

DETAILNEJŠÍ POHLED NA EXTRAČNÉ POSTUPY VHODNÉ NA SEPARÁCIU NANOČASTÍC ZLATA Z ENVIRONMENTÁLNYCH VÔD

INGRID HAGAROVÁ A LUCIA NEMČEK

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

Došlo 28.11.22, prijaté 16.1.23.

Nanočastice zlata (AuNP) nachádzajú využitie v stále sa rozširujúcom počte aplikácií, od vedeckého výskumu až po rôzne priemyselné procesy. S narastajúcim počtom aplikácií súvisí zvyšovanie ich koncentrácií v rôznych zložkách životného prostredia, čo následne vedie k zvýšenému záujmu, ktorý je týmto nanočasticiam venovaný. Účinky AuNP na ľudské zdravie nie sú stále úplne pochopené, a tak získavanie spoľahlivých kvantifikačných údajov je dôležité pre posúdenie ich potenciálneho rizika, ktoré môžu predstavovať. K bežne publikovaným údajom zatiaľ nepatria ani len ich koncentrácie v prírodných a umelých vodných matriciach. Na získanie takýchto informácií používajú environmentálni chemici rôzne sofistikované analytické metódy, ktoré sú často veľmi drahé. Cieľom tohto článku je preto poukázať na analytický potenciál a výhody lacnejších a rovnako spoľahlivých alternatív, ktoré možno získať spojením zavedených extrakčných postupov s bežne dostupnými spektrometrickými metódami, ktoré možno použiť na kvantifikáciu ultrastopových koncentrácií AuNP v komplexných vodných matriciach. V texte sú diskutované obidva typy extrakčných postupov, extrakcie v systéme kvapalina-kvapalina ako aj extrakcie v systéme tuhá fáza-kvapalina. V tomto prehľade možno nájsť podrobnejší pohľad na rôzne typy interakcií, ktoré sú zodpovedné za schopnosť selektívne odseparovať AuNP zo zmesí, ktoré obsahujú rôzne iónové doprevádzajúce zložky, iónové formy zlata, iné nanočastice kovov alebo rozpustenú organickú hmotu. V práci sú uvedené aj príklady tolerančných limitov pre niektoré koexistujúce zložky. Praktické aplikácie extrakčných postupov, ktoré sú zhrnuté v tomto článku, boli zdokumentované analýzami reálnych environmentálnych matric, akými sú vodovodné, riečne, jazerné, minerálne a morské vody.

Kľúčové slová: extrakčné postupy, nanočastice zlata, iónové špecie zlata, separačné mechanizmy, potenciálne interferenty, rozpustená organická hmotu, environmentálne vody

Obsah

1. Úvod
2. Činidlá využívané v extrakčných postupoch na stabilizáciu nanočastíc zlata
3. Interakcie uplatňované v extrakčných postupoch pri separácii nanočastíc zlata
4. Štúdium interferencií pri vypracovávaní extrakčných postupov pre selektívnu separáciu nanočastíc zlata
 - 4.1. Selektívna separácia nanočastíc zlata v prítomnosti anorganických iónov bežne sa vyskytujúcich vo vodách
 - 4.2. Selektívna separácia nanočastíc zlata v prítomnosti ich iónových špecií
 - 4.3. Selektívna separácia nanočastíc zlata v prítomnosti nanočastíc iných kovov
 - 4.4. Selektívna separácia nanočastíc zlata v prítomnosti rozpustenej organickej hmoty
 - 4.5. Tolerančné limity pre vybrané potenciálne rušivé zložky prítomné vo vodách
5. Zhrnutie
6. Záver

1. Úvod

Za posledné tri desaťročia zaznamenali nanovedy a nanotechnológie značný rozvoj, počas ktorého bolo vyrobené veľké množstvo nanomateriálov rôzneho zloženia. Nanomateriály sa postupne adaptovali do rôznych oblastí priemyslu (najmä chemického, strojárenského, optického, elektronického, kozmetického, farmaceutického, potravinárskeho), ale aj poľnohospodárstva. K často využívaným patria nanočastice (nanoparticles, NP) kovov, medzi ktoré možno zaradiť nanočastice obsahujúce čistý kov (napr. Ag, Au, Pd, Pt, Zr a i.), nanočastice obsahujúce oxidy kovov (napr. TiO₂, ZnO, ZrO₂, CuO, Fe₃O₄ a i.), nanočastice obsahujúce iné zlúčeniny kovu (napr. sulfidy Ag₂S, FeS, MoS₂ a i.), ale aj iné nanočastice obsahujúce kovy (napr. kvantové bodky ako CdSe, ZnSe, CdTe a i.). Problematike nanočastíc kovov boli venované aj články publikované na stránkach tohto časopisu^{1–20}.

Na základe dostupných údajov získaných z rôznych bibliometrických databáz možno jednoznačne vyvodit', že z nanočastíc kovov je najväčšia pozornosť venovaná nanočasticiam zlata (gold nanoparticles, AuNP) a striebra

(silver nanoparticles, AgNP). Dôvodom značnej pozornosti sú ich unikátne fyzikálno-chemické a optické vlastnosti a možnosť kontrolovanej syntézy. Počty publikácií venovaných AuNP mierne prevyšujú počet publikácií zaoberajúcich sa problematikou AgNP. Po zadaní kľúčových slov „gold nanoparticles“ a „review article“, sa napríklad len v databáze WOS objaví takmer tisíc prehľadových článkov publikovaných v roku 2022. Väčšina z nich je zameraná na využitie AuNP v medicíne, početná časť z publikovaných prehľadov opisuje rôzne metódy použité na (bio)syntézu AuNP, a nemalá časť príspevkov popisuje výhody využívania AuNP v rôznych optických senzorochoch.

Cieľom tohto prehľadu je poskytnúť čitateľovi podrobnejšie informácie o selektívnej separácii AuNP z reálnych kvapalných matric rozdielnej complexity so zameraním sa na extrakčné postupy, ktoré boli doposiaľ bežne využívané predovšetkým na separáciu rôznych anorganických zložiek (katiónov alebo aniónov) alebo organických látok (najmä organických polutantov a bioaktívnych organických molekúl). Uvedené budú príklady rozličných prevedení extrakcie v systéme kvapalina-kvapalina (liquid-liquid extraction, LLE), vrátane extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (cloud point extraction, CPE), ako aj rôzne prevedenia extrakcie v systéme tuhá fáza-kvapalina (solid phase extraction, SPE). Z dostupných publikácií sú v prehľade zahrnuté práce, v ktorých bol sledovaný analyt kvantifikovaný spektrometricky po jeho separácii a nakoncentrovaní pomocou niektorej z extrakčných techník. Zo spektrometrických metód to sú nasledovné: elektrotermická atómová absorpčná spektrometria (ETAAS), hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS), UV-Vis spektrofotometria (UV-Vis), spektrometria využívajúca povrchovú plazmónovú rezonanciu (SPR) a spektrometria využívajúca optický nekoherentný rozptyl svetla (OILS).

V nasledujúcich častiach si dovoľíme (1) zhrnúť typy činidiel využívaných na stabilizáciu AuNP v doposiaľ publikovaných extrakčných postupoch; (2) popísať typy interakcií zodpovedných za možnosť selektívne separovať AuNP zo zmesi obsahujúcej rôzne doprevádzajúce ióny, nanočastice iných kovov alebo rozpustenú organickú hmotu (jej prítomnosť bola v experimentoch simulovaná prídavkami humínových kyselín); a (3) uviesť príklady tolerančných limitov publikovaných pre vybrané doprevádzajúce zložky prítomné v analyzovanom roztoku.

2. Činidlá využívané v extrakčných postupoch na stabilizáciu nanočastíc zlata

Hoci sú AuNP považované za najstabilnejšie spomedzi všetkých nanočastíc kovov^{21,22}, ich používanie je často podmienené ich modifikáciou pomocou vhodného stabilizačného činidla. Vyplýva to zo snahy eliminovať tendenciu AuNP tvoriť agregáty, keďže tento proces vedie k zmene ich fyzikálno-chemických vlastností. Ako príklad môžeme uviesť zmenu v absorpčných spektrách, ktorú je možné pozorovať aj vizuálne, nakoľko je sprevádzaná

zmenou sfarbenia roztokov²³.

Stabilizácia AuNP zohráva dôležitú úlohu aj pri vypracovávaní extrakčných postupov, ktoré vedú k ich efektívnej separácii. Obalenie nanočastíc malými pozitívne alebo negatívne nabitými molekulami patrí k bežne používaným postupom na elektrostatickú stabilizáciu nanočastíc²⁴. Najčastejším činidlom používaným na stabilizáciu AuNP je citrát obsahujúci karboxylové skupiny. Citrátom stabilizované AuNP (cit-AuNP) majú nižší zeta potenciál a citrát predstavuje menšie molekuly v porovnaní s polymérnymi molekulami ako napríklad polyvinylpyrolidón (PVP) alebo polyvinylalkohol (PVA) (cit.²⁵), ktorými je tiež možné AuNP stabilizovať. V prípade veľkých molekúl, akými sú PVP a PVA, netreba zabúdať na sterické odpudivé sily, ktoré môžu v niektorých prípadoch predstavovať problém, a ktoré je nutné zohľadniť pri vypracovávaní efektívnych extrakčných postupov. Ďalším činidlom vhodným na stabilizáciu AuNP je cysteín (cys-AuNP). Aj napriek tomu, že cysteín obsahuje karboxylovú skupinu rovnako ako citrát, vo svojej molekule má zároveň aj amóniovú skupinu, ktorá môže byť za určitých podmienok nabitá kladne, čo môže byť nežiadúce, ak sa na separáciu použije napríklad kladne nabitý sorbent.

V disperznej extrakcii tuhou fázou (dispersive solid phase extraction, DSPE), kde bola ako sorbent použitá sulfátom modifikovaná nanocelulóza (s-NC), nebolo možné vypracovať efektívny separačný postup bez stabilizácie AuNP pomocou katiónových tenzidov; konkrétne cetyltrimetylamónium-bromidu (CTAB) a cetyltrimetylamónium-chloridu (CTAC) (cit.²⁵). V prítomnosti tenzidov nebola zistená žiadna zjavná agregácia AuNP, pričom dosiahnuté výsledky boli pri oboch látkach podobné. K efektívnej separácii AuNP dopomohla jednak stabilizácia AuNP v prítomnosti použitého tenzidu, ako aj posilnenie vzájomných interakcií medzi použitým sorbentom a AuNP (cit.²⁵).

Pozitívnu funkciu plnili CTAB a CTAC aj v prípade kvapalinovej mikroextrakcie (microliquid-liquid extraction, μ LLE), kde sa ako extrakčné činidlo využila iónová kvapalina tvorená 1-butyl-3-metylimidazolium-hexafluórofosfátom (BMIM PF₆) (cit.²⁶). Po zistení, že sa cit-AuNP zhľukujú v medzivrstvom priestore medzi iónovou kvapalinou a vodou, bolo potrebné na dosiahnutie pozitívnych výsledkov zvoliť iný typ stabilizácie. Použitie katiónových tenzidov sa ukázalo ako vhodná alternatíva. V prvom kroku micely vytvorené z použitého tenzidu reagovali s AuNP vo vodnom prostredí, pričom došlo k obaleniu nanočastíc micelami, a v druhom kroku boli takto zastabilizované AuNP extrahované do iónovej kvapaliny s využitím ión-párovej interakcie s hexafluórofosfátom, aniónom iónovej kvapaliny.

Pri extrakcii AuNP s využitím magnetického sorbentu Fe₃O₄@SiO₂@IDA-Al³⁺ v magnetickej extrakcii tuhou fázou (magnetic solid phase extraction, MSPE) boli testované štyri typy stabilizačných činidiel; citrát sodný, kyselina 11-merkaptoundekánová (MUA), PVP a CTAB (cit.²¹). Extrakčné výtťažnosti pre AuNP zastabilizované uvedenými činidlami sa zisťovali v prítomnosti kyseliny

merkaptosukcínovej (MSA) a bez nej. Bez použitia MSA bola extrakčná výťažnosť nad 98 % dosiahnutá iba v prípade AuNP stabilizovaných pomocou MUA, pre ostatné stabilizačné činidlá sa extrakčné výťažnosti pohybovali medzi 65–80 %. V prítomnosti MSA boli dosahované extrakčné výťažky > 85 % bez ohľadu na použitú stabilizačnú metódu²¹.

Všeobecné tvrdenie, ktoré hovorí o tom, že ak je v extrakcii s využitím teploty zákalu micelárných roztokov (CPE) separovaná zlúčenina dostatočne hydrofóbna, jej ukotvenie do hydrofóbného jadra micely vytvorenej z molekúl neiónového tenzidu by malo mať hladký priebeh a takáto zlúčenina by mala byť odseparovaná v tenzidom obohatenej fáze s takmer stopercentnou účinnosťou, nebolo potvrdené v práci publikovanej dvojicou El Hadri a Hackley²⁷. Porovnanie dvoch stabilizačných činidiel, PVP a humínových kyselín (HA) s citrátom ukázalo, že napriek očakávanej efektívnej extrakcii PVP-AuNP a HA-AuNP (keďže sú vďaka dlhému uhlíkovému reťazcu hydrofóbnejšie) boli pri extrakcii samotným Tritonom X-114 efektívnejšie extrahované cit-AuNP (70–90 %). Z daných zistení je zrejme, že účinná separácia pomocou CPE nezávisí výlučne od hydrofobicity separovanej zlúčeniny, inak by pri PVP-AuNP a HA-AuNP boli extrakčné výťažnosti vyššie než len 10–35 %. Podľa všetkého je jedným z kľúčových parametrov aj veľkosť molekuly použitého stabilizačného činidla. Extrakčné výťažnosti sa pohybovali v intervale 70–105 % pri všetkých typoch spomenutých stabilizačných činidiel v prípade, že bol použitý Triton X-114 spolu s prídavkom NaCl. Výťažnosti v rozmedzí 85–100 % boli dosiahnuté pre všetky typy uvedených stabilizačných činidiel ak bola s Tritonom X-114 pridaná aj EDTA. Prídavok solí môže viesť jednak k modifikácii teploty potrebnej na vytvorenie zákalu, ale môže viesť aj k uľahčeniu separácie dvoch fáz (tenzidom obohatenej fázy a vodnej fázy), pretože dochádza k zmene hustoty vodnej fázy. Je vysoko pravdepodobné, že druhý spomenutý dôvod, ktorý mohol dopomôcť k dôkladnejšej separácii fáz, má za následok mierne navýšenie dosahovaných extrakčných výťažností v uvedenej práci.

Separácia AuNP s využitím extrakcie tuhou fázou v kolónovom usporiadaní, pri ktorej bola použitá reverznofázová náplň obsahujúca C18 (RP-C18), sa ukázala byť účinnou pre nanočastice stabilizované citrátom, MUA, MSA a tetraoktyl amónium bromidom (TOAB). V týchto prípadoch sa extrakčné výťažnosti pohybovali medzi 83–99 %. Pri použití stabilizácie neiónovým tenzidom Tween 20 bolo viac ako 46 % nanočastíc kvantifikovaných v roztoku, ktorý bol získaný po pretečení kolónou. Toto vysoké percento jednoznačne signalizovalo, že takáto stabilizácia AuNP nie je vhodná pri extrakčnom postupe, ktorý využíva RP-C18 (cit.²⁸).

Ak sa na separáciu použil aniónovo-výmenný sorbent Amberlite IRN-78 obsahujúci kladne nabitú amóniovú skupinu, miera výťažnosti pre nanočastice stabilizované citrátom, PVP₁₀ a TOAB, a zároveň modifikované aj prídavkom MSA, sa pohybovala medzi 85–105 %. Problém

nastal pri stabilizácii s použitím PVP₄₀, kedy výťažky klesli pod 36 %, a to aj v tom prípade, ak boli nanočastice modifikované prídavkom MSA (cit.²⁹).

V kapilárnej mikroextrakcii (capillary microextraction, CME) využívajúcej metyl-akrylamidový polymér bola porovnaná extrakčná výťažnosť pre tri typy nanočastíc, cit-AuNP, MSA-AuNP a MUA-AuNP. Pri optimálnych extrakčných podmienkach výťažky dosahovali 85–90 % pre všetky uvedené typy nanočastíc³⁰.

Excelentné výťažky v rozmedzí 90–96 % priniesla metóda *in-situ* mikroextrakcie suspendovaných agregátov (*in-situ* suspended aggregate microextraction, iSAME) pre všetky typy študovaných AuNP, konkrétne cit-AuNP, PVP₁₀-AuNP a cys-AuNP (cit.³¹).

3. Interakcie uplatňované v extrakčných postupoch pri separácii nanočastíc zlata

Presne odhadnúť typ interakcií, ktorý je zodpovedný za efektívnu separáciu AuNP, je niekedy veľmi obtiažne, často je možné očakávať „súperenie“ medzi fyzikálnymi a chemickými javmi. Pri použití magnetického sorbentu Fe₃O₄@SiO₂@IDA–Al³⁺ je opísaných niekoľko rôznych interakcií, ktoré sú zodpovedné za kvantitatívnu adsorpciu AuNP stabilizovaných MUA a súčasne modifikovaných MSA. V kyslom prostredí s pH 2–4 bola rozhodujúca chelácia medzi karboxylovými skupinami MSA a Al³⁺ imobilizovanom na použitom sorbente (Fe₃O₄@SiO₂@IDA), a zároveň pôsobenie van der Waalsových síl medzi MSA a nadbytočným Fe₃O₄@SiO₂@IDA (cit.²¹). V tomto prípade je možné adsorpciu označiť ako kvantitatívnu. V prostredí s pH 4–9 dochádzalo s narastaním koncentrácie [OH⁻] k zvýšenej hydrolyze Al³⁺, čo viedlo k znižovaniu efektívnej adsorpcie a následnému poklesu extrakčných výťažností.

V literatúre sa pre nulový náboj cit-AuNP (pH_{PZC}) uvádza pH okolo 2 (cit.³²), zatiaľ čo pre magnetické nanočastice Fe₃O₄NP sa hodnoty pH pre ich nulový náboj pohybuje v rozmedzí 6,2–6,9 (cit.³³). Na základe uvedeného bolo možné očakávať, že pri použití „surového“ magnetického sorbentu Fe₃O₄NP budú prevládať elektrostatické interakcie medzi negatívne nabitými AuNP a pozitívne nabitými Fe₃O₄NP. Táto hypotéza sa však nepotvrdila a samotné elektrostatické interakcie neboli postačujúce na efektívnu extrakciu AuNP; napomohol až prídavok externého činidla. Z testovaných činidiel (citrát sodný, tetrahydroboritan sodný a kyselina askorbová) boli pozitívne výsledky dosiahnuté v prítomnosti kyseliny askorbovej, ktorá bola následne použitá v optimalizovaných extrakčných postupoch³⁴. V prítomnosti kyseliny askorbovej došlo k zvýšeniu iónovej sily, čo pravdepodobne viedlo k agregácii AuNP na povrchu magnetickej fázy (Fe₃O₄NP). Tento pozitívny účinok autori pripisujú zmenšeniu Debye-ovej dĺžky pri vysokej koncentrácii iónov^{34,35}.

Látky známe ako podvojný vrstevnaté hydroxidy (layered double hydroxides, LDHs) našli uplatnenie

v rôznych priemyselných oblastiach a vďaka svojim vynikajúcim sorpčným vlastnostiam vystupujú aj ako sorbenty v remedičných procesoch. Práve táto ich schopnosť sorbovať rozličné polutanty, akými sú anorganické anióny, rádionuklidy, ióny rôznych ťažkých kovov, organické farbivá, antibiotiká, a mnohé iné organické zlúčeniny, viedla k snahám o ich analytické využitie v extrakčných postupoch na separáciu a prekoncentráciu rôznych analytov. Pre vysvetlenie predpokladaných interakcií medzi AuNP a LDHs je dôležité poznať ich chemické zloženie. Všeobecne sa často uvádza vzorcom: $[(M^{II})_{1-x}(M^{III})_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, kde M^{II} predstavuje dvojmocný kation a M^{III} trojmocný kation, ktoré sú oktaedricky koordinované v hydroxidových vrstvách, a A^{n-} označuje vymeniteľný anión^{36,37}. Choleva a Giokas³⁸ použili na separáciu AuNP LDHs pripravené z zmesi dusičnanu horečnatého a dusičnanu hlinitého. V prípade aplikácie tohto sorbentu boli pre separáciu rozhodujúce elektrostatické interakcie medzi záporne nabitými cit-AuNP a kladne nabitými LDHs. Zvýšenie iónovej sily analyzovaného roztoku po pridaní anorganického elektrolytu (prídavok $NaNO_3$) viedlo k poklesu extrakčných výťažností, čo je možné vysvetliť dvoma spôsobmi. Buď došlo k eliminácii negatívneho povrchového náboja AuNP, čo mohlo následne viesť k agregácii nanočastíc a k zníženiu ich elektrostatických interakcií s kladne nabitým povrchom LDHs, alebo mohlo dôjsť k ovplyvneniu štruktúry a morfológie LDHs a/alebo aj k adsorpcii nadbytočného množstva aniónov na kladne nabitý povrch LDHs. Pôsobenie predpokladaných mechanizmov bolo potvrdené pokusmi, pri ktorých bolo v prvom prípade $NaNO_3$ pridané pred samotnou tvorbou LDHs, a v druhom prípade až následne, po vytvorení LDHs a pridaní AuNP. Pri prvom type experimentu bolo pozorované výraznejšie zníženie extrakčnej účinnosti v porovnaní so situáciou, keď bolo $NaNO_3$ pridané až po vzniku LDHs a naviazaní AuNP.

Pre využitie nanocelulózy (NC) ako efektívneho sorbentu pre AuNP v DSPE je potrebná jej povrchová modifikácia. Porovnanie dvoch rozdielných funkčných skupín naviazaných na povrchu NC, a to sulfónových (s-NC) a karboxylových (c-NC), prinieslo pozitívne výsledky len pre s-NC modifikáciu. Rozhodujúcu úlohu tu zohrávali funkčné skupiny obsahujúce síru a ich schopnosť viazať Au (cit.²⁵). Vyššia afinita síry k atómu Au v prípade iných zlúčenín, napr. tiolov alebo disulfidov, bola využitá pri elúcii AuNP po ich naviazaní sa na s-NC. Z testovaných disulfidov boli pozitívne výsledky získané po použití vodného roztoku sodnej soli kyseliny lipoovej. Kvantitatívna elúcia AuNP z povrchu s-NC bola dosiahnutá za krátky čas.

Špeciálny typ extrakcií založený na tvorbe supramolekulových agregátov, ktorý využíva ión-párové interakcie medzi kationovým tenzidom a derivátom kyseliny sulfónovej, možno nájsť pod názvom *in-situ* mikroextrakcia suspendovaných agregátov (iSAME). Pri iSAME postupe, v ktorom boli použité cetyltrimetyl amónium bromid a kyselina sulfosalicylová, dochádzalo k vzniku komplikovanejších agregátov označovaných ako multilamelárne vezikuly³¹. Autori pripisujú možnosť separácie AuNP z analyzovaného roztoku skutočnosti, že pri separačnom

procesе prevládajú fyzikálne javy nad chemickými. Prvým pravdepodobným mechanizmom je včlenenie AuNP do jadier vzniknutých vezikúl ešte počas spontánneho zhrmazďovania sa, ktoré prebieha *in-situ* v kvapalnej vzorke. Keďže veľkosť vezikúl je obmedzená (pohybuje sa medzi 0,4–0,5 μm), nie všetky AuNP môžu byť zachytené v ich jadrách. Veľkosť nepolárnej dvojvrstvy vezikulárnych agregátov autori odhadujú na 0,15 nm, čo túto oblasť vylučuje ako pravdepodobnú časť vezikuly, do ktorej by mohli byť AuNP včlenené, nakoľko je oveľa menšia ako priemerná veľkosť separovaných AuNP. Sekundárny mechanizmus pre kvantitatívnu separáciu AuNP podľa autorov spočíva v zadržaní vezikúl na povrchu filtra pri separácii fáz pomocou filtrácie, pričom dochádza k vytvoreniu tenkého filmu. Tento tenký film je prakticky trojrozmernou vrstvou supramolekulových agregátov, ktorá dokáže fyzicky zachytiť AuNP zostávajúce v roztoku.

Ďalšou z interakcií, ktorá bola využitá pri extrakcii AuNP, je nekovalentná reverzibilná adsorpcia na iónovovýmenný sorbent Amberlite IRN-78 obsahujúci kladne nabitú amóniovú skupinu²⁹. Pre účely tejto štúdie boli AuNP modifikované naviazaním MSA. MSA predstavuje bifunkčný ligand, ktorý bol na AuNP naviazaný cez svoju tiolovú skupinu, pričom dve karboxylové skupiny ostali voľné. V zásaditom prostredí sú karboxylové kyseliny deprotonizované, čím sa stávajú záporne nabitú a vytvárajú tak niečo ako záporne nabitý obal. Takto modifikované AuNP vstupujú do interakcie s kladne nabitými amóniovými skupinami použitého sorbentu a sú ním zadržané. Kvantitatívna desorpcia bola dosiahnutá s využitím roztoku kyseliny mravčej v metanole. Pozitívom daného postupu je aj možná regenerácia použitého sorbentu po jeho kondicionácii najskôr roztokom HCl a následne roztokom NaOH. Autori okrajovo spomínajú aj iný typ interakcií, a to van der Waalsove interakcie medzi sorbentom a nanočasticami, ktoré sa uplatnili pri zadržaní nemoifikovaných častíc a prispeli k extrakčným výťažkom pohybujúcim sa v rozmedzí 30–40 %.

Pri metóde kapilárnej mikroextrakcie, kedy bol na separáciu použitý hydrofilný metyl-akrylamidový polymér, bola zásadnou podmienkou pre vypracovanie efektívneho postupu prítomnosť karboxylových skupín cit-AuNP, ktoré boli schopné disociovať za vzniku karboxylového aniónu³⁰. Pre hladký priebeh sorpcie AuNP na povrchu monolitu sa tak stali rozhodujúce elektrostatické interakcie (v relatívne širokom rozmedzí pH 3–6), ale aj vodíkové väzby, ktoré vznikali medzi karboxylovými skupinami a akrylamino skupinami použitého polyméru. Schopnosť tiolových skupín vstupovať do interakcie s AuNP bola využitá pri elúcii nanočastíc. Z dvoch činiteľ (cysteín a cysteamín), pri ktorých boli dosiahnuté pozitívne výsledky, bol nakoniec v optimalizovaných extrakčných postupoch použitý cysteamín. Bol zvolený vďaka svojej väčšej rozpustnosti, ale aj vďaka tomu, že cysteín obsahuje okrem tiolovej skupiny a aminoskupiny aj karboxylovú skupinu, čo môže za určitých podmienok viesť k agregácii AuNP v dôsledku vzniku medzimolekulových vodíkových väzieb.

4. Štúdium interferencií pri vypracovávaní extrakčných postupov pre selektívnu separáciu nanočastíc zlata

Interferenčné štúdie zamerané na selektívnu separáciu AuNP s využitím extrakčných postupov zahŕňali analýzu vplyvov rôznych anorganických kationov a aniónov bežne sa nachádzajúcich vo vodách, vplyvov doprevádzajúcich iónových foriem zlata (Au^{3+} , Au^+), vplyvov niektorých iných nanočastíc kovov (AgNP, TiO_2NP , PdNP, ZnONP) a vplyvu rozpustenej organickej hmoty (ktorej prítomnosť bola modelovaná pridaním humínových kyselín).

4.1. Selektívna separácia nanočastíc zlata v prítomnosti anorganických iónov bežne sa vyskytujúcich vo vodách

Na základe prehľadu literatúry a publikovaných výsledkov je možné mierne zovšeobecniť, že koncentrácie anorganických iónov (či už kationov alebo aniónov) bežne sa nachádzajúcich v prírodných vodách nepredstavovali vážne problémy pri selektívnej separácii AuNP v optimalizovaných extrakčných postupoch. Toto zovšeobecnené tvrdenie však neplatí, ak boli použité LDHs (cit.³⁸). LDHs predstavujú kladne nabitý sorbent, pri ktorom iónová sila analyzovaného roztoku je jedným z rozhodujúcich parametrov vplývajúcich na extrakčné výťažnosti. V prítomnosti vysokých koncentrácií anorganických iónov boli dosahované znížené extrakčné výťažnosti (vysvetlenie predpokladaných mechanizmov, ktoré viedli k zníženiu účinnosti extrakcie, je opísané v predchádzajúcej kapitole). Toto pozorovanie viedlo k záveru, že extrakčný postup využívajúci LDHs je určite vhodný pre vodné vzorky s nízkou iónovou silou (napr. riečne a jazerné vody), pričom pri vodách s vysokou koncentráciou solí (napr. morské a silno mineralizované minerálne vody) treba očakávať znížené extrakčné výťažnosti³⁸.

Vysoké koncentrácie solí v minerálnych vodách nepredstavovali problém v CPE postupe, pri použití ktorého boli dosahované kvantitatívne extrakčné výťažnosti³⁹. Analýza morských vôd však už problematická bola, pričom extrakčné výťažnosti sa v tomto type vzoriek pohybovali okolo 50 %. Túto komplikáciu pomohla vyriešiť kalibrácia metódou prídavku štandardu, pri použití ktorej došlo ku korekcii získaných výsledkov.

4.2. Selektívna separácia nanočastíc zlata v prítomnosti ich iónových špecií

Ukázalo sa, že kladne nabitý LDHs sú schopné extrahovať AuNP spolu s ich iónovými špeciami, pričom elektrostatické interakcie medzi AuNP a LDHs boli rozhodujúce pri naviazaní AuNP, a za naviazanie Au^{3+} boli zodpovedné iónovo-výmenné reakcie³⁸. Separácia spomenutých špecií (AuNP a Au^{3+}) bola uskutočnená pomocou ultracentrifugácie. LDHs s naviazanými extrahovanými zložkami boli rozpustené v HCl a táto zmes bola následne podrobená ultracentrifugácii (18 000 rpm). AuNP sa usadili

na kónickom dne laboratórnej nádoby, pričom spoluextrahované zložky zostali v supernatante.

Spoluextrahované iónové formy zlata predstavovali vážny problém pri disperznej mikroextrakcii pomocou povrchovo aktívnej látky v systéme kvapalina-kvapalina (surfactant assisted dispersive liquid liquid microextraction, SA-DLLME)⁴⁰, ale aj pri extrakcii s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov⁴¹. Na separáciu Au^{3+} od AuNP bol v oboch prípadoch použitý $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ktorý dokázal zredukovať Au^{3+} na Au^+ a následne vytvorený komplex $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ sa nedostal do extrakčnej fázy ani v jednom zo spomenutých prípadov. Tým, že uvedený komplex zostal vo vodnej fáze, bolo možné selektívne odseparovať AuNP od ich iónových špecií.

V optimalizovanom extrakčnom postupe, ktorý zahŕňal použitie magnetického sorbentu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{IDA}-\text{Al}^{3+}$, bolo možné extrahovať spoločne s AuNP aj Au^{3+} ióny modifikované prídavkom MSA (MSA-Au a MSA-AuNP)²¹. Selektívna separácia týchto dvoch špecií bola uskutočnená s využitím sekvenčnej elúcie. Prvý krok spočíval v aplikácii $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za účelom elúcie iónových foriem zlata, v druhom kroku boli zo sorbentu vymyté AuNP s použitím roztoku amoniaku. Dosiahnuté výťažky boli naozaj výnimočne vysoké, až 97,5 % pre MSA-Au pri elúcii pomocou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (a 4,2 % pri použití amoniaku) a 95,4 % pre MSA-AuNP pri použití roztoku amoniaku (a 0,4 % pri použití $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Extrakčné výťažnosti presahovali 100 % (v priemere boli vyššie o 15 %), ak bola zvolenou metódou CPE a jej účinnosť sa posudzovala na modelových roztokoch obsahujúcich AuNP, Au^{3+} a presne známu koncentráciu humínových kyselín (15 mg l^{-1}) (cit.⁴²). 15 % navýšenie extrakčných výťažností autori pripisujú vytváraniu komplexov medzi Au^{3+} a HA, ktoré boli čiastočne extrahované do micelárnej fázy (t.j. časť Au^{3+} prešla do micelárnej fázy v neiónovej forme). Eliminácia problematických percent nadhodnocujúcich skutočné extrakčné výťažnosti bola možná pomocou zmesi tiosíranu sodného a nasýteného roztoku EDTA, ktorý bol pridaný do analyzovaného roztoku ešte pred pridaním Tritonu X-114 (v úlohe extrakčného činidla).

Iónové špecie Au^{3+} nepredstavovali problém pri metóde dvojkrokovej extrakcie, kde v prvom kroku bola použitá reverzno-fázová kolóna obsahujúca náplň C18 (RP-C18) a v druhom kroku bol sorbent so zachytenými nanočasticami extrahovaný roztokom 1-dodekántiolu (1-DDT), ktorý bol pripravený v chloroforme²⁸. Testovanie modelových roztokov potvrdilo prítomnosť > 90 % Au^{3+} v roztoku po pretečení kolónou a len < 3,5 % z adsorbovaných iónov bolo následne extrahovaných do 1-DDT v chloroforme. V konečnom dôsledku bolo týmto dvojkrokovým extrakčným postupom extrahovaných menej ako 0,35 % z celkového množstva Au^{3+} iónov.

Vhodne zvolené pH (5,5) bolo rozhodujúcim faktorom, ktorý umožnil selektívne odseparovať AuNP v prítomnosti ich iónových špecií v kapilárnej mikroextrakcii s využitím metyl-akrylamidového polyméru³⁰. Pri pH v rozmedzí 2–6 nebola pozorovaná žiadna sorpcia

iónových špecií na použitý polymér. Mierny nárast sorpcie iónových špecií pri $\text{pH} > 6$ bol pripísaný pravdepodobnej hydrolyze voľných iónov v alkalickom prostredí.

4.3. Selektívna separácia nanočastíc zlata v prítomnosti nanočastíc iných kovov

Takmer v každej publikovanej práci venovanej optimalizácii extrakčného postupu na separáciu AuNP je časť interferenčných štúdií orientovaná na nanočastice iných kovov. Z nich sú často ako modelové interferenty zvolené TiO_2NP a AgNP , no možno sa stretnúť aj s prácami zameranými na testovanie vplyvu ZnONP a PdNP na selektivitu vypracovaného extrakčného postupu, ktorý spolu s použitou detekčnou metódou viedol k získaniu spoľahlivých výsledkov. V niektorých prípadoch práve aplikovaná detekčná metóda umožnila selektívnu kvantifikáciu AuNP.

Modelový interferent TiO_2NP , ktorý bol použitý pri posudzovaní možných interferencií v CPE postupe⁴¹, mal zanedbateľný vplyv na extrakciu AuNP aj pri pomerne vysokej koncentrácii (50 mg l^{-1}), pričom modelový roztok obsahoval vždy $0,5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ AuNP a prídavky TiO_2NP sa pohybovali v koncentráciách medzi $0,5$ až 50 mg l^{-1} . V poslednom testovanom modelovom roztoku bol tak nadbytok TiO_2NP až 10 000 násobný. Modelový interferent AgNP nepredstavoval žiadny problém pri SA-DLLME (cit.⁴⁰), napriek jeho 100 násobnému nadbytku v porovnaní s koncentráciou AuNP (modelový roztok obsahoval $1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ AuNP a $100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ AgNP).

TiO_2NP a plazmónové AgNP (stabilizované citrátom) boli odskúšané ako modelové interferenty v práci, kde bola kvantifikácia AuNP uskutočnená pomocou povrchovej plazmónovej rezonancie (surface plasmon resonance, SPR)²⁵. Pri optimálnych extrakčných podmienkach boli obidva typy potenciálnych interferentov sorbované na použitý sorbent (s-NC) spolu s AuNP, no v elučnom kroku boli vymyté iba plazmónové AgNP a plazmónové AuNP. Na elúciu nanočastíc zo sorbentu bol zvolený vodný roztok sodnej soli kyseliny lípoovej. Plazmónové nanočastice v elučnom roztoku navzájom nevstupovali do interakcie a selektívna kvantifikácia AuNP bola možná vďaka prítomnosti silných absorpčných SPR pásov detekovaných pre tieto nanočastice pri rôznych vlnových dĺžkach; AgNP pri cca 400 nm a AuNP pri 527 nm.

Nanočastice typu cit- AgNP a ZnONP boli vybrané ako modelové interferenty pri overovaní selektivity vypracovaného CPE postupu, na ktorý nadväzovala detekcia využívajúca optický nekoherentný rozptyl svetla (OILS) nanohybridnej sústavy tvorenej vodíkovými väzbami medzi AuNP a ditiotriolom funkcionalizovanými kvantovými bodkami CdS (CdS@DTT) (cit.⁴²). Uvedená detekčná metóda bola značne nápomocná pri vypracovaní selektívneho postupu. ZnONP ani v koncentrácii rádovo dvakrát vyššej než bola koncentrácia AuNP neovplyvnili ich kvantifikáciu, čo možno pripísať nedostatku aktívnych skupín na povrchu ZnONP , ktoré by teoreticky mohli prekážať pri vytváraní vodíkových väzieb cit-AuNP s kvantovými

bodkami CdS@DTT počas detekcie. To však neplatilo pre cit- AgNP . Tieto nanočastice spôsobovali komplikácie už pri analýze modelových roztokov obsahujúcich ekvimolárne pomery cit- AgNP a cit-AuNP. Do tenzidom obohatenej fázy, ktorá bola získaná po aplikácii CPE postupu, sa dostali spolu s cit-AuNP aj cit- AgNP . Kvantifikácia s využitím OILS bola v tomto prípade tiež problematická, keďže cit- AgNP obsahovali dostatok funkčných skupín pripravených vytvárať vodíkové väzby s kvantovými bodkami CdS@DTT . Na elimináciu tohto problému bol k tenzidom obohatenej fáze získanej po extrakcii pridaný H_2O_2 , pričom AgNP boli úplne rozpustené za vzniku Ag^+ iónov⁴³. CPE postup sa potom znovu zopakoval bez dodatočného prídavku Tritonu X-114 (roztok obsahoval takmer pôvodné množstvo surfaktantu z predchádzajúcej CPE), pričom Ag^+ ióny zostali vo vodnej fáze a prítomné AuNP boli opäť zachytené v micelárnej fáze. Supernatant bol odstránený a tenzidom obohatená fáza s AuNP bola podrobená kvantifikácii. Pri použití tohto postupu neboli pozorované interferencie ani v prípade koncentrácie AgNP o tri rády vyššej v porovnaní s koncentráciou AuNP.

Modelové roztoky obsahujúce ekvimolárne pomery nanočastíc AuNP/ AgNP , AuNP/ PdNP a AuNP/ AgNP / PdNP boli pripravené za účelom sledovania vplyvu AgNP a PdNP na selektívnu separáciu AuNP s využitím RP-C18 kolóny, s následnou extrakciou AuNP do 1-DDT v chloroforme²⁸. Priemerné dosiahnuté výťažnosti boli pri všetkých modelových roztokoch na úrovni $> 92 \%$.

4.4. Selektívna separácia nanočastíc zlata v prítomnosti rozpustenej organickej hmoty

Interakcia AuNP s rozpustenou organickou hmotou (dissolved organic matter, DOM) môže viesť k ich stabilizácii²⁷, čo sa javí ako nežiadúci efekt pri vypracovávaní extrakčných postupov určených na separáciu AuNP z vodných vzoriek. Koncentrácie DOM sa pohybujú rádo vo v jednotkách mg l^{-1} v prírodných vodách a v desiatkach mg l^{-1} v odpadových vodách³⁹. V publikovaných prácach bola prítomnosť rozpustenej organickej hmoty v modelových roztokoch simulovaná prídavkami komerčne dostupných humínových kyselín (HA). Koncentrácie HA v modelových roztokoch sa často pohybovali na úrovni 10 mg l^{-1} (cit.^{30,31,34,41}) s poznámkou, že uvedená koncentrácia značne prekračuje bežné koncentrácie DOM v prírodných vodách. Pri extrakčných výťažkoch $> 85 \%$ autori konštatovali, že prítomnosť DOM neovplyvňuje selektívnu separáciu AuNP. V niektorých publikovaných prácach boli vyvedené rovnaké závery pri testovaní ešte vyšších koncentrácií HA, napr. 25 mg l^{-1} (cit.³⁹) alebo 30 mg l^{-1} (cit.^{21,40}).

Prítomnosť HA negatívne ovplyvňovala veľkosť extrakčných výťažkov v SPE postupe zahrňajúcom použitie reverzno-fázovej náplne obsahujúcej C18 (cit.²⁸). Pri modelových roztokoch s koncentraciami HA do 16 mg l^{-1} boli znížené extrakčné výťažnosti pozorované už pri najnižších testovaných koncentráciách, pravdepodobne z dôvodu nežiadúcej stabilizácie AuNP prítomnými HA,

čo skomplikovalo ich zachytenie na SPE náplni. K nárastu výťažnosti následne prispela úprava modelových roztokov prídavkom H_2O_2 . V takto upravených roztokoch boli kvantitatívne extrakčné výťažnosti dosahované iba do koncentrácie HA 3,4 mg l^{-1} , ďalšie zvyšovanie koncentrácie HA až na úroveň 16 mg l^{-1} viedlo k značnému poklesu extrakčných výťažností aj napriek úprave modelových roztokov.

Pri použití iónovo-výmenného sorbentu Amberlite IRN-78 bolo možné vypracovať spoľahlivý extrakčný postup pre AuNP iba v tom prípade, ak sa koncentrácie HA pohybovali do 2 mg l^{-1} (cit.²⁹).

4.5. Tolerančné limity pre vybrané potenciálne rušivé zložky prítomné vo vodách

Dostupná literatúra nie vždy uvádza tolerančné limity pre potenciálne interferenty, ktoré sa môžu nachádzať v analyzovaných prírodných vodách. Záver, že doprevádzajúce zložky analyzovanej matrice nepredstavujú problém, bol častokrát vyvodený na základe vyhodnotenia experimentov, počas ktorých bola analyzovaná vzorka obohatená presne známou koncentráciou AuNP. Ak boli dosiahnuté extrakčné výťažnosti z takto obohatenej vzorky vyhodnotené ako kvantitatívne, postačovalo to ako dôkaz o prítomnosti neinterferujúcich doprevádzajúcich zložiek.

Tabuľka I poukazuje na niekoľko prác, v ktorých boli študované modelové roztoky obsahujúce samostatne niektoré z anorganických kationov alebo aniónov. Sú tu uvedené koncentrácie potenciálnych interferentov, ktoré nijako neovplyvnili extrakčné výťažnosti AuNP v publikovaných extrakčných postupoch.

Z tab. I je zrejmé, že interferenčné štúdie zamerané na anorganické ióny (konkrétne K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} a Cl^-) uvádzajú tolerančné limity rádovo v tisíckach mg l^{-1} (cit.^{21,34,40}). Tolerančné limity pre niektoré ďalšie potenciálne interferenty sú nasledovné: do 1 mg l^{-1} pre Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} a Pb^{2+} (cit.²¹); do 25 mg l^{-1} pre Zn^{2+} , Fe^{3+} ,

Cu^{2+} , Ni^{2+} a Al^{3+} (cit.³¹); a do 10 mg l^{-1} pre anorganické anióny ako sú PO_4^{3-} a F^- (cit.³¹).

Na záver tejto časti možno poznamenať, že koncentrácie sledovaných potenciálnych interferentov boli oveľa vyššie než koncentrácie AuNP použité v modelových roztokoch.

5. Zhrnutie

V publikovaných prácach opisujúcich extrakčné postupy na separáciu AuNP z reálnych vodných vzoriek boli na stabilizáciu AuNP použité rôzne stabilizačné činidlá. Rozhodujúcu úlohu pre vypracovanie efektívneho separačného postupu zohrával typ funkčných skupín zvoleného stabilizačného činidla, ale aj veľkosť molekúl použitého činidla. Optimalizácia všetkých dôležitých experimentálnych parametrov spolu so snahou podporiť pozitívne interakcie medzi AuNP a použitou extrakčnou fázou častokrát priniesla očakávané výsledky v podobe vysokých extrakčných výťažností (> 85 %).

Hoci testované AuNP mali rôznu veľkosť, extrakčné výťažnosti boli pre všetky posudzované veľkosti častíc častokrát porovnateľné. Ako príklad uvádzame štyri skupiny AuNP s veľkosťou 10 nm, 20 nm, 40 nm a 80 nm aplikované v rámci SPE postupu a extrahované s výťažkom nad 88 % pri všetkých testovaných veľkostiach²⁸. Podobný výťažok (> 89 %) bol získaný pre nanočastice s rozmermi 14–140 nm použitými v MSPE postupe²¹. Extrakčné výťažnosti v priemere okolo 80 % dosiahli El-Hadri a Hackley²⁷ po aplikovaní CPE postupu pre veľkosti častíc 10–60 nm. O niečo nižšie výťažnosti (> 75 %) pre častice o veľkosti 2–80 nm získali s využitím CPE postupu Hartmann a Schuster, pri 150 nm AuNP extrakčná výťažnosť klesla zhruba na 50 % (cit.⁴¹). Rovnaká odozva meraného signálu po separácii bez ohľadu na veľkosť častíc (15–40 nm) bola zistená po aplikovaní iSAME postupu³¹. Pri testovaní troch rôznych veľkostných skupín

Tabuľka I

Koncentrácie doprevádzajúcich zložiek, ktorých prítomnosť neovplyvnila extrakčné výťažnosti AuNP vo vypracovaných extrakčných postupoch

Extrakcia ^a	Detekcia ^b	Tolerančné limity pre potenciálne interferenty [mg l^{-1}]								Lit.
		K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	HA ^c	
IL- μ LLE	UV-Vis	5000	5000	1000	1000	8000	500	3000	30	40
iSAME	ETAAS	---	---	150	150	---	10	10	10	31
CME	ICP-MS	1,6	11	95	38	---	71,5	25	10	30
MSPE	ICP-MS	5000	10000	2000	2000	8000	1000	15000	30	21
MSPE	ETAAS	---	---	2000	2000	2000	2000	2000	10	34

^a IL- μ LLE: kvapalinová mikroextrakcia s využitím iónovej kvapaliny; iSAME: *in-situ* mikroextrakcia suspendovaných agregátov; CME: kapilárna mikroextrakcia; MSPE: magnetická extrakcia tuhou fázou; ^b UV-Vis: spektrofotometria v ultrafialovej a viditeľnej oblasti; ETAAS: elektrotermická atómová absorpčná spektrometria; ICP-MS: hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou; ^c HA: humínová kyselina

nanočastic, a to 17–21 nm, 47–64 nm a 80–108 nm bola nameraná intenzita signálu identická (koncentrácia Au meraná priamo v modelových roztokoch bez prekoncepcie metódou ETV-ICP-MS), ale intenzita signálu pre roztoky po SA-DLLME extrakcii bola mierne znížená pre najväčšie z testovaných nanočastic⁴⁰. Zatiaľ čo sorpciu AuNP na metyl-akrylamidový polymér pre veľkostné frakcie 3 nm, 17 nm a 40 nm bolo možné označiť ako kvantitatívnu (92–95 %), množstvo nanočastic získaných po elúcii zo sorbentu bolo rôzne: 96 % pre 3 nm častice, 89 % pre 17 nm častice a iba 58 % pre 40 nm (cit.³⁰).

Ďalšou dôležitou súčasťou uverejnených prác boli interferenčné štúdie zamerané na selektívnu separáciu AuNP s využitím vypracovaných extrakčných postupov. Skúmal sa najmä vplyv rôznych anorganických iónov (katiónov aj aniónov) bežne sa nachádzajúcich vo vodách, vplyv prítomných iónových foriem zlata, vplyv nanočastic iných kovov a vplyv rozpustenej organickej hmoty. Praktickým výstupom interferenčných štúdií bolo stanovenie tolerančných limitov pre niektoré katióny a anióny bežne prítomné v prírodných vodách^{21,31,34,40}. Dôkladná optimalizácia všetkých krokov v navrhovaných extrakčných postupoch viedla k selektívnej separácii AuNP aj v prítomnosti ich doprevádzajúcich iónových špecií^{21,28,30,38,40–42}.

Selektívna separácia AuNP z modelových roztokov bola častokrát možná aj napriek nadbytku nanočastic iných kovov, napr. TiO₂NP (cit.⁴¹) alebo AgNP (cit.⁴⁰). V niektorých prípadoch napomohla k selektívnej kvantifikácii AuNP práve použitá detekčná metóda, napríklad v situáciách, keď boli spolu s AuNP extrahované aj nanočastice iného kovu (AgNP) (cit.²⁵). Modifikácia modelových roztokov 10 mmol l⁻¹ roztokom H₂O₂ po spoločnej extrakcii AgNP a AuNP bola tiež možnou alternatívou vhodnou na dosiahnutie selektívnej kvantifikácie AuNP z modelových roztokov obsahujúcich zmes už spomenutých nanočastic⁴².

Vplyv rozpustenej organickej hmoty na AuNP simulovaný prídavkami HA často v značne zvýšených koncentráciách sa ukázal ako zanedbateľný vo väčšine publikovaných prác^{21,30,31,34,39–41}.

6. Záver

Zaradenie vyššie uvedených extrakčných techník medzi postupy na separáciu AuNP zo skutočných environmentálnych vzoriek je v súčasnosti skôr ojedinelé. Tu sa vynára otázka, či možno prezentované postupy považovať za dostatočne robustné, čo by v prípade kladnej odpovede samozrejme mohlo viesť k rozšíreniu ich používania na rôzne typy (nielen vodných) matric; alebo majú vypracované extrakčné postupy iba obmedzené použitie na niektoré menej komplikované typy vodných matric, akými sú pitné, jazerné a riečne vody. Ak aj platí druhá spomenutá úvaha, je tu veľký predpoklad, že v relatívne čistých vodách budú koncentrácie AuNP aj v budúcnosti stále veľmi nízke a ich odhadované environmentálne riziko tak zatiaľ nehrozí. Informácie o predpokladaných zvýšených kon-

centráciách AuNP v odpadových vodách by každopádne mohli byť zaujímavým údajom. Spôľahlivá kvantifikácia ultrastopových analytov je však vo vzorkách, ktoré mnohokrát predstavujú zmes širokospektrálnych rôznorodých zložiek (organických, anorganických, nízkomolekulových, vysokomolekulových) prítomných na rôznych koncentračných úrovniach, značne problematická, ak nie priam nemožná. Analytická výzva spoľahlivo kvantifikovať AuNP v odpadových vodách pomocou separácie prostredníctvom extrakčných techník je z tohto dôvodu stále vysoko aktuálna.

Výsledky prác spomenutých v tomto prehľade jednoznačne poukazujú na to, že vypracovanie spoľahlivého extrakčného postupu na selektívnu separáciu ultrastopových AuNP čo i len z prírodných vôd nie je jednoduchou a ani rýchlou záležitosťou. Vďaka dôkladnej optimalizácii experimentálnych parametrov, správne pochopeným separačným mechanizmom a podporením pozitívnych interakcií medzi AuNP a extrakčnou fázou pri analýze prírodných vôd (pitných, riečnych, jazerných, minerálnych, morských) obohatených o rôzne koncentrácie AuNP (sledované väčšinou na troch koncentračných úrovniach) boli nakoniec dosiahnuté kvantitatívne extrakčné výťažnosti.

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

- Opršal J., Knotek P., Pouzar M., Palarčík J., Novotný L.: Chem. Listy 107, 386 (2013).
- Řezníčková A., Novotná Z., Kolská Z., Ulbrich P., Švorčík V.: Chem. Listy 108, 865 (2014).
- Šimšíková M., Antalík M.: Chem. Listy 108, 673 (2014).
- Cyrusová T., Podlipná R., Vaněk T.: Chem. Listy 109, 276 (2015).
- Kučírková L., Královec K., Havelek R., Brůčková L., Sedlák M.: Chem. Listy 109, 693 (2015).
- Hrivnáková V., Fargašová A.: Chem. Listy 110, 440 (2016).
- Pádřová K., Bajarová K., Čejková A.: Chem. Listy 110, 48 (2016).
- Šebesta M., Kolenčík M., Matuš P., Kořenková L.: Chem. Listy 111, 322 (2017).
- Hagarová I.: Chem. Listy 112, 79 (2018).
- Šebesta M., Matuš P.: Chem. Listy 112, 583 (2018).
- Reveno D., Loula M., Mestek O., Koplík R.: Chem. Listy 113, 478 (2019).
- Michailidu J., Miškovská A.: Chem. Listy 114, 823 (2020).
- Šigel J., Staszek M., Kaimlová M., Švorčík V.: Chem. Listy 114, 41 (2020).
- Čiháková P., Zuzáková J., Ambrožová J. R.: Chem. Listy 115, 588 (2021).
- Hagarová I.: Chem. Listy 115, 38 (2021).

16. Lacmanová V., Švorčík V., Kvítek O., Řezníčková A.: *Chem. Listy* 115, 151 (2021).
17. Miškovská A., Čejková A.: *Chem. Listy* 115, 422 (2021).
18. Balážová L., Čižmarová A., Baláž M., Daneu N., Salayová A., Bedlovičová Z., Tkáčiková L.: *Chem. Listy* 116, 135 (2022).
19. Čiháková P., Zuzáková J., Ambrožová J. R.: *Chem. Listy* 116, 119 (2022).
20. Horváthová H., Dercová K., Tlčíková M., Hurbanová M.: *Chem. Listy* 116, 405 (2022).
21. Su S. W., Chen B. B., He M., Xiao Z. W., Hu B.: *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 444 (2014).
22. Patil T., Gambhir R., Vibhute A., Tiwari A. P.: *J. Cluster Sci.* 2022, <https://doi.org/10.1007/s10876-022-02287-6>, staženo 6. 1. 2023.
23. Chegel V., Rachkov O., Lopatynskiy A., Ishihara S., Yanchuk I., Nemoto Y., Hill J. P., Ariga K.: *J. Phys. Chem. C* 116, 2683 (2012).
24. Pamies R., Cifre J. G. H., Espín V. F., Collado-González M., Baños F. G. D., de la Torre J. G.: *J. Nanopart. Res.* 16, 2376 (2014).
25. Jesús Dueñas-Mas M., Laura Soriano M., Ruiz-Palmero C., Valcárcel M.: *Microchem. J.* 138, 379 (2018).
26. López-Lorente A. I., Simonet B. M., Valcárcel M.: *Analyst* 137, 3528 (2012).
27. El Hadri H., Hackley V. A.: *Environ. Sci.: Nano* 4, 105 (2017).
28. Li L. X. Y., Leopold K.: *Anal. Chem.* 84, 4340 (2012).
29. Li L. X. Y., Leopold K., Schuster M.: *Chem. Commun.* 48, 9165 (2012).
30. Zhang L., Chen B. B., He M., Liu X. L., Hu B.: *Anal. Chem.* 87, 1789 (2015).
31. Choleva T. G., Kappi F. A., Tsogas G. Z., Vlessidis A. G., Giokas D. L.: *Talanta* 151, 91 (2016).
32. Thompson D. W., Collins I. R.: *J. Colloid Interface Sci.* 152, 197 (1992).
33. Vidojkovic S. M., Rakin M. P.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 245, 108 (2017).
34. García-Figueroa A., Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C.: *Talanta* 193, 176 (2019).
35. Hotze E. M., Phenrat T., Lowry G. V.: *J. Environ. Qual.* 39, 1909 (2010).
36. Zikmund M., Hrnčiarová K.: *Chem. Listy* 91, 169 (1997).
37. Jakubíková B., Kovanda F.: *Chem. Listy* 104, 906 (2010).
38. Choleva T. G., Giokas D. L.: *Anal. Methods* 12, 368 (2020).
39. Bahadir Z., Torrent L., Hidalgo M., Margui E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 149, 22 (2018).
40. Liu Y., He M., Chen B. B., Hu B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 122, 94 (2016).
41. Hartmann G., Schuster M.: *Anal. Chim. Acta* 761, 27 (2013).
42. Mandyla S. P., Tsogas G. Z., Vlessidis A. G., Giokas D. L.: *J. Hazard. Mater.* 323, 67 (2017).
43. Tsogas G. Z., Giokas D. L., Vlessidis A. G.: *Anal. Chem.* 86, 3484 (2014).

I. Hagarová and L. Nemček (*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovakia*): **A Further Insight into Extraction Procedures Suitable for Separation of Gold Nanoparticles from Environmental Waters**

Gold nanoparticles (AuNP) are being utilized in an ever-expanding number of applications ranging from scientific research to industrial processes. Increasing nanoparticle emissions in the environment have become of public and academic concern. Since the effects of AuNP on human health are not fully understood, the accumulation of reliable and detailed data is critical for the assessment of their potential risk of harm to humanity. Even their concentrations in natural and engineered water systems do not belong to commonly published data. To obtain such information, the environmental chemists use various sophisticated analytical methods that are often very expensive. Therefore, this paper aims to challenge the analytical potential and advantages of cheaper and equally reliable alternatives that couple the well-established extraction procedures with common spectrometric methods to quantify the ultratrace concentrations of AuNP in complex aqueous matrices. Both types of extraction procedures, solvent extractions as well as sorbent extractions, are discussed in the text. A detailed inspection of different types of interactions that are responsible for the ability to selectively separate AuNP from mixtures containing various ionic species, gold ions, other metallic nanoparticles, and dissolved organic matter can be found in this overview. The examples of the tolerance limits reported for several coexisting components of interest are also given. Practical applications of the extraction procedures, summarized in this article, were demonstrated in analysis of actual environmental matrices, such as tap, river, lake, brook, mineral, and sea waters.

Keywords: extraction procedures, gold nanoparticles, ionic gold species, separation mechanisms, potential interferences, dissolved organic matter, environmental waters

Acknowledgements

The work was supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences under the contract VEGA 1/0135/22.