

EXTRAKČNÉ METÓDY A TECHNIKY STANOVENIA JÓDU V PRÍRODNÝCH MATERIÁLOCH

EVA DUBORSKÁ a MAREK BUJDOŠ

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedská fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
 duborska@fns.uniba.sk, ugeol@fns.uniba.sk

Došlo 1.12.16, prepracované 18.10.17, prijaté 9.11.17.

Kľúčové slová: jód, extrakcia jódu, stanovenie jódu, spektrometrické metódy,

Obsah

1. Úvod
2. Rozklad prírodných materiálov pre stanovenie obsahu jódu
3. Jednoduchá extrakcia jódu z prírodných materiálov
4. Sekvenčná extrakcia jódu
5. Analytické metódy stanovenia jódu
6. Záver

1. Úvod

Jód je stopový prvok nevyhnutný pre produkciu rastových hormónov štítnou žľazou nielen pre človeka, ale aj pre všetky stavovce. Následkom nedostatočného alebo extenzívneho príjmu jódu sú rôzne choroby, ktorých výskyt je často viazaný na lokality, kde je v geochemickom prostredí deficit jódu¹. Slabo viazané anióny ako anióny jódu sú v danom prostredí mobilnejšie, v dôsledku silnej lúhovateľnosti dochádza však k vzniku deficitného stavu, a to najmä v oblastiach, kde prevláda premyvný vodný režim².

Na druhej strane jódované kontrastné látky používané v zdravotníctve predstavujú kontaminanty povrchových a podzemných vôd kvôli ich vysokej rozpustnosti a neefektívnosti čistiarenských procesov odpadových vôd³. Rizikové sú aj nežiaduce rádioaktívne izotopy jódu, ktoré po zabudovaní do štítnej žľazy môžu vyvolávať nádorové ochorenia⁴.

Priemerný obsah celkového jódu v pôde je približne 3 mg kg⁻¹, z toho len 10 % tvoria jeho vodorozpustné formy⁵. V pôdach je dominantnou formou jódu jodid, ktorý sa v oxidačných podmienkach mení na jodičnan.

V extrémne kyslom a oxidačnom prostredí v prítomnosti vody môžu vznikáť aj kyselina jódna (HIO) a kyselina jodičná (HIO₃). Jodistany (IO₄⁻) sú stabilné v alkalickom prostredí⁶. Okrem anorganických špecií sú v pôdach prítomné aj organojódované zlúčeniny v koloidnej forme, ktoré sú asociované s humínovými kyselinami a fulvokyselinami obsiahnutými v koloidoch⁷. Okrem týchto špecií sa v biomase a následne v atmosfére môžu vyskytovať aj jódmetán (CH₃I), ktorý je výsledkom metabolickej aktivity rastlín a mikroskopických vláknitých húb^{8,9}. Prevažná väčšina príjmu jódu pochádza z prvého článku potravinového reťazca a je regulovaná jeho transférom z pôdy do rastlín¹⁰. Pôda je teda primárnym zdrojom jódu a skúmať jeho správanie a výskyt v tomto systéme z toho dôvodu je potrebné. Cieľom tejto práce je preto poskytnúť prehľad o možnostiach stanovení jódu v prírodných materiáloch, predovšetkým v pôdach a rastlinnej biomase.

2. Rozklad prírodných materiálov pre stanovenie obsahu jódu

Pred analýzou musia byť tuhé vzorky upravené vhodnými fyzikálnymi a chemickými metódami. Fyzikálne metódy spravidla zahŕňajú sušenie, drvenie, sitovanie a ďalšie mechanické úpravy analyzovanej vzorky. Po fyzikálnej úprave musí byť analyt z prírodnej matrice vyextrahovaný najčastejšie do kvapalnej fázy.

Medzi deštruktívne spôsoby, t.j. totálny rozklad vzorky, patrí alkalické tavenie pomocou KOH alebo K₂CO₃, často s prídavkom oxidačných prísad ako KNO₃ a KClO₃ a ďalších taviacich činidiel. Tavenie prebieha v muflovej peci pri teplote 420–650 °C v termicky odolných napr. porcelánových kelímkoch^{10,11}. Používa sa aj metóda alkalického suchého spopolnenia (alkaline dry ashing), ktorá sa koná pri teplote 800 °C s prídavkom NaOH a Na₂S₂O₅ (cit.¹²). Ďalším spôsobom extrakcie jódu z tuhých vzoriek je rozklad v mikrovlnnej peci použitím HNO₃ a H₂O₂ (cit.¹³) alebo HNO₃ s HClO₃ (cit.¹⁴) za zvýšeného tlaku (pressurized microwave assisted digestion). Avšak pri tejto metóde môže dôjsť k úniku jódu počas rozkladu v dôsledku vzniku jeho prchavých foriem v kyslom prostredí, preto sú najčastejšie využívané metódy, ktoré vyžadujú alkalické prostredie. Bežne sa používa aj Schönigerova metóda spaľovania (Schöniger combustion), ktorá pozostáva zo spaľovania vzorky v čistom kyslíku nasledovného absorpciou produktov spaľovania roztokom 0,05 M NaOH alebo 2,5% resp. 0,5% (v/v) roztokom tetrametylamóniumhydroxidu (TMAH)^{14–16}. Deštruktívny spôsob extrakcie jódu z biomasy je podobný ako pri extrakcii z pôdy¹⁷. Pri rastlinách sa využíva aj rozklad pyrolý-

zou pri teplote 900 °C (cit.¹⁸). Kvapaln  vzorky ako pr rodn  a pitn  vody sa pred analýzou upravujú prídavkom 1% (v/v) roztoku TMAH (cit.¹⁹) alebo 0,5% (v/v) NH₃ (cit.^{20,21}).

3. Jednoduch  extrakcia jódu z prírodných materiálov

Na extrakciu celkového jódu z pôd a biomasy sa naj astej e vyu iva 5 % (v/v) (z p dnnych vzoriek)²² alebo 25 % (v/v) (z rastlín, z mikroskopických vláknitých húb)²³ TMAH. Jednoduch  extrakcie jódu s TMAH je naj u inn j ia pri teplote 70 °C (cit.^{23–25}) alebo 90 °C (cit.²⁶) za s u asn ho miešania resp. bez miešania vzoriek v uzavretých sklenených alebo plastových nádobách. Počas extrakcie za zvy enej teploty jód môže sorbovať a difundovať na steny plastových nádob, preto ich op tovn  použitie sa neodpor  a²⁶. V biologických materiáloch a potravinách sa vyu iva aj rozklad TMAH pri teplote 80 °C (cit.²⁷). Na elimináciu vyprch vania a rozkladu termicky labilných špecií jódu počas extrakcie je možné t to metodu vykonať aj pri izbovej teplote. Touto tzv. „studenu“ extrakciou sa dá ziskať až 96 % z celkového jódu obsiahnutého v p de²².

Okrem celkového obsahu jódu z pôdy možno ziskať aj vodorozpustn  a ľahko mobilizovateľn  frakcie, ktor  sa považujú za biopristupn ^{28,29}.

TMAH sa pou iva aj pri extrakcii jódu z rastl n^{17,30}. Vhodným činidlom na extrakciu jódu z rastlín je aj octov  kyselina, ktor  je naj u inn j ia pri koncentrácii jódu v rastlinnej sušine v rozsahu 500 až 1300 mg kg⁻¹, avšak t to metoda  u inne extrahuje len jód, ktor  bol aplikovány foli rne za  u elom biofortifik cie rastliny, avšak na extrakciu akumulovaného jódu z pôdy nie je posta uj ca³⁰.

4. Sekven n  extrakcia jódu

Na hodnotenie mobility, fytotoxicity a d al ich vlastn st  jódu v pôde je potrebn  identifikovať a charakterizovať jeho pr torn  chemick  formy alebo frakcie³¹. Existuje niekoľko metód na frakcionáciu celkového jódu v pôde. Jednou z týchto metód je sekven n  extrakcia, pomocou ktorej sa zo skúmanej matrice postupne ziskaj  jednotliv  frakcie prvku pomocou r znnych extrakčných činidiel. Iným prístupom je extrakcia celkového jódu z prírodnej matrice a n sledn  frakcionácia ziskan ho extraktu vhodnými selektívnymi extrakčnými  inidami²². Hlavnými identifikovateľnými frakciami jódu v pôde ziskan mi sekvenčnou extrakciou sú: (1) jód viazan  na organick  zlu eniny a pôdnu organick  hmotu, (2) anorganick  jodidy a (3) anorganick  jodičnany. Vhodnými extrakčnými postupmi je možné vo frakcii organicky viazaného jódu stanoviť množstvo jódu viazaného na huminov  kyseliny a fulvokyseliny. Spravidla najviac jódu ziskame z organickej frakcie, ale zna n  podiel z celkového obsahu jódu je viazan  v oxidoch alebo je vodou vyl hovateľn ^{22,28,32,33}.

Tabuľka I zobrazuje vybran  frakcie jódu v pôde a vhodn  extrak n  činidlá na ich extrakciu. Pri hodnoteni mobility jódu v umelo a prírodne kontaminov n ch vzorkách p d alebo pri sorp no-desorpčných experimentoch je sekven n  extrakcia najvhodnej m s psobom, ako zistiť pr torn stť jeho foriem a ich distribúciu v pôde.

5. Analytick  metódy stanovenia jódu

Existujú rôzne analytick  metódy stanovenia jódu v prírodných materiáloch. T to práca sa zaoberá s naj astej e vyu ivan mi analytickými technikami stanovenia jódu v pôdach a rastlinách ako kolorimetrick  stanovenie, metóda hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou a optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou, r ntgenova absorp n  spektrioskopia absorpčnej hrany, neutr nova aktiva n  analýza,

Tabuľka I

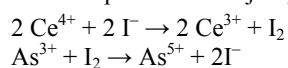
Vybran  frakcie jódu a pou it  extrak n  činidlá podľa Hansen a spol.³²

Frakcia jódu	Extraktant	Teplota [�C]	čas [h]	pH
Vodorozpustn�	H ₂ O	IT ^a	1	pH matrice
V�menn�	1 mM NH ₄ Ac-HAc	20	2	7–8
Viazan� v karbonátoch	1 mM NH ₄ Ac-HAc	20	2	5
Viazan� v oxidoch	0,04 mM NH ₂ OH.HCl	80	6	3
Viazan� v huminov�ch kyselinách a fulvokyselin�ch	5 % TMAH	IT	4	14
Viazan� v hum�noch a mineráloch (reziduum)	Tot�lny rozklad			

^a IT – izbov  teplota

chromatografické metódy, elektrochemické a potenciometrické metódy.

Jednou z najstarších je spektrofotometrické stanovenie založené na reakcii ceričitých a arzenitanových iónov, kde sa jód využíva ako katalyzátor reakcie. Metóda stanovuje obsah katalyticky účinného jódu na základe spektrofotometrických meraní poklesu intenzity žltého sfarbenia roztoku v dôsledku koncentračného poklesu ceričitých iónov^{10,17,30,34} podľa nasledujúcej reakcie:



Táto metóda je však časovo náročná.

V súčasnosti sa najviac využíva metóda analýzy pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS), ktorá je spoľahlivá, dosahuje výhodné medze stanovenia a má veľmi široké uplatnenie. Medza dôkazu prístroja je okolo 0,05 µg l⁻¹ kvapalnej vzorky^{25,35}. Ako interný štandard sa najčastejšie využíva ¹²⁵Te, ¹²⁶Te, ¹²⁸Te (cit.^{14,20}), ¹⁰³Rh (cit.¹⁵) alebo ¹²¹Sb (cit.^{21,36}). Okrem stanovenia celkového obsahu jódu sa využíva aj na stanovenie pomeru rôznych izotopov jódu, najčastejšie ¹²⁷I/¹²⁹I (cit.³⁷). Metóda je vhodná na stanovenie jódu v pôdach, vo vode a v biologických materiáloch v spojení s vylučovacou chromatografiou. To umožňuje aj chemickú špeciáciu jódu v skúmanej vzorke^{10,21,38}. Pri stanovení jódu s ICP-MS je však potrebné venovať veľkú pozornosť príprave roztokov analyzovaných vzoriek a kalibračných štandardov. Najvhodnejšie je používať alkalické roztoky jodidov v TMAH, hydroxide amónnom (NH₄OH) alebo hydroxide sodnom (NaOH) s koncentráciou 0,5 až 1 %. (v/v). Kyslé roztoky nie sú vhodné, pretože koncentrácia kyselín v analyzovanom roztoku môže spôsobiť jeho vyprchávanie a aj ovplyvniť citlivosť stanovenia. Preto sa jeho priama analýza vo vodách z kyslých prameňov a v kyslých dažďových vodách neodporúča^{24,28,29}. Vyprchávanie jódu možno zabrániť prídavkom alkalických prímiesí do roztoku. Najvhodnejší je prídavok TMAH, ktorý neovplyvňuje citlivosť ICP-MS a v porovnaní s NaOH a NH₄OH vykazuje pri analýze nižší „pamäťový efekt“ prístroja¹⁹.

Zo spektrometrických metód druhou najčastejšie používanou metódou je optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou vo vákuu v ultrafialovej oblasti svetla (VUV ICP-OES), avšak táto metóda má vyššiu medzu stanovenia ako ICP-MS. Vo vákbovej UV oblasti má jód 3 emisné čiary, no najčastejšie sa jód stanovuje pri vlnovej dĺžke 182,980 nm (cit.³⁹). Stanovenie jódu pri vlnovej dĺžke najsilnejšieho signálu je problematické kvôli interferencii fosforu, ktorý má svoju vlnovú dĺžku emisnej čiar (178,287 nm) veľmi blízko^{40,41}. Nevýhodou je finančná náročnosť, keďže monochromátor prístroja musí byť preplachovaný dusíkom alebo argónom⁴². Medza dôkazu prístroja pri tejto vlnovej dĺžke je 30 µg l⁻¹ kvapalnej vzorky. Spojením ICP-OES s generovaním pár jódu sa však výrazne znižuje medza dôkazu. Po oxidácii jodidu vo vzorke vznikajú pary elementárneho jódu, tie sa oddelia od kvapalnej fázy použitím separátora podobne ako v prípade atómovej absorpčnej spektrometrie s generovaním prcha-

vých hydridov. Vstup plynnej fázy do prístroja znižuje spektrálne i nespektrálne interferencie a tak sa zníži medza stanovenia prístroja⁴³.

Röntgenová absorpčná spektroskopia absorpčnej hrany (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) sa zaoberá oblasťou bezprostredného okolia absorpčnej hrany, spoľahlivo stanovuje obsah jódu viazaného v minerálnych fázach a v pôdach. Vďaka jeho schopnosti rozlíšiť oxidačný stav poskytuje informácie aj o špeciácii jódu vo vzorke (I⁻, IO₃⁻ a CH₃I) avšak pomerne vysoká medza stanovenia nie je vhodná na určenie prirodzeného obsahu jódu v prírodných materiáloch^{44,45}. V pôde a mineráloch sa jód najčastejšie stanovuje v röntgenovej oblasti žiarenia na energetickej hladine K hrany jódu 33,169 keV (cit.^{45,46}).

Neutrónovou aktivačnou analýzou sa stanoví celkový obsah jódu⁴⁷. Pri tejto metóde vzorka je ožarovaná neutrónmi a sleduje sa γ-vyžiarenie, ktoré je charakteristické pre vzniknutý izotop ¹²⁸I s dobou polpremeny 25 min, ktorý sa následne β-rozpadom mení na ¹²⁸Xe (cit.⁴⁸).

Okrem spektroskopických metód sa využívajú aj chromatografické metódy, najčastejšie iónová chromatografia (IC), vysoko účinná kvapalinová chromatografia (HPLC), plynová chromatografia (GC) a iné. Tieto metódy sú vhodné aj na stanovenie rôznych špecií jódu (I⁻, IO₃⁻ a organické zlúčeniny). Jód vo vodách sa dá s vysokou presnosťou a správnosťou stanoviť s HPLC v koncentráciách nad 0,2 µg l⁻¹ priamo vo vzorke. Jodidy sú stanovené priamo v roztoku, jodičnany sú najprv redukované na jodidy pomocou NaHSO₃ a organické formy jódu sa stanovujú po rozklade dehydrohalogenáciou a následnou redukciiu na I⁻. Na základe rozdielov hodnôt stanoveného jodidu pri každom kroku sa zistí špeciácia jódu vo vzorke⁴⁹. Pri stanovení s HPLC sa ako stacionárna fáza používa kolóna s anexom, pričom mobilnou fázou môže byť deionizovaná voda, 200 mM NaCl, 10 mM NaOH, 75 mM NaClO₄ s 12,5 mM Na₃PO₄ alebo 10 mM Na₂HPO₄ s 0,1 mM hexadecyltrimethylamonium-chloridom⁴⁹⁻⁵². HPLC s elektrochemickým detektorom je účinnou metódou na stanovenie jódu v potravinách⁵². Iónovou chromatografiou je možné stanoviť jodičnany a jodidy v pôdnych extraktach a iných kvapalných matriciach⁵³⁻⁵⁵. Osobitnou metódou na stanovenie jódu vo vodách je metóda, ktorú vyvinuli Gong a Zhang⁵⁶, keď sa prirodzene vyskytujúci anorganický jód rôznymi postupmi prevedie do organickej formy a následne sa stanoví extrémne účinnou kvapalinovou chromatografiou spojenou s hmotnostnou spektrometriou s elektropray ionizáciou (UPLC/ESI-MS). Plynovou chromatografiou (GC) sa stanovujú prchavé organické zlúčeniny jódu ako CH₃I, C₂H₅I, CH₂I₂ (cit.^{9,54}). Pri stanovení jódu s metódou GC sa na separáciu fáz používajú kapilárne (5%-fenylyl)-methylpolysiloxanové kolóny s mobilnou fázou He (cit.^{9,57}).

Na stanovenie jodidov aj jodičnanov vo vzorkách ako minerálna voda, morská voda, krvné sérum, moč, sliny a kuchynská soľ sa bežne využíva aj kapilárna izotachofóréza (CITP)^{58,59}. Medza dôkazu izotachofórey je okolo 10 µmol l⁻¹. Zloženie vodiaceho (LE) a zakončujúceho (TE) elektrolytu sa líši v literatúre v závislosti od matrice.

Pre minerálne vody sa používa napr. ako LE: 8 mM HCl + 16 mM β -alanin + 10 % polyvinylpyrrolidín (PVP) + 2,86 mM $N_2H_4 \cdot 2HCl$, pH 3,2, s TE: 8 mM H_3PO_4 + 16 mM β -alanin + 10 % PVP + 5 mM N_2H_4 , pH 3,85 (cit.⁶⁰). Z elektrochemických metód sa využíva aj metóda kapilárnej zónovej elektroforézy spojená s kapilárnou izotachoforézou (ITP-CZE) (cit.^{60,61}). Pomocou jodidovej iónovo selektívnej elektródy je možné stanovovať jodidy v roztokoch meraním potenciálu na membráne selektívne priepustnej pre jodidové ióny^{22,62}.

Na overenie vhodnosti týchto extrakčných a analytických techník sa využívajú dostupné certifikované referenčné materiály rôznych matric. Na trhu existujú referenčné materiály rôznych typov pôd a riečnych sedimentov^{23,25}, z rastlinných materiálov sa najčastejšie používa senný prášok^{25,26} a z biologických materiálov referenčné materiály sušeného mlieka, vajec, a mäsa²⁶.

6. Záver

Distribúcia jódu v pôde, v rastlinách a potravinách je už dlhodobo záujmom environmentálnej chémie, geochemie, medicínskej geochemie, medicíny a iných vedeckých oblastí. Extrakciou, frakcionáciou a následnou analýzou s využitím spektrometrických metód môžeme stanoviť obsahy jódu v prírodných vzorkách a v potravinách. Analýza s ICP-MS je v súčasnosti najspoľahlivejšou metódou stanovenia celkového jódu, avšak využívajú sa aj iné metódy ako napríklad chromatografické, ktorými sa okrem kvantifikácie jódu vo vzorke dá zistiť aj jeho špeciácia.

Na základe celkového obsahu jódu v pôde a výsledkov sekvenčnej extrakcie je možné identifikovať, resp. predpovedať chemické premeny (napr. oxidáciu Γ na IO_3^-), ktoré prebiehajú v pôde, a ovplyvňujú jeho mobilitu a biopristupnosť ako aj spôsob viazania jednotlivých foriem na rôzne pôdne frakcie.

Využitím vyššie uvedených metód je možné prispieť k vysvetleniu zložitej problematiky niektorých geochemických procesov a faktorov súvisiacich s akumuláciou, mobilitou a biopristupnosťou jódu v pôdach ako aj k hodnoteniu vplyvu uvedených procesov na rast, vývoj a bioakumuláciu jódu vo vybraných kultúrnych rastlinách.

LITERATÚRA

1. Khun M., Čerňanský S.: *Geofaktory a zdravotné aspekty kvality života*. Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava 2011.
2. Podoba J.: *Endemická struma na Slovensku*. Veda, Bratislava 1962.
3. Smrčková Š., Bindzar J.: Chem. Listy 109, 898 (2015).
4. Szidat S., Schmidt A., Handl J., Jakob D., Botsch W., Michel R., Synal H. A., Schnabel C., Suter M., López-Gutiérrez J. M., Städe W.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 172, 699 (2000).
5. Johnson C.: *Database of the iodine content of soils populated with data from published literature*. British Geological Survey, Nottingham 2003.
6. Takeno N.: *Atlas of Eh-pH diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan, Tokyo 1998.
7. Xu C., Miller E. J., Zhang S., Li H.-P., Ho Y.-F., Schwehr K. A., Kaplan D. I., Otsuka S., Roberts K. A., Brinkmeyer R., Yeager C. M., Santschi P. H.: Environ. Sci. Technol. 45, 9975 (2011).
8. Landini M., Gonzali S., Kiferle C., Tonacchera M., Agretti P., Dimida A., Vitti P., Alpi A., Pinchera A., Perata P.: Sci. Rep. 2, 338 (2012).
9. Ban-Nai T., Muramatsu Y., Amachi S.: Chemosphere 65, 2216 (2006).
10. Fiala K., Genčurová V., Trávníček J., Švehla J., Krhovjáčková J.: *Jod v pôde – certifikovaná metodika*. Agrovýzkum Rapotín, Rapotín 2010.
11. Schnetger B., Muramatsu Y., Yoshida S.: Geostand. Newsl. 22, 181 (1998).
12. Andersson S., Forsman U.: J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl. 692, 53 (1997).
13. Stärk H.-J., Mattusch J., Wennrich R., Mroczek A.: Fresenius' J. Anal. Chem. 359, 371 (1997).
14. Knapp G., Maichin B., Fecher P., Hasse S., Schramel P.: Fresenius' J. Anal. Chem. 362, 508 (1998).
15. Schramel P., Hasse S.: Microchim. Acta 116, 205 (1994).
16. Gélinas Y., Krushevska A., Barnes R. M.: Anal. Chem. 70, 1021 (1998).
17. Fiala K., Genčurová V., Mátl M., Krhovjáčková J., Dolinková A., Landová H.: *Mechy a lišejníky jako biomonitory jodu v životním prostředí – certifikovaná metodika*. Agrovýzkum Rapotín, Rapotín 2011.
18. Hou X., Wang Y.: J. Anal. At. Spectrom. 31, 1298 (2016).
19. Takaku Y., Shimamura T., Masuda K., Igarashi Y.: Anal. Sci. 11, 823 (1995).
20. Baumann H.: Fresenius' J. Anal. Chem. 338, 809 (1990).
21. Šeda M., Švehla J., Trávníček J., Kroupová V., Fiala K., Svozilová M.: Chem. Listy 105, 538 (2011).
22. Yamada H., Kiriyama T., Onagawa Y., Hisamori I., Miyazaki C., Yonebayashi K.: Soil Sci. Plant Nutr. 45, 563 (1999).
23. Yamada H., Kiriyama T., Yonebayashi K.: Soil Sci. Plant Nutr. 42, 859 (1996).
24. Watts M. J., Mitchell C. J.: Environ. Geochem. Health 31, 503 (2009).
25. Duborská E., Urík M., Bujdoš M., Kubová J.: Water, Air, Soil Pollut. 227, (2016).
26. Fecher A., Peter, Goldmann I., Nagengast A.: J. Anal. At. Spectrom. 13, 977 (1998).
27. Fecher P. A., Nagengast A.: J. Anal. At. Spectrom. 9, 1021 (1994).
28. Englund E., Aldahan A., Hou X. L., Petersen R., Possnert G.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 268, 1102 (2010).
29. Luo M., Hou X., Zhou W., He C., Chen N., Liu Q.,

- Zhang L.: J. Environ. Radioact. 118, 30 (2013).
30. Smolen S., Sady W.: Sci. Hortic. 143, 176 (2012).
 31. Duborská E., Kubová J., Matúš P.: Chem. Listy 110, 625 (2016).
 32. Hansen V., Roos P., Aldahan A., Hou X., Possnert G.: J. Environ. Radioact. 102, 1096 (2011).
 33. Hou X., Hansen V., Aldahan A., Possnert G., Lind O. C., Lujanienė G.: Anal. Chim. Acta 632, 181 (2009).
 34. Sandell E. B., Kolthoff I. M.: J. Am. Chem. Soc. 56, 1426 (1934).
 35. Cox R. J., Pickford C. J., Thompson M.: J. Anal. At. Spectrom. 7, 635 (1992).
 36. Huynh D., Zhou S. J., Gibson R., Palmer L., Muhlhausler B.: J. Trace Elem. Med. Biol. 29, 75 (2015).
 37. Rädlinger G., Heumann K. G.: Anal. Chem. 70, 2221 (1998).
 38. Hrubá L., Kaňa A., Mestek O.: Chem. Listy 109, 223 (2015).
 39. Kučera J., v knize: *Comprehensive Handbook of Iodine: Nutritional, Biochemical, Pathological and Therapeutic Aspects* (Preedy V. R., Burrow G. N., Wattson R., ed.) kapitola 2, str. 15. Academic Press, San Diego 2009.
 40. Varga I.: Microchem. J. 85, 127 (2007).
 41. Hayakawa T., Kikui F., Ikeda S.: Spectrochim. Acta, Part B 37, 1069 (1982).
 42. Niedobová E., Machát J., Kanický V., Otruba V.: Microchim. Acta 150, 103 (2005).
 43. Niedobova E., Machat J., Otruba V., Kanicky V.: J. Anal. At. Spectrom. 20, 945 (2005).
 44. Fuhrmann M., Bajt S. A., Schoonen M. a. A.: Appl. Geochem. 13, 127 (1998).
 45. Kodama S., Takahashi Y., Okumura K., Uruga T.: Sci. Total Environ. 363, 275 (2006).
 46. Bonhoure I., Scheidegger A. M., Wieland E., Dähn R.: Radiochim. Acta 90, 647 (2002).
 47. Shinonaga T., Gerzabek M. H., Strebl F., Muramatsu Y.: Sci. Total Environ. 267, 33 (2001).
 48. Kahn M., Kleinberg J.: *Radiochemistry of iodine*. National Academies, Oak Ridge 1977.
 49. Schwehr K. A., Santschi P. H.: Anal. Chim. Acta 482, 59 (2003).
 50. Ito K.: J. Chromatogr. A 830, 211 (1999).
 51. Ito K.: Anal. Chem. 69, 3628 (1997).
 52. Hejtmánková A., Vejdová M., Trnková E.: Chem. Listy 99, 657 (2005).
 53. Dai J.-L., Zhang M., Zhu Y.-G.: Environ. Int. 30, 525 (2004).
 54. Hu Q. H., Moran J. E., Gan J. Y.: Appl. Geochem. 27, 774 (2012).
 55. Shelor C. P., Dasgupta P. K.: Anal. Chim. Acta 702, 16 (2011).
 56. Gong T., Zhang X.: Water Res. 47, 6660 (2013).
 57. Zhang S., Schwehr K. A., Ho Y. F., Xu C., Roberts K. A., Kaplan D. I., Brinkmeyer R., Yeager C. M., Santschi P. H.: Environ. Sci. Technol. 44, 9042 (2010).
 58. Li H.-B., Xu X.-R., Chen F., v knize: *Comprehensive Handbook of Iodine: Nutritional, Biochemical, Pathological and Therapeutic Aspects* (Preedy V. R., Burrow G. N., Wattson R., ed.), kapitola 1, str. 2. Academic Press, San Diego 2009.
 59. Sádecká J., Polonský J.: Talanta 59, 643 (2003).
 60. Pantůčková P., Urbánek M., Křivánková L.: Electrophoresis 28, 3777 (2007).
 61. Huang Z., Ito K., Hirokawa T.: J. Chromatogr. A 1055, 229 (2004).
 62. Sheppard S. C.: J. Environ. Radioact. 70, 21 (2003).

E. Duborská and M. Bujdoš (*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava*): **Extraction Methods and Techniques for Iodine Determination in Environmental Samples**

The extraction and fractionation of naturally occurring iodine from environmental matrices followed by a spectrometric measurement is the most frequently used method for iodine determination. Nowadays, the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) represents the most common and reliable method of the total iodine content determination in environmental samples and foodstuff. Other methods such as liquid or gas chromatography which, besides iodine quantification, enable to distinguish individual iodine species are used as well. The aim of this paper is to summarize the most widely used analytical and sample preparation methods for the iodine determination in environmental matrices focused on soil and plant tissues.