

# SPOJENIE EXTRAKCIE S VYUŽITÍM TEPLoty ZÁKALU MICELÁRNYCH ROZTOKOV S ELEKTROTERMICKOU ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

**INGRID HAGAROVÁ**

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

Došlé 2.2.22, prijaté 19.4.22.

**Kľúčové slová:** elektrotermická atómová absorpčná spektrometria, extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov, analýza ultrastopových prvkov, environmentálne vzorky, biologické tekutiny, potravinové vzorky

• <https://doi.org/10.54779/chl20220423>

## Obsah

1. Úvod
2. Princíp extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov
3. Postup extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov
4. Spojenie extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov a elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie
5. Parametre elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie
  - 5.1. Dávkovanie vzorky a kalibrácia
  - 5.2. Teplotný program
  - 5.3. Chemická modifikácia
  - 5.4. Spektrálne interferencie
6. Analyzované vzorky
  - 6.1. Environmentálne vody
  - 6.2. Biologické tekutiny
  - 6.3. Potravinové vzorky
  - 6.4. Tuhé environmentálne materiály
  - 6.5. Zaujímavé aplikácie
7. Záver

## 1. Úvod

Separáčne techniky majú v analytickej chémii určite nezastupiteľné miesto. Tento fakt je spojený so snahou kvantifikovať často ultrastopové koncentrácie sledovaného analytu v značne komplexných rôznorodých matriciach. V súčasnosti možno v dostupnej literatúre nájsť nemalé množstvo rôznych separačno-prekoncentračných postupov, ktoré boli využité v spojení s rôznymi kvantifikačnými

metódami pri analýze širokej škály analytov, pričom k najpreferovanejším možno zaradiť techniky extrakčné. V prípade kvapalných matric a v závislosti od použitej extrakčnej fázy možno extrakcie rozdeliť na dve základné skupiny, a to na extrakcie v systéme tuhá fáza-kvapalina a v systéme kvapalina-kvapalina. Obidva typy extrakcií prešli od svojich začiatkov mnohými a často až radikálnymi úpravami. Okrem hlavného cieľa, ktorý separáčne techniky sledujú v prípade selektívnej separácie určitého (ultra)stopového cieľového analytu, a to vypracovanie spoľahlivého separačno-prekoncentračného postupu, nemožno opomenúť ani ďalšie kritériá, ktoré musia spĺňať, a to bezpečnosť, rýchlosť, finančnú nenáročnosť a v neposlednom rade sa do popredia dostávajú kritériá zohľadňujúce princípy zelenej chémie<sup>1</sup>. V prípade extrakčných techník je pozornosť v tomto smere zameraná na redukciiu používania koncentrovaných kyselín a organických činidiel, minimalizáciu času potrebného na úpravu vzorky a efektívne využitie energie. Mnohé z týchto požiadaviek bolo možné dosiahnuť s využitím miniaturizácie a automatizácie navrhovaných extrakčných postupov<sup>2</sup>. Snaha vynechať organické činidlá pri extrakciách v systéme kvapalina-kvapalina viedla k návrhu rôznych nových postupov s využitím širokej škály extrakčných činidiel. Jednou z alternatív je použitie netoxických a neprchavých tenzidov. V prípade využitia neiónových tenzidov, kde k preskupeniu micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy dochádza po zahriatí nad určitú teplotu, hovoríme o extrakcii s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (Cloud Point Extraction, CPE).

## 2. Princíp extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov

Princíp fázovej separácie v CPE spočíva v tom, že po pridaní neiónového tenzidu (ktorého koncentrácia musí byť vyššia ako kritická micelárna koncentrácia) k vodnému roztoku a následnom zahriatí nad určitú teplotu (ktorá je charakteristická pre každý tenzid), dochádza k vytvoreniu zákalu v dôsledku preskupenia micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy. Získavajú sa tak dve fázy, a to tenzidom obohatená fáza (ktorá obsahuje hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny zachytené najčastejšie v nepolárnych jadrách miciel) a vodná fáza (kde je koncentrácia tenzidu blízka kritickej micelárnej koncentrácii)<sup>3</sup>. 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)<sup>4</sup>, takže vytvorenie zákalu a fázová separácia je dej reverzibilný a po nastolení pôvodných podmienok dochádza k opätovnému vzniku homogénneho systému<sup>5</sup>.

### 3. Postup extrakcie s využitím teploty zákalu micelárných roztokov

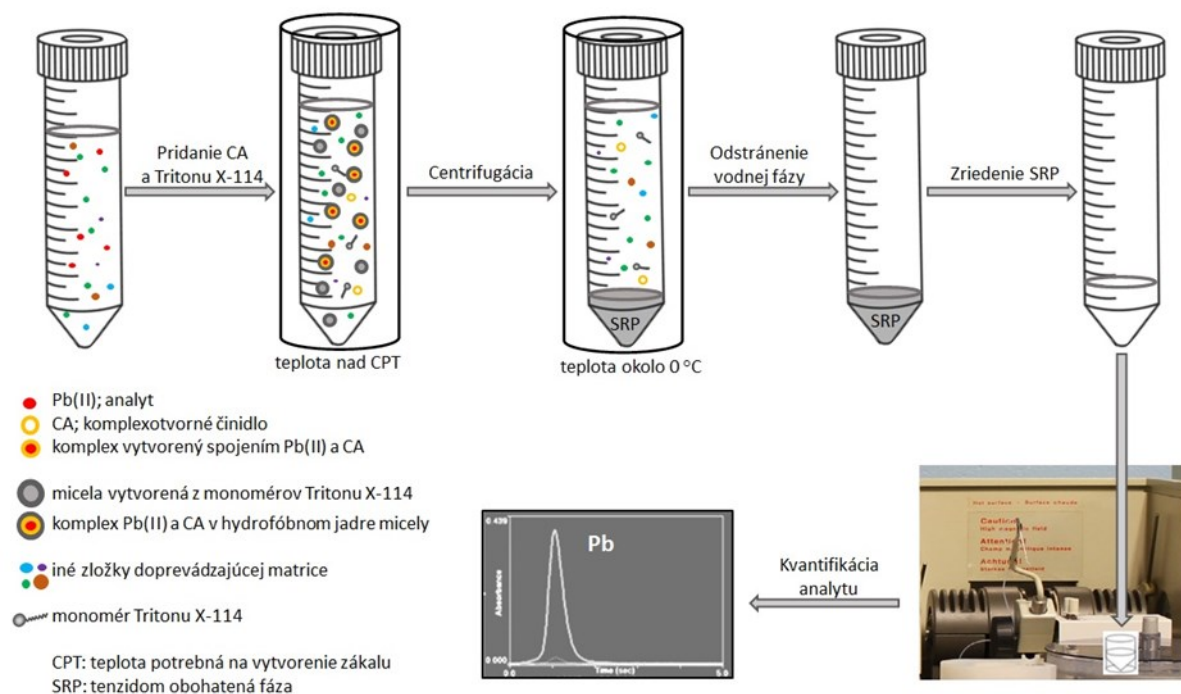
Detailne bol postup CPE (vhodný na separáciu a prekoncentráciu iónových analytov) opísaný v článku publikovanom v Chemických listoch v roku 2009 (cit.<sup>6</sup>). Tu si ho však dovoľím načrtnúť opäť, a to z dôvodu lepšej predstavy toho, čo všetko je potrebné v CPE postupe optimalizovať.

Prvým krokom CPE postupu je často vytvorenie vhodného hydrofóbného komplexu sledovaného analytu, ktorý môže byť následne zachytený najčastejšie v hydrofóbnom jadre micely. S tým súvisí výber vhodného komplexotvorného činidla a optimalizácia jeho koncentrácie. Po pridaní zvoleného komplexotvorného činidla sa ku kvapalnej vzorke pridá neiónový tensid s určitou optimálnou koncentráciou. Po dôkladnom premiešaní sa roztok zahreje nad teplotu potrebnú na vytvorenie zákalu. Po určitom inkubačnom čase nasleduje separácia fáz (najčastejšie urýchlená centrifugáciou). Hydrofóbné a nepolárne zlúčeniny najčastejšie zachytené v nepolárnych jadrách micel sa nachádzajú v tenzidom obohatenej fáze, objem ktorej sa pohybuje často v stovkách mikrolitrov, čím dochádza k nakoncentrovaniu analytu. Pre dokonalejšiu separáciu tenzidom obohatenej fázy od vodnej fázy je vhodné zvýšiť jej viskozitu (najčastejšie s využitím ľadového kúpeľa). Po ochladení nasleduje odstránenie vodnej fázy a následne mierne zriedenie vysokoviskózneho tenzidom obohatenej fázy pridaním činidla, ktoré je vhodné

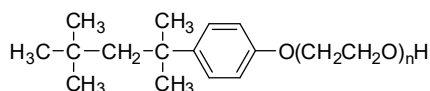
pre zvolený detektor. Pri vypracovávaní spoľahlivého CPE postupu je každému jednému kroku venovaná značná pozornosť. Väčšina publikovaných prác uprednostňuje tzv. jednorozmernú analýzu dát pri optimalizácii experimentálnych parametrov. Práce, v ktorých sú použité multivariačné schémy pre vypracovanie spoľahlivého CPE postupu, vysoko vyzdvihujú úsporu času, energie, chemikálií a financií; čo je samozrejme spojené so znížením počtu experimentov.

Cieľom tohto príspevku je uviesť detailnejší pohľad na spojenie CPE a elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie (ETAAS) s uvedením nedávno publikovaných prác.

Schématické znázornenie CPE v spojení s ETAAS kvantifikáciou sledovaného analytu je uvedené na obr. 1. Na obrázku je ako tensid uvedený Triton X-114, pretože vo väčšine publikovaných prác, ktoré sú venované vypracovaniu CPE postupu na separáciu (ultra)stopových prvkov, možno nájsť práve tento neiónový tensid (štruktúrne znázornený na obr. 2). Je to vďaka jeho optimálnym fyzikálochemickým 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<sup>-1</sup> (čo uľahčuje fázovú separáciu)<sup>7</sup>. Tento tensid možno nájsť vo viac ako 80 % publikovaných prác venovaných separácii a prekoncentracii (ultra)stopových prvkov<sup>8</sup>.



Obr. 1. Schématické znázornenie CPE postupu na separáciu a prekoncentráciu iónových analytov pred ich kvantifikáciou metódou ETAAS. Ilustračný analyt v tomto prípade je Pb(II)

Obr. 2. Štruktúrny vzorec pre Triton X-114 ( $n = 7-8$ )

#### 4. Spojenie extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov a elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie

Začiatky CPE možno nájsť uprostred sedemdesiatych rokov 20. storočia, kedy Hiroto Watanabe a jeho spolupracovníci experimentovali s výmenou bežne používaných organických činidiel za tenzidy, pri separácii stopových kovov Co(II), Ni(II) a Zn(II) po ich prevedení na hydrofóbne komplexy reakciou s 1-(2-pyridylazo)-2-naftolom (cit.<sup>9-13</sup>). Od tohto svojho uvedenia sa CPE stala využívaná nielen pri separácii a prekoncentracii rôznych (ultra) stopových prvkov vo forme ich hydrofóbných komplexov, ale aj pri purifikácii proteínov a separácii rôznych organických polutantov, predovšetkým z environmentálnych, potravinových a biologických kvapalných vzoriek.

Prvé spojenie CPE a ETAAS je z roku 2001, kedy bol prezentovaný CPE postup využívajúci neiónový tenzid Triton X-100 na selektívnu separáciu Fe(III) z riečnej vody<sup>14</sup>. V roku 2002 Constantine Stalikas vypracoval prehľadný článok, v ktorom zosumarizoval existujúce práce venované predovšetkým CPE postupom, ktoré poslúžili na separáciu a prekoncentraciu stopových kovov<sup>15</sup>. V tomto prehľade, v časti venovanej ETAAS, nie je uvedená žiadna praktická práca. V ďalších dvoch rokoch bolo možné nájsť po dve práce. V roku 2003 boli obidve práce venované separácii stopových kovov z biologických vzoriek<sup>16,17</sup>. V roku 2004 je jedna práca venovaná separácii Cd(II) z morskej vody<sup>18</sup> a druhá práca je venovaná stanoveniu celkového Cr, ale aj selektívnemu stanoveniu jeho špecií (Cr(III) a Cr(VI)) vo vzorkách cigariet ako aj v ich popole<sup>19</sup>. V období rokov 2005–2021 možno nájsť postupný nárast počtu prác, ktoré sú venované spojeniu CPE a ETAAS. Niektoré z prác, ktoré boli publikované za uplynulých šesť rokov, sú uvedené v tab. I.

Zatiaľ čo vo svojich začiatkoch boli jednotlivé kroky CPE postupov takmer identické a aplikované väčšinou na environmentálne vody (často sa líšili iba sledovaným analytom a použitým komplexotvorným činidlom), v súčasnosti možno nájsť v literatúre niekoľko typov inovovaných CPE postupov<sup>8</sup>, ktoré sú často využívané pri analýze komplexnejších matric, a to biologických tekutín<sup>30</sup>, potravinových vzoriek<sup>31</sup> alebo rôznych tuhých environmentálnych materiálov (buď po výluhu alebo po rozklade)<sup>32</sup>. Niektoré zaujímavé aplikácie inovovaných CPE postupov budú uvedené v časti 6.5.

#### 5. Parametre elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie

Optimalizácia parametrov pre spoľahlivú kvantifikáciu sledovaného analytu s využitím ETAAS je rovnako dôležitá ako optimalizácia parametrov pre vypracovanie spoľahlivého CPE postupu. V prípade spojenia CPE a ETAAS je hlavná pozornosť venovaná: (1) dávkovaniu vzorky a kalibrácii, (2) teplotnému programu, (3) použitiu chemických modifikátorov a (4) spektrálnym interferenciam.

##### 5.1. Dávkovanie vzorky a kalibrácia

V prípade použitia ETAAS kvantifikácie, väčšina laboratórií využíva spektrometre vybavené grafitovými kvyetami. V súčasnosti sú stále najčastejšie využívané pyrolyticky pokryté priečne vyhrievané grafitové kvety s vloženou platformou. Z mnohých publikovaných prác je zrejmé, že správanie organických činidiel pri injektovaní do grafitovej kvety a následnej atomizácii v ETAAS nie je uniformné<sup>33</sup>. Zovšeobecnené zistenia však vedú k záveru, že kontaktný uhol medzi molekulami vody a povrchovým uhlíkom grafitovej kvety je 85,7° a uhol medzi molekulami organických činidiel a povrchovým uhlíkom grafitovej kvety sa často pohybuje medzi 0–10° (cit.<sup>15</sup>). Týmto zisteniami možno odôvodniť určité znaky nestability systému voda/grafit a značnú kompatibilitu systému organické činidlo/grafit. Aj prítomnosť tenzidov v analyzovaných roztokoch môže viesť k zmenšeniu kontaktného uhla, čo môže taktiež napomôcť pri rovnomernom dávkovaní vzorky na grafitový povrch. Tieto zistenia viedli k zavedeniu používania tenzidov (predovšetkým zo série Triton X) práve na zvýšenie zrnčavosti grafitového povrchu v ETAAS.

V publikovanej literatúre nemožno nájsť CPE postupy s priamym dávkovaním vysokoviskózneho tenzidom obohatenej fázy do grafitového atomizátora. ETAAS kvantifikácia sa deje až po nariadení tejto fázy. Najčastejšie sú používané metanolicke alebo etanolicke roztoky zriedenej kyseliny dusičnej (príklady možno nájsť v tab. I). V prípade dávkovania týchto roztokov do grafitovej kvety neboli opísané žiadne problémy. Aj napriek tomu, že v literatúre možno naraziť na poznámky o možnosti ručného dávkovania extraktov do grafitovej kvety, takmer vo všetkých publikovaných prácach sú využívané automatické dávkovače s dávkovacou kapilárou. V prípade automatického dávkovania možno nájsť dávkované objemy v rozmedzí od 5 do 40  $\mu\text{l}$ , väčšinou to však býva 10 alebo 20  $\mu\text{l}$ . V prípade automatického dávkovania metanolicke alebo etanolicke roztokov zriedenej kyseliny dusičnej neboli zistené žiadne straty analytu, ktoré by mohli byť spôsobené adsorpciou na steny dávkovacej kapiláry.

V prípade využitia atómovej absorpcie vykazujú organické činidlá miešateľné s vodou absorpčné píky podobné absorpčným píkom, ktoré sú získavané pre vodné roztoky<sup>33</sup>. Organické činidlá nemišateľné s vodou vykazujú nižšie a širšie absorpčné píky<sup>33</sup>. Pri použití metanolicke a etanolicke roztokov zriedenej kyseliny dusičnej je tak

Tabuľka I

Príklady nedávno publikovaných prác, v ktorých bolo využité spojenie CPE a ETAAS

| Analyt  | Komplexotvorné činidlo        | Tenzid | Činidlo na riedenie tenzidom obohatenej fázy                 | LOD <sup>a</sup> [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ] | PF <sup>b</sup> | Lit. |
|---------|-------------------------------|--------|--|---|-----------------|------|
| V(V)    | 5-Br-PADAP                    | TX-114 | 1% (v/v) HNO <sub>3</sub> v C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 0,130                                     | 13              | 20   |
| As(III) | APDC                          | TX-114 | 0,1M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH   | 0,028                                     | 20              | 21   |
| Pb(II)  | APDC                          | TX-114 | 0,2M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH                   | 0,060                                     | 32              | 22   |
| Sb(III) | APDC                          | TX-114 | 0,05M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH                  | 0,060                                     | 12              | 23   |
| Rh(III) | 5-I-PADMA                     | TX-114 | 0,1M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH                   | 0,023                                     | 200             | 24   |
| Ni(II)  | 5-Br-PADMA                    | TX-114 | 0,1M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH                   | 0,031                                     | 200             | 25   |
| Tl(III) | DTPA                          | TX-114 | 2% (v/v) HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH               | 0,015                                     | 25              | 26   |
| Cu(II)  | H <sub>2</sub> Dz             | TX-114 | 1% (v/v) HNO <sub>3</sub> v C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 0,030                                     | 18              | 27   |
| Cd(II)  | H <sub>2</sub> Dz             | TX-114 | 1% (v/v) HNO <sub>3</sub> v C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 0,120                                     | 11              | 27   |
| Te(IV)  | APDC                          | TX-114 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                             | 0,0011                                    | 87              | 28   |
| Pd(II)  | 5-Br-4-CH <sub>3</sub> -PADMA | TX-114 | 0,1M HNO <sub>3</sub> v CH <sub>3</sub> OH                   | 0,050                                     | 200             | 29   |

<sup>a</sup> Medza dôkazu; <sup>b</sup> prekoncentračný faktor; 5-Br-PADAP: 2-(5-brómo-2-pyridylazo)-5-dietylaminofenol; APDC: pyrolidín ditiokarbamát amónny; 5-I-PADMA: 2-(5-iódo-2-pyridylazo)-5-dimetylaminoanilín; 5-Br-PADMA: 2-(5-brómo-2-pyridylazo)-5-dimetylaminoanilín; DTPA: kyselina dietyléntriámín pentaocťová; H<sub>2</sub>Dz: difenyliditiokarbazón; 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA: 2-(5-brómo-4-metyl-2-pyridylazo)-5-dimetylaminoanilín; TX-114: Triton X-114

možné v prípade ETAAS kvantifikácie sledovaného analytu použiť bežne zaužívanú kalibráciu s kalibračnými roztokmi pripravenými iba v zriedenej kyseline dusičnej.

## 5.2. Teplotný program

Teplotný program v ETAAS má štyri základné kroky: (1) sušenie, (2) termický rozklad, (3) atomizáciu a (4) čistenie. V mnohých publikovaných prácach sú často optimalizované všetky štyri kroky teplotného programu, spolu s optimalizáciou času potrebného na dosiahnutie požadovanej teploty ako aj času, počas ktorého je nastavená teplota zachovaná. Čo sa týka optimalizácie teplotných programov, v publikovanej literatúre nie je zriedkavosťou sušenie vo viacerých krokoch. V prípade spojenia CPE a ETAAS boli opísané teplotné programy, kde sa sušenie vzorky uskutočnilo v dvoch krokoch<sup>22,26,27,34–36</sup>, no možno nájsť aj prípady, kedy bolo sušenie uskutočnené až v troch krokoch<sup>23,37,38</sup>. Možno to pripísať snahe o reprodukovateľné sušenie vzorky, kde je hlavným cieľom zabránenie prudkému varu použitého činidla, s čím môže byť následne spojené nežiadúce rozptýlenie vzorky po povrchu grafitovej kvety.

Aj napriek tomu, že výrobcovia atómových absorpčných spektrometrov odporúčajú určité teploty termického rozkladu ako aj teploty atomizácie pre stanovované prvky, optimalizácia týchto parametrov je v prípade analýzy metanolických a etanolických roztokov nevyhnutnosťou.

Ďalším dvom krokom teplotného programu je tak venovaná naozaj značná pozornosť. V nejednej publikovanej práci sa optimálne teploty termického rozkladu a teploty atomizácie zisťujú experimentálne z kriviek termického rozkladu a kriviek atomizácie. Pre sledovaný analyt ide často o porovnanie kriviek pre kalibračné roztoky pripravené v zriedenej kyseline dusičnej a kriviek pre metanolické alebo etanolické roztoky získané po CPE separácii. Nastavenie vhodných teplôt pre obidva typy roztokov vedie k možnosti kalibrovať bežne zaužívaným spôsobom.

Ďalším faktorom, ktorý zohráva dôležitú úlohu pri nastavení optimálnych teplôt je použitie chemických modifikátorov. Značný rozdiel v optimálnych teplotách termického rozkladu, ale aj atomizácie možno zdokumentovať v prípade analýzy predovšetkým prchavých analytov (napr. As, Sb, Se), kedy pri použití vhodného modifikátora analytu možno zaznamenať posun k vyšším teplotám až o niekoľko stoviek stupňov Celzia (cit.<sup>39–41</sup>).

## 5.3. Chemická modifikácia

Použitie chemických modifikátorov v ETAAS má za úlohu buď modifikáciu analytu (kde ide o snahu termicky stabilizovať prchavé prvky) alebo modifikáciu matrice (kde je snaha zvýšiť prchavosť doprevádzajúcej matrice). V literatúre nie sú zriedkavosťou ani zmesné chemické modifikátory, ktoré majú za úlohu oboje, ako modifikáciu analytu, tak aj modifikáciu matrice.

Pri použití chemických modifikátorov sa možno stretnúť s dvomi základnými stratégiami, a to buď s injektovaním kvapalného modifikátora pred injektovaním alebo po injektovaní vzorky do grafitovej kvety (prípadne injektovaním súčasne kvapalnej zmesi modifikátora a vzorky) alebo použitie tzv. permanentných modifikátorov, ktoré tvoria určitý kompaktný povlak na stene grafitovej kvety alebo na vlozenej platforme. V ojedinelých prípadoch možno v literatúre natrafiť aj na kombináciu oboch prístupov.

Z kvapalných chemických modifikátorov, ktoré možno nájsť v prípade spojenia CPE a ETAAS, patrí k najpoužívanejším  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Možno sa s ním stretnúť pri kvantifikácii Sb (cit.<sup>42</sup>), Cd a Pb (cit.<sup>35</sup>), Hg (cit.<sup>38</sup>) a Te (cit.<sup>28</sup>). Zmesný modifikátor obsahujúci  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  bol úspešne využitý pri kvantifikácii Cu (cit.<sup>27</sup>), Cd (cit.<sup>27</sup>) a As (cit.<sup>21</sup>). Použitie  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  bolo súčasťou meraní pri kvantifikácii Pb (cit.<sup>22</sup>). Permanentný modifikátor (Ir) bol úspešne využitý pri kvantifikácii Cd, Hg, Bi (cit.<sup>37</sup>) a Tl (cit.<sup>26,37</sup>).

#### 5.4. Spektrálne interferencie

Absorpcia žiarenia, ktorá môže byť spôsobená doprevádzajúcimi zložkami analyzovanej matrice, vedie k vzniku spektrálnych interferencií. V prípade spojenia CPE a ETAAS sú spektrálne interferencie, ktoré by mohli byť spôsobené doprevádzajúcimi zložkami analyzovanej matrice, značne zredukované práve vďaka separácii sledovaného analytu od matrice vzorky. Interferenčné štúdie v publikovaných prácach sú tak často zamerané na prvky, ktoré majú tendenciu byť spoluextrahované so sledovaným analytom (to hlavne v prípadoch použitia menej selektívnych komplexotvorných činidiel, ktoré sú schopné vytvoriť hydrofóbne komplexy s viacerými prvkami). Tieto obavy sa strácajú v prípade použitia vysoko selektívnych komplexotvorných činidiel. V prípade použitia skupinových komplexotvorných činidiel musí byť dôkladná pozornosť venovaná úprave pH, kde je potrebné zvoliť pH, pri ktorom tvorí stabilný hydrofóbny komplex práve sledovaný analyt. Ak ani úprava pH nevedie k extrakcii len sledovaného analytu, tu zohráva dôležitú úlohu vysoká selektivita ETAAS, vďaka ktorej v publikovaných prácach nie sú opisované žiadne závažné interferencie spôsobené možnými spoluextrahovanými prvkami.

Spektrálne interferencie spôsobené nešpecifickou absorpciou pozadia v AAS (v čom je obsiahnutá absorpcia žiarenia molekulami alebo ich fragmentami a rozptyl svetla na nevyparených tuhých časticičkách) možno korigovať s využitím tzv. korektora pozadia. V súčasnosti takmer nemožno natrafiť v publikovaných prácach na merania bez použitia korektora pozadia. Odhadom možno zhrnúť, že obidva typy korekcie pozadia, a to kontinuálny zdroj žiarenia využívajúci deutériovú výbojku ako aj korektor pozadia, pri ktorom je využitý Zeemanov jav, sú v publikovaných prácach venovaných spojeniu CPE a ETAAS zastúpené pomerne rovnako (50:50).

## 6. Analyzované vzorky

Zatiaľ čo vo svojich začiatkoch boli CPE postupy aplikované prevažne na environmentálne vody, v súčasnosti nie sú zriedkavosťou postupy aplikované na komplexnejšie matrice. Často sú to predovšetkým biologické tekutiny, kvapalné potravinové vzorky a výluhy tuhých environmentálnych materiálov. V prípade stanovenia celkových koncentrácií sledovaných ultrastopových analytov možno v literatúre nájsť aj postupy aplikované na tuhé potravinové alebo environmentálne matrice, čomu predchádza použitie optimálneho rozkladu analyzovaného materiálu.

### 6.1. Environmentálne vody

Snaha kvantifikovať ultrastopové prvky v environmentálnych vodách s využitím spojenia CPE a ETAAS jednoznačne dominuje. V publikovaných prácach možno nájsť analýzy environmentálnych vôd rôznej komplexity (pitné<sup>24,26,28,38,43</sup>, rôzne povrchové<sup>20,22,24–26,28,29,43</sup>, podzemné<sup>20,22,26,28</sup>, morské<sup>27,28</sup>, minerálne<sup>23,38,43</sup>), ale úspešne sa podarilo aplikovať vypracované CPE postupy aj na separáciu a prekoncentráciu sledovaného analytu vo vodách vypúšťaných z čističiek odpadových vôd<sup>22</sup>, vo vodách použitých v petrochemickom priemysle<sup>37</sup> alebo v odpadových vodách z domácností<sup>37</sup>.

Aj v prípade vypracovávaní CPE postupov, pri ktorých je cieľom kvantifikácia ultrastopového analytu v biologických tekutinách, potravinových vzorkách alebo v rôznych tuhých environmentálnych materiáloch, sú často vypracované postupy aplikované aj na environmentálne vody.

Úprava environmentálnych vôd po odbere je relatívne jednoduchá a často zahŕňa filtráciu a úpravu pH (cit.<sup>20,22,27</sup>). Pitné vody sú často použité na CPE postup bez predchádzajúcej úpravy<sup>28,38</sup>.

### 6.2. Biologické tekutiny

Z biologických tekutín sú najčastejšie analyzované moč, krv, krvné sérum alebo krvná plazma<sup>30</sup>. Z dôvodu prítomnosti rôznych organických zlúčenín si tento typ vzoriek vyžaduje pred použitím CPE postupu vhodnú predúpravu. V prípade vzoriek moču síce možno natrafiť na postupy, kde boli vzorky iba jednoducho nariadené deionizovanou vodou<sup>44</sup>, ale častejšie boli vo vzorkách najskôr vyzrážané proteíny kyselinou trichlóroctovou a až následne boli vzorky nariadené<sup>45</sup>. Často sú však vzorky moču rozložené, s využitím  $\text{HNO}_3$  (cit.<sup>46</sup>), alebo jej zmesi s  $\text{HClO}_4$  (cit.<sup>47</sup>), alebo s  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>48</sup>). Po kyslom rozklade vzoriek nasleduje často neutralizácia s využitím  $\text{NH}_4\text{OH}$  (cit.<sup>49</sup>) alebo  $\text{NaOH}$  (cit.<sup>50</sup>).

Aj postupy prípravy vzoriek krvného séra alebo plazmy často zahŕňajú v prvom kroku vyzrážanie proteínov kyselinou trichlóroctovou, po ktorej nasleduje zriedenie vzoriek deionizovanou vodou<sup>44,51</sup> alebo neutralizácia s využitím  $\text{NaOH}$  (cit.<sup>50</sup>). V publikovanej literatúre nie sú zriedkavosťou ani kyslé rozklady s využitím zmesi  $\text{HNO}_3$

a  $\text{HClO}_4$  (cit.<sup>52</sup>),  $\text{HNO}_3$  spolu s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HClO}_4$  (cit.<sup>53</sup>) alebo zmesi  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>54</sup>). V publikáciách, kde boli analyzované vzorky celej krvi, bola použitá na rozklad vzoriek zmes  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>48,55</sup>).

Po získaní homogénneho roztoku je časť vzorky použitá na CPE postup, po ktorom nasleduje kvantifikácia sledovaného analytu metódou ETAAS.

### 6.3. Potravinové vzorky

Z potravinových vzoriek boli CPE postupy využité pri analýze piva, vína, plechovkových nealkoholických nápojov, paradajkovej pasty, čerstvého ovocia a zeleniny, obilnín, strukovín, ryže, kukurice, rôznych konzervovaných potravín, ale aj potravín predávaných v práškovej forme.

Kvapalné potravinové vzorky zvyčajne vyžadujú menej krokov predúpravy v porovnaní s tuhými vzorkami potravín<sup>56</sup>. V niektorých prípadoch postačuje jednoduché nariadenie, no možno nájsť postupy, kde bola použitá evaporácia alebo destilácia<sup>57</sup>. Tuhé vzorky potravín sa zvyčajne premyjú deionizovanou vodou, vysušia do konštantnej hmotnosti, pomelú na jemný prášok a preosejú. Po homogenizácii sa alikvotná časť práškovej vzorky použije na rozklad, ale možno nájsť aj postupy, kde bolo použité suché spolpolnenie<sup>57</sup>. Pri kyslom rozklade vzoriek je opäť často využívaná  $\text{HNO}_3$  (cit.<sup>58</sup>) alebo jej zmes s  $\text{HClO}_4$  (cit.<sup>59</sup>), alebo s  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>60</sup>). V publikovanej literatúre možno nájsť aj na špeciálne kombinácie, ako napríklad zmes  $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>61</sup>), zmes  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (cit.<sup>62</sup>) alebo zmes  $\text{HCl}/\text{HClO}_4$  (cit.<sup>62</sup>). V prípade neprchavých prvkov je možné použiť suché spolpolnenie pri vysokých teplotách (v rozmedzí 500–600 °C), po ktorom nasleduje zvlhčenie zmesou kyselín<sup>60</sup>. Po získaní číreho roztoku nasleduje jeho zriedenie na konečný požadovaný objem deionizovanou vodou. Nakoniec sa časť takto pripraveného roztoku preniesie do extrakčnej nádoby a použije sa na CPE postup.

### 6.4. Tuhé environmentálne materiály

Úprava tuhých environmentálnych materiálov (najmä pôdy, sedimenty, horniny) si pred samotnou analýzou vyžaduje zvýšenú pozornosť. Značná rôznorodosť medzi vzorkami vedie k tomu, že častokrát je potrebné optimalizovať postup prevedenia vzorky do kvapalného stavu s ohľadom na predpokladané zloženie vzoriek. Často sú využívané rozklady so zmesou kyselín<sup>63,64</sup>.

Po odbere tuhých environmentálnych materiálov nasleduje rad krokov vedúci k získaniu tuhej homogénnej reprezentatívnej vzorky, ktorej časť je následne prevedená do roztoku. Ak ide o kyslé rozklady, častokrát sa používa zmes troch a viac kyselín, ktoré nasledujú v určitom poradí. Aj v tomto prípade platí, že po získaní homogénneho roztoku je jeho časť použitá na CPE postup.

V niektorých publikovaných prácach, kde nebol záujem sústredený na získanie informácie o celkovej koncentrácii sledovaného analytu, ale išlo o zistenie mobilnej, prípadne potenciálne mobilnej časti analytu, je pre CPE postup použitý výluh v určitom vhodnom činidle. Často

možno naraziť na analýzu výluhov pripravených v deionizovanej vode<sup>28</sup>. V takomto prípade je využitie prekoncentračného kroku nevyhnutnosťou, pretože koncentrácie záujmových analytov (často toxických prvkov) sa v takomto type výluhov pohybujú na ultrastopových úrovniach. Takže po získaní výluhu často nasleduje filtrácia, doplnenie objemu na požadovanú hodnotu a časť z takto získaného roztoku je použitá na CPE postup a následnú kvantifikáciu sledovaného analytu metódou ETAAS.

### 6.5. Zaujímavé aplikácie

Klasický CPE postup sa skladá z niekoľkých za sebou nasledujúcich krokov, čo spolu môže trvať 30–45 minút (cit.<sup>65</sup>). Zahrievanie vzoriek a vytvorenie zákalu sa v takýchto postupoch uskutočňuje najčastejšie v termostatovaných vodných kúpeľoch. Snaha urýchliť celý postup a snaha využiť iné typy energie viedli k návrhu rýchlo synergetickej CPE (RS-CPE), ultrazvukom podporovanej CPE (UA-CPE) a mikrovlnami podporovanej CPE (MW-CPE). Snaha vynechať metanolické roztoky viedla k návrhu duálnej CPE (d-CPE), kde sa používajú dva klasické CPE postupy za sebou a analyt je spätne extrahovaný do vodnej fázy.

Príklady zaujímavých aplikácií publikovaných v posledných rokoch, v ktorých boli využité modifikované CPE postupy, možno nájsť aj v spojení s ETAAS kvantifikáciou sledovaného analytu.

Postupy pre selektívne stanovenie  $\text{Hg(II)}$ , metylortuti a celkovej  $\text{Hg}$  vo vodách a sladkovodných rybách opísali Thongshaw a spol.<sup>38</sup>. Selektívnu extrakciu  $\text{Hg(II)}$  zo vzoriek rýb uskutočnili s použitím hydroxidu tetrametylamónneho (TMAH). Celkovú  $\text{Hg}$  stanovili po rozklade vzoriek rýb s použitím zmesi koncentrovanej  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Optimalizovali d-CPE postup, kde pre spätnú extrakciu sledovaného analytu použili zmes tiomočoviny a zriedenej  $\text{HNO}_3$ .

Selektívne stanovenie  $\text{Cr(III)}$  v extraktach zo žuvacieho tabaku s využitím umelých slín a d-CPE postupu opísali Akhtar a spol.<sup>66</sup>. Pre spätnú extrakciu použili zriedenú  $\text{HNO}_3$ . Celkový  $\text{Cr}$  stanovili po rozklade žuvacieho tabaku a následnej redukcii  $\text{Cr(VI)}$  na  $\text{Cr(III)}$  s využitím  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Umelé sliny použili vo svojej práci aj Arain a spol.<sup>21</sup>, v tomto prípade na extrakciu  $\text{As}$  zo žuvacieho tabaku (mawa). Klasický CPE postup optimalizovali tak, aby bolo možné selektívne kvantifikovať  $\text{As(III)}$ . Špeciálnu pozornosť venovali celkovému anorganickému arzenu ( $\text{iAs}$ ), ktorý dokázali selektívne odseparovať za pomoci minikolóny naplnenej  $\text{TiO}_2$ .

Postupy pre selektívne stanovenie  $\text{Tl(I)}$ ,  $\text{Tl(III)}$  a stanovenie celkového  $\text{Tl}$  opísali Krishna a spol.<sup>26</sup>. V ich práci bola ako extrakčné činidlo využitá zmes tenzidov. V tomto prípade sa možno v literatúre stretnúť so skratkou MM-CPE (mixed micelle CPE). Využili zmes obsahujúcu Aliquat-336 a Triton X-114. Vypracované postupy využili pri analýze banských vôd, ale aj výluhov z uhoľného popolčeka.

Zmes tenzidov možno nájsť aj v ďalšej práci Hana a spol.<sup>25</sup>. V tomto prípade bol optimalizovaný MM-CPE postup využívajúci zmes dodecylsiranu sodného (SDS) a Tritonu X-114. Vypracovaný postup bol využitý v spojení s ETAAS na kvantifikáciu Ni v prírodných vodách.

Postup bez použitia komplexotvorného činidla, s vytvorením zákalu indukovaného pridaním soli (KI) a kyseliny ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), s využitím MM-CPE postupu so zmesou bromidu cetypyridínium amónneho (CPAB) a Tritonu X-114 pre simultánne stanovenie Cd, Hg, Bi, Tl vo vodách použitých v petrochemickom priemysle, ale aj v odpadových vodách z domácností opísali Kumar a spol.<sup>37</sup>.

Zistenie koncentrácií Cr(VI) v inhalovateľných prachových častočkách bolo hlavným cieľom práce Naftiho a spol.<sup>67</sup>. Vzorky prachových častíc získali zo závodov na výrobu nábytku, a to z pracovných staníc, na ktorých bola vykonávaná úprava povrchov pochrómovaním. Nimi navrhnutý CPE postup umožnil odseparovať Cr(III) v tenzidom obohatenej fáze a vodnú fázu použili na kvantifikáciu Cr(VI). Na dvoch zo štyroch monitorovaných staníc zistili prekročenie maximálneho povoleného limitu pre Cr(VI), ktorý je  $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Zaujímavú maticu využili vo svojej štúdií Souza a spol.<sup>27</sup>. Autori analyzovali morské vody odobraté z okolia vrtných ropných plošín, pričom ich záujem bol zameraný na zistenie koncentrácií Cu a Cd. Analýzami zistili, že limitné dovolené koncentrácie pre sledované analyty neboli prekročené.

Iónové kvapaliny (IL) sa v súčasnosti uplatňujú stále častejšie pri vypracovávaní rôznych efektívnych separačno-prekoncentračných postupov. Ich využitie v CPE postupoch je však zatiaľ zriedkavosťou. Štúdium mechanizmu včlenenia IL do micelárnych štruktúr možno nájsť v práci Llavera a Wuillouda<sup>28</sup>. Autori využili 1-oktyl-3-metylimidazolium chlorid ( $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ ) pri vypracovávaní IL-CPE postupu pre selektívne stanovenie Te(IV) v rôznych typoch vôd, ale aj vo vodných výluhoch pôd a sedimentov. Záverom ich štúdie bolo zistenie, že včlenenie IL do micel prispelo k zlepšeniu extrakčnej účinnosti sledovaného analytu.

Zaujímavý typ špeciálnej analýzy vo vzorkách ropy, v ktorej bola použitá kombinácia ultracentrifugácie a CPE postupu s Tritonom X-100, opísali Luz a Oliveira<sup>36</sup>. Optimalizovali niekoľko postupov, ktoré viedli k získaniu štyroch rôznych ropných frakcií. Ich cieľom bola kvantifikácia metaloporfyrínov v analyzovaných vzorkách. Záujmovými analytmi, ktoré boli kvantifikované metódou ETAAS, boli Fe, Ni a V.

Postup CPE, v ktorom bola využitá kombinácia ultrazvuku a rýchlo synergického pôsobenia oktanolu (UA-RS-CPE), opísali Chen a spol.<sup>43</sup>. Publikovaný postup možno zaradiť medzi najrýchlejšie CPE postupy (do 10 minút). Kvantifikáciu vykonali s použitím prenosného spektrometra s atomizátorom, ktorý obsahoval wolfrámovú cievku vloženú v kremennej kyvete. Vykonanie extrakcie na mieste odberu vzoriek spolu s kvantifikáciou sledovaného analytu taktiež na mieste odberu vzoriek je príkladom aplikácie vypracovaného postupu priamo v teréne.

Nanokompozit, ktorý obsahoval kovové striebro nanesené na zredukovanom oxide grafénu ( $\text{Ag}@r\text{GO}$ ) využili vo svojej práci López-García a spol.<sup>35</sup>. Nanokompozit poslužil ako sorbent pre Pb(II) a Cd(II) (princíp disperznej mikroextrakcie tuhou fázou, SPDME). Po sorpcii nasledoval CPE postup, kde bol nanokompozit spolu s analytmi odseparovaný v tenzidom obohatenej fáze. Bez desorpcie analytov a bez riedenia bola tenzidom obohatená fáza zhomogenizovaná intenzívnym premiešaním a zahriata na  $50^\circ\text{C}$ , čím došlo k zníženiu jej viskozity, a takto pripravená bola injektovaná do ETAAS.

Práce uvedené v tejto časti dokumentujú to, že smerovanie vo vypracovávaní CPE postupov vedie k návrhu rýchlejších postupov (RS-CPE), efektívnejších postupov s využitím zmesi tenzidov (MM-CPE), s využitím iónových kvapalín (IL-CPE) alebo s využitím dvoch rôznych extrakčných prístupov (SPDME-CPE). Aplikovaním vypracovaných CPE postupov na rôzne komplexné matrice možno poukázať na značný analytický potenciál týchto postupov aj v prípade analýzy komplikovaných matric obsahujúcich rôznerodé zložky. Využitie vypracovaných postupov nielen na stanovenie celkových koncentrácií sledovaných analytov, ale aj ich využitie v špeciálnej analýze možno taktiež hodnotiť pozitívne.

## 7. Záver

Vypracovanie spoľahlivého CPE postupu nie je jednoduchou a ani rýchlou záležitosťou. Častokrát si jeho optimalizácia vyžaduje nemálo experimentov. Je to spojené s tým, že sa postupy skladajú z niekoľkých za sebou nasledujúcich krokov (inkubácia vzoriek pri požadovanej teplote, ich následná centrifugácia a chladenie; s čím súvisí optimalizácia teplôt a časov v týchto krokoch), v ktorých sa využíva niekoľko rôznych činidiel (komplexotvorné činidlo, extrakčné činidlo, činidlo na riedenie tenzidom obohatenej fázy; s čím súvisí optimalizácia ich koncentrácií).

Tento fakt však nemení nič na tom, že po optimalizácii experimentálnych podmienok je možné získať spoľahlivé CPE postupy na separáciu a prekoncentráciu sledovaného analytu, ktoré spolu s optimalizáciou teplotného programu ako aj ostatných experimentálnych parametrov pre ETAAS kvantifikáciu sledovaného analytu vedú k dosiahnutiu vysokých prekoncentračných faktorov, s čím je spojené značné zníženie medze stanovenia (LOQ) tejto kvantifikačnej metódy. Presnosť vypracovaných postupov, vyjadrená pomocou relatívnych smerodajných odchýlok (RSD, ktoré sú často uvádzané v rozmedzí 5–10 %) a kvantitatívne extrakčné výťažnosti (často dosahované v rozmedzí 90–110 %) vedú k záveru, že spojenie CPE a ETAAS je využiteľná alternatíva pri kvantifikácii mnohých prvkov nachádzajúcich sa na ultrastopových koncentračných úrovniach v maticiach rôznej komplexity. Tento záver je podporený príkladmi publikovaných prác, v ktorých boli spoľahlivo kvantifikované ultrastopové prvky v rôznych reálnych environmentálnych, potravinových, či klinických vzorkách.

Práca vznikla v rámci riešenia projektu, ktorý je finančne podporovaný grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0135/22.

## LITERATÚRA

- Galuszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 50, 78 (2013).
- Sarafraz-Yazdi A., Amiri A.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 29, 1 (2010).
- Hagarová I.: *Chem. Listy* 109, 269 (2015).
- Liu C. L., Nikas Y. J., Blankschtein D.: *Biotechnol. Bioeng.* 52, 185 (1996).
- Rosen M. J. (ed.): *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley-Interscience, New York 1978.
- Hagarová I.: *Chem. Listy* 103, 712 (2009).
- Hagarová I.: *Chem. Listy* 108, 949 (2014).
- Hagarová I., Urík M.: *Curr. Anal. Chem.* 12, 87 (2016).
- Watanabe H.: *Talanta* 21, 295 (1974).
- Watanabe H., Sakai Y.: *Bunseki Kagaku* 23, 396 (1974).
- Watanabe H., Matsunaga H.: *Bunseki Kagaku* 25, 35 (1976).
- Miura J., Ishii H., Watanabe H.: *Bunseki Kagaku* 25, 808 (1976).
- Watanabe H., Tanaka H.: *Talanta* 25, 585 (1978).
- Ohashi K., Ougiyangi J., Choi S. Y., Ito H., Imura H.: *Proceedings of the Workshop on Evaluation of Speciation Technology*, str. 203. Atomic Energy Research Institute, Tokai-Mura 2001.
- Stalikas C. D.: *TrAC Trends Anal. Chem.* 21, 343 (2002).
- Nan J., Jiang Y., Yan X. P.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 946 (2003).
- Borges D. L. G., da Veiga M. A. M., Frescura V. L. A., Welz B., Curtius A. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 501 (2003).
- Yuan C. G., Jiang G. B., Cai Y. Q., Liu J. F.: *At. Spectrosc.* 25, 170 (2004).
- Zhu X. S., Hu B., Jiang Z. C.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84, 927 (2004).
- Souza V. S., Teixeira L. S. G., Bezerra M. A.: *Microchem. J.* 129, 318 (2016).
- Arain S. S., Kazi T. G., Afridi H. I., Naeemullah, Brahman K. D., Talpur F. N., Panhwar A. H., Ali J., Shah F.: *Microchem. J.* 124, 290 (2016).
- Hagarová I., Kudrík I.: *Chem. Listy* 110, 504 (2016).
- de Andrade J. K., de Andrade C. K., Felsner M. L., Quinaia S. P., dos Anjos V. E.: *Microchem. J.* 133, 222 (2017).
- Han Q., Huo Y., Wu J., He Y., Yang X., Yang L.: *Molecules* 22, 487 (2017).
- Han Q., Huo Y. Y., Yang L. H., Yang X. H., He Y. P., Wu J. Y.: *Molecules* 23, 2597 (2018).
- Krishna D. S., Meeravali N. N., Kumar S. J.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 100, 1079 (2019).
- Souza V. S., Teixeira L. S. G., Santos Q. O., Gomes I. S., Bezerra M. A.: *J. Braz. Chem. Soc.* 31, 1186 (2020).
- Llaver M., Wuilloud R. G.: *Talanta* 212, 120802 (2020).
- Han Q., Huo Y. Y., Yang X. H., Yao X.: *J. Chem. Res.* 45, 883 (2021).
- Hagarová I.: *Chem. Pap.* 71, 869 (2017).
- Arya S. S., Kaimal A. M., Chib M., Sonawane S. K., Show P. L.: *J. Food Sci. Technol.* 56, 524 (2019).
- Bosch Ojeda C., Sánchez Rojas F.: *Microchim. Acta* 177, 1 (2012).
- de la Calle I., Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C.: *Anal. Chim. Acta* 936, 12 (2016).
- López-García I., Marín-Hernández J. J., Hernández-Córdoba M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 143, 42 (2018).
- López-García I., Marín-Hernández J. J., Hernández-Córdoba M.: *Anal. Methods* 11, 635 (2019).
- Luz M. S., Oliveira P. V.: *Talanta* 199, 147 (2019).
- Kumar K. R., Madhavi K., Shyamala P., Meeravali N. N., Kumar S. J.: *At. Spectrosc.* 39, 118 (2018).
- Thongsaw A., Sananmuang R., Udnan Y., Ross G. M., Chaiyasith W. C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 160, 105685 (2019).
- Baig J. A., Kazi T. G., Arain M. B., Afridi, H. I., Mahar K. P.: *J. AOAC Int.* 95, 1755 (2012).
- Hagarová I., Kubová J., Matúš P., Bujdoš M.: *Acta Chim. Slov.* 55, 528 (2008).
- Sounderajan S., Kiran Kumar G. K., Udas A. C.: *J. Hazard. Mater.* 175, 666 (2010).
- Hagarová I., Bujdoš M., Matúš P., Čanecká L.: *Chem. Listy* 106, 136 (2012).
- Chen L., Lei Z., Yang S., Wen X.: *Microchem. J.* 130, 452 (2017).
- Ghambarian M., Yamini Y., Saleh A., Shariati S., Yazdanfar N.: *Talanta* 78, 970 (2009).
- Mortada W. I., Hassanien M. M., El-Asmy A. A.: *J. Trace Elem. Med. Biol.* 27, 267 (2013).
- da Silva M. A. M., Frescura V. L. A., Curtius A. J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 56, 1941 (2001).
- Shemirani F., Baghdadi M., Ramezani M., Jamali M. R.: *Anal. Chim. Acta* 534, 163 (2005).
- Mortada W. I., Hassanien M. M., Donia A. F., Shokeir A. A.: *Biol. Trace Elem. Res.* 168, 303 (2015).
- Donati G. L., Pharr K. E., Calloway C. P., Nóbrega J. A., Jones B. T.: *Talanta* 76, 1252 (2008).
- Shokrollahi A., Tavallali H., Montaseri Z., Niknam K.: *J. Chil. Chem. Soc.* 57, 1134 (2012).
- Sun M., Wu Q. H.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 60, 14 (2012).
- Sun M., Wu Q.: *J. Hazard. Mater.* 192, 935 (2011).
- Altunay N., Gürkan R.: *Food Chem.* 175, 507 (2015).
- Giné M. F., Patreze A. E., Silva E. L., Sarkis J. E. S., Kakazu M. H.: *J. Braz. Chem. Soc.* 19, 471 (2008).
- Borges D. L. G., da Veiga M. A. M. S., Frescura V. L. A., Welz B., Curtius A. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 501 (2003).
- Hagarová I.: *J. Food Eng. Technol.* 10, 1 (2021).
- Capar S. G., Mindak W. R., Cheng J.: *Anal. Bioanal. Chem.* 389, 159 (2007).



58. Lemos V. A., Santos M. S., David G. T., Maciel M. V., Bezerra M. A.: *J. Hazard. Mater.* 159, 245 (2008).
59. Rahnama R., Eram S., Jamali M. R.: *J. Braz. Chem. Soc.* 25, 658 (2014).
60. Filik H., Aksu D.: *Food Anal. Methods* 5, 359 (2011).
61. Temel N. K., Sertakan K., Gürkan R.: *Biol. Trace Elem. Res.* 186, 597 (2018).
62. Temel N. K., Kuş B., Gürkan R.: *Microchem. J.* 150, 104139 (2019).
63. Fan Z. F., Bai F.: *At. Spectrosc.* 28, 30 (2007).
64. Jalbani N., Soyak M., Munshi A. B., Kazi, T. G.: *Fresenius Environ. Bull.* 23, 2304 (2014).
65. Hagarová I.: *Chem. Listy* 112, 79 (2018).
66. Akhtar A., Kazi T. G., Afridi H. I., Khan M., Bilal M., Khan N.: *J. Ind. End. Chem.* 59, 320 (2018).
67. Nafti M., Hannachi C., Hsaini J., Hamrouni B., Nouaigui H.: *Sep. Sci. Technol.* 55, 2772 (2020).

**I. Hagarová** (*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovakia*): **Cloud Point Extraction Combined with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry**

Nowadays, a considerable number of various separation/preconcentration procedures coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) can be found in the published literature. Among separation techniques, cloud point extraction (CPE) has found its regular use in ultratrace analysis of elements. This review offers a more detailed look to the coupling of CPE and ETAAS, especially to the parameters affecting ETAAS quantification of a selected element. Publications, where this combination of separation technique and quantification method is used, describe an achievement of quantitative extraction recoveries, an acceptable precision and low limits of quantification (LOQs) for different (ultra)trace elements in various complex matrices. These results lead to the conclusion that the developed procedures have a great analytical potential for reliable quantification of (ultra)trace elements, even when complicated matrices containing various components are to be analyzed, which is supported by papers mentioned in this review.

**Keywords:** electrothermal atomic absorption spectrometry, cloud point extraction, analysis of ultratrace elements, environmental samples, biological fluids, food samples

- Hagarová I.: *Chem. Listy* 116, 423–431 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220423>

*Acknowledgements*

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