

SAAS22

1. SIMPOZIJ ANALITIČKE
ATOMSKE SPEKTROMETRIJE

KNJIGA SAŽETAKA

BOOK OF ABSTRACTS



SAAS22

**1. SIMPOZIJ ANALITIČKE
ATOMSKE SPEKTROMETRIJE**

Zagreb, 30 rujna – 1 listopada 2022.

KNJIGA SAŽETAKA

BOOK OF ABSTRACTS

IMPRESSUM

ORGANIZATORI

Hrvatsko kemijsko društvo

Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

IZDAVAČ

Hrvatsko kemijsko društvo
Zagreb, Hrvatska

UREĐNICI

Sanda Rončević, Ivan Nemet, Bernardo Marciuš

GRAFIČKI UREDNIK

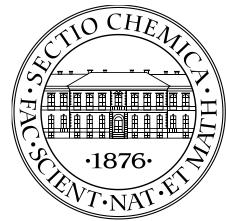
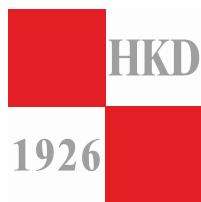
Danijel Namjesnik

<https://saas.hkd.hr/>

ISBN: 978-953-8334-06-1

Zagreb, 2022

ORGANIZATORI



GLAVNI SPONZOR



SPONZORI



Anton Paar



METTLER TOLEDO



CROATIAN
CHAMBER OF
ECONOMY



HRVATSKA
GOSPODARSKA
KOMORA

Cijenjeni sudionici,

U ime Organizacijskog odbora i u svoje ime, čast mi je i zadovoljstvo zaželjeti vam dobrodošlicu na znanstveno-stručni Simpozij analitičke atomske spektrometrije (1. SAAS22), koji se po prvi puta održava u Zagrebu na Kemijskom Odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Ovaj skup je okupio veliki broj znanstvenika, stručnjaka, nastavnika i studenata koje povezuje razvoj i primjena metoda atomske spektrometrije u područjima analitike uzoraka iz okoliša, geologije, arheometrije, metalurgije, agronomije, farmaceutike, biomedicine te razvoja novih materijala. Na Simpoziju će sudionici izložiti rezultate svojih istraživanja u području analitičke atomske spektrometrije u obliku plenarnih i pozvanih predavanja te posterskih priopćenja. Ovaj skup će biti i dobra prilika za susrete, razmjenu znanja i iskustava te uspostavu suradnje i osobnih poznanstava među sudionicima s visokih učilišta, instituta i gospodarstva.

Zahvaljujem svima koji su pomogli u organizaciji Simpozija. Posebnu zahvalu upućujem pokroviteljima, sponzorima, donatorima i izlagačima bez čije pomoći se skup ne bi mogao održati.

Nadam se da ćete uživati u predavanjima, posterskim priopćenjima, radionicama i drugim sadržajima u sklopu Simpozija te da će vam ovaj skup biti korisno iskustvo i ostati u lijepom sjećanju.

Predsjednica Organizacijskog odbora



prof. dr. sc. Sanda Rončević

Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

ORGANIZACIJSKI ODBOR

SANDA RONČEVIĆ (predsjednica)

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

IVAN NEMET (tajnik)

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

ANICA BENUTIĆ

Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

BERNARDO MARCIUŠ

Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

JASNA JURASOVIĆ

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

DANIJEL NAMJESNIK

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Suradnici u organizaciji

Nikolina Beljan, Igor Jambrešić, Natko Krajina, Petra Pikec, Valentina Starešinčić,
Lana Živković, Tin Županović

PROGRAM

Friday, September 30, 2022 / Petak, 30. rujna 2022.	
8:30 - 9:30	REGISTRATION / REGISTRACIJA
9:30 - 9:45	Welcome Speech / Uvodni govor
9:45 - 10:15	Plenary Lecture / Plenarno predavanje Vid Simon Šelih, National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia: LA-ICP-MS
10:15 - 10:30	J. Jurasović , Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, <i>ICP-MS in biomedical research: experience and challenges in human biomonitoring of metal exposure</i>
10:30 - 10:45	A. Benutić , Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb, <i>Pregled metoda za određivanje elementnih specija u hrani</i>
10:45 - 11:15	Coffee Break / Pauza za kavu
11:15 - 11:30	V. Đerek , Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, <i>Applications of laser-induced breakdown spectroscopy</i>
11:30 - 11:45	I. Nemet , Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, <i>Atomska spektrometrija u arheologiji i kulturnoj baštini</i>
11:45 - 12:00	I. Rezić , Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, <i>Applications of ICP-OES and ICP-MS in material analysis</i>
12:00 - 12:15	N. Bačić , Institut Ruđer Bošković, Zagreb, <i>Mjerenje tehnološki-kritičnih elemenata u sedimentima metodom HR ICP-MS</i>
12:15 - 12:30	A. Perčin , Agronomski Fakultet, Sveučilište u Zagrebu, <i>Comparison of analytical methods for determination of copper in soil</i>
12:30 - 13:30	Lunch Break / Pauza za ručak
	Sponsors presentations / Izlaganja sponzora AlphaChrom d.o.o. Anton Paar Croatia d.o.o. Kemolab d.o.o. Shimadzu d.o.o.
13:30 - 14:30	
14:30 - 14:45	G. Hajduk , Bioinstitut d.o.o., Čakovec, <i>Validacija metode za određivanje žive u površinskim vodama ICP-MS metodom</i>
14:45 - 15:00	D. Kerovec , Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, <i>Usporedba UV-VIS i ICP-OES metode za određivanje pristupačnog fosfora u tlu</i>
15:00 - 15:30	Coffee Break / Pauza za kavu
15:30 - 15:45	K. Konopka , Agronomski Fakultet, Sveučilište u Zagrebu, <i>Određivanje cinka u mineralnim gnojivima pomoći FAAS i MP-AES: Komparativno istraživanje</i>
15:45 - 16:00	H. Fajković , Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, <i>Utjecaj temperature na udio izmjenjivih i biodostupnih elemenata u tlu</i>
16:00 - 16:15	M. Biočić , Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, <i>Determination of heavy metal concentration in dietary supplement using atomic absorption spectrometry; Moringa and Maca</i>
16:15 - 17:15	Poster Session / Posterska sekcija
17:15 - 18:15	Round Table / Okrugli stol

Saturday, October 1, 2022 / Subota, 1. listopada 2022.		
9:00 - 11:30	1. Workshop / Radionica MW, Milestone	2. Workshop / Radionica LA-ICP-MS, AlphaChrom
11:30 - 12:00	Coffee Break / Pauza za kavu	
12:00 - 14:30	1. Workshop / Radionica MW, Milestone	2. Workshop / Radionica LA-ICP-MS, AlphaChrom

POSTERSKA SEKCIJA

P01	Danijela Ašperger, Ana-Marija Dizdar, Bruna Babić, Marija Trkmić Optimization of fly ash sample preparation for atomic absorption spectrometry analysis
P02	Nikolina Beljan, Ivan Nemet, Sanda Rončević Karakterizacija nanočestica željeza pri sorpciji odabralih elemenata rijetkih zemalja pomoću metoda ICP-MS, SEM i AFM
P03	Laura Huljek, Sabina Strmić Palinkaš, Željka Fiket, Hana Fajković Digestion of manganese tailings using BCR sequential analysis and ICP-MS analysis of the obtained extracts
P04	J. Jablan, I. Bačić, E. Marguš, I. Queralt, N. Hajduk, I. Henčel Application of FAAS and EDXRF techniques for the determination of essential elements (Mn, Fe, Cu, AND Zn) in coffee samples - a chemometric approach
P05	Igor Jambrešić, Ivan Nemet, Sanda Rončević Određivanje elementnog sastava ljuštura školjkaša metodom XRF
P06	Zoran Kiralj, Zrinka Dragun, Jasna Lajtner, Krešimira Trgovčić, Tatjana Mijošek, Vlatka Filipović-Marijić, Tomislav Kralj, Damir Valić, Dušica Ivanković Multi-element analysis in cytosolic fractions of selected biological materials using HR ICP-MS
P07	Natko Krajina, Ivan Nemet, Sanda Rončević Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu s laserskim otparavanjem (LA-ICP-MS)
P08	Ivana Landripet, Tatjana Antolić Jelić, Josip Bronić, Marko Robić Implementation of Fe and Ag cations in the mordenite-type framework
P09	Glorija Medak, Andreas Puškarić, Josip Bronić Change in zeolite acidity after cation insertion at different silicon to aluminium ratios
P10	Marija Petrović, Željka Fiket, Martina Furdek Turk Risk assessment of inorganic pollutants emitted from coal ash landfills using ICP-MS
P11	Petra Pikec, Sanda Rončević, Ivan Nemet Određivanje gadolinija metodom ICP-MS nakon sorpcije na nanočesticama željeza
P12	Jasmina Rinkovec, Gordana Pehnec, Sanda Rončević ICP MS analiza platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku
P13	Valentina Starešinčić, Ivan Nemet, Sanda Rončević Ispitivanje sorpcije kroma na nanočesticama željeza metodom ICP-AES
P14	Antonija Sulimanec Grgec, Tatjana Orct, Zorana Kljaković-Gašpić, Vjekoslav Tičina, Veda Marija Varnai, Martina Piasek, Jasna Jurasović Element levels in muscle tissue and body length of european hake from the Adriatic sea
P15	Monika Šoltić, Ivan Nemet, Iva Juranović Cindrić, Michaela Zeiner Multielementna analiza kurkume (<i>Curcuma Longa L.</i>) atomskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu
P16	Leontina Toth, Mirna Tokić, Hrvoje Babić, Tanja Marković, Snježana Benkotić Mulj – usporedba metoda za pripremu uzoraka
P17	Lana Živković, Ivan Nemet, Sanda Rončević Elementna analiza pjenušaca Zagrebačke županije spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

SADRŽAJ

PLENARNO PREDAVANJE

Vid Simon Šelih, Martin Šala, Kristina Mervič, Johannes T. van Elteren

Laser ablation ICP-MS – where do we come from and where do we go? 14

USMENA PRIOPĆENJA

Jasna Jurasović

ICP-MS in biomedical research: experience and challenges in human biomonitoring of metal exposure 16

Anica Benutić, Bernardo Marciuš

Pregled metoda za određivanje elementnih specija u hrani 17

Vedran Đerek

Applications of laser-induced breakdown spectroscopy 18

Ivan Nemet, Sanda Rončević

Atomska spektrometrija u arheologiji i kulturnoj baštini 19

Iva Rezić, Mislav Majdak

Application of ICP-OES and ICP-MS in materials analysis 20

Niko Bačić, Nevenka Mikac

Mjerenje tehnološki-kritičnih elemenata u sedimentima metodom HR ICP-MS 21

Aleksandra Perčin, Željka Zgorelec, Željka Kuharić, Marija Poljak

Comparison of analytical methods for determination of copper in soil 22

Gordana Hajduk, Katarina Jančec-Jasnić

Validacija metode za određivanje žive u površinskim vodama ICP-MS metodom 23

Vladimir Zebec, Darko Kerovec, Ana Delić, Brigita Popović, Zdenko Lončarić

Usporedba UV-VIS i ICP-OES metode za određivanje pristupačnog fosfora u tlu 24

Kristijan Konopka, Sanja Slunjski, Ivan Pavlović, Vesna Jurkić, Monika Šajatović

Određivanje cinka u mineralnim gnojivima pomoću FAAS i MP-AES: komparativno istraživanje 25

Maja Biočić, Ana Bačurin, Mario Nikola Mužek, Franko Burčul, Lea Kukoč Modun

Determination of heavy metal concentration in dietary supplement using atomic absorption spectrometry; moringa and maca 26

Hana Fajković

Utjecaj temperature na udio izmjenjivih i biodostupnih elemenata u tlu 27

POSTERSKA PRIOPĆENJA

Danijela Ašperger, Ana-Marija Dizdar, Bruna Babić, Marija Trkmić

Optimization of fly ash sample preparation for atomic absorption spectrometry analysis 30

Nikolina Beljan, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Karakterizacija nanočestica željeza pri sorpciji odabranih elemenata rijetkih zemalja pomoću metoda ICP-MS, SEM i AFM 31

Laura Huljek, Sabina Strmić Palinkaš, Željka Fiket, Hana Fajković

Digestion of manganese tailings using BCR sequential analysis and ICP-MS analysis of the obtained extracts 32

J. Jablan, I. Bačić, E. Marguí, I. Queralt, N. Hajduk, I. Henčel

Application of FAAS and EDXRF techniques for the determination of essential elements (Mn, Fe, Cu, AND Zn) in coffee samples - a chemometric approach 33

Igor Jambrešić, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Određivanje elementnog sastava ljuštura školjkaša metodom XRF 34

Zoran Kiralj, Zrinka Dragun, Jasna Lajtner, Krešimira Trgovčić, Tatjana Mijošek, Vlatka Filipović-Marijić, Tomislav Kralj, Damir Valić, Dušica Ivanković

Multi-element analysis in cytosolic fractions of selected biological materials using HR ICP-MS 35

Natko Krajina, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu s laserskim otparavanjem (LA-ICP-MS) 36

Ivana Landripet, Tatjana Antolić Jelić, Josip Bronić, Marko Robić

Implementation of Fe and Ag cations in the mordenite-type framework 37

Glorija Medak, Andreas Puškarić, Josip Bronić

Change in zeolite acidity after cation insertion at different silicon to aluminium ratios 38

Marija Petrović, Željka Fiket, Martina Furdek Turk

Risk assessment of inorganic pollutants emitted from coal ash landfills using ICP-MS 39

Petra Pikec, Sanda Rončević, Ivan Nemet

Određivanje gadolinija metodom ICP-MS nakon sorpcije na nanočesticama željeza 40

Jasmina Rinkovec, Gordana Pehnec, Sanda Rončević

ICP MS analiza platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku 41

Valentina Starešinčić, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Ispitivanje sorpcije kroma na nanočesticama željeza metodom ICP-AES 42

Antonija Sulimanec Grgec, Tatjana Orct, Zorana Kljaković-Gašpić, Vjekoslav Tičina,

Veda Marija Varnai, Martina Piasek, Jasna Jurasović

Element levels in muscle tissue and body length of european hake from the Adriatic sea 43

Monika Šoltić, Ivan Nemet, Iva Juranović Cindrić, Michaela Zeiner

Multielementna analiza kurkume (*Curcuma Longa L.*) atomskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu 44

Leontina Toth, Mirna Tokić, Hrvoje Babić, Tanja Marković, Snježana Benkotić

Mulj – usporedba metoda za pripremu uzoraka 45

Lana Živković, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Elementna analiza pjenušaca Zagrebačke županije spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) 46

PLENARNO PREDAVANJE

LASER ABLATION ICP-MS – WHERE DO WE COME FROM AND WHERE DO WE GO?

Vid Simon Šelih, Martin Šala, Kristina Mervič, Johannes T. van Elteren

National Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Ljubljana, Slovenia
vid.selih@ki.si

Laser ablation ICP-MS is in its “grown-up” years now. Since the inception, back in 1985 by Alan Grey, many milestones have been reached, from purely instrumental developments to extremely versatile applications and other remarkable and – back then – unthinkable ways of using it. We can even say that LA-ICP-MS is since about 10 or so years ago in a sort of renaissance. This is mostly connected to breakthrough developments in: (i) fast aerosol washout interfaces, (ii) fast repetition rate laser heads, (iii) novel ICP-MS systems that allow for very fast and simultaneous signal acquisitions (e.g. ICP-TOF-MS), (iv) modelling and (v) software developments . As these aspects merge, a myriad of possibilities open, with hi-speed and hi-res imaging being the prominent one. At the National Institute of Chemistry in Ljubljana we have been involved in some of these key development aspects. This lecture will present LA-ICP-MS in general and our path since early 2000’s and many interesting things and insights from our starting times to – more importantly – possible and probable future. These include our work in calibration, modelling of imaging, hardware and software developments, alternative uses and also applications, from simple to advanced ones.

Acknowledgements. This work has been supported by Slovenian Research Agency (ARRS) Programme No. P1-0034

USMENA PRIOPĆENJA

ICP-MS IN BIOMEDICAL RESEARCH: EXPERIENCE AND CHALLENGES IN HUMAN BIOMONITORING OF METAL EXPOSURE

Jasna Jurasović

Institute for Medical Research and Occupational Health, Zagreb, Croatia
[✉ jurasovic@imi.hr](mailto:jurasovic@imi.hr)

Human beings are inevitably daily exposed to various chemicals, including metals, through food, water and air. Metals, such as Pb, Hg, Cd and As have long been recognized as important toxic agents that can adversely affect different organ systems in mammals including humans causing acute or chronic poisoning, while other elements including metals have essential role in physiological processes within the organism. Hence, metallic toxic and essential elements have been extensively studied in various environmental and biological samples. Over the last decades, use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has dramatically advanced trace element analysis and laid foundation for better understanding of elemental distribution and functional aspects of so-called biometals and metallomics as an integrated biometal science. ICP-MS is dominant spectrometric technique for metal analysis in biological samples with low detection limits for most of the elements and outstanding accuracy, as well as with wide linear dynamic range and multi-element coverage.

The aim of this presentation is to share experience in using ICP-MS for determination of various toxic and essential elements in biological samples obtained during near 15-year work. Specific demands regarding sample preparation (direct alkali or acid dilution and acid digestion) and ICP-MS measurement will be addressed. Biological samples that included standard clinical samples (blood/serum/plasma and urine) and other fluids and tissues (e.g., umbilical cord blood, breast milk, seminal fluid, hair, placental tissue, intraoperative and bioptic material, etc.) analysed in human biological monitoring of metals will be discussed.^[1-5]

Acknowledgements. This work has been conducted within research projects financed by the Croatian Ministry of Science (grant 0222148-2135) and Croatian Science Foundation (HRZZ-IP-2016-06-1998).

REFERENCES

- [1] M. Piasek, J. Jurasović, A. Sekovanić, N. Brajenović, I. Brčić Karačonji, A. Mikolić, A. Sulimanec Grgec, S. Stasenko, *J. Toxicol. Environ. Health A* **2016**, 11, 443–446.
- [2] J. Grzunov Letinić, M. Matek Sarić, M. Piasek, J. Jurasović, V. M. Varnai, A. Sulimanec Grgec, T. Orct, *J. Trace Elem. Biol.* **2016**, 38, 117–125.
- [3] A. Sekovanić, J. Jurasović, M. Piasek, D. Pašalić, T. Orct, A. Sulimanec Grgec, S. Stasenko, K. Branović Čakanić, A. Jazbec, *J. Trace Elem. Biol.* **2016**, 45, 163–170.
- [4] A. Sekovanić, M. Piasek, T. Orct, A. Sulimanec Grgec, M. Matek Sarić, S. Stasenko, J. Jurasović, *Biomolecules* **2020**, 10, 821.
- [5] A. Pizent, M. Lazarus, J. Kovačić, B. Tariba Lovaković, I. Brčić Karačonji, T. Živković Semren, A. Sekovanić, T. Orct, K. Branović Čakanić, N. Brajenović, A. Jurić, I. Miškulin, L. Škrkatić, S. Stasenko, T. Mioč, J. Jurasović, M. Piasek, *Biomolecules* **2020**, 10, 892.

PREGLED METODA ZA ODREĐIVANJE ELEMENTNIH SPECIJA U HRANI

Anica Benutić, Bernardo Marciuš

Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, Zagreb, Hrvatska
✉ anica.benutic@hzjz.hr

Koncentracije elementnih specija pružaju vrijedne dodatne informacije u usporedbi s tradicionalnim ukupnim koncentracijama. Informacije o točnom kemijskom obliku u kojem je neki element prisutan u hrani od iznimne su važnosti za procjenu prehrambene sigurnosti i kvalitete hrane. Sve je veći interes različitih institucija i međunarodnih regulatornih tijela za razvoj metodologije u području elementnih specija u hrani.^[1] U tom pogledu koriste se različite analitičke metode za određivanje anorganskih i organskih specija. Ovisno o rabljenoj tehnici, elementnoj speciji i sastavu matrice koriste se različiti načini pripreme uzorka kao što su suho spaljivanje, ekstrakcija i mikrovalno potpomognuta razgradnja. Većina tih metoda imaju ograničenja u smislu iskorištenja ili osjetljivosti.^[2] Moderna analitička oprema povezana s dobrim laboratorijskim postupcima i kontrolom kvalitete, kao i dostupnost certificiranih referentnih materijala (CRM), uvelike je prevladala ove poteškoće. Cilj ovog rada je predstaviti pregled metoda za analizu specija nekih toksičnih elemenata (As, Hg, Br) i elementa od interesa za kontrolu kvalitete hrane (I, Cr, Se) s naglaskom na vezane sustave za učinkovito razdvajanje u kombinacija s visoko osjetljivim detektorima za njihovo kvantificiranje.

REFERENCE

- [1] J. Nelson, L. Pacquette, S. Dong, M. Yamanaka, *J. AOAC Int.* **2019**, 102 4, 1199.
- [2] X. Yu, C. Liu, Y. Guo, T. Deng, *Molecules* **2019**, 24, 926.

APPLICATIONS OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

Vedran Đerek

University of Zagreb, Faculty of Science, Physics department, Laboratory for Optical Atomic Spectroscopy,
Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb, Croatia
vedran.derek@pmf.hr

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a method of atomic emission spectroscopy, employing a pulsed laser to ablate or vaporize a microscopic aliquot of sample's surface. Among the specific advantages of LIBS as a qualitative and quantitative analytical detection method are fast response, non-contact measurement nature and minimal destruction of the sample. The limit of detection (LOD) of LIBS is typically an order of magnitude higher than for X-ray fluorescence. For identification and detection of elements in solids the LOD of LIBS is 1–100 parts per million, and in certain cases well below 1 ppm. LIBS has found many applications both in fundamental atomic physics research, in the fields of applied research, for mineral, rock, sediment, and soil analysis, deep ocean analysis, pollution monitoring and space exploration, as well as in various industries – especially semiconductor industry, metallurgy, gemology and nuclear industry. Laboratory-scale fixed LIBS setups prevail, although mobile and hand-held LIBS spectrometers are available on the market.

We present the LIBS setup available at the Physics department of the Faculty of Science, University of Zagreb, obtained within the Centre for Advanced Research of Complex Systems (CeNIKS), a Project of the Physics Department, Faculty of Science for infrastructure support, financed from the European Regional Development Fund (KK.01.1.1.02.0013). The setup is fixed, laboratory-scale, consisting of a pulsed Nd:YAG laser operating at 1064 nm, 532 nm and 266 nm, with pulse length of ca. 5 ns and energies of up to 450 mJ per pulse, coupled with an 8-channel high resolution spectrometer and backed by software for spectral acquisition, analysis and quantification. We will demonstrate some possible usage scenarios and show some results in forensic glass analysis and elemental detection in meteorite samples as our two ongoing projects in applied LIBS. We invite scientific and commercial collaboration in developing applications for LIBS.

ATOMSKA SPEKTROMETRIJA U ARHEOLOGIJI I KULTURNOJ BAŠTINI

Ivan Nemet, Sanda Rončević

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska
✉ inemet@chem.pmf.hr

Ostaci kulturne baštine mogu pružiti vrijedne informacije o prošlosti, a pristup njihovu proučavanju nužno je interdisciplinaran.^[1] Današnje analitičke spektrometrijske metode omogućile su značajan napredak u karakterizaciji različitih materijala. Metode i tehnike atomske spektrometrije omogućuju multielementnu simultanu analizu, generirajući velike setove podataka u kratkom vremenu, iz kojih se pomoću kemometrijskih alata dobivaju vrijedne informacije o analiziranim uzorcima, primjerice porijeklu, upotrebi, vremenu nastanka i dr. Rentgenska fluorescencijska analiza (XRF) zbog svoje nedestruktivnosti, brzine analize, univerzalnosti i relativno jednostavne upotrebe pruža vrijedne preliminarne informacije, važne kao smjernica za daljnju analizu. Za visokodimenzionalnu kvantitativnu karakterizaciju metode od izbora su plazma spektrometrije uz optičku ili detekciju masa. Kombinacijom spektrometrijskih metoda uz plazma izvore s metodom pretražne elektronske mikroskopije (SEM-EDS) i metode XRF te korištenjem statističkih alata (PCA i HCA) može se provesti dodatna identifikacija, odnosno klasifikacija uzorka. Na primjerima materijala kao što su keramike i arheometalurški ostaci pokazat će se uloga i važnost metoda u dobivanju dodatnih informacija o uzorcima.^[2]

REFERENCE

- [1] L. Bertrand, M. Thoury, P. Gueriau, E. Anheim, S. Cohen, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54 (13), 2823–2832.
- [2] I. Nemet, S. Rončević, A. Bugar, T. Zubin Ferri, L. Pitarević, *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, 33, 2053.

APPLICATION OF ICP-OES AND ICP-MS IN MATERIALS ANALYSIS

Iva Rezić, Mislav Majdak

University of Zagreb, Department of Applied Chemistry, Faculty of Textile Technology, Zagreb, Croatia
✉ iva.rezic@ttf.hr

Characterization of historical and modern samples is very important in material engineering. In historical samples, valuable cultural heritage needs preservation and the obtained results dictate decisions on cleaning, conservation and restoration steps. In contrast, modern newly functionalized polymers with nanoparticles on their surface will have future application depending on the results of precise information on the sample's chemical composition. In both cases the samples are very precious or expensive, rare and usually available for the analysis in very small amounts. In such cases particularly sensitive methodologies like ICP-OES and ICP-MS can provide the vital information on the sample composition. Moreover, their coupling to SEM-EDX, FTIR and other methodologies are unavoidable routine in analytical laboratories^[1,2]. Methods applied should be non-destructive and sensitive enough to detect trace elements in small sample amounts. The goal of this research was to present procedures for fast and simple determination of specific elements of interest in historical and modern materials by ICP-OES, SEM-EDX and ICP-MS. For quality insurance reasons, a comparative method applied for chemical analysis was AAS. Although ICP-OES, ICP-MS and AAS were destructive methods which demanded dissolving of samples prior the analysis, their combination was very useful in analysis of historical and modern samples. SEM-EDS was a simple and non-destructive method which provided information on chemical composition of sample surfaces, morphology and topology, while ICP-OES, ICP-MS and AAS enabled the full insight into their average chemical composition^[3].

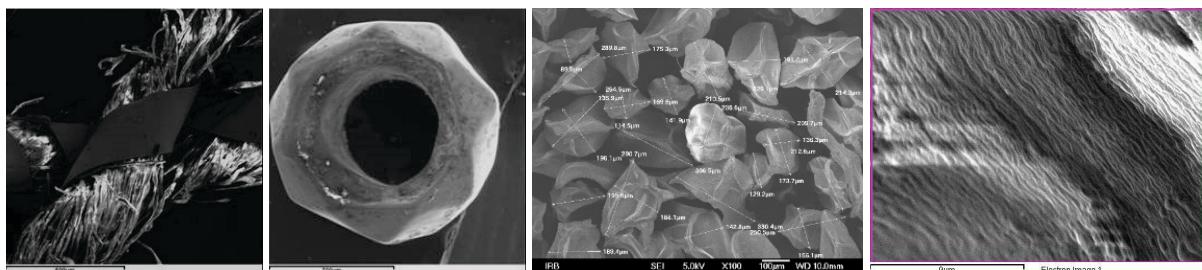


Figure 1. SEM-EDX microphotographs of analyzed samples; a) historical metal threads on silk textile, b) historical pearls, c) modern polymers with microcapsules filled with nanoparticles, d) modern functionalized antimicrobial coatings.

Acknowledgements. This work has been supported by the Croatian Science Foundation, project IP-2019-04-1381 under title „Antibacterial coating for biodegradable medicine materials ABBAMEDICA“, project leader ass. prof. Iva Rezić, PhD

REFERENCES

- [1] I. Rezić, M. Zeiner, I. Steffan, *Talanta* **2011**, 83, 3, 865-871.
- [2] I. Rezić, L. Ćurković, M. Ujević, *Talanta* **2010**, 82, 237–244.
- [3] I. Rezić, et al., *Molecules* **2022**, 27, 3219.

MJERENJE TEHNOLOŠKI-KRITIČNIH ELEMENATA U SEDIMENTIMA METODOM HR ICP-MS

Niko Bačić, Nevenka Mikac

Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska
✉ nbacic@irb.hr

Razvoj novih tehnologija u komunikaciji, računarstvu i dobivanju energije iz obnovljivih izvora doveo je do povećane potražnje za elementima koji su do sad bili relativno malo korišteni, a koji su nazvani tehnološki-kritični elementi (engl. *technology-critical elements, TCE*). Posebnu podgrupu tih elemenata čine manje istraživani tehnološki-kritični elementi (engl. *Less studied technology-critical elements, LSTCE*) u koje spadaju Ga, Ge, Nb i Te. S obzirom na relativno slab dosadašnji interes za istraživanje ponašanja tih elemenata u okolišu, malo je informacija o njihovim razinama te je literatura o analitičkim metodama za njihovo mjerjenje oskudna. Tehnike ICP-MS (spektrometrije masa s induktivno spregnutom plazmom) najčešće su korištene za mjerjenje LSTCE u okolišnim uzorcima. U ovom radu razvijena je i optimizirana metoda za mjerjenje manje istraživanih tehnološki-kritičnih elemenata Ga, Ge, Nb i Te u sedimentima korištenjem HR ICP-MS (ICP-MS visoke razlučivosti), koja je validirana pomoću geoloških certificiranih referentnih materijala. Korištenjem različitih izotopa i razlučivosti pri metodi HR ICP-MS odabrani su izotopi i instrumentalni uvjeti koji omogućavaju određivanje tih elementa uz izbjegavanje interferencija i postizanje potrebne visoke osjetljivosti. Razvijena metoda iskorištena je za mjerjenje koncentracija LSTCE u sedimentima Visovačkog jezera. Pokazano je da su njihove koncentracije slične kao i u drugim zaštićenim područjima (Plitvička jezera),^[1] te nešto niže nego u europskim tlima i riječnim sedimentima,^[2] te da je metoda primjenjiva za praćenje zagađenja okoliša tim elementima.

REFERENCE

- [1] N. Bačić, N. Mikac, M. Lučić, I. Sondi, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2021**, 81 (4), 574–588.
- [2] R. Salminen, W. De Vos, T. Tarvainen, *Geochemical atlas of Europe*, Geological survey of Finland Espoo, Finland, **2006**.

COMPARISON OF ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF COPPER IN SOIL

Aleksandra Perčin,^a Željka Zgorelec,^a Željka Kuharić,^b Marija Poljak^b

^a Faculty of Agriculture University of Zagreb, Department of General Agronomy, Svetosimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Croatia

^b Andrija Štampar Teaching Institute of Public Health, Mirogojska cesta 16, 10 000 Zagreb, Croatia
✉ apercin@agr.hr

Long-term application of copper (Cu) based fungicides promotes Cu accumulation in agricultural soils. Copper is not biodegradable and can remain in the soil for decades and become a potential threat to the environment and human health. Therefore, the Cu levels in soil samples should be monitored frequently by rapid, selective, simple and low-cost analytical techniques. The aim of this study was to compare three soil analytical methods for determination of total Cu in soil. Soil samples were collected from agricultural land in Hrvatsko Zagorje (Rovno, near Krapina) where two vineyards are located on the middle of the slope, and below them are arable land and meadow. At twelve positions of the investigated location 36 soil samples were collected from three different soil depths (0-10 cm, 10-20 cm and 20-30 cm). In air-dried, ground and homogenized soil samples, Cu content was detected by AAS, ICP-MS and pXRF methods. Before detection by AAS and ICP-MS, the soil samples were digested by *aqua regia*. Determined Cu content varied in very similar ranges from 51.2 mg/kg to 444.3 mg/kg with average of 137.2 mg/kg for AAS; from 48.6 mg/kg to 446.4 mg/kg and average of 138.0 mg/kg for ICP-MS and from 54.0 mg/kg to 435.3 mg/kg with average of 141.5 mg/kg for pXRF. The complete correlation was determined for detected Cu content between investigated methods and the correlation coefficients for the determined Cu content between individual methods were respectively: 0.9997 (AAS vs. ICP-MS), 0.9944 (AAS vs. pXRF) and 0.9940 (ICP- MS vs. pXRF).

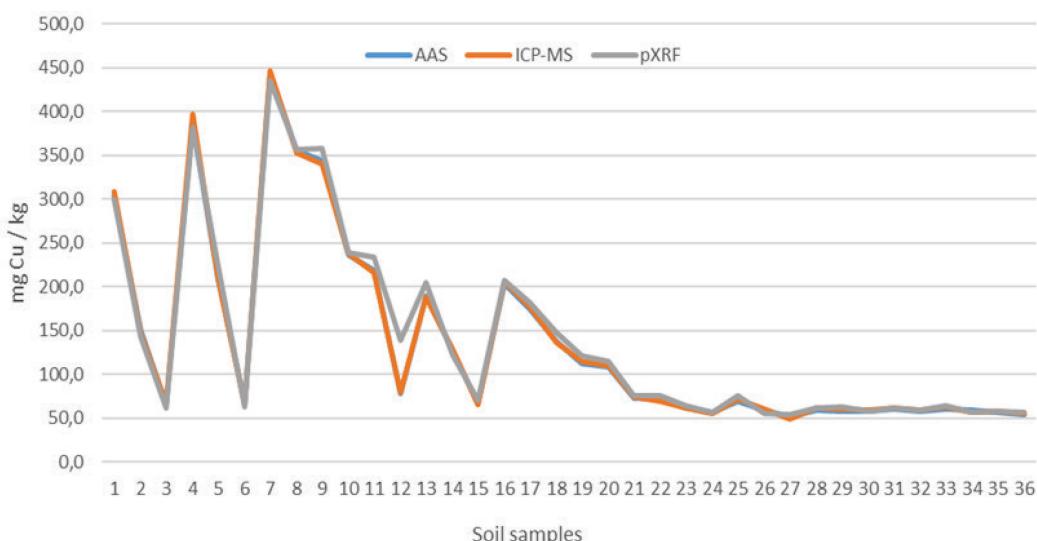


Figure 1. Variability of total copper in soil due to different analytical methods

VALIDACIJA METODE ZA ODREĐIVANJE ŽIVE U POVRŠINSKIM VODAMA ICP-MS METODOM

Gordana Hajduk, Katarina Jančec-Jasnić

Bioinstitut d.o.o., Čakovec, Hrvatska
✉ gordana.hajduk@bioinstitut.hr

Razvijena je i validirana metoda spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) za određivanje sadržaja žive u površinskim vodama. Mjerenja su provedena na instrumentu PlasmaQuant MS, Analytik Jena. Za pripremu svih otopina i ispiranje između uzoraka korištena je 1,33 %-tna nitratna kiselina, koja sadrži 200 µg/L zlata, za stabilizaciju živinih iona i sprečavanje „memory“ efekta. Živa je mjerena kao zbroj izotopa 198, 199, 200 i 202, uz reakcijski plin helij. Određeni su slijedeći parametri validacije: linearnost, granica detekcije i kvantifikacije, preciznost i točnost. Metoda pokazuje zadovoljavajuću linearnost u rasponu od 0,02 do 1 ppb, s koeficijentom linearnosti (r^2) 0,999962. Granica kvantifikacije iznosi 0,02 ppb, što zadovoljava kriterij od $\leq 30\%$ standarda kakvoće voda prema Pravilniku o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda, NN 3/2020. Vrijednost relativne standardne devijacije za ponovljivost injektiranja iznosi 4,76 %, uz točnost od 106,3 % te za ponovljivost pripreme uzoraka 6,29 %, uz točnost od 100,9 %. Intermedijarna preciznost također je određena, vrijednost relativne standardne devijacije iznosi 3,1 %, uz točnost od 99,9 %. Točnost metode određena je u tri koncentracijska područja, srednja vrijednost iskorištenja iznosi 94,2 %. Rezultati pokazuju da je metoda primjenjiva za rutinsko određivanje niskih koncentracija žive u površinskim vodama.

REFERENCE

- [1] J. Allibone, E. Fatemian, P. J. Walker, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 235–239.
- [2] J. Chen, Determination of Mercury in Wastewater by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, Application note, *Perkin Elmer Inc.*
- [3] Successful Low Level Mercury Analysis using the Agilent 7700 Series ICP-MS, Application note, *Agilent Technologies, Inc.* **2011**, January 17, 5990-7173EN
- [4] Ultra-trace Determination of Mercury in Environmental Waters Using the PlasmaQuant MS, Application note, *Analytik Jena AG*

USPOREDBA UV-VIS I ICP-OES METODE ZA ODREĐIVANJE PRISTUPAČNOG FOSFORA U TLU

Vladimir Zebec, Darko Kerovec, Ana Delić, Brigita Popović, Zdenko Lončarić

Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Osijek, Hrvatska
✉ dkerovec@fazos.hr

Analiza biljkama pristupačnoga fosfora obavezna je agrokemijska analiza tla za procjenu plodnosti i preporuku gnojidbe, a u Republici Hrvatskoj u upotrebi je najčešće AL metoda (ekstrakcija tla otopinom amonijeva laktata; pH 3,75). Cilj ovog istraživanja bio je usporediti UV-VIS i ICP-OES analitičke mjerne tehnike za utvrđivanje lako pristupačnog fosfora u tlu te odrediti utjecaj tipa tla te fizikalno-kemijskih svojstava istraživanih tala na pogodnost mjerne tehnike. Na uzorcima prikupljenim na različitim lokalitetima istočne Hrvatske (dubina 0-30 cm) provedene su laboratorijske analize osnovnih kemijskih svojstava tla (n=165): pH tla (ISO 10390, 1994.), sadržaj humusa u tlu bikromatnom metodom (ISO 14235, 1994.), koncentracija AL-pristupačnog fosfora (Egner et al., 1960.) te teksturni sastav tla pipet metodom. Koncentracije fosfora mjerene su ICP-OES instrumentom (Optima 2100 DV, PerkinElmer) i na UV-VIS spektrofotometru Varian Cary 50. Na ICP-OES-u je bila instalirana MEINHARD ciklonska komora za raspršivanje u kombinaciji sa Meinhard TR+glass raspršivačem (TRP-50-A0,5) *low internal volume*. Također je korišten Meinhard keramički injektor od 2 mm i automatski uzorkivač Cetac ASX 520. Koncentracije standarda koje su korištene za kalibraciju uređaja su 10, 30, 50, 80 mg/100g koji su pripremljeni po metodi (Egner et al., 1960.) te je dobiven koeficijent kalibracijske krivulje 0,99984. Koncentracije fosfora određivale su se radikalnim pogledom ($\lambda=213,617$ nm). Granica detekcije instrumenta bila je 0,00696 mg/L dok je granica kvantifikacije instrumenta bila 0,023216 mg/L. Razmatranjem mjernih pikova utvrđena je interferencija bakra sa fosforom te je uspješno uklonjena pomoću MSF tehnike. Analizirana tla su imala širok raspon utvrđenih osnovnih fizikalno-kemijskih svojstava tla: pH (H_2O) 4,77 - 8,75, pH(KCl) 3,27 - 7,91, sadržaj humusa 0,83 % - 11,80 % te raspon udjela čestica gline u tlu 1,83 % - 58,86 %. Raspon P_2O_5 utvrđen UV-VIS instrumentom kretao se od 2,14 mg P_2O_5 /100g na hipoglejnog tipu tla do 186,3 mg P_2O_5 /100g na pseudoglej gleju. Raspon očitanih vrijednosti P_2O_5 kretao se od 1,65 mg na amfigleju do 188,8 mg P_2O_5 /100 g na pseudoglej gleju. Prosječna vrijednost svih uzoraka izmjerena UV-VIS instrumentom iznosila je 22,90 mg P_2O_5 /100 g dok je prosječna vrijednost svih uzoraka izmjerena ICP-OES instrumentom iznosila 23,05 mg P_2O_5 /100 g tla. Metodom linearne regresije utvrđena je potpuna korelacija između metoda mjerena na UV-VIS i ICP-OES instrumentu ($r=0,9962$). Na temelju provedenog istraživanja i utvrđenih rezultata možemo zaključiti kako su obje mjerne tehnike pogodne za utvrđivanje biljkama pristupačnoga fosfora u tlu uz naglasak kako ICP-OES analitička mjerena tehnika može ubrzati i ujednačiti analitički postupak, te poboljšati proces standardizacije metode i međulaboratorijske kompatibilnosti utvrđenih rezultata.

ODREĐIVANJE CINKA U MINERALNIM GNOJIVIMA POMOĆU FAAS I MP-AES: KOMPARATIVNO ISTRAŽIVANJE

Kristijan Konopka, Sanja Slunjski, Ivan Pavlović, Vesna Jurkić, Monika Šajatović

Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet – Zavod za ishranu bilja, Svetosimunska 25, 10000 Zagreb
✉ kkonopka@agr.hr

Kvantitativna analiza makrohranjiva (N, P, K), sekundarnih hranjiva (CaO, MgO, SO₃) i mikroelemenata (Zn, Cu, Fe, Mn, Mo, B) je izrazito važna u kontroli kvalitete mineralnih gnojiva i praćenju tehnološkog procesa njihove proizvodnje. Kvantifikacija mikroelemenata u gnojivima se najčešće provodi metodama atomske apsorpcijske spektrometrije s plamenom ili elektrotermalnom tehnikom (FAAS, ETAAS) te atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES).^[1] ICP-AES ima mogućnost protoka većeg broja uzoraka te multielementne analize, uz niže granice detekcije i kvantifikacije u usporedbi s AAS-om. Nasuprot tome, analize pomoći ICP-AES-a su skuplje, ponajviše zbog potrošnje inertnog plina argona za stvaranje i održavanje plazme. Posljednjih godina se na tržištu pojavila tehnika atomske emisijske spektrometrije s mikrovalnom plazmom (MP-AES) kao alternativa navedenim metodama. Korištenjem tehnike MP-AES smanjuju se troškovi očitanja i eventualne opasnosti vezane za upotrebu plinova (zapaljivi su i/ili skupi, rukovanje plinskim bocama) jer se za održavanje plazme koristi dušik, kojega je moguće izdvojiti iz zraka pomoći generatora dušika, koji je povezan sa instrumentom.^[2] MP-AES također nudi mogućnost multielementne analize, a literaturni podaci upućuju na slične i/ili bolje performanse u odnosu na AAS.^[3]

U ovome istraživanju je provedeno kvantitativno određivanje sadržaja cinka (Zn) u uzorcima mineralnih gnojiva metodama FAAS i MP-AES. Uzorci su pripremljeni mljevenjem do finog praha. Ekstrakcija cinka iz uzorka provedena je otapanjem u destiliranoj vodi i smjesi HCl:H₂O=1:1, prema službenoj metodi za ekstrakciju mikroelemenata u mineralnim gnojivima (Pravilnik o mineralnim gnojivima (NN 60/2006) Metoda 9.1.). Analiza je provedena direktno iz otopine ili su otopine razrijeđene kako bi koncentracija cinka bila unutar kalibracijske krivulje. Valna duljina na kojoj se određivao cink na oba instrumenta bila je 213,9 nm. Radne standardne otopine Zn su pripremljene u koncentracijskom rasponu 0,1-2,5 mg Zn/L. Točnost obje metode ispitana je pomoći certificiranog referentnog materijala (CRM 695 – Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer). Granice kvantifikacije i detekcije određene su računanjem standardne devijacije očitanja otopine radnog standarda od 50 µg Zn/L (0,05 mg Zn/L). Rezultati obje metode su podvrgnuti *one-way* ANOVA statističkoj analizi, koja je pokazala da ne postoje statističke razlike između očitanja na FAAS-u i MP-AES-u. Ovo istraživanje pokazalo je da je MP-AES prikladna alternativa FAAS-u zbog istovjetnih i pouzdanih rezultata, zadovoljavajuće točnosti i niže cijene očitanja.

REFERENCE

- [1] W. Li et al., *Talanta* **2013**, 112, 43-48.
- [2] F. Baraud, A. Zaiter, S. Porée, L. Leleyter, *SN Appl. Sci.* **2020**, 2, 1536.
- [3] R. Lorençatto, Determination of Multiple Elements in Fertilizers using the Agilent 4210 MP-AES (https://www.agilent.com/cs/library/applications/application_elements_fertilizers_brazil_mp-aes_4210_5994-0939en_us_agilent.pdf)

DETERMINATION OF HEAVY METAL CONCENTRATION IN DIETARY SUPPLEMENT USING ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY; MORINGA AND MACA

Maja Biočić, Ana Bačurin, Mario Nikola Mužek, Franko Burčul, Lea Kukoč Modun

Faculty of Chemistry and Technology, Ruđera Boškovića 35, Split, Croatia
[✉ biocic@ktf-split.hr](mailto:biocic@ktf-split.hr)

At low concentrations heavy metals are essential for human survival. Lack of essential elements can lead to disorders and diseases in the human body, while at high concentrations they can become toxic. In this experiment, heavy metal concentrations were determined in five different samples of Moringa and Maca dietary supplements. The measurement was performed by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. The basic principles of spectrophotometry and the essential features of atomic absorption spectrometry were described in this work. We also presented the preparation method for samples and standard solutions, and we presented the obtained results. Heavy metals whose concentration we measured were: copper, cadmium, cobalt, chromium, nickel and iron. The results led us to a conclusion that in the analyzed dietary supplements the concentrations of heavy metals generally do not exceed the toxicity limit. Increased values of iron concentrations are associated with the use of these dietary supplements in the treatment of hematological disorders, while other analyzed metals, according to the obtained values, do not show a negative impact on human health.

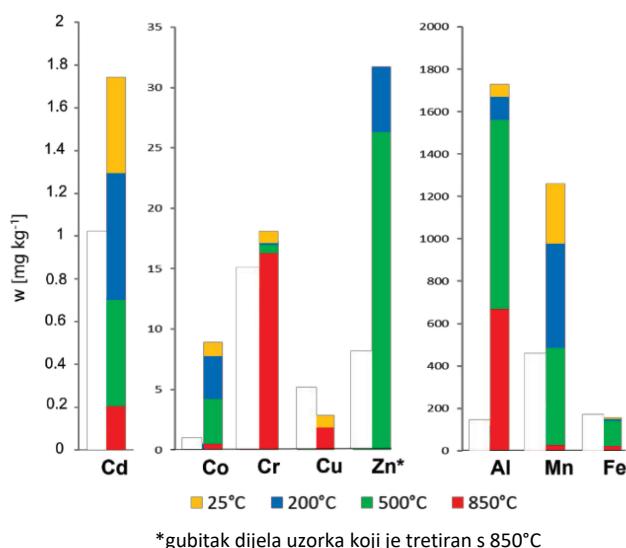
Acknowledgements. This work has been supported by Croatian Science Foundation with project BioSMe (IP-2016-06-1316).

UTJECAJ TEMPERATURE NA UDIO IZMJENJIVIH I BIODOSTUPNIH ELEMENATA U TLU

Hana Fajković

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Geološki odsjek, Zagreb, Hrvatska
 ✉ hana.fajkovic@geol.pmf.hr

Sekvencijska ekstrakcijska kemijska analiza prema BCR protokolu sastoji se od osnovna tri koraka od kojih prvi predstavlja izmjenjivu frakciju (topivi, izmjenjivi kationi te oni vezani uz karbonate), te se često poistovjećuje i s biodostupnom frakcijom.^[1] Prvi korak BCR protokola sastoji se od tretiranja uzorka s $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ CH_3COOH na tresilici u trajanju od 16 sati, nakon čega se izdvaja eluat od netopivog ostatka. Eluat je analiziran metodom ICP-MS (Slika 1), a netopivi ostatak uzorka se koristi u idućim koracima BCR protokola. Navedeni postupak se provodi na uzorcima pri standardnim uvjetima (25°C), te se pri tome zanemaruje da su okolišni uzorci, prvenstveno tla, u uvjetima požara izloženi znatno višim temperaturama, pri čemu se mogu doseći i temperature preko 800°C .^[2] Provedenim istraživanjem rezultati prvog koraka BCR protokola su međusobno uspoređeni nakon što su uzorci bili grijani 2 sata na 200°C , 500°C i 850°C . Utvrđene su značajne razlike u udjelu nekih elemenata poput Cr, Zn, Al i Mn nakon što su bili izloženi određenoj temperaturi (Slika 1). Uočeno može imati poseban značaj kod poljoprivrednih tala, posebno onih koja su tretirana otpadnim muljem iz pročišćivača komunalnih otpadnih voda, te su često opterećena potencijalno toksičnim metalima.^[3]



Slika 1. Udio analiziranih elemenata izdvojenih u prvom koraku BCR procedure

REFERENCE

- [1] G. Rauret, J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, *J. Environ. Monit.* **1999**, 1, 57-61.
- [2] P. Pereira, A. Cerdà, X. Úbeda, J. Mataix-Solera, G. Rein, *Fire Effects on Soil 643 Properties* **2019**, CSIRO Publishing
- [3] R. Terzano, I. Rascio, I. Allegretta, C. Porfido, M. Spagnuolo, M. Khanhah, C. Yaghoubi Crecchio F. Sakellariadou, C. E. Gattullo, *Chemosphere* **2021**, 281, 130752.

POSTERSKE PREZENTACIJE

OPTIMIZATION OF FLY ASH SAMPLE PREPARATION FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY ANALYSIS

Danijela Ašperger,^a Ana-Marija Dizdar,^a Bruna Babić,^a Marija Trkmić^b

^a Department of Analytical Chemistry, University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

^b HEP-Proizvodnja, Central Laboratory for Chemical technology, Zagorska 1, 10000 Zagreb, Croatia
✉ diva@fkit.hr

Fly ash is a product of solid fuel combustion sampled in a biomass power plant in Croatia. Different digestion techniques for fly ash were tested; microwave and ultrasound digestion, with variation of solvent volume, digestion time, temperature, power of microwave ovens and ultrasound bath, and one- and two-step digestion methods, in order to achieve effective and rapid digestion of fly ash samples and standards.

The study was carried out by analyzing solutions gained by digestion. Determinations were performed by atomic absorption spectrometry (AAS), and trace metals (Mg, Mn, Na, Ca, Fe, Al and Si) were measured.^[1,2] The best method was determined by comparing the efficiency of different digestion methods. The efficiency of all digestion methods was evaluated using certified reference materials of coal ash with various content of oxides; GSJ JR-3 (Geochemical Reference Sample) and GSJ JSy-1.

The research has shown that the two-step ultrasound digestion with *aqua regia* and HF gives the best results for the destruction of the fly ash matrix and gives the solution of previously mentioned metals. Operating conditions of the method are; 1. step: 2 mL HNO₃, 6 mL HCl, 3 mL HF, 0.3 g ash sample, the mixture was left overnight (80 °C, 30 min, 1200 W), 2 step: 10 mL H₃BO₃ (1200 W, 80 °C, 25 minutes). The best conditions of microwave digestion were a two-step microwave method with hydrofluoric acid; 1. step: 0.2 g of ash sample, 1.5 mL HNO₃, 1.5 mL of H₂O₂ and 1 mL HF (600 W, 800 psi, 210 °C, 30 minutes), 2. step: 10 mL H₃BO₃ (600 W, 800 psi, 170 °C, 25 minutes).

Acknowledgements. This study has been supported by the Croatian Ministry of Science, Education and Sports - Project no. 120-1201833-1789.

REFERENCES

- [1] M. Trkmić, L. Ćurković, D. Ašperger, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **2012**, 43, 503–510.
- [2] S. Yao, L. Zhang, Y. Zhu, J. Wu, Z. Lu, J. Lu, *Waste Management* **2020**, 102, 492–498.

KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ŽELJEZA PRI SORPCIJI ODABRANIH ELEMENATA RIJETKIH ZEMALJA POMOĆU METODA ICP-MS, SEM I AFM

Nikolina Beljan, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska
✉ nbeljan@chem.pmf.hr

Onečišćenje okoliša i dalje predstavlja ozbiljnu prijetnju ljudskom zdravlju i ekosustavima. Tehnološki kritični elementi kao što su elementi rijetkih zemalja (eng. *Rare Earth Elements*, REE) i aktinidi često se koriste u modernim tehnologijama. Zbog široke primjene, ovi elementi se uvelike proizvode pri čemu se često ispuštaju u okoliš. Stoga je od velike važnosti pronaći efektivnu metodu uklanjanja REEs iz vodenih sustava. U posljednjem desetljeću, provode se iscrpna istraživanja čiji su fokus nanočestice željeza. Zbog svojih karakteristika, nanočestice željeza su pokazale veliku efikasnost u uklanjanju zagađivača iz prirodnih voda i tla.^[1] Zbog svoje velike površine i visoke reaktivnosti, nanočestice željeza su podložnije adsorpciji i reduksijskim mehanizmima nego prah željeza standardne mikrometarske veličine. Ipak, nanočestice su podložne oksidaciji, zbog čega se proučava njihova stabilizacija površinskom modifikacijom. Naime, modifikacija može poboljšati disperziju nanočestica i njihovu površinsku aktivnost, ali i njihova mehanička te fizikalno-kemijska svojstva. Nanočestice željeza predstavljaju prihvatljivu i efektivnu metodu za uklanjanje zagađivača kao što su toksični metali, organske tvari i mikroorganizmi.^[2,3]

Cilj ovog istraživanja je okarakterizirati neutralne nanočestice željeza i one modificirane pridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom (dipikolinska kiselina, PDCA). Nanočestice su sintetizirane borhidridnom redukcijom željezovih iona nakon čega je uslijedila modifikacija dodatkom dipikolinske kiseline u molarnom omjeru Fe:PDCA=2:1. Efikasnost sorpcije metalnih iona (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+}) iz vodene otopine promatrana je spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Isto tako, provedena je strukturalna analiza nanočestica željeza pomoću metoda mikroskopije atomskih sila (AFM) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Dobiveni rezultati prikazuju da kemijska modifikacija nanočestica i adsorpcija odabralih iona na nanočestice utječe na samu veličinu i strukturu nanočestica.

REFERENCE

- [1] T. Phenrat, G. V. Lowry, Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration, Springer, New York **2019**, 2-7.
- [2] S. Rončević, I. Nemet, T. Zubin Ferri, D. Matković-Čalogović, RSC Adv. **2019**, 9, 31043–31051.
- [3] N. Zhu, H. Ji, P. Yu, J. Niu, M. U. Farooq, M. W. Akram, I. O. Udego, H. Li, X. Niu, Nanomaterials **2018**, 8, 810–837.

DIGESTION OF MANGANESE TAILINGS USING BCR SEQUENTIAL ANALYSIS AND ICP-MS ANALYSIS OF THE OBTAINED EXTRACTS

Laura Huljek,^a Sabina Strmić Palinkaš,^b Željka Fiket,^c Hana Fajković^a

^a Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102B, 10000 Zagreb, Croatia

^b Department of Geosciences, UiT—The Arctic University of Norway, Hansine Hansens veg 18, 9019 Tromsø, Norway

^c Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, Bijenička Cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

✉ hana.fajkovic@geol.pmf.hr

Geological samples may have a complex composition and may record both original geological processes and an anthropogenic impact. One of those anthropogenically derived samples are mine tailings, i.e., waste material from mineral processing plants. The manganese tailings analysed in this study were sampled at the location of the former TEF plant (Ferroalloy and Electrodes Plant), Šibenik, Croatia. In total 2 types of tailing samples were collected at the location (bulk composite sample and big fragments of tailings). In addition, dust from the roof of the TEF plant, which was collected in 1980, was analysed. Preparation of the tailings sample included sieving in 8 fractions (< 0.063 mm to > 4 mm), while the dust sample was not sieved. The analytical methods included X-Ray Powder Diffraction (XRPD), carbonate content determination and the BCR sequential extraction analysis. The sequential extraction leachates were analysed by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS). XRPD analysis reveals calcite, bustamite, cristobalite, manganese oxides and quartz as the main mineral constituents of the samples. The carbonate content in the tailings varies between 34.4 wt. % in bulk tailings sample and 40 wt. % in < 0.063 mm fraction of tailings sample, and 7.7 % in the dust. The BCR sequential extraction analysis was performed on the < 0.063 mm fraction. The analysis, in combination with total digestion analysis, revealed 20 g/kg of Mn, 23 g/kg Al and ≈32 g/kg of Fe in tailings with similar values in dust samples for Mn and Al, but higher for Fe (45 g/kg). In addition, there were 595 mg/kg of Pb and 494 mg/kg of Zn, while in the dust there were 490 mg/kg of Pb and 2.2 g/kg of Zn, respectively. The BCR analysis of tailings revealed that Al and Fe are predominately concentrated in the residual fraction. Manganese in tailings is predominately hosted by the reducible fraction probably in the forms of Fe-Mn oxyhydroxides, while Pb is mostly concentrated in the oxidisable fraction i.e. bound to organic matter and/or sulfides. Zinc shows similar concentrations in the reducible and residual fractions in tailings. In the dust sample, Al, Fe, and Pb are predominately hosted by a residual fraction, while Mn and Zn are equally hosted in all fractions.

Acknowledgements. This work has been supported by in part (sample collection) by the Croatian Science Foundation under the project IP-2019-04-5832. The research was published in the Water, MDPI, DOI: <https://doi.org/10.3390/w13213123>.

APPLICATION OF FAAS AND EDXRF TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF ESSENTIAL ELEMENTS (Mn, Fe, Cu, AND Zn) IN COFFEE SAMPLES - A CHEMOMETRIC APPROACH

J. Jablan,^a I. Bačić,^b E. Marguí,^c I. Queralt,^d N. Hajduk,^a I. Henčel^a

^a Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, Zagreb, Croatia

^b Forensic Science Centre „Ivan Vučetić“, Zagreb, Croatia.

^c Department of Chemistry, University of Girona, Girona, Spain

^d Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), Barcelona, Spain

E-mail: jjablan@pharma.hr

Coffee is the most commonly consumed functional beverage and the determination of the mineral composition of coffee beans can be of great interest to both consumers and producers. The mineral composition of coffee differs depending on the geographical origin and type of coffee. Zinc, copper, manganese, and iron are essential micronutrients that play an important role in many physiological processes. Since the human body cannot synthesize them, it is necessary to take them in with food or supplements.^[1]

In this paper, the composition of zinc, copper, manganese, and iron was determined using FAAS and EDXRF techniques. Although the FAAS technique is often used for the determination of heavy metal content, special attention is now paid to the use of analytical methods that take into account the principle of "green chemistry", i.e., primarily avoidance of time-consuming pretreatment by using concentrated acids for complete sample digestion, low amounts of reagents, as well as a fast, simple and safe procedure. In this sense, EDXRF becomes an important tool for qualitative and quantitative elemental analysis.

The main objective of this work is to investigate the advantages and disadvantages of two different analytical techniques (FAAS and EDXRF) and different methods of sample preparation (wet digestion, dry digestion, powder sample, pellet) for the determination of the content of heavy metals (Zn, Cu, Mn, and Fe) in collected coffee samples that are commonly consumed.

The specific objective of the study was to determine the possible relationship between the elemental composition of coffee samples and the coffee variety through chemometric data processing involving univariate and multivariate analysis. The univariate analysis showed that copper, manganese, and iron can be considered as elements that account for the greatest difference between the samples studied. PCA analysis was performed for all coffee samples including the variables (elements analysed), and the loading diagram showed a close relationship between copper and manganese, copper and iron, manganese, and iron, and two significant factors related to the source of the elements in the coffee samples were determined. Cluster analysis was used to divide the samples into groups based on similarity of elemental composition. The resulting dendrogram shows the division of the coffee samples into four main groups, with similarity by coffee type among the samples within the same group, with one exception. A good correlation was found between the elemental composition and the coffee type, and the study shows that the variables studied can be used to distinguish the coffee types in terms of pure coffee and coffee with additives.

REFERENCES

- [1] M. S. Butt, M. Sultan, *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* **2011**, 51, 363-373.
- [2] P. Pohl, E. Stelmach, M. Welna, A. Szymczycha-Madeja, *Food Anal. Methods* **2013**, 6, 598-613.

ODREĐIVANJE ELEMENTNOG SASTAVA LJUŠTURA ŠKOLJKAŠA METODOM XRF

Igor Jambrešić, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska
✉ ijambresic@chem.pmf.hr

Metoda rendgenske fluorescencije (XRF) je brza, jeftina i nedestruktivna metoda koja omogućuje simultanu multielementnu analizu uzorka. Iako je metoda XRF manje robusna i osjetljiva u usporedbi s drugim metodama elementne analize, prednost joj je minimalna priprema uzorka, najčešće usitnjavanje, mljevenje ili priprava pastila.^[1] Glavni problem analize metala ovom metodom je utjecaj matrice, ponajviše na metale u tragovima. U ovom radu za analizu elementnog sastava ljuštura kamenica i kunjki iz Jadranskog mora koristio se prijenosni XRF analizator *X-MET8000 Optimum GEO* (Slika 1.). Korištene ljuštute jestivih školjkaša potencijalno mogu bioakumulirati toksine iz okoliša što može ukazivati na antropogene izvore zagađenja (industrija, otpadne vode, izgaranje fosilnih goriva, itd.).^[2] Zbog nedostupnih certificiranih referentnih materijala, valjanost metode se odredila analizom laboratorijskih standarada pripravljenih iz čistih soli odabralih metala. Također su se uspoređivali rezultati analize uz instrumentne opcije mjerena na nosaču uzorka i u teflonskim posudama. Rezultati izravne analize metala usporedili su se s podacima dobivenim nakon primjene metode dodatka standarda.



Slika 1. Prijenosni XRF analizator X-MET8000 Optimum GEO korišten za analizu uzorka

REFERENCE

- [1] D. A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Cengage Learning, Boston **2006**, str. 303-325.
- [2] D. Medaković, T. Dolenc, D. Karlović, P. Vrhovnik, N. Rogan Šmuc, S. Rončević, L. Pitarević-Svedružić, M. Dolenc, u F. Marin, F. Brümmer, A. Checa, G. Furtos, I. G. Lesni, L. Šiller (ur.), *Biomineralization: From Fundamentals to Biomaterials & Environmental Issues* **2015**, Vol. 672, Pfaffikon: Trans Tech Publications, 328–339.

MULTI-ELEMENT ANALYSIS IN CYTOSOLIC FRACTIONS OF SELECTED BIOLOGICAL MATERIALS USING HR ICP-MS

Zoran Kiralj,^a Zrinka Dragun,^a Jasna Lajtner,^b Krešimira Trgovčić,^c Tatjana Mijošek,^a
Vlatka Filipović-Marijić,^a Tomislav Kralj,^a Damir Valić,^a Dušica Ivanković^a

^a Laboratory for biological effect of metals, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

^b Department of Biology, Faculty of Science, University of Zagreb, Rooseveltov trg 6, Zagreb, Croatia

^c Vodovod i kanalizacija d.o.o. Karlovac, Gažanski trg 8, Karlovac, Croatia

✉ zoran.kiralj@irb.hr

The common approach of measuring only the total concentrations of macro- and trace elements in biological materials does not provide complete information about their bioavailability and toxicity, which is mostly associated with their binding to essential molecules in the cytosol.^[1] The aim of this study was to apply and validate multielement analysis in the cytosolic fractions of northern pike (*Esox lucius*) liver and *Unio crassus* digestive gland, based on the procedure previously described for the analysis of several metals in the hepatic cytosol of European chub (*Squalius cephalus*).^[2]

After tissue homogenization, taking in consideration the specificities of each tissue, the homogenates were centrifuged at $50.000 \times g$ for 2 hours at 4°C and the supernatants (cytosolic fractions containing metabolically active proteins and microsomes^[3]) were obtained. An oxidation mixture containing concentrated HNO_3 and 30 % H_2O_2 (v/v 3:1) was added to the cytosolic fractions (v/v 1:1). Digestion was performed in a laboratory drying oven at 85°C for 3.5 h. Thereafter, the samples were diluted with Mili-Q water, five times for Ca/trace element analysis and 20 times for Na/K/Mg analysis on HR ICP-MS. Indium was added to all samples as an internal standard. Appropriate dilutions of the multi-element stock standard solution in 2 % HNO_3 were used for external calibration. The method was validated by determining the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) for 30 elements (26 trace and four macro), the repeatability of measurement in duplicates, and measurement accuracy based on analysis of quality control samples.

Out of 30 analyzed elements, the method enabled the reliable measurement of 19 elements in the *E. lucius* liver and of 27 elements in the *U. crassus* digestive gland. The study demonstrated that a high number of elements, both essential and highly toxic nonessential elements, can be accurately measured in the digested cytosols of fish liver and mussel's digestive glands using ICP-MS. Metal quantification in the cytosolic fraction containing metalloproteins could provide more information about the biological effects of metals than a study limited to metal concentrations in whole tissues.

Acknowledgements. This work has been fully supported by Croatian Science Foundation under the project METABIOM (IP-2019-04-2636).

REFERENCES

- [1] Mason and Jenkins, *John Wiley & Sons Ltd, New York, NY*, **1995**, 479-608.
- [2] Dragun et al., *Environ. Monit. Assess.* **2013**, 185, 2603-2614.
- [3] Wallace et al., *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **2003**, 249, 183-197.

SPEKTROMETRIJA MASA UZ INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU S LASERSKIM OTPARAVANJEM (LA-ICP-MS)

Natko Krajina, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska
✉ nkrajina.chem@pmf.hr

Lasersko otparavanje (LA) je tehnika izravnog uvođenja čvrstih uzoraka za spektrometriju masa uz induktivno spregnutu plazmu (LA-ICP-MS) koja omogućuje određivanje elementnog sastava uzorka. Tehnika je gotovo nedestruktivna, priprava uzorka minimalna, a krasiti ju visoka osjetljivost, široki dinamički raspon i dobra preciznost. Nadalje, lasersko otparavanje omogućuje načine analize uzorka koje nije moguće provesti uobičajenim načinom uvođenja uzorka, tj. raspršivanjem otopine uzorka u induktivno spregnutu plazmu – mikroanalizu, dubinsko profiliranje te oslikavanje elementnog sastava.^[1] Međutim, zbog nedostatka prikladnih kalibracijskih standarda i referentnih materijala te složene metodologije, tehnika rijetko pronađe primjenu u rutinskim kemijskim analizama.

Metoda LA-ICP-MS pronađla je primjenu u analizi geoloških, arheoloških, bioloških i forenzičkih uzoraka. Metodom je moguće analizirati uzorce različitih fizikalnih svojstava: praškaste ili kristalne, vodljive ili nevodljive, prozirne ili neprozirne, itd.

U ovom radu predstavljamo primjenu metode za kvantitativnu analizu lantanoida na nanočesticama željeza. Nakon sorpcije iona lantanoida na nanočestice željeza iz vodene otopine izdvojene su nanočestice te su pripravljene pastile prešanjem sa silikagelom. Pastile su analizirane metodom LA-ICP-MS uz korištenje certificiranog referentnog materijala NIST, SRM 612 kao kalibracijskog standarda.

REFERENCES

- [1] A. Limbeck, P. Galler, M. Bonta, G. Bauer, W. Nischkauer, *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, 407, 6593-6617.

IMPLEMENTATION OF Fe AND Ag CATIONS IN THE MORDENITE-TYPE FRAMEWORK

Ivana Landripet, Tatjana Antolić Jelić, Josip Bronić, Marko Robić

Department of Chemistry, Division of Materials Chemistry, Laboratory for Synthesis of New Materials, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia
✉ ivana.landripet@irb.hr

Mordenite belongs to the so-called “big five” zeolites, which are extensively applied in the industry as catalysts.^[1] Important issue in catalytic efficiency is the number of active sites (i.e., Lewis and Brønsted acid sites). Numerous studies have shown that the catalytic properties of metal exchanged zeolites are determined by the location and valence state of metal cation and coordination in the zeolite lattice, as well as by the metal content.

Mono- and bimetallic systems of Ag, Fe, and Ag–Fe were prepared by the wet impregnation of the H-form of mordenite (Si/Al=11) and consecutive thermal treatment.

PXRD patterns show that after all post-synthesis treatments there is no significant influence on the crystallinity of the samples and the only detected phase was mordenite. The results from catalyst characterization by SEM/EDS have shown preserved morphology after wet impregnation and that a certain amount of metals was incorporated into mordenite crystals. The more precise composition of the samples was determined by FAAS, but the technique is not able to detect the position and coordination of the metal cation in the framework. UV–Vis spectroscopy was applied to identify silver and iron complex species, due to their specific behavior under the light. Also, their photostability was tested by exposing the samples to radiation in the wavelength range of 200 to 1000 nm.

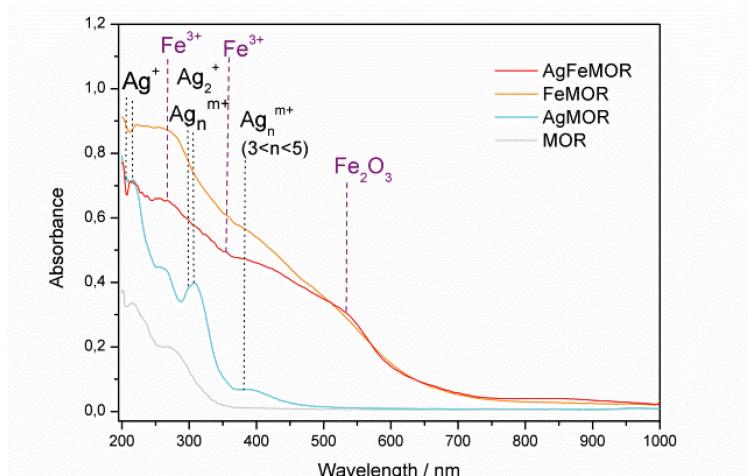


Figure 1. UV-Vis spectra of parent and mono- and bimetallic mordenite samples in a wavelength range of 200 nm to 1000 nm.^[2]

Acknowledgement. This work was supported by Croatian Science Foundation, Project IP-2016-06-2214

REFERENCES

- [1] E. T. C. Vogt, G. T. Whiting, A. Dutta Chowdhury, B. M. Weckhuysen, *Advances in Catalysis* **2015**, 58, 143–314.
- [2] P. Sánchez-López, Y. Kotolevich, S. Miridonov, F. Chávez-Rivas, S. Fuentes and V. Petranovskii, *Catalysts* **2019**, 9 (1), 58.

CHANGE IN ZEOLITE ACIDITY AFTER CATION INSERTION AT DIFFERENT SILICON TO ALUMINIUM RATIOS

Glorija Medak, Andreas Puškarić, Josip Bronić

Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia
 gmedak@irb.hr

Zeolites are highly porous crystal materials assembled by differently connected silicon and aluminum tetrahedral units. The presence of aluminum in the framework results in its negative charge which requires cations for charge compensation. By changing the silicon to aluminum ratio it is possible to directly influence acidity and catalytic properties of the zeolite. Once synthesized zeolites usually contain Na^+ as cation but it is possible to exchange it for H^+ or any other metal cation. Depending on the amount and charge of exchanged cation the positions in the framework that cation occupies may differ.^[1]

Zeolites of Faujasite type with Si/Al ratios of 1.5, 2 and 2.3 were prepared and exchanged with nitrate salt solutions of magnesium(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II). Prepared samples were characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS) to determine elemental composition. By combining AAS with other spectroscopic techniques such as Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) in vacuum^[2] and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) we were able to differentiate different species present in the framework and how they affect acidity of prepared samples (Figure 1.).

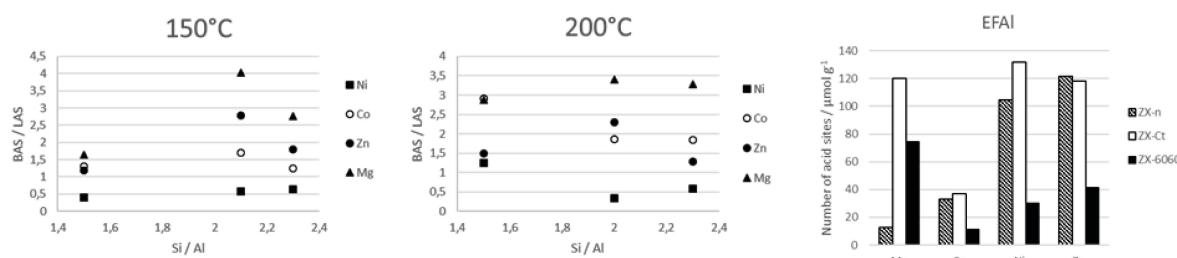


Figure 1. Ratio of Brønsted to Lewis acid sites for specific cations depending on the Si/Al ratio at 150 and 200°C (left) number of Lewis acid sites from extra framework aluminum (EFAI) (right).

Acknowledgements. This work has been supported by Croatian Science Foundation, project IP-2016-06-2214.

REFERENCES

- [1] D. Verbokend, N. Nuttens, R. Locus, J. van Aelst, P. Verlome, J. C. Groen, J. Perez-Ramirez, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 3331-3352.
- [2] K. Hadjiivanov, *Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy*, 1st ed., Elsevier Inc. **2014**.

RISK ASSESSMENT OF INORGANIC POLLUTANTS EMITTED FROM COAL ASH LANDFILLS USING ICP-MS

Marija Petrović, Željka Fiket, Martina Furdek Turk

Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia
✉ petrovic@irb.hr

Leaching of elements from abandoned coal ash landfills is a global environmental problem.^[1] In addition to groundwater pollution, elevated concentrations of elements can be found in biota, such as garden vegetables, decades after landfilling.^[2] The first step in risk assessment of such landfills is to determine the mobility of inorganic pollutants. The mobility of 28 elements (Li, Be, Rb, Mo, Cd, Sn, Cs, Tl, Pb, Bi, U, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Sb, Ba, As, Se) from two Croatian coal ash landfills was tested using the ASTM extraction method. To determine the influence of liquid to solid ratio on the mobility of elements, samples from Štrmac were tested using the LEAF 1316 method. Total and mobile concentrations were measured with HR-ICP-MS which emphasizes the indispensable use of ICP-MS for environmental risk assessment.

Acknowledgements. This work has been supported by Croatian Science Foundation under the project IP-2019-04-9354 (FORTIS).

REFERENCES

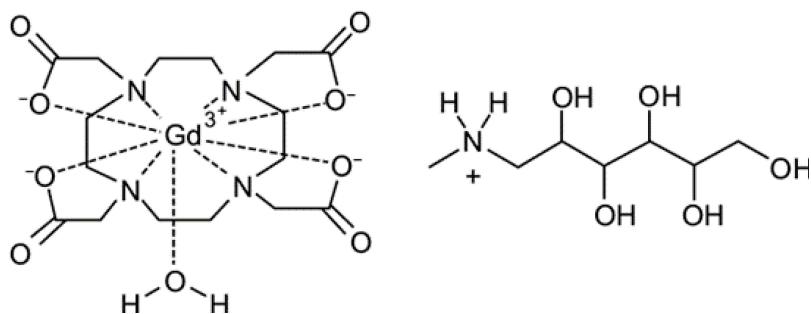
- [1] M. Petrović, Ž. Fiket, *Chemosphere* **2022**, 299, 134410.
- [2] G. Medunić, A. Rađenović, M. Bajramović, M. Švec, M. Tomac. *MGPB*. **2016**, 31, 27-45.

ODREĐIVANJE GADOLINIJA METODOM ICP-MS NAKON SORPCIJE NA NANOČESTICAMA ŽELJEZA

Petra Pikec, Sanda Rončević, Ivan Nemet

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska
✉ ppikec.chem@pmf.hr

Dotarem® je intravenozni lijek koji se koristi u dijagnostičke svrhe za dobivanje boljeg ocrtavanja i vizualizacije prikaza dobivenih magnetnom rezonancijom (MR). Dotarem® je kontrastno sredstvo na bazi gadolinija (Gd), odnosno gadoterične kiseline u obliku megluminske soli. Iako u većini slučajeva dolazi do brze eliminacije gadolinijevih(III) iona te uporaba ovog kontrasta ne predstavlja značajan rizik, postoje određeni dokazi koji upućuju na mogućnost nakupljanja male količine gadolinija u kostima, koži i mozgu nakon uporabe.^[1]



Slika 1. Megluminska sol gadoterične kiseline.

Osim toga, u područjima gdje se takvi kontrasti primjenjuju u velikoj količini, gadolinij može predstavljati i opasnost za okoliš jer se iz organizma izlučuje nemetaboliziran čime može dospjeti i u površinske vode. Nanočestice željeza zbog jedinstvenih adsorpcijskih i reduksijskih svojstava, magnetičnosti, mobilnosti i niske cijene imaju široku primjenu. Učinkovite su u uklanjanju raznih zagađivača iz vodenih sustava kao što su pesticidi, klorirana otapala te organski i anorganski zagađivači, a trenutno su predmet mnogih istraživanja kako bi se njihova primjena proširila.^[2]

Cilj ovog rada je ispitivanje učinkovitosti sorpcije gadolinijevih(III) iona neutralnim nanočesticama željeza i nanočesticama željeza modificiranih s 2,6-piridindikarboksilnom kiselinom. Sorpcija je praćena pri različitim koncentracijama standardnih otopina gadolinija te pri različitim koncentracijama Dotrema® kao realnog uzorka. Učinkovitost sorpcije, odnosno koncentracija adsorbiranog gadolinija određena je metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).

REFERENCE

- [1] D. B. Salem, J. A. Barrat, *Talanta* **2020**, 221, 121589.
- [2] S. Rončević, I. Nemet, V. Zagorec, A. Selmani, *New J. Chem.* **2020**, 44, 17840–17848.

ICP MS ANALIZA PLATINE, PALADIJA I RODIJA U LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU

Jasmina Rinkovec,^a Gordana Pehnec,^a Sanda Rončević^b

^a Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb

^b Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

E-mail: jrinkovec@imi.hr

Lebdeće čestice složena su smjesa različitih anorganskih i organskih spojeva (dima, čađe, prašine, vode, peludi, virusa i bakterija) raspršenih u zraku kroz duža razdoblja, od nekoliko sati do nekoliko mjeseci, koje nastaju kao posljedica različitih prirodnih ili antropogenih aktivnosti. Fizikalna i kemijska svojstva čestica, a posebno njihov sastav, istražuju se zbog povezanosti onečišćenja zraka sa štetnim učincima na zdravlje ljudi i okoliš. Platina (Pt), paladij (Pd), rodij (Rh) koriste se u različitim industrijama, ali vrlo važnu ulogu imaju u izradi automobilskih katalitičkih pretvornika za smanjenje emisija plinovitih onečišćujućih tvari. Međutim, vrući ispušni plinovi koji prolaze kroz automobilske katalitičke pretvornike uzrokuju oštećenja tih sustava što dovodi do emisije Pt, Pd i/ili Rh u okoliš i povećanja koncentracija navedenih elemenata. Na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada razvijena je metoda za kvantitativno određivanje koncentracija platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku te je primijenjena za utvrđivanje razina navedenih elemenata u Hrvatskoj^[1]. Istraživanja su provedena na standardnim otopinama, modelnim uzorcima, certificiranim referentnim materijalima i realnim uzorcima. Razrađena metoda uključivala je uzorkovanje lebdećih čestica na kvarcne filtre, zatim mikrovalnu razgradnju pod povišenim tlakom i temperaturom u kiselini te analizu uzoraka tehnikom masene spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Analizom laboratorijskih modelnih uzoraka fine prašine ERM CZ120 (fine dust – PM10 like) analitički povrat za navedene metale iznosio 96 % – 105 % dok je za laboratorijske modelne uzorke NIST-a 1648a (*Urban particulate matter*) analitički povrat iznosio 95 % – 104 %. Realni uzorci, frakcija lebdećih čestica PM10 (aerodinamički promjer manji od 10 µm), sakupljeni su na tri urbane mjerne postaje (Sjever, Centar i Jug) s različitom gustoćom prometa. Na sve tri mjerne postaje najviše masene koncentracije dobivene su za paladij, a najniže za platinu. Na svim mernim postajama pronađene su statistički značajne sezonske varijacije masenih koncentracija s najvišim vrijednostima izmjereno tijekom hladnjeg dijela godine (jesen – zima). Razrada analitičke metode za određivanje platine, paladija i rodija u lebdećim česticama omogućila je pouzdano mjerjenje ovih elemenata u zraku kao i prve informacije o razinama navedenih metala u Hrvatskoj.

REFERENCE

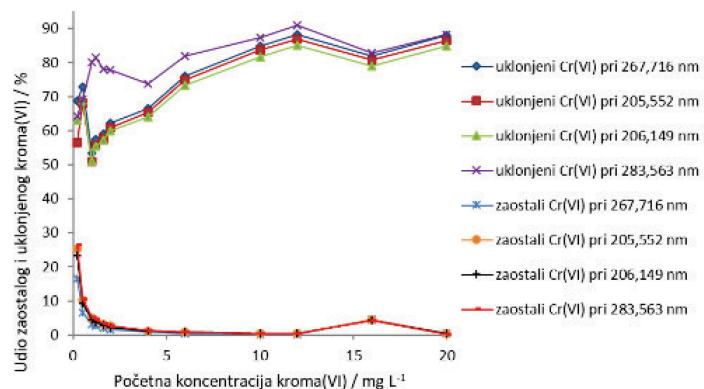
- [1] J. Rinkovec, G. Pehnec, S. Žužul, S. Rončević *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2017**, 5, 672-676.

ISPITIVANJE SORPCIJE KROMA NA NANOČESTICAMA ŽELJEZA METODOM ICP-AES

Valentina Starešinčić, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska
✉ vstaresincic@chem.pmf.hr

U ovom istraživanju ispitano je uklanjanje kroma(VI) iz modelnih vodenih otopina pomoću neutralnih i modificiranih nanočestica željeza. Cilj istraživanja je proučiti modifikaciju nanočestica uvođenjem 1,5-difenilkarbazida i utvrditi promjene u učinkovitosti uklanjanja kroma(VI) iz vodenih otopina. U tu svrhu su sintetizirane neutralne nanočestice redukcijom iona željeza(III) iz vodene otopine natrijevim borhidridom i modificirane s 1,5-difenilkarbazidom u različitim molarnim omjerima liganda i željeza. Karakterizacija nanočestica provedena je metodama strukturne analize: infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskog zračenja (PXRD) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).^[1] Potvrđeno je nastajanje kompleksa željeza s 1,5-difenilkarbazidom za sve udjele liganda. Difraktogrami uzorka pokazali su da se čestice sastoje od α -željeza i magnetita.^[2] Modificiranjem nanočestica dolazi do promjene dendritične strukture te nastaju aglomerati smanjenih srednjih promjera čestica. Atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) praćeno je uklanjanje kroma iz modelnih vodenih otopina nakon sorpcije na pripravljenim nanočesticama. Za određivanje pojedine specije u realnom uzorku, neophodna je prethodna separacija specija. U ovom istraživanju, za potrebe specijacije, korištena je otopina kalijevog dikromata u kojoj je krom prisutan u obliku kroma(VI). Metodom ICP-AES izmjerene su koncentracije kroma(VI) uklonjenog iz vodenih otopina pomoću modificiranih nanočestica željeza i kroma(VI) koji je zaostao u modelnim otopinama. Rezultati analize prikazani na Slici 1. pokazuju da je učinkovitost uklanjanja kroma modificiranim nanočesticama željeza bolja u većem koncentracijskom području. Udio uklonjenog kroma varira između 79 % i 91 %.



Slika 1. Udjeli uklonjenog Cr (VI) pomoću željezovih nanočestica

REFERENCE

- [1] Y.-P. Sun, X.-Q. Li, J. Cao, W.-X. Zhang, H. P. Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 120, 47-56.
[2] M. E. Fleet, *Acta Cryst. B* **1981**, 37, 917-920.

ELEMENT LEVELS IN MUSCLE TISSUE AND BODY LENGTH OF EUROPEAN HAKE FROM THE ADRIATIC SEA

Antonija Sulimanec Grgec,^a Tatjana Orct,^a Zorana Kljaković-Gašpić,^a Vjekoslav Tičina,^b
Veda Marija Varnai,^a Martina Piasek,^a Jasna Jurasović^a

^a Institute for Medical Research and Occupational Health, Zagreb, Croatia

^b Institute of Oceanography and Fisheries, Split, Croatia

asulimanec@imi.hr

Eating fish has known benefits for human health, especially for heart function and lowering the risk of obesity in adults whereas during pregnancy it is necessary for child neurodevelopment as an important source of omega-3 fatty acids, fat-soluble vitamins and various essential elements.^[1] However, toxic trace elements that accumulate in fish meat, primarily Hg, are a potential risk for adverse health effects. Guidelines on fish consumption for sensitive population groups, such as women during reproductive period and children have been to date focused on large, predatory fish species and widely vary among countries. We evaluated the effect of fish body length on the levels of essential (Mn, Cu, Zn, Se) and toxic elements (Hg, Cd, Pb, As) in edible muscle tissue of wild European hake (*Merluccius merluccius*) that is the most commonly consumed fish species in Croatian population.^[2]

Fish specimens were collected between 2016 and 2021. They were caught by pelagic trawl net at several locations in the eastern part of the Adriatic Sea (n = 11; within EU project MEDIAS) and bought at fish market in Zagreb (n = 17). The samples of skinless dorsal muscle tissue were freeze dried and homogenised in the mixer mill using tungsten balls (Retsch, Germany). Approximately 0.25 g of sample was then wet digested in a high-pressure microwave system UltraClave IV (Milestone, Italy). Multielement analysis was performed using 7500cx ICP-MS (Agilent Technologies, Japan) and accuracy of the method was checked using commercially available certified reference materials IAEA 407 fish homogenate and ERM BB422 fish muscle.

Concentrations of measured elements were (range, mg/kg wet wt): 0.08-0.61 for Mn; 0.08-0.36 for Cu; 2.4-5.1 for Zn; 0.24-0.48 for Se; 4.5-25 for As; 0.05-0.97 for Hg, and (range, µg/kg wet wt) 0.03-0.89 for Cd; 0.08-9.9 for Pb. Calculated molar ratio of Se:Hg and Se health benefit value were on average 8.1 and 3.9, respectively, indicating benefits for human nutrition. Fish specimens were categorized by fork length into three groups (G): 11.0-20.9 cm (G1), 21.0-30.9 cm (G2), and 31.0-50.0 cm (G3). In G3 vs. G1 were approximately 3-fold higher Hg and 1.2-fold lower both Cu and Zn levels. Only the longest specimen of 50 cm had concentration 0.97 mg Hg/kg, which exceeded the EU regulatory limit for Hg in fish meat (0.50 mg Hg/kg). Correlations between fish length and element concentrations were positive for Hg ($r_s=0.65$, $p<0.001$) and negative for Cu ($r_s=-0.54$, $p<0.01$), Zn ($r_s=-0.43$, $p<0.05$), and As ($r_s=-0.53$, $p<0.01$).

The study provides data that could be used in recommendations for women in reproductive age and children as sensitive groups for Hg toxic effects associated with consumption of this fish species.

Acknowledgements. The study was funded by the Croatian Science Foundation research projects HRZZ-IP-2016-06-1998 and HRZZ-IP-2019-04-7193.

REFERENCES

- [1] European Food Safety Authority (EFSA) Scientific Committee, *EFSA J.* **2015**, 13 (1), 3982, 36 pp.
- [2] A. Sulimanec Grgec, J. Jurasović, Z. Kljaković-Gašpić, T. Orct, I. Rumora Samarin, T. Jančić, A. Sekovanić, J. Grzunov Letinić, M. Matek Sarić, A. Benutić, K. Capak, M. Piasek., *Environ. Adv.* **2022**, 8, 100226.

MULTIELEMENTNA ANALIZA KURKUME (*Curcuma Longa L.*) ATOMSKOM SPEKTROMETRIJOM UZ INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU

Monika Šoltić,^a Ivan Nemet,^a Iva Juranović Cindrić,^a Michaela Zeiner^b

^a Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

^b Man-Technology-Environment Research Centre, School of Science and Technology, Örebro University, Fakultetsgatan 1, 70182 Örebro, Švedska

✉ monika.soltic@gmail.com

Antioksidativna, protuupalna, antiseptička i mnoga druga ljekovita svojstva kurkume (*Curcuma longa L.*) proizlaze iz njenog bogatog nutritivnog sastava pa se iz tog razloga, osim kao začin u kulinarstvu, koristi i u medicinske svrhe. Od organskih komponenti za većinu ljekovitih svojstava najznačajniji je kurkumin. Kurkuma je također dobar izvor i makro- i mikroelemenata.^[1] Osim esencijalnih, može sadržavati i potencijalno toksične elemente pa su u svrhu određivanja elementnog sastava uzorci kurkume razoreni u uređaju za mikrovalno potpomognutu razgradnju smjesom dušične kiseline i vodikovog peroksida. Nakon optimiziranja metode za pripravu uzorka, sadržaj makro- i mikroelemenata (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Te, Ti, V i Zn) određen je metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) i spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).^[2] Uočene su jasne razlike između analiziranih uzoraka, uzimajući u obzir mjesto uzgoja, odnosno porijeklo, način proizvodnje berbu i dr. Od esencijalnih elemenata u višoj koncentraciji prisutni su K, Ca, Mg i Na, dok toksični elementi nisu pronađeni u koncentracijama iznad dopuštene koje bi prema smjernicama WHO predstavljale opasnost za ljudsko zdravlje.^[3]

REFERENCE

- [1] C. S. Nwankwo *Int. J. Eng. Res.* **2014**, 5, 10, 1085-1089.
- [2] C. B. Boss, K. J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Perkin Elmer Corporation, Shelton CT, 3, **2004**
- [3] WHO *Quality control methods for medicinal plant materials*, Geneva, **1998**

MULJ – USPOREDBA METODA ZA PRIPREMU UZORAKA

Leontina Toth, Mirna Tokić, Hrvoje Babić, Tanja Marković, Snježana Benkotić

Nastavni zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Drinska 8, Osijek, Hrvatska
✉ zz-ekologija-zat@zzjzosijek.hr

Otpadni mulj iz sve brojnijih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda predstavlja neriješen ekološki i gospodarski problem. U svakom tehnološkom postupku pročišćavanja otpadnih voda kao nusprodukt stvaraju se određene količine mulja. Mulj koji nastaje na uređajima za pročišćavanje voda nusprodukt je akumulacije krute tvari tijekom fizikalnih, bioloških i kemijskih procesa. U poljoprivredi je dozvoljeno koristiti samo obrađeni mulj koji sadrži teške metale u količinama koje nisu veće od dopuštenih vrijednosti propisanih člankom 5. Pravilnika o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008).^[1]

Kako bi se mogla odrediti koncentracija teških metala u mulju potrebna je analitička priprema uzoraka. Cilj ovoga rada bilo je usporediti metode za pripremu uzoraka mulja.

Uzorci mulja pripremljeni su na dva načina: digestijom na hot plate-u korištenjem smjese kiselina HCl i HNO₃ i mikrovalnom digestijom uz upotrebu smjese kiselina HCl/HNO₃.^[2] Također je ispitano ima li omjer kiselina HCl/HNO₃ utjecaj na spaljivanje uzoraka mulja i njegovo iskorištenje. Kako bi se ispitala učinkovitost različitih priprema uzoraka mulja i utjecaj omjera kiselina na spaljivanje, koncentracija teških metala u pripremljenim uzorcima izmjereni su na instrumentu atomski apsorpcijski spektrometar s grafitnom peći (GFAAS).^[3]

REFERENCE

- [1] Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008)
- [2] HRN EN 13656 – Tlo, obrađeni biootpadi, mulj i otpad- Razgradnja pomoću smjese kloridne (HCl), dušične (HNO₃) i tetrafluorboratne (HBF₄) ili fluoridne (HF) kiseline za naknadno određivanje elemenata (EN13656:2020)
- [3] HRN EN ISO 15586- Kakvoća vode- Određivanje elemenata u tragovima atomskom apsorcijskom spektrometrijom s grafitnom peći (ISO 15586:2003; EN ISO 15586:2003)

ELEMENTNA ANALIZA PJENUŠACA ZAGREBAČKE ŽUPANIJE SPEKTROMETRIJOM MASA UZ INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU (ICP-MS)

Lana Živković, Ivan Nemet, Sanda Rončević

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska
✉ Izivkovic@chem.pmf.hr

Vino je složena otopina koja se sastoji od vode, alkohola, šećera, organskih i anorganskih komponenti. U suvremenim enološkim pristupima, interes za proizvodnju i kontrolu kakvoće pjenušavih vina postaje sve izraženiji.^[1] Ova vina proizvode se nakon alkoholne i malolaktične fermentacije u bačvama od nehrđajućeg čelika ili cementa te potom podliježu sekundarnoj fermentaciji odležavanjem u bocama. Zbog prisutnosti ugljikova dioksida pjenušava vina su gazirana, odnosno sadrže mjehuriće. Na sastav vina utječu mnogi čimbenici, a neki od njih su sastav zemlje na kojoj raste vinova loza, klimatski uvjeti (temperatura, količina vlage i padalina), proces fermentacije, način skladištenja vina i drugi. Poznavanjem elementnog sastava vina dobiva se najviše informacija o porijeklu vina te o njegovoj autentičnosti.^[2] Elementni „potpis“ vina ovisi o prirodnim i antropogenim izvorima. S obzirom na njihov utjecaj u vinima se mogu pronaći esencijalni elementi, poput Ca, Mg, Fe i K, ali i toksični elementi, poput Pb, Cd, As i Zn. U klasifikaciji i određivanju geografskog porijekla vina temeljem elementnog profila koriste se najčešće multivarijatne statističke metode.^[3]

Cilj ovoga rada bio je odrediti elementni sastav 34 uzorka pjenušaca proizvedenih na području Zagrebačke županije. Spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) analizirat će se pripravljeni uzorci i odrediti koncentracije Mg, Al, P, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Ti, Pb i odabralih lantanoida. Uspoređeni su rezultati mjerjenja korištenjem standardne kalibracije te kalibracijske metode uz dodatak internog standarda. Točnost dobivenih rezultata određena je analizom prikladnog referentnog materijala. Mjereni rezultati obrađeni su korištenjem programskog paketa *Statistica*, poglavito multivarijatnim statističkim metodama kao što su analiza glavnih komponenata (PCA) i hijerarhijska analiza klastera (HCA).

REFERENCE

- [1] B. Granell, A. Izquierdo-Llopis, A. Sahuquillo, J. F. Lopez-Sanchez, J. Saurina, *Beverages* **2022**, 8, 3.
- [2] E. P. Perez-Alvarez, R. Garcia, P. Barrulas, C. Dias, M. J. Cabrita, T. Garde. Cerdan, *Food Chem.* **2019**, 270, 273-280.
- [3] V. S. Šelih, M. Šala, V. Drgan, *Food Chem.* **2014**, 153, 414-423.

SAAS22

**1. SIMPOZIJ ANALITIČKE
ATOMSKE SPEKTROMETRIJE**