vplyv na spoľahlivosť stanovenia Pb po jeho separácii a prekoncentracii používajúc optimalizovaný CPE postup.

Analytické parametre

Analytické parametre pre priame stanovenie Pb metódou ETAAS boli nasledovné. Relatívna štandardná odchýlka (RSD) získaná pre 14 vzoriek s koncentráciou 60 µg l⁻¹ Pb bola 1,9 %. Lineárny rozsah bol medzi 10 až 80 µg l⁻¹. Získaná kalibračná závislosť mala smernicu 0,0022 (pre 5 štandardných roztokov, $n = 3$) a korelačný koeficient lepší ako 0,999. Medza dôkazu (LOD) počítaná ako trojnásobok štandardnej odchýlky slepého pokusu bola 1,9 µg l⁻¹ a medza stanovenia (LOQ) počítaná ako desaťnásobok štandardnej odchýlky slepého pokusu bola 6,0 µg l⁻¹.

Analytické parametre charakterizujúce navrhnutý extrakčný postup v spojení s ETAAS detekciou nakoncentrovaného analytu sú nasledovné. RSD získaná pre 14 vzoriek s koncentráciou 2,0 µg l⁻¹ Pb, ktoré boli použité pri optimalizovanom CPE postupe bola 3,8 %. Prekoncentračný faktor (PF) počítaný ako pomer smerníc kalibrač-

Tabuľka III

Koncentrácie Pb stanovené po CPE separácii a prekoncentracii v CRM a v reálnych vzorkách vôd

Vzorka ^a	Pridané Pb [μg l ⁻¹]	Stanovené Pb ± SD ^b [μg l ⁻¹]	Výtťažnosť [%]
KV1	---	1,32 ± 0,08	---
KV1	1,2	2,48 ± 0,07	96,7
KV2	---	1,16 ± 0,09	---
KV2	1,2	2,27 ± 0,11	92,5
JV1	---	1,70 ± 0,05	---
JV2	---	1,68 ± 0,06	---
OV1	---	0,45 ± 0,05	---
OV1	1,2	1,58 ± 0,08	95,8
OV2	---	0,35 ± 0,03	---
OV2	1,2	1,42 ± 0,07	91,6
CRM	---	1,62 ± 0,09	94,2

^a KV – kontaminovaná voda z domácich studní; JV – jazerná voda; OV – odpadová voda z čističky odpadových vôd zo Slovnaftu; CRM – TMDA-61 s certifikovanou koncentráciou pre Pb $64,4 \pm 0,4 \mu\text{g l}^{-1}$, nariadený 30x, objem vzorky použitý pri CPE postupe 8 ml, celkový objem po pridaní chelatačného a extrakčného činidla 10 ml; ^b SD počítané pre $n = 6$

ných kriviek pre kalibračné roztoky po CPE postupe a bez CPE postupu bol 32 (pri objeme vzoriek použitých pre CPE 10 ml). Lineárny rozsah bol medzi $0,2\text{--}2,4 \mu\text{g l}^{-1}$. Získaná kalibračná závislosť mala smernicu 0,0704 (pre 5 štandardných roztokov, $n = 3$) a korelačný koeficient 0,995. LOD bola $0,06 \mu\text{g l}^{-1}$ a LOQ bola $0,20 \mu\text{g l}^{-1}$. Správnosť postupu bola overená analýzou CRM pre stopové prvky v jazernej vode (TMDA-61). Výsledky sú uvedené v tab. III.

Aplikácia vypracovaného extrakčného postupu pri analýze rôznych typov vôd

Optimalizovaný extrakčný postup bol použitý pri stanovení stopových koncentrácií Pb v nekontaminovaných jazerných vodách (JV) z Ľubietovej, v kontaminovaných vodách (KV) z domácich studní z Komárna (zistené zvýšené koncentrácie As, Sb a Cr) a odpadových vodách (OV) z čističky odpadových vôd zo Slovnaftu. Výsledky sú uvedené v tab. III. Výtťažnosti po pridaní $1,2 \mu\text{g l}^{-1}$ Pb ku vzorkám vôd sa pohybovali medzi 92 až 97 %.

Záver

V tejto práci bola opísaná optimalizácia dôležitých experimentálnych parametrov pre extrakčný postup, v ktorom bol využitý neiónový tenzid Triton X-114. Analytické parametre v spojení s ETAAS detekciou sledovaného analytu (LOD, LOQ, RSD) spolu s dosiahnutými extrakčnými výtťažnosťami vedú k záverom, že uvedenú techni-

ku možno spoľahlivo využiť pre separáciu a nakoncentrovanie stopových koncentrácií Pb zo študovaných typov prírodných vôd.

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

LITERATÚRA

1. Paleologos E. K., Giokas D. L., Karayannis M. I.: Trends Anal. Chem. 24, 426 (2005).
2. Yazdi A. S.: Trends Anal. Chem. 30, 918 (2011).
3. Hagarová I.: Chem. Listy 109, 269 (2015).
4. Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch, M.: Talanta 110, 202 (2013).
5. Hagarová I.: Chem. Listy 108, 949 (2014).
6. Hagarová I.: Chem. Listy 103, 712 (2009).
7. de Almeida-Bezerra M., Zezzi-Arruda M. A., Costa-Ferreira S. L.: Appl. Spectrosc. Rev. 40, 269 (2005).
8. Silva M. F., Cerutti E. S., Martinez L. D.: Microchim. Acta 155, 349 (2006).
9. Hagarová I., Bujdoš M., Matúš P., Čanecká L.: Chem. Listy 106, 136 (2012).
10. Hagarová I., Kubová J., Matúš P., Bujdoš M.: Acta Chim. Slovenica 55, 528 (2008).
11. Borges D. L. G., da Veiga M. A. M. S., Frescura V. L. A., Welz B., Curtius A. J.: J. Anal. At. Spectrom. 18, 501 (2003).
12. Meeravali N. N., Reddy M. A., Kumar S. J.: Anal. Sci. 23, 351 (2007).

13. Farajzadeh M. A., Fallahi M. R.: *Anal. Sci.* 22, 635 (2006).
14. Hinze W. L., Pramauro E.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 24, 133 (1993).
15. Silva M. F., Fernandez L., Olsina R. A., Stacchiola D.: *Anal. Chim. Acta* 342, 229 (1997).

I. Hagarová^a and I. Kudrík^b (^a *Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Comenius University, Bratislava*, ^b *Slovnaft, a.s., Bratislava, Slovak Republic*): **Optimization of Extraction Procedure with Nonionic Surfactant for Determination of Trace Lead in Waters**

In this work, cloud point extraction was applied as a separation/preconcentration step for trace Pb prior to its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. After complexation with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, the analyte was quantitatively extracted

to the phase rich in the non-ionic surfactant Triton X-114. Important factors affecting extraction efficiency were investigated in detail and optimized. After separation of aqueous bulk solution from surfactant-rich phase, the final extract was diluted by 200 μL of methanol acidified with 0.2 mol L^{-1} HNO_3 . After such a dilution, under the optimized conditions (using initial sample volume of 10 mL), the enrichment factor of 32, the detection limit of 0.06 $\mu\text{g L}^{-1}$, the quantification limit of 0.20 $\mu\text{g L}^{-1}$, the relative standard deviation of 3.8 % (for 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Pb; $n = 14$), the linearity of the calibration graph in the range of 0.2–2.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (with the correlation coefficient higher than 0.995) were achieved. The optimized method was validated by the analysis of a certified reference material (TMDA-61). Extraction recoveries for the CRM and spiked model solutions were in the range of 92–101 %. Finally, the method was applied to the separation/preconcentration and determination of trace Pb in different kinds of waters.