

SÚČASNÉ TRENDY V EXTRAKCII S VYUŽITÍM TEPLoty ZÁKALU MICELÁRNYCH ROZTOKOV VYUŽITELNÉ V ULTRASTOPOVEJ ANALÝZE IÓNOV KOVOV A NANOČASTÍC KOVOV

INGRID HAGAROVÁ

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

Došlo 4.4.17, prijaté 22.6.17.

Kľúčové slová: extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE), spektrometrické metódy, ióny kovov, nanočastice kovov

Obsah

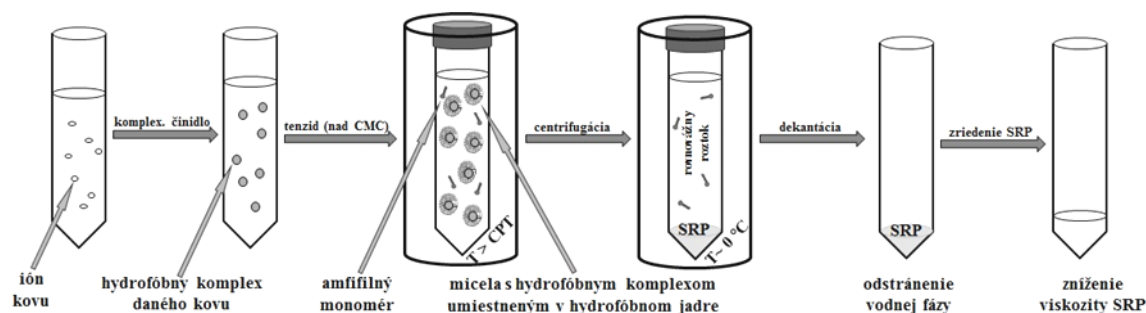
1. Úvod
2. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov: postupy šetriace čas
3. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov: postupy vynechávajúce metanolické roztoky
4. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov: postupy zvyšujúce selektivitu stanovenia
5. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov: postupy využité pri separácii nanočastíc kovov
6. Záver

1. Úvod

Vysoká selektivita a citlivosť sú v prípade moderných detekčných metód samozrejmosťou. Aj napriek tomu si stanovenie (ultra)stopových koncentrácií mnohých analytov v komplexných maticiach vyžaduje vypracovanie separačných postupov, ktoré vedú nielen k separácii sledovaného analytu, ale aj k jeho nakoncentrovaniu. V súčasnosti je však potrebné zohľadniť nielen spoľahlivosť vypracovaného postupu, ale aj bezpečnosť, rýchlosť, finančné nároky a v neposlednom rade sa do popredia dostávajú kritériá zohľadňujúce princípy zelenej chémie¹. V prípade analytickej chémie je hlavná pozornosť sústredená na redukciu používania koncentrovaných kyselín a organických rozpúšťadiel, minimalizáciu času potrebného na úpravu vzorky a efektívne využitie energie. Väčšina postupov je zameraná na miniaturizáciu extrakčných techník ako aj snahu vynechať organické činidlá v postupoch úplne. Jednou z alternatív je extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE; z angl. cloud point extra-

ction), kde sú organické činidlá nahradené netoxickými a neprchavými tenzidmi². Pri využití amfifilných molekúl tenzidu dochádza k tvorbe nano-štrukturovaných kvapalín, tzv. supramolekulových rozpúšťadiel³. V CPE sa najčastejšie využívajú neiónové tenzidy a vznikajúce nano-agregáty sú micely. V tomto prípade dochádza k preskupeniu micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy (čo sa prejaví vznikom zákalu) v dôsledku zmeny teploty. V klasickej CPE sa tento krok uskutočňuje vo vodných kúpeľoch. Nasleduje separácia fáz, urýchlená centrifugáciou. Získavajú sa dve fázy, tenzidom obohatená fáza (SRP; z angl. surfactant-rich phase) a vodná fáza. Nasleduje zvýšenie viskozity SRP, s využitím ľadového kúpeľa. Po dekantácii vodnej fázy sa k vysoko viskóznej SRP pridáva určité zriedovacie činidlo pre možnosť nainjektovať získaný extrakt do zvoleného detektora. Z uvedeného je zrejmé, že klasický CPE postup zahŕňa niekoľko krokov, ktoré bežne trvajú 30–45 minút. V prípade iónových analytov je častokrát prvým krokom celého postupu pridanie vhodného komplexotvorného činidla, ktoré vytvorí so sledovaným analytom hydrofóbny komplex, ktorý môže byť následne zachytený v hydrofóbných jadrách miciel, a tak odseparovaný od rovnovážneho roztoku. Zriedovacím činidlom bývajú najčastejšie metanolické roztoky zriedených minerálnych kyselín. Podrobnejšie vysvetlený princíp fázovej separácie spolu s detailným postupom CPE ako aj opisom jednotlivých optimalizovaných experimentálnych parametrov možno nájsť aj v práci publikovanej v Chemických listoch⁴. Schématické znázornenie postupu pre CPE iónov kovov je uvedené na obr. 1. Ako už bolo spomenuté a je to zrejmé aj z uvedeného obrázku, klasický CPE postup trvá bežne desiatky minút. Snaha nielen urýchliť celý postup, ale aj snaha vynechať metanolické roztoky vedie k návrhu nových CPE postupov⁵, ktoré budú opísané v nasledujúcom texte.

Väčšina publikovaných prác, v ktorých je využitá CPE pri analýze iónov kovov, je spojená so spektrometrickými metódami, z nich predovšetkým s plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou (FAAS), elektrotermickou atómovou absorpčnou spektrometriou (ETAAS) a optickou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES). Je to predovšetkým vďaka vysokej selektivite týchto detektorov, ktoré sú schopné spoľahlivo stanoviť sledovaný analyt aj v prípadoch menej účinných separácií⁴. Počet prác venovaných spojeniu CPE s už spomínanými spektrometrickými metódami má narastajúcu tendenciu, pričom okrem prác venovaných separácii a prekoncentracii rôznych kovov začína narastať aj počet prác venovaných špeciácii predovšetkým toxických a esenciálnych prvkov. Narastajúci trend využitia CPE postupov je znázornený na obr. 2, pričom celkové počty publikácií, v ktorých je CPE postup použitý na separáciu



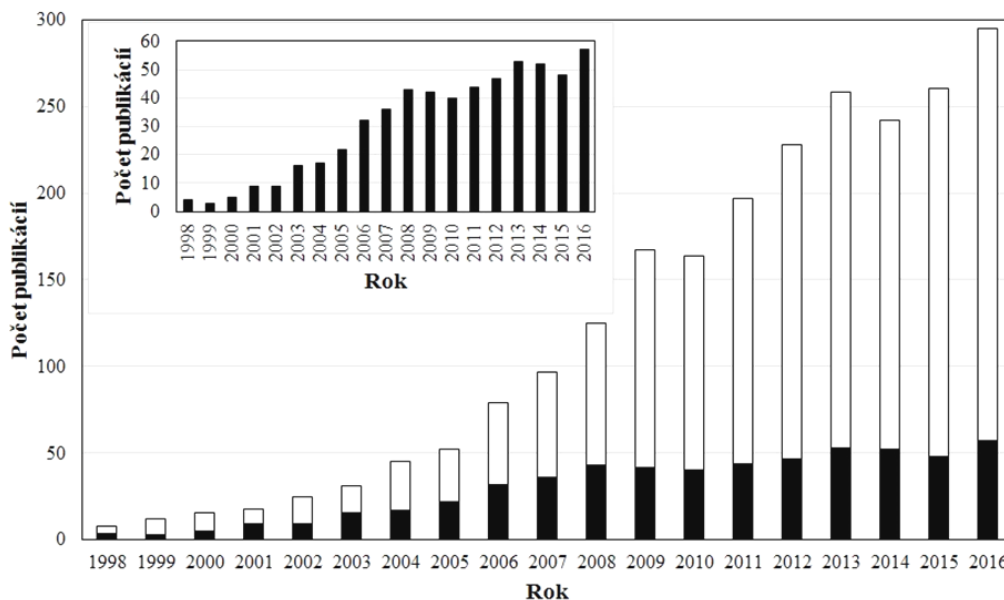
CMC: kritická micelárna koncentrácia; CPT: teplota potrebná na vytvorenie zákalu; SRP: tenzidom obohatená fáza spolu s hydrofóbnymi komplexami iónov kovov

Obr. 1. Schématické znázornenie CPE postupu na separáciu a prekoncentráciu iónov kovov

a prekoncentráciu rôznych analytov, predstavujú biele stĺpce a počty publikácií, v ktorých je CPE postup použitý na separáciu a prekoncentráciu iónov kovov, predstavujú čierne stĺpce. Najnovším trendom v špeciálnej analýze využívajúcej CPE postupy je selektívne stanovenie nanočastíc kovov v prítomnosti ich iónových špecií. V tejto posledne menovanej oblasti patrí k často využívaným detekčným metódam hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS), ale aj ETAAS. Práce využívajúce tieto dve detekčné metódy v spojení s CPE separáciou a prekoncentráciou sú diskutované v kapitole 5.

2. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov: postupy šetriace čas

Značnú úsporu času možno vyzdvihnúť v prípade tzv. „rapidly synergistic“ CPE (RS-CPE, rýchlo synergická CPE), kde po pridaní zanedbateľného objemu oktanolu možno CPE uskutočniť pri laboratórnej teplote a k tvorbe SRP dochádza už po 1 minúte intenzívneho trepania⁶. Oktanol v tomto prípade funguje ako synergické činidlo, ktoré umožňuje značne znížiť teplotu potrebnú na vytvorenie zákalu (CPT; z angl. cloud point temperature).



Obr. 2. Počty publikácií venované využitiu CPE postupov pri separácii a prekoncentracii rôznych analytov (biele stĺpce) a iónov kovov (čierne stĺpce); databáza „ISI Web of Knowledge (Web of Science)“, jún 2017

Z publikovaných prác opisujúcich tento rýchly spôsob prevedenia CPE možno vyzdvihnúť prvú prácu, kde oktanol dokázal značne znížiť CPT použitého tenzidu (Triton X-100; CPT 65 °C) a extrakciu bolo možné bez problémov uskutočniť pri laboratórnej teplote (20 °C). Vo všetkých ostatných publikovaných prácach je využívaný tenzid Triton X-114, ktorého CPT sa pohybuje medzi 23–25 °C (cit.⁴). Zaujímavou aplikáciou využívajúcou RS-CPE je stanovenie stopového olova bez použitia komplexotvorného činidla⁷.

V prípade „flow-based“ CPE (CPE v prietokovom usporiadaní) možno tiež hovoriť o časovej úspore, avšak zahriatie a vytvorenie zákalu ako aj retencia SRP sú kritickými aspektami v prietokovom usporiadaní CPE so zvoleným detektorom⁸. Prietokové usporiadanie bolo navrhnuté v snahe ušetriť čas, ktorý je v klasickom prevedení venovaný centrifugácii a v snahe znížiť zriedovací faktor. V nedávno publikovanom prehľade⁹ sú detailne opísané a zhodnotené výhody aj obmedzenia takéhoto prietokového usporiadania so zameraním hlavne na iónové anorganické analyty pred ich stanovením spektrometrickými metódami.

Využitie ultrazvuku alebo mikrovlnového žiarenia v postupoch „ultrasound-assisted“ CPE (UA-CPE, ultrazvukom podporovaná CPE)¹⁰ a „microwave-assisted“ CPE (MW-CPE, mikrovlnami podporovaná CPE)¹¹ vedie k urýchleniu tvorby zákalu, čo možno tiež hodnotiť pozitívne. V prípade špeciácie chrómu, kde vypracovaný postup využil redukciu Cr(VI) jodidom v kyslom prostredí, ultrazvuk napomohol nielen pri urýchlení tvorby zákalu, ale urýchlil aj spomínanú reakciu¹². V práci, v ktorej boli porovnané dva CPE postupy, a to RS-CPE a UA-CPE, bol vysoko vyzdvihnutý prvý z nich, ktorý naozaj viedol k značnej úspore času¹³. V prípade MW-CPE autori opisujú urýchlenie fázovej separácie pri nižších reakčných teplotách. V literatúre možno nájsť využitie týchto postupov pri separácii Pt, Pd a Rh pred ich stanovením metódou ICP-MS (cit.^{14–16}).

3. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov: postupy vynechávajúce metanolické roztoky

Dvojnásobne dlhé postupy, ktoré však vedú k vynechaniu metanolických roztokov, v tzv. „dual“ CPE (d-CPE, duálna CPE) boli navrhnuté v snahe využiť detekčné metódy využívajúce indukčne viazanú plazmu¹⁷. V tomto prípade sa používajú dva klasické CPE postupy za sebou, kde je analyt spätne extrahovaný do vodnej fázy¹⁸. Takto pripravený extrakt neovplyvňuje základné charakteristiky plazmy. Postup umožňujúci simultánne separovať a preconcentrovať Cd, Co, Ni, Pb, Zn a Cu pred ich stanovením metódou ICP-OES je ideálnym príkladom vhodného využitia d-CPE postupu¹⁷. Práce využívajúce d-CPE postup na preconcentráciu As, Cd, Ni a Pb pred ich stanovením metódou ETAAS (cit.¹⁹) alebo preconcentráciu stopovej Cu pred jej stanovením metódou FAAS (cit.²⁰)

možno považovať za zbytočne dlhé a to z toho dôvodu, že v prípade použitia uvedených detekčných metód neboli v literatúre opísané žiadne negatívne vplyvy pri injektovaní metanolických roztokov⁴.

4. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov: postupy zvyšujúce selektivitu stanovenia

V prípade „displacement“ CPE (D-CPE, vytesňovacia CPE) je dôležitým parametrom konštanta stability vzniknutého komplexu sledovaného iónu s použitým činidlom. Princíp spočíva vo vytesnení kovu z komplexu s nižšou konštantou stability kovom, ktorého konštanta stability vzniknutého komplexu s daným činidlom je vyššia. Vo všetkých publikovaných prácach využívajúcich tento princíp bol použitý ako komplexotvorné činidlo dietylditiokarbamat (DDTC). Takýto postup bolo možné urobiť v dvoch krokoch^{21,22}, ale bol opísaný aj jednokrokový D-CPE postup²³. Dvojkrokový postup možno zilustrovať reakciou Cu a DDTC v prvom kroku a následne použiť Cu-DDTC komplex v druhom kroku pre stanovenie Ag (cit.²¹) alebo reakciou Zn a DDTC v prvom kroku a následne použiť Zn-DDTC komplex pri stanovení Pb (cit.²²). V snahe zjednodušiť dvojkrokový postup bol navrhnutý jednokrokový postup, kde zohrával dôležitú úlohu sled pridávaných reakčných činidiel²³. Po optimalizácii celého postupu bolo možné uskutočniť simultánnu separáciu a preconcentráciu Cu a Ag z pôd, morskej vody a vysoko čistých solí, čo možno považovať za naozaj komplikovanú matricu²³. Výhodou opísaných D-CPE postupov je značné zvýšenie selektivity stanovenia sledovaných analytov.

Na záver tejto časti možno zhrnúť, že nové trendy v CPE separácii a preconcentracii mali za cieľ zredukovať čas, zvýšiť selektivitu alebo vynechať metanolické roztoky. V publikovaných prácach sú dosahované rôzne preconcentračné faktory ako aj rôzne medze dôkazu. Porovnanie niektorých experimentálnych parametrov a niektorých dosiahnutých analytických charakteristík pre CPE postupy opísané v kapitolách 2–4 možno nájsť v tab. I.

5. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov: postupy využité pri separácii nanočastíc kovov

V prípade separácie a následnej kvantifikácie nanočastíc kovov a oxidov kovov boli doposiaľ publikované iba klasické CPE postupy pozostávajúce z krokov opísaných v úvode tohto článku. Avšak využitie týchto postupov na separáciu a preconcentráciu nanočastíc kovov pred ich spektrometrickou detekciou možno jednoznačne považovať za najnovšiu a sľubnú alternatívu v smerovaní týchto extrakcií využiteľnú na spoľahlivú kvantifikáciu študovaných nanočastíc kovov. Práve preto je aj táto časť zaradená medzi nové trendy v smerovaní CPE.

Tabuľka I

Porovnanie niektorých experimentálnych parametrov a dosiahnutých analytických charakteristík pre CPE postupy opisované v kapitolách 2–4

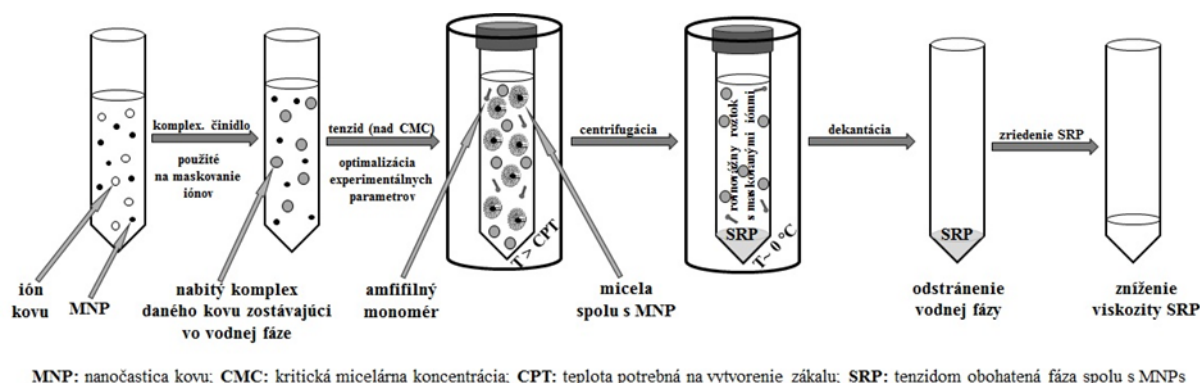
Extrakčný postup	Analyt	Tenzid	Teplota [°C]	Čas [min]	PF ^a	LOD ^b [µg l ⁻¹]	Detekčná metóda	Lit.
CPE	Co; Ni	TX-114	40	25	10; 13,3	1,40; 1,00	FAAS	24
CPE	Cd; Ni; Zn	TX-114	60	25	42; 40; 43	0,37; 2,60; 2,30	FAAS	25
CPE	Sb	TX-114	40	20	28	0,03	ETAAS	26
RS-CPE	Cu	TX-100	20	1	18	0,40	UV-Vis	6
RS-CPE	Pb	TX-114	20	1	40	1,60	FAAS	7
RS-CPE	Se	TX-114	20	1	124	0,20	UV-Vis	13
UA-CPE	Cr	CTAB	NZ	2	20	12,0	UV-Vis	12
UA-CPE	Pb; Cd	NP-7 a NP-9	NZ	NZ	57; 63	0,50; 0,28	FAAS	10
UA-CPE	Se	TX-114	50	20	10	0,30	UV-Vis	13
MW-CPE	Rh; Pd; Pt	TX-100	NZ	10	8	0,01; 0,05; 0,06	ICP-MS	15
MW-CPE	Pt	TX-100	90	5	NZ	NZ	ICP-MS	16
MW-CPE	Au; Tl	TX-114 a CTAB	NZ	NZ	125; 110	0,12 ^c ; 0,02 ^c	ICP-MS	11
d-CPE	Cd; Co; Ni; Pb; Zn; Cu	TX-114	55	50	20; 10; 20; 10; 19; 22	0,01; 0,04; 0,01; 0,34; 0,05; 0,04	ICP-OES	17
d-CPE	As; Cd; Ni; Pb	TX-114	50	30	52; 58; 48; 44	NZ	ETAAS	19
d-CPE	Cu	TX-114	NZ	NZ	78	0,046	FAAS	20
D-CPE	Ag	TX-114	NZ	NZ	21	0,20	TS-FFAAS	21
D-CPE	Pb	TX-114	NZ	NZ	31	0,50	TS-FFAAS	22
D-CPE	Ag; Cu	TX-114	30	5	24; 22	1,00; 0,50	FAAS	23

^a Prekoncentračný faktor; ^b medza dôkazu; ^c ng l⁻¹; NZ: nezistené; TX-114: Triton X-114; TX-100: Triton X-100; CTAB: cetyltrimetylamónium bromid; NP-7: alkylfenol etoxylát NP-7; NP-9: alkylfenol etoxylát NP-9

Z dôvodu svojich unikátnych fyzikálno-chemických, biologických, magnetických a optických vlastností nachádzajú v súčasnosti nanočastice (NPs; z angl. nanoparticles) využitie naozaj v rôznych priemyselných odvetviach, medicínskej diagnostike alebo farmaceutickom priemysle²⁷. Ich značné používanie vedie a aj bude viesť k stále sa zvyšujúcim koncentráciám v rôznych zložkách životného prostredia. Tento fakt spolu s potvrdenými negatívnymi vplyvmi na živé organizmy²⁸ vedie jednak k snahe spoľahlivo kvantifikovať ich koncentrácie v reálnych komplexných matriciach²⁹, ale špeciálna pozornosť je venovaná aj rozlíšeniu medzi NPs a ich iónovými špeciami³⁰. Zo separačných techník, ktoré je možné využiť pred samotnou detekciou NPs, patrí CPE určite k jednej z najnovších. Prvá práca opisujúca využitie CPE pre termoreverzibilnú extrakciu a recykláciu rôznych NPs bola publikovaná v roku 2009 (cit.³¹). Separácia Ag-NPs z prírodných vôd a rôznych antibakteriálnych produktov s využitím CPE bola opísaná aj v ďalších prácach^{32,33}. Po separácii nasledoval rozklad získaného extraktu s využitím mikrovlnového žiarenia a detekcia ICP-MS. Využitie ICP-MS detekcie bolo opísané aj po separácii ZnO-NPs (cit.³⁴) a CuO-NPs

(cit.^{35,36}). Bez rozkladu, pri použití ETAAS detekcie po CPE separácii, bolo možné spoľahlivo kvantifikovať Au-NPs (cit.^{37,38}) a Ag-NPs (cit.³⁹). V prípade využitia ETAAS detekcie bola SRP nariadená prídavkom etanolu^{37,39}. Nedávno publikované postupy CPE separácie v spojení s chemiluminiscenčnou (CL) detekciou pre kvantifikáciu ultrastopových koncentrácií Ag-NPs, Au-NPs, Fe₃O₄-NPs, ale aj ich iónov viedli k vysokým extrakčným výťažnostiam a nízkym medziam stanovenia⁴⁰. V prípade selektívneho stanovenia NPs v prítomnosti ich iónových špecií boli vypracované postupy využívajúce komplexotvorné činidlá na maskovanie týchto ich foriem. Po optimalizácii postupov vznikali nabité komplexy sledovaných iónov, ktoré neboli extrahované do SRP. Využitými činidlami boli tiosíran sodný³⁷ alebo tiokyanatan amónny³⁸.

Schématické znázornenie postupu pre CPE separáciu a prekoncentráciu nanočastíc kovov je uvedené na obr. 3. Jednotlivé kroky daného postupu sú takmer identické s krokmi uvedenými na obr. 1, avšak rozdiel v postupoch predstavuje optimalizácia experimentálnych parametrov. V prvom prípade (ak ide o separáciu iónov kovov) sa optimalizujú podmienky tak, aby dochádzalo k vzniku hydro-



Obr. 3. Schématické znázornenie CPE postupu na separáciu a prekoncentráciu nanočastíc kovov

fóbného komplexu sledovaného iónu s použitým komplexotvorným činidlom a taktó modifikovaný analyt sa dostáva do tenzidom obohatenej fázy. V druhom prípade (ak ide o separáciu nanočastíc kovov v prítomnosti ich iónových špecií) sa optimalizujú podmienky tak, aby príslušné ióny kovu vytvorili nabitý komplex a do tenzidom obohatenej fázy sa nedostali. Detailnejším opisom dvoch postupov, ktoré sa používajú s určitými obmenami pred záverečnou kvantifikáciou metódami ETAAS (cit.³⁷) a ICP-MS (cit.³³) je možné priblížiť využitie tejto extrakčnej techniky pri selektívnej separácii a prekoncentracii nanočastíc kovov.

Prvým krokom býva vždy úprava pH. Nasleduje prídavok maskovacieho činidla a tenzidu. V obidvoch spomínaných prácach bol ako maskovacie činidlo použitý tiosíran sodný a ako neiónový tenzid bol použitý Triton X-114. V prvej z nich³⁷ slúžil tiosíran sodný na redukciu Au(III) iónov na Au(I) a tvorbu negatívne nabitého komplexu $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, ktorý zostal vo vodnej fáze. Nasledovala inkubácia vo vodnom kúpeli pri teplote 40 °C, centrifugácia na urýchlenie fázovej separácie, ľadový kúpeľ na zvýšenie viskozity tenzidom obohatenej fázy a dekantácia vodnej fázy. Získala sa tenzidom obohatená fáza, v ktorej sa nachádzala

Tabuľka II

Porovnanie niektorých dosiahnutých analytických charakteristík pre CPE postupy použité na separáciu a prekoncentráciu nanočastíc kovov

NPs	Matrica	Detekčná metóda	PF ^a	LOD ^b	RSD ^c [%]	Koncentrácie MNPs v analyzovaných vzorkách	Lit.
Ag	vody	ICP-MS	100	6 ng l ⁻¹	5,6	1,19–3,72 µg l ⁻¹	32
Ag	antibakteriálne produkty	ICP-MS	NZ	0,12 µg kg ⁻¹	5,2–23	0,018–97,2 µg g ⁻¹	33
Ag	vody	ETAAS	242	2 ng l ⁻¹	4,6	22–35 ng l ⁻¹	38
Ag	výluhy ^d	ETAAS	242	2 ng l ⁻¹	4,6	0,009–1,44 µg g ⁻¹	38
Ag	vody	ETAAS	80	0,7 ng l ⁻¹	1,8–12,8	360–382 ng l ⁻¹	39
Au	vody	ETAAS	80	5 ng l ⁻¹	8,2	10,8–24,4 ng l ⁻¹	37
ZnO	vody	ICP-MS	62	50 ng l ⁻¹	NZ	0,54–2,25 µg l ⁻¹	34
CuO	vody	ICP-MS	86	40 ng l ⁻¹	6,6	0,67–1,44 µg l ⁻¹	36
CuO	vody	ICP-MS	89	20 ng l ⁻¹	6,8	0,30–1,53 µg l ⁻¹	35
CuO	vody	ETAAS	NZ	60 ng l ⁻¹	8,8	ETAAS nepoužitá ^e	35
Ag	vody	CL	NZ	1,9 pmol l ⁻¹	1,9–14,5	25,0–33,6 pmol l ⁻¹	40
Au	vody	CL	NZ	1,1 pmol l ⁻¹	2,3–12,4	< 1,1 pmol l ⁻¹	40
Fe ₃ O ₄	vody	CL	NZ	0,8 nmol l ⁻¹	2,5–13,1	1,3–5,2 nmol l ⁻¹	40

^a Prekoncentračný faktor; ^b medza dôkazu; ^c relatívna smerodajná odchýlka; ^d výluhy z čistiacich handier a náplastí; ^e ETA-AS nebola použitá pri analýze reálnych vzoriek; NZ: nezistené; NPs: nanočastice; MNPs: nanočastice kovov

Au-NPs. Tenzidom obohatená fáza bola nariadená etanolom a takto pripravená vzorka bola použitá na stanovenie Au metódou ETAAS (cit.³⁷). Dosiagnuté boli extrakčné výťažnosti v intervale 91–103 %. V tejto práci bola špeciálna pozornosť venovaná aj vplyvu organickej hmoty a anorganických koloidov na extrakčnú výťažnosť. Vplyv organickej hmoty bol simulovaný prídavkom komerčne dostupných humínových kyselín. Až pri koncentráciách humínových kyselín nad 10 mg l^{-1} sa začali prejavovať významné zmeny v extrakčných výťažnostiach. Zmes TiO_2 nanometrických rozmerov spolu s Au-NPs bola použitá pri štúdiu vplyvu anorganických koloidov na extrakčnú výťažnosť Au-NPs. Do koncentrácie 50 mg l^{-1} nebol pozorovaný žiadny vplyv na extrakčnú výťažnosť³⁷. Rovnaké kroky CPE postupu boli opísané aj v prípade selektívnej separácie Ag-NPs pre použitím ICP-MS (cit.³³). V tomto prípade bol použitý tiosíran sodný na maskovanie Ag(I) iónov. Získaná tenzidom obohatená fáza bola rozložená zmesou koncentrovanej HNO_3 a koncentrovaného H_2O_2 s využitím mikrovlnového žiarenia. Po optimalizácii experimentálnych podmienok boli dosiahnuté extrakčné výťažnosti nad 89 %. Vypracovaný postup bol použitý na kvantifikáciu Ag-NPs v šiestich rôznych antibakteriálnych produktoch. Zatiaľ čo výrobca deklaroval výskyt Ag-NPs vo všetkých analyzovaných produktoch, opísaným postupom boli Ag-NPs kvantifikované len v troch z nich³³.

Porovnanie niektorých dosiahnutých analytických charakteristík pre CPE postupy použité na separáciu a prekoncentráciu nanočastíc kovov možno vidieť v tab. II.

6. Záver

Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE) patrí k značne využívaným na separáciu a prekoncentráciu rôznych iónov kovov od svojho zavedenia (rok 1977). Klasické CPE postupy sa skladajú z niekoľkých krokov, pričom experimentálne parametre sú najčastejšie optimalizované jednokrakovo, v určitom postupnom slede. Nielen táto optimalizácia experimentálnych parametrov je značne časovo náročná, ale aj samotný vypracovaný klasický CPE postup trvá častokrát 30–45 min. Získava sa vysoko viskózna tenzidom obohatená fáza, ktorá sa následne upravuje tak, aby ju bolo možné nainjektovať do zvoleného detektora. V prípade spektrometrických metód využívajúcich indukčne viazanú plazmu býva tenzidom obohatená fáza najčastejšie rozložená s využitím mikrovlnového žiarenia, v prípade FAAS a ETAAS detekcie sa najčastejšie riedi metanolickými roztokmi zriedených minerálnych kyselín. Tento opis odhaľuje úskalia klasických CPE postupov, kde snaha o ich urýchlenie alebo vynechanie metanolických roztokov viedla k návrhu nových CPE postupov.

Nové smerovanie vo využití klasických CPE postupov je určite pri selektívnej separácii a prekoncentracii nanočastíc kovov v prítomnosti ich iónových špecií. Táto oblasť výskumu je relatívne nová. V publikovaných prácach sú však vysoko vyzdvihnuté dosahované vysoké pre-

koncentračné faktory, vysoké extrakčné výťažnosti a nízke medze stanovenia. Kombinácia CPE postupov a spektrometrickej detekcie predstavuje určite sľubnú alternatívu pri separácii, prekoncentracii a následnej kvantifikácii nanočastíc kovov nielen v homogénnych a jednoduchých matriciach, ale aj v komplexných environmentálnych matriciach. S využitím daného spojenia boli doposiaľ opísané spoľahlivé stanovenia nanočastíc kovov v rôznych environmentálnych vodách (pitných, jazerných, riečnych, minerálnych, morských, ale aj upravených a neupravených odpadových) a v niektorých antibakteriálnych produktoch. Snaha urýchliť klasický CPE postup bude určite viesť k návrhu modifikovaných postupov, pôvodne využitých pri separácii a prekoncentracii iónov kovov. Žiadny z postupov uvedených v kapitole 2, 3 a 4 nebol doposiaľ použitý pri vypracovávaní postupov vhodných pre spoľahlivú kvantifikáciu nanočastíc kovov.

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. Anastas P. T.: Crit. Rev. Anal. Chem. 29, 167 (1999).
2. Hagarová I.: Chem. Listy 109, 269 (2015).
3. Hagarová I.: Chem. Listy 108, 949 (2014).
4. Hagarová I.: Chem. Listy 103, 712 (2009).
5. Hagarová I., Urík M.: Curr. Anal. Chem. 12, 87 (2016).
6. Wen X. D., Deng Q. W., Ji S. L., Yang S. C., Peng L.: Microchim J. 100, 31 (2012).
7. Rahnama R., Eram S., Jamali M. R.: J. Brazil. Chem. Soc. 25, 658 (2014).
8. Frizzarin R. M., Rocha F. R. P.: Anal. Chim. Acta 820, 69 (2014).
9. Melchert W. R., Rocha F. R. P.: Rev. Anal. Chem. 35, 41 (2016).
10. Li Z. H., Chen J. X., Liu M. S., Yang Y. L.: Anal. Methods 6, 3241 (2014).
11. Meeravali N. N., Jiang S. J.: J. Anal. At. Spectrom. 23, 1365 (2008).
12. Hashemi M., Daryanavard S. M.: Spectrochim. Acta, Part A 92, 189 (2012).
13. Wen X. D., Zhang Y. Y., Li C. Y., Fang X., Zhang X. C.: Spectrochim. Acta, Part A 123, 200 (2014).
14. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Anreev G., Sanchez A., Canals A.: Talanta 77, 889 (2008).
15. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Anreev G., Kovachev N., Canals A.: J. Anal. At. Spectrom. 23, 717 (2008).
16. Niemela M., Huttunen S. M., Gornostayev S. S.: Microchim. Acta 166, 255 (2009).
17. Zhao L. L., Zhong S. X., Fang K. M., Qian Z. S., Chen J. R.: J. Hazard. Mater. 239, 206 (2012).
18. Yin X. B.: J. Chromatogr. A 1154, 437 (2007).
19. Arain S. S., Kazi T. G., Arain J. B., Afridi H. I.: Mi-

- crochem. J. 112, 42 (2014).
20. Arain S. S., Kazi T. G., Afridi H. I., Abbasi A. R., Panhwar A. H., Naeemullah, Shanker B., Arain M. B.: *Spectrochim. Acta, Part A* 133, 651 (2014).
 21. Wu P., Gao Y., Cheng G., Yang W., Lv Y., Hou X.: *J. Anal. At. Spectrom.* 23, 752 (2008).
 22. Jia W. P., Hu Y., Li F., Han D. M.: *At. Spectrosc.* 36, 96 (2015).
 23. Gao Y., Wu P., Li W., Xuan Y., Hou X.: *Talanta* 81, 586 (2010).
 24. Gouda A. A., Summan A. M., Amin A. H.: *RSC Adv.* 6, 94048 (2016).
 25. Galbeiro R., Garcia S., Gaubeur I.: *J. Trace Elem. Med. Biol.* 28, 160 (2014).
 26. Hagarová I., Kubová J., Matúš P., Bujdoš M.: *Acta Chim. Slovaca* 55, 528 (2008).
 27. Siegel J., Staszek M., Švorčík V.: *Chem. Listy* 108, 1102 (2014).
 28. Kahru A., Dubourguier H. C.: *Toxicology* 269, 105 (2010).
 29. Laborda F., Bolea E., Cepriá G., Gómez M. T., Jiménez M. S., Pérez-Arategui J., Castillo J. R.: *Anal. Chim. Acta* 10, 904 (2016).
 30. Majedi S. M., Lee H. K.: *Trends Anal. Chem.* 75, 183 (2016).
 31. Liu J. F., Liu R., Yin Y. G., Jiang G. B.: *Chem. Commun.* 12, 1514 (2009).
 32. Liu J. F., Chao J. B., Liu R., Tan Z. Q., Yin Y. G., Wu Y., Jiang G. B.: *Anal. Chem.* 81, 6496 (2009).
 33. Chao J. B., Liu J. F., Yu S. J., Feng Y. D., Tan Z. Q., Liu R., Yin Y. G.: *Anal. Chem.* 83, 6875 (2011).
 34. Majedi S. M., Lee H. K., Kelly B. C.: *Anal. Chem.* 84, 6546 (2012).
 35. Majedi S. M., Kelly B. C., Lee H. K.: *Anal. Chim. Acta* 814, 39 (2014).
 36. Majedi S. M., Kelly B. C., Lee H. K.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 11811 (2014).
 37. Hartmann G., Schuster M.: *Anal. Chim. Acta* 761, 27 (2013).
 38. López-García I., Vicente-Martínez Y., M. Hernández-Córdoba M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 101, 93 (2014).
 39. Hartmann G., Hutterer C., Schuster M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 567 (2013).
 40. Tsogas G. Z., Giokas D. L., Vlessidis A. G.: *Anal. Chem.* 86, 3484 (2014).

I. Hagarová (*Institute of Laboratory Research of Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Current Trends in Cloud Point Extraction – Utilizable in Ultratrace Analysis of Metallic Ions and Metallic Nanoparticles**

Cloud point extraction as a separation technique for (ultra)trace metals has received great attention which is due to its ability to achieve high preconcentration factors and quantitative extraction recoveries of a target analyte in different matrices. The current review provides a brief description of new approaches to this separation technique. In the case of metallic ions, described procedures have led to time saving, improving of selectivity, or elimination of organic solvents. Recently published procedures for selective separation of metallic nanoparticles in the presence of their ionic species can be considered as the latest trend in the development of this extraction technique.