

VYUŽITIE SUPRAMOLEKULOVÝCH ROZPÚŠŤADIEL PRI EXTRAKCII KOVŮV

INGRID HAGAROVÁ

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

Došlo 14.1.13, prepracované 21.11.13, prijaté 20.12.13.

Kľúčové slová: normálne micely, reverzné micely, vezikuly, tenzidy, extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov, koacervatívna extrakcia, kovy

Obsah

1. Úvod
2. Princípy vzniku supramolekulových rozpúšťadiel
3. Využitie supramolekulových rozpúšťadiel pri extrakcii kovov
 - 3.1. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE)
 - 3.2. Koacervatívna extrakcia (CAE)
4. Záver

1. Úvod

Supramolekulové rozpúšťadlá je výraz¹, ktorý označuje kvapaliny tvorené usporiadanými agregátmi tenzidov. 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 skupiny spojené s dlhými uhlíkovodíkovými reťazcami. Tenzidy delíme podľa schopnosti disociovať vo vodnom prostredí na iónové a neiónové. Iónové sa ďalej delia na aniónové, kationové a amfotérne. V dostupnej literatúre možno nájsť príklady supramolekulových rozpúšťadiel, pri ktorých sú využité neiónové², kationové³, aniónové⁴ aj amfotérne⁵ tenzidy.

V analytickej chémii sa možno so supramolekulovými rozpúšťadlami stretnúť pri separačných postupoch využívajúcich extrakcie. Pri extrakcii s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (angl. cloud point extraction – CPE) sa využívajú neiónové tenzidy a k preskupeniu micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy (čo sa prejaví vznikom zákalu) dochádza po zahriatí nad určitú teplotu, ktorá je charakteristická pre každý tenzid⁶. Pri koacervatívnej extrakcii (angl. coacervative extraction – CAE) dochádza k fázovej separácii v systéme kvapalina-kvapalina

v tom prípade, ak kvapaliny obsahujú dva hydrofóbne koloidy s opačnými nábojmi a fázová separácia je vyvolaná zmenou iných parametrov, ako napr. zmenou pH, prídanim elektrolytu, alkoholu, amfifilného protiiónu, prípadne ďalšieho s vodou miešateľného činidla a pod.⁶. Pojem supramolekulové rozpúšťadlá tak zdôrazňuje charakter rozpúšťadla, pričom ide hlavne o ich odlišenie od molekulových a iónových rozpúšťadiel⁷. V prípade použitia tohto pojmu treba tiež mať na zreteli nekovalentné interakcie medzi molekulami, vďaka ktorým v rozpúšťadle držia spolu a procesy, ktoré vedú k spontánnemu usporiadaniu a následnému vzniku supramolekulového rozpúšťadla.

Odkedy Watanabe a spol.⁸ po prvý krát opisali CPE, supramolekulové rozpúšťadlá tvorené micelami z neiónových tenzidov boli a sú značne využívané nielen pri separácii a prekoncentracii kovov vo forme ich hydrofóbných komplexov, ale aj pri purifikácii proteínov a separácii rôznych organických polutantov, predovšetkým z environmentálnych a biologických kvapalných vzoriek. V odbornej literatúre možno nájsť prehľadné články venované CPE, v ktorých sú detailne opísané princípy fázovej separácie neiónových tenzidov v závislosti od teploty, zhrnuté typy aplikácií, ako aj výhody a obmedzenia týchto separácií^{9–16}. V posledných rokoch je vývoj v tejto oblasti zameraný na CAE a jej využitie pri extrakciách najmä organických polutantov^{6,7,17}. Cieľom tohoto článku je uviesť prehľad prác využívajúcich supramolekulové rozpúšťadlá pri separácii a prekoncentracii kovov v spojení so spektrometrickými metódami, a to predovšetkým atómovou absorpčnou spektrometriou s plameňovou atomizáciou (FAAS), atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS) a optickou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES).

2. Princípy vzniku supramolekulových rozpúšťadiel

Vo vodných roztokoch, v ktorých sa nachádzajú veľmi nízke koncentrácie tenzidu, sa amfifilné molekuly vyskytujú predovšetkým vo forme monomérov. Keď ich koncentrácia vzrastie nad určitú hranicu, ktorá sa nazýva kritická agregačná koncentrácia (CAC), amfifilné monoméry tenzidu sa spontánne zhromaždia a dochádza k vytvoreniu koloidného roztoku, ktorý obsahuje usporiadané agregáty nanometrických rozmerov. V literatúre patria k najčastejšie spomínaným normálne micely (3–5 nm), reverzné micely (4–8 nm) a vezikuly (30–500 nm). Okrem spomenutých agregátov, môže dochádzať aj k vzniku napr. flexibilných dvojvrstiev alebo planárnych dvojvrstiev. Z uvedeného dôvodu je preto používaný pojem kritická

agregačná koncentrácia a nie kritická micelárna koncentrácia.

Vzniknuté nanometrické útvary v ďalšom kroku vytvoria väčšie supramolekulové agregáty v dôsledku externých stimulov (ako je napr. zmena teploty, pH, prídanie elektrolytu, ďalšieho organického činidla a pod.) a oddelia sa z pôvodného roztoku ako druhá kvapalná fáza, avšak s vodou nemiešateľná (obr. 1). Tento jav sa nazýva koacervácia. Supramolekulové agregáty sú rozptýlené v tzv. kontinuálnej fáze, čo býva tiež najčastejšie voda. Dochádza tu k pozoruhodnej situácii, v ktorej sa dve vodné fázy, z ktorých jedna obsahuje do 95 % vody a druhá nad 99 % vody, navzájom nemiešajú¹⁸.

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. Týmto úvahám poskytuje kvantitatívny charakter tzv. úložný parameter (p), ktorý zaviedol Israelachvili a spol.¹⁹. Príklady nanometrických agregátov, ktoré môžu vzniknúť pri niektorých hodnotách p , sú uvedené v tab. I.

Veľkosť vytvoreného agregátu je ovplyvnená množstvom faktorov, no v prvom rade závisí od dĺžky uhlíkového reťazca a šírky polárnej skupiny. Ak primárny amfifil obsahuje krátky uhlíkový reťazec a širokú polárnu skupinu, vznikajú malé micely pozostávajúce z malého počtu amfifilov. Čím dlhší je uhlíkový reťazec, tým je predpoklad vzniku agregátov s väčším počtom amfifilov (hovoríme o tzv. agregačnom čísle).

Tvorba väčšieho počtu nanometrických agregátov rovnakej veľkosti je prvým krokom pri vzniku supramolekulových rozpúšťadiel. Ukončenie agregácie je dané odpudivými silami medzi hydrofilnými skupinami amfifilov²⁰.

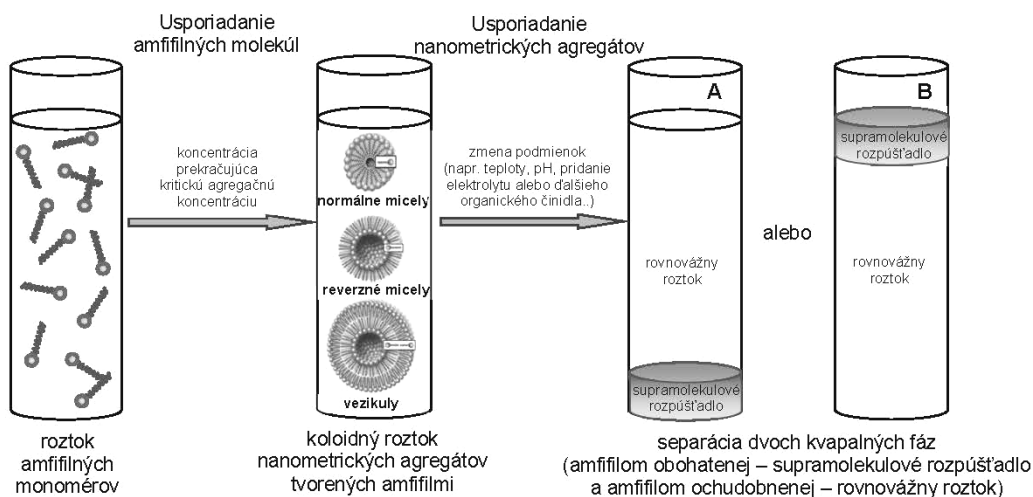
Zoskupenie vytvorených nanometrických agregátov je druhým krokom pri vzniku supramolekulových rozpúšťadiel. Rast agregátov v tomto kroku pokračuje dovtedy, kým sa nevytvorí separátna, amfifilom obohatená kvapalná fáza. K tomuto javu dochádza po zredukovaní odpudivých síl medzi polárnymi (iónovými) skupinami, ktoré mali za následok ukončenie agregácie v prvom kroku. Uskutočnenie závisí od konkrétnych systémov.

Rast supramolekulových agregátov v iónových systémoch môže byť podporený prídanim ďalšieho tenzidu, ktorý obsahuje amfifily s rozmerovo malými hlavami, prídanim elektrolytu, amfifilného protiiónu, ale aj zmenou pH. V neiónových systémoch je jedným z efektívnych

Tabuľka I
Typy nanometrických agregátov podľa hodnoty p

Hodnota p	Typ vytvoreného agregátu ^a
$< 1/3$	sférická micela
$1/3 - 1/2$	cylindrická micela
$1/2 - 1$	flexibilné dvojvrstvy alebo vezikuly
~ 1	planárne dvojvrstvy
> 1	reverzné micely

^a Schématické znázornenie jednotlivých typov agregátov možno nájsť v citovanej práci⁷



Obr. 1. Schématické znázornenie vzniku supramolekulového rozpúšťadla

spôsobov na podporenie rastu agregátov zníženie počtu molekúl rozpúšťadla, ktoré je dostupné na solváciu, čo môže byť dosiahnuté zmenou teploty²⁰.

Z uvedeného je zrejmé, že základné zložky supramolekulových rozpúšťadiel sú voda a amfifily usporiadané v organizovaných štruktúrach. Prídavné komponenty sú činidlá použité na docelenie fázovej separácie v systéme kvapalina-kvapalina. Využitie supramolekulových rozpúšťadiel v extrakčných postupoch je predurčené ich pozoruhodnými vlastnosťami, ktoré vyplývajú zo špeciálnej štruktúry usporiadaných agregátov, ktoré ich tvoria a vysokej koncentrácie amfifilov v rozpúšťadle. Oboje vedie k vysokej solubilizácii (a následne k vysokým extrakčným výťažnostiam) mnohých a rozmanitých analytov. Teoretické prekoncentračné faktory sú dané pomerom objemov vzorky a supramolekulového rozpúšťadla. Priamne závisia od množstva tenzidu, z ktorého je supramolekulové rozpúšťadlo vytvorené. Ďalšie faktory, ktoré tento pomer ovplyvňujú, sú štruktúra amfifilu a nastolené experimentálne podmienky, ktoré vedú k fázovej separácii.

3. Využitie supramolekulových rozpúšťadiel pri extrakcii kovov

3.1. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE)

Pri extrakciách kovov vo forme ich hydrofóbných komplexov z rôznych typov vzoriek patria k najpoužívanejším normálne micely tvorené z neiónových tenzidov, pričom k fázovej separácii dochádza pri zmene teploty. Ako už bolo spomenuté, v tomto prípade je zaužívané označovať tento typ extrakcií pojmom extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE). Publikované prehľadné články venované CPE^{9–16} detailne opisujú princípy fázovej separácie neiónových tenzidov v závislosti od teploty, sú v nich zhrnuté rôzne typy aplikácií, ako aj výhody a obmedzenia týchto separácií. Prehľad prác venovaných spojeniu CPE s metódami atómovej spektrometrie na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu kovov do roku 2008 bol publikovaný aj v časopise *Chemické listy*¹⁶. Bosch Ojeda a Sanchez Rojas²¹ vo svojom prehľadnom článku, ktorý bol venovaný využitiu CPE na separáciu a prekoncentráciu iónov kovov, uvádzajú práce publikované v rokoch 2009 a 2010. V uvedenom článku citujú celkovo 116 prác, ktoré boli publikované za toto relatívne krátke obdobie. Z uvedeného dôvodu sú v tomto prehľade uvedené práce venované rovnakej problematike, publikované v rokoch 2011 a 2012.

Ako aj v predchádzajúcom období, tak aj v posledných dvoch rokoch patria k často používaným tenzidom pri CPE kovov poly(oxyetylén)ové alkylfenoly. Z nich k najpoužívanejším patrí Triton X-114 (cit.^{22–60}) vďaka svojim 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⁻¹ (čo uľahčuje fázovú separáciu)^{10,16}. Z neiónových tenzidov zo série Triton X- bol v poslednom období využívaný aj Triton X-100 (cit.^{61–66}), ktorého teplota potrebná na vytvorenie zákalu je však vyššia (64–65 °C)^{10,16} a častokrát sa v optimalizovaných postupoch využívajú teploty nad 70 °C. Výnimkou sú postupy RS-CPE (angl. rapidly synergistic CPE)⁶⁶, kde po prídavku oktanolu možno spoľahlivo pracovať pri laboratórnej teplote. Z využívaných neiónových tenzidov možno ešte spomenúť PONPE-7.5 (cit.^{67–69}), ktorého teploty potrebné na vytvorenie zákalu sa pohybujú od 5 do 20 °C (v závislosti od použitej koncentrácie)^{10,16}.

Pri extrakciách kovov, ktoré sú v analyzovaných vzorkách prítomné vo svojej kationickej alebo anionickej forme, je prvým krokom pri vypracovávaní spoľahlivých postupov využívajúcich CPE výber vhodného komplexotvorného činidla. Zvolené činidlo vytvorí hydrofóbný komplex s iónovým analytom, ktorý je následne zachytený v hydrofóbnom jadre micely. V publikovaných prácach je opísané použitie rôznych komplexotvorných činidiel. K často používaným patrí pyrolidín ditiokarbamát amónny (APDC)^{70–72}, ktorý využíva ako ligandový atóm síru. Z ďalších činidiel možno spomenúť pyridylazo deriváty⁷³, dietylditiofosfáty⁶⁴ a chinolinové deriváty⁶⁵. Okrem komerčne dostupných komplexotvorných činidiel možno v dostupnej literatúre nájsť aj práce, ktoré využívajú rôzne špeciálne pripravené činidlá určené pre určitú konkrétnu aplikáciu^{28,34,40}.

Zo spektrometrických metód je CPE separácia a prekoncentrácia využívaná predovšetkým v spojení s FAAS detekciou^{73–76}. Na druhom mieste je ETAAS^{71,77}. Je to predovšetkým z toho dôvodu, že aj napriek popularite a stále narastajúcemu počtu laboratórií vybavených vysoko citlivou metódou ICP-MS, metódy FAAS a ETAAS patria k najčastejšie dostupným a zabehnutým nielen vo výskumných, ale aj prevádzkových laboratóriách, ktoré sa venujú stanovovaniu kovov v rôznych typoch matric. V snahe znížiť medze stanovenia týchto dostupných detekčných metód, práve separačno-prekoncentračné postupy využívajúce CPE predstavujú efektívnu pomoc. Spojenie CPE-FAAS vedie k značnému zníženiu medzi stanovenia, ponúka možnosť rýchlej a relatívne najlacnejšej analýzy. V spojení CPE-ETAAS je značnou výhodou potreba malých objemov vzorky (rádovo desiatky mikrolitrov). Po nariadení vysoko viskózneho tenzidom obohatenej fázy vhodným činidlom (najčastejšie metanolické alebo etanolické roztoky minerálnych kyselín) sa získavajú objemy rádovo v stovkách mikrolitrov, čo bez problémov postačuje pri niekoľkonásobnom opakovanom injektovaní vzorky do elektrotermického atomizátora. Pri CPE postupoch vypracovaných pre niekoľko analytov súčasne patrí k používaným detekčným metódam ICP-OES^{60,62}, pri využití ktorej je výhodou jej možnosť multiprvkového stanovenia.

Najčastejšie sú vypracované CPE postupy separácie a prekoncentrácie využívané pri analýze rôznych typov vôd^{75–78}. Z environmentálnych vzoriek možno ešte spomenúť pôdy a extrakty pôd^{70,72,73} a geologické materiály^{66,67}.

Ďalšia početnejšia skupina sú rôzne biologické vzorky. Medzi nimi patrí k často analyzovaným moč^{39,62}, krv^{55,57}, krvné sérum^{58,59} a ľudské vlasy^{45,49}. Medzi potravinovými vzorkami špeciálne miesto patrí analýze nápojov^{61,75}. Využitie CPE postupov možno nájsť aj pri analýze farmaceutických produktov^{39,40}.

K najčastejšie stanovovaným kovom patria jednoznačne Cu(II), Pb(II), Cd(II) a Ni(II)^{74–78}, zriedkavejšie sú Zn(II)⁷³ a Co(II)⁷⁸. Z ďalších kovov je to Mn(II)⁷¹, Fe(III)⁵⁴ alebo Fe(II)+Fe(III)³⁴. Z iných analytov možno spomenúť práce venované optimalizácii CPE postupov pre stanovenie Cr(III)⁷², Sn(IV)⁶⁹, As(III)⁴², Sb(III)³⁵, Ga(III)⁶², In(III)⁶², Pd(II)⁷⁰, Pt(IV)⁷⁰, Mg(II)²⁵, Ag(I)^{25,46}, Au(II)⁴¹, Au(III)^{67,70}, Bi(III)^{59,66} a U(VI)³³.

Z uvedeného je zrejmé, že zoptimalizované CPE postupy možno využiť pri nakoncentrovaní širokej škály kovových analytov v rôznych typoch matric. Okrem celkových koncentrácií sledovaných kovov je možné vypracovať a následne využiť aj selektívne postupy pre rôzne špecie jedného kovu. Po optimalizácii postupov možno dosiahnuť značné prekoncentračné faktory (ktoré sa pohybujú v spomínaných prácach od 10 do 141), čo vedie k značnému zníženiu medzí stanovenia použitých detekčných metód.

3.2. Koacervatívna extrakcia (CAE)

Ako už bolo spomenuté, o koacervatívnej extrakcii (CAE) možno hovoriť v prípade využitia supramolekulových rozpúšťadiel, ktoré sú tvorené iónovými tenzidmi a inými typmi agregátov ako normálne micely (najmä reverzné micely a vezikuly), pri využití iných stimulov ako je zmena teploty. Na rozdiel od CPE, využitie CAE pri separácii a prekoncentracii kovov možno nájsť iba v pár prácach^{3,4,79–84}. V tomto prípade budú uvedené menovite.

Amjadi a spol.⁷⁹ využili reverzné micely tvorené kyselinou dodekánovou v zmesi tetrahydrofurán/voda (THF/voda) pri separácii a prekoncentracii As v spojení s ETAAS detekciou sledovaného analytu. Prvým krokom pri uvedenom stanovení bolo vytvorenie komplexu As(III) s *O,O*-dietylditiofosfátom (DDTP). Celkový arzén stanovovali po redukcii As(V) na As(III) zmesou jodidu draselného a kyseliny askorbovej. Zoptimalizovaný postup využili pri stanovení As v prírodných vodách a v tkanivách z ustríc.

Jafarvand a Shemirani⁸⁰ využili reverzné micely tvorené rovnakými činidlami ako v predchádzajúcom prípade (kyselina dodekánová, zmes THF/voda) pri separácii a prekoncentracii Cd(II) v spojení s FAAS detekciou sledovaného analytu. Sledovaný analyt separovali vo forme komplexu s pyrrolidín ditiokarbamátom amónnym (APDC). Vypracovaný postup využili pri stanovení Cd(II) v prírodných vodách a vzorkách rastlín.

Jafarvand a Shemirani v ďalšej práci⁸¹ využili opäť reverzné micely tvorené kyselinou dodekánovou v zmesi THF/voda pri separácii a prekoncentracii Co(II) v spojení s FAAS detekciou sledovaného analytu. V tomto prípade využili komplex Co(II) s 1-(2-pyridylazo)-2-naftolom

(PAN). Extrakčný postup využili pri stanovení Co(II) v prírodných vodách.

Kapakoglou a spol.³ opisali vznik a využitie polymerizovaných vezikúl tvorených kationovým tenzidom (4-karboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoyloxy)etyl]metylamónium bromid) pri separácii, prekoncentracii a špeciácii Cr v spojení s ETAAS detekciou daného analytu. Polymerizované vezikuly pripravili UV excitáciou monomérov uvedeného tenzidu. Vzniknuté polymérne membrány boli priepustné pre ióny s menším polomerom ako bola medzivrstvová vzdialenosť vo vezikulárnych agregátoch. V prípade Cr, trojmocné kationy mohli selektívne difundovať cez polymérnu membránu. Optimalizácia štruktúry a povrchového náboja vzniknutých vezikúl boli rozhodujúce parametre pri návrhu postupu využiteľného pre špeciáciu chrómu v prírodných vodách.

Tsogas a spol.⁸² využili lamelárne vezikuly tvorené aniónovým tenzidom (sodná soľ kyseliny dodekánovej) pri separácii, prekoncentracii a špeciácii Cr v spojení s FAAS detekciou daného analytu. V prípade roztokov použitého tenzidu dochádzalo k separácii dvoch fáz v prítomnosti kovov alkalických zemín a metanolu. V tejto práci vytvorili komplex Cr(VI) s APDC pri pH 2 a celkového Cr pri pH 6. Vzniknuté komplexy boli následne zachytené vo vytvorených vezikulárnych agregátoch. Vypracovaný postup dovoľoval použiť vysoké koncentrácie EDTA na maskovanie kovov, ktoré môžu byť spoluextrahované so sledovaným analytom. Navrhnutý postup bol využitý pri špeciácii Cr v prírodných vodách.

Giokas a spol.⁴ využili lamelárne vezikuly tvorené rovnakým aniónovým tenzidom ako v predchádzajúcom prípade, rovnako v zmesi kovov alkalických zemín a metanolu pri separácii a prekoncentracii Cd(II) a Zn(II) v spojení s FAAS detekciou sledovaných analytov. Tenzidom obohatená fáza bola v takomto prípade tvorená zložitou sieťou multilamelárnych vezikúl pozostávajúcich z husto natlačených dvojvrstiev. Hlavná pozornosť v tejto práci bola venovaná podmienkam vzniku lamelárnych vezikúl a následne analytickému využitiu navrhnutého extrakčného postupu. Vypracovaný postup bol použitý pri stanovení Cd(II) a Zn(II) v prírodných vodách.

V ďalšej práci Tsogas a spol.⁸³ využili opäť lamelárne vezikuly tvorené už spomínaným aniónovým tenzidom (sodná soľ kyseliny dodekánovej). V tomto prípade využili komplexotvorné činidlo APDC pre štyri sledované analyty. Zatiaľ čo Cr(III) a Ni(II) boli extrahované vo forme svojich PDC komplexov, Cu(II) a Zn(II) boli extrahované priamo použitou kyselinou dodekánovou (kde anióny použitého tenzidu nahradili APDC vo vzniknutej koordinačnej sfére). Vypracovaný postup využili pri stanovení všetkých sledovaných analytov v prírodných vodách.

Kapakoglou a spol.⁸⁴ v ďalšej práci využili polymérne vezikulárne membrány. Metóda bola založená na vzniku intra-vezikulárnych komplexov sledovaných kovových iónov na povrchu nabitých polymerizovaných vezikúl. Toto malo za následok zmeny v selektivite, reaktivite a intra-vezikulárnych mostíkoch, čo uľahčilo agregáciu polymerizovaných vezikúl a podporilo fázovú separáciu.

Optimalizácia experimentálnych podmienok viedla k vypracovaniu postupu vhodného pre stanovenie Sb(III) v prírodných vodách s využitím ETAAS detekcie sledovaneho analytu.

Z uvedeného prehľadu je zrejmé, že doposiaľ publikované práce využívajú po CAE separácii a prekoncentracii kovov dve zo spektrometrických metód, a to FAAS a ETAAS. Je to z toho dôvodu, že zoptimalizované CAE postupy po separácii tenzidom obohatenej fázy od tzv. rovnovážneho roztoku vedú k získaniu fázy, ktorá pripomína pevnú látku. Pre bezproblémové dávkovanie tejto tenzidom obohatenej fázy do použitých zariadení je preto potrebné použiť vhodné činidlo na jej rozpustenie. Najčastejšie používanými činidlami sú metanolicke alebo etanolicke roztoky HNO₃. Pre FAAS a ETAAS nepredstavuje použitie takýchto činidiel vážnejší problém. V prípade spektrometrických metód využívajúcich indukčne viazanú plazmu (ICP), roztoky pripravené v organických činidlách môžu spôsobiť zmeny v základných vlastnostiach plazmy (teplota plazmy, stupeň ionizácie), zmeny v stabilite plazmy, zmeny v rozmeroch a tvare plazmy, zmeny v rýchlosti prietoku aerosolu¹⁶. Vo väčšine sú to zmeny nepriaznivé. Tenzidom obohatená fáza získaná po CPE separácii predstavuje vysokoviskóznou kvapalnú látku, ktorú je možné nariediť priamo koncentrovanými minerálnymi kyselinami. V tomto prípade je preto možné vypracovať spoľahlivé postupy spojenia CPE aj so spektrometrickými metódami využívajúcimi ICP, avšak v prípade CAE je získavaná kvalitatívne odlišná tenzidom obohatená fáza a v tomto prípade je použitie etanolickeých alebo metanolickeých roztokov nevyhnutnosťou.

4. Záver

Na záver možno už len zhrnúť, že zatiaľ čo extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov patrí k značne využívaným na separáciu a prekoncentraciu kovov od svojho začiatku, koacervatívna extrakcia je využívaná predovšetkým pri analýze rôznych organických polutantov a jej využitie pri analýze anorganických analytov možno zatiaľ považovať za ojedinelé.

V súčasnosti je však značná ponuka tenzidov prírodných, ale aj syntetických, čo umožňuje štúdium vzniku rôznych supramolekulových agregátov. Vzniknuté supramolekulové agregáty následne ponúkajú oblasti s rôznou polaritou, čo umožňuje solvatovať širokú škálu rôzne polárnych aj nepolárnych zlúčenín. Zvýšenie selektivity vzniknutého supramolekulového agregátu zmenou hydrofóbných alebo polárnych skupín použitého amfifilu ponúka možnosť vypracovať vysoko selektívne postupy pre určitú konkrétnu aplikáciu. V neposlednom rade treba medzi výhody uviesť neprchavosť a nehorľavosť supramolekulových agregátov, čo umožňuje vypracovať bezpečnejšie postupy. Toto všetko bude viesť k snahám navrhnuť nové postupy extrakcií s využitím tenzidov (nielen CPE, ale aj CAE) pri rôznych aplikáciách, anorganickú analýzu spojenú so stanovením (ultra)stopových koncentracii kovov v rôznych typoch matric nevyhnutným.

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

LITERATÚRA

1. Ballesteros-Gomez A., Rubio S., Perez-Bendito D.: *J. Chromatogr. A* 1216, 530 (2009).
2. Hagarová I., Kubová J., Matuš P., Bujdoš M.: *Acta Chim. Slovenica* 55, 528 (2008).
3. Kapakoglou N. I., Giokas D. L., Tsogas G. Z., Vlessidis A. G.: *Anal. Chem.* 80, 9787 (2008).
4. Giokas D. L., Tsogas G. Z., Vlessidis A. G., Karayannis M. I.: *Anal. Chem.* 76, 1302 (2004).
5. Materna K., Schaadt A., Bart H. J., Szymanowski J.: *Colloids Surf., A* 254, 223 (2005).
6. Yazdi A. S.: *Trends Anal. Chem.* 30, 918 (2011).
7. Ballesteros-Gomez A., Sicilia M. D., Rubio S.: *Anal. Chim. Acta* 677, 108 (2010).
8. Watanabe H., Tanaka H.: *Talanta* 25, 585 (1978).
9. Sanz-Medel A., Campa M. D. F., Gonzalez E. B., Fernandez-Sanchez M. L.: *Spectrochim. Acta, Part B* 54, 251 (1999).
10. Quina F. H., Hinze W. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 4150 (1999).
11. Stalikas C. D.: *Trends Anal. Chem.* 21, 343 (2002).
12. Burguera J. L., Burguera, M.: *Talanta* 64, 1099 (2004).
13. Paleologos E. K., Giokas D. L., Karayannis M. I.: *Trends Anal. Chem.* 24, 426 (2005).
14. de Almeida-Bezerra M., Zezzi-Arruda M. A., Costa-Ferreira S. L.: *Appl. Spectrosc. Rev.* 40, 269 (2005).
15. Silva M. F., Cerutti E. S., Martinez L. D.: *Microchim. Acta* 155, 349 (2006).
16. Hagarová I.: *Chem. Listy* 103, 712 (2009).
17. Rubio S., Perez-Bendito D.: *Trends Anal. Chem.* 22, 470 (2003).
18. Menger F. M., Peresypkin A. V., Caran K. L., Apkarian R. D.: *Langmuir* 16, 9113 (2000).
19. Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 72, 1525 (1976).
20. Evans D. F., Wennerström H.: *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. Wiley-VCH, New York 1999.
21. Bosch Ojeda C., Sanchez Rojas F.: *Microchim. Acta* 177, 1 (2012).
22. Citak D., Tuzen M.: *J. AOAC Int.* 95, 1170 (2012).
23. Baliza P. X., Martins Cardoso L. A., Lemos V. A.: *Environ. Monit. Assess.* 184, 4455 (2012).
24. Asci M. Y., Efendioğlu A., Batı B.: *Asian J. Chem.* 24, 2497 (2012).
25. Shokrollahi A., Tavallali H., Montaseri Z., Niknam K.: *J. Chil. Chem. Soc.* 57, 1134 (2012).
26. Shemshadi R. S., Zeinalov N. A., Efendiev A. A., Arvand M. S., Shakhhtakhtinskii T. N.: *J. Anal. Chem.* 67, 577 (2012).
27. Ulusoy H. I., Gurkan R., Demir O., Ulusoy S.: *Food*

- Anal. Methods 5, 454 (2012).
28. Golbedaghi R., Jafari S., Yafthian M. R., Azadbakht R., Salehzadeh S., Jaleh B.: *J. Iran. Chem. Soc.* 9, 251 (2012).
 29. Baghban N., Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Jafari A. A.: *Croat. Chem. Acta* 85, 85 (2012).
 30. Ulusoy H. I., Gurkan R., Yilmaz O., Akcay M.: *J. Anal. Chem.* 67, 131 (2012).
 31. Shoaee H., Roshdi M., Khanlarzadeh N., Beiraghi A.: *Spectrochim Acta, Part A* 98, 70 (2012).
 32. Garcia S., Galbeiro R., Silva S. G., Nomura C. S., Rocha F. R. P., Gaubeur I.: *Anal. Methods* 4, 2429 (2012).
 33. Favre-Reguillon A., Murat D., Cote G., Draye M.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87, 1497 (2012).
 34. Duran C., Ozdes D., Kaya E. C., Kantekin H., Bulut V. N., Tufekci M.: *Turk. J. Chem.* 36, 445 (2012).
 35. Hagarová I., Bujdoš M., Matúš P., Čanecká L.: *Chem. Listy* 106, 136 (2012).
 36. Depoi F. S., de Oliveira T. C., de Moraes D. P., Pozebon D.: *Anal. Methods* 4, 89 (2012).
 37. Xiang G., Wen S., Jiang X., Liu X., He L.: *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 30, 101 (2011).
 38. Zhang C., Wang Y., Cheng X., Xia H., Liang P.: *At. Spectrosc.* 32, 189 (2011).
 39. Dadfarnia S., Hajishabani A. M., Rad H. F.: *J. Chin. Chem. Soc.* 58, 503 (2011).
 40. Yamaki R. T., Nunes L. S., de Oliveira H. R., Araujo A. S., Bezerra M. A., Lemos V. A.: *J. AOAC Int.* 94, 1304 (2011).
 41. Mohammadi S. Z., Afzali D., Pourtalebi D.: *J. Anal. Chem.* 66, 620 (2011).
 42. Baig J. A., Kazi T. G., Arain M. B., Shah A. Q., Kandhro G. A., Afridi H. I., Khan S., Kolachi N. F., Wadhwa S. K.: *Anal. Sci.* 27, 439 (2011).
 43. Poursharifi M. J., Moghimi A.: *Asian J. Chem.* 23, 1424 (2011).
 44. Xiang G. Q., Wen S. P., Wu X. Y., Liu Y. L., Jiang X. M., He L. J.: *Asian J. Chem.* 23, 1548 (2011).
 45. Javadi N., Dalali N.: *J. Iran. Chem. Soc.* 8, 231 (2011).
 46. Ahmadi F., Niknam K., Niknam E., Delavari S., Khanmohammadi A.: *Eur. J. Chem.* 8, 435 (2011).
 47. Espergham O., Ghaedi M., Niknam K., Kokhdan S. N.: *Fresenius Environ. Bull.* 20, 2350 (2011).
 48. dos Santos W. N. L., Cavalcante D. D., Ferreira H. S., das Virgens C. F., Borges A. R., Silva M. M., Vale M. G. R.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 91, 1447 (2011).
 49. Kazi T. G., Baig J. A., Shah A. Q., Kandhro G. A., Khan S., Afridi H. I., Kolachi N. F., Wadhwa S. K., Shah F., Baig A. M.: *J. AOAC Int.* 94, 293 (2011).
 50. Ulusoy H. I., Gurkan R., Aksoy U., Akcay M.: *Microchem. J.* 99, 76 (2011).
 51. Ulusoy H. I., Akcay M., Gurkan R.: *Talanta* 85, 1585 (2011).
 52. Xiang G., Wen S., Wu X., Jiang X., He L., Liu Y.: *Food Chem.* 132, 532 (2012).
 53. Rezende H. C., Nascentes C. C., Coelho Nivia M. M.: *Microchem. J.* 97, 118 (2011).
 54. Durukan I., Sahin C. A., Satiroglu N., Bektas S.: *Microchem. J.* 99, 159 (2011).
 55. Shah F., Kazi T. G., Afridi H. I., Naeemullah, Arain M. B., Baig J. A.: *J. Hazard. Mater.* 192, 1132 (2011).
 56. Wen X., Deng Q., Ji S., Yang S., Peng L.: *Microchem. J.* 100, 31 (2012).
 57. Kolachi N. F., Kazi T. G., Khan S., Wadhwa S. K., Baig J. A., Afridi H. I., Shah A. Q., Shah, F.: *Food Chem. Toxicol.* 49, 2548 (2011).
 58. Sun M., Wu Q.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 60, 14 (2012).
 59. Sun M., Wu Q.: *J. Hazard. Mater.* 192, 935 (2011).
 60. Zhao L., Zhong S., Fang K., Qian Z., Chen J.: *J. Hazard. Mater.* 239, 206 (2012).
 61. Filik H., Aksu D.: *Food Anal. Methods* 5, 359 (2012).
 62. Liu H., Jiang J., Lin Y.: *Anal. Lett.* 45, 2096 (2012).
 63. Yalcin S., Filik H., Apak R.: *J. Anal. Chem.* 67, 47 (2012).
 64. Yildiz Z., Arslan G., Tor A.: *Microchim. Acta* 174, 399 (2011).
 65. Shah S. M., Wang H., Su X.: *Chem. Res. Chin. Univ.* 27, 366 (2011).
 66. Wen X., Zhao Y., Deng Q., Ji, S., Zhao X., Guo J.: *Spectrochim. Acta, Part A* 89, 1 (2012).
 67. Tong S., Jia Q., Song N., Zhou W., Duan T., Bao C.: *Microchim. Acta* 172, 95 (2011).
 68. Abdolmohammad-Zadeh H., Ebrahimzadeh E.: *J. Brazil. Chem. Soc.* 22, 517 (2011).
 69. Ulusoy S., Ulusoy H. I., Akcay M., Gurkan R.: *Food Chem.* 134, 419 (2012).
 70. Lian Y., Zhen W., Tai Z., Yang Y., Song J., Li Z.: *Rare Met.* 31, 512 (2012).
 71. Meeravali N. N., Kumar S. J.: *Anal. Methods* 4, 2435 (2012).
 72. Han H., Xu Y., Zhang C.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 42, 1739 (2011).
 73. Han H., Zhou J., Xu Y., Jia C., Xia H., Wang Y.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 43, 2389 (2012).
 74. Wen X., Zhao Y., Deng Q., Guo J., Zhao X., Ji S.: *Microchim. Acta* 178, 139 (2012).
 75. Somera B. F., de Oliveira F. M., Barreto W. J., Giancoli Barreto S. R., Teixeira Tarley C. R.: *Quim. Nova* 35, 1600 (2012).
 76. Song J., Zhen W., Li Z., Lian Y., Yang Y.: *Water Sci. Technol.* 66, 792 (2012).
 77. Sun B., Ren T., Zhao L., Zhong R.: *Spectrosc. Spectral Anal.* 32, 2847 (2012).
 78. Bahram M., Khezri S.: *Anal. Methods* 4, 384 (2012).
 79. Amjadi M., Manzooni J. L., Taleb Z.: *Microchim. Acta* 169, 187 (2010).
 80. Jafarvand S., Shemirani F.: *Anal. Methods* 3, 1552 (2011).
 81. Jafarvand S., Shemirani F.: *Microchim. Acta* 173, 353 (2011).
 82. Tsogas G. Z., Giokas D. L., Vlessidis A. G., Evmiridis N. P.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 957 (2004).

83. Tsogas G. Z., Giokas D. L., Paleologos E. K., Vlessidis A. G., Evmiridis N. P.: *Anal. Chim. Acta* 537, 239 (2005).
84. Kapakoglou N. I., Giokas D. L., Tsogas G. Z., Vlessidis A. G.: *Microchim. Acta* 169, 99 (2010).

I. Hagarová (*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava*): **Utilization of Supramolecular Solvents in the Extraction of Metals**

This review deals with nano-structured liquids generated from amphiphiles (supramolecular solvents) and their application in the separation and preconcentration of metal ions. Supramolecular solvents can be used in sample preparation in methods such as cloud point extraction (CPE) and coacervative extraction (CAE). CPE involves phase separation of uncharged amphiphiles whereas CAE involves phase separation of ionic amphiphiles. While CPE is well-established and extensively used in metal ion analysis. CAE is mainly used for extraction of various organics and in metal analysis. Their application in separation and preconcentration of various metal ions can be expected.

Odborná skupina termické analýzy České společnosti chemické
pořádá

TERMOANALYTICKÝ SEMINÁŘ

18. červen 2015

Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Další informace: <http://www.thermal-analysis.cz>

Kontakt na organizátory: petra.sulcova@upce.cz



TAS 2015

TERMOANALYTICKÝ SEMINÁŘ

**18. ČERVEN 2015
PARDUBICE**