

CLOUD POINT EXTRACTION (CPE)

Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov

Ingrid Hagarová

CLOUD POINT EXTRACTION (CPE)

**Extrakcia s využitím teploty zákalu
micelárnych roztokov**

- 1. Princíp CPE a jej využitie pri separácii
a prekoncentracii (ultra)stopových kovov**
- 2. Nové prístupy k CPE**

Ingrid Hagarová

2018

Technická úprava: Ingrid Hagarová

Vedecká monografia bola vydaná za podpory projektu Vedeckej grantovej agentúry
Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0153/17.

ISBN 978-80-7560-183-4 (pdf)

© RNDr. Ingrid Hagarová, PhD. 2018

AUTOR:

RNDr. Ingrid Hagarová, PhD.

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

RECENZENTI:

RNDr. Daniel Bajčan, PhD.

Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Katedra chémie, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovenská republika, e-mail: bajcan@gmail.com

Ing. Daniela Mackových, CSc.

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Spišská Nová Ves, Odbor geoanalytických laboratórií, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves, Slovenská republika, e-mail: daniela.mackových@geology.sk

OBSAH

Predslov	5
Skratky použité v texte	6
1. Princíp CPE a jej využitie pri separácii a prekoncentracii (ultra)stopových kovov	11
1.1 Úvod	12
1.1.1 Tenzidy	13
1.1.2 Princíp vzniku micíel	14
1.1.3 Princíp CPE	16
1.1.4 Postup CPE na separáciu a prekoncentraciu kovov	17
1.2 Optimalizácia experimentálnych podmienok pre CPE kovov	17
1.2.1 Výber komplexotvorného činidla	18
1.2.2 Výber a koncentrácia tenzidu	19
1.2.3 Vplyv pH	21
1.2.4 Prídavky pomocných činidiel	21
1.2.5 Inkubačná teplota a čas	21
1.2.6 Separácia fáz	22
1.2.7 Výber činidla na riedenie SRP	22
1.3 Spojenie CPE so spektrometrickými metódami	22
1.3.1 Spojenie CPE a FAAS	23
1.3.2 Spojenie CPE a ETAAS	25
1.3.3 Spojenie CPE a ICP-OES	26
1.4 Záver	27
Použitá literatúra	29
2. Nové prístupy k CPE	37
2.1 Úvod	38
2.2 Postupy šetriace čas	39
2.2.1 „Rapidly synergistic“ CPE (RS-CPE)	40
2.2.2 „Flow-based“ CPE	42
2.2.3 „Ultrasound-assisted“ CPE (UA-CPE)	43
2.2.4 „Microwave-assisted“ CPE (MW-CPE)	44
2.3 Postupy vynechávajúce metanolické roztoky	45
2.3.1 „Dual“ CPE (d-CPE)	45
2.4 Postupy zvyšujúce selektivitu stanovenia	47
2.4.1 „Displacement“ CPE (D-CPE)	47
2.5 Klasická CPE využitá pri selektívnej separácii a prekoncentracii nanočastíc kovov ..	47
2.6 Záver	50
Použitá literatúra	56
Summary	64

PREDSLOV

Stopové kovy sú stredobodom záujmu mnohých vedeckých tímov pracujúcich v rôznych, či už výskumných alebo prevádzkových analytických laboratóriách. Pre ich spoľahlivú kvantifikáciu je použitie určitej vhodnej separačnej techniky takmer nevyhnutnosťou. Z mnohých separačných techník, ktoré možno v súčasnosti využiť na spoľahlivú separáciu a prekoncentráciu (ultra)stopových kovov patrí práve extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE) k značne sa rozvíjajúcim. V prvej časti monografie možno nájsť vysvetlenie základných princípov tejto extrakčnej techniky spolu s opisom experimentálnych parametrov, ktoré zohrávajú dôležitú úlohu pri vypracovávaní spoľahlivých CPE postupov a následne sú uvedené ukážky aplikácií v spojení so spektrometrickými metódami. V druhej časti monografie sú opísané nové prístupy k tejto extrakčnej technike, ktoré vedú predovšetkým k úspore času (ktorý je venovaný predúprave vzorky), vynechaniu metanolických roztokov (ktoré slúžia na zníženie viskozity tenzidom obohatenej fázy získanej po CPE separácii) a k zvýšeniu selektivity stanovenia (v prípade analýzy komplikovaných matric). Najnovším smerovaním tejto extrakčnej techniky je spoľahlivá separácia a prekoncentrácia nanočastíc kovov v prítomnosti ich iónových špecií. Tejto téme je venovaná posledná kapitola v druhej časti monografie.

Verím, že informácie obsiahnuté v tejto vedeckej monografii poskytnú ucelený pohľad na túto rozvíjajúcu sa separačnú techniku.

Ingrid Hagarová

SKRATKY POUŽITÉ V TEXTE

Skratky uvádzané v texte sú odvodené od anglických názvov a pomenovaní. Z uvedeného dôvodu sú v texte použité skratky ako možno vidieť v zozname na nasledujúcich stranách.

Skratka	Anglický názov
3-NBT	3-nitro benzaldehyde thiosemicarbazone
5-Br-PADAP	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5diethylaminophenol
8-HQ	8-hydroxyquinoline
AEO-9	alcohol ethoxylate
AFM	atomic force microscopy
AgNPs	silver nanoparticles
APC	anodic particle coulometry
APDC	ammonium pyrrolidine dithiocarbamate
ASV	anodic stripping voltammetry
AuNPs	gold nanoparticles
BDAP	2-(2'-benzothiazolylazo)-5-(<i>N,N</i> -diethyl)aminophenol
BSA	bovine serum albumin
Brij35	polyoxyethylene (23) dodecanol
CE	capillary electrophoresis
CL	chemiluminescence
CMC	critical micellar concentration
CPE	cloud point extraction
CPT	cloud point temperature
CRMs	certified reference materials

Skratka	Anglický názov
CSV	cathodic stripping voltammetry
CTAB	cetyltrimethylammonium bromide
CuONPs	copper oxide nanoparticles
CV	cyclic voltammetry
DAB	4-(dodecyldimethylammonium) butirate
DADHA	1,8-diamino-4,5-dihydroxy antraquinone
d-CPE	dual CPE
D-CPE	displacement CPE
DDTC	diethyldithiocarbamate
DDTP	O,O-diethyldithiophosphate
DLS	dynamic light scattering
DPV	differential pulse voltammetry
DTC	dithiocarbamate
EDS	energy dispersive spectroscopy
EDTA	ethylenediaminetetraacetate disodium salt
EDX	energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EF	enrichment factor
ETAAS	electrothermal atomic absorption spectrometry
FAAS	flame atomic absorption spectrometry
Fe _x O _y NPs	iron oxide nanoparticles
FFF	field flow fractionation
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
H ₂ Dz	diphenylthiocarbazone

Skratka	Anglický názov
HA	humic acid
HCPTS	4-(<i>p</i> -chlorophenyl)-1-(pyridin-2yl)thiosemicarbazide
HDC	hydrodynamic chromatography
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IEC	ion-exchange chromatography
IEF	isoelectric focusing
IET	ionexchange technique
ISE	ion specific electrode
LLE	liquid-liquid extraction
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantification
LPE	liquid-phase extraction
MALLS	multi angle laser light scattering
MBT	2-mercaptobenzothiazole
Me-BTABr	2-[2'-(6-methyl-benzothiazolylazo)]-4-bromophenol
MG	methyl green
MNPs	metallic nanoparticles
MOSDAA	4-methoxy-2-sulfo-benzenediazoaminoazo-benzen
MWCNT	multiwalled carbon nanotube
MW-CPE	microwave-assisted cloud point extraction
NLs	nanolayers
NOM	natural organic matter

Skratka	Anglický názov
NPs	nanoparticles
NTs	nanotubes
n-TBHA	n- <i>p</i> -tolylbenzohydroxamic acid
OAD	orthogonal array design
PAN	1-(2-pyridylazo)-2-naphtol
PAR	4-(2-pyridylazo)resorcinol
PdNPs	palladium nanoparticles
PET	9,10-phenantraquinone monoethyl thiosemicarbazone
PMBP	1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone
PtNPs	platinum nanoparticles
QDs	quantum dots
RP-LC	reverse-phase liquid chromatography
RS-CPE	rapidly synergistic cloud point extraction
SDS	sodium dodecylsulphate
SEC	size-exclusion chromatography
SEM	scanning electron microscopy
SPE	solid-phase extraction
SP-ICP-MS	single particle inductively coupled plasma mass spectrometry
SRP	surfactant rich phase
TAC	2-(2'-thiazolylazo)- <i>p</i> -cresol
TAN	1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol
TAR	4-(2-thiazolylazo)resorcinol
TEM	transmission electron microscopy

Skratka	Anglický názov
THF	tetrahydrofuran
TiO ₂ NPs	titanium dioxide nanoparticles
TT-FF-AAS	thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry
TX-100	Triton X-114
TX-114	Triton X-100
UA-CPE	ultrasound-assisted cloud point extraction
UA-DLLME	ultrasound-assisted dispersive liquid liquid microextraction
UARS-CPE	ultrasound-assisted rapidly synergistic cloud point extraction
UC	ultracentrifugation
UF	ultrafiltration
UV	ultraviolet spectrometry
UV-vis	ultraviolet-visible spectrometry
VPB ⁺	Victoria Pure Blue
XRD	powder X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence
ZnONPs	zinc oxide nanoparticles

1. Princíp CPE a jej využitie pri separácii a prekoncentracii (ultra)stopových kovov

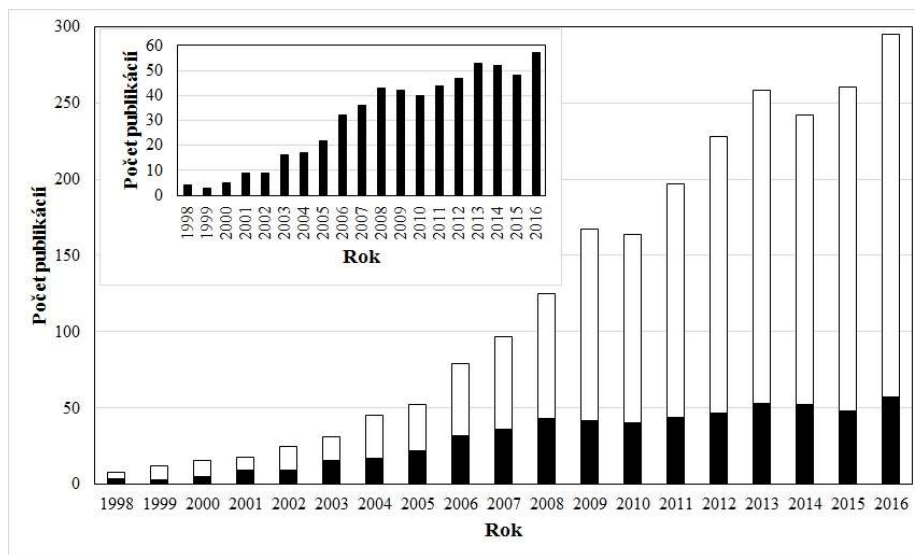
Obsah

1.1 Úvod	12
1.1.1 Tenzidy	13
1.1.2 Princíp vzniku micíel	14
1.1.3 Princíp CPE	16
1.1.4 Postup CPE na separáciu a prekoncentraciu kovov	17
1.2 Optimalizácia experimentálnych podmienok pre CPE kovov	17
1.2.1 Výber komplexotvorného činidla	18
1.2.2 Výber a koncentrácia tenzidu	19
1.2.3 Vplyv pH	21
1.2.4 Prídavky pomocných činidiel	21
1.2.5 Inkubačná teplota a čas	21
1.2.6 Separácia fáz	22
1.2.7 Výber činidla na riedenie SRP	22
1.3 Spojenie CPE so spektrometrickými metódami	22
1.3.1 Spojenie CPE a FAAS	23
1.3.2 Spojenie CPE a ETAAS	25
1.3.3 Spojenie CPE a ICP-OES	26
1.4 Záver	27
Použitá literatúra	29

1.1 Úvod

Aj napriek moderným detekčným metódam (ktorých citlivosť a selektivita je značne vysoká), stanovenie stopových až ultrastopových koncentrácií mnohých analytov v komplexných matriciach vyžaduje vypracovanie separačných postupov, ktoré vedú nielen k separácii sledovaného analytu, ale aj k jeho nakoncentrovaniu, prípadne k rozlíšeniu jeho rôznych špecii. 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 chémie [1], ktorých cieľom je zredukovať dopad chemických aktivít na ľudské zdravie a životné prostredie. Aj napriek tomu, že je hlavný dôraz v tejto oblasti sústredený na organickú syntézu v snahe vyhnúť sa tvorbe medziproduktov, minimalizovať spotrebu nebezpečných organických činidiel a spotrebu energie, neobišla snaha implementovať environmentálne prijateľné postupy ani do analytickej chémie. V tejto oblasti je hlavná pozornosť sústredená na redukciu používania koncentrovaných kyselín a organických rozpúšťadiel, minimalizáciu času potrebného na úpravu vzorky a efektívne využitie energie. Jednou zo separačných techník, pri ktorej sa používajú rôzne micelárne roztoky tvorené z jedného alebo určitej zmesi neutrálnych tenzidov (neiónových alebo amfotérnych) namiesto toxických organických činidiel, je extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov („cloud point extraction“ – CPE). V poslednom období je stále vyšší záujem venovaný tejto extrakčnej technike, ktorá je využívaná na separáciu a prekoncentráciu kovov vo forme ich hydrofóbných komplexov od svojho zavedenia [2,3]. Postupne boli vypracované CPE postupy, ktoré sú značne využívané nielen pri separácii a prekoncentracii kovov, ale aj pri purifikácii proteínov a separácii rôznych organických polutantov, predovšetkým z environmentálnych a biologických kvapalných vzoriek.

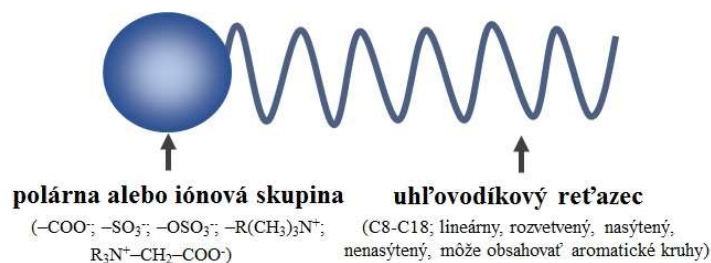
Narastajúci trend využitia CPE postupov je znázornený na Obr. 1.1, pričom celkové počty publikácií, v ktorých je CPE postup použitý na separáciu a prekoncentráciu rôznych analytov predstavujú biele stĺpce a počty publikácií, v ktorých je CPE postup použitý na separáciu a prekoncentráciu iónov kovov predstavujú čierne stĺpce.



Obr. 1.1 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.

1.1.1 Tenzidy

Tenzidy sú povrchovo aktívne činidlá, ktorých molekuly majú amfifilnú štruktúru. Vo vodnom prostredí to znamená, že sa skladajú z hydrofilných a hydrofóbných častí. Bývajú to vo väčšine prípadov polárne alebo iónové skupiny spojené s dlhými uhl'ovodíkovými reťazcami (Obr. 1.2). Počet uhlíkov v reťazci sa často pohybuje medzi 8 až 18. Reťazec môže byť lineárny, vetvený, nasýtený, nenasýtený, ale môže obsahovať aj aromatické kruhy. Podľa schopnosti disociovať vo vodnom prostredí ich možno rozdeliť na iónové a neiónové. Podľa povahy povrchovo aktívneho iónu ich možno rozdeliť na kationové, aniónové a amfotérne. Neiónové nemajú výrazne lokalizovaný náboj hydrofilnej skupiny. Ich polárna časť je často tvorená väčším počtom kyslíkových atómov v molekule. Príklady štyroch základných skupín tenzidov možno nájsť v Tab. 1.1.



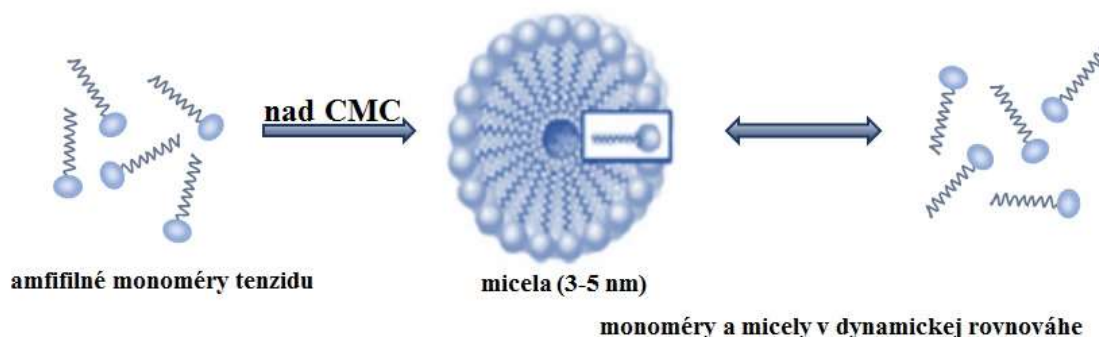
Obr. 1.2 Amfifilná molekula tenzidu.

Tab. 1.1 Príklady tenzidov.

	Sumárny vzorec	Anglický názov	Skratka
Aniónový	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$	Sodium dodecylsulphate	SDS
Katiónový	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Cetyltrimethylammonium bromide	CTAB
Neiónový	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$	Polyoxyethylene (23) dodecanol	Brij 35
Amfotérny	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{COO}^-$	4-(Dodecyldimethylammonium) butirate	DAB

1.1.2 Princíp vzniku miciel

Vo vodných roztokoch, v ktorých sa nachádzajú veľmi nízke koncentrácie tenzidu, sa amfifilné molekuly vyskytujú predovšetkým vo forme monomérov (môžu však byť prítomné aj vo forme dimérov alebo trimérov, prípadne iných zoskupení). Keď ich koncentrácia vzrastie nad určitú hranicu, ktorá sa nazýva kritická micelárna koncentrácia („critical micellar concentration“ – CMC), amfifilné monoméry tenzidu sa spontánne zhromaždia a vytvoria koloidný klaster nanometrických rozmerov. Schématické znázornenie vzniku sférickej micely (rozmery sa pohybujú medzi 3–5 nm) možno vidieť na Obr. 1.3.



Obr. 1.3 Schématické znázornenie vzniku micely z amfifilných monomérov, pri koncentrácii prekračujúcej kritickú micelárnu koncentráciu (CMC).

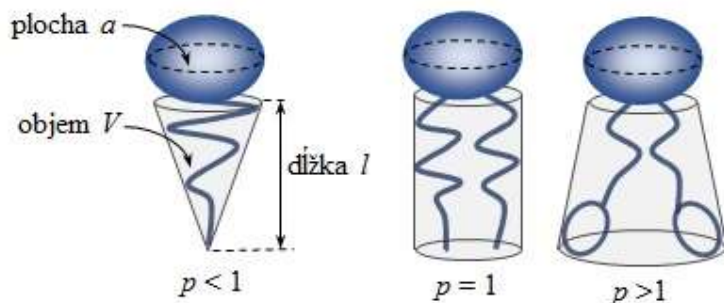
Vzniknutý nanometrický agregát môže mať rôzne tvary v závislosti od tvaru primárnej amfifilnej molekuly, ale aj od koncentrácie v roztoku. Molekuly jednoduchých tenzidov (s jediným a ohybným alkylovým reťazcom) sa môžu ľahko zoskupiť do kompaktnej sférickej micely. Molekuly s priestorovo rozložitejším hydrofóbnym reťazcom vyhovujú geometrickým podmienkam pre vznik cylindrickej micely. Tvar vzniknutého agregátu možno predpovedať s využitím tzv. úložného parametra p (Vz. 1.1) [4]. Hodnotu úložného parametra p ovplyvňuje

geometria primárnej amfifilnej molekuly, a to počet uhl'ovodíkových reťazcov v molekule, počet uhlíkov v reťazci, stupeň nasýtenia reťazca a veľkosť a náboj hydrofilnej skupiny. Vlastnosti roztoku, a to iónová sila, pH, koncentrácia tenzidu a teplota sú nepriamo zahrnuté v parametroch V , a a l (pozri Vz. 1.1), ktoré rozhodujú o vzniknutom tvare nanometrického agregátu. Príklady geometrie niektorých amfifilných molekúl možno vidieť na Obr. 1.4. Príklady nanometrických agregátov, ktoré môžu vzniknúť pri niektorých hodnotách p , sú uvedené v Tab. 1.2 a znázornené na Obr. 1.5.

$$p = \frac{V}{al}$$

Vz. 1.1 Úložný parameter p

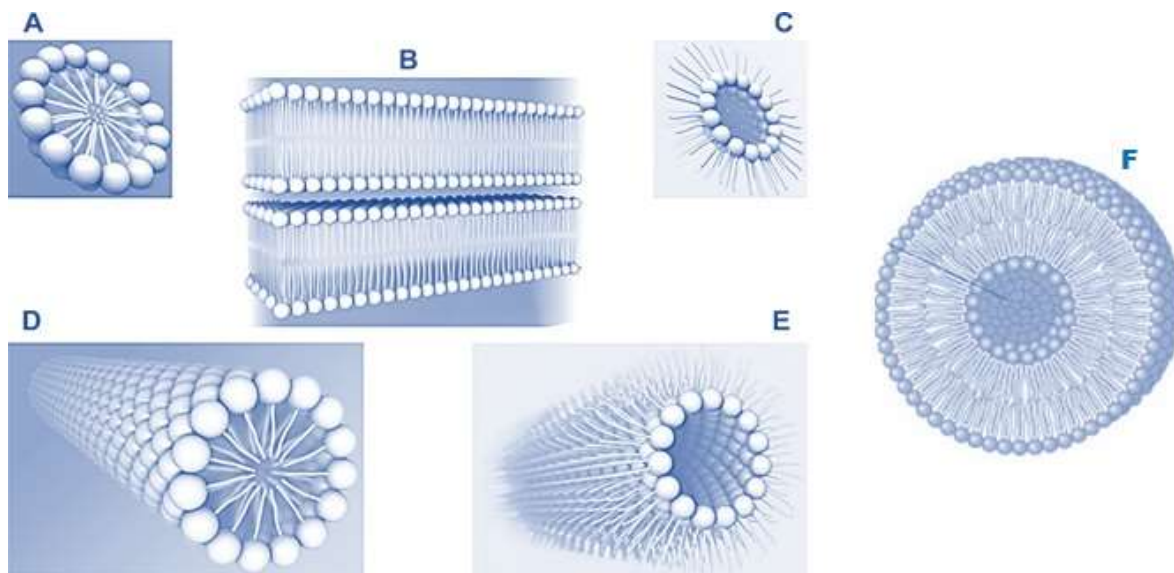
V – objem, ktorý zaberá hydrofóbna časť amfifilnej molekuly
 a – plocha vyhradená na povrchu micely pre hydrofilnú skupinu
 l – efektívna dĺžka hydrofóbneho reťazca



Obr. 1.4 Príklady geometrie niektorých amfifilných molekúl.

Tab. 1.2 Príklady nanometrických agregátov, ktoré môžu vzniknúť pri niektorých hodnotách p .

Hodnota p	Typ vytvoreného agregátu
$< 1/3$	sférické micely
$1/3 - 1/2$	cylindrické micely
$1/2 - 1$	flexibilné dvojvrstvy alebo vezikuly
~ 1	planárne dvojvrstvy
> 1	reverzné micely



Obr. 1.5 Typy nanometrických agregátov vytvorené z amfifilných molekúl tenzidov.

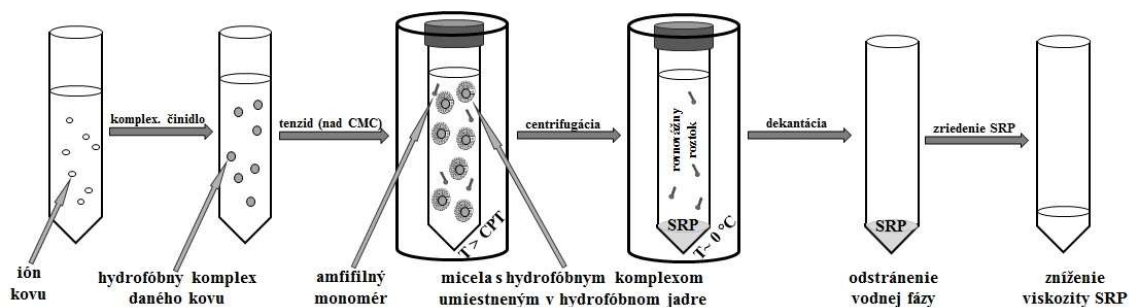
A: sférická micela; B: planárna dvojvrstva; C: reverzná sférická micela; D: cylindrická micela; E: reverzná cylindrická micela; F: vezikula.

1.1.3 Princíp CPE

Po pridaní tenzidu k vodnému roztoku (koncentrácia tenzidu musí byť vyššia ako CMC, aby dochádzalo k vzniku miciel) a následnom zahriatí nad určitú teplotu (ktorá je charakteristická pre každý tenzid – „cloud point temperature“ – CPT), sa takýto roztok stáva zakaleným v dôsledku preskupenia micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy. Takto sa získajú dve fázy; jedna obohatená tenzidom („surfactant rich phase“ – SRP), ktorá obsahuje hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny najčastejšie zachytené v nepolárnych jadrách miciel, a druhá – vodná fáza s koncentráciou tenzidu blízkou CMC (tiež nazývaná tenzidom ochudobnená fáza alebo rovnovážny roztok). Štúdie venované objasneniu mechanizmu tejto separácie poukazujú na to, že takáto fázová separácia je výsledkom súťaženia medzi entropiou (ktorá uprednostňuje miešateľnosť miciel vo vode) a entalpiou (ktorá uprednostňuje separáciu) [5], takže vytvorenie zákalu a fázová separácia je dej reverzibilný a po nastolení pôvodných podmienok dochádza k opätovnému vzniku homogénneho systému [6].

1.1.4 Postup CPE na separáciu a prekoncentráciu kovov

Pri separácii a prekoncentracii kovov s využitím CPE je jedným z prvých krokov vytvorenie vhodného hydrofóbného komplexu analytu, ktorý môže byť následne zachytený v hydrofóbnom jadre micely. 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 vhodné tensid. Po dôkladnom premiešaní sa roztok zahreje nad CPT. Po určitom inkubačnom čase nasleduje separácia fáz (najčastejšie urýchlená centrifugáciou). Hydrofóbné a nepolárne zlúčeniny zachytené v nepolárnych jadrách miciel sa nachádzajú v tenzidom obohatenej fáze (SRP), objem ktorej sa najčastejšie pohybuje v stovkách mikrolitrov, čím dochádza k nakoncentrovaniu analytu. Pre dokonalejšiu separáciu SRP od vodnej fázy je výhodné zvýšiť viskozitu SRP. Na zvýšenie viskozity SRP sa najčastejšie využíva ľadová kúpeľ. Po ochladení SRP nasleduje odstránenie vodnej fázy a následné zriedenie SRP pridaním činidla, ktoré je vhodné pre zvolený detektor. Schématické znázornenie postupu pre CPE je uvedené na Obr. 1.6.



CMC: kritická micelárna koncentrácia; CPT: teplota potrebná na vytvorenie zákalu; SRP: tenzidom obohatená fáza

Obr. 1.6 Schématické znázornenie postupu pri CPE kovov.

1.2 Optimalizácia experimentálnych podmienok pre CPE kovov

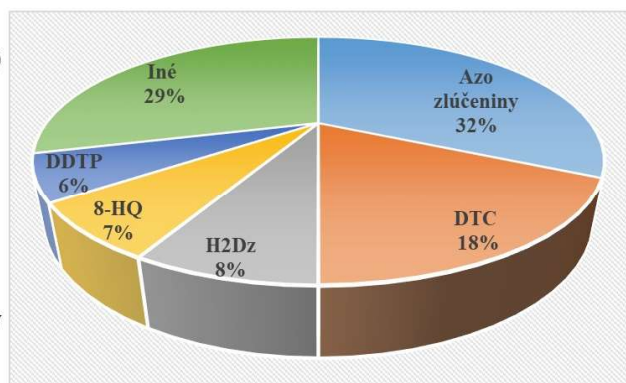
Pre dosiahnutie kvantitatívnej separácie a vysokých prekoncentračných faktorov je nutné zvoliť vhodné komplexotvorné činidlo a tensid, a následne optimalizovať všetky experimentálne parametre (koncentráciu komplexotvorného činidla a tenzidu, pH roztoku, prídavky pomocných činidiel, teplotu a čas inkubácie, separáciu fáz, výber činidla na riedenie SRP), ktoré sú podrobnejšie rozdiskutované v nasledujúcich kapitolách.

1.2.1 Výber komplexotvorného činidla

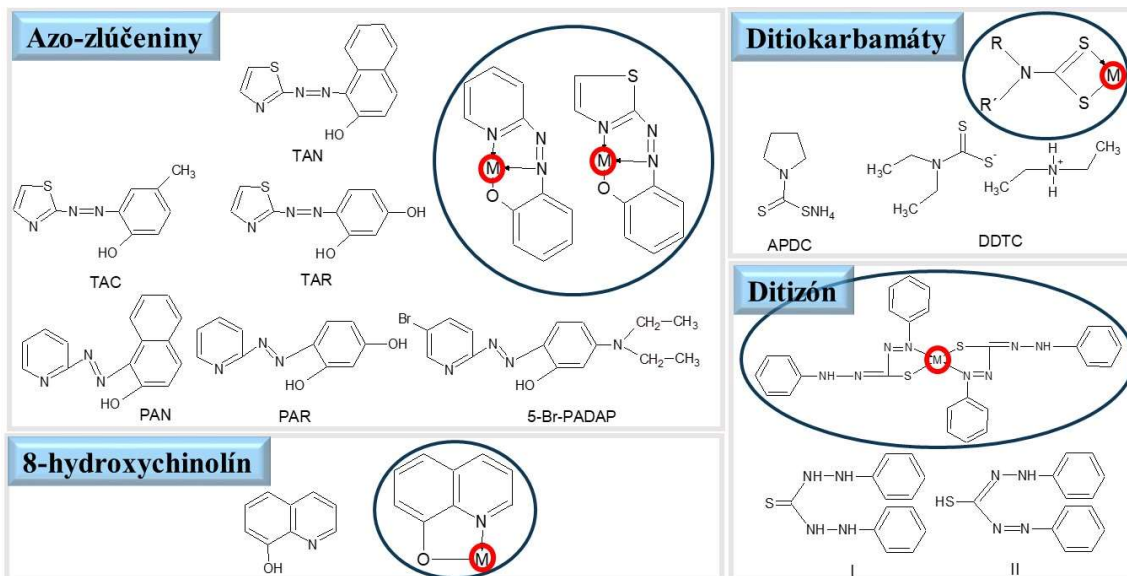
Výber vhodného komplexotvorného činidla, ktoré vytvorí hydrofóbny komplex s iónovým analytom, je jedným z hlavných faktorov, ktorý ovplyvňuje účinnosť separácie týchto analytov. K najčastejšie využívaným činidlám patria azo-zlúčeniny, za ktorými nasledujú karbamáty (Obr. 1.7) [7]. Tieto zlúčeniny možno považovať za univerzálne činidlá, ktoré vytvárajú hydrofóbne zlúčeniny s väčšinou kovových iónov a využívajú sa v tých v prípadoch, keď sa na detekciu stanovovaného analytu použije vysoko selektívny detektor. Iné činidlá, ako napr. *O,O*-dietylditiofosfát (DDTP), sú využívané pri selektívnejších extrakciách. Vzniknuté komplexy s najčastejšie využívanými činidlami sú znázornené na Obr. 1.8, v týchto prípadoch sa kovy stávajú súčasťou stabilných štvorčlenných alebo päťčlenných kruhov.

Výber činidla súvisí s požiadavkou vzniku dostatočne hydrofóbneho komplexu, ktorý má vysoký rozdeľovací koeficient, vzniká rýchlo a kvantitatívne. V tomto prípade termodynamické parametre (konštanta vzniku komplexu; K_f) spolu s kinetickými parametrami vzniku komplexu a presunu do micelárnej fázy ovplyvňujú celý postup, zatiaľ čo parametre ovplyvňujúce vznik micel sú menej dôležité [8].

	Azo-zlúčeniny	
	Pyridylazo-deriváty	
○	PAN: 1-(2-pyridylazo)-2-naftol	
○	PAR: 4-(2-pyridylazo)rezorcinol	
○	5-Br-PADAP: 2-(5-brómo-2-pyridylazo)-5-dietylamino-2-naftol	
	Tiazolylazo-deriváty	
○	TAN: 1-(2-tiazolylazo)-2-naftol	
○	TAC: 2-(2-tiazolylazo)- <i>p</i> -krezol	
○	TAR: 4-(2-tiazolylazo)rezorcinol	
DTC	Ditiokarbamáty	
○	APDC – pyrolidinditiokarbamát amónny	
○	DDTC – dietylditiokarbamát diamónny	
H₂Dz	Difenyltiokarbazon	(ditizón)
8-HQ	8-hydroxychinolín	(oxín)
DDTP	Dietylditiofosfát	



Obr. 1.7 Komplexotvorné činidlá využívané v CPE postupoch pri separácii a prekoncentracii kovov za posledných 5 rokov.



Obr. 1.8 Komplexy kovov s najčastejšie používanými činidlami v CPE postupoch.

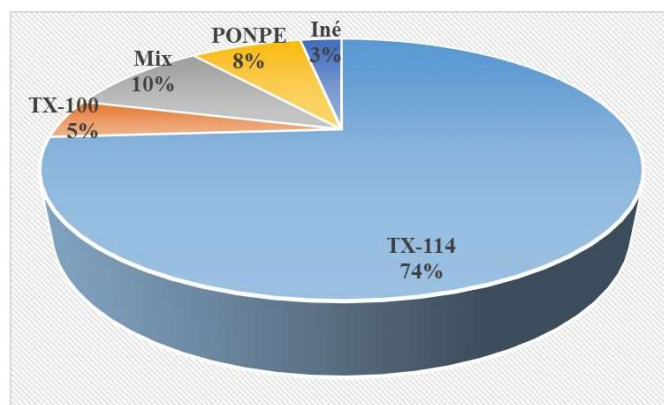
Pozn.: použité skratky – pozri na Obr. 1.7.

1.2.2 Výber a koncentrácia tenzidu

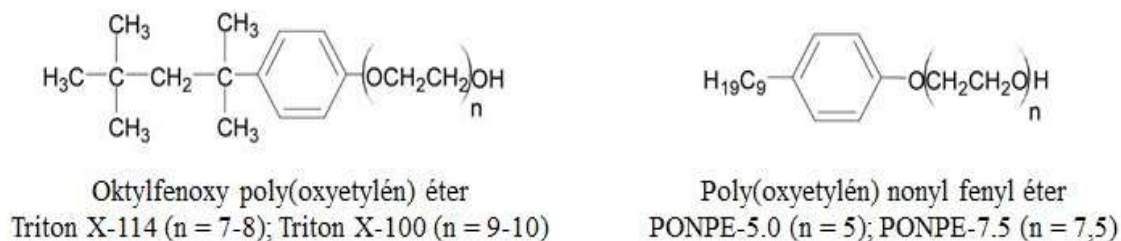
Vo väčšine publikovaných prác sa ako tenzidy pri analýze kovov využívajú prevažne poly(oxyetylén)ové alkyľfenoly (zo sérií Triton X- a PONPE; vid'. Obr. 1.9). Štruktúrne vzorce najčastejšie používaných tenzidov možno vidieť na Obr. 10. Sú komerčne dostupné s vysokou čistotou, stabilné, neprchavé a netoxické [9–11]. Základné charakteristiky týchto najčastejšie používaných neiónových tenzidov sú uvedené v Tab. 1.3. Z uvedených neiónových tenzidov je jednoznačne uprednostňovaný Triton X-114. Je to vďaka jeho optimálnym fyzikálno-chemickým vlastnostiam, ktorými sú nízka teplota potrebná na vytvorenie zákalu 23–25 °C (čo je zvlášť dôležité pri extrakcii termálne nestabilných kovových chelátov) a vysoká hustota 1,052 g/ml (čo uľahčuje fázovú separáciu) [12].

Na veľkosť prekoncentračného faktora a extrakčný výtťažok CPE pri použití neiónových tenzidov má vplyv: dĺžka alkylového reťazca neiónového tenzidu; prítomnosť aromatickej skupiny; počet oxyetylénových jednotiek; ako aj koncentrácia tenzidu. Z uvedeného je zrejmé, že vhodný výber tenzidu je ďalšou dôležitou časťou pri navrhovaní spoľahlivého postupu CPE. Vhodná koncentrácia tenzidu sa zisťuje experimentálne tak, že sa zostrojí závislosť extrakčný výtťažok vs. zvyšujúca sa koncentrácia tenzidu. V tomto prípade extrakčný výtťažok so zvyšovaním koncentrácie narastá až do určitej „hraničnej“ koncentrácie, pri ktorej sa zaznamená maximálny extrakčný výtťažok. Ďalšie zvyšovanie koncentrácie tenzidu vedie

k zvyšovaniu objemu SRP, čo ovplyvní extrakčný výtťažok aj prekoncentračný faktor (dochádza k ich zníženiu). Vyberá sa teda „hraničná“ koncentrácia, pri ktorej sa získava maximálny extrakčný výtťažok (z dôvodu získania čo možno najväčšieho pomeru medzi objemom vodnej fázy a objemom SRP, čo vedie k získaniu maximálneho prekoncentračného faktora).



Obr. 1.9 Tenzidy využívané v CPE postupoch pri separácii a prekoncentracii kovov za posledných 5 rokov.



Obr. 1.10 Štruktúrne vzorce najčastejšie používaných tenzidov v CPE postupoch pri separácii a prekoncentracii kovov.

Tab. 1.3 Základné charakteristiky najčastejšie používaných neiónových tenzidov v CPE postupoch.

Tenzid	Teplota zákalu (°C)	CMC (mmol/l)	Lit.
Triton X-114	23 – 25	0,20 – 0,35	[9]
Triton X-100	64 – 65	0,17 – 0,30	[9]
PONPE-5.0	15 – 17	0,57	[13–15]
PONPE-7.5	5 – 20*	0,085	[9]

*v závislosti od použitej koncentrácie

1.2.3 Vplyv pH

V prípade vypracovávania spoľahlivých CPE postupov pre iónové analyty, za optimálne hodnoty pH sa považujú tie pH, pri ktorých vznikajú stabilné neiónové komplexy. Rovnako veľmi dôležitú úlohu zohráva pH pri zlepšení extrakčnej účinnosti v prípadoch, pri ktorých sa nepoužívajú prídavky komplexotvorných činidiel, pretože v tomto prípade pH ovplyvňuje celkový náboj analytu, čo následne ovplyvňuje vznik komplexu medzi kovom a poly(oxyetylén)ovými skupinami použitého tenzidu. Osobitnú pozornosť je potrebné venovať výberu vhodného pH v prípadoch, kedy je navrhovaný CPE postup používaný na špeciáciu kovov, pričom je dôležité, aby pri zvolenom pH iba jedna iónová forma sledovaného analytu spoľahlivo vytvorila neiónový komplex, zatiaľ čo iná iónová forma sledovaného analytu pri danom zvolenom pH neiónový komplex tvoriť nesmie. Ako príklady možno uviesť špeciálne štúdie venované rozlíšeniu anorganických foriem Cr(III)/Cr(VI), As(III)/As(V), Sb(III)/Sb(V) alebo Se(IV)/Se(VI) [16–18].

1.2.4 Prídavky pomocných činidiel

V mnohých prípadoch sa na dosiahnutie účinnej extrakcie využívajú prídavky rôznych organických činidiel alebo anorganických solí. Prídavok etanolu (v prípadoch využívania tenzidov, ktoré sa vyznačujú nízkou CPT) má za následok zvýšenie teploty potrebnej na vytvorenie zákalu, čo vedie k zvýšeniu prekoncentračných faktorov a zlepšeniu kinetiky fázovej separácie [19]. Prítomnosť anorganických elektrolytov naopak znižuje teplotu potrebnú na dosiahnutie zákalu a vytvorenie dvoch fáz v dôsledku dehydratácie poly(oxyetylén)ového reťazca [20]. Anorganické soli takisto zvyšujú hydrofóbne interakcie medzi analytom a molekulovými agregátmi tenzidu, čo vedie k uprednostneniu jeho extrakcie z vodnej fázy do micelárnej fázy.

1.2.5 Inkubačná teplota a čas

Pre dosiahnutie maximálneho prekoncentračného faktora je potrebné uskutočňovať CPE pri teplotách nad CPT [13,19]. Zvýšenie inkubačnej teploty môže znamenať zníženie objemu SRP, a teda zvýšenie prekoncentračného faktora. Zhruba päťnásobné zníženie objemu SRP bolo zaznamenané pri zvýšení inkubačnej teploty z 25 °C na 90 °C [21]. Avšak v prípade termálne

nestabilných kovových chelátov sa zvyšovanie teploty neodporúča, pretože v takýchto prípadoch dochádza k znižovaniu extrakčného výťažku v dôsledku rozkladu nestabilného chelátu. Inkubačný čas sa najčastejšie pohybuje medzi 4–15 minútami a teploty medzi 30–70 °C (v závislosti od použitého tenzidu).

1.2.6 Separácia fáz

Existuje niekoľko navrhnutých alternatív na odseparovanie SRP od vodnej fázy. Po centrifugácii, ktorá urýchľuje fázovú separáciu a zvyčajne trvá 5–10 minút, sa zmes ochladí v ľadovom kúpeli (najčastejšie pri teplotách okolo 0 °C). SRP sa stáva vysoko viskóznou a odstránenie vodnej fázy je možné jednoducho dekantáciou [22]. Okrem uvedeného postupu je možné na ochladenie SRP využiť zmes ľadu a NaCl a následne odstrániť vodnú fázu odsátím za pomoci peristaltickej pumpy [14,15]. Rovnako možno využiť zmes ľadu a acetónu a vodnú fázu odstrániť pomocou striekačky [23]. Pre zvýšenie prekoncentračného faktora je možné po odstránení vodnej fázy ešte SRP zahriať vo vodnom kúpeli pri 100 °C [24] alebo v sušiarňi pri teplote 100–120 °C [8], čím sa odstránia aj posledné zvyšky vody.

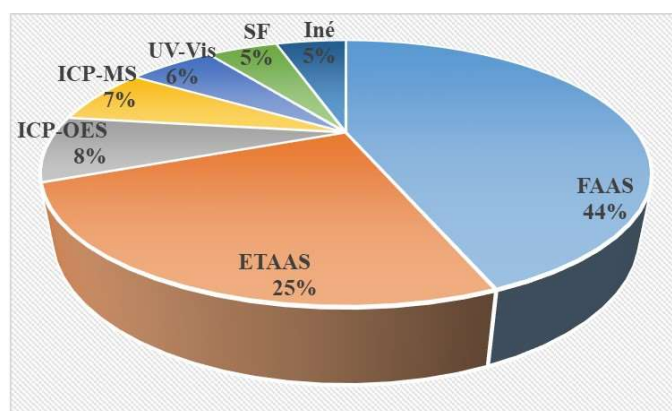
1.2.7 Výber činidla na riedenie SRP

Po odstránení vodnej fázy sa získava značne viskóznou SRP. Pre zníženie viskozity SRP a možnosť bezproblémového nadávkovania extraktu do použitého detektora, je ďalším dôležitým krokom výber vhodného činidla na riedenie SRP. Tento výber závisí od použitého tenzidu, od použitej detekcie a stanovovaného analytu [25]. V prípade AAS detekcie sú najčastejšie používanými činidlami metanolické alebo etanolické roztoky zriedených minerálnych kyselín (najčastejšie HNO₃), v prípade použitia detektorov využívajúcich indukčne viazanú plazmu (ICP) sa SRP riedi priamo koncentrovanými minerálnymi kyselinami [26] alebo je použitý rozklad SRP (najčastejšie v zmesi H₂O₂ a HNO₃) s využitím mikrovlnového žiarenia [27–31].

1.3 Spojenie CPE so spektrometrickými metódami

Väčšina publikovaných prác, v ktorých je využitá CPE pri analýze kovov, je spojená s metódami atómovej spektrometrie, a to plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou (FAAS), elektrotermickou atómovou absorpčnou spektrometriou (ETAAS) a optickou emisnou

spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES) (Obr. 1.11). V poslednom období boli publikované aj práce využívajúce hmotnostnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS), predovšetkým v prípade nových prístupov k využitiu CPE postupov, a to pri selektívnom stanovení nanočastíc kovov v prítomnosti ich iónových špecií. Značné využitie práve týchto detektorov je vďaka ich vysokej selektivitě, ktoré sú schopné spoľahlivo stanoviť sledovaný analyt aj v prípadoch menej účinných separácií. Počet prác venovaných spojeniu CPE s už spomínanými spektrometrickými metódami má narastajúcu tendenciu [26,32], pričom okrem prác venovaných separácii a prekoncentracii rôznych kovov, začína narastať aj počet prác venovaných špeciácii najmä toxických a esenciálnych prvkov.



Obr. 1.11 Spektrometrické metódy využívané po CPE separácii a prekoncentracii kovov za posledných 5 rokov.

1.3.1 Spojenie CPE a FAAS

Prídavok zriedčovacieho činidla k SRP je v každom prípade nevyhnutnosťou pre získanie homogénneho roztoku s nízkou viskozitou, ktorý je kompatibilný s používanými zhmlovačmi v FAAS. Vplyv metanolu na signál pri použití plameňovej atomizácie bol v minulosti predmetom niekoľkých štúdií [33–35]. Pri použití organických činidiel v FAAS bolo potvrdené zvýšenie citlivosti minimálne dvojnásobne. Tento úkaz je pripisovaný nízkemu povrchovému napätiu organických činidiel (napr. menej ako 25 dyn/cm² pre metanol, zatiaľ čo pre vodu je to 72 dyn/cm²), čo značne ovplyvňuje zhmlovací proces [36]. Vplyvu tenzidov na signál pri použití plameňovej atomizácie bolo venovaných taktiež niekoľko štúdií [37–39]. Väčšina z nich opisuje zreteľné zlepšenie citlivosti v FAAS (a teda odporúčajú ich použitie), avšak v niektorých prípadoch bolo zaznamenané iba nepatrné alebo žiadne zlepšenie [40]. V súčasnosti je však potvrdené, že pri analýze roztokov obsahujúcich tenzidy vznikajú

v zhmlovačoch jemnejšie kvapôčky aerosolu, čo môže priaznivo ovplyvniť ich transportnú účinnosť do plameňa, ako aj účinnosť pri atomizácii vzorky [32]. Príklady prác opisujúcich spojenie CPE a FAAS sú uvedené v Tab. 1.4.

Tab. 1.4 Spojenie CPE a FAAS.

Analyt	Komplexotvorné čínidlo	Tenzid	Čínidlo na riedenie SRP	LOD ^a (μg/l)	PF ^b	Lit.
Cd(II)	PMBP	TX-100	0,1M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,64	23	[41]
Mn(II)	TAR	TX-114	0,15M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,60	84	[42]
Cu(II)	Me-BTABr	TX-114	1M HNO ₃ v CH ₃ OH	1,08	17	[43]
Ag(I)	MBT	TX-114	0,1M HNO ₃ v CH ₃ OH	2,20	46	[44]
Cu(II)	BDAP	TX-114	1:1 (v/v) HNO ₃ :CH ₃ OH	0,10 ^c	29	[45]
Ni(II)	BDAP	TX-114	1:1 (v/v) HNO ₃ :CH ₃ OH	0,40 ^c	25	[45]
Cr(III)	PAN	TX-114	1% (v/v) HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	0,70	48	[46]
Ni(II)	Magnezón I	TX-114	0,1M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	2,70	17	[47]
Mn(II)	Magnezón I	TX-114	0,1M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	2,90	19	[47]
Zn(II)	Quinaldín	TX-114	0,1M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	1,40	30	[48]
Zn(II)	PAN	TX-114	0,1M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	1,52	26	[48]
Cd(II)	MG/KI	TX-114	0,1M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,90	13,5	[49]
Co(II)	MOSDAA	TX-114	0,1M HNO ₃	0,47	19	[50]
Cd(II)	AC	AEO-9	DV	6,7	24	[51]
Cr(III)	AC	AEO-9	DV	3,2	20	[51]
Sb(V)	VPB ⁺	TX-114	THF	0,25	76,3	[52]
Sb(III)	VPB ⁺	TX-114	THF	5,15	48,3	[52]
Pb(II)	PAN	TX-114	0,5M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	5,27	15,5	[53]
Ag(I)	DDTC	TX-114	0,1M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,30	33	[54]

^aMedza dôkazu; ^bprekoncentračný faktor; ^cμg/g; SRP: tenzidom obohatená fáza; PMBP: 1-fenyl-3-metyl-4-benzoyl-5-pyrazolón; TAR: 2-(2'-tiazolylazo)-rezorcínol; Me-BTABr: 2-(2'-6-metyl-bezotiazolylazo)-4-brómfenol; MBT: 2-merkaptobenzotiazol; BDAP: 2-(2'-benzotiazolylazo)-5-(*N,N*-dietyl)aminofenol; Quinaldín: 2-metyl-8-hydroxychinolín; PAN: 1-(2-pyridylazo)-2-naftol; Magnezón I: *p*-nitrofenylazorezorcínol; MG: metylová zeleň; KI: jodid draselný; MOSDAA: 4-metoxi-2-sulfobenzéndiazoaminoazo-benzén; AC: alizarín komplexón; VPB⁺: farbivo Victoria Pure Blue; DDTC: dietylditiokarbamát; TX-100: Triton X-100; TX-114: Triton X-114; AEO-9: primárny alkohol, polyoxyetylénéter; DV: deionizovaná voda; THF: tetrahydrofurán

1.3.2 Spojenie CPE a ETAAS

Výhodou ETAAS detekcie je to, že organické činidlá ako aj tenzidy sú plne kompatibilné s ETAAS. Zatiaľ čo kontaktný uhol medzi molekulami vody a povrchovým uhlíkom grafitovej kyvety je $85,7^\circ$, uhol medzi molekulami organických činidiel a povrchovým uhlíkom grafitovej kyvety sa pohybuje medzi $0-10^\circ$, takže zatiaľ čo systém voda/grafit prejavuje znaky nestability, systém organické činidlo/grafit je celkom kompatibilný.

Tab. 1.5 Spojenie CPE a ETAAS.

Analyt	Komplexotvorné činidlo	Tenzid	Činidlo na riedenie SRP	LOD ^a ($\mu\text{g/l}$)	PF ^b	Lit.
Bi(III)	H ₂ Dz	TX-114	THF	0,020	196	[55]
Sn(IV)	8-HQ	TX-114	0,15M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,012	96	[56]
Mn(II)	PMBP	TX-100	0,1M HNO ₃	0,020	31	[57]
Fe(III)	PMBP	TX-100	0,1M HNO ₃	0,080	25	[57]
Pb(II)	DDTP	TX-114	0,1M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,040	16	[58]
Cd(II)	DDTP	TX-114	0,1M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,002	16	[58]
Sb(III)	APDC	TX-114	0,2M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,030	28	[59]
Cr(III)	PAN	TX-114	1% (v/v) HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	0,70	48	[60]
Se(IV)	DAB	TX-114	5% (v/v) HNO ₃	0,0025	100	[61]
Cd(II)	APDC	TX-114	0,1M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,004	84	[62]
As(V)	Pyronín B	TX-114	0,1M HNO ₃ :CH ₃ COOH (1:1) v C ₂ H ₅ OH	0,022	52	[63]
Pt(IV)	HCPTS	TX-114	CH ₃ OH: HNO ₃ (5:1)	0,25	47	[64]
Cd(II)	PET	TX-114	1M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,040	61	[65]
V(V)	5-Br-PADAP	TX-114	1% (v/v) HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	0,13	13	[66]
Sb(III)	APDC	TX-114	0,05M HNO ₃ v CH ₃ OH	0,060	12	[67]

^aMedza dôkazu; ^bprekoncentračný faktor; SRP: tenzidom obohatená fáza; H₂Dz: difenylditiokarbazon; 8-HQ: 8-hydroxychinolín; PMBP: 1-feny-3-metyl-4-benzoyl-5-pyrazolón; DDTP: amónna soľ kyseliny *O,O*-dietylditiofosforečnej; APDC: pyrolidín ditiokarbamat amónny; PAN: 1-(2-pyridylazo)-2-naftol; DAB: 3,3'-diaminobenzidín; HCPTS: 4-(*p*-chlórofenyl)-1-(pyridín-2-yl)tiorabazid; PET: 9,10-fenantranchinón monoetyl tiosemikarbazon; 5-Br-PADAP: 2-(5-brómo-2-pyridylazo)-5-dietylaminofenol; TX-100: Triton X-100; TX-114: Triton X-114; THF: tetrahydrofuran

Okrem organických činidiel aj prítomnosť tenzidov v analyzovaných roztokoch môže viesť k zmenšeniu kontaktného uhla, čo taktiež ponúka možné riešenie daného problému [32]. Z uvedeného je zrejme, že prítomnosť tenzidu vo vodnom roztoku môže napomôcť pri rovnomernom dávkovaní vzorky na grafitový povrch. Uvedené zistenia viedli k používaniu tenzidov (predovšetkým zo série Triton X-) práve na zvýšenie zmáčavosti grafitového povrchu v ETAAS. Z opísaných zistení je zrejme, že pri využití ETAAS detekcie po CPE separácii, prekoncentracii alebo špeciácii kovov nie sú očakávané žiadne vážnejšie problémy. Avšak aj v tomto prípade spojenia CPE a ETAAS je pre každý analyt potrebné optimalizovať teplotný program a zvoliť vhodný chemický modifikátor. Príklady prác opisujúcich spojenie CPE a ETAAS sú uvedené v Tab. 1.5.

1.3.3 Spojenie CPE a ICP-OES

Pri analýze roztokov pripravených v organických činidlách dochádza pri využití ICP-OES detekcie k zmenám základných vlastností plazmy (teplota plazmy, stupeň ionizácie), k zmene stability plazmy, k zmene rozmerov a tvaru plazmy [68–70], k zmene rýchlosti prietoku aerosolu [71,72]. Vo väčšine prípadov sú to zmeny nepriaznivé [73,74]. Práve z uvedených dôvodov sú na riedenie tenzidom obohatenej fázy v prípade ICP-OES detekcie používané priamo koncentrované minerálne kyseliny bez pridania akéhokoľvek organického činidla. V prípadoch analýzy roztokov obsahujúcich tenzidy boli opísané iba minimálne alebo žiadne efekty ovplyvňujúce transport vzorky a analytickú citlivosť pri použití ICP-OES detekcie [37,75]. Príklady prác opisujúcich spojenie CPE a ICP-OES sú uvedené v Tab. 1.6.

Tab. 1.6 Spojenie CPE a ICP-OES.

Analyt	Komplexotvorné čínidlo	Tenzid	Čínidlo na riedenie SRP	LOD ^a (µg/l)	PF ^b	Lit.
Gd(III)	8-HQ	TX-114	0,01M HNO ₃	NZ	37	[76]
Zr(IV)	chinalizarín	TX-114	1M HNO ₃ v C ₃ H ₇ OH	0,26	39	[77]
Hf(IV)	chinalizarín	TX-114	1M HNO ₃ v C ₃ H ₇ OH	0,31	36	[77]
Ce(IV)	n-TBHA	TX-114	1M HNO ₃	0,40	14	[78]
Au(III)	DADHA	TX-114	konc. HNO ₃	0,50	8,6	[79]
Pd(II)	DADHA	TX-114	konc. HNO ₃	0,30	20,2	[79]

Tab. 1.6 Spojenie CPE a ICP-OES (pokračovanie).

Analyt	Komplexotvorné čínidlo	Tenzid	Čínidlo na riedenie SRP	LOD ^a (µg/l)	PF ^b	Lit.
Cu(II)	PAR	TX-114	0,5M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	1,20	9,8	[80]
Zn(II)	PAR	TX-114	0,5M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	1,10	10,1	[80]
Cd(II)	PAR	TX-114	0,5M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	1,00	9,4	[80]
Ni(II)	PAR	TX-114	0,5M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	6,30	9,8	[80]
Hg(II)	DDTP	TX-114	0,5M HCl v CH ₃ OH	2,20 ^c	13	[81]
Bi(III)	8-HQ	TX-114	0,1M HNO ₃ v C ₂ H ₅ OH	0,12	81	[82]
Hg(II)	3-NBT	TX-114	1M HCl v CH ₃ OH	1,10	51,3	[83]
Cu(II)	3-NBT	TX-114	1M HCl v CH ₃ OH	0,48	82,7	[83]
Cd(II)	8-HQ	TX-114	50% (v/v) HNO ₃	2,00	9,7	[84]
Co(II)	8-HQ	TX-114	50% (v/v) HNO ₃	2,20	10	[84]
Cu(II)	8-HQ	TX-114	50% (v/v) HNO ₃	3,20	11	[84]
Ni(II)	8-HQ	TX-114	50% (v/v) HNO ₃	0,23	9,5	[84]
Pb(II)	8-HQ	TX-114	50% (v/v) HNO ₃	2,20	9,9	[84]
Zn(II)	8-HQ	TX-114	50% (v/v) HNO ₃	1,90	10	[84]
Cd(II)	5-Br-PADAP	TX-114	10% (v/v) HNO ₃	20 ^c	18,4	[85]
Cu(II)	5-Br-PADAP	TX-114	10% (v/v) HNO ₃	45 ^c	16,8	[85]
Ni(II)	5-Br-PADAP	TX-114	10% (v/v) HNO ₃	57 ^c	18,2	[85]

^aMedza dôkazu; ^bprekoncentračný faktor; ^cng/g; SRP: tenzidom obohatená fáza; NZ: nezistené; 8-HQ: 8-hydroxychinolín; n-TBHA: kyselina n-tolylbenzhydroxámová; DADHA: 1,8-diamino-4,5-dihydroxy antrachinón; PAR: 4-(2-pyridylazo)rezorcinol; DDTP: amónna soľ kyseliny *O,O*-dietylditiofosforečnej; 3-NBT: 3-nitro benzaldehyd tiosemikarbazón; 5-Br-PADAP: 2-(5-brómo-2-pyridylazo)-5-dietylaminofenol; TX-114: Triton X-114

1.4 Záver

Klasickou metódou na separáciu a prekoncentráciu kovov z kvapalných vzoriek bola v minulosti predovšetkým extrakcia v systéme kvapalina – kvapalina („liquid liquid extraction“ – LLE). Táto technika je však pracná, časovo náročná, ťažko automatizovateľná, využíva značné objemy vysoko čistých a drahých činidiel (v mnohých prípadoch toxických a karcinogénnych) a potýka sa s praktickými problémami, ako je napr. tvorba emulzií. Toto všetko viedlo k snahám navrhnúť a vypracovať menej pracné postupy, pri ktorých by zdraviu škodlivé činidlá boli nahradené činidlami, ktoré zdravie neohrozujú a nemajú negatívny vplyv

na životné prostredie. Práve technika CPE umožnila nahradiť techniku LLE v plnej miere, pričom ponúka tieto výhody: použitie stabilných, neprchavých a netoxických činidiel, minimalizáciu použitých činidiel, minimalizáciu času potrebného na extrakciu, možnosť nakoncentrovať širokú škálu analytov z rôznych typov matric, možnosť nakoncentrovať rôzne špecie sledovaného analytu, dosiahnuť značné prekoncentračné faktory, cenovú nenáročnosť a dostupnosť. Čo sa týka on-line spojenia CPE s metódami atómovej spektrometrie, toto spojenie nie je jednoduchou záležitosťou, no aj napriek tomu je vyriešenie technických problémov v takomto spojení možné a v literatúre možno nájsť publikácie, ktoré opisujú on-line spojenie CPE s metódou ICP-OES.

Použitá literatura

- [1] Anastas P.T. (1999) Green chemistry and the role of analytical methodology development. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 29(3), 167–175.
- [2] Goto K., Taguchi S., Fukue Y., Ohta K., Watanabe H. (1977) Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant. *Talanta* 24(12), 752–753.
- [3] Watanabe H., Tanaka H. (1978) A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta* 25(10), 585–589.
- [4] Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W. (1976) Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 72, 1525–1568.
- [5] Liu C.L., Nikas Y.J., Blankschtein D. (1996) Novel bioseparations using two-phase aqueous micellar systems. *Biotechnol. Bioeng.* 52(2), 185–192.
- [6] Rosen M.J. (ed.) *Surfactants and interfacial phenomena*. Wiley-Interscience, New York 1978.
- [7] Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch, M. (2013) Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review. *Talanta* 110, 202–228.
- [8] Paleologos E.K., Giokas D.L., Karayannis M.I. (2005) Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.* 24(5), 426–436.
- [9] Quina F.H., Hinze W.L. (1999) Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38(11), 4150–4168.
- [10] McIntire G.L. (1990) Micelles in analytical chemistry. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 21(4), 257–278.
- [11] Pramauro E., Pelezetti E. (ed.) *Surfactants in analytical chemistry. Applications of organized amphiphilic media*. Wilson & Wilson's, Elsevier, Amsterdam 1996.
- [12] Hagarová I. (2014) Utilization of supramolecular solvents in the extraction of metals. *Chem. Listy* 108(10), 949–955.
- [13] Hinze W.L., Pramauro E. (1993) A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 24(2), 133–177.
- [14] Wuilloud G.M., de Wuilloud J.C.A., Wuilloud R.G., Silva M.F., Olsina R.A., Martinez L. D. (2002) Cloud point extraction of vanadium in parenteral solutions using a nonionic

- surfactant (PONPE 5.0) and determination by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta* 58(4), 619–627.
- [15] de Wuilloud J.C.A., Wuilloud R.G., Silva M.F., Olsina R.A., Martinez L.D. (2002) Sensitive determination of mercury in tap water by cloud point extraction preconcentration and flow injection-cold vapor-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B* 57(2), 365–374.
- [16] Kiran K., Kumar K.S., Prasad B., Suvadhan K., Babu L.R., Janardhanam K. (2008) Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *J. Hazard. Mater.* 150(3), 582–586.
- [17] Li Y.J., Hu B., He M., Xiang G.Q. (2008) Simultaneous speciation of inorganic selenium and antimony in water samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following selective cloud point extraction. *Water Res.* 42(4–5), 1195–1203.
- [18] Chen B.B., Hu B., He M. (2006) Cloud point extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of inorganic selenium in environmental water samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20(19), 2894–2900.
- [19] Silva M.F., Fernandez L., Olsina R.A., Stacchiola D. (1997) Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of erbium(III)-2-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol. *Anal. Chim. Acta* 342(2–3), 229–238.
- [20] Armstrong J.K., Chowdhry B.Z., Snowden M.J., Leharne S.A. (1998) Effect of sodium chloride upon micellization and phase separation transitions in aqueous solutions of triblock copolymers: a high-sensitivity differential scanning calorimetry study. *Langmuir* 14(8), 2004–2010.
- [21] Luconi M.O., Silva M.F., Olsina R., Fernandez L.P. (2000) Cloud point extraction of lead in saliva via use of nonionic PONPE 7.5 without added chelating agents. *Talanta* 51(1), 123–129.
- [22] Hinze W.L., Armstrong D.W. (ed.) *Ordered media in chemical separations*. American Chemical Society, Washington DC 1987.
- [23] Manzoori J.L., Bavili-Tabrizi A. (2002) Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair. *Anal. Chim. Acta* 470(2), 215–221.

- [24] Manzoori J.L., Karim-Nezhad G. (2003) Sensitive and simple cloud-point preconcentration atomic absorption spectrometry: application to the determination of cobalt in urine samples. *Anal. Sci.* 19(4), 579–583.
- [25] Giokas D.L., Paleologos E.K., Tzouwara-Karayanni S.M., Karayannis M.I. (2001) Single-sample cloud point determination of iron, cobalt and nickel by flow injection analysis flame atomic absorption spectrometry - application to real samples and certified reference materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 16(5), 521–526.
- [26] Silva M.F., Cerutti E.S., Martinez L.D. (2006) Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis. *Microchim. Acta* 155(3–4), 349–364.
- [27] Liu J.F., Chao J.B., Liu R., Tan Z.Q., Yin Y.G., Wu Y., Jiang G.B., (2009) Cloud point extraction as an advantageous preconcentration approach for analysis of trace silver nanoparticles in environmental waters. *Anal. Chem.* 81(5), 6496–6502.
- [28] Chao J.B., Liu J.F., Yu S.J., Feng Y.D., Tan Z.Q., Liu R., Yin Y.G. (2011) Speciation analysis of silver nanoparticles and silver ions in antibacterial products and environmental waters via cloud point extraction-based separation. *Anal. Chem.* 83(17), 6875–6882.
- [29] Majedi S.M., Lee H.K., Kelly B.C. (2012) Chemometric analytical approach for the cloud point extraction and inductively coupled plasma mass spectrometric determination of zinc oxide nanoparticles in water samples. *Anal. Chem.* 84(15), 6546–6552.
- [30] Majedi S.M., Kelly B.C., Lee H.K. (2014) Toward a robust analytical method for separating trace levels of nano-materials in natural waters: cloud point extraction of nano-copper(II) oxide. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21(20), 11811–11822.
- [31] Majedi S.M., Kelly B.C., Lee H.K. (2014) Evaluation of a cloud point extraction approach for the preconcentration and quantification of trace CuO nanoparticles in environmental waters. *Anal. Chim. Acta* 814, 39–48.
- [32] Stalikas C.D. (2002) Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* 21(5), 343–355.
- [33] Dean J.A., Carnes W.J. (1962) Drop size of aerosols in flame spectrophotometry. *Anal. Chem.* 34(2), 192–194.
- [34] Kodama M., Miyagawa S. (1980) Enhancing and suppressing effects of surfactants in atomic absorption flame spectrometry. *Anal. Chem.* 52(14), 2358–2361.
- [35] Stupar J., Dawson J.B. (1968) Theoretical and experimental aspects of the production of aerosols for use in atomic absorption spectroscopy. *Appl. Opt.* 7(7), 1351–1358.

- [36] Kornahrens H., Cook K.D., Armstrong D.W. (1982) Mechanism of enhancement of analyte sensitivity by surfactants in flame atomic spectrometry. *Anal. Chem.* 54(8), 1325–1329.
- [37] Farino J., Browner R.F. (1984) Surface tension effects on aerosol properties in atomic spectrometry. *Anal. Chem.* 56(14), 2709–2714.
- [38] Yan Z.Y., Zang W. (1989) Mechanism of surfactant effect in flame and plasma atomic spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 4(8), 797–799.
- [39] Ruiz A.I., Canals A., Hernandis V. (1993) Effect of surfactants in flame atomic absorption spectrometry with pneumatic nebulization - influence of hydrophobic chain-length. *J. Anal. At. Spectrom.* 8(1), 109–113.
- [40] Kodama M., Shimizu S., Sato M., Tominaga T. (1977) Atomic absorption spectrophotometry of chromium using an enhancing effect of sodium dodecyl sulfate. *Anal. Lett.* 10(7–8), 591–598.
- [41] Liang P., Li J., Yang X. (2005) Cloud point extraction preconcentration of trace cadmium as 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone complex and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta* 152(1–2), 47–51.
- [42] Bezerra M.D., Conceicao A.L.B., Ferreira S.L.C. (2006) A pre-concentration procedure using cloud point extraction for the determination of manganese in saline effluents of a petroleum refinery by flame atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta* 154(1–2), 149–152.
- [43] Lemos V.A., Santos J.S., Baliza P.X. (2006) Me-BTABr reagent in cloud point extraction for spectrometric determination of copper in water samples. *J. Braz. Chem. Soc.* 17(1), 30–35.
- [44] Shemirani F., Kozani R.R., Assadi Y. (2007) Development of a cloud point extraction and preconcentration method for silver prior to flame atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta* 157(1–2), 81–85.
- [45] Lemos V.A., Santos M.S., David G.T., Maciel M.V., Bezerra M.D. (2008) Development of a cloud-point extraction method for copper and nickel determination in food samples. *J. Hazard. Mater.* 159(2–3), 254–251.
- [46] Matos G.D., dos Reis E.B., Costa A.C.S., Ferreira S.L.C. Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. *Microchem. J.* 92(2), 135–139.

- [47] Sahin C.A., Efecinar M., Satiroglu N. (2010) Combination of cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of nickel and manganese ions in water and food samples. *J. Hazard. Mater.* 176(1–3), 672–677.
- [48] Kolachi, N.F., Kazi T.G., Khan S., Wadhwa S.K., Baig J.A., Afridi H.I., Shah A.Q., Shah, F. (2011) Multivariate optimization of cloud point extraction procedure for zinc determination in aqueous extracts of medicinal plants by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem. Toxicol.* 49(10), 2548–2556.
- [49] Xiang G., Wen S., Wu X., Jiang X., He L., Liu Y. (2012) Selective cloud point extraction for the determination of cadmium in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem.* 132(1), 532–536.
- [50] Wang S.Z., Meng S.M., Guo Y. (2013) Cloud point extraction for the determination of trace amounts of cobalt in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry. *J. Spectrosc., Art.No.* 735702.
- [51] Meng L.F., Ning J.Y., Yang Y.L. (2014) Simultaneous preconcentration of cadmium and chromium(III) in water samples by cloud point extraction and their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Water Sci. Technol.* 70(12), 1913–1918.
- [52] Altunay N., Gürkan R. (2015) A new cloud point extraction procedure for determination of inorganic antimony species in beverages and biological samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem.* 175, 507–515.
- [53] Mohammadi S.Z., Shamspur T., Afzali D., Taher M.A., Baghelani Y.M. (2016) Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Arabian J. Chem.* 9(1), S610–S615.
- [54] Yang X., Jia Z., Yang X.C., Li G., Liao X.J. (2017) Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples. *Saudi J. Biol. Sci.* 24(3), 589–594.
- [55] Shemirani F., Baghdadi M., Ramezani M., Jamali M. R. (2005) Determination of ultra trace amounts of bismuth in biological and water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS) after cloud point extraction. *Anal. Chim. Acta* 534(1), 163–169.
- [56] Yuan C.G., Jiang G.B., He B., Liu J.F. (2005) Preconcentration and determination of tin in water samples by using cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta* 150(3–4), 329–334.

- [57] Liang P., Sang H.B., Sun Z.M. (2006) Cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of manganese(II) and iron(III) in water samples. *J. Colloid Interface Sci.* 304(2), 486–490.
- [58] Maranhao T.D., Martendal E., Borges D.L.G., Carasek E., Weiz B., Curtius A.J. (2007) Cloud point extraction for the determination of lead and cadmium in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multivariate optimization using Box-Behnken design. *Spectrochim. Acta, Part B* 62(9), 1019–1027.
- [59] Hagarová I., Kubová J., Matúš P., Bujdoš M. (2008) Speciation of inorganic antimony in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after selective separation and preconcentration of antimony(III) with cloud point extraction. *Acta Chim. Slov.* 55(3), 528–534.
- [60] Matos G.D., dos Reis E.B., Costa A.C.S., Ferreira S.L.C. (2009) Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. *Microchem. J.* 92(2), 135–139.
- [61] Sounderajan (2010) Cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry of Se (IV)-3,3'-Diaminobenzidine for the estimation of trace amounts of Se (IV) and Se (VI) in environmental water samples and total selenium in animal blood and fish tissue samples. *J. Hazard. Mater.* 175(1–3), 666–672.
- [62] Xiang G.Q., Wen S.P., Wu X.Y., Liu Y.L., Jiang X.M., He L.J. (2011) Determination of trace cadmium in food samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Asian J. Chem.* 23(4), 1548–1552.
- [63] Baig J.A., Kazi T.G., Arain M.B., Afridi H.I., Mahar K.P. (2012) Quantification of arsenic in dialysate solution and scalp hair samples of kidney failure patients by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectroscopy. *J. AOAc Int.* 95(6) 1755–1760.
- [64] Mortada W.I., Mohammed M., El-Asmy A.A. (2013) Cloud point extraction for the determination of trace amounts of Pt(IV) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Methods* 5(2), 530–535.
- [65] Mortada W.I., Hassanien M.M., Donia A.F., Shokeir A.A. (2015) Application of cloud point extraction for cadmium in biological samples of occupationally exposed workers: relation between cadmium exposure and renal lesion. *Biol. Trace Elem. Res.* 168(2), 303–310.

- [66] Souza V.S., Teixeira L.S.G.; Bezerra M.A. (2016) Application of multivariate designs in the development of a method for vanadium determination in natural waters by HR-CS GF AAS after cloud-point extraction. *Microchem. J.* 129, 318–324.
- [67] de Andrade J.K., de Anrade C.K., Felsner M.L., Quinaia S.P., dos Anjos V.E. (2017) Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.* 133, 222–230.
- [68] Kreuning G., Maessen F.J.M.J. (1989) Effects of the solvent plasma load of various solvents on the extitation conditions in medium power inductively coupled plasmas. *Spectrochim. Acta, Part B* 44(4), 367–384.
- [69] Weir D.G., Blades M.W. (1994) Characteristics of an inductively-coupled argon plasma operating with organic aerosols. 2. Axial spatial profiles of solvent and analyte species in a chloroform-loaded plasma. *J. Anal. At. Spectrom.* 9(12), 1323–1334.
- [70] Weir D.G., Blades M.W. (1994) Characteristics of an inductively-coupled argon plasma operating with organic aerosols. 1. Spectral and spatial observations. *J. Anal. At. Spectrom.* 9(12), 1311–1322.
- [71] Botto R.I. (1993) Applications of ultrasonic nebulization in the analysis of petroleum and petrochemicals by inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 8(1), 51–57.
- [72] Brenner I.B., Plantz M., Zhu J.J., Zander A. (1997) Characterization of an ultrasonic nebulizer membrane separation interface with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements by solvent extraction - Invited lecture. *J. Anal. At. Spectrom.* 12(3), 273–279.
- [73] Wiederin D.R., Houk R.S., Winge R.K., D’Silva A.P. (1990) Introduction of organic – solvents into inductively coupled plasma by ultrasonic nebulization with cryogenic desolvation. *Anal. Chem.* 62(11), 1155–1160.
- [74] Molinero A.L., Castillo J.R., Chamorro P., Muniozguren J.M. (1997) Multivariate statistical characterization of the tolerance of argon inductively coupled plasmas to organic solvents. *Spectrochim. Acta, Part B* 52(1), 103–112.
- [75] Bertagnolli J.A., Neylan D.L., Hammergren D.D. (1993) Effect of surfactants on ICP analytical performance. *At. Spectrosc.* 14(1), 4–7.
- [76] De Jong N., Draye M., Favre-Reguillon A., LeBuzit G., Cote G., Foos J. (2005) Lanthanum(III) and gadolinium(III) separation by cloud point extraction. *J. Colloid Interface Sci.* 291(1), 303–306.

- [77] Shariati S., Yamini Y. (2006) Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES. *J. Colloid Interface Sci.* 298(1), 419–425.
- [78] Shemirani F., Yousefi S.R. (2007) Selective extraction and preconcentration of cerium(IV) in water samples by cloud point extraction and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchim. Acta* 157(3–4), 223–227.
- [79] Tavakoli L., Yamini Y., Ebrahimzadeh H., Nezhadali A., Shariati S., Nourmohammadian F. (2008) Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES. *J. Hazard. Mater.* 152(2), 737–743.
- [80] Silva E.L., Roldan P.D., Giné M.F. (2009) Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Hazard. Mater.* 171(1–3), 1133–1138.
- [81] Depoi F.D., Bentlin F.R.S., Pozebon D. (2010) Methodology for Hg determination in honey using cloud point extraction and cold vapour-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Anal. Methods* 2(2), 180–185.
- [82] Sun M., Wu Q. (2011) Determination of trace bismuth in human serum by cloud point extraction coupled flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Hazard. Mater.* 192(3), 935–939.
- [83] Shoaee H., Roshdi M., Khanlarzadeh N., Beiraghi A. (2012) Simultaneous preconcentration of copper and mercury in water samples by cloud point extraction and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B* 98, 70–75.
- [84] Silva F.L.F., Matos W.O., Lopes G.S. (2015) Determination of cadmium, cobalt, copper, lead, nickel and zinc contents in saline produced water from the petroleum industry by ICP OES after cloud point extraction. *Anal. Methods* 7(23), 9844–9849.
- [85] dos Santos L., dos Santos Q.O., Moreno I., Novaes C.G., dos Santos M.J.S., Bezerra M.A. (2016) Multivariate optimization of a simultaneous cloud point extraction procedure of Cd, Cu and Ni from sediments samples and determination by ICP OES. *J. Brazil. Chem. Soc.* 27(4), 745–752.

2. Nové prístupy k CPE

Obsah

2.1 Úvod	38
2.2 Postupy šetriace čas	39
2.2.1 „Rapidly synergistic“ CPE (RS-CPE)	40
2.2.2 „Flow-based“ CPE	42
2.2.3 „Ultrasound-assisted“ CPE (UA-CPE)	43
2.2.4 „Microwave-assisted“ CPE (MW-CPE)	44
2.3 Postupy vynechávajúce metanolické roztoky	45
2.3.1 „Dual“ CPE (d-CPE)	45
2.4 Postupy zvyšujúce selektivitu stanovenia	47
2.4.1 „Displacement“ CPE (D-CPE)	47
2.5 Klasická CPE využitá pri selektívnej separácii a prekoncentracii nanočastíc kovov ..	47
2.6 Záver	50
Použitá literatúra	56

2.1 Úvod

Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov („cloud point extraction“ – 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 jedнокrokovovo, 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. Uvedený čas sa skladá z času potrebného na zreagovanie komplexotvorného činidla so sledovaným analytom (tento krok je však rýchly; často postačuje 1 min), nasleduje inkubácia pri teplote nad teplotou potrebnou na vytvorenie zákalu (najčastejšie vo vodných kúpeľoch; tento krok trvá 10–15 min), ďalej je to urýchlenie fázovej separácie (najčastejšie s využitím centrifugácie; tento krok takisto často trvá 10–15 min), ďalším krokom je zvýšenie viskozity tenzidom obohatenej fázy (najčastejšie v ľadovom kúpeli; a opäť sú často opisované časy 10–15 min) a nakoniec odstránenie vodnej fázy (najčastejšie jednoduchou dekantáciou). Získaná vysoko viskózna tenzidom obohatená fáza („surfactant-rich phase“ – SRP) sa následne vhodne upravuje tak, aby ju bolo možné nainjektovať do zvoleného detektora. V prípade spektrometrických metód využívajúcich indukčne viazanú plazmu (ICP), býva SRP najčastejšie rozložená s využitím mikrovlnového žiarenia alebo sa riedi priamo koncentrovanými minerálnymi kyselinami. V prípade atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou (FAAS) a atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS) sa najčastejšie pridávajú metanolicke roztoky zriedených minerálnych kyselín. Tento opis odhaľuje úskalia klasických CPE postupov. Snaha urýchliť celý postup viedla k návrhu oveľa rýchlejších postupov v technickom prevedení „rapidly synergistic“ 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 trepania. Úspora času bola opísaná aj v prevedeniach „flow-based“ CPE (CPE v prietokovom usporiadaní), kde okrem vynechania centrifugácie boli často opisované aj oveľa nižšie zried'ovacie faktory. Využitie ultrazvuku alebo mikrovlnového žiarenia v postupoch „ultrasound-assisted“ CPE (CPE podporovaná ultrazvukom) a „microwave-assisted“ CPE (CPE podporovaná mikrovlnami) vedie k urýchleniu tvorby zákalu, čo sa takisto hodnotí pozitívne s ohľadom na úsporu času. Snaha vynechať metanolicke roztoky viedla k návrhu dvojnásobne dlhých postupov, kde sa používajú dva klasické CPE postupy za sebou, tzv. „dual“ CPE (duálna CPE). V tomto prípade je analyt spätne extrahovaný do vodnej fázy. Pri separácii a prekoncentracii ultrastopových analytov

v komplexných matriciach sa pozitívne hodnotili postupy tzv. „displacement“ CPE (vytesňovacia CPE), kde je dôležitým parametrom konštanta stability vzniknutého komplexu sledovaného iónu s použitým činidlom. Na záver tejto časti možno zhrnúť, že nové trendy v CPE separácii a prekoncentracii mali za cieľ zredukovať čas, zvýšiť selektivitu stanovenia alebo vynechať metanolicke roztoky. Uvedené prevedenia CPE budú rozdiskutované v nasledujúcich kapitolách.

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 prekoncentračné 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. Využitie klasických CPE postupov pri selektívnej separácii a prekoncentracii nanočastíc kovov bude rozdiskutované v poslednej časti tejto monografie.

2.2 Postupy šetriace čas

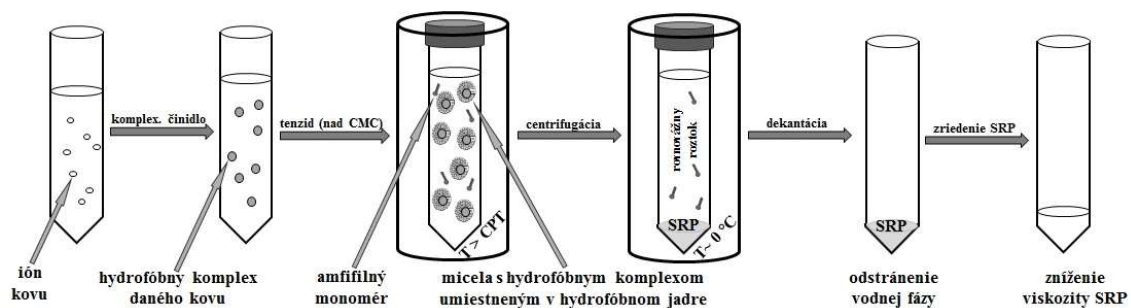
Snaha urýchliť extrakčný postup využívajúci tenzidy vedie k návrhu nových prevedení tejto techniky. Keďže úprava vzorky pred samotnou analýzou je častokrát najzdĺhavejší úsek celého analytického postupu, redukcia času v tomto prípade zohráva dôležitú úlohu, čo je v súčasnosti nezanedbateľné kritérium, ktoré môže rozhodnúť o využívaní práve uvedenej extrakčnej techniky.

Na tomto mieste by bolo vhodné podotknúť, že určitá snaha použiť vhodné slovenské ekvivalenty pre výstižný opis všetkých nových prevedení tejto extrakčnej techniky je uvedená v úvode tejto časti, v ďalšom texte však budú použité ich anglické názvy.

2.2.1 „Rapidly synergistic“ CPE (RS-CPE)

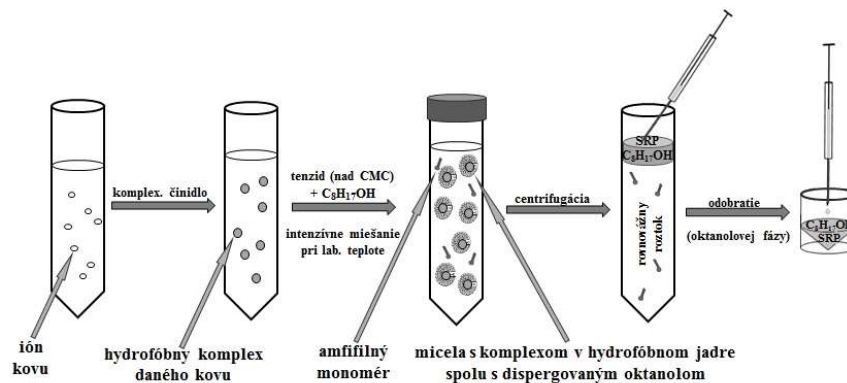
Značnú úsporu času možno vyzdvihnúť v prípade „rapidly synergistic“ CPE (RS-CPE), kde po pridaní zanedbateľného objemu oktanolu (často je to 10 μ l) možno CPE uskutočniť pri laboratórnej teplote a k tvorbe SRP dochádza už po 1 minúte intenzívneho trepania [1–8]. Oktanol v tomto prípade funguje ako synergické činidlo, ktoré umožňuje značne znížiť teplotu potrebnú na vytvorenie zákalu („cloud point temperature“ – CPT). 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) [1]. Táto vylepšená extrakčná technika bola využitá v spojení so spektrofotometrickou detekciou pri stanovení stopovej Cu v rôznych vodách a niektorých potravinách [1]. Rovnaký tenzid bol použitý v RS-CPE postupe pri stanovení stopového Bi v spojení s FAAS detekciou [2]. Vo všetkých ostatných publikovaných prácach opisujúcich RS-CPE je využívaný tenzid Triton X-114 [3–10], ktorého CPT sa pohybuje medzi 23–25 °C [11]. S využitím uvedeného tenzidu boli vypracované spoľahlivé RS-CPE postupy pre stanovenie stopového Pb [3] a stopového Ni [10] v spojení s FAAS detekciou. Spojenie RS-CPE a spektrofotometrickej detekcie pre stanovenie stopového Co možno nájsť v ďalšej práci [4]. V prípade použitia FAAS detekcie a pneumatických zhmlovačov, bolo opisované hromadenie organickej fázy v odpadových hadiciach. Tomuto problému sa bolo možné vyhnúť v prípade použitia „termspray flame furnace“ AAS (TS-FF-AAS), ktorá bola použitá po RS-CPE separácii a prekoncentracii stopovej Cu [5]. ETAAS využívajúca wolfrámovú cievku („W-coil“ ETAAS) bola použitá po RS-CPE separácii a prekoncentracii stopového Ni z rôznych vzoriek vôd [6]. Zaujímavou aplikáciou využívajúcou RS-CPE bolo stanovenie stopového Pb vo vodách a potravinách bez použitia komplexotvorného činidla v spojení s FAAS detekciou [7]. Dva postupy, a to RS-CPE a „ultrasound-assisted“ CPE (UA-CPE) boli vypracované pre separáciu a prekoncentraciu stopového Se pred jeho spektrofotometrickým stanovením [8]. V najnovšej publikovanej práci, v ktorej je RS-CPE prevedenie spojené s využitím ultrazvuku („ultrasound-assisted rapidly synergistic“ CPE – UARS-CPE), kde pre následné stanovenie Co je použitý prenosný ETAAS spektrometer s už spomínanou wolfrámovou cievkou možno vidieť snahu využiť prenosný spektrometer pri analýze stopového analytu priamo na mieste odberu vzorky spolu s jeho rýchlym a spoľahlivým nakoncentrovaním [9].

Na Obr. 2.1 je schématicky znázornený klasický CPE postup, kde k zahrievaniu nad CPT dochádza najčastejšie v termostatovaných vodných kúpeľoch, čo zvyčajne trvá 10–15 min a nasleduje ľadový kúpeľ na zvýšenie viskozity SRP, čo trvá zvyčajne podobne dlho. Pre porovnanie je na Obr. 2.2 schématicky znázornený RS-CPE postup, kde prvé tri znázornené kroky sa udejú rýchlo a už 1 min intenzívneho trepania postačuje na vytvorenie SRP a odpadá použitie ľadového kúpeľa. Centrifugácia je rovnaká v oboch postupoch. Po centrifugácii je oktanolová fáza vrchnou vrstvou a vodná fáza spodnou vrstvou. Odstrániť možno buď vodnú fázu (rovnovážny roztok) opatrne s využitím injekčnej striekačky a následne k oktanolovej fáze pridať vhodné zriedňovacie činidlo (etanol [1], metanol [8], 1 M HNO₃ v metanole [2–4,7, 10]) alebo je možné injekčnou striekačkou odobrať oktanolovú fázu a z nej priamo dávkovať potrebný objem do použitého spektrometra (bez ďalšieho zriedenia) [6,9]. Táto možnosť je schématicky znázornená na Obr. 2.2.



CMC: kritická micelárna koncentrácia; CPT: teplota potrebná na vytvorenie zákalu; SRP: tenzidom obohatená fáza

Obr. 2.1 Schématické znázornenie postupu pri klasickej CPE kovov.



CMC: kritická micelárna koncentrácia; C₆H₁₁-OH: oktanol; SRP: tenzidom obohatená fáza

Obr. 2.2 Schématické znázornenie postupu pri RS-CPE kovov.

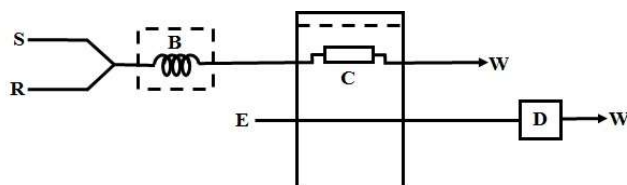
2.2.2 „Flow based“ CPE

V prípade „flow-based“ CPE možno tiež hovoriť o časovej úspore, avšak zahriatie a vytvorenie zrážaku ako aj retencia SRP sú kritickými aspektami v prietokovom usporiadaní CPE so zvoleným detektorom [12]. Prietokové usporiadanie bolo navrhnuté v snahe ušetriť čas, ktorý je v klasickom prevedení venovaný centrifugácii a v snahe znížiť zriedňovací faktor. K vytvoreniu zrážaku v týchto prípadoch bolo možné použiť externé zahrievanie [13], prídavok solí (ako napríklad zmes dodecylsírnanu sodného a chloridu sodného [14], samotného chloridu sodného [15] alebo síranu sodného [16]) alebo kombináciu oboch prístupov [17]. Minikolóny použité v týchto usporiadaniach na zachytenie SRP boli najčastejšie naplnené bavlnou [13–18], ale boli opísané aj aplikácie využívajúce polystyrén [19], polyuretán [20] alebo silikagél [21]. Elučnými činidlami boli horúca voda [17], acetonitril [18,21], tetrahydrofurán [13], zriedená kyselina sírová [15], zriedená kyselina dusičná [22], zmes kyseliny dusičnej a acetónu [14] alebo zmes kyseliny dusičnej a metanolu [23].

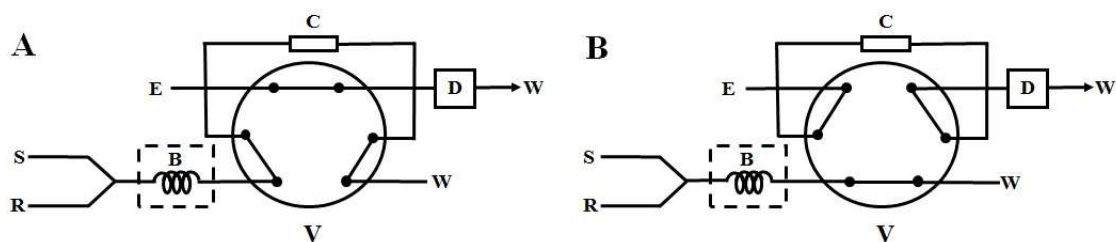
V nedávno publikovanom prehľade [24] sú detailne opísané a zhodnotené výhody aj obmedzenia takéhoto prietokového usporiadania so zameraním hlavne na iónové anorganické analyty pred ich stanovením spektrometrickými metódami.

Výhody spojenia prietokového usporiadania s CPE postupmi možno zhrnúť nasledovne: mechanizácia a automatizácia, zvýšená presnosť a nízka spotreba reagenčných činidiel v spojení s extrakciami spĺňajúcimi princípy zelenej chémie a dosahovanými vysokými prekoncentračnými faktormi [24].

Jednu z možností prietokového usporiadania možno vidieť schématicky znázornenú na Obr. 2.3. Zapojenie dávkovacieho ventilu v takomto usporiadaní pri zachytení SRP v minikolóne možno vidieť na Obr. 2.4 (A) a zapojenie pri elúcii SRP z minikolóny možno vidieť na Obr. 2.4 (B).



Obr. 2.3 Schématické znázornenie jednej z možností separácie a elúcie SRP v prietokovom usporiadaní CPE („flow-based“ CPE) [24]. S – vzorka; R – komplexotvorné činidlo/tenzid; E – elučné činidlo; C – minikolóna na zachytenie SRP; B – cievkový reaktor (prerušovaná čiara znázorňuje možnosť zahrievania daného zariadenia); D – detekčný systém; W – odpad.



Obr. 2.4 Zapojenie dávkovacieho ventilu v prietokovom usporiadaní CPE („flow-based“ CPE), pri zachytení SRP na minikolóny (A) a pri elúcii SRP z minikolóny (B) [24]. V – dávkovací ventil; ostatné symboly sú totožné so symbolmi uvedenými na Obr. 3.

2.2.3 „Ultrasound-assisted“ CPE (UA-CPE)

Ultrazvuk je typ energie, ktorý je nápomocný pri mnohých postupoch využívaných v analytických laboratóriách. Môže ísť o určité predbežné operácie (napríklad čistenie, odplynenie, rozprašovanie), ale predovšetkým napomáha pri predúprave tuhých vzoriek (napríklad rozklad, lúhovanie, tvorba suspenzií), kvapalých vzoriek (napríklad extrakcia v systéme kvapalina-kvapalina, emulgácia, homogenizácia) alebo napomáha pri úprave heterogénnych vzoriek (napríklad filtrácia, agregácia, rozpúšťanie tuhých zložiek, kryštalizácia, zrážanie, odpeňovanie, odplynenie) [25]. V publikovaných prácach sa uvádza, že využitie ultrazvuku v postupoch „ultrasound-assisted“ CPE (UA-CPE) vedie k urýchleniu tvorby zákalu tým, že dochádza k zvýšeniu intenzity a rýchlosti interakcií medzi tenzidom a vodnou fázou. 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 reakciu [26]. Zmes dvoch neiónových tenzidov bola použitá pri vypracovaní UA-CPE postupu pre separáciu a prekoncentráciu Cd a Pb pred ich stanovením FAAS [27]. Vypracovaný postup značne urýchlil fázovú separáciu a zlepšil výťažnosti sledovaných analytov. Selektívne stanovenie As(V) v prítomnosti značného nadbytku As(III) pred jeho stanovením metódou FAAS s využitím neiónového tenzidu PONPE 7.5 bolo opísané v ďalšej práci [28]. Stopový V v morskej uhorke bol spoľahlivo stanovený s využitím UA-CPE postupu v spojení s ETAAS detekciou [29]. Porovnanie dvoch extrakčných postupov využívajúcich ultrazvuk, a to UA-CPE a UA-DLLME („ultrasound-assisted dispersive liquid liquid microextraction“) možno nájsť pri stanovení stopovej Cu v rôznych vzorkách vôd, s využitím spektrofotometrickej detekcie [30]. Stopové koncentrácie Mn, Zn a Sn v rôznych

potravinách boli stanovené metódou FAAS po ich nakoncentrovaní s využitím UA-CPE, kde pre tvorbu SRP bol použitý neiónový tenzid Tween 20 [31]. Stopové koncentrácie Sn a Sb v rôznych potravinách a nápojoch s využitím neiónového tenzidu PONPE 7.5 a FAAS detekcie možno nájsť aj v nedávno publikovanej práci [32].

Jednotlivé kroky UA-CPE postupu sú v podstate rovnaké ako v klasickom CPE postupe uvedenom na Obr. 11, avšak v tomto prípade je namiesto vodného kúpeľa použitý ultrazvuk. Dovolím si poznamenať, že aj napriek tomu, že autori vyzdvihujú urýchlenie UA-CPE v porovnaní s klasickou CPE, možno zaváhať. V opisovaných postupoch sa časy „ultrazvukového pobytu“ zvyčajne uvádzajú od 5 až do 25 min, centrifugácia trvá zvyčajne 10 min a 5 min časy sa uvádzajú pri ľadových kúpeľoch. Zaujímavým zistením je nastavenie inkubačnej teploty pri neiónovom tenzide Triton X-100, kde autori [29] použili teplotu 50 °C (CPT pre Triton X-100 sa uvádza 65 °C), pričom neuvádzajú žiadny špeciálny prídavok solí, ktorý by napomohol znížiť teplotu potrebnú na vytvorenie zákalu. Naopak príliš vysokú teplotu uvádzajú autori [30] pri neiónovom tenzide Triton X-114, a to 55 °C, kde bežne postačujú teploty už mierne nad 25 °C.

2.2.4 „Microwave-assisted“ CPE (MW-CPE)

Využitie mikrovlnového žiarenia umožňuje lepšiu kontrolu chemických reakcií uskutočnených za vysokých teplôt a tlakov, a tiež urýchľuje prenos tepla. V analytických postupoch prispieva k významnému zníženiu spotreby nebezpečných činidiel ako aj k zníženiu vyprodukovaného odpadu. V prípade CPE postupov, kedy hovoríme o „microwave-assisted“ CPE (MW-CPE), autori opisujú urýchlenie fázovej separácie pri nižších reakčných teplotách. V literatúre možno nájsť využitie týchto postupov pri separácii platinových kovov pred ich stanovením metódou ICP-MS [33–36]. Použitím MW-CPE s 2-merkaptobenzotiazolom (2-MBT) sa podarilo získať spoľahlivé výsledky pre Rh, Pd a Pt [33,34]. Mierne modifikovaný postup [34], umožnil odstrániť interferencie spôsobené hafniom (179)Hf(16)O a následne bol použitý pri stanovení Pt v uhoľných koksoch pomocou ICP-MS [35]. Interferencie pri komplexácii platinových kovov a Au s 2-MBT spôsobené kyselinou dusičnou boli potlačené prídavkom kyseliny aminosulfónovej [36]. Zvýšenie extrakčných výťažností bolo zaznamenané v prípade všetkých sledovaných analytov okrem Ir, kde výťažnosti neprekročili 40 % [36]. V rýchlom MW-CPE postupe pre stanovenie ultrastopových koncentrácií Au a Tl vo vodách a pôdach nebolo použité

žiadne komplexotvorné činidlo a pre tvorbu SRP bola použitá zmes neiónového tenzidu Triton X-114 a iónového tenzidu cetyltrimetylamóniumbromidu (CTAB) [37].

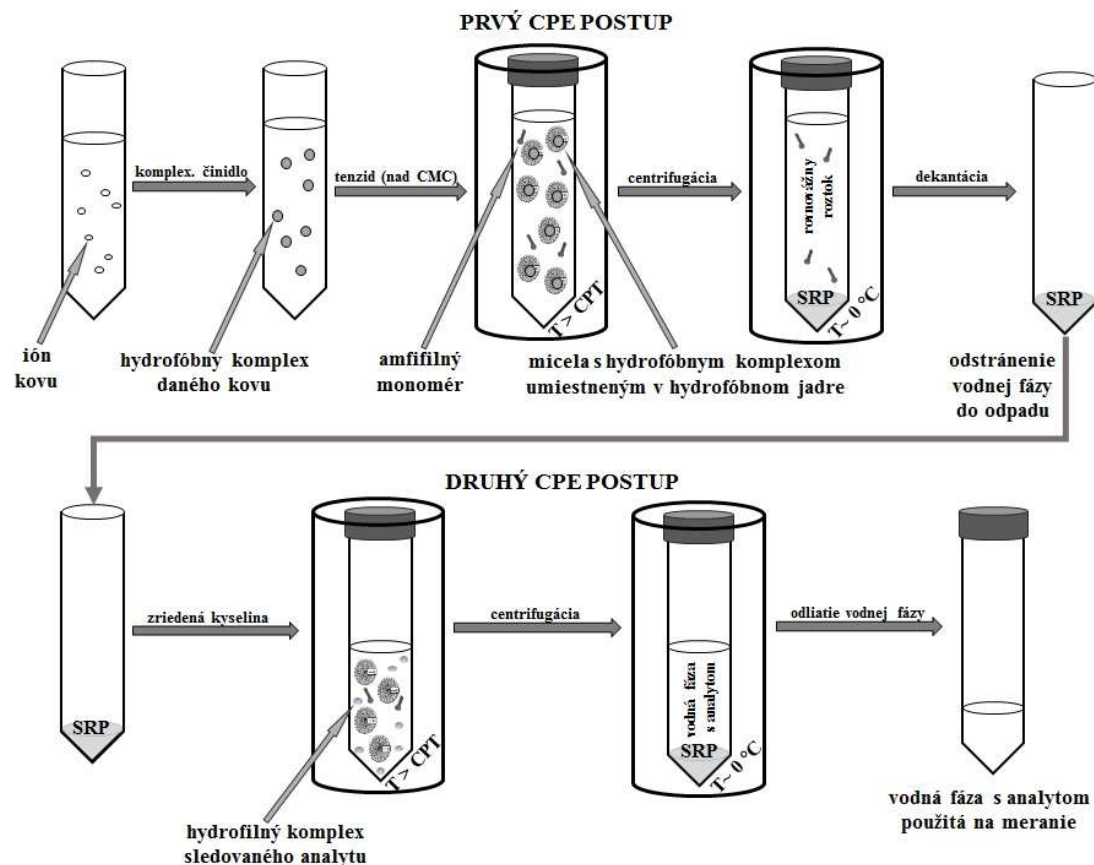
2.3 Postupy vynechávajúce metanolické roztoky

Výsledkom klasického CPE postupu je vysoko viskózna tenzidom obohatená fáza (SRP). Pred samotnou kvantifikáciou sledovaného analytu a bezproblémové dávkovanie SRP do zvoleného spektrometra je preto nevyhnutné takúto fázu nariediť. Najčastejšie sa používajú metanolické alebo etanolické roztoky zriedených mineálnych kyselín (najčastejšie HNO₃ alebo HCl). Zatiaľ čo v prípade FAAS a ETAAS detekcie neboli opísané žiadne problémy spojené s používaním spomenutých organických činidiel, v prípade detekčných metód využívajúcich indukčne viazanú plazmu tomu bolo práve naopak.

2.3.1 „Dual“ CPE (d-CPE)

Dvojnásobne dlhé postupy, ktoré však vedú k vynechaniu metanolických (alebo etanolických) roztokov, v „dual“ CPE (d-CPE) boli navrhnuté práve v snahe využiť detekčné metódy využívajúce indukčne viazanú plazmu [38]. V tomto prípade sa používajú dva klasické CPE postupy za sebou, kde je analyt spätne extrahovaný do vodnej fázy [39]. Prvý CPE postup je klasický a po prídavku tenzidu a zahriatí nad CPT sa v tenzidom obohatenej fáze nachádzajú rôzne hydrofóbne zlúčeniny ako aj hydrofóbne komplexy sledovaných iónov kovov. Po centrifugácii sa odstráni vodná fáza najčastejšie dekantáciou. K získanej SRP sa nepridáva zriedovacie činidlo, ale nasleduje druhý CPE postup, kde sa pridáva špecifický ligand, ktorý vytvorí hydrofílny komplex so sledovaným analytom. Po inkubácii v termostatovanom vodnom kúpeli a následnej centrifugácii sa sledovaný analyt nachádza vo vodnej fáze (schématicky znázornené na Obr. 2.5). Takto pripravený extrakt je injektovaný do spektrometra a neovplyvňuje základné charakteristiky plazmy. Postup umožňujúci simultánne separovať a prekoncentrovať Cd, Co, Ni, Pb, Zn a Cu pred ich stanovením metódou ICP-OES [38] alebo Cr, Ga, Ag, Cd, Mn, Fe, In, Cu, Ni, Co, Pb a Zn pred ich stanovením metódou ICP-MS [40] možno považovať za ideálne príklady vhodného využitia d-CPE postupu. Práce využívajúce d-CPE postup na prekoncentráciu As, Cd, Ni a Pb pred ich stanovením metódou ETAAS [41] alebo prekoncentráciu stopovej Cu [42], stopového Pb [43] alebo stopového Mn [44] pred ich stanovením metódou FAAS možno považovať za zbytočne dlhé a to z toho dôvodu, že v prípade použitia uvedených detekčných metód neboli v literatúre opísané žiadne nežiaduce

efekty pri injektovaní metanolických roztokov. V posledne menovaných prácach možno vyzdvihnúť to, že toxické prvky pred ETAAS stanovením boli prekoncentrované z umelých slín, ktoré boli použité na extrakciu daných prvkov z rôznych žuvacích tabakov [41]. Stopová Cu bola kvantifikovaná v krvnom sére pacientov s vírusovou hepatítidou [42]. Pri návrhu d-CPE postupu pre separáciu a prekoncentráciu stopového Pb vo vzorkách potravín nebolo použité žiadne komplexotvorné činidlo [43]. Spoľahlivý d-CPE postup v prípade stopového Mn bol použitý pri jeho kvantifikácii vo vzorkách vlasov pacientov s Parkinsonovou chorobou [44]. Negatívny vplyv tenzidov v prípade techniky generovania hydridov v spojení s atómovou fluorescenčnou spektrometriou (HG-AFS) viedol k optimalizácii d-CPE postupu pre kvantifikáciu stopového Se vo vzorkách potravín [45]. Nadmerné penenie spôsobené tenzidom bolo možné odstrániť prídavkom značného nadbytku antipeniaceho činidla, ale neúplná tvorba H_2Se z komplexu, ktorý bol vytvorený po reakcii Se(IV) a pyrolidínditiokarbamátom amónnym (APDC) predstavovala vážny problém. V tomto prípade spätná extrakcia Se do vodnej fázy viedla k získaniu spoľahlivých výsledkov [45].



Obr. 2.5 Schématické znázornenie postupu pri d-CPE kovov.

2.4 Postupy zvyšujúce selektivitu stanovenia

Použitie komplexotvorných činidiel je v prípade iónových analytov pri vypracovávaní spoľahlivého CPE postupu takmer nevyhnutnosťou. V literatúre možno nájsť práce, v ktorých komplexotvorné činidlo použité nebolo, ale takých prác je veľmi málo. Častokrát sa používané činidlá vyznačujú nízkou selektivitou voči sledovanému iónu. To znamená možnosť konkurenčných reakcií daného činidla s inými koexistujúcimi iónmi a sledovaným analytom, čo následne môže viesť k nežiadúcim interferenciám. Určité riešenie ponúka použitie maskovacieho činidla pre koexistujúce ióny alebo použitie dostatočného nadbytku použitého komplexotvorného činidla, čo však môže viesť k zvýšenému riziku kontaminácie. Určitý nový prístup predstavuje využitie rozdielov v stabilite komplexov použitého komplexotvorného činidla s rôznymi iónmi kovov

2.4.1 „Displacement“ CPE (D-CPE)

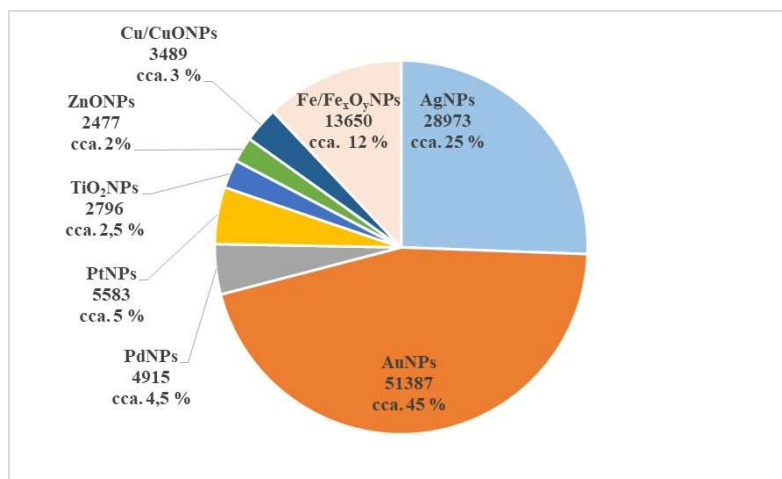
V prípade „displacement“ CPE (D-CPE) je dôležitým parametrom konštanta stability vzniknutého komplexu sledovaného iónu s použitým činidlom. Princíp spočíva vo vytesnení kovu z komplexu s nižšou konštantou stability kovom, ktorého konštanta stability vzniknutého komplexu s daným činidlom je vyššia. Vo všetkých publikovaných prácach využívajúcich tento princíp bol použitý ako komplexotvorné činidlo dietylditiokarbamát (DDTC). Takýto postup bolo možné urobiť v dvoch krokoch [46,47], ale bol opísaný aj jednokrokový D-CPE postup [48]. Dvojkrokový postup možno zilustrovať reakciou Cu a DDTC v prvom kroku a následne použiť Cu-DDTC komplex v druhom kroku pre selektívnu separáciu a nakoncentrovanie Ag z rôznych pôd a hornín [46] alebo reakciou Zn a DDTC v prvom kroku následne použiť Zn-DDTC komplex pri selektívnej separácii a nakoncentrovaní Pb z rôznych čajov a pôd [47]. V snahe zjednodušiť dvojkrokový postup, bol navrhnutý jednokrokový postup, kde zohrával dôležitú úlohu sled pridávaných reakčných činidiel [48]. Po optimalizácii celého postupu bolo možné uskutočniť simultánnu separáciu a prekoncentráciu Cu a Ag z pôd, morskej vody a vysoko čistých solí, čo možno považovať za naozaj komplikované matrice [48].

2.5 Klasická CPE využitá pri selektívnej separácii a prekoncentracii nanočastíc kovov

V prípade separácie a následnej kvantifikácie nanočastíc kovov a oxidov kovov boli doposiaľ publikované iba klasické CPE postupy pozostávajúce z krokov schématicky znázornených

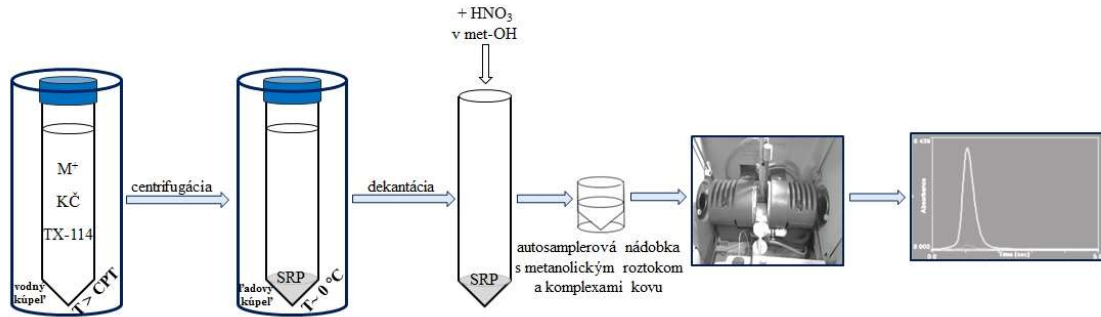
na Obr. 11. Avšak využitie týchto postupov na separáciu a prekoncentráciu nanočastíc kovov pred ich spektrometrickou detekciou možno jednoznačne považovať za najnovšiu a sľubnú alternatívu v smerovaní týchto extrakcií využiteľnú na spoľahlivú kvantifikáciu študovaných nanočastíc kovov. Práve preto je aj táto časť zaradená medzi nové trendy v smerovaní CPE.

Nanovedy a nanotechnológie sú v súčasnosti nepochybne najrýchlejšie sa rozvíjajúce vedné disciplíny. Výskum v tejto oblasti je zameraný na tvorbu, manipuláciu a použitie rôznych nanomateriálov (ich rozmery sa pohybujú od 1 do 100 nm). Môže ísť o nanočastice („nanoparticles“ – NPs), nanovrstvy („nanolayers“ – NLs) alebo nanotuby („nanotubes“ – NTs) [49]. Medzi nanočasticami, kovy (ako napr. Au, Ag, Cu, Fe), oxidy kovov (ako napr. TiO₂, ZnO, CuO, Fe_xO_y) a iné kovy obsahujúce nanočastice („quantum dots“ – QDs; ako napr. CdSe, ZnS) sú klasifikované ako nanočastice kovov („metallic nanoparticles“ – MNPs) [50,51]. Z dôvodu svojich unikátnych fyzikálno-chemických, biologických, magnetických a optických vlastností nachádzajú v súčasnosti nanočastice využitie naozaj v rôznych priemyselných odvetviach, medicínskej diagnostike alebo farmaceutickom priemysle [52,53]. Porovnanie počtu publikácií, ktoré boli venované rôznym nanočasticiam kovov v databáze „ISI Web of Knowledge (Web of Science)“ v januári 2017 s využitím kľúčových slov uvedených v popise pod obrázkom možno vidieť na Obr. 2.6.



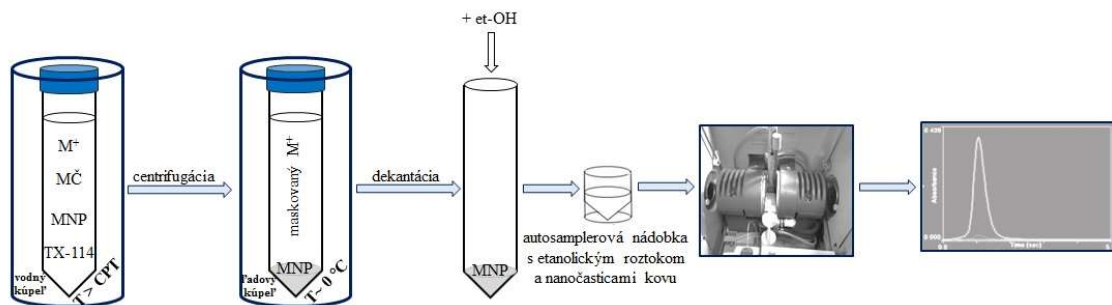
Obr. 2.6 Počty publikácií venované rôznym nanočasticiam kovov. Databáza „ISI Web of Knowledge (Web of Science)“, január 2017 [54]. Použité kľúčové slová: „gold nanoparticles“; „silver nanoparticles“; „iron nanoparticles“ alebo „iron oxide nanoparticles“; „copper nanoparticles“ alebo „copper oxide nanoparticles“; „zinc oxide nanoparticles“; „titanium dioxide nanoparticles“; „platinum nanoparticles“; „palladium nanoparticles“.

Značné používanie nanočastíc kovov vedie a aj bude viesť k ich stále sa zvyšujúcim koncentráciám v rôznych zložkách životného prostredia. Tento fakt spolu s potvrdenými negatívnymi vplyvmi na živé organizmy [55] vedie jednak k snahe spoľahlivo kvantifikovať ich koncentrácie v reálnych komplexných maticiach [56], ale špeciálna pozornosť je venovaná aj rozlíšeniu medzi NPs a ich iónovými špeciami [57]. 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 [58]. Separácia AgNPs z prírodných vôd a rôznych antibakteriálnych produktov s využitím CPE bola opísaná aj v ďalších prácach [59,60]. Po separácii nasledoval rozklad získaného extraktu s využitím mikrovlnového žiarenia a detekcia ICP-MS. Využitie ICP-MS detekcie bolo opísané aj po separácii ZnONPs [61] a CuONPs [62,63]. Bez rozkladu, pri použití ETAAS detekcie po CPE separácii, bolo možné spoľahlivo kvantifikovať AuNPs [64,65] a AgNPs [66]. V prípade využitia ETAAS detekcie, bola SRP nariadená prídavkom etanolu [64,66]. Nedávno publikované postupy CPE separácie v spojení s chemiluminiscenčnou (CL) detekciou pre kvantifikáciu ultrastopových koncentrácií AgNPs, AuNPs, Fe₃O₄NPs, ale aj ich iónov viedli k vysokým extrakčným výťažnostiam a nízkym medziam stanovenia [67]. 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 tiokyanid amónny [64] alebo tiosíran sodný [65]. Schématické znázornenie klasického postupu pre CPE separáciu a prekoncentráciu iónov kovov pred ich stanovením metódou ETAAS je uvedené na Obr. 2.7. Pre porovnanie je na Obr. 2.8 schématicky znázornený klasický postup pre CPE separáciu a prekoncentráciu nanočastíc kovov pred ich stanovením metódou ETAAS. Jednotlivé kroky daného postupu sú takmer identické na oboch obrázkoch, 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 hydrofóbneho komplexu sledovaného iónu s použitým komplexotvorným činidlom a takto 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.



M^+ : ión kovu; $K\check{C}$: komplexotvorné činidlo; $TX-114$: Triton X-114; T : teplota; CPT : teplota potrebná na vytvorenie zákalu; SRP : tenzidom obohatená fáza

Obr. 2.7 Schématické znázornenie CPE postupu na separáciu a preconcentráciu iónov kovov pred ich kvantifikáciou metódou ETAAS. Komplexotvorné činidlo je použité na vytvorenie hydrofóbného komplexu sledovaného iónu a takto vytvorený komplex je odseparovaný v tenzidom obohatenej fáze.



M^+ : ión kovu; $M\check{C}$: maskovacie činidlo; MNP : nanočastica kovu; $TX-114$: Triton X-114; T : teplota; CPT : teplota potrebná na vytvorenie zákalu

Obr. 8 Schématické znázornenie CPE postupu na separáciu a preconcentráciu nanočastíc kovov v prítomnosti ich iónových špecií pred ich kvantifikáciou metódou ETAAS. Maskovacie činidlo je použité na vytvorenie nabitého komplexu príslušného iónu kovu a takto vytvorený komplex sa nachádza vo vodnej fáze a následne je odstránený.

2.6 Záver

Porovnanie niektorých experimentálnych parametrov a dosiahnutých analytických charakteristík pre CPE postupy opisované v kapitolách 2.2–2.4 možno vidieť v Tab. 2.1. Z uvedeného je zrejmé, že extrakčný čas je značne zredukovaný v prípade „rapidly synergistic“ CPE, kde už 1 min intenzívneho trepania vedie k získaniu spoľahlivých výsledkov. Ak použitý detekčný systém netoleruje organické činidlá, možno použiť síce dvojnásobne dlhšie extrakčné postupy, ale spätná extrakcia sledovaného analytu do vodnej fázy vedie k odstráneniu uvedeného problému. Zvýšenie selektivity stanovenia pri separácii stopového analytu

z komplikovanej matrice je značnou výhodou využitie „displacement“ CPE postupov. V prípade použitia iného typu ohrevu ako je termostatovaný vodný kúpeľ, v postupoch „microwave-assisted“ CPE bolo opísané urýchlenie tvorby zákalu. Rovnaké pozitívum bolo opísané aj v prípade „ultrasound-assisted“ CPE postupov. Prietokové usporiadanie „flow-based“ CPE bolo navrhnuté v snahe ušetriť čas, ktorý je v klasickom prevedení venovaný centrifugácii a v snahe znížiť zried'ovací faktor.

Tab. 2.1 Porovnanie niektorých experimentálnych parametrov a dosiahnutých analytických charakteristík pre CPE postupy opísované v kapitolách 2.2–2.4.

Extrakčný postup	Analyt	Tenzid	Teplota (°C)	Čas (min)	PF ^a	LOD ^b (µg/l)	Detekčná metóda	Lit.
CPE	Co	TX-114	40	25	10	1,40	FAAS	[68]
CPE	Ni	TX-114	40	25	13,3	1,00	FAAS	[68]
CPE	Cd	TX-114	60	25	42	0,37	FAAS	[69]
CPE	Ni	TX-114	60	25	40	2,60	FAAS	[69]
CPE	Zn	TX-114	60	25	43	2,30	FAAS	[69]]
CPE	Sb	TX-114	40	20	28	0,03	ETAAS	[70]
RS-CPE	Cu	TX-100	20	1	18	0,40	UV-Vis	[3]
RS-CPE	Pb	TX-114	20	1	40	1,60	FAAS	[7]
RS-CPE	Se	TX-114	20	1	124	0,20	UV-Vis	[8]
UA-CPE	Cr	CTAB	NZ	2	20	12,0	UV-Vis	[26]
UA-CPE	Pb	NP-7 a NP-9	NZ	NZ	57	0,50	FAAS	[27]
UA-CPE	Cd	NP-7 a NP-9	NZ	NZ	63	0,28	FAAS	[27]
UA-CPE	Se	TX-114	50	20	10	0,30	UV-Vis	[8]
MW-CPE	Rh	TX-100	NZ	10	8	0,01	ICP-MS	[34]
MW-CPE	Pd	TX-100	NZ	10	8	0,05	ICP-MS	[34]
MW-CPE	Pt	TX-100	NZ	10	8	0,06	ICP-MS	[34]
MW-CPE	Pt	TX-100	90	5	NZ	NZ	ICP-MS	[35]
MW-CPE	Au	TX-114 a CTAB	NZ	NZ	125	0,12 ^c	ICP-MS	[37]
MW-CPE	Tl	TX-114 a CTAB	NZ	NZ	110	0,02 ^c	ICP-MS	[37]
d-CPE	Cd	TX-114	55	50	20	0,01	ICP-OES	[38]
d-CPE	Co	TX-114	55	50	10	0,04	ICP-OES	[38]
d-CPE	Ni	TX-114	55	50	20	0,01	ICP-OES	[38]

Tab. 2.1 Porovnanie niektorých experimentálnych parametrov a dosiahnutých analytických charakteristík pre CPE postupy opisované v kapitolách 2.2–2.4 (pokračovanie).

Extrakčný postup	Analyt	Tenzid	Teplota (°C)	Čas (min)	PF ^a	LOD ^b (µg/l)	Detekčná metóda	Lit.
d-CPE	Pb	TX-114	55	50	10	0,34	ICP-OES	[38]
d-CPE	Zn	TX-114	55	50	19	0,05	ICP-OES	[38]
d-CPE	Cu	TX-114	55	50	22	0,04	ICP-OES	[38]
d-CPE	As	TX-114	50	30	52	NZ	ETAAS	[41]
d-CPE	Cd	TX-114	50	30	58	NZ	ETAAS	[41]
d-CPE	Ni	TX-114	50	30	48	NZ	ETAAS	[41]
d-CPE	Pb	TX-114	50	30	44	NZ	ETAAS	[41]
d-CPE	Cu	TX-114	NZ	NZ	78	0,046	FAAS	[39]
D-CPE	Ag	TX-114	NZ	NZ	21	0,20	TS-FFAAS	[46]
D-CPE	Pb	TX-114	NZ	NZ	31	0,50	TS-FFAAS	[47]
D-CPE	Ag	TX-114	30	5	24	1,00	FAAS	[48]
D-CPE	Cu	TX-114	30	5	22	0,50	FAAS	[48]

^aPrekoncentračný faktor; ^bmedza dôkazu; ^cng/l; 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

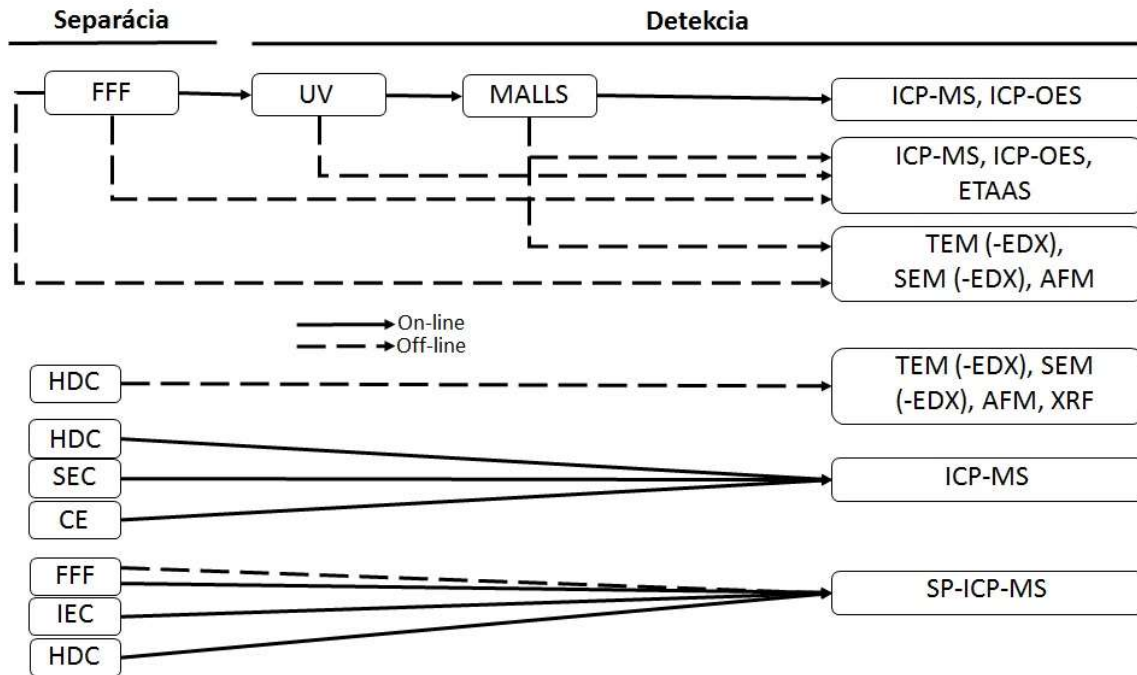
Kvantifikácia nanočastíc kovov v zložitých reálnych matriciach nie je ľahká úloha. Hlavné problémy predstavujú veľmi nízke koncentrácie sledovaného analytu ako aj často komplikovaná doprevádzajúca matrica. Spoľahlivá kvantifikácia nie je v týchto prípadoch možná bez použitia kombinácie určitej separačnej techniky a spoľahlivej detekčnej metódy. V súčasnosti existujú rôzne spojenia schématicky znázornené na Obr. 2.9, ktoré vedú k získaniu spoľahlivých výsledkov [71]. Častokrát sú to spojenia, ktoré vyžadujú drahé a technicky náročné prístrojové vybavenie. Aj napriek tomu každé z nich má svoje pre aj proti. Stručné zhrnutie výhod a obmedzení niektorých bežne používaných separačných techník a kvantifikačných metód možno vidieť na Obr. 2.10 [72].

Tab. 2.2 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	5,6	1,19 – 3,72 µg/l	[73]
Ag	produkty ^d	ICP-MS	NZ	0,12 µg/kg	5,2 – 23	0,018 – 97,2 µg/g	[60]
Ag	vody	ETAAS	242	2 ng/l	4,6	22 – 35 ng/l	[65]
Ag	výluhy ^e	ETAAS	242	2 ng/l	4,6	0,009 – 1,44 µg/g	[65]
Ag	vody	ETAAS	80	0,7 ng/l	1,8 – 12,8	360 – 382 ng/l	[66]
Au	vody	ETAAS	80	5 ng/l	8,2	10,8 – 24,4 ng/l	[64]
ZnO	vody	ICP-MS	62	50 ng/l	NZ	0,54 – 2,25 µg/l	[61]
CuO	vody	ICP-MS	86	40 ng/l	6,6	0,67 – 1,44 µg/l	[63]
CuO	vody	ICP-MS	89	20 ng/l	6,8	0,30 – 1,53 µg/l	[62]
CuO	vody	ETAAS	NZ	60 ng/l	8,8	ETAAS nepoužitá ^f	[62]
Ag	vody	CL	NZ	1,9 pmol/l	1,9 – 14,5	25,0 – 33,6 pmol/l	[67]
Au	vody	CL	NZ	1,1 pmol/l	2,3 – 12,4	< 1,1 pmol/l	[67]
Fe ₃ O ₄	vody	CL	NZ	0,8 nmol/l	2,5 – 13,1	1,3 – 5,2 nmol/l	[67]

^aPrekoncentračný faktor; ^bmedza dôkazu; ^crelatívna smerodajná odchýlka; ^dantibakteriálne produkty; ^evýluhy z čistiacich handier a náplastí; ^fETAAS nebola použitá pri analýze reálnych vzoriek; NZ: nezistené; NPs: nanočastice; MNPs: nanočastice kovov

Ak kombinácia takej extračnej techniky akou je CPE a niektorej z bežne dostupných spektrometrických metód môže napomôcť pri kvantifikácii nanočastíc kovov aj v reálnych matriciach (publikované práce opisujú dosiahnutie kvantitatívnych extrakčných výťažností takmer vo všetkých typoch prírodných vôd, v upravených a neupravených odpadových vodách; ale aj v niektorých antibakteriálnych produktoch, vid'. Tab. 2.2), možno takéto spojenie naozaj považovať za sľubnú alternatívu využiteľnú aj v prevádzkových laboratóriách, ktoré sa bežne venujú analýzam rôznych typov kvapalných vzoriek. Napredovanie v tejto oblasti však nebude možné bez dôkladného pochopenia chémie nanočastíc kovov (pričom môže dochádzať k zmene v ich veľkosti, k zmene tvaru, prípadne pokrytiu, atď.), bez hlbšieho štúdia interferencií (čo môže napomôcť pri odstraňovaní vzniknutých problémov) a samozrejme validácii vypracovaných postupov (v súčasnosti však zatiaľ absentujú certifikované referenčné materiály reálnych matric).



Obr. 2.9 Schématické znázornenie niektorých on-line a off-line spojení používaných pri kvantifikácii nanočastíc kovov [71]. **FFF**: „Flow Field Fractionation“; **HDC**: „HydroDynamic Chromatography“; **SEC**: „Size-Exclusion Chromatography“; **CE**: „Capillary Electrophoresis“; **IEC**: „Ion-Exchange Chromatography“; **UV**: „Ultraviolet Spectrometry“; **MALLS**: „Multi Angle Laser Light Scattering“; **ICP-MS**: „Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry“; **ICP-OES**: „Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry“ **ETAAS**: „Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry“; **TEM**: „Transmission Electron Microscopy“; **SEM**: „Scanning Electron Microscopy“; **EDX**: „Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry“; **AFM**: „Atomic Force Microscopy“; **XRF**: „X-Ray Fluorescence“; **SP-ICP-MS**: „Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry“.



	MNP	M ⁺	Selektivita špecií	LOD	Interferencie	Čas/Cena	Veľkostná separácia
FFF	✓	✗	✗	✗	✓	✗/✗	✓
SP-ICP-MS	✓	✓	✓	✓	✗	✓/✗	✓
UC, UF	✓	✓	✓	✗	✓	✓/✓	✗
HDC	✓	✓	✗	✓	✓	✓/✗	✓
SPE	✓	✓	✓	✓	✗	✗/✓	✗
CPE	✓	✓	✓	✓	✓	✗/✓	✗
XRF	✓	✓	✗	✓	✓	✗/✓	✗
ISE, IET	✗	✓	✓	✗	✗	✓/✓	✗
ASV, CV, APC	✓	✓	✗	✓	✓	✓/✓	✗

Obr. 2.10 Stručné zhrnutie výhod a obmedzení niektorých bežne používaných separačných techník a kvantifikačných metód [72]. **FFF**: „Flow Field Fractionation“; **SP-ICP-MS**: „Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry“; **UC**: „ultracentrifugation“; **UF**: „ultrafiltration“; **HDC**: „HydroDynamic Chromatography“; **SPE**: „Solid Phase Extraction“; **CPE**: „Cloud Point Extraction“; **XRF**: „X-Ray Fluorescence“; **ISE**: „Ion Specific Electrode“; **IET**: „Ion-Exchange Technique“; **ASV**: „Anodic Stripping Voltammetry“; **CV**: „Cyclic Voltammetry“; **APC**: „Anodic Particle Coulometry“; **MNP**: nanočastica kovu; **M⁺**: ión kovu; **LOD**: „Limit of Detection“.

Použitá literatura

- [1] Wen X.D., Ye L.Q., Deng Q.W., Peng L. (2011) Investigation of analytical performance for rapidly synergistic cloud point extraction of trace amounts of copper combined with spectrophotometric determination. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 83(1), 259–261.
- [2] Wen X.D., Zhao Y., Deng Q.W., Ji S.L., Zhao X., Guo J. (2012) Investigation of novel rapidly synergistic cloud point extraction pattern for bismuth in water and geological samples coupling with flame atomic absorption spectrometry determination. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 89, 1–6.
- [3] Wen X.D., Deng Q.W., Ji S.L., Yang S.C., Peng L. (2012) Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination. *Microchem. J.* 100, 31–35.
- [4] Wen X.D., He L., Shi C.S., Deng Q.W., Wang J.W., Zhao X. (2013) Application of rapid cloud point extraction method for trace cobalt analysis coupled with spectrophotometric determination. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 115, 452–456.
- [5] Wen X.D., Zhao Y., Deng Q.W., Guo J., Zhao X., Ji S.L. (2012) The coupling of rapidly synergistic cloud point extraction with thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta* 178(1–2), 139–146.
- [6] Wen X.D., Zhang H.Z., Deng Q.W., Yang S.C. (2014) Investigation of a portable tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometer for analysis of nickel after rapidly synergistic cloud point extraction. *Anal. Methods* 6(14), 5047–5053.
- [7] Rahnama R., Eram S., Jamali M.R. (2014) Ligandless rapidly synergistic cloud point extraction as an efficient method for the separation and preconcentration of trace amounts of lead from food and water samples. *J. Brazil. Chem. Soc.* 25(4), 658–664.
- [8] Wen X.D., Zhang Y.Y., Li C.Y., Fang X., Zhang X.C. (2014) Comparison of rapidly synergistic cloud point extraction and ultrasound-assisted cloud point extraction for trace selenium coupled with spectrophotometric determination. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 123, 200–205.
- [9] Chen L.Q., Lei Z.R., Yang S.C., Wen X.D. (2017) Application of portable tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometer for the determination of trace cobalt after ultrasound-assisted rapidly synergistic cloud point extraction. *Microchem. J.* 130, 452–457.

- [10] Rahnama R., Najafi M. (2016) The use of rapidly synergistic cloud point extraction for the separation and preconcentration of trace amounts of Ni (II) ions from food and water samples coupling with flame atomic absorption spectrometry determination. *Environ. Monit. Assess.* 188(3), Art. No.: 150.
- [11] Quina F.H., Hinze W.L. (1999) Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38(11), 4150–4168.
- [12] Frizzarin R.M., Rocha F.R.P. (2014) An improved approach for flow-based cloud point extraction. *Anal. Chim. Acta* 820, 69–75.
- [13] Dalali N., Javadi N., Agrawal Y.K. (2008) On-line incorporation of cloud point extraction in flame atomic absorption spectrometric determination of silver. *Turkish J. Chem.* 32(5), 561–570.
- [14] Kara D. (2009) Preconcentration and determination of trace metals by flow injection micelle-mediated extraction using flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 79(2), 429–435.
- [15] Lemos V.A., Baliza P.X., Carvalho A.L., Oliveira R.V., Teixeira L.S.G., Bezerra M.A. (2008) Development of a new sequential injection in-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in food samples. *Talanta*, 77(1), 388–393.
- [16] Paleologos E.K., Vlessidis A.G., Karayanis M.I., Evmiridis N.P. (2003) On-line sorption preconcentration of metals based on mixed micelle cloud point extraction prior to their determination with micellar chemiluminescence: application to the determination of chromium at ng.l⁻¹ levels. *Anal. Chim. Acta*, 477(2), 223–231.
- [17] Garrido M., Di Nezio M.S., Lista A.G., Palomeque M., Fernández-Band B.S. (2004) Cloud-point extraction/preconcentration online flow injection method for mercury determination. *Anal. Chim. Acta* 502(2), 173–177.
- [18] Li Y., Hu B., Jiang Z. (2006) On-line cloud point extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the speciation of inorganic antimony in environmental and biological samples. *Anal. Chim. Acta* 576(2), 207–214.
- [19] Baliza P.X., Cardoso L.A.M., Lemos V.A. (2012) A preconcentration procedure for the determination of cadmium in biological material after on-line cloud point extraction. *Environ. Monit. Assess.* 184, 4455–4460.

- [20] Gil R.A., Salonia J.A., Gásquez J.A., Olivieri A.C., Olsina R., Martinez L.D. (2010) Flow injection system for the on-line preconcentration of Pb by cloud point extraction coupled to USN-ICP OES. *Microchem. J.* 95, 306–310.
- [21] Nan J., Jiang Y., Yan X. (2003) A flow injection online micellemediated preconcentration and separation procedure without phase separation coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of trace lead in biological samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 18(8), 946–950.
- [22] Lemos V.A., David G.T. (2010) An on-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food samples. *Microchem. J.* 94(1), 42–47.
- [23] Gil R.A., Gásquez J.A., Olsina R., Martinez L.D., Cerutti S. (2008) Cloud point extraction for cobalt preconcentration with on-line phase separation in a knotted reactor followed by ETAAS determination in drinking waters. *Talanta* 76(3), 669–673.
- [24] Melchert W.R., Rocha F.R.P. (2016) Cloud point extraction in flow-based systems. *Rev. Anal. Chem.* 35(2), 41–52.
- [25] Priego-Capote F., Luque de Castro M.D. (2007) Ultrasound in analytical chemistry. *Anal. Bioanal. Chem.* 387(1), 249–257.
- [26] Hashemi M., Daryanavard S.M. (2012) Ultrasound-assisted cloud point extraction for speciation and indirect spectrophotometric determination of chromium(III) and (VI) in water samples. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 92, 189–193.
- [27] Li Z.H., Chen J.X., Liu M.S., Yang Y.L. (2014) Ultrasound-assisted cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for the determination of lead and cadmium in water samples. *Anal. Methods* 6(10), 3241–3246.
- [28] Altunay N., Gurkan R., Kir U. (2015) Ultrasound assisted-cloud point extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for selective preconcentration and determination of As(v) in selected water and beverage samples. *Anal. Methods* 7(16), 6629-6639.
- [29] Liu Y.J., Xu J., Xue Y., Wang J.F., Chang Y.G., Xue C.H. (2015) Determination of trace vanadium in sea cucumbers by ultrasound-assisted cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 9(3), 258–270.
- [30] Yang S.C., Fang X., Duan L.J., Yang S., Lei Z.R., Wen X.D. (2015) Comparison of ultrasound-assisted cloud point extraction and ultrasound-assisted dispersive liquid

- liquid microextraction for copper coupled with spectrophotometric determination. *Spectrochim. Acta, Part A* 148, 72–77.
- [31] Altunay N., Gurkan R., Korkmaz S. (2016) Ultrasound-assisted cloud point extraction of manganese, zinc and tin from digested food samples for their determination by FAAS. *Anal. Methods* 8(30), 5930–5939.
- [32] Altunay N., Gurkan R., Yildirim E. (2016) A new ultrasound assisted-cloud point extraction method for the determination of trace levels of tin and antimony in food and beverages by flame atomic absorption spectrometry. *Food Anal. Methods* 9(10), 2690–2971.
- [33] Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Sanchez A., Canals A. (2008) Investigation of ICP-MS spectral interferences in the determination of Rh, Pd and Pt in road dust: assessment of correction algorithms via uncertainty budget analysis and interference alleviation by preliminary acid leaching. *Talanta* 77, 889–896.
- [34] Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. (2008) Microwave-assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. At. Spectrom.* 23(5), 71–726.
- [35] Niemela M., Huttunen S.M., Gornostayev S.S., Peramaki P. (2009) Determination of Pt from coke samples by ICP-MS after microwave assisted digestion and microwave assisted cloud point extraction. *Microchim. Acta* 166(3–4), 255–260.
- [36] Suoranta T., Niemela M., Peramaki P. (2014) Cloud point extraction of platinum group elements and gold: elimination of nitric acid-related problems with sulphamic acid. *Anal. Methods* 6(23), 9321–9327.
- [37] Meeravali N.N., Jiang S.J. (2008) Microwave assisted mixed-micelle cloud point extraction of Au and Tl from environmental samples without using a chelating agent prior to ICP-MS determination. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 23(10), 1365–1371.
- [38] Zhao L.L., Zhong S.X., Fang K.M., Qian Z.S., Chen J.R. (2012) Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper(II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry. *J. Hazard. Mater.* 239, 206–212.
- [39] Yin X.B. (2007) Dual-cloud point extraction as a preconcentration and clean-up technique for capillary electrophoresis speciation analysis of mercury. *J. Chromatogr. A* 1154(1–2), 437–443.

- [40] Peng G.L., He Q., Zhou G.M., Li Y., Su X.X., Liu M.Z., Fan L.L. (2015) Determination of heavy metals in water samples using dual-cloud point extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Methods* 7(16), 6732–6739.
- [41] Arain S.S., Kazi T.G., Arain J.B., Afridi H.I., Brahman K.D., Naeemullah (2014) Preconcentration of toxic elements in artificial saliva extract of different smokeless tobacco products by dual-cloud point extraction. *Microchem. J.* 112, 42–49.
- [42] Arain S.A., Kazi T.G., Afridi H.I., Abbasi A.R., Panhwar A.H., Naeemullah, Shanker B., Arain M.B. (2014) Application of dual-cloud point extraction for the trace levels of copper in serum of different viral hepatitis patients by flame atomic absorption spectrometry: a multivariate study. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 133, 651–656.
- [43] Wang Y., Han J., Liu Y.Y., Wang L., Ni L., Tang X. (2016) Recyclable non-ligand dual cloud point extraction method for determination of lead in food samples. *Food Chem.* 190, 1130–1136.
- [44] Arain M.S., Kazi T.G., Afridi H.I., Arain S.A., Ali J., Naeemullah, Arain S.S., Panhwar A.H., Shanker B. (2014) Preconcentration and determination of manganese in biological samples by dual-cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 29(12), 2349–2355.
- [45] Wang M., Zhong Y.Z., Qin J.P., Zhang Z.H., Li S., Yang B.Y. (2017) Determination of total selenium in food samples by d-CPE and HG-AFS. *Food Chem.* 227, 329–334.
- [46] Wu P., Gao Y., Cheng G., Yang W., Lv Y., Hou X. (2008) Selective determination of trace amounts of silver in complicated matrices by displacement-cloud point extraction coupled with thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 23(5), 752–757.
- [47] Jia W.P., Hu Y., Li F., Han D.M. (2015) Interference-free determination of Pb in complicated matrices by displacement cloud point extraction coupled with thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Atom. Spectrosc.* 36(2), 96–101.
- [48] Gao Y., Wu P., Li W., Xuan Y., Hou X. (2010) Simultaneous and selective preconcentration of trace Cu and Ag by one-step displacement cloud point extraction for FAAS determination. *Talanta* 81(1–2), 586–590.
- [49] Naghdi M., Taheran M., Brar S.K., Verma M., Surampalli R.Y., Valero J. R. (2015) Green and energy-efficient methods for the production of metallic nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.* 6, 2354–2376.

- [50] Li Y.F., Chen C.Y. (2011) Fate and toxicity of metallic and metal-containing nanoparticles for biomedical applications. *SMALL* 7(21), 2965–2980.
- [51] Wang Z.Y., Zhang L., Zhao J., Xing B.S. (2016) Environmental processes and toxicity of metallic nanoparticles in aquatic systems as affected by natural organic matter. *Environ. Sci.: Nano* 3(2), 240–255.
- [52] Shah M., Fawcett D., Sharma S., Tripathy S.K., Poinern G.E.J. (2015) Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials* 8(11), 7278–7308.
- [53] Parveen F., Sannakki B., Mandke M.V., Pathan H.M. (2016) Copper nanoparticles: synthesis methods and its light harvesting performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 144, 371–382.
- [54] Hagarová I. (2017) Separation and quantification of metallic nanoparticles using cloud point extraction and spectrometric methods: a brief review of latest applications. *Anal. Methods* 9(24), 3594–3601.
- [55] Kahru A., Dubourguier H.C. (2010) From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology* 269(2–3), 105–119.
- [56] Laborda F., Bolea E., Cepria G., Gómez M.T., Jiménez M.S., Pérez-Arantequi J., Castillo J. R. (2016) Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: a review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples. *Anal. Chim. Acta* 904, 10–32.
- [57] Majedi S.M., Lee H.K. (2016) Recent advances in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment. *TrAC-Trends Anal. Chem.* 75, 183–196.
- [58] Liu J.F., Liu R., Yin Y.G., Jiang G.B. (2009) Triton X-114 based cloud point extraction: a thermoreversible approach for separation/concentration and dispersion of nanomaterials in the aqueous phase. *Chem. Commun.* 12, 1514–516.
- [59] Liu J.F., Yu S.J., Yin Y.G., Chao J.B. (2012) Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles. *TrAC-Trends Anal. Chem.* 33, 95–106.
- [60] Chao J.B., Liu J.F., Yu S.J., Feng Y.D., Tan Z.Q., Liu R., Yin Y.G. (2011) Speciation analysis of silver nanoparticles and silver ions in antibacterial products and environmental waters via cloud point extraction-based separation. *Anal. Chem.* 83(17), 6875–6882.
- [61] Majedi S.M., Lee H.K., Kelly B.C. (2012) Chemometric analytical approach for the cloud point extraction and inductively coupled plasma mass spectrometric

- determination of zinc oxide nanoparticles in water samples. *Anal. Chem.* 84(15), 6546–6552.
- [62] Majedi S.M., Kelly B.C., Lee H.K. (2014) Evaluation of a cloud point extraction approach for the preconcentration and quantification of trace CuO nanoparticles in environmental waters. *Anal. Chim. Acta* 814, 39–48.
- [63] Majedi S.M., Kelly B.C., Lee H.K. (2014) Toward a robust analytical method for separating trace levels of nano-materials in natural waters: cloud point extraction of nano-copper(II) oxide *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21(20), 11811–11822.
- [64] Hartmann G., Schuster M. (2013) Species selective preconcentration and quantification of gold nanoparticles using cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 761, 27–33.
- [65] López-García I., Vicente-Martínez Y., M. Hernández-Córdoba M. (2014) Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B* 101, 93–97.
- [66] Hartmann G., Hutterer C., Schuster M. (2013) Ultra-trace determination of silver nanoparticles in water samples using cloud point extraction and ETAAS *J. Anal. At. Spectrom.* 28(4), 567–572.
- [67] Tsogas G.Z., Giokas D.L., Vlessidis A.G. (2014) Ultratrace determination of silver, gold, and iron oxide nanoparticles by micelle mediated preconcentration/selective back-extraction coupled with flow injection chemiluminescence detection. *Anal. Chem.* 86(7), 3484–3492.
- [68] Gouda A.A., Summan A.M., Amin A.H. (2016) Development of cloud-point extraction method for preconcentration of trace quantities of cobalt and nickel in water and food samples. *RSC Advances* 6(96), 94048–94057.
- [69] Galbeiro R., Garcia S., Gaubeur I. (2014) A green and efficient procedure for the preconcentration and determination of cadmium, nickel and zinc from freshwater, hemodialysis solutions and tuna fish samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 28(2), 160–165.
- [70] Hagarová I., Kubová J., Matúš P., Bujdoš M. (2008) Speciation of inorganic antimony in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after selective separation and preconcentration of antimony(III) with cloud point extraction. *Acta Chim. Slov.* 55(3), 528–534.

- [71] De la Calle I., Menta M., Séby F. (2016) Current trends and challenges in sample preparation in daily products and environmental samples: a review. *Spectrochim. Acta Part B* 125, 66–96.
- [72] Majedi S.M., Lee H.K. (2016) Recent advances in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment. *TrAC-Trends Anal. Chem.* 75, 183–196.
- [73] Liu J.F., Chao J.B., Liu R., Tan Z.Q., Yin Y.G., Wu Y., Jiang G.B. (2009) Cloud point extraction as an advantageous preconcentration approach for analysis of trace silver nanoparticles in environmental waters. *Anal. Chem.* 81(15), 6496–6502.

Summary

In recent years, cloud point extraction (CPE) has become widely utilized for the separation and preconcentration of different species, such as metallic ions, proteins and other biomaterials, as well as organic compounds of strongly differing polarity. The main focus of this monography is concentrated on the basic principles, theory, experimental parameters and applications of this methodology for the isolation and enrichment of (ultra)trace metals prior to their quantification by spectrometric methods.

The reliable quantification of metals at (ultra)trace levels in complex matrices (industrial, environmental, pharmaceutical, biological, agricultural, etc.) is one of the main responsibilities of analytical chemists. Even though advanced analytical instrumentation offers high sensitivity and selectivity, the use of separation and preconcentration procedures is often required prior to the quantification of (ultra)trace metals in many cases. They help overcome matrix interferences and directly affect accuracy, precision and sensitivity of the used detection method. In the past, extraction of the target analyte from its original matrix into various solvents (mostly organic) was perhaps the most popular technique applied. Nowadays, environmental-friendly sample treatment is the preferred way of replacing toxic organic solvents and minimizing reagent consumption in extraction procedures. The use of surfactants as a substitute for organic solvents is one possibility. Surfactant-based extraction, such as CPE, involves phase separation of neutrally charged (nonionic or zwitterionic) surfactants induced by temperature. When heated above a particular temperature (so-called cloud point temperature), solutions of surfactant aggregates are phase separated, with one phase being rich in surfactant (so-called surfactant-rich phase) and the other phase rich in water (so-called equilibrium solution). After phase separation, metallic ions (usually after their derivatization to metallic chelates) remain preferentially in the surfactant-rich phase of a small volume, thereby being extracted and preconcentrated.

In the first part of this monography, the theoretical background and experimental parameters necessary for optimization in CPE procedures are described. Applications of CPE procedures in combination with spectrometric methods, such as flame atomic absorption spectrometry (FAAS), electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) are also mentioned here.

In the second part of this monography, new approaches to this separation technique are summarized. Here, novel procedures and extraction techniques are explained, such as rapidly synergistic, flow-based, ultrasound and microwave-assisted, dual and displacement cloud point extraction. Conventional CPE procedures used for selective separation of metallic nanoparticles in the presence of their precursor metallic ions may be considered the latest trend in the development of this extraction technique. This topic is described at the end of the monography.

A great deal of attention is paid to this separation technique due to its ability of achieving high preconcentration factors and quantitative extraction recoveries of a target analyte in different matrices. Thanks to the great potential, profits and flexibility offered by this technique, including its environmental-friendly approach, it is expected that research in this area will continue, and new improved procedures will eventually be proposed and utilized for the separation and preconcentration of many different analytes, including ultratrace metals and metallic nanoparticles.

Název	CLOUD POINT EXTRACTION (CPE) Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárných roztokov
Autor	RNDr. Ingrid Hagarová, PhD.
Vydavateľ	Univerzita Pardubice
Odpovedný redaktor	doc. Ing. Martin Adam, Ph.D.
Vydáno	listopad 2018
Stran	65
Náklad	e-kniha
Vydání	první
AA/VA	3,78 / 3,85
Výroba	Polygrafické středisko Univerzity Pardubice
Zpracování obálky	Ludmila Faitová

ISBN 978-80-7560-183-4 (pdf)