

SPOJENIE EXTRAČNÝCH TECHNÍK A SPEKTROMETRICKÝCH METÓD VYUŽITEĽNÉ NA SEPARÁCIU, PREKONCENTRÁCIU A KVANTIFIKÁCIU NANOČASTÍC STRIEBRA

INGRID HAGAROVÁ

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

Došlo 30.9.20, prijaté 7.10.20.

Kľúčové slová: extrakcia kvapalina-kvapalina, extrakcia s využitím teploty zákalu micelárných roztokov, extrakcia tuhou fázou, magnetická extrakcia tuhou fázou, nanočastice striebra, spektrometrické metódy

Obsah

1. Úvod
2. Extrakcia kvapalina-kvapalina (LLE)
 - 2.1. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárných roztokov (CPE)
3. Extrakcia tuhou fázou (SPE)
 - 3.1. Magnetická extrakcia tuhou fázou (MSPE)
4. Porovnanie dosiahnutých analytických charakteristík
5. Záver

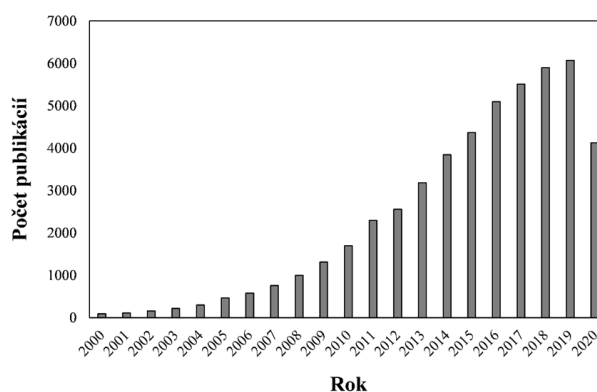
1. Úvod

Nanočastice so svojimi unikátnymi fyzikálno-chemickými, optickými, magnetickými, elektrickými a biologickými vlastnosťami našli využitie v rôznych chemických odvetviach, v elektronike, v kozmetickom priemysle, ale aj v medicínskej diagnostike a vo farmaceutickom priemysle.

Nanočastice striebra (AgNP; silver nanoparticles) patria do skupiny najčastejšie využívaných nanočastíc^{1,2}, čo je zdokumentované počtom publikácií, ktoré sú venované či už príprave, charakterizácii a kvantifikácii AgNP alebo oblastiam ich použitia (obr. 1). Fyzikálno-chemické ako aj biologické vlastnosti AgNP nepochybne závisia od ich tvaru a veľkosti, ale aj od reakčného média, v ktorom sa nachádzajú. K príprave AgNP možno využiť buď disperzné alebo kondenzačné metódy, pričom k častejšie využívaným patria metódy kondenzačné. V prípade týchto metód je nevyhnutné zvoliť vhodné podmienky syntézy, ako aj typ redukčného a stabilizačného činidla. Pri dôkladnej kontrole reakčných podmienok je možné očakávať vznik častíc s požadovanou veľkosťou, morfológiou a zložením. K bežne opísaným tvarom AgNP, ktoré mož-

no v literatúre nájsť, patria tvary sférické, planárne (hexagonálne alebo triagonálne), tvary prúta alebo kubické. Z mnohých unikátnych vlastností AgNP možno vypíchnúť ich silné antibakteriálne účinky, pričom aj tieto účinky súvisia s tvarom a veľkosťou použitých nanočastíc. V prípade veľkostného parametra viedli zistenia k záveru, že čím menšie častice, tým vyšší antibakteriálny efekt³. Z iných oblastí, v ktorých veľkosť a tvar použitých AgNP zohráva dôležitú úlohu, možno spomenúť vývoj nových biosenzorov, chemických senzorov, alebo rôznych elektro-optických zariadení. Toto je iba pár príkladov z mnohých, kde možno nájsť využitie AgNP.

Ich značné využívanie však následne vedie k tomu, že sa dostávajú do rôznych zložiek životného prostredia⁴⁻⁶, čo ich radí do skupiny novodobých kontaminantov. Zvyšujúce sa koncentrácie AgNP v rôznych zložkách životného prostredia s možnosťou prechodu do potravinového reťazca spolu s potvrdenými toxickými účinkami na živé organizmy môžu v konečnom dôsledku viesť až k ohrozeniu ľudského zdravia⁶⁻⁸. Rozsiahly prehľad venovaný potencionálnemu riziku, ktoré môžu predstavovať nanočastice kovov (vrátane AgNP) pre životné prostredie a človeka publikovali López-Serrano a spol.⁹. S týmito obavami úzko súvisí snaha vypracovať spoľahlivé postupy na identifikáciu, charakterizáciu a kvantifikáciu nanočastíc (NP; nanoparticles), a to nielen v homogénnych a jednoduchých maticiach, ale aj v komplexných reálnych maticiach¹⁰⁻¹³, ktoré môžu okrem syntetických NP obsahovať aj prírodné NP, ale aj ich príslušné ióny a mnoho ďalších doprevádzajúcich zložiek¹⁴. Z tu načrtnutého je zrejmé, že selektívna separácia a následná kvantifikácia cieľových NP nie je jednoduchou úlohou a často je potrebná kombinácia viacerých metód, ktoré dokážu poskytnúť spoľahlivé výsledky. Za týmto účelom



Obr. 1. Počty publikácií venované nanočasticiam striebra podľa databázy Web of Science (január 2000 – august 2020); hľadané kľúčové slová boli „silver nanoparticles“ a „nanosilver“.

je možné využiť rôzne separačné techniky v kombinácii s rôznymi kvantifikačnými metódami^{2,15,16}. Tento prehľad je venovaný využitiu extrakčných techník (v systéme kvapalina-kvapalina ako aj v systéme tuhá fáza-kvapalina), ktoré boli publikované v posledných rokoch a poslúžili na selektívnu separáciu a prekoncentráciu AgNP v prítomnosti ich iónových špecií. Opísané budú práce, v ktorých boli na kvantifikáciu sledovaných analytov využité spektrometrické metódy, a to hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS), optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES), atómová fluorescenčná spektrometria v spojení s technikou generovania hydridov (HG-AFS), atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS), atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou (FAAS), UV/Vis spektrofotometria, ale aj metóda využívajúca chemiluminiscenčnú (CL) detekciu.

2. Extrakcia kvapalina-kvapalina (LLE)

Klasická extrakcia v systéme kvapalina-kvapalina (LLE; liquid-liquid extraction), v ktorej boli využívané veľké objemy organických, často toxických činidiel, prešla mnohými úpravami. Snaha minimalizovať objem extrakčných činidiel vyústila do vypracovania postupov, v ktorých sú častokrát využívané mikrolitry týchto činidiel. V tomto prípade tak hovoríme o kvapalinovej mikroextrakcii. V literatúre sa možno stretnúť s rôznymi prevedeniami kvapalinovej mikroextrakcie. Niektoré z nich boli využité aj pre selektívnu separáciu AgNP.

Klasickú kvapalinovú mikroextrakciu (SME; solvent microextraction) opísali Majedi a spol.¹⁷. Vo svojej štúdiu využili AgNP stabilizované citrátom, upravené kyselinou merkaptoundekánovou spolu s oktadecylamínom, čo následne umožnilo ich selektívnu extrakciu do cyklohexánu. Použitý objem extrakčného činidla bol 150 μl . Organickú fázu získanú po extrakcii rozložili a použili na kvantifikáciu analytu, pričom využili dve spektrometrické metódy; a to ICP-OES pre koncentračný rozsah 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ –20 mg l^{-1} a ICP-MS pre koncentračný rozsah 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ –100 $\mu\text{g l}^{-1}$. V tejto práci možno vyzdvihnúť to, že autori venovali značnú pozornosť správaní nanočastíc (agregácii, rozpúšťaniu, povrchovej adsorpcii) počas úpravy vzorky.

Disperznú mikroextrakciu v systéme kvapalina-kvapalina (DLLME; dispersive liquid-liquid microextraction) na extrakciu AgNP z prírodných aj odpadových vôd využili Chen a spol.¹⁸. Ako extrakčné činidlo použili iónovú kvapalinu (IL; ionic liquid) 1-oktyl-3-metyl-imidazolium hexafluorofosfát a ako disperzné činidlo metanol. Kvantifikáciu AgNP vykonali po rozklade získanej IL fázy metódou ICP-MS. To, že nedošlo k zmene veľkosti ani tvaru AgNP počas celého extrakčného procesu, bolo potvrdené transmisnou elektrónovou mikroskopiou (TEM) a UV/Vis spektrofotometriou. Vďaka unikátnym vlastnostiam, ako sú zanedbateľný tlak pár, dobrá tepelná stabilita a dobrá miešateľnosť s vodou, našli IL využitie v rôznych separačných postupoch; separáciu nanočastíc nevyvíma-

júc. Autori danej štúdie uvádzajú, že separácia a prekoncentrácia AgNP s využitím IL-DLLME postupu bola nimi opísaná po prvý krát.

Disperznú suspenznú mikroextrakciu (DSME; dispersive suspended microextraction) s využitím oktanolu opísali Choleva a spol.¹⁹. V prvom kroku jemné kvapky oktanolu poslúžili na extrakciu AgNP z vodných vzoriek. Následne bol oktanol odseparovaný a re-dispergovaný v roztoku obsahujúcom zmes HNO_3 a H_2O_2 . Oxidácia AgNP viedla k vzniku Ag^+ iónov, ktoré boli spätne extrahované do vodnej fázy. Na kvantifikáciu Ag^+ vo vodnej fáze bola použitá FAAS. Autori dosiahli prakticky 100% extrakčné výtťažnosti pre AgNP stabilizované citrátom, polyvinylpyrolidónom (PVP), cysteínom a pre Ag_2SNP . Okrem uvedených nanočastíc boli študované aj $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{NP}$, ktoré ako jediné do organickej fázy extrahované neboli z dôvodu ich vysokého povrchového náboja. Získané výsledky potvrdili, že v prípade modelových roztokov obsahujúcich AgNP a Ag^+ ióny, Ag^+ ióny nedokázali preniknúť do oktanolovej fázy, čo možno vyzdvihnúť pri hodnotení selektivity vypracovaného postupu.

Snaha zistiť, koľko je labilných Ag^+ iónov a koľko celkových Ag^+ iónov v disperzných roztokoch AgNP s rôznou veľkosťou, viedla k vypracovaniu extrakčného postupu využívajúceho kvapalnú membránu umiestnenú v dutých vláknach (HFSLM; hollow fiber supported liquid membrane). Chao a spol.²⁰ vytvorili kvapalnú membránu s využitím tri-*n*-oktylfosfin oxidu, ktorý bol rozpustený v *n*-undekáne a ako akceptor použili fosfátový tlmivý roztok, ktorý obsahoval $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Po optimalizácii experimentálnych podmienok dosiahli v spojení s ICP-MS detekciou medzi dôkazu (LOD; limit of detection) pre labilné Ag^+ ióny 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ a pre celkové Ag^+ ióny 0,5 $\mu\text{g l}^{-1}$. Možnosť rozlíšiť labilné Ag^+ ióny od celkových Ag^+ iónov predstavuje pozitívny prvok celého postupu, čo možno využiť v hodnotení biodostupnosti a toxicity uvedeného analytu, v tomto prípade vo vodných systémoch.

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

Modifikácia kvapalinovej extrakcie, kde sú organické činidlá nahradené netoxickými neiónovými tenzidmi, viedla k vzniku extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE; cloud point extraction). V prípade selektívnej separácie nanočastíc kovov sa v postupoch CPE využívajú na maskovanie ich iónových špecií rôzne komplexotvorné činidlá^{2,21}. Po optimalizácii experimentálnych podmienok sa opisuje vznik záporne nabitých komplexov, ktoré nie sú extrahované do tenzidom obohatenej fázy (SRP; surfactant-rich phase).

Prvá práca opisujúca využitie CPE pre termoreverzibilnú extrakciu a recykláciu rôznych NP bola publikovaná v roku 2009 (cit.²²). Nanočastice Ag, Au, TiO_2 , Fe_3O_4 , CdSe/ZnS, SWCNT (single-walled carbon nanotubes) a fullerény (C_{60}) boli opakovane extrahované do SRP po zvýšení teploty nad teplotu potrebnú na vytvorenie zákalu (CPT; cloud point temperature). Extrahovanú fázu uskladnili po dobu 2 mesiacov. Počas uvedenej doby nedošlo

k žiadnym významným zmenám vo veľkosti ani morfológii NP, čo potvrdili výsledky analýz TEM.

V ďalšej práci Liu a spol.²³ optimalizovali postup pre selektívnu separáciu AgNP z prírodných vôd. Najvyššiu extrakčnú výťažnosť dosiahli pri pH 3,0–3,5 (čo je pH nulového náboja pre AgNP). Prídavok solí NaNO₃ alebo Na₂S₂O₃ zlepšil separáciu fáz, a tým došlo k zvýšeniu extrakčných výťažností pre AgNP. Navyše prídavok Na₂S₂O₃ poslužil ako maskovacie činidlo pre Ag⁺ ióny. Došlo k vytvoreniu komplexu medzi Ag⁺ a S₂O₃²⁻ a tento komplex nebol extrahovaný do SRP. Získanú SRP rozložili s použitím zmesi HNO₃/H₂O₂ a mikrovlnného žiarenia a následne analyt kvantifikovali metódou ICP-MS.

Chao a spol.²⁴ zmodifikovali postup CPE z predchádzajúcej práce²³ a využili ho pre selektívnu separáciu AgNP z prírodných vôd a antibakteriálnych produktov. Kvantifikáciu analytu vykonali taktiež po rozklade získanej SRP s využitím ICP-MS. V prípade analýzy antibakteriálnych produktov dosiahli medzi stanovenia (LOQ; limit of quantification) 0,4 µg kg⁻¹ pre AgNP a 0,2 µg kg⁻¹ pre Ag_{total}. Extrakčné výťažnosti pre AgNP boli v rozmedzí 71,7–103 %, zatiaľ čo pre Ag⁺ ióny to bolo 1,2–10 %.

Pre selektívne stanovenie AgNP po CPE separácii, s následnou kvantifikáciou sledovaného analytu metódou ETAAS boli na maskovanie Ag⁺ iónov spoľahlivo využité disodná soľ kyseliny etyléndiaminotetraoctovej (EDTA)²⁵ a tiokyanid amónny²⁶. V prvej zo spomenutých prác išlo o stanovenie (ultra)stopových koncentrácií AgNP v riečnych vodách, ale aj upravených a neupravených odpadových vodách²⁵. Autori dosiahli LOD 0,7 ng l⁻¹ a extrakčné výťažnosti nad 88 % zo všetkých analyzovaných reálnych vzoriek vôd. Výhodou tejto detekčnej metódy bolo, že získanú SRP nebolo potrebné rozložiť, postačovalo jej nariadenie etanolom. V ďalšej práci²⁶ bola selektívna separácia AgNP dosiahnutá v prítomnosti tiokyanidu amónneho v prostredí zriedenej kyseliny dusičnej (pH 3,5). V tomto prípade bolo opísané priame dávkovanie SRP bez predchádzajúceho riedenia. Za týchto podmienok bol dosiahnutý prekoncentračný faktor (PF) 242 a LOD 2 ng l⁻¹. Optimalizovaný postup bol použitý pri kvantifikácii AgNP v pitných, minerálnych a morských vodách, ale aj vo vodných výluhoch z náplástí a čistiacich handier.

Vďaka možnosti priameho dávkovania získanej SRP do elektrotermického atomizátora (či už bez riedenia alebo po prídavku minimálneho objemu určitého zriedovacieho činidla), je možné dosiahnuť veľmi nízke LOD, čo možno vysoko vyzdvihnúť a metóda ETAAS tak smie s týmto parametrom smelo konkurovať metóde ICP-MS; pričom v prípade monoprvkovej analýzy je použitie ETAAS určite lacnejšou alternatívou.

Separáciu AgNP, AuNP, a Fe₃O₄NP s využitím CPE a chemiluminiscenčnej detekcie (CL) opísali Tsogas a spol.²⁷. Všetky uvedené NP boli extrahované a prekoncentrované z jednej vzorky. Bolo to možné dosiahnuť aplikovaním niekoľkých CPE postupov za sebou. Dosiahnuté LOD boli 8·10⁻¹⁰ mol l⁻¹ pre Fe₃O₄NP, 1,9·10⁻¹² mol l⁻¹ pre AgNP a 1,1·10⁻¹² mol l⁻¹ pre AuNP. Analyzované boli vody z kontaminovanej a nekontamino-

vanej rieky, vody z oligotrofného a eutrofického jazera, ale aj odpadové vody z čističky odpadových vôd. Opísaný postup je unikátny a možnosť extrahovať simultánne tri rôzne druhy NP možno považovať za veľkú výhodu. Avšak celý postup trvá 5 h, čo ho radí medzi veľmi časovo náročné postupy. Tento fakt limituje možnosť jeho rutinného využitia.

3. Extrakcia tuhou fázou (SPE)

Možnosť využiť extrakciu tuhou fázou (SPE; solid phase extraction) v klasickom kolónovom usporiadaní s vhodne zvolenou náplňou na separáciu a prekoncentráciu rôznych nanočastíc kovov opísali Li a spol.²⁸. Využili aniónovo-výmennú náplň (Amberlite IRN-78), ktorá poslužila na efektívnu a selektívnu extrakciu AgNP, AuNP a PdNP z environmentálnych vôd. Uvedené NP boli modifikované naviazaním kyseliny merkaptosukcínovej (MSA; mercaptosuccinic acid). Po optimalizácii experimentálnych podmienok bol pre AgNP dosiahnutý obohacovací faktor (EF; enrichment factor) 229, čo umožnilo kvantifikovať jeho ultrastopové koncentrácie. Kvantifikácia sa uskutočnila metódou ETAAS. V ďalšej práci Li a spol.²⁹ mierne modifikovali postup SPE opísaný vyššie na separáciu a prekoncentráciu AgNP z odpadových vôd. Pre porovnanie získaných výsledkov pri analýze reálnych vzoriek použili ako nezávislú metódu postup CPE vypracovaný v ich predchádzajúcej práci²⁵. Maskovanie Ag⁺ iónov s využitím EDTA viedlo k selektívnej separácii a nakoncentrovaniu AgNP aj v matrici s vysokými koncentraciami rôznych doprevádzajúcich zložiek. Na kvantifikáciu celkového Ag, ako aj kvantifikáciu AgNP po CPE a SPE separácii bola použitá ETAAS.

Zaujímavú prácu, kde bolo opísané prietokové usporiadanie s využitím polytetrafluóretylénového uzlového reaktora (KR; knotted reactor) v spojení s ICP-MS detekciou na kvantifikáciu Ag⁺ iónov, uviedli Su a spol.³⁰. Cieľom ich vypracovaného postupu bolo štúdium biodistribúcie a uvoľňovania Ag⁺ iónov po intravenóznom podaní AgNP. Analyzované boli biologické tekutiny, tkanivá a rôzne orgány pokusných potkanov. Zistenie, že biomolekuly a ani vysoký obsah solí neovplyvnili extrakčnú výťažnosť sledovaného analytu, viedlo k záveru, že vypracovaný postup je využiteľný na rýchlu, ale aj spoľahlivú kvantifikáciu aj v tak komplikovaných matriciach, ako sú biologické vzorky.

Rozlíšenie Ag⁺ iónov a AgNP s využitím kationovo-výmennej reakcie opísali Huang a spol.³¹. Použili k tomu CdSe kvantové bodky (QD; quantum dots) imobilizované na filtri. Po prechode vzorky cez takto upravený filter, iba Ag⁺ dokázali vytesniť Cd²⁺ ióny; tie boli následne kvantifikované metódou HG-AFS. Kvantifikácia celkových Ag⁺ iónov bola možná po oxidácii AgNP prítomných vo vzorke. Koncentrácia AgNP bola následne vypočítaná z rozdielu zistených koncentrácií. Po optimalizácii experimentálnych podmienok dosiahli autori pre Ag⁺ veľmi nízke LOD (0,1 ng l⁻¹), čo radí ich vypracovanú metódu me-

dzi najcitlivejšie. Metódu využili na rozlíšenie Ag^+ a AgNP v rôznych komerčne dostupných antibakteriálnych produktoch.

Modifikovanú mezoporéznu siliku s pórmí v priemere 11 nm (v rozmedzí od 2 do 30 nm) pripravili Pongkitdachoti a Unob³² syntézou s využitím kyseliny citrónovej a následnou modifikáciou 3-merkaptopropyl trimetoxysilánom. Uvedený adsorbent autori využili v kinetických aj termodynamických štúdiách zameraných na selektívnu adsorpciu Ag^+ iónov, AgNP, ale aj simultánnu adsorpciu obidvoch spomenutých špecíí. Adsorpcia Ag^+ iónov bola rýchla a riadila sa kinetickým modelom pseudo-druhého poriadku, bolo ju možné opísať Langmuirovou izotermou a maximálna adsorpcná kapacita v tomto prípade bola 114,9 mg g^{-1} . Adsorpcia AgNP sa riadila tiež kinetickým modelom pseudo-druhého poriadku, ale v porovnaní s Ag^+ iónmi bola pomalšia. Maximálna adsorpcná kapacita pre AgNP bola 91,9 mg g^{-1} . Na zistenie koncentrácie Ag^+ iónov využili autori ICP-OES, v prípade analýzy zmesi Ag^+ a AgNP využili UV/Vis spektrofotometriu a merania vykonávali pri 400 nm. Vypracované postupy boli využité pri analýze odpadových vôd a antibakteriálneho spreju.

Anekthirakun a Imyim³³ využili vo svojej práci tiež modifikovanú siliku. V tomto prípade bola silika modifikovaná 3-aminopropyl trimetoxysilánom. Binárne zmesi obsahujúce Ag^+ a AgNP boli extrahované spomenutým sorbentom rýchlo, adsorpciu najlepšie definoval Langmuir model a adsorpcná kapacita pre Ag^+ ióny bola 52,9 mg g^{-1} a pre AgNP 34,01 mg g^{-1} . Selektívna desorpcia bola dvojkroková, kde v prvom kroku sa desorbovali Ag^+ ióny roztokom tiomočoviny a v druhom kroku bol k tiomočovine pridaný H_2O_2 , ktorý napomohol oxidácii AgNP. Eluáty boli analyzované ICP-OES. Vypracované postupy boli využité pri analýze antibakteriálnych sprejov.

Aj napriek tomu, že posledné dve práce uvedené v tejto časti^{32,33} sú zamerané predovšetkým na termodynamické a kinetické štúdie Ag^+ iónov a AgNP, praktický význam využitia pripravených sorbentov bol zdokumentovaný analýzami reálnych vzoriek.

3.1. Magnetická extrakcia tuhou fázou (MSPE)

Iná alternatíva SPE, pri ktorej je sorbent rozdispergovaný v kvapalnej vzorke, tzv. disperzná extrakcia tuhou fázou (DSPE; dispersive solid phase extraction), využíva na separáciu fáz najčastejšie centrifugáciu. Po separácii fáz sa na sorbent s cieľovým analytom aplikuje vhodné elučné činidlo a nasleduje kvantifikácia analytu v eluáte. V súčasnosti sa využívajú rôznorodé sorbenty, čo sa týka zloženia, ale aj rozmerov. Stále väčší záujem je však venovaný sorbentom nanometrických rozmerov³⁴.

Snaha vynechať centrifugáciu viedla k návrhu postupov s využitím magnetických sorbentov, kde sa separácia fáz uskutočňuje s využitím externého magnetického poľa. V tomto prípade hovoríme o magnetickej extrakcii tuhou fázou (MSPE; magnetic solid phase extraction). V súčasnosti sa v uvedených extrakciách využívajú takmer výhradne magnetické častice nanometrických rozmerov (MNP; magnetic nanoparticles).

Magnetické častice v tzv. „core-shell“ štruktúre obsahujú magnetické jadro (často Fe_3O_4 alebo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a určitý obal. Nezriedkavá je aj následná modifikácia pripravených častíc v snahe vypracovať selektívne postupy extrakcií pre cieľové analyty nachádzajúce sa v komplexných matriaciach s vysokými koncentraciami rôznorodých doprevádzajúcich zložiek³⁵.

Nemodifikované, ale aj modifikované magnetické častice využili Mwilu a spol.³⁶ V prípade nemodifikovaných magnetických častíc (UMP; unmodified magnetic particles) bolo možné selektívne sorbovať AgNP v prítomnosti Ag^+ iónov. V prípade modifikovaných častíc, či už glutatiómom (GMP; glutathione-functionalized magnetic particles) alebo dopaminom (DMP; dopamine-functionalized magnetic particles) dochádzalo k čiastočnej sorpcii Ag^+ iónov spolu s AgNP. Kvantifikácia sledovaných analytov bola uskutočnená metódou ICP-MS. Potenciál využiť modifikované aj nemodifikované MNP pre separáciu AgNP z reálnych vzoriek obsahujúcich rôznorodé doprevádzajúce zložky na rôznych koncentračných úrovniach bol zdokumentovaný analýzami prírodných vôd po ich obohatení AgNP, ktoré boli stabilizované PVP.

Použitie zostarnutých magnetických častíc oxidu železa (IOMP; aged iron oxide magnetic particles) pre selektívnu extrakciu Ag_2SNP opísali Zhou a spol.³⁷ IOMP dokázali sorbovať všetky nanočastice obsahujúce Ag (AgCNP; silver-containing nanoparticles), a to Ag_2SNP , AgNP a AgCINP v prítomnosti Ag^+ iónov. Zistenie, že po sorpcii všetkých spomenutých AgCNP je možné selektívne eluovať Ag_2SNP , viedlo k návrhu validovaného postupu pre kvantifikáciu práve týchto nanočastíc v prírodných, ale aj odpadových vodách. V spojení s ICP-MS detekciou autori dosiahli LOD 68 ng l^{-1} . Extrakčné výťažnosti dosiahnuté pri analýze prírodných vôd (pitné, riečne, jazerné) sa pohybovali v rozmedzí 70–100 %; pri analýze vôd z čističky odpadových vôd to bolo v rozmedzí 106–150 %. Navýšenie extrakčných výťažností v prípade analýzy odpadových vôd autori pripisujú čiastočnej sulfidácii prítomných AgNP.

Magnetické mikrosféry obsahujúce chitozan (MCM; magnetic chitosan microspheres) pripravili a použili Tollessa a spol.³⁸ Po optimalizácii experimentálnych podmienok dosiahli selektívnu separáciu AgNP v prítomnosti ich iónových špecíí. AgNP stabilizované citrátom (Cit-AgNP), polyvinylpyrolidónom (PVP-AgNP) a polyvinylalkoholom (PVA-AgNP) boli extrahované s výťažnosťou nad 85 % vo všetkých prípadoch. V spojení s ICP-MS detekciou boli dosiahnuté veľmi nízke LOD, a to 16 ng l^{-1} pre Cit-AgNP, 23 ng l^{-1} pre PVP-AgNP a 21 ng l^{-1} pre PVA-AgNP. Záverom autori podotýkajú, že nimi navrhnutý postup má aplikačný potenciál na separáciu a prekoncentráciu AgNP, ktoré môžu byť stabilizované rôznymi činidlami s podobnými funkčnými skupinami, ako mali ich modelové analyty

MNP modifikované poly(1-vinylimidazolom) (PVIM-MNP; poly(1-vinylimidazole) functionalized MNP) pripravili a použili Zhao a spol.³⁹ V prítomnosti kyseliny merkaptosukcinovej (MSA) boli na uvedených MNP sorbované AgNP aj Ag^+ ióny. Následne autori uskutočnili selektívnu desorpciu, kde Ag^+ ióny boli eluované 10 mmol l^{-1}

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a AgNP $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$. Vypracovaný MSPE postup s asistenciou ligandu v spojení s ETAAS detekciou viedol k veľmi nízkym LOD, a to $7,5 \text{ ng l}^{-1}$ pre Ag^+ ióny a $8,2 \text{ ng l}^{-1}$ pre AgNP. Aj v tejto štúdií autori venovali značnú pozornosť správaniu sa rôzne stabilizovaných AgNP. Okrem AgNP stabilizovaných citrátom a PVP, použili aj AgNP stabilizované SDS (dodecylsírantom sodným) a MUA (kyselinou merkaptoundekánovou). Rozdiely v získaných výsledkoch autori pripisujú rôznym typom interakcií medzi funkčnými skupinami použitého stabilizátora, použitých MNP a použitého ligandu (MSA). Zaujímavé je aj zistenie, že humínové kyseliny (simulujúce prítomnosť organickej hmoty) nemali žiadny vplyv na extrakčnú výťažnosť iba v tom prípade, ak sa použilo ich maskovanie s využitím prídavku La^{3+} iónov.

4. Porovnanie dosiahnutých analytických charakteristík

Možnosť využiť extrakčné postupy v systéme kvapalina-kvapalina ako aj v systéme tuhá fáza-kvapalina v spojení s bežne dostupnými spektrometrickými metódami na spoľahlivú kvantifikáciu ultrastopových koncentrácií AgNP v reálnych maticiach bol zdokumentovaný prácami uvedenými v predchádzajúcich kapitolách. Snahou bolo uviesť zaujímavosti a pozitívne zistenia jednotlivých prác. V tejto časti možno zhrnúť a porovnať niektoré analytické charakteristiky, ktoré boli dosiahnuté v týchto spojeniach (uvedené v tab. I).

Spojenia, v ktorých boli dosiahnuté LOD v rozmedzí od desiatín ng l^{-1} (cit.^{25,31}) cez jednotky ng l^{-1} (cit.^{23,26,39}) až

Tabuľka I

Niektoré analytické charakteristiky dosiahnuté spojením extrakčných techník a spektrometrických metód pri stanovení AgNP a Ag^+ iónov

Analyt	Matrica	Extrakčná technika	Detekčná metóda	LOD [ng l^{-1}]	EF	RSD [%]	Výt. [%]	Lit.
AgNP	prírodné vody	SME	ICP-MS	20	97	9,2	69–85	17
AgNP	prírodné vody, odpadové vody	DLLME	ICP-MS	10	> 90	3,8	71–91	18
AgNP	prírodné vody, odpadové vody	DSME	FAAS	4000	NU	6,8	90–104	19
Labilné Ag^+	vody, disperzné roztoky AgNP	HF-SLME	ICP-MS	100	93	12	< 4	20
Celkové Ag^+	vody, disperzné roztoky AgNP	HF-SLME	ICP-MS	500	26	2,4	80–84	20
AgNP	prírodné vody, odpadové vody	CPE	ICP-MS	6	100	5,6	57–116	23
AgNP	prírodné vody, odpadové vody	CPE	ETAAS	0,7	NU	12,8	88–117	25
AgNP	prírodné vody, výluhy z handier	CPE	ETAAS	2	242	4,6	96–105	26
AgNP	prírodné vody, odpadové vody	CPE	CL	1,9*	NU	14,5	74–95	27
AgNP	prírodné vody	SPE	ETAAS	NU	229	4,8	93–102	28
Celkové Ag^+	antibakteriálne produkty	SPE	HG-AFS	0,1	NU	2,5	80–105	31
Ag_2SNP	prírodné vody	MSPE	ICP-MS	68	NU	5,1	70–100	37
PVP AgNP	prírodné vody, odpadové vody	MSPE	ICP-MS	23	NU	4,2	85–93	38
CIT AgNP	prírodné vody, odpadové vody	MSPE	ICP-MS	16	NU	3,4	88–97	38
PVA AgNP	prírodné vody, odpadové vody	MSPE	ICP-MS	21	NU	3,7	88–99	38
Celkové Ag^+	prírodné vody	MSPE	ETAAS	7,5	100	6,4	80–114	39
AgNP	prírodné vody	MSPE	ETAAS	8,2	100	7,0	92–122	39

NU: neuvedené; LOD: medza dôkazu; EF: obohacovací faktor; RSD: relatívna smerodajná odchýlka; Výt.: extrakčná výťažnosť; Lit.: literatúra; *údaj v [pmol l^{-1}]. Pozn.: skratky pre extrakčné techniky a detekčné metódy sú uvedené v texte.

po desiatky ng l^{-1} (cit.^{17,18,38}) možno zaradiť medzi spojenia využiteľné v ultrastopovej analýze sledovaných nanočastíc. Vyššie dosiahnuté LOD narážajú na problém ultrastopových koncentrácií AgNP, ktoré v reálnych vzorkách málokedy prekračujú desiatky ng l^{-1} .

Presnosť vypracovaných postupov možno považovať za akceptovateľnú. V prípade komplikovaných matric a uvedených sledovaných analytov aj RSD lepšie ako 12,8 % (cit.²⁵) alebo 14,5 % (cit.²⁷) vedú k uspokojivým výsledkom.

Extrakčné výťažnosti v prípade analýzy prírodných vôd, výluhov z náplastí a čistiacich handier, ako aj analýzy niektorých komerčne dostupných antibakterálnych produktov možno považovať za excelentné. Problém so znížením alebo naopak so zvýšením extrakčných výťažností je markantnejší v prípade analýz neupravených odpadových vôd. Je to pochopiteľné, keďže škála doprevádzajúcich zložiek spolu s ich značne zvýšenými koncentraciami môže predstavovať vážne problémy pri separácii sledovaných ultrastopových nanočastíc, čo vyústi k značnému zníženiu extrakčných výťažností. Naopak zvýšenie extrakčných výťažností bolo opísané v prípade kvantifikácie Ag_2SNP , kde v odpadových vodách dochádzalo k čiastočnej sulfidácii prítomných AgNP.

5. Záver

Aj napriek tomu, že sa v posledných rokoch dosiahol značný pokrok v monitorovaní AgNP s využitím rôznych techník vhodných na ich identifikáciu, charakterizáciu a kvantifikáciu, v prípade analýzy komplexných matric nie je dosiahnutie spoľahlivých výsledkov samozrejmosťou. V prípade kvantifikácie ultrastopových koncentrácií AgNP je spojenie efektívnej separačnej techniky so spoľahlivou kvantifikačnou metódou nevyhnutnosťou. Práce uvedené v tomto prehľade poukazujú na možnosť využiť spojenie extrakčných techník a bežne dostupných spektrometrických metód práve pri kvantifikácii týchto ultrastopových analytov aj v reálnych matriciach. Po optimalizácii experimentálnych podmienok boli vypracované spoľahlivé postupy separácie, prekoncentrácie a následnej kvantifikácie AgNP v reálnych vzorkách vôd (pitné, jazerné, riečne, minerálne, morské, upravené aj neupravené odpadové), vo výluhoch z antibakteriálnych náplastí a čistiacich handier a v niektorých komerčne dostupných antibakteriálnych produktoch (gély a spreje). Vysoké extrakčné výťažnosti dosiahnuté pri analýze komplikovaných matric, spolu s akceptovateľnými RSD a nízkymi LOD naznačujú, že vypracované postupy možno využiť na spoľahlivú kvantifikáciu ultrastopových koncentrácií AgNP aj v prítomnosti ich iónových špecíí, ako aj v prítomnosti iných doprevádzajúcich zložiek (či už sú to vysoké koncentrácie solí alebo prítomnosť biomolekúl), čo vedie k záveru, že vypracované postupy majú značný analytický potenciál.

Trend miniaturizácie analytických systémov vedúci k naplneniu princípov zelenej analytickej chémie neobchádza ani systémy, v ktorých sú využité extrakčné techniky. Rôzne mody a prevedenia vedú k snahám vypracovať mi-

niatúrne prenosné zariadenia, ktoré je možné využiť online v spojení s kvantifikačnými metódami, čo následne vedie k snahe automatizovať celý analytický postup. Úsporu chemikálií, času, energie a smozrejme s tým súvisiacich financií, možno považovať za motivujúce faktory, ktoré vedú k vypracovávaniu miniaturizovaných analytických systémov. Aj napriek tomu, že doposiaľ neboli v literatúre opísané zautomatizované postupy využívajúce extrakčné techniky v spojení so spektrometrickými metódami na separáciu, prekoncentráciu a následnú kvantifikáciu nanočastíc striebra, možno predpokladať, že v blízkej budúcnosti bude úsilie v oblasti miniaturizácie a automatizácie zamerané aj na tento analyt, ktorý predstavuje novodobý kontaminant rôznych zložiek životného prostredia.

Práca vznikla v rámci riešenia projektu, ktorý je finančne podporovaný grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0153/17.

Zoznam skratiek

AgCNP	silver-containing nanoparticles
AgNP	silver nanoparticles
Cit-AgNP	citrate-stabilized silver nanoparticles
CL	chemiluminescence
CPE	cloud point extraction
CPT	cloud point temperature
DLLME	dispersive liquid-liquid microextraction
DMP	dopamine-functionalized magnetic particles
DSME	dispersive suspended microextraction
DSPE	dispersive solid phase extraction
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid
EF	enrichment factor
ETAAS	electrothermal atomic absorption spectrometry
FAAS	flame atomic absorption spectrometry
GMP	glutathione-functionalized magnetic particles
HFSLM	hollow fiber supported liquid membrane
HG-AFS	hydride generation atomic fluorescence spectrometry
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IL	ionic liquid
IOMP	iron oxide magnetic particles
KR	knotted reactor
LLE	liquid-liquid extraction
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantification
MCM	magnetic chitosan microspheres
MNP	magnetic nanoparticles
MSA	mercaptosuccinic acid
MSPE	magnetic solid phase extraction
MUA	mercaptoundecanoic acid
NPs	nanoparticles

PF	preconcentration factor
PVA-AgNP	polyvinyl alcohol-stabilized silver nanoparticles
PVIM-MNP	poly(1-vinylimidazole) functionalized magnetic nanoparticles
PVP-AgNP	polyvinylpyrrolidone-stabilized silver nanoparticles
QDs	quantum dots
RSD	relative standard deviation
SDS	sodium dodecyl sulfate
SME	solvent microextraction
SPE	solid phase extraction
SRP	surfactant-rich phase
SWCNT	single-walled carbon nanotubes
TEM	transmission electron microscopy
UMP	unmodified magnetic particles
UV/Vis	ultraviolet/visible spectroscopy

LITERATÚRA

- Salleh A., Naomi R., Mohammad A. W., Mahmoudi E., Mustafa N., Fauzi M. B.: *Nanomaterials* 10, 1566 (2020).
- Hagarová I.: *Anal. Methods* 9, 3594 (2017).
- Večeřová R.: *Klin. Farmakol. Farm.* 30, 18 (2016).
- Šebesta M., Kolenčík M., Matúš P., Kořenková L.: *Chem. Listy* 111, 322 (2017).
- Brandeburová P., Grenčíková A., Mackuľák T.: *Chem. Listy* 113, 97 (2019).
- Tortella G. R., Rubilar O., Durán N., Diez M. C., Martínez M., Parada J., Seabra A. B.: *J. Hazard. Mater.* 390, 121974 (2020).
- Yu S., Yin Y., Liu J.: *Environ. Sci.: Processes Impacts* 15, 78 (2013).
- Dohnalová L., Dohnal V.: *Chem. Listy* 109, 444 (2015).
- López-Serrano A., Olivas R. M., Landaluze J. S., Cámara C.: *Anal. Methods* 6, 38 (2014).
- Laborda F., Bolea E., Cepria G., Gómez M. T., Jiménez M. S., Pérez-Arantegui J., Castillo J. R.: *Anal. Chim. Acta* 904, 10 (2016).
- Leopold K., Philippe A., Wörle K., Schaumann G. E.: *TrAC Trends Anal. Chem.* 84, 107 (2016).
- Liu J. F., Yu S. J., Yin Y. G., Chao J. B.: *TrAC Trends Anal. Chem.* 33, 95 (2012).
- von der Kammer F., Legros S., Larsen H. E., Loechner K., Hofman T.: *TrAC Trends Anal. Chem.* 30, 425 (2011).
- Šebesta M., Matúš P.: *Chem. Listy* 112, 583 (2018).
- Majedi S. M., Lee H. K.: *TrAC Trends Anal. Chem.* 75, 183 (2016).
- Wang X., Yang H., Li K., Xiang Y., Sha Y., Zhang M., Yuan X., Huang K.: *Appl. Spectrosc. Rev.* 55, 509 (2020).
- Majedi S. M., Kelly B. C., Lee H. K.: *Anal. Chim. Acta* 789, 47 (2013).
- Chen S., Sun Y., Chao J., Cheng L., Chen Y., Liu J.: *J. Environ. Sci.* 41, 211 (2016).
- Choleva T. G., Tsogas G. Z., Giokas D. L.: *Talanta* 196, 255 (2019).
- Chao J. B., Zhou X. X., Shen M. H., Tan Z. Q., Liu R., Yu S. J., Wang X. W., Liu J. F.: *Environ. Sci. Technol.* 49, 14213 (2015).
- Hagarová I.: *Chem. Listy* 112, 79 (2018).
- Liu J. F., Liu R., Yin Y. G., Jiang G. B.: *Chem. Commun.* 12, 1514 (2009).
- Liu J. F., Chao J. B., Liu R., Tan Z. Q., Yin Y. G., Wu Y., Jiang G. B.: *Anal. Chem.* 81, 6496 (2009).
- Chao J. B., Liu J. F., Yu S. J., Feng Y. D., Tan Z. Q., Liu R.: *Anal. Chem.* 83, 6875 (2011).
- Hartmann G., Hutterer C., Schuster M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 567 (2013).
- López-García I., Vicente-Martínez Y., Hernández-Córdoba M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 101, 93 (2014).
- Tsogas G. Z., Giokas D. L., Vlessidis A. G.: *Anal. Chem.* 86, 3484 (2014).
- Li L., Leopold K., Schuster M.: *Chem. Commun.* 48, 9165 (2012).
- Li L., Hartmann G., Döblinger M., Schuster M.: *Environ. Sci. Technol.* 47, 7317 (2013).
- Su C. K., Liu H. T., Hsia S. C., Sun Y. C.: *Anal. Chem.* 86, 8267 (2014).
- Huang K., Deng W., Dai R., Wang X., Xiong Q., Yuan Q., Jiang X., Yuan X., Xiong X.: *Microchem. J.* 135, 74 (2017).
- Pongkitdachoti U., Unob F.: *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 596 (2018).
- Anekthirakun P., Imyim A.: *Microchem. J.* 145, 470 (2019).
- Pyrzynska K.: *Talanta* 212, 120784 (2020).
- Hagarová I.: *J. Anal. Methods Chem.* 2020, 8847565 (2020).
- Mwilu S. K., Siska E., Nasir Baig R. B., Varma R. S., Heithmar E., Rogers K. R.: *Sci. Total Environ.* 472, 316 (2014).
- Zhou X., Liu J., Chen Y., Yuan C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 2285 (2016).
- Tolessa T., Zhou X. X., Amde M., Liu J. F.: *Talanta* 169, 91 (2017).
- Zhao B., He M., Chen B., Hu B.: *Talanta* 183, 268 (2018).

I. Hagarová (*Institute of Laboratory Research of Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Combination of Extraction Techniques and Spectrometric Methods Used for Separation, Preconcentration and Quantification of Silver Nanoparticles**

The aim of this paper is to show the possibility to combine extraction techniques with commonly available spectrometric methods for selective separation, preconcentration and quantification of silver nanoparticles (AgNPs) in the presence of their ionic species and other co-existing substances in real complex matrices. Herein, various modi-

fications of liquid-liquid extraction (including cloud point extraction) and solid-phase extraction (including magnetic solid-phase extraction) are presented. Achieved results such as high extraction recoveries, acceptable precisions and low limits of detection lead to the conclusion that the procedures developed have a great analytical potential for reliable quantification of ultratrace AgNPs in various complex matrices. This conclusion was confirmed by analysis of real water samples (such as tap, lake, river, spring, sea, treated and untreated wastewaters), lixiviates obtained

from sticking plasters and cleaning cloths, and commercially available antibacterial products (such as gels and sprays).

Keywords: liquid-liquid extraction, cloud point extraction, solid phase extraction, magnetic solid phase extraction, silver

Acknowledgements

This work was supported by VEGA 1/0153/17.