



**UMCS**

UNIWERSYTET  
MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ  
W LUBLINIE  
Wydział Chemii

**Marzena Dąbrowska**

**Synteza i zastosowanie modyfikowanych  
materiałów SBA-15 z odwzorowaniem  
jonowym w analityce wybranych metali  
szlachetnych**

**(Synthesis and application of ion  
imprinted modified SBA-15 materials in  
analytics of selected noble metals)**

Praca doktorska wykonana  
w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej  
pod kierunkiem naukowym  
Pana prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego

Lublin 2019



**Serdeczne podziękowania składam**

**Panu prof. dr hab.**

**Ryszardowi Dobrowolskiemu**

za poświęcony czas, cenne uwagi  
w trakcie realizacji niniejszej pracy  
oraz za życzliwość i wyrozumiałość

**Dziękuję również**

**Mojej rodzinie**

za okazane wsparcie,

na które zawsze mogłam liczyć

**dr Joannie Dobrzyńskiej**

oraz koleżankom i kolegom

z zespołu badawczego za wsparcie,

pomoc oraz miłą atmosferę pracy



## Spis treści

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Spis skrótów .....                                                                      | 9  |
| Wstęp .....                                                                             | 11 |
| Część literaturowa .....                                                                | 13 |
| 1. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe z odwzorowaniem jonowym .....      | 14 |
| 1.1. Podstawy syntezy materiałów z odwzorowaniem jonowym .....                          | 14 |
| 1.2. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe .....                            | 19 |
| 1.2.1. Odkrycie .....                                                                   | 19 |
| 1.2.2. Przegląd uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych .....          | 20 |
| 1.2.3. Sposoby syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych .....   | 22 |
| 1.2.4. Modyfikacja uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych .....       | 26 |
| 1.3. Materiały krzemionkowe z odwzorowaniem .....                                       | 29 |
| 2. Metody badania właściwości materiałów z odwzorowaniem jonowym .....                  | 31 |
| 2.1. Właściwości fizykochemiczne .....                                                  | 31 |
| 2.2. Charakterystyka właściwości adsorpcyjnych materiałów z odwzorowaniem jonowym ..... | 32 |
| 3. Zastosowanie materiałów z odwzorowaniem jonowym .....                                | 35 |
| 3.1. Biomedycyna .....                                                                  | 35 |
| 3.2. Analityczne zastosowania adsorbentów z odwzorowaniem jonowym .....                 | 37 |
| 3.3. Czujniki chemiczne .....                                                           | 46 |
| 3.4. Membrany separacyjne .....                                                         | 50 |
| 4. Występowanie, właściwości i zastosowanie platyny, palladu i złota .....              | 51 |
| 4.1. Występowanie .....                                                                 | 51 |
| 4.2. Właściwości fizyczne i chemiczne .....                                             | 52 |
| 4.3. Charakterystyka związków chemicznych .....                                         | 54 |
| 4.4. Zastosowanie .....                                                                 | 55 |
| 4.5. Wpływ na organizmy żywe .....                                                      | 60 |
| 4.6. Metody wzbogacania .....                                                           | 64 |
| 4.6.1. Strącanie i współstrącanie .....                                                 | 65 |
| 4.6.2. Ekstrakcja w układzie ciecz - ciecz (LLE) .....                                  | 68 |
| 4.6.3. Ekstrakcja w punkcie zmętnienia (CPE) .....                                      | 71 |
| 4.6.4. Ekstrakcja z użyciem unieruchomionych membran ciekłych (SLM) .....               | 73 |
| 4.6.5. Ekstrakcja do fazy stałej (SPE) .....                                            | 75 |
| 4.7. Metody oznaczania metali szlachetnych .....                                        | 84 |

|        |                                                                                                                                                                                            |     |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.7.1. | Absorpcyjna spektrometria atomowa .....                                                                                                                                                    | 84  |
| 4.7.2. | Optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie .....                                                                                                      | 87  |
| 4.7.3. | Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie .....                                                                                                                       | 89  |
|        | Cel pracy.....                                                                                                                                                                             | 94  |
|        | Część doświadczalna .....                                                                                                                                                                  | 95  |
| 5.     | Aparatura, odczynniki i materiały środowiskowe .....                                                                                                                                       | 96  |
| 5.1.   | Aparatura .....                                                                                                                                                                            | 96  |
| 5.2.   | Odczynniki i materiały .....                                                                                                                                                               | 97  |
| 6.     | Synteza modyfikowanych materiałów SBA-15 z/bez odwzorowaniem jonowym                                                                                                                       | 99  |
| 7.     | Oznaczanie platyny, palladu i złota techniką GF AAS.....                                                                                                                                   | 101 |
| 7.1.   | Warunki aparaturowe.....                                                                                                                                                                   | 101 |
| 7.2.   | Przygotowywanie i przechowywanie roboczych roztworów pierwiastków śladowych oraz czyszczenie naczyń laboratoryjnych .....                                                                  | 102 |
| 7.3.   | Roztwarzanie próbek geologicznych .....                                                                                                                                                    | 103 |
| 7.4.   | Preparatyka roztworu wprowadzanego do atomizera elektrotermicznego spektrometru absorpcji atomowej .....                                                                                   | 105 |
| 8.     | Charakterystyka zsyntezowanych materiałów .....                                                                                                                                            | 105 |
| 8.1.   | Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu .....                                                                                                                                         | 105 |
| 8.2.   | Dyfraktometria promieniowania X .....                                                                                                                                                      | 110 |
| 8.3.   | Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR).....                                                                                                                         | 113 |
| 8.4.   | Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) .....                                                                                                                                             | 115 |
| 8.5.   | Spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X (XPS).....                                                                                                                       | 120 |
| 8.5.1. | Zastosowanie badań XPS w celu wyjaśnienia mechanizmów adsorpcji....                                                                                                                        | 127 |
| 9.     | Optymalizacja procesu adsorpcji.....                                                                                                                                                       | 131 |
| 9.1.   | Parametry analityczne techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (GF AAS).....                                                                         | 133 |
| 9.2.   | Wpływ pH układu adsorpcyjnego na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) ....                                                                                                     | 134 |
| 9.3.   | Wpływ czasu na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z roztworów wodnych na modyfikowanych SBA-15 .....                                                                         | 151 |
| 9.3.1. | Badania kinetyczne procesu adsorpcji jonów pierwiastków śladowych na modyfikowanych SBA-15 .....                                                                                           | 160 |
| 9.4.   | Wpływ jonów chlorkowych i azotanowych(V) na zdolność adsorpcyjną modyfikowanych materiałów SBA-15 z i bez odwzorowania jonowego w stosunku do jonów Pt(II), Pt(IV), Pd(II) i Au(III) ..... | 171 |

|                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.5. Selektywność modyfikowanych materiałów SBA-15 z i bez odwzorowania jonowego względem jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) w obecności jonów konkurencyjnych .....                | 184 |
| 9.6. Wpływ modyfikacji powierzchni SBA-15 na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z roztworów wodnych .....                                                                 | 192 |
| 9.6.1. Interpretacja fizykochemiczna adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) na modyfikowanych SBA-15 z odwzorowaniem jonowym oraz analogicznych materiałach kontrolnych ..... | 198 |
| 10. Opracowanie procedury oznaczania platyny, palladu i złota po ich wzbogaceniu na modyfikowanych SBA-15 z odwzorowaniem jonowym .....                                                 | 207 |
| 10.1. Badanie desorpcji złota, platyny i palladu z modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym .....                                                                       | 207 |
| 10.1.1. Badanie desorpcji platyny, palladu i złota ze zmodyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do roztworu kwasu chlorowodorowego ...                             | 208 |
| 10.1.2. Badanie desorpcji platyny, palladu i złota ze zmodyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do roztworu kwasu azotowego(V).....                                | 211 |
| 10.1.3. Badanie desorpcji platyny, palladu i złota ze zmodyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do roztworu tiomocznika .....                                      | 214 |
| 10.2. Wybór adsorbentów stosowanych do wzbogacania pierwiastków z próbek rzeczywistych.....                                                                                             | 217 |
| 10.3. Postępowanie analityczne dotyczące oznaczania platyny, palladu i złota.....                                                                                                       | 220 |
| 10.4. Stosowalność procedury oznaczania złota, platyny i palladu po ich wzbogaceniu na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym.....                              | 222 |
| 10.4.1. Współczynnik wzbogacenia .....                                                                                                                                                  | 222 |
| 10.4.2. Oszacowanie niepewności pomiarowej oznaczania platyny, palladu i złota w materiałach geologicznych zaproponowaną procedurą analityczną .....                                    | 223 |
| 10.4.3. Oznaczenie zawartości platyny, palladu i złota w certyfikowanych materiałach odniesienia oraz próbkach gleb .....                                                               | 234 |
| Podsumowanie i wnioski .....                                                                                                                                                            | 236 |
| Literatura .....                                                                                                                                                                        | 245 |
| Streszczenie pracy doktorskiej .....                                                                                                                                                    | 268 |
| Summary of Doctoral Thesis .....                                                                                                                                                        | 270 |
| Dorobek naukowy .....                                                                                                                                                                   | 272 |



## Spis skrótów

APDC - pirolidynotiokarbaminian amonu

BAL - dimerkaprol

BET - teoria adsorpcji wielowarstwowej opracowana przez Brumauera, Emmetta i Tellera, metoda wyznaczania powierzchni adsorbentów

BJH – model służący do wyznaczania objętości, wielkości i rozkładu porów opracowany przez Barreta, Joynera, Halendy

CANMET- (*Canada Centre for Mineral and Energy Technology*), Kanadyjskie Centrum Minerali i Technologii Energetycznych

CMC - (*Critical Micellar Concentration*), krytyczne stężenie micelizacji

CPE - (*Cloud Point Extraction*), ekstrakcja micelarna w punkcie mętnienia

CRMs - certyfikowane materiały odniesienia

CTAB - bromek N-cetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy

CVAAS – technika generowania zimnych par

DFO - desferioksamina D

DMPS - kwas 2,3-dimerkapto-propanosulfonowy

DMSA – kwas m-dimerkaptobursztynowy

DPA – D-penicylamina

DVMB – 3,5-diwinylbenzoesanmetylu

EA – analiza elementarna

EDTA - kwas etylenodiaminotetraoctowy

EDX - (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), mikroanaliza rentgenowska

F AAS - atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu

FT-IR - spektroskopia fourierowska w zakresie podczerwieni

GF AAS - atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym

HRCS-AAS – wysokorozdzielcza absorpcyjna spektrometria atomowa

ICP-AES - atomowa spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie

ICP-MS - spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie

ICP-OES - atomowa spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie

ICP-TOF-MS - spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z analizatorem czasu przelotu

IAEA - (*International Atomic Energy Agency*), Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej

IIM - (*Ion-Imprinted Materials*), materiały z odwzorowaniem jonowym

LCT - (*Liquid Crystal Templating*), odwzorowanie ciekłokrystaliczne

LLE - (*Liquid-Liquid Extraction*), ekstrakcja w układzie ciecz – ciecz

MAA – kwas metakrylowy

MIM – (*Molecular-Imprinted Materials*), materiały z odwzorowaniem cząsteczkowym

NAA - neutronowa analiza aktywacyjna

NIM – (*Non-Imprinted Material*), materiał bez odwzorowania

NIST - (*National Institute of Standards and Technology*), Narodowy Instytut Standardów i Technologii

OMS - uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe

PGE - (*Platinum Group Metals*), metale z grupy platynowców

PMOs - (*Periodic Mesoporous Organosilicas*), mezoporowate organokrzemionki

QMS - kwadrupolowy spektrometr mas

RZS - reumatoidalne zapalenie stawów

SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa

SFMS - sektorowy spektrometr mas o podwójnym ogniskowaniu

SLM - ekstrakcja z użyciem unieruchomionych ciekłych membran

SPE - (*Solid Phase Extraction*), ekstrakcja w układzie ciecz–ciało stałe

SPTF - optymalne warunki atomizacji

T(2EH)TDGA - ,N,N',N'-tetra-(2-etyloheksylo)-tiodiglikoamid

TEOS- tetraetyloortokrzemian

TGA - analiza termogravimetryczna

TMOS - tetrametoksysilan

Triton X-114 - polioksyetylenowany-7,5-octylofenyloeter

UV-Vis - zakres ultrafiolet /światło widzialne

XPS - spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X

XRD - dyfraktometria promieniowania X

## Wstęp

Szerokie zastosowanie metali szlachetnych w wielu dziedzinach technologii i przemysłu skutkuje znacznym wzrostem ich zawartości w środowisku przyrodniczym. Pierwiastki te pod wpływem wysokich temperatur, zachodzących reakcji chemicznych, a także w obecności odpowiednich ligandów mogą ulegać transformacji w związki o wysokiej biodostępności oraz toksyczności dla człowieka. W związku z tym, niezwykle ważnym zadaniem staje się kontrola zawartości metali szlachetnych w poszczególnych składnikach ekosystemu.

Powszechnie stosowanymi metodami instrumentalnymi w analizie pierwiastków z grupy metali szlachetnych są techniki bazujące na absorpcyjnej spektrometrii atomowej, a w szczególności atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym. Niestety, w przypadku niskich zawartości analitów oraz obecności interferencji wynikających ze skomplikowanej matrycy próbki, oznaczenia techniką GF AAS stają się niemożliwe. W związku z powyższym konieczne jest wprowadzenie etapu selektywnego oddzielenia oraz wzbogacenia analitu przed jego oznaczeniem. W tym celu najczęściej stosowana jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE) charakteryzująca się łatwością wykonania oraz wysoką odtwarzalnością. Dodatkowo szeroka gama materiałów stosowanych w SPE zapewnia możliwość wyboru adsorbentu, który w najbardziej efektywny sposób zaadsorbuje żądany analit. Spośród wszystkich poznanych dotąd adsorbentów stosowanych w ekstrakcji do fazy stałej na szczególną uwagę zasługują mezoporowate materiały krzemionkowoorganiczne z odwzorowaniem jonowym. Posiadają one zalety modyfikowanych materiałów typu SBA-15, takie jak prostota syntezy, wysoka odporność termiczna, czy duża powierzchnia właściwa, a dodatkowo wprowadzenie odwzorowania jonowego zapewnia znaczny wzrost powinowactwa oraz selektywności względem odwzorowywanych jonów metalu.

Dodatkową zaletą tego typu materiałów jest możliwość szybkiego roztworzenia adsorbentu zawierającego wzbogacone anality w kwasie fluorowodorowym, co skutecznie pozwala wyeliminować interferencje wynikające z wprowadzenia dużych ilości krzemu do atomizera elektrotermicznego.



*Część*

*literaturowa*

## **1. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe z odwzorowaniem jonowym**

Wprowadzenie w strukturę adsorbentu odwzorowania jonowego polega na syntezie materiału w obecności określonego jonu, a następnie jego posyntezowym usunięciu. W ten sposób w materiale uzyskiwany jest "efekt pamięci", który skutkuje wzrostem selektywności oraz powinowactwa w stosunku do odwzorowanego jonu. Obok od lat cieszących się popularnością materiałów polimerowych z odciskiem jonowym w ostatnich latach syntezowane są również materiały nieorganiczne tego typu. Z uwagi na wysoką selektywność, prostotę syntezy oraz niski koszt produkcji materiałów z odwzorowaniem jonowym (IIM) znajdują one zastosowanie jako adsorbenty. Wykorzystuje się je także do produkcji czujników oraz membran separacyjnych.

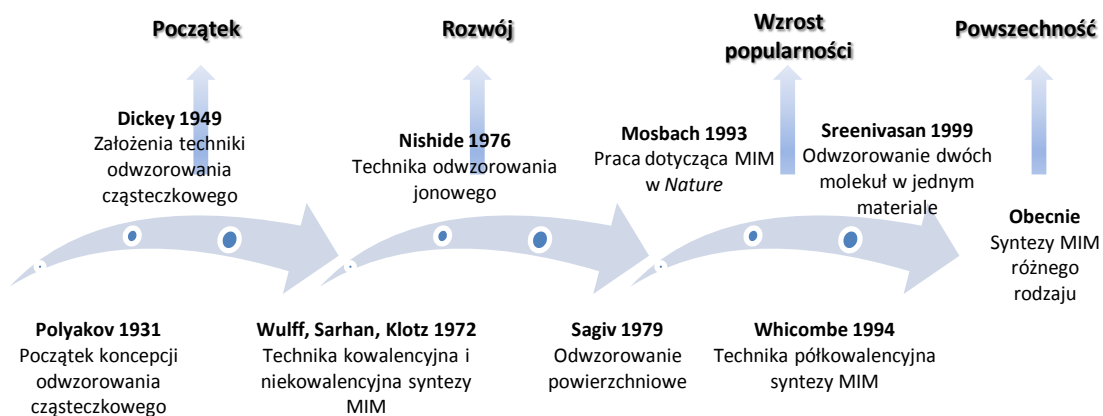
### **1.1. Podstawy syntezy materiałów z odwzorowaniem jonowym**

Materiały z odwzorowaniem jonowym to wysoce selektywne struktury, które posiadają charakterystyczne miejsca adsorpcyjne, mające zdolność rozpoznawania określonego jonu w obecności jonów konkurencyjnych. IIM uzyskane zostały w sposób analogiczny do materiałów z odwzorowaniem cząsteczkowym (MIM), których funkcjonowanie opiera się na zasadzie działania enzymów oraz przeciwciał. W najprostszy sposób można to przedstawić za pomocą modelu „zamka i klucza”, a więc charakterystyczne miejsca adsorpcyjne oraz odwzorowana cząsteczka doskonale odpowiadają sobie przestrzennie. Różnica pomiędzy materiałami z odwzorowaniem jonowym i cząsteczkowym wynika z rodzaju rozpoznawanego indywiduum chemicznego, ponieważ może być to odpowiednio jon lub cząsteczka (1–3).

Pierwszą koncepcję syntezy materiałów z odwzorowaniem cząsteczkowym zaproponował w 1931 roku Polyakov (4). Polegała ona na syntezie żelu krzemionkowego w obecności aromatycznych węglowodorów. Po wysuszeniu okazało się, że uzyskane materiały charakteryzują się dużo lepszymi pojemnościami

adsorpcyjnymi w stosunku do zastosowanych na etapie syntezy związków organicznych, w porównaniu z analogicznym materiałem otrzymywanym bez ich dodatku. Ze względu na fakt, że praca ta została napisana w ZSRR, została zignorowana przez świat naukowców. Kolejna praca dotycząca MIM pojawiła się po niemal dwudziestu latach i także dotyczyła syntezy materiałów krzemionkowych. Tym razem żel krzemionkowy był syntezowany w obecności oranżu metylowego lub jego homologów. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że pojemność adsorpcyjna otrzymanego materiału względem oranżu metylowego była kilka razy wyższa niż względem oranżu etylowego. W pracy tej, Dickey (5) nieco dokładniej opisuje mechanizm syntezy MIM, opierając go na założeniach teorii tworzenia się przeciwciał zaproponowanej przez Paulinga (6). Jako pierwszy wyśnił także zasadę działania odwzorowania cząsteczkowego bazując na dwóch procesach. Pierwszy z nich tłumaczy lepsze właściwości uzyskanych materiałów ułożeniem się atomów w strukturze w sposób umożliwiający łatwą ponowną adsorpcję. Drugi natomiast opiera się na tym, że dzięki określonej konfiguracji atomów, inne reakcje w miejscach charakterystycznych są zahamowane. W latach 50-tych opublikowana została także praca dotycząca rozdziału mieszaniny enancjomerów za pomocą żeli krzemionkowych z odwzorowaniem cząsteczkowym (7). Niestety nie zyskała ona rozgłosu, a temat dotyczący materiałów z odciskiem cząsteczkowym został porzucony przez naukowców na kolejne dwadzieścia lat. W 1972 roku Wulff (8) i Klotz (9) jako pierwsi wprowadzili pojęcie odwzorowania cząsteczkowego (ang. *molecular imprinting*), dzięki temu uważani są za pionierów w dziedzinie otrzymywania tego typu materiałów. Przedstawili także podział sposobów syntezy MIM na technikę kowalencyjną i niekowalencyjną, ze względu na rodzaj oddziaływań występujących pomiędzy matrycą materiałów oraz odciskaną cząsteczką. Materiały z odwzorowaniem cząsteczkowym stawały się coraz bardziej popularne, dzięki temu pojawiła się także idea syntezy adsorbentów z odwzorowaniem jonowym. IIM zostały wprowadzone przez Nishide i wsp. (10) na drodze usieciowania poli(4-winylopirydyny) z 1,4-dibromobutanem w obecności jonów metali: Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Ni(II) i Zn(II), pełniących rolę odwzorowywanych jonów. Kolejnym ważnym etapem rozwoju metod syntezy materiałów z odwzorowaniem cząsteczkowym/jonowym było wprowadzenie odcisku jedynie na powierzchni, a nie jak miało to miejsce wcześniej w całej strukturze

otrzymywanego materiału. Takie działanie, umożliwiało wykorzystanie jako adsorbentów materiałów, w których przypadku problemem była dyfuzja zastosowanych jonów/cząsteczek wewnątrz struktury. Ponadto, odwzorowanie powierzchniowe eliminowało problem niecałkowitego wypłukania odciskanych jonów/cząsteczek z finalnego produktu (11). W roku 1993, w *Nature*, ukazała się praca dotycząca polimeru z odwzorowaniem teofiliny, spotkała się ona z ogromnym entuzjazmem i zapoczątkowała powszechne badania nad materiałami z odwzorowaniem jonowym, jak i cząsteczkowym, poprawą ich właściwości oraz możliwością powszechnego zastosowania (12). Szczególną uwagę warto zwrócić na pracę Whitcombe'a (13) z 1994 roku, w której zaproponowano syntezę na drodze techniki "pół-kowalencyjnej", która łączy w sobie oddziaływania kowalencyjne oraz niekowalencyjne. W 1999 roku pojawiła się także praca dotycząca równoczesnego odcisku dwóch cząsteczek szablonu, w strukturze jednego materiału (14). Obecnie, technika odwzorowania jonowego rozwija się w bardzo szybkim tempie, znajdując coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach. Na Rysunku 1. schematycznie zostały przedstawione najważniejsze etapy rozwoju techniki odwzorowania.



**Rysunek 1.** Etapy rozwoju techniki syntezy materiałów z odwzorowaniem.

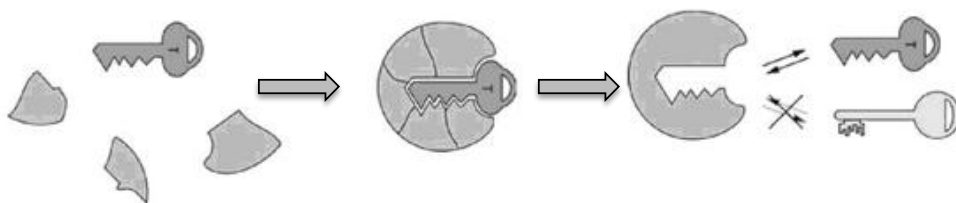
Syntezę materiałów z odwzorowaniem w najprostszy sposób przedstawić można jako proces trójetapowy (Rysunek 2.):

- kwalifikacja jonu (cząsteczki) docelowego, który ma stanowić odcisk jonowy (cząsteczkowy), na podstawie jego właściwości chemicznych i strukturalnych,



- równomierne wbudowanie szablonu w strukturę otrzymywanego materiału,
- usunięcie jonów (cząsteczek) szablonu po zakończeniu syntezy.

Synteza materiału z odwzorowaniem skutkuje wytworzeniem w strukturze adsorbentów charakterystycznych miejsc adsorpcyjnych, które są komplementarne pod względem rozmiaru, ładunku, geometrii oraz rodzaju oddziaływań w stosunku do odwzorowywanych jonów/cząsteczek, a więc pojawieniem się tak zwanego efektu pamięci. Dzięki temu na etapie syntezy powstaje materiał, który wykazuje wysokie powinowactwo w stosunku do określonego jonu/cząsteczki, natomiast jony konkurencyjne obecne w roztworze nie ulegają na nim adsorpcji (15).



**Rysunek 2.** Idea syntezy materiałów z odwzorowaniem.

W trakcie syntezy materiałów z odwzorowaniem jonowym, niezwykle ważną rolę odgrywają oddziaływania występujące pomiędzy szablonem i wiążącą go grupą funkcyjną, powinny zapewniać one stabilne związanie jonu w strukturze materiału na etapie syntezy, a jednocześnie umożliwiać jego łatwe posyntezowe wypłukanie za pomocą środka eluującego oraz szybkie ponowne związanie analitu w nowym układzie adsorpcyjnym. Jednym ze sposobów podziału materiałów z odwzorowaniem jonowym jest ich klasyfikacja ze względu na oddziaływania występujące pomiędzy odwzorowywanym jonem oraz wiążącą grupą funkcyjną w trakcie syntezy, jak i jego ekstrakcji. Najprostsza klasyfikacja obejmuje trzy techniki odwzorowania bazujące na rodzaju występujących wiązań: technika kowalencyjna, niekowalencyjna oraz "półkowalencyjna". Pierwsza z wymienionych technik występuje w przypadku gdy podczas syntezy IIM, a także w etapie ekstrakcji do fazy stałej wiązanie szablonu przez grupy funkcyjne realizowane jest za pomocą wiązań kowalencyjnych. Najważniejszą zaletą tej

techniki jest zapewnienie stabilnego wiązania szablonu niezależnie od zmiennych parametrów przeprowadzanej syntezy. Niestety, powolna kinetyka adsorpcji analitu oraz ogromne trudności w całkowitym wymyciu jonów szablonu, skutkujące brakiem możliwości ponownego zastosowania materiału powodują, że technika ta jest stosowana bardzo rzadko (16,17).

Najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest zastosowanie niekowalencyjnej techniki odwzorowania, w której wiązanie szablonu przez grupy funkcyjne zarówno podczas syntezy i późniejszej ekstrakcji ma miejsce za pomocą wiązań niekowalencyjnych. Pozwala to na osiągnięcie poprawy kinetyki ponownego wiązania szablonu oraz szybkie ustalenie się równowagi adsorpcyjnej. Szablon oraz grupa funkcyjna w czasie syntezy ulegają samoorganizacji tworząc charakterystyczne oddziaływania różnego rodzaju, mogą to być między innymi wiązania wodorowe, siły elektrostatyczne, siły van der Waalsa, albo oddziaływania hydrofobowe. Jedyną wadą techniki niekowalencyjnej jest wrażliwość na zmiany warunków syntezy, które mogą skutkować pojawianiem się niespecyficznych miejsc adsorpcyjnych (18,19).

Ostatnią omawianą techniką odwzorowania jest technika "pół-kowalencyjna", która podczas syntezy materiału wykorzystuje wiązania kowalencyjne, natomiast ponowne wiązanie analitu realizowane jest za pomocą oddziaływań niekowalencyjnych. Takie działanie jest w stanie zapewnić wytworzenie stabilnego i stechiometrycznego kompleksu podczas syntezy (tak jak w technice kowalencyjnej) oraz szybką i łatwą ponowną adsorpcję analitu (tak jak miało to miejsce w technice niekowalencyjnej). Cacho i wsp. dokonali porównania techniki niekowalencyjnej oraz "pół-kowalencyjnej", syntezując ten sam polimer na dwa sposoby. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że materiały zsyntezowane techniką "pół-kowalencyjną" charakteryzowały się znacznie lepszymi parametrami ekstrakcji do ciała stałego (20–23).

Planując zakres doświadczeń będących przedmiotem pracy doktorskiej zaproponowałam wprowadzenie odwzorowania jonowego w strukturę uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych (OMS) typu SBA-15, modyfikowanych grupami rodankowymi. Matryca ta ma szczególne właściwości, ponieważ wysoka porowatość i uporządkowanie strukturalne SBA-15 eliminuje problemy związane z dyfuzją jonów w krzemionkowej matrycy, a dodatkowa

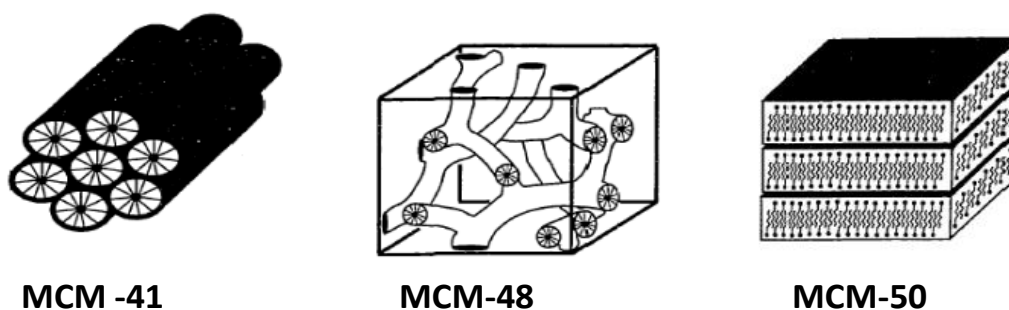
modyfikacja grupami organicznymi zapewnia odpowiednie oddziaływania z określonymi jonami metali. W związku z powyższym w kolejnym podrozdziale bliżej omówione zostaną uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe.

## **1.2. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe**

### **1.2.1. Odkrycie**

W roku 1990 zespół badawczy Yanagisawy zsyntezował materiał, którego właściwości w znacznym stopniu przypominały obecnie znany materiał MCM-41. Metoda otrzymywania polegała na interkalacji kationów alkylotrimetyloamonowych o długich łańcuchach węglowych, które pełniły rolę środka powierzchniowo czynnego, w krzemionkowych warstwach kanemitu. Wytworzone przez surfaktant micelle obudowywane były krzemianami, które na drodze kondensacji wytwarzały trójwymiarową sieć. W następnym etapie związki organiczne usuwane były poprzez kalcynację (24). Dwa lata później badacze z firmy Mobile odkryli rodzinę mezoporowatych materiałów krzemionkowych M41S i zaczęli otrzymywać je w skali laboratoryjnej. Zastosowana metoda syntezy łączyła w sobie dobrze znany proces zol-żel oraz odcisk wzornika, który zapewniał uporządkowanie struktury (25). W rodzinie materiałów M41S sklasyfikowano 3 główne grupy materiałów o odmiennych strukturach: lamelarniej (MCM-50), heksagonalnej (MCM-41) i sześcienniej (MCM-48), które przedstawione są na Rysunku 3. Najbardziej znanym z wymienionych materiałów jest MCM-41, który posiada uporządkowane, regularnie ułożone, jednakowe kanały o średnicy w zakresie 15-100 Å, w zależności od użytego środka powierzchniowo czynnego oraz warunków syntezy. Struktura porowata materiału MCM-41 jest niemal tak regularna jak w przypadku zeolitów, jednak wielkość porów jest znacznie większa, co stwarza szansę zastosowania go w katalizie, procesach oddzielania, adsorpcji oraz syntezie nowoczesnych materiałów kompozytowych. Ze względu na to, że materiał ten wyróżniał się wśród materiałów z rodziny M41S najlepszą stabilnością termiczną oraz prostotą syntezy, został bardzo dokładnie przebadany oraz znalazł najszerze zastosowanie (26). W 1998 roku otrzymano kolejny uporządkowany mezoporowaty

materiał krzemionkowy SBA-15 (ang. *Santa Barbara Amorphous no 15*) (27). Struktura tego materiału była heksagonalna, a rozmiar ułożonych heksagonalnie mezoporów mieścił się w zakresie 4,6 do 30 nm. Dodatkowo w strukturze tego materiału obecne były także mikropory, które stanowiły połączenia między uporządkowanymi porami głównymi i stanowiły około 70% powierzchni właściwej całego materiału. Ponadto materiały typu SBA-15 posiadały lepszą termiczną, chemiczną i mechaniczną odporność niż MCM-41, co miało szczególne znaczenie w zastosowaniach katalitycznych (28).



**Rysunek 3.** Materiały z grupy M41S: MCM-41 o budowie heksagonalnej, MCM-48 o budowie sześciennej oraz MCM-50 o budowie warstwowej.

### 1.2.2. Przegląd uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych

Przedrostek *meso* został przyjęty przez IUPAC do definiowania materiałów porowatych, których rozmiar porów mieści się w zakresie od 2 do 50 nm. Projektowanie i synteza organicznych, nieorganicznych i polimerowych materiałów o kontrolowanej średnicy porów jest niezwykle ważnym zadaniem dla nauki i przemysłu, ze względu na wiele potencjalnych zastosowań, które wymagają materiałów o konkretnej średnicy porów. Synteza mezoporowatych uporządkowanych materiałów krzemionkowych umożliwia tworzenie struktur o ściśle określonej porowatości poprzez dobór odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego, stechiometrię reagentów, zastosowanie pomocniczych środków chemicznych oraz kontrolę parametrów syntezy. OMSs posiadają niezwykle dużą powierzchnię właściwą oraz wąski rozkład porów, a także wysoką stabilność termiczną, mechaniczną i hydrotermalną oraz w łatwy

sposób można poddawać je modyfikacjom, co dodatkowo poprawia ich właściwości. Tak liczne zalety powodują, że uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. W dalszej części pracy zostaną omówione najbardziej powszechne OMSs (29).

MCM-41 to pierwszy otrzymany uporządkowany mezoporowaty materiał krzemionkowy, który ze względu na prostotę syntezy jest powszechnie znany i stosowany w różnych dziedzinach. Uporządkowana struktura MCM-41 jest uzyskiwana przy pomocy czwartorzędowych soli amoniowych, które są jonowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Najbardziej powszechnie stosowany jest bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB). Syntezę najczęściej prowadzi się w warunkach zasadowych, w obecności amoniaku, z zastosowaniem tetraetoksylanu, jako źródła krzemionki. Uzyskany materiał w swojej strukturze posiada heksagonalnie ułożone cylindryczne pory o wąskim rozkładzie średnicy, w zakresie od 2 do 10 nm w zależności od użytego środka powierzchniowo czynnego. MCM-41 charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą rzędu  $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i dużą objętością porów. Ściany materiału mają grubość około 1 nm i zbudowane są z amorficznej krzemionki, mimo to materiał wykazuje pewne cechy kryształu ze względu na powtarzającą się i uporządkowaną strukturę porów. Tak cienkie ściany MCM-41 powodują, że wykazuje on niską stabilność chemiczną i hydrotermalną. W celu zwiększenia odporności chemicznej i hydrotermalnej tego materiału stosowano różne zabiegi, które polegały między innymi na dodawaniu soli do roztworu reakcyjnego na etapie syntezy lub modyfikacji posyntezowej polegającej na traktowaniu kwasem lub przyłączeniu grup organicznych do powierzchni krzemionki. Metody modyfikacji uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych zostaną opisane dokładniej w podrozdziale 1.2.4. (25,30).

Materiał MCM-48, podobnie jak MCM-41, należy do rodziny materiałów M41S. Otrzymanie MCM-48 jest możliwe jedynie przy zastosowaniu wysokiego stosunku molowego surfaktantu do krzemionki (powyżej 1). Dodatkowo ważnym parametrem syntezy tego materiału jest zastosowanie surfaktantów z grupy gemini, a więc takich, które posiadają dwie grupy hydrofilowe i dwa złączone ze sobą łańcuchy alifatyczne. Zastosowanie środków powierzchniowo czynnych z grupy gemini powoduje uprzywilejowane powstanie regularnego uporządkowania materiału, nawet przy znacznych zmianach parametrów syntezy. MCM-48 pod względem wielkości

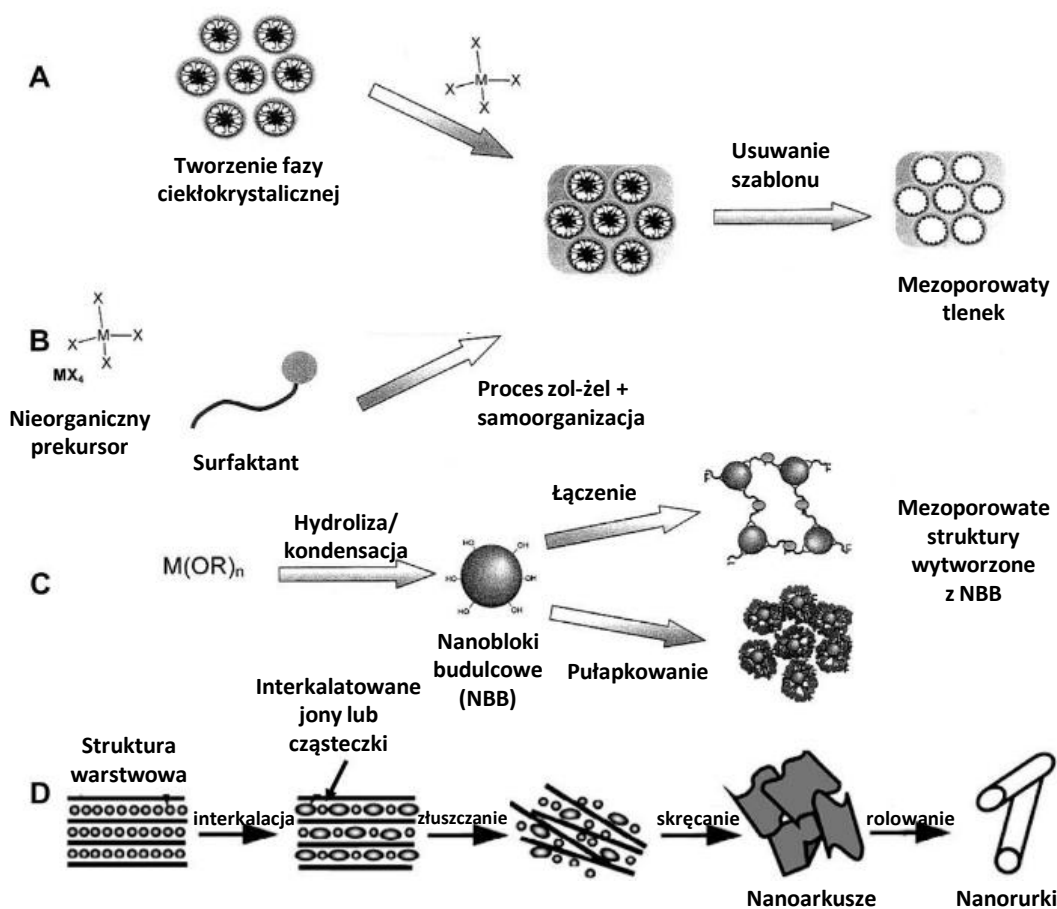
powierzchni właściwej oraz wielkości i objętości porów jest podobny do materiału MCM-41, jednak grubość jego ścian jest jeszcze mniejsza, co skutkuje niewielką stabilnością chemiczną i hydrotermalną (26,31).

Mniej znanym materiałem z grupy M41S jest MCM-50, który ma budowę warstwową. Na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych można wnioskować, że materiał ten posiada niewielkie odległości międzypłaszczyznowe. Struktura MCM-50 skutkuje jego bardzo słabą odpornością hydrotermiczną, a tym samym ogranicza jego zastosowanie (26).

W roku 1998 została zsyntezowana nowa grupa uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych nazwana SBA (27). Materiały te syntezowano w środowisku kwaśnym przy użyciu kopolimerów blokowych składających się z poli(tlenku etylenu)<sub>n</sub> – poli(tlenku propylenu)<sub>m</sub> – poli(tlenku etylenu)<sub>n</sub>. W literaturze opisana została cała gama tych materiałów: SBA-1, SBA-11, SBA-12, SBA-14, SBA-15 oraz SBA-16. Najbardziej szczegółowo opisany oraz najszerszej stosowany był materiał SBA-15. Posiada on w swojej strukturze heksagonalnie ułożone mezopory oraz mikropory tworzące połączenia między mezoporami. Średnica mezoporów zawiera się w zakresie 4-14 nm, natomiast średnica mikroporów jest zależna od warunków syntezy i zawiera się w przedziale od 0,5 do 3 nm. Materiał SBA-15 posiada grubsze (3-5 nm) niż materiały z grupy M41S krzemionkowe ściany, co skutkuje jego wysoką stabilnością hydrotermalną (32).

### **1.2.3. Sposoby syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych**

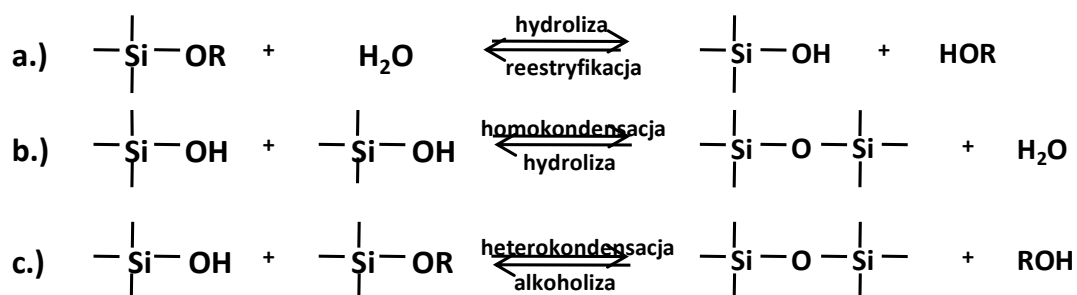
Metody syntezy nieorganicznych mezoporowatych materiałów w głównym stopniu opierają się na dwóch mechanizmach: użyciu wzorników, które ulegają samoorganizacji lub szablonów, dookoła których nieorganiczne prekursory mogą rozpocząć proces kondensacji. Istnieją także metody otrzymywania mezoporowatych materiałów, które nie wymagają użycia szablonów jednak nie dotyczą one syntezy uporządkowanych materiałów krzemionkowych. Główne typy mechanizmów syntezy materiałów mezoporowatych zostały przedstawione na Rysunku 4 (33).



**Rysunek 4.** Główne sposoby syntezy materiałów mezoporowatych (A) ciekłokrystaliczne szablony, (B) samoorganizacja w połączeniu z procesem zol-żel, (C) nanobloki budulcowe, (D) fałdowanie arkuszy (tytanowych) w nanorurki.

Sposób syntezy OMSs opiera się na procesie zol-żel, czyli reakcjach hydrolizy i kondensacji tetraalkoksylanów takich jak tetrametoksylan (TMOS) lub tetraetoksylan (TEOS). Hydroliza początkowo skutkuje wytworzeniem pochodnych hydroksylowych, które następnie ulegają kondensacji wytwarzając wiązanie Si-O-Si oraz uwalniają cząsteczki alkoholu lub wody, schemat przedstawiający wymienione reakcje został pokazany na Rysunku 5. Kolejne etapy kondensacji powodują, że powstaje sieć trójwymiarowa. Następnie materiał jest poddawany procesom żelowania, starzenia i suszenia. Wszystkie etapy syntezy zachodzą w obecności środków powierzchniowo czynnych lub kopolimerów blokowych, które powyżej pewnego stężenia (CMC – ang. *Critical Micellization Concentration*) i w określonej temperaturze ulegają micelizacji. Dzięki temu kondensacja prekursorów

krzemionkowych ma miejsce na uzyskanych micelach, które po zakończonej syntezie są usuwane ze struktury materiałów na drodze kalcynacji lub ekstrakcji, pozostawiając uporządkowane mezopory o wąskim rozkładzie wielkości.



**Rysunek 5.** Reakcje a.) hydrolizy, b.) homokondensacji, c.) heterokondensacji zachodzące w trakcie syntezy zol-żel.

Kalcynacja polega na rozkładzie termicznym zastosowanych środków powierzchniowo czynnych w zakresie temperatur 200-700°C. Zazwyczaj przeprowadza się ją w powietrzu lub tlenie. Metodę tą można zastosować tylko wtedy, gdy materiał krzemionkowy jest odporny na działanie wysokich temperatur, w innym przypadku może dojść do kurczenia lub zniszczenia jego struktury. Metody tej nie można zastosować także do hybrydowych materiałów krzemoorganicznych otrzymywanych na drodze współkondensacji, ze względu na destrukcję organicznych grup funkcyjnych w wysokich temperaturach. Właściwości otrzymanych uporządkowanych materiałów krzemionkowych, oprócz temperatury i rodzaju użytego gazu, zależą także od masy próbki, przepływu gazu, stężenia utleniacza i szybkości ogrzewania.

Drugą metodą usuwania organicznych matryc jest ekstrakcja rozpuszczalnikami. W przeciwieństwie do kalcynacji proces ten przeprowadza się w niskich temperaturach, co umożliwia odzysk i ponowne zastosowanie surfaktantu, ponieważ nie ulega on rozpadowi. Ekstrakcja rozpuszczalnikami wykorzystywana jest podczas syntezy hybrydowych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, ponieważ w przeciwieństwie do kalcynacji nie powoduje całkowitej degradacji mostków siloksanowych. Szczególną odmianą ekstrakcji rozpuszczalnikami jest ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym. W tym przypadku usunięcie organicznego szablonu możliwe jest w niskich temperaturach bez uszkodzenia właściwości strukturalnych materiału. Poza tym mała lepkość i gęstość oraz duża szybkość dyfuzji płynów nadkrytycznych umożliwia większy przepływ masy, co skutkuje skróceniem czasu



ekstrakcji. Najczęściej stosowanym płynem w stanie nadkrytycznym jest dwutlenek węgla, ponieważ ma niskie parametry krytyczne, jest tani i nietoksyczny. Przyspieszenie procesu ekstrakcji środków powierzchniowo czynnych ze struktury OMSs możliwe jest również poprzez zastosowanie mikrofal (34).

Istnieje kilka głównych teorii wyjaśniających mechanizm formowania się OMSs. Najbardziej znaną i powszechnie stosowaną jest teoria LCT (ang. *liquid crystal templating*), która zakłada, że w roztworze środka powierzchniowo czynnego obecna jest faza ciekłokrystaliczna, a uporządkowanie krzemionki może mieć związek z dwoma odmiennymi mechanizmami. Pierwszy z nich uznaje, że samoorganizacji ulegają powstałe micelle surfaktantu, a następnie na nich obudowuje się materiał krzemionkowy, a więc sam proces kondensacji krzemionki nie wpływa już na właściwości otrzymanego materiału. Drugi mechanizm opiera się na założeniu, że krzemionka obudowuje się na jeszcze nieuporządkowanych agregatach środka powierzchniowo czynnego, a następnie ulega uporządkowaniu, a więc to monomery krzemionkowe odpowiadają za proces porządkowania struktury (30,35).

Znane są także inne teorie, które nie zakładają obecności fazy ciekłokrystalicznej w roztworze reakcyjnym. Jedna z nich tłumaczy powstawanie OMSs procesem analogicznym do krystalizacji soli z roztworów przesyconych, co potwierdzone zostało przedstawionymi wynikami badań (36). Inna z teorii wyjaśnia proces powstawania uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych na drodze wyrównywania gęstości ładunku. Przyjmuje ona, że ujemnie naładowane jony krzemionkowe oddziałują elektrostatycznie z dodatnio naładowanymi surfaktantami. Obudowywanie agregatów surfaktantowych anionami krzemionkowymi skutkuje wzrostem gęstości ładunku w przestrzeni międzyfazowej. Naruszona równowaga elektrostatyczna powierzchni może zostać zniwelowana właśnie dzięki porządkowaniu się miceli (31).

Dodatkowo należy pamiętać, że adsorbenty o podobnych właściwościach (np. MCM-41, MCM-48, SBA-15) są otrzymywane za pomocą analogicznych metod syntezy, ale o odmiennych parametrach oraz przy użyciu różnych środków powierzchniowo czynnych. Parametry, jakie powinny być ściśle kontrolowane w czasie trwania syntezy to stosunek użytych reagentów, ilość i rodzaj dodatkowych substancji, temperatura i czas syntezy oraz pH roztworu reakcyjnego, ponieważ to one determinują właściwości

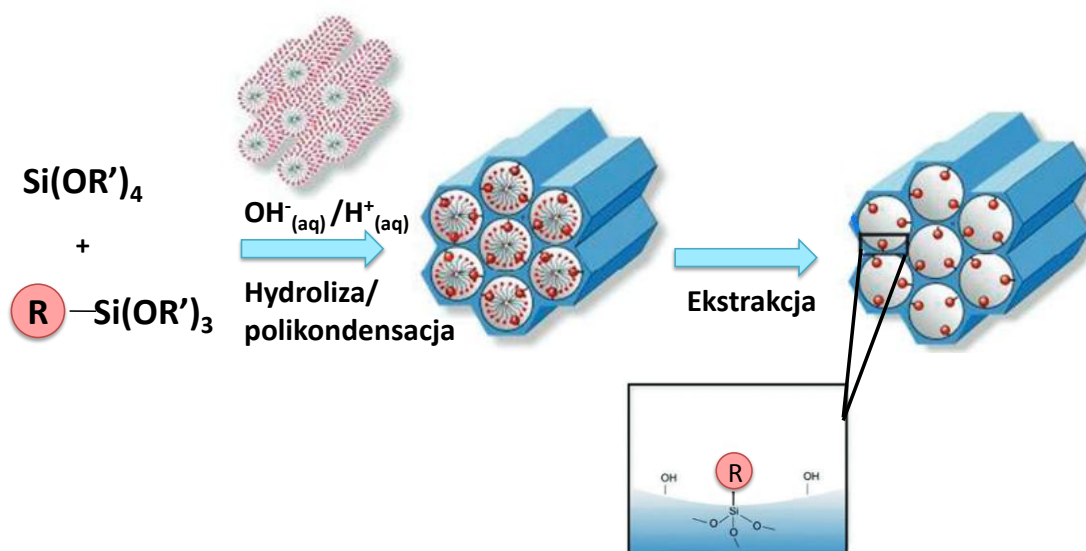
powstających materiałów. Niezwykle ważny jest także rodzaj użytego środka powierzchniowo czynnego, mogą to być zarówno jonowe, niejonowe, jak i polimerowe związki powierzchniowo czynne. W zależności od rodzaju użytego surfaktantu, a dokładniej długości hydrofobowego łańcucha, budowy hydrofilowej głowy, czy rodzaju przeciwjonu w przypadku jonowych środków powierzchniowo czynnych oraz pH, temperatury, siły jonowej, rozpuszczalnika i innych dodatków, powstać może materiał o odmiennej symetrii. Ponadto wszystkie wymienione parametry wpływają na wartość CMC. Generalnie krytyczne stężenie micelizacji zmniejsza się ze wzrostem długości łańcuchów surfaktantu, ze zwiększeniem siły jonowej roztworu oraz ze wzrostem wartościowości przeciwjonów. Zwiększenie wartości CMC może zostać uzyskane wraz ze wzrostem promienia przeciwjonów, pH oraz temperatury. Dodatkowo niejonowe środki powierzchniowo czynne mają z reguły niższe wartości CMC niż surfaktanty jonowe. Dowiedziono także, że wysokie stężenie surfaktantu, wysokie pH, niska temperatura oraz niski stopień polimeryzacji krzemianów powoduje powstawanie cylindrycznych miceli, a tym samym powstawanie materiałów o heksagonalnej strukturze. Ogromne zainteresowanie uporządkowanymi mezoporowatymi materiałami krzemionkowymi sprawia, że w literaturze znaleźć można bardzo dużą ilość prac dotyczących sposobów ich syntezy (37).

#### **1.2.4. Modyfikacja uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych**

W celu pełnego wykorzystania zalet uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, do których należą rozwinięta powierzchnia właściwa oraz jednorodny rozkład rozmiarów porów, w katalizie i adsorpcji konieczna jest modyfikacja ich powierzchni. Proces funkcjonalizacji umożliwia przyłączenie na powierzchni OMSs związków wykazujących aktywność katalityczną lub grup funkcyjnych umożliwiających selektywną adsorpcję określonych cząsteczek. Istnieją dwie podstawowe metody modyfikacji uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych: jednoczesna współkondensacja monomerów krzemionkowych oraz czynnika funkcjonalizującego, a także modyfikacja posyntezy,

polegająca na przyłączeniu czynnika funkcjonalizującego do przygotowanego wcześniej materiału.

Pierwsza z wymienionych metod modyfikacji uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych polega na hydrolizie i współkondensacji tetralkoksylanów wraz z organoalkoksylanami w obecności środka powierzchniowo czynnego (Rysunek 6). Ten sposób syntezy pozwala na uzyskanie materiału, w którym grupy organiczne rozmieszczone są regularnie wewnątrz krzemionkowych kanałów, nie powodując blokowania porów. Dodatkowo atutem metody współkondensacji jest skrócenie czasu potrzebnego do otrzymania materiału hybrydowego, ponieważ etap syntezy i modyfikacji odbywają się równocześnie. Ilość grup funkcyjnych, które mogą zostać zastosowane podczas tego typu modyfikacji jest ograniczona, ponieważ ich właściwości (takie jak hydrofobowość, rozmiar czy stężenie itp.) oraz kompatybilność z warunkami reakcji wpływają na uporządkowanie miceli. Z tego względu stopień funkcjonalizacji materiału także jest ograniczony, ponieważ zbyt duże stężenie organoalkoksylanów w roztworze reakcyjnym zmniejsza stopień uporządkowania krzemionki, a w skrajnych przypadkach może powodować nawet otrzymanie całkowicie nieuporządkowanego materiału.

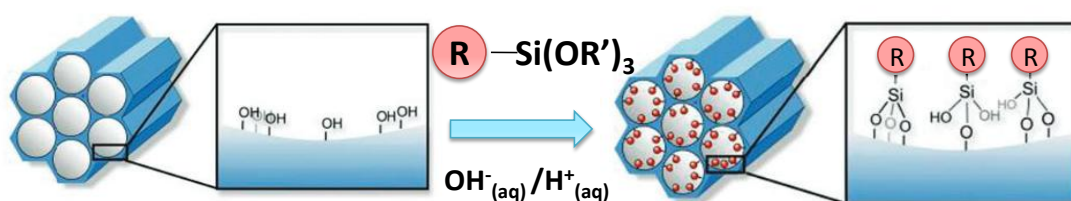


**Rysunek 6.** Synteza modyfikowanych uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych na drodze współkondensacji.

Kolejną wadą metody współkondensacji jest możliwość usuwania środka powierzchniowo czynnego ze struktury finalnego produktu jedynie na drodze

ekstrakcji, ze względu na wrażliwość organicznych grup funkcyjnych na wysoką temperaturę. Dodatkowo w wyniku uprzywilejowania procesu homokondensacji ilość grup funkcyjnych na powierzchni OMSs jest mniejsza niż wynikałoby to z ich początkowego stężenia w mieszaninie reakcyjnej (38).

Drugą metodą modyfikacji uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych jest modyfikacja posyntezaowa (Rysunek 7.). W tym przypadku przyłączenie grup funkcyjnych do materiału krzemionkowego jest całkowicie odrębnym etapem, który polega na ogrzewaniu mieszaniny rozpuszczalnika organicznego, materiału krzemionkowego i organoalkoksylanów pod chłodnicą zwrotną. W wyniku takiego działania grupy silanolowe obecne na powierzchni OMSs zastępowane są przez odpowiednie organiczne grupy funkcyjne. Obecność aktywnych grup  $-\text{Si}-\text{OH}$  na powierzchni materiałów krzemionkowych umożliwia wprowadzenie bardzo różnorodnych grup funkcyjnych w strukturę OMSs, a ponadto ilość oraz rodzaj zastosowanych monomerów funkcyjnych nie mają wpływu na stopień uporządkowania struktury. Wadą posyntezaowej modyfikacji uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych jest zmniejszenie się ich porowatości po funkcjonalizacji, które może być spowodowane blokowaniem porów grupami funkcyjnymi o dużym rozmiarze (38).



**Rysunek 7.** Synteza modyfikowanych uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych na drodze modyfikacji posyntezaowej.

Przedstawione powyżej sposoby modyfikacji odpowiadają jedynie za funkcjonalizację powierzchni uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Istnieje także możliwość uzyskania hybrydowych materiałów krzemionkooorganicznych, które będą posiadały grupy organiczne wewnątrz krzemionkowego szkieletu. Takie struktury nazwane zostały PMOs (ang. *periodic mesoporous organosilicas*), ich otrzymanie jest możliwe poprzez zastosowanie

w trakcie syntezy mostkowanych monomerów polisilsekskwioksanowych. W wyniku tak prowadzonej syntezy powstają materiały kompozytowe, które posiadają krzemionkową strukturę z wbudowanymi grupami organicznymi (39).

### **1.3. Materiały krzemionkowe z odwzorowaniem**

Pierwsze prace dotyczące materiałów z odwzorowaniem cząsteczkowym, które pojawiły się w latach 1930-1950 dotyczyły syntezy materiałów krzemionkowych, jednak późniejsze badania MIM skupiały się w głównym stopniu na polimerach organicznych. Dopiero rozwój badań dotyczących syntezy materiałów krzemionkowych spowodował, że od 1980 roku ponownie skupiono się na możliwości wprowadzenia odwzorowania w strukturę tych materiałów. Mimo to wciąż w literaturze przeważająca część prac dotyczących materiałów z odwzorowaniem dotyczy polimerów organicznych. Wynika to z odmiennych właściwości krzemionki oraz polimerów organicznych, w których strukturę łatwiej wprowadzić, a następnie usunąć jony szablonu.

Wprowadzenie odwzorowania w strukturę związków nieorganicznych było niezwykle ważne ze względu na ich zalety w porównaniu z materiałami organicznymi, takie jak stabilność termiczna i chemiczna. Pionierami w tej dziedzinie byli wspomniani już wcześniej Polyakov (4) i Dickey (5), a kolejne próby syntezy tego typu materiałów pojawiły się dopiero po niemal trzydziestu latach. Morihara i wsp. w 1988 roku (40) przedstawili wyniki badań dotyczące odwzorowania cząsteczkowego na powierzchni czysto nieorganicznego materiału. Była to pierwsza praca dotycząca wytworzenia specyficznego miejsca adsorpcyjnego na powierzchni krzemionki domieszkowanej glinem. Po raz pierwszy zaproponowano także zastosowanie odwzorowania cząsteczkowego na powierzchni nieorganicznej w celach katalitycznych. Żel krzemionkowy był początkowo domieszkowany kationami glinu, a następnie adsorbowano na nim cząsteczki szablonu, które w kolejnym etapie były wypłukiwane za pomocą roztworu kwasu. Takie działanie powodowało, że atomy glinu, tlenu i krzemu formowały się w charakterystyczne miejsca aktywne, które w wysokim stopniu wzmacniały właściwości katalityczne otrzymanych materiałów. Otrzymane

struktury znalazły zastosowanie zarówno w reakcji butanolizy bezwodnika kwasu benzoowego (40) oraz dinitrofenolizy bezwodników aromatycznych (41), ze względu na występujące w nich produkty pośrednie, które swoim kształtem przypominały cząsteczki zastosowanego szablonu. Dodatkowo, tym samym autorom udało się uzyskać domieszkowany glinem żel krzemionkowy, który wykazywał enancjoselektywne właściwości katalityczne podczas reakcji podstawiania bezwodnika alaniny. Jako szablon zastosowany został L-alaninoamid, który po wymyciu pozostawiał w strukturze materiału charakterystyczne wnęki reakcyjne umożliwiające powstawanie w reakcjach podstawiania bezwodników alaniny jedynie enancjomeru L, ze względu na istniejącą zawadę steryczną dla enancjomerów D (42).

Po ukazaniu się tej pracy, w literaturze zaczęły pojawiać się coraz liczniejsze doniesienia dotyczące opisu materiałów krzemionkowych z odwzorowaniem cząsteczkowym/jonowym. Wprowadzenie odwzorowania w strukturę czystej krzemionki, otrzymanej w procesie zol-żel, stwarza szansę jej szerszego zastosowania w wielu dziedzinach. Pojawienie się odcisku w strukturze tego materiału dodatkowo wzmacnia jego pozytywne właściwości takie jak: niska reaktywność, odporność na działanie kwasów i zasad, wysokich temperatur, utleniaczy czy niektórych fluorków. Sztywność i wysoki stopień usieciowania kserożeli krzemionkowych uniemożliwia tak elastyczne, jak w polimerach organicznych, zmiany kształtu pozostawionych po wypłukaniu szablonu charakterystycznych wnęk. Dzięki temu, uzyskane specyficzne miejsca adsorpcyjne powstałe w sieci krzemionki charakteryzują się znacznie większą selektywnością niż w przypadku polimerów organicznych, a adsorpcja cząsteczek lub jonów konkurencyjnych jest bardzo mało prawdopodobna. Minimalne pęcznienie krzemionki oraz jej odporność termiczna także zapewniają niezmiennność kształtu i rozmiaru odwzorowanej struktury. Dodatkowo, w przeciwieństwie do polimerów organicznych, krzemionka jest odporna na starzenie, a także biokompatybilna. Niestety, sztywność i usieciowanie tego materiału, może być także przyczyną trudności podczas wprowadzania odwzorowania cząsteczkowego/jonowego ze względu na nieuporządkowaną porowatość oraz nie kierunkową dyfuzję analitów w jej strukturze (43).

Proces wprowadzenia odwzorowania w strukturę materiałów krzemionkowych został znacznie ułatwiony wraz z powstaniem hybrydowych materiałów

krzemionkowoorganicznych. W strukturach tego typu odwzorowanie nie opiera się już tylko na wytworzeniu komplementarnego pod względem kształtu i wielkości do szablonu wgłębienia w krzemionce, ale daje możliwość powstania specyficznych oddziaływań jonu/cząsteczki z grupami funkcyjnymi, tak jak ma to miejsce w polimerach organicznych. Metody otrzymywania hybrydowych materiałów krzemionkoworganicznych zostały opisane w podpunkcie 1.2.4. Dobór odpowiedniego monomeru funkcyjnego uzależniony jest od rodzaju odwzorowywanej cząsteczki lub jonu, a także przewidywanego zastosowania (43).

## **2. Metody badania właściwości materiałów z odwzorowaniem jonowym**

### **2.1. Właściwości fizykochemiczne**

Badania właściwości fizykochemicznych materiałów z odwzorowaniem jonowym najczęściej ma miejsce przy użyciu technik mikroskopowych, takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), technik spektroskopowych np. spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), a także metody porozymetrii azotowej i rtęciowej. W celu scharakteryzowania właściwości materiałów z odwzorowaniem jonowym szeroko stosowane są także takie techniki jak: analiza elementarna (EA), analiza termogravimetryczna (TGA) oraz dyfraktometria rentgenowska (XRD) i wiele innych.

Technika FTIR jest stosowana w celu sprawdzenia czy pożądane grupy funkcyjne monomerów zostały prawidłowo wbudowane w strukturę materiału z odwzorowaniem jonowym. Polega ona na naświetleniu materiału promieniowaniem podczerwonym, które jest pochłaniane i wywołuje konkretne drgania grup funkcyjnych. Ze względu na to, że każda grupa funkcyjna jest złożona ze ściśle określonych atomów i wiązań, wielkość absorbowanej energii jest wartością charakterystyczną. Porównanie widma FTIR IIMs i widma materiału bez odwzorowania jonowego (NIM) pozwala uzyskać informacje o tym czy ligand jest rozmieszczony w sieci materiału zgodnie z oczekiwaniem. Wprowadzana grupa funkcyjna nie powinna ulegać zmianom

chemicznym w trakcie odcisku jonowego, a więc oczekuje się, że sygnały na obu widmach będą tożsame (44).

Dyfrakcja rentgenowska polega na umieszczeniu sproszkowanej próbki na drodze promieniowania rentgenowskiego, które odbijając się od próbki pada na detektor w wyniku, czego otrzymywany jest dyfraktogram. Technika ta stosowana jest w celu określenia struktury krystalograficznej badanych materiałów, wielkości ziarna, identyfikacji wielu faz w mieszaninach mikrokryształicznych, rozpoznawania materiałów amorficznych w związkach częściowo krystalicznych, w związku z tym technika ta pozwala na porównanie struktury krystalicznej materiału z odwzorowaniem jonowym oraz analogicznego materiału bez odwzorowania (3).

Ułożenie cząstek, ich rozmiar oraz struktura porowata uzyskanych materiałów może być zbadana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz poprzez wyznaczenie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. SEM pozwala na otrzymanie szerokiej gamy informacji o powierzchni materiału z odwzorowaniem jonowym, technika ta pozwala na zaobserwowanie charakterystycznych wnęk uzyskanych w procesie odwzorowania, a także różnic w powierzchni IIM przed i po usunięciu szablonu. Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu umożliwia otrzymanie informacji o porowatości materiału. Użycie metody BET (wielowarstwowego modelu adsorpcji azotu zaproponowanego przez Brunauer'a, Emmett'a i Teller'a) i modelu BJH (Barret, Joyner i Halenda) pozwala określić objętość porów, powierzchnię właściwą oraz średnią średnicę porów (15).

## **2.2. Charakterystyka właściwości adsorpcyjnych materiałów z odwzorowaniem jonowym**

Synteza materiałów z odwzorowaniem jonowym ma na celu otrzymanie struktur o bardzo wysokiej selektywności oraz powinowactwie względem szablonu, w obecności jonów konkurencyjnych obecnych w próbce. Ocena efektu odwzorowania może być przeprowadzona poprzez porównanie właściwości uzyskanego materiału



z odwzorowaniem jonowym z materiałem kontrolnym, czyli analogicznym materiałem bez odwzorowania.

Zarówno IIM, jak i NIM powinny zostać scharakteryzowane pod względem właściwości sorpcyjnych poprzez badanie modelowych układów zawierających w roztworze odciskany jon oraz mieszaninę szablonu i jonów konkurencyjnych. Wyznaczenie stężenia szablonu pozostałego w roztworze pozwala określić procentowy odzysk i adsorpcję według następujących wzorów (45).

$$\%R = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$A = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

Gdzie  $C_0$  i  $C_e$  to odpowiednio początkowe i końcowe stężenie ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  to objętość roztworu (mL),  $m$  masa materiału użytego do ekstrakcji (g). Materiały z odwzorowaniem jonowym powinny charakteryzować się wyższą wartością odzysku oraz adsorpcji niż materiały kontrolne.

Scharakteryzowanie właściwości sorpcyjnych materiałów z odwzorowaniem jonowym powinno obejmować także zbadanie wpływu pH roztworu na sorpcję. Grupy funkcyjne obecne w strukturze IIM bardzo często są wrażliwe na zmiany pH roztworu, ponieważ w zależności od jego wartości mogą ulegać dysocjacji lub protonowaniu, do szczególnie czułych na te zmiany grup zaliczyć można np. grupy aminowe, tiolowe czy karboksylowe. Dodatkowo, przy niskich wartościach pH, kationy wodorowe obecne w roztworze mogą konkurować z kationami metali o obecne na powierzchni adsorbentów miejsca adsorpcyjne, co skutkuje wzrostem adsorpcji wraz ze wzrostem pH roztworu. Należy jednak pamiętać, że zbyt duże wartości pH roztworu mogą skutkować wytrącaniem się jonów szablonu w postaci wodorotlenków lub ich adsorpcją na powierzchni wytrąconych wodorotlenków innych metali. Warto zauważyć, że materiał z odwzorowaniem jonowym nie powinien być tak wrażliwy na zmiany pH roztworu jak materiał bez odwzorowania, co związane jest głównie z wyeliminowaniem procesu adsorpcji konkurencyjnych jonów metali o odmiennym kształcie, geometrii i ładunku (46).

Bardzo ważnym elementem charakterystyki IIM jest wyznaczenie izotermy adsorpcji i jej opis z zastosowaniem odpowiedniego modelu adsorpcji. Takie działanie

pozwała na opisanie mechanizmu zachodzącej adsorpcji. Najczęściej stosowane modele izoterm adsorpcji stosowane do opisu materiałów z odwzorowaniem jonowym to model Langmuira, Freundlicha oraz Langmuira-Freundlicha. Pierwszy z nich dotyczy monowarstwowej adsorpcji na powierzchni posiadającej określoną ilość miejsc adsorpcyjnych o jednakowej energii. Model ten ma zastosowanie w przypadku silnego wiązania jonów szablonu na specyficznych miejscach adsorpcyjnych. Równanie Freundlicha opisuje proces odwracalnej adsorpcji na powierzchni heterogenicznej, która nie ogranicza się jedynie do jednej warstwy adsorbentu. Model Langmuira-Freundlicha jest rozszerzeniem modelu izoterm Langmuira o adsorpcję na powierzchni energetycznie niejednorodnej. W nielicznych przypadkach adsorpcja na materiałach z odwzorowaniem jonowym opisywana jest także za pomocą modelu Dubinina-Raduszkiewicza, który stosowany jest do opisu adsorpcji w mikroporach (47,48).

Kolejnym ważnym parametrem jest określenie kinetyki adsorpcji jonów na powierzchni IIM oraz materiału kontrolnego. Do opisu kinetyki sorpcji najczęściej stosuje się równanie pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu. W pierwszym przypadku adsorpcja opiera się na oddziaływaniach fizycznych, a szybkość reakcji jest proporcjonalna do ilości wolnych miejsc adsorpcyjnych. W drugim przypadku mechanizm adsorpcji bazuje na oddziaływaniach chemicznych, a szybkość ich zachodzenia jest procesem determinującym czas trwania reakcji. Czas potrzebny do ustalenia się równowagi sorpcyjnej po wprowadzeniu odwzorowania jonowego może ulec znacznemu skróceniu, ze względu na brak zawady sterycznej dla odciskanych jonów oraz charakterystyczny rozkład przestrzenny grup funkcyjnych w sposób ułatwiający oddziaływanie z badanym jonem (45).

Ze względu na to, że materiał z odwzorowaniem jonowym powinien selektywnie rozpoznawać określony jon, w obecności innych jonów konkurencyjnych, konieczne jest zbadanie sorpcji z układów, w których w roztworze oprócz jonów szablonu znajduje się mieszanina jonów konkurencyjnych. Zdolność rozpoznawania odciskanego jonu przez IIM w porównaniu z materiałem bez odwzorowania jonowego może zostać określona poprzez wyznaczenie współczynnika podziału ( $K_d$ ), współczynnika selektywności ( $K$ ) oraz względnego współczynnika selektywności ( $k'$ ), które są opisane za pomocą następujących równań:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{C_e \times m} \quad (3)$$

$$k = \frac{K_d(\text{odwzorowywanego jonu})}{K_d(\text{konkurencyjnego jonu})} \quad (4)$$

$$k' = \frac{k_{IIM}}{k_{NIM}} \quad (5)$$

Gdzie  $C_0$  i  $C_e$  to odpowiednio początkowe i końcowe stężenie ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  to objętość roztworu (mL),  $m$  masa materiału użytego do ekstrakcji (g).

Dla materiału z odwzorowaniem jonowym współczynnik podziału względem odciskanego jonu powinien wykazywać wyższą wartość niż dla analogicznego materiału bez odwzorowania, natomiast współczynniki podziału względem jonów konkurencyjnych dla IIM powinien mieć niższą wartość niż w przypadku NIM. Takie wyniki świadczą o uzyskaniu efektu odwzorowania, czyli wzroście powinowactwa względem odciskanych jonów oraz skutkują otrzymaniem wyższych współczynników selektywności w materiałach z odwzorowaniem jonowym. Warto podkreślić, że im wyższy współczynnik selektywności względem odwzorowanego jonu tym bardziej preferowanym procesem jest adsorpcja tego jonu na stosowanym materiale. Względny współczynnik selektywności to stosunek współczynników selektywności dla materiału z i bez odwzorowania jonowego, a więc pozwala on na porównanie selektywności obu struktur. Wartość względnego współczynnika selektywności przekraczająca 1 świadczy o tym, że materiał jest selektywny względem danego jonu, a im większa jest jego wartość tym lepszy efekt odwzorowania został uzyskany (47,49).

### **3. Zastosowanie materiałów z odwzorowaniem jonowym**

#### **3.1. Biomedycyna**

W medycynie, usuwanie toksycznych jonów metali z organizmu odbywa się głównie na drodze terapii chelatacyjnej, która polega na podaniu odpowiedniego środka chelatującego i przeprowadzeniu metali w formy mniej toksyczne. Najczęściej stosowane w tym celu związki przedstawione zostały w Tabeli 1. Do usuwania toksycznych jonów metali z organizmu człowieka mogą być używane także materiały z odwzorowaniem jonowym. IIM znajdują zastosowanie biomedyczne między innymi

do oznaczania oraz usuwania jonów U(VI), Cu(II), Fe(III), Cd(II) czy Hg(II) z ludzkiej surowicy, osocza czy moczu (50–59).

Żelazo jest metalem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka, jednak jego nadmiar, który może być spowodowany wadami genetycznymi, nadmierną suplementacją czy też wdychaniem dymu tytoniowego, może mieć toksyczny wpływ na zdrowie człowieka. W celu usuwania nadmiaru jonów żelaza najczęściej stosuje się desferioksaminę D (DFO). Niestety lek ten ma także pewne ograniczenia w zastosowaniu, takie jak niska efektywność działania przy stosowaniu doustnym, toksyczne działanie w wysokich stężeniach oraz wysoka cena. Z tego względu Yavuz i współpracownicy otrzymali polimer poli(HEMA-MAGA) z odwzorowanymi jonami Fe(III), w celu selektywnego usuwania tych jonów z ludzkiego osocza (50). Otrzymany polimer wykazywał pojemność adsorpcyjną rzędu  $5,17 \text{ mg g}^{-1}$ , a także charakteryzował się wysoką selektywnością względem jonów Fe(III) w obecności jonów konkurencyjnych takich jak Zn(II) i Cr(III). W kolejnych latach pojawiły się także prace dotyczące usuwania Fe(III) z osocza ludzkiego za pomocą polimerów z odwzorowanymi jonami żelaza(III). Zastosowane adsorbenty bazowały na metakrylanie 2-hydroksyetylu, prawdopodobnie wynika to z jego licznych zalet do których zaliczyć można hydrofilowy charakter, dobrą kompatybilność względem krwi, wysoką odporność mechaniczną, minimalne niespecyficzne oddziaływania z białkami oraz odporność na działanie drobnoustrojów (51,52). Analogiczne materiały z odwzorowanymi jonami Cd(II) znajdują zastosowanie w leczeniu zatruc kadmem, który jest pierwiastkiem rakotwórczym i wykazuje ogólne toksyczne działanie, gdy jego stężenie we krwi przekracza  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Otrzymane materiały z powodzeniem zastąpiły stosowane dotychczas w terapii chelatacyjnej dimerkaprol (BAL) oraz wersenian wapniowodisodowy. Pojemności adsorpcyjne uzyskanych polimerów względem jonów kadmu przekraczały wartości  $5 \text{ mg g}^{-1}$ , a także wykazywały wysokie współczynniki selektywności względem jonów kadmu w obecności jonów ołowiu i cynku (53,54). Podobne materiały z odwzorowaniem jonowym uzyskano i zastosowano w terapii chelatacyjnej także dla jonów rtęci (55).

**Tabela 1.** Zestawienie najpowszechniej stosowanych odczynników chelatacyjnych stosowanych do usuwania nadmiaru jonów metali z ludzkiego organizmu oraz ich właściwości.

| Związek wiążący<br>metal w terapii<br>chelatacyjnej | Toksyczny<br>metal | Negatywne skutki działania środków<br>chelatacyjnych                                                            | Literatura |
|-----------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| CaNa <sub>2</sub> EDTA                              | Pb                 | Powoduje przenoszenie ołowiu do mózgu.<br>Gwałtowny spadek zawartości cynku w osoczu.<br>Hipokalcemia.          | (56)       |
| DPA                                                 | Pb                 | Przedłużone działanie prowadzi do anoreksji.<br>Nudności, wymioty.<br>Zaburzenia skórne, płucne i szkieletowe.  | (58)       |
| DMPS                                                | Hg                 | Brak znaczących niekorzystnych skutków.                                                                         | (57)       |
| DMSA                                                | As                 | Brak znaczących niekorzystnych skutków, jednak nie umożliwia usunięcia metali z kości.                          | (59)       |
| BAL                                                 | As                 | Wymaga podania domięśniowego co jest bolesne i alergizujące.<br>Powoduje zwiększenie zawartości arsenu w mózgu. | (59)       |

### 3.2. Analityczne zastosowania adsorbentów z odwzorowaniem jonowym

Materiały z odwzorowaniem jonowym znajdują zastosowanie jako selektywne adsorbenty w ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Ekstrakcja do fazy stałej polega na podziale wybranego analitu pomiędzy dwie fazy: gazową lub ciekłą i stałą, co dokładniej zostanie opisane w podrozdziale 2.6. Zastosowanie materiałów z odwzorowaniem jonowym w ekstrakcji do fazy stałej jest jednym z ich najbardziej obiecujących zastosowań. IIM pozwalają na wzbogacanie śladowych ilości określonych jonów oraz ich oddzielenie od pozostałych składników skomplikowanej matrycy w sposób selektywny i wydajny. Dodatkowe zalety charakteryzujące IIM to bardzo często prosta i niedroga synteza oraz stabilność w szerokim zakresie pH, są to cechy niezwykle

cenione w obecnie stosowanych adsorbentach. Materiały z odwzorowaniem jonowym znajdują zastosowanie przede wszystkim w adsorpcji i wydzielaniu toksycznych jonów metali z fazy ciekłej. Istnieje wiele prac dotyczących wydzielania i wzbogacania jonów Cu(II)(1,60,61), Zn(II)(62–64), Pb(II)(65–67), As(V)(68–71), Cr(III)(72–75), Fe(III)(76,77), Co(II)(78–80), Ni(II)(81–84), Hg(II)(85–87) czy Cd(II)(88–92) za pomocą polimerów organicznych z odwzorowaniem jonowym w celach analitycznych – do wzbogacania pierwiastków z próbek rzeczywistych przed ich właściwym oznaczaniem oraz usuwania nadmiaru szkodliwych jonów z próbek środowiskowych. Otero-Romani i współpracownicy do tego celu otrzymali polimer z odwzorowanymi jonami Ni(II). Jako monomer funkcyjny zastosowali 4-VP oraz 8-hydroksychinolinę. Uzyskany adsorbent został zastosowany jako materiał adsorpcyjny w złożach SPE służących do wzbogacania jonów niklu z wody morskiej przed dalszym oznaczeniem technikami ICP-OES i GF AAS. Otrzymane współczynniki wzbogacania były stosunkowo wysokie i wynosiły odpowiednio 40 i 100. Pozwoliło to na otrzymanie granic wykrywalności, które wynosiły  $137 \text{ ng L}^{-1}$  i  $52 \text{ ng L}^{-1}$ , odpowiednio dla technik ICP-OES i GF AAS (93). Zhao i wsp. otrzymali polimer z odwzorowanymi jonami Zn(II), który znalazł zastosowanie, jako adsorbent w ekstrakcji do fazy stałej i został wykorzystany przez autorów do oznaczania zawartości jonów cynku w próbkach selera. Pojemność adsorpcyjna jaką udało się osiągnąć wyniosła  $3,9 \text{ mg g}^{-1}$ , natomiast otrzymana granica wykrywalności to  $0,65 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Autorzy stwierdzili także, że otrzymany materiał wykazuje znacznie wyższe powinowactwo do jonów Zn(II) niż do jonów Cu(II), Co(II) czy Ni(II), które posiadają podobny promień jonowy (64). Zastosowanie polimerów z odwzorowaniem jonowym pozwoliło także na wzbogacenie i wydzielenie jonów Cu(II) z roztworów wodnych. Say i wsp. otrzymali polimerowe mikrogranulki z odwzorowanymi jonami Cu(II), używając polimeryzacji dyspersyjnej. Pojemność adsorpcyjna otrzymanego polimeru z odwzorowaniem jonowym wynosiła  $48 \text{ mg g}^{-1}$  i była niemal trzykrotnie wyższa od pojemności adsorpcyjnych uzyskanych dla analogicznych materiałów bez odwzorowania. Dodatkowo uzyskany IIP, charakteryzował się wysoką selektywnością względem jonów Cu(II), w obecności jonów konkurencyjnych takich jak Zn(II), Ni(II) i Co(II) obecnych w roztworze. Uzyskany adsorbent został z powodzeniem zastosowany do wzbogacania i wydzielania jonów Cu(II) z wody morskiej (94). Singh i Mishra otrzymali Cd-IIP poprzez współkondensację aldehydu i fenolu w obecności kompleksu

Cd(II)-SPANDS, w środowisku kwaśnym. Autorzy otrzymali pojemność adsorpcyjną względem jonów kadmu wynoszącą  $270 \mu\text{g g}^{-1}$ . Ponadto wykazano, że otrzymany materiał wykazuje selektywność względem jonów Cd(II) w obecności jonów konkurencyjnych takich jak Zn(II), Cu(II) i Hg(II), a współczynniki selektywności dla badanych układów wynoszą odpowiednio 7,4, 6,6 i 6,7. Otrzymany polimer znalazł zastosowanie w selektywnej ekstrakcji Cd(II) z roztworów wodnych (92).

W ostatnich latach pojawia się także coraz więcej prac dotyczących modyfikowanych materiałów krzemionkowych z odwzorowanymi jonami toksycznych jonów pierwiastków. Fan i współpracownicy otrzymali żel krzemionkowy modyfikowany grupami aminowymi z odwzorowanymi jonami As(V). Uzyskany materiał charakteryzował się wysoką selektywnością względem jonów As(V) w obecności jonów konkurencyjnych takich jak P(V), Cd(II), Cu(II), Pb(II) i Ni(II) i został z powodzeniem zastosowany do adsorpcji jonów arsenu z roztworów wodnych (95). Ten sam zespół badawczy uzyskał także materiały z odwzorowanymi jonami Fe(III) oraz Cd(II). W pierwszym przypadku modyfikacja żelu krzemionkowego przeprowadzona została za pomocą monomeru posiadającego rodankowe grupy funkcyjne. Uzyskana pojemność adsorpcyjna względem jonów żelaza wynosiła  $20 \text{ mg g}^{-1}$ , materiał charakteryzował się selektywnością względem odwzorowanych jonów w obecności jonów konkurencyjnych takich jak Ni(II), Co(II), Cd(II) czy Pb(II), a dodatkowo mógł być stosowany wielokrotnie bez znaczącego obniżenia zdolności adsorpcyjnych (96). Materiał z odwzorowanymi jonami Cd(II) został otrzymany poprzez modyfikację żelu krzemionkowego trzeciorzędowymi grupami aminowymi. Otrzymany materiał charakteryzował się niemal dwukrotnie większą pojemnością adsorpcyjną niż analogiczny materiał bez odwzorowania jonowego, a także wykazywał wysokie współczynniki selektywności względem jonów kadmu w obecności jonów kobaltu(II), niklu(II), ołowiu(II), cynku(II) oraz miedzi(II) (97). Wymienione prace to tylko przykłady badań dotyczących syntezy materiałów z odwzorowaniem jonowym stosowanych do usuwania toksycznych jonów metali z próbek środowiskowych, bardziej obszerny zakres badań dotyczący materiałów z odwzorowanymi jonami i cząsteczkami został zebrany w Tabeli 2.

Równie ważnym zastosowaniem materiałów z odwzorowaniem jonowym jest ich użycie do wzbogacania i odzysku wartościowych metali, w tym głównie jonów

metali szlachetnych, lantanowców i aktynowców. Aktynowce, U(VI) i Th(IV) są wykorzystywane w elektrowniach atomowych, do produkcji energii elektrycznej. Uran jest pierwiastkiem, którego sole łatwo rozpuszczają się w wodzie, co jest przyczyną jego łatwego przedostawania się do środowiska, gdzie może stwarzać zagrożenie dla człowieka. Dzienna dawka uranu przyjęta przez człowieka nie powinna przekraczać  $0,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  masy ciała człowieka, a stężenie w wodzie pitnej nie powinno być większe niż  $9 \mu\text{g L}^{-1}$ , przekroczenie tych norm może skutkować ciężkimi zatruciami, a nawet śmiercią. Z tego powodu konieczne jest oznaczanie zawartości uranu w próbkach środowiskowych, jednak stosowane techniki oznaczania w większości wymagają wprowadzenia etapu wzbogacania (98). W literaturze obecnych jest wiele prac dotyczących wzbogacania uranu za pomocą materiałów z odwzorowaniem jonowym o różnym charakterze; znane są ferromagnetyczne nanocząstki z odwzorowanymi jonami uranu(III) (99), odwzorowane powierzchniowo nanokulki (100), nanometryczne IIP (101), IIP bazujące na żelu krzemionkowym (102), mikrogranulki z odwzorowaniem jonowym o właściwościach chelatacyjnych (103), magnetyczne żywice chitozanowe z odwzorowaniem jonowym (104) i wiele innych (105–107). Selekttywne wydzielenie i wzbogacenie jonów Th(IV) jest procesem nieco trudniejszym ze względu na skomplikowaną matrycę próbki jaka im towarzyszy. Z tego powodu poszukuje się monomerów funkcyjnych, które podczas syntezy IIM będą wykazywały wysoką selektywność względem jonów toru, do tej pory stosowano głównie: kwas N-(o-karboksyfenylo)amidomaleinowy (108), kwas metakrylowy (MAA) (109) czy pochodne pirazolowe (110). Rozdział lantanowców jest jeszcze większym wyzwaniem ze względu na ich bardzo podobne właściwości chemiczne, a jedynie niewielkie różnice we właściwościach chemicznych takich jak promień jonowy czy atomowy. Materiały z odwzorowaniem jonowym stwarzają perspektywę rozdziału poszczególnych pierwiastków z tej grupy, w literaturze znaleźć można prace dotyczące selektywnego wydzielenia jonów erbu (111), dysprozu (112), ceru (113), neodymu (114), lutetu (115) oraz samaru (116).



**Tabela 2.** Materiały z odwzorowaniem jonowym stosowane, jako selektywne adsorbenty toksycznych jonów metali.

| Jon metalu | Monomer funkcyjny                              | Metoda oznaczania | pH  | Granica wykrywalności [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] | Pojemność adsorpcyjna [ $\text{mg g}^{-1}$ ] | Względny współczynnik selektywności                                                  | Roztwór wymywający jony szablonu       | Lit.  |
|------------|------------------------------------------------|-------------------|-----|------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------|
| Hg(II)     | DAAB                                           | CVAAS             | 8,0 | 0,05                                           | 41                                           | Hg(II)/CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> HgCl: 84                                      | 0,1 M HCl + tiomocznik                 | (117) |
|            | 3-merkaptopropylotrietoksysilan                | AAS               | 6,0 | 0,35                                           | 92                                           | Hg(II)/Cd(II): 100                                                                   | 1 M HNO <sub>3</sub>                   | (118) |
|            | 3-metakryloksypropylotrimetoksysilan           | F AAS             | 6,0 | -                                              | 78,3                                         | Hg(II)/Ni(II): 623<br>Hg(II)/Cu(II): 355<br>Hg(II)/Co(II): 623<br>Hg(II)/Cd(II): 155 | 5% tiomocznik w 0,5 M HNO <sub>3</sub> | (119) |
|            | N-[3-(trimetoksysililo)-propylo]etylenodiamina | CVAAS             | 6,5 | 0,06                                           |                                              | Hg(II)/Cu(II): 342<br>Hg(II)/Cd(II): 257                                             | 1 M HCl                                | (120) |
|            |                                                |                   |     |                                                |                                              |                                                                                      |                                        |       |
| Pb(II)     | Chitozan                                       | ICP-AES           | 5,0 | 47                                             | 22,7                                         | Pb(II)/Co(II): 574                                                                   | 3 M HNO <sub>3</sub>                   | (121) |
|            | AAPTS                                          | F AAS             | 7,5 | -                                              | 19,61                                        | Pb(II)/Cu(II): 7,41                                                                  | 0,2 M HNO <sub>3</sub>                 | (122) |
|            | Eter koronowy                                  | HRCS-AAS          | 6,0 | -                                              | 27,95                                        | Pb(II)/Zn(II): 617,79                                                                | 2 M HNO <sub>3</sub>                   | (65)  |
|            | 1-winyloimidazol                               | F AAS             | 6,4 | -                                              | 7,6                                          | Pb(II)/Cd(II): 64,9                                                                  | 2 M HNO <sub>3</sub>                   | (123) |
|            | Chitozan                                       | F AAS             | 6,0 | -                                              | 38,01                                        | Pb(II)/Co(II): 345,44                                                                | 2 M HCl                                | (124) |

| Jon metalu | Monomer funkcyjny                 | Metoda oznaczania | pH  | Granica wykrywalności<br>[μg L <sup>-1</sup> ] | Pojemność adsorpcyjna<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Względny współczynnik selektywności                                                                          | Roztwór wymywający jony szablonu | Lit.  |
|------------|-----------------------------------|-------------------|-----|------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|
| Cd(II)     | 3-aminopropylotrimetoksysilan     | ICP-OES           | 4,0 | 0,2                                            | 19,66                                          | Pb(II)/Cd(II): 49,3; 46,3                                                                                    | 6 M HCl                          | (125) |
|            | 2-tiofenokarboksyaldehyd          | F AAS             | 5,0 | -                                              | 54,9                                           | Pb(II)/Cu(II): 3,1                                                                                           | 1 M HCl                          | (126) |
|            | 3-aminopropylotrimetoksysilan     |                   |     |                                                |                                                | Pb(II)/Cd(II): 4,7<br>Pb(II)/Ni(II): 3,3<br>Pb(II)/Zn(II): 5,0                                               |                                  |       |
|            | Diazoaminobenzen                  | F AAS             | 6,0 | 0,093                                          | 10,37                                          | Cd(II)/Pb(II): 157,5                                                                                         | 0,1 M HNO <sub>3</sub>           | (127) |
|            | 1-winyloimidazol                  | F AAS             | 6,7 | 0,11                                           | 4,56                                           | Cd(II)/Zn(II): 66,937                                                                                        | 0,4 M HNO <sub>3</sub>           | (128) |
|            | MPTS                              | AAS               | 6,0 | -                                              | 83,89                                          | -                                                                                                            | 0,5 M HCl                        | (129) |
|            | Kwas metakrylowy, akryloamid      | GF AAS            | 6,0 | 0,05                                           | 46,8                                           | Cd(II)/Pb(II): 3,17<br>Cd(II)/Cu(II): 2,97<br>Cd(II)/Ni(II): 2,57                                            | 2 M HCl                          | (130) |
|            | 3-tiocyanatopropylotrietoksysilan | F AAS             | 5,0 | -                                              | 72,8                                           | Cd(II)/Pb(II): 12,8<br>Cd(II)/Cu(II): 8,6<br>Cd(II)/Ni(II): 9,9<br>Cd(II)/Zn(II): 10,1<br>Cd(II)/Co(II): 7,9 | 1 M HCl                          | (131) |
|            | Zasada Schiffa                    | F AAS             | 5,0 |                                                | 29,1                                           | Cd(II)/Pb(II): 33,3                                                                                          | 1 M HCl                          | (132) |
|            |                                   |                   |     |                                                |                                                |                                                                                                              |                                  |       |

| Jon metalu | Monomer funkcyjny                             | Metoda oznaczania | pH  | Granica wykrywalności<br>[μg L <sup>-1</sup> ] | Pojemność adsorpcyjna<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Względny współczynnik selektywności                                                         | Roztwór wymywający jony szablonu | Lit.  |
|------------|-----------------------------------------------|-------------------|-----|------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|
|            |                                               |                   |     |                                                |                                                | Cd(II)/Cu(II): 12,9<br>Cd(II)/Ni(II): 13,1<br>Cd(II)/Zn(II): 15,9                           |                                  |       |
| As(V)      | 1-winyloimidazol, 4-VP, Styren                | ICP-MS            | -   | 1,87                                           | 0,37                                           | -                                                                                           | 2 M HNO <sub>3</sub>             | (68)  |
| Ni(II)     | Ditizon                                       | F AAS             | 8,0 | 1,6                                            | 1,3                                            | Ni(II)/Cu(II): 54,3                                                                         | 0,1 HCl                          | (133) |
|            | 5-winylo-8-hydroksychinolina                  | ICP-OES           | 9,0 | 0,26                                           | 1,98                                           | -                                                                                           | 2 M HNO <sub>3</sub>             | (93)  |
|            | Benzoesan winylu                              | GF AAS            | 6,5 | 6                                              | 88,62                                          | Ni(II)/Cu(II): 111,1                                                                        | 1 M HCl                          | (134) |
|            | Kwas 2-akrylamido-2-metylo-1-propanosulfonowy | ICP-AES           | 7   | -                                              | 66,22                                          | Ni(II)/Cu(II): 15,71<br>Ni(II)/Co(II): 9,23<br>Ni(II)/Zn(II): 14,72<br>Ni(II)/Pb(II): 20,15 | 1 M HNO <sub>3</sub>             | (135) |
| Cu(II)     | PAR                                           | GF AAS            | 6,0 | 3                                              | 0,31                                           | Cu(II)/Co(II): 3,37                                                                         | 0,05 M EDTA                      | (61)  |
|            | Salen                                         | F AAS             | 6,8 | 1,03-1,07                                      | 9,55                                           | -                                                                                           | HNO <sub>3</sub>                 | (136) |
|            | 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolina                | F AAS             | 6,0 | 0,1                                            | 76,4                                           | -                                                                                           | 1,6 M HCl                        | (137) |
|            | 4-VP, MAA                                     | AAS               | 6,2 | -                                              | 22,24                                          | Cu(II)/Cd(II): 25,24                                                                        | 3 M HNO <sub>3</sub>             | (138) |
|            | MAA                                           | AAS               | 5,6 | -                                              | -                                              | Cu(II)/Cd(II): 25,2                                                                         | 0,4 M HNO <sub>3</sub>           | (139) |

| Jon metalu | Monomer funkcyjny               | Metoda oznaczania | pH  | Granica wykrywalności<br>[μg L <sup>-1</sup> ] | Pojemność adsorpcyjna<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Względny współczynnik selektywności                                                             | Roztwór wymywający jony szablonu | Lit.  |
|------------|---------------------------------|-------------------|-----|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|
|            | AAPTS                           | F AAS             | 5,0 | -                                              | 24,2                                           | Cu(II)/Ni(II): 133,92                                                                           | 2 M HCl                          | (140) |
|            | Chitozan                        | UV-Vis            | 5,5 | -                                              | 71,36                                          | Cu(II)/Zn(II): 2,91                                                                             | 0,1 M EDTA                       | (141) |
|            | 3-chloropropylotrimetoksylan    | F AAS             | 5,0 | -                                              | 25,679                                         | Cu(II)/Zn(II): 42,70<br>Cu(II)/Ni(II): 43,82                                                    | HCl                              | (142) |
|            | 3-aminopropylotroetoksylan      | F AAS             | 7,0 | 0,3                                            | -                                              | -                                                                                               | 2 M HCl                          | (143) |
|            | 3,5,7,20,40-pentahydroksyflawon | F AAS             | 7,0 | 0,33                                           | 130                                            | Zn(II)/Pb(II): 42,6                                                                             | HCl (50%; v/v)                   | (144) |
| Zn(II)     | 8-Hydroksychinolina             | GF AAS            | 6,0 | 0,48                                           | 2,73                                           | -                                                                                               | 6 M HCl                          | (145) |
|            | 2,20-bipirydył                  | ICP-AES           | 4,0 | -                                              | -                                              | -                                                                                               | 0,1 mM EDTA                      | (146) |
| Fe(III)    | AAPTS                           | F AAS             | 4,0 | 0,26                                           | 36,9                                           | Fe(III)/Cr(III): 68,9                                                                           | 4 M HCl                          | (147) |
|            | MAAP                            | ICP-AES           | 3,0 | -                                              | 78,5                                           | Fe(III)/Zn(II): 72,6                                                                            | 4 M HNO <sub>3</sub>             | (148) |
|            | 3-aminopropylotrietoksylan      | ICP-AES           | 3,0 | 0,34                                           | 25,21                                          | -                                                                                               | 6 M HCl                          | (149) |
|            | 3-cyjanatopropylotrietoksylan   | F AAS             | 3,0 | -                                              | 35,6                                           | Fe(III)/Ni(II): 8,56<br>Fe(III)/Co(II): 11,95<br>Fe(III)/Cd(II): 16,96<br>Fe(III)/Pb(II): 50,71 | 6 M HCl                          | (150) |
|            | Kwas winylofosforowy            | ICP-AES           | 2,0 |                                                | 29,92                                          | Fe(III)/Cr(III): 51,76<br>Fe(III)/Mn(II): 27,86                                                 | 2 M HCl                          | (151) |

| Jon metalu | Monomer funkcyjny          | Metoda oznaczania | pH  | Granica wykrywalności<br>[μg L <sup>-1</sup> ] | Pojemność adsorpcyjna<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Względny współczynnik selektywności | Roztwór wyciągający jony szablonu | Lit.  |
|------------|----------------------------|-------------------|-----|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------|
|            |                            |                   |     |                                                |                                                | Fe(III)/Zn(II): 207,76              |                                   |       |
| Mn(II)     | (1-(2-pirydylazo)-2-naftol | ICP-OES           | 9,7 | 0,6                                            | -                                              | -                                   | 2 M HCl                           | (152) |
| Sn(IV)     | Par                        | GF AAS            | 8,0 | 1,3                                            | 78,3                                           | -                                   | 4 M HCl                           | (153) |
| Cs(I)      | Chitozan                   | ICP-OES           | 6,0 | 0,180                                          | 32,9                                           | Cs(I)/Ni(II): 301                   | 1 M HNO <sub>3</sub>              | (154) |
| Co(II)     | Triglicyna                 | F AAS,<br>ICP-OES | 5,0 | -                                              | 181,67                                         | Co(II)/Ni(II): 27,43                | 1 M HCl                           | (155) |

W ostatnich latach materiały z odwzorowaniem jonowym, szczególnie materiały polimerowe, znalazły także zastosowanie jako efektywne adsorbenty jonów metali szlachetnych, w szczególności jonów Ru(III), Ag(I), Au(III), Pt(IV) i Pd(II). Prac tych jest stosunkowo niewiele i zostały one zestawione w Tabeli 3. Jak wynika z danych zebranych w Tabeli 3. wciąż brak jest prac dotyczących materiałów z odwzorowanymi jonami metali szlachetnych, które bazują na materiałach krzemionowych, z tego powodu celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza modyfikowanych materiałów krzemionkowych z odwzorowaniem jonowym oraz ich zastosowanie w analityce wybranych metali szlachetnych.

### **3.3. Czujniki chemiczne**

Czujniki chemiczne oraz biosensory cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na możliwość ich potencjalnych zastosowań w diagnostyce klinicznej, analizie żywności, analizie środowiskowej, monitoringu zanieczyszczeń, a nawet wykrywaniu bojowych środków trujących czy narkotyków. Centralną częścią czujnika jest element rozpoznający, który następnie łączy się z przetwornikiem generującym sygnał. Fragment rozpoznający odpowiada za wykrycie i związanie określonego analitu nawet w obecności innych konkurencyjnych jonów i cząsteczek skomplikowanej matrycy próbki. Materiały z odwzorowaniem jonowym lub cząsteczkowym stwarzają możliwość wytworzenia czujników o niezwykle wysokiej selektywności i czułości wobec żądanej substancji. Dodatkowym atutem tego typu czujników jest możliwość doboru materiału o wymaganych właściwościach termicznych, mechanicznych i chemicznych. Trudność wytworzenia czujników bazujących na materiałach z odwzorowaniem jonowym polega na znalezieniu odpowiednio czułego sposobu generowania sygnału po chemicznym rozpoznaniu określonego jonu lub cząsteczki. Dwa główne sposoby wytwarzania sygnałów związane są ze zmianą spektroskopowych lub elektrochemicznych właściwości stosowanych materiałów. Połączenie selektywności generowania sygnału i odwzorowania jonowego skutkuje otrzymaniem czujników o bardzo wysokiej czułości, niezwykle dobrze rozpoznających określony analit, których działanie nie jest zakłócanie obecnością jonów konkurencyjnych (156).

**Tabela 3.** Materiały z odwzorowaniem jonowym stosowane, jako adsorbenty jonów metali szlachetnych.

| Jon metalu | Monomer funkcyjny                       | Metoda oznaczania | pH  | Granica wykrywalności [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] | Pojemność adsorpcyjna [ $\text{mg g}^{-1}$ ] | Względny współczynnik selektywności | Roztwór wymywający jony szablonu       | Lit.  |
|------------|-----------------------------------------|-------------------|-----|------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-------|
| Ag(I)      | 4-winylopirydyna                        | ICP-OES           | 6,4 | -                                              | 72,973                                       | Ag(I)/Cd(II):68,01                  | 0,5 M tiomocznik                       | (157) |
|            | Kwas metakrylowy                        | GF AAS            | 6,0 | 0,0023                                         | 12,5                                         | -                                   | 2 M $\text{HNO}_3$                     | (158) |
|            | 4-winylopirydyna                        | F AAS             | 4,0 | 0,06                                           | -                                            | -                                   | 0,5 M tiomocznik                       | (159) |
| Au(III)    | N-allilo-N-(2-pirydylo)pirydylo-2-amina | F AAS             | 4,0 | 0,2                                            | 214                                          | -                                   | 1 M $\text{HNO}_3$ ,<br>1 M tiomocznik | (137) |
| Pd(II)     | 4-winylopirydyna                        | F AAS             | 4,0 | 1,5                                            | 32,40                                        | -                                   | 6 M HCl                                | (160) |
|            | Dimetylogliksym                         | UV-Vis S          | 4,0 | 2,5                                            | 34                                           | -                                   | 50% (v/v) HCl                          | (161) |
|            | 3-aminopropylotrimetoksylan             | ICP-AES           | 5,0 | 0,36                                           | 26,71                                        | Pd(II)/Ru(III): 92,0                | 3% tiomocznik + 6 M HCl                | (162) |
| Pt(IV)     | Tiosemikarbazon acetaldehydu            | GF AAS            | 0,5 | -                                              | 0,00456                                      | Pt(IV)/Ru(III): 2,5                 | 1:1 HCl,<br>0,6 M tiomocznik           | (163) |
| Ru(III)    | Tiosemikarbazyd                         | AAS               | 7,5 | 0,16                                           | -                                            | Ru(III)/Ni(II): 1,99                | 0,5 M HCl,<br>0,9 M tiomocznik         | (164) |
|            | Tiosemikarbazon acetaldehydu            | AAS               | 7,5 | 0,25                                           | -                                            | Ru(III)/Co(II): 1,91                | 0,5 M HCl,<br>0,9 M tiomocznik         | (164) |
|            | Acetylooctan allilu                     | AAS               | 6,5 | 0,32                                           | -                                            | Ru(III)/Co(II): 9,4                 | 0,3 M tiomocznik                       | (165) |

|         |                                   |        |     |        |     |                                                                       |                                            |       |
|---------|-----------------------------------|--------|-----|--------|-----|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|
| Au(III) | Tiocyjanianopropylotrietoksysilan | GF AAS | 2,0 | 0,002* | 475 | Au(III)/Pt(IV): 72,5<br>Au(III)/Pd(II): 35,8<br>Au(III)/Ru(III): 16,2 | w 0,5 M HCl<br>0, M tiomocznik<br>w 5% HCl | (166) |
|---------|-----------------------------------|--------|-----|--------|-----|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|

---

\*ng g<sup>-1</sup>



Materiały z odwzorowaniem jonowym najczęściej znajdują zastosowanie w produkcji czujników elektrochemicznych. Tego typu sensory podzielić można na trzy główne grupy: czujniki potencjometryczne, amperometryczne i konduktometryczne, które bazują odpowiednio na pomiarze napięcia, prądu lub przewodnictwa. Pierwszy opisany czujnik potencjometryczny z odwzorowaniem jonowym, przeznaczony był do wykrywania i oznaczania jonów wapnia i magnezu. Monomerem funkcyjnym zastosowanym do jego wytwarzania był obojętny jonofor N,N-dimetylo-N,N'-bis(4-winylofenylo)-3-oksapentadiamid. Po zastosowaniu jonoforu z odwzorowaniem otrzymane czujniki wykazywały znacznie większą selektywność względem żądanych jonów w porównaniu do analogicznych sensorów bez odwzorowania (167). Innym przykładem czujnika elektrochemicznego z odwzorowaniem jonowym może być zaprojektowana przez Prasada i współpracowników jonoselektywna elektroda (ISE) z odwzorowanymi jonami dysprozu(III). Otrzymany czujnik wykazywał zakres prostoliniowości wskazań w zakresie stężeń od  $8,0 \times 10^{-6}$  do  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , a uzyskana granica wykrywalności wynosiła  $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Dodatkowym atutem badanego czujnika był szybki czas odpowiedzi (około 10 s) oraz wysoka selektywność względem jonów Dy(III) w obecności konkurencyjnych jonów metali, w porównaniu z konwencjonalnie stosowanymi czujnikami jonów (168).

Druga grupa czujników, w których coraz częściej zastosowanie znajdują materiały z odwzorowaniem jonowym to czujniki optyczne. Ich zasada działania opiera się na wysyłaniu wiązki promieniowania przez nadajnik i odbieraniu jej przez odbiornik, a sygnał pojawia się, gdy na drodze wiązki promieniowania obecny jest określony obiekt. Pierwszy taki czujnik chemiczny skonstruowany na bazie materiału z odwzorowaniem jonowym został opisany przez Murray'a i wsp (169). Szablon stanowił kompleks jonów ołowiu(II) z 3,5-diwinylbenzoesanem metylu (DVMB). Następnie jony ołowiu wymywane były mieszaniną metanolu i wody oraz roztworem EDTA. Zakres prostoliniowości uzyskanego czujnika mieścił się w zakresie od 70 do  $7 \times 10^5$  ppb, a granica wykrywalności wyniosła  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Zespół badawczy Jamesa opisał chemiczny czujnik optyczny do wykrywania i oznaczania jonów uranowych w próbkach wodnych. Materiał z odwzorowaniem jonowym został przygotowany poprzez kowalencyjne związanie 4-winylo-fenylazo-2-naftolu, który stanowił monomer funkcyjny. Uzyskane rezultaty zostały porównane z wynikami dla analogicznego

czujnika pokrytego materiałem bez odwzorowania jonów uranylowych. Czujnik zawierający materiał z odwzorowaniem jonowym charakteryzował się szerszym zakresem liniowości oraz niższą granicą wykrywalności i znalazł zastosowanie w analizie próbek gleby, wody wodociągowej i wody z jeziora położonego w pobliżu złóż uranu (170).

### **3.4. Membrany separacyjne**

Membrany separacyjne zaprojektowane na bazie materiałów z odwzorowaniem jonowym charakteryzują się znacznym powinowactwem adsorpcyjnym i wysoką selektywnością przenikania przez membranę odciskanego jonu w porównaniu z membranami nieposiadającymi odwzorowania jonowego. Araki i współpracownicy zaprojektowali membranę z odwzorowanymi jonami cynku(II). Uzyskana membrana wykazywała elastyczność i stabilność mechaniczną, a dodatkowo w porównaniu z analogiczną membraną bez odwzorowania charakteryzowała się wyższą selektywnością i lepszym powinowactwem do jonów Zn(II). Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że mechanizm przenikania jonów bazuje na ich przechodzeniu przez odwzorowane miejsca aktywne znajdujące się na powierzchni membrany (171). Innym przykładem membrany z odwzorowaniem jonowym jest zaprojektowana przez zespół badawczy Kimaro membrana z odciskiem jonów uranylowych. Otrzymana struktura wykazywała wysoką selektywność w stosunku do jonów uranylowych, w obecności konkurencyjnych dwuwartościowych jonów metali przejściowych oraz większą elastyczność, w porównaniu z membraną bez odwzorowania (172). W literaturze dostępne są także prace dotyczące membran z odwzorowanymi jonami palladu(II) (173), miedzi(II) (174,175), niklu(II)(134), cynku(II) (146), żelaza(III) (176), litu(I)(177) oraz srebra(I) (178).

## 4. Występowanie, właściwości i zastosowanie platyny, palladu i złota

### 4.1. Występowanie

Platyna i pallad, tak jak wszystkie metale z grupy platynowców, są w niewielkim stopniu rozpowszechnione w środowisku. Średnia zawartość tych metali w skorupie ziemskiej mieści się w zakresie  $1-10 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Platyna oraz pallad zazwyczaj odnajdywane są jako pierwiastki towarzyszące w rudach innych metali, takich jak miedź, chrom czy nikiel. Najbardziej zasobne złoża Pt i Pd położone są w Kanadzie, Chinach, Republice Południowej Afryki i Rosji. Platyna w postaci rodzimej obecna jest w zasadowych skałach magmowych, które zawierają 70-90% tego pierwiastka. Znane są także rodzime stopy platyny takie jak platynoiryd, zawierający 20-50% platyny i ferroplatyna posiadająca 60-90% platyny. Dodatkowo platynowce w skałach osadowych wchodziły w skład połączeń z miedzią, kwarcem, srebrem i niklem, podczas gdy w złożach naniesionych łączą się z magnetytami, chromitami oraz ilmenitami. Znane są także połączenia platyny i palladu z selenkami, tellurkami, antymonkami i arsenkami. Złoża platyny obecne są także na dnie mórz i oceanów, głównie w złożach rozsypiskowych oraz osadach szelfowych, jednak niewiele z nich ma znaczenie przemysłowe. W Tabeli 4. przedstawiono ważniejsze minerały platyny i palladu oraz ich skład pierwiastkowy (179–181).

**Tabela 4.** Minerały platyny i palladu oraz ich skład chemiczny (179,181).

| Nazwa minerału   | Skład pierwiastkowy [%]                          | Wzór chemiczny     |
|------------------|--------------------------------------------------|--------------------|
| Kuperyt          | Pt: 80,2-82,5; Pd:0-4,3; S:14,3-17,5             | (Pt,Pd)S           |
| Bragit           | Pt: 59,1; Pd: 18-20,9; Ni: 2,8-4,7; S: 16,8-19,0 | (Pt,Pd,Ni)S        |
| Niglit           | Pt: 58,5-63,3; Sn: 38,0-42,0                     | PtSn               |
| Gewersyt         | Pt: 45,0; Sb:51,5                                | PtSb <sub>2</sub>  |
| Sperrylit        | Pt: 23,8-63,0; As: 30,7-41,9                     | PtAs <sub>2</sub>  |
| Stybiopalladynit | Pd: 70,4-73,0; Sb: 25,0-28,0                     | Pd <sub>3</sub> Sb |
| Wysockit         | Pt: 4,1-5,5; Pd: 57,1-61,9; Ni:14,2-16,6         | (Pd,Ni,Pt)S        |

Ze względu na swoją bierność chemiczną złoto występuje w przyrodzie prawie wyłącznie w stanie rodzimym, głównie w skałach magmowych. Znane są także rudy, w których obecne jest ono w formie związków - są to przede wszystkim tellurki (kalaweryt, krenneryt, sylvanit, petzyt) oraz stopy międzymetaliczne z metalami ciężkimi (elektrum, maldonit, rhodyt, złoto platynowe, irydowe, rodowe). Niewielka ilość złota występuje także w siarczkuach metali ciężkich - arsenopirycie, pirycie, lelingicie. Największe złoża złota znajdują się w Kalifornii, na Alasce, Uralu, Syberii, w Brazylii, Australii i Południowej Afryce (182,183).

#### **4.2. Właściwości fizyczne i chemiczne**

Platyna i pallad położone są w tej samej grupie układu okresowego, wraz z rodem, rutenem, osmem i irydem zaliczane są do platynowców (ang. platinum group elements). W związku z tym metale te posiadają bardzo podobne właściwości fizyczne i chemiczne, a także często występują razem w tych samych pokładach minerałów. Właściwości fizykochemiczne platyny i palladu zestawiono w Tabeli 5. W stanie czystym platyna jest srebrzystobiałym, lśniącem, ciągliwym i plastycznym metalem. Pierwiastek ten posiada sześć naturalnie występujących izotopów  $^{190}\text{Pt}$ ,  $^{192}\text{Pt}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$  i  $^{198}\text{Pt}$ , z których najbardziej rozpowszechniony (33,83%) jest  $^{195}\text{Pt}$ . Najbardziej stabilne stopnie utlenienia na jakich może występować platyna to +2 oraz +4, jej maksymalny stopień utlenienia wynosi +6, ale występuje on w związkach niezwykle rzadko. W związkach bimetalicznych oraz polimetalicznych platyna może przyjmować także stopnie utlenienia +1 lub +3. Platyna jest metalem o bardzo niskiej reaktywności, co wynika z jej wysokiego potencjału utleniającego. Pierwiastek ten jest niezwykle odporny na korozję, a także działanie wysokich temperatur oraz posiada stabilne termicznie właściwości elektryczne. Platyna nie roztwarza się w kwasie chlorowodorowym, ani w kwasie azotowym(V), jednak ulega roztworzeniu w gorącej wodzie królewskiej, tworząc kwas chloroplatynowy. Dodatkowo, platyna może ulegać reakcjom z halogenkami, cyjankami, tiosiarczanami oraz kwasami organicznymi. Niezwykle ważną właściwością platyny jest zdolność chemisorpcji prostych gazowych cząsteczek takich jak  $\text{O}_2$  lub  $\text{CO}$  (184,185).

Pallad jest srebrzystobiałym metalem o najniższej gęstości oraz najniższej temperaturze topnienia w porównaniu z innymi metalami z grupy platynowców. Po rozgrzaniu jest metalem ciągliwym, jednak na zimno jest mocny i twardy. Pallad ulega powolnemu roztwarzaniu w kwasie siarkowym, azotowym oraz chlorowodorowym. W temperaturze pokojowej nie reaguje z tlenem, jednak po podniesieniu temperatury do 800°C na jego powierzchni wytwarza się warstwa tlenku palladu(II). Wysoka wilgotność powietrza oraz obecność siarki powoduje jego matowienie. Pallad może występować na +2 oraz +4 stopniu utlenienia, przy czym drugi z nich jest stosunkowo rzadko spotykany (184,185).

**Tabela 5.** Fizyczne i chemiczne właściwości platyny, palladu oraz złota.

| Metal | Konfiguracja elektronowa                              | Masa atomowa [u] | Stan skupienia | Gęstość [g cm <sup>-3</sup> ] | Temp. Topnienia [°C] | Temp. wrzenia [°C] | Elektro-ujemność w skali Paulinga | Promień atomowy [pm] |
|-------|-------------------------------------------------------|------------------|----------------|-------------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Pt    | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>  | 195,084          | Ciało stałe    | 21,450                        | 1768,3               | 3825               | 2,28                              | 139                  |
| Pd    | [Kr]4d <sup>10</sup>                                  | 106,420          | Ciało stałe    | 12,023                        | 1554,9               | 2963               | 2,20                              | 137                  |
| Au    | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> | 196,967          | Ciało stałe    | 19,300                        | 1064,2               | 2856               | 2,54                              | 135                  |

Złoto jest metalem należącym do grupy miedziowców. Pierwiastek ten posiada wysoką temperaturę wrzenia i topnienia oraz dużą gęstość, charakteryzuje się także znaczną ciągliwością i kowalnością, dzięki czemu jego obróbka plastyczna jest bardzo łatwa. Złoto może zostać wywalcowane na folię o grubości tysięcznych części milimetra lub być wyciągane na bardzo cienkie druty. Dodatkowo złoto jest także dobrym przewodnikiem cieplnym i elektrycznym oraz ma charakterystyczną żółtą barwę niespotykaną wśród innych metali. W atmosferze powietrza złoto nie ulega żadnym reakcjom ani zmianom. Przy zastosowaniu podwyższonej temperatury i tlenowej atmosfery może ono pochłaniać tlen wydzielający się eksplozyjnie po ochłodzeniu. Reaktywność złota jest bardzo niska, z halogenowodorami reaguje dopiero w obecności utleniaczy. Łatwo ulega roztworzeniu w bromie, wodzie chlorowej i królewskiej. Ostatni z wymienionych odczynników przeprowadza złoto w kwas tetrachlorozłotowy - H<sub>4</sub>AuCl<sub>6</sub>, który po odparowaniu ma postać krystalicznych żółtych

igieł. W podwyższonej temperaturze złoto reaguje także z antymonem, arsenem, selenem i tellurem, co tłumaczy jego występowanie w minerałach z wymienionymi pierwiastkami. Złoto najczęściej przyjmuje +3 stopień utlenienia, choć znane są także związki w których jest obecne na +1, +2 oraz +5 stopniu utlenienia (183,185,186).

#### 4.3. Charakterystyka związków chemicznych

Jednym z najważniejszych związków platyny na +4 stopniu utlenienia jest kwas heksachloroplatynowy(IV). Związek ten można uzyskać na dwa sposoby, poprzez rozтворzenie platyny w stężonym kwasie solnym nasyconym chlorem lub w wyniku rozтворzenia Pt w wodzie królewskiej, a następnie kilkukrotnego odparowania z kwasem solnym w celu usunięcia powstających związków nitrozylowych. Kwas heksachloroplatynowy(IV) stanowi substrat do uzyskaniu wielu innych związków platyny. Ogrzewanie tego związku w temperaturze 300°C w atmosferze chloru pozwala na otrzymanie chlorku platyny(IV), natomiast podczas prażenia kwas heksachloroplatynowy(IV) ulega rozpadowi z wytworzeniem gąbki platynowej.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  podczas reakcji z zasadami tworzy biały osad  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ , zaś w reakcji z solami amonowymi powstaje żółty osad  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Kwas heksachloroplatynowy(IV) ulega także reakcjom redukcji do kwasu tetrachloroplatynowego(II) na przykład przy użyciu tlenku siarki(IV). Dodanie  $\text{CH}_3\text{COONa}$  do kwasu heksachloroplatynowego(IV) powoduje wytrącenie platyny metalicznej, natomiast przepuszczenie  $\text{H}_2\text{S}$  przez wrzący  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  skutkuje wytrąceniem czarnego osadu siarczku platyny(IV) (185,187).

Pallad najważniejsze i najbardziej trwałe związki tworzy na +2 stopniu utlenienia. Wyjściowym substratem do otrzymywania większości związków palladu jest chlorek Pd(II), który może być otrzymany poprzez rozтворzenie palladu w wodzie królewskiej lub w kwasie solnym w obecności chloru. Innym sposobem otrzymywania  $\text{PdCl}_2$  jest ogrzewanie gąbki palladowej w temperaturze 500°C w atmosferze chloru. Chlorek palladu(II) ulega rozтворzeniu w kwasie solnym z wytworzeniem jonu  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , który w obecności chloranów(V) może ulegać utlenieniu do  $\text{PdCl}_6^{2-}$ . Rozтворzenie palladu w kwasach siarkowym(VI) oraz azotowym(V) skutkuje wytworzeniem kompleksów  $\text{PdSO}_4$  oraz  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , które łatwo hydrolizują. W roztworach wodnych,

pod wpływem cynku, glinu, magnezu lub mrówczanów jony palladu(II) i (IV) mogą ulegać redukcji do postaci metalicznej (185,187).

Złoto najbardziej trwałe związki tworzy na +3 stopniu utlenienia. Fluor, chlor oraz brom wiążą się ze złotem na tym stopniu utlenienia, wytwarzając odpowiednie halogenki. Chlorek oraz bromek złota(III) otrzymywane są na drodze bezpośredniej syntezy z pierwiastków w podwyższonej temperaturze, natomiast fluorek złota(III) uzyskuje się w reakcji chlorku złota(III) z fluorem. Chlorek złota(III) w wodzie tworzy rozpuszczalne jony  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ . Wszystkie wymienione halogenki w roztworach występują jako jony tetrahalogenowe, zaś bromek tworzy również kompleksy typu:  $[\text{AuBr}_5]^{2-}$  i  $[\text{AuBr}_6]^{3-}$ . Znany jest także żółtobrunatny wodorotlenek złota(III), który wytrąca się po dodaniu wodorotlenku litowca do roztworu  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Po rozтворzeniu wodorotlenku w nadmiarze ługu otrzymywane są złociany(III) typu;  $\text{M}^1\text{AuO}_2$  i  $\text{M}_3^1\text{AuO}_3$ .  $\text{Au}_2\text{O}_3$  to tlenek nietrwały termicznie, rozkłada się powyżej temperatury 423 K. Związki złota na +1 stopniu utlenienia są znacznie mniej trwałe, od związków złota na +3 stopniu utlenienia.  $\text{AuCl}$  powstaje jako produkt pośredni w reakcji otrzymywania lub termicznego rozkładu  $\text{AuCl}_3$ , w obecności wody ulega on reakcji dysproporcjonowania. Jodek złota(I) można otrzymać w wyniku bezpośredniej syntezy z pierwiastków lub poprzez redukcję związków  $\text{Au(III)}$  jodkiem. Związek ten w porównaniu z chlorkiem złota(I) jest trudniej rozpuszczalny, nie ulega tak łatwo reakcji dysproporcjonowania, jednak w temperaturze pokojowej ulega powolnemu rozkładowi z wydzielaniem złota i jodu (185).

#### 4.4. Zastosowanie

Metale szlachetne ze względu na wyjątkowe właściwości fizyczne i chemiczne takie jak wysokie temperatury wrzenia i topnienia, ciągliwość, dobre właściwości katalityczne, dużą odporność chemiczną oraz dobre przewodnictwo elektryczne znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle samochodowym, chemicznym, elektrycznym, elektronicznym, petrochemicznym, szklarskim, stomatologii, medycynie i jubilerstwie.

Największe ilości platyny i palladu są wykorzystywane w przemyśle samochodowym do produkcji katalitycznych konwerterów gazów spalinowych. Metale

te wraz z rodem, po uprzednim rozdrobnieniu umieszczane są na podłożach z tlenku glinu. Dodatkowo na nośniku obecne są także inne pierwiastki takie jak cez, cyrkon czy lantan, które pełnią rolę katalitycznych promotorów i stabilizatorów zapobiegających starzeniu się katalizatora. Tak skonstruowane katalizatory nazwane zostały katalizatorami trójfunkcyjnymi, ponieważ pozwalają na równoczesne przeprowadzenie redukcji tlenków azotu  $\text{NO}_x$  do cząsteczek  $\text{O}_2$  i  $\text{N}_2$ , jak i na utlenienie tlenku węgla(II) i węglowodorów do dwutlenku węgla i wody. Katalizatory trójfunkcyjne są powszechnie stosowane w silnikach benzynowych. Platyna i/lub pallad stosowane są także w katalizatorach utleniających, które znajdują zastosowanie w silnikach Diesla (181,188–190).

Katalityczne właściwości platynowców znalazły zastosowanie także w wielu procesach przemysłowych. Platyna w różnej postaci spełnia rolę katalizatora podczas otrzymywania kwasu siarkowego(VI), w procesie utleniania amoniaku, w produkcji kwasu cyjanowodorowego, uwodornianiu związków organicznych, otrzymywaniu benzyny wysokooktanowej oraz katalitycznym krakowaniu. Pallad najczęściej stosowany jest jako katalizator przy produkcji nadtlenu wodoru i octanu winylu (180,185).

Złoto przez długi czas uważane było za pierwiastek nieaktywny katalitycznie. Okazało się, że dopiero nanocząstki złota wykazują właściwości katalityczne, czego dowiedziono w 1973 roku prowadząc reakcję uwodornienia olefin. Kilka lat później stwierdzono, że nanocząstki złota są także aktywne w utlenianiu CO w niskiej temperaturze. Cząstki złota o wielkości kilku nanometrów okazały się dobrym katalizatorem wielu innych reakcji np.: epoksydowania alkenów, utleniania alkoholi, uwodornienia nienasyconych aldehydów i ketonów oraz wielu innych. Z punktu widzenia rozwijającej się techniki ważną reakcją katalizowaną przez nanocząstki złota jest reakcja litu z tlenem z powietrza. Może mieć ona zastosowanie w akumulatorach litowo-powietrznych, które charakteryzują się dużo lepszymi właściwościami niż szeroko dziś stosowane baterie litowo-jonowe (185,191).

Platyna, pallad oraz złoto ze względu na niską oporność, a także wysoką odporność na korozję znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle elektrycznym i elektronicznym. Pallad występujący w postaci stopów z niklem wykazuje wysoką odporność na działanie czynników atmosferycznych oraz niską rezystancję, dzięki

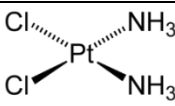
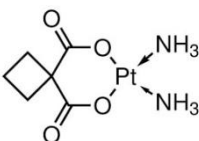
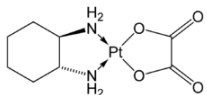
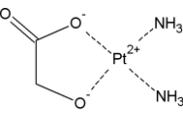
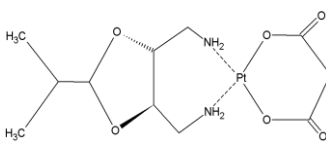
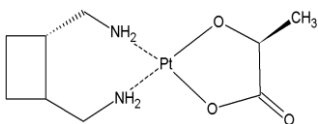


czemu może być wykorzystany do zabezpieczania przed korozją powierzchni stykowych oraz obwodów drukowanych. Także stopy platyny między innymi z osmem czy rodem stosowane są podczas produkcji styków elektrycznych, oporników czy też czujników, które mają pracować w wysokich temperaturach. Z folii lub drutu platynowego wykonuje się także elementy grzewcze w piecach laboratoryjnych pracujących w bardzo wysokich temperaturach (192). Spośród trzech opisywanych pierwiastków największe zastosowanie w przemyśle elektrycznym i elektronicznym ma złoto, nie tylko ze względu na odporność na korozję i plastyczność, ale przede wszystkim doskonałą przewodność ciepła i prądu. Tylko srebro i miedź są lepszymi przewodnikami elektryczności, ale nie dorównują złotu w przypadku odporności na ścieranie i korozję. Dzięki niezwyklej plastyczności można z niego wyciągać druty wielokrotnie cieńsze od włosa. Służą one do wykonywania połączeń w układach scalonych. W każdym telefonie komórkowych oraz komputerze znajdują się złącza wykonane ze złota, które pozwalają na szybką i dokładną transmisję danych. Dzięki swej odporności na działanie tlenu złoto służy także do pokrywania złączy elektrycznych w sprzęcie kosmicznym i wojskowym (191,193).

Zarówno platyna, pallad, jak i złoto znajdują szerokie zastosowanie w medycynie. Platyna, a także jej stopy ze względu na wysoką biogodność i dobrą wytrzymałość stosowane są do produkcji urządzeń biomedycznych wykorzystywanych w leczeniu chorób mózgu oraz serca. Kompleksy platyny, ze względu na właściwości hamowania podziału żywych komórek, służą do leczenia wielu rodzajów nowotworów,. Najczęściej stosowanym do tego celu kompleksem platyny jest *cis*-diaminadichloroplatyna(II) nazywana cisplatyną. Związek ten charakteryzuje się bardzo wysoką siłą działania, ale także brakiem selektywności. W związku z tym terapia oparta na cisplatynie prowadzi do poważnych skutków ubocznych oraz lekooporności. Z tego względu poszukuje się analogów cisplatyny, które wykazywałyby lepsze właściwości lecznicze. Do tej pory spośród całej gamy przebadanych związków, poza cisplatyną udało się odkryć jedynie 5 kompleksów platyny, które zarejestrowano jako leki. Dwa z nich: karboplatyna i oksaliplatyna stosowane są na skalę ogólnoswiatową, natomiast pozostałe trzy jedynie w indywidualnych krajach: heptaplatyna w Korei, lobaplatyna w Chinach oraz nedaplatyna w Japonii. Dodatkowo cztery nowe związki platynowe obecnie są w trakcie badań klinicznych: pikoplatyna, satraplatyna, ProLindac

i lipoplatyna. Struktury wymienionych leków, a także główne skutki uboczne ich działania przedstawione zostały w Tabeli 6 (194–198).

**Tabela 6.** Kompleksy platyny stosowane w terapii antynowotworowej.

| Nazwa         | Nazwa systematyczna                                                                          | Struktura                                                                            | Skutki uboczne                                                                   |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Cisplatyna    | Cis-diamina-dichloroplatyna(II)                                                              |     | Zaburzenia hematologiczne i jelitowo-żołądkowe, nefrotoksyczność, ototoksyczność |
| Karboplatyna  | Diamina(cyklobutano-1,1-dikarboksylano) platyna(II)                                          |     | Zaburzenia jelitowo-żołądkowe, mielosupresja, ototoksyczność                     |
| Oksaliplatyna | [(1R,2R)-cykloheksano-1,2-diamina]szczawiano]platyna (II)                                    |    | Zaburzenia hematologiczne i jelitowo-żołądkowe, neurotoksyczność, neutropenia    |
| Nedaplatyna   | Diamina(2-hydroksooctano-O,O')platyna(II)                                                    |   | Mielosupresja, zahamowanie czynności szpiku kostnego                             |
| Heptaplatyna  | [(4R,5R)-2-izoprpylo-1,3-dioksolano-4,5-bis(metyloamina)-N,N'] [maloniano(O,O')] platyna(II) |  | Nefrotoksyczność                                                                 |
| Lobaplatyna   | (1R,2R)[cyklobutano-1,2-bis(metyloamina)]-[(2S)-2-hydroksopropiono(O,O')] platyna(II)        |  | Małopłytkowość, trombocytopenia                                                  |

Pallad znajduje szerokie zastosowanie w stomatologii. Jego stopy z różnego rodzaju metalami, głównie srebrem, złotem, miedzią lub cynkiem wykorzystywane są

do wytwarzania mostków, protez, koron zębowych, szkieletowych frezowanych teleskopów i zawiasów. Związki palladu znajdują także inne zastosowania medyczne: wodorotlenek palladu(II) używany jest w leczeniu nadwagi, natomiast chlorek palladu(II) posiada właściwości bakteriobójcze. Ponadto, związki palladu wykazują działanie antynowotworowe, jednak ich zastosowanie jest ograniczone ze względu na zbyt małą selektywność względem tkanek nowotworowych (189,199–201).

Złoto ma bardzo szerokie zastosowanie w medycynie. Używane jest głównie w postaci koloidalnej do leczenia reumatoidalnego zapalenia stawów (RZS). Dokładny mechanizm działania nie został jeszcze poznany, ale dowiedziono, że złoto odwraca, zahamowuje i zapobiega chorobie, która w dużej mierze może uszkadzać wszelkie tkanki łączne. Niestety, związki złota używane do leczenia RZS mogą wywoływać bardzo wiele skutków ubocznych (202,203). Złoto stosowane jest także w stomatologii, chociaż złote implanty znacznie straciły na popularności w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat (204). Nanocząstki złota pełnią rolę znaczników różnego rodzaju cząstek biologicznych oraz przeciwciał i aptamerów. Pozwala to na wczesne wykrycie szeregu chorób. Przykładem może być zastosowanie nanocząstek złota do wykrywania boreliozy. W tym celu znakuje się drobinkami złota specyficzne przeciwciała Borrelii (krętki odpowiedzialne za wywołanie choroby), które następnie, otaczając wywołującą chorobę bakterię, są dobrze widoczne pod mikroskopem (205). Nanocząstki złota mogą być także używane do trójwymiarowego obrazowania tkanki kostnej (206).

Platyna, pallad oraz złoto stanowią surowiec dla przemysłu jubilerskiego. Ozdoby ze złota wytwarzane są od wieków, przede wszystkim ze względu na ich unikatową barwę, odporność na matowienie oraz łatwość ich formowania. Czyste złoto wykazuje zbyt dużą miękkość, dlatego zazwyczaj używa się stopów z innymi pierwiastkami, głównie z grupy miedziowców (Ag i Cu). W zależności od ilości dodawanego srebra i miedzi, zmiana ulega barwa złota. Do wyrobów jubilerskich używa się także stopów złota zawierających nikiel lub pallad, pełniących funkcję dekoloryzatora. Tego typu mieszanina znana jest jako złoto białe i została po raz pierwszy otrzymana na początku XX wieku. Popularność białego złota sprawiła, że w przemyśle jubilerskim znacznie wzrosło zainteresowanie platyną. W szczególności stopy platyny z rutenem stosowane są do wyrobu szwajcarskich zegarków i obrączek. Natomiast stopy platyny z irydem bardzo często stosowane są do oprawy kamieni

szlachetnych (207,208). Także pallad jest szeroko stosowany w jubilerstwie, często jako zastępnik platyny oraz jako składnik stopów. Jak wcześniej wspomniano stop Pd i Au to tak zwane złoto białe, ponieważ dodatek palladu powyżej 16% powoduje całkowite odbarwienie złota. W jubilerstwie stosowane są także stopy palladu z innymi metalami między innymi srebrem, platyną czy rutenem. Pallad stosowany jest również do produkcji zegarków i specjalnych luster (208).

#### **4.5. Wpływ na organizmy żywe**

Do niedawna uważano, że PGE są całkowicie bierne chemicznie, a tym samym nietoksyczne dla człowieka. Tymczasem w ostatnich latach dowiedziono, że wszystkie metale z grupy platynowców mogą tworzyć związki o bardzo wysokiej toksyczności dla człowieka, a związki palladu uznane zostały za rakotwórcze. To, jak bardzo groźne są poszczególne związki w głównej mierze zależy od ich biodostępności. Jak wcześniej zostało wspomniane, platyna i pallad w środowisku naturalnym pojawiają się głównie na skutek emisji z katalizatorów samochodowych. Mimo że, zazwyczaj są one do tych celów używane w postaci metalicznej lub tlenkowej, a więc nieszkodliwej dla człowieka, to pod wpływem wysokich temperatur, zachodzących reakcji chemicznych, a także ze względu na bardzo duże rozdrobnienie platynowców mogą one ulegać transformacji w inne związki. Największe zagrożenie dla organizmów żywych stanowią kompleksy chlorkowe oraz organiczne. Wykazano, że kompleksowanie platynowców w glebach może zachodzić pod wpływem jonów fosforanowych(V) (pochodzących ze stosowanych nawozów sztucznych), chlorku sodu (stosowanego do odładzania dróg), cytrynianów (wydzielanych przez korzenie roślin), a także kwasów fulwowych (wytwarzanych w procesie naturalnego rozkładu celulozy i ligniny) (209). Bardzo niekorzystna może okazać się także obecność w glebach pirofosforanu sodu ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), który może znacznie zwiększać mobilność platyny obecnej w pyłe drogowym (210). Bowles i Gize w celu sprawdzenia wpływu produktów rozkładu materii organicznej, obecnych w glebie, na formę występowania platynowców przeprowadzili doświadczenie, w którym film platyny i palladu zanurzyli w roztworze kwasów fulwowych i humusowych. Po roku przechowywania w temperaturze pokojowej okazało się, że zarówno platyna, jak i pallad w znacznym stopniu znajdują się w fazie

roztworu, a ich stężenia wynosiły odpowiednio 195 oraz 102  $\mu\text{g L}^{-1}$ , co pozwala stwierdzić, że PGE mogą przechodzić w glebie w formy biodostępne (211).

Biodostępne formy platynowców pobierane są z gleby przez korzenie roślin, a następnie rozprowadzane w całej roślinie za pomocą biologicznie aktywnych związków bogatych w siarkę. Organy wegetatywne roślin (łodygi, liście, korzenie) dodatkowo mogą akumulować platynowce, przy czym największa ilość PGE znajduje się zawsze w tkankach podziemnych. Badania roślin takich jak szpinak, rukiew wodna i pokrzywa, a także mchy i trawy, hodowanych i zbieranych przy bardzo ruchliwych ulicach, wskazują na znaczną akumulację platynowców w ich tkankach, przy czym pallad wykazuje największą biokompatybilność wśród wszystkich PGE. W przypadku platyny wzrost biokompatybilności związany jest z pojawieniem się takich związków jak  $\text{PtCl}_4$  oraz  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (212). Okazuje się, że także rośliny wodne mają zdolność do pobierania i akumulacji platynowców w swoich tkankach, co potwierdziły badania hiacyntów wodnych. Ze względu na fakt, że rośliny tworzą pierwsze ogniwo łańcucha pokarmowego, akumulacja platynowców w ich tkankach będzie powodowała przedostawanie się biodostępnych form platyny i palladu do organizmów zwierząt i ludzi. Przykładowe zawartości platyny oraz palladu w tkankach roślinnych zostały przedstawione w Tabeli 7 (210,213–216).

**Tabela 7.** Zawartość PGE w wybranych próbkach roślin.

| Rodzaj materiału roślinnego | Zawartość [ $\text{ng g}^{-1}$ ] |          | Literatura |
|-----------------------------|----------------------------------|----------|------------|
|                             | Pt                               | Pd       |            |
| Trawy                       | 8,98                             | 3,20     | (216)      |
| Sosna                       | 12,0                             | 2,0      | (217)      |
| Pomidor (bez skóry)         | 0,10                             | -        | (218,219)  |
| Marchew                     | 0,31                             | -        | (219)      |
| Kapusta                     | 1,1                              | -        | (219)      |
| Salata                      | 2,1                              | -        | (219)      |
| Seler                       | 1,3                              | -        | (219)      |
| Cebula (bez skóry)          | 0,03                             | -        | (219)      |
| Mniszek lekarski            | 5,4-30                           | 0,83-1,5 | (220)      |
| Babka lancetowata           | 3,6-10,1                         | 0,45-2,1 | (220)      |
| Porosty                     | 30,0                             | 2,4      | (220)      |
| Żyto                        | 4,6-5,8                          | 0,1      | (218)      |

Toksyczność PGE zależy od postaci w jakiej występują, im lepiej rozpuszczalny związek tym większą wykazuje toksyczność dla organizmów żywych. Badania wpływu różnych związków platynowców na organizmy szczurów potwierdziły, że kwas heksachloroplatynowy posiada wysoką aktywność neurotoksyczną, podczas gdy metaliczna platyna wykazuje jedynie minimalną toksyczność w stosunku do tych zwierząt. Aktywność mutagenną wykazuje także kilka innych związków platyny, co potwierdziły badania przeprowadzone na bakteriach, jednym z nich jest często stosowana w terapii antynowotworowej cisplatyna. Sole palladu wykazują mniejszą genotoksyczność w stosunku do bakterii i ssaków w porównaniu z solami platyny. Obecność związków platyny oraz palladu stwierdzono także w organizmach mięczaków żyjących w zbiornikach wodnych położonych blisko ruchliwych ulic, co pozwala wnioskować, że PGE zaadsorbowane na cząstkach osadów wodnych przyswajane są przez zwierzęta. Dowiedziono także, że obecność kwasów humusowych w zbiornikach wodnych znacznie zwiększa przyswajanie platynowców przez organizmy wodne. Akumulacja platynowców w roślinach i zwierzętach stanowiących niższe stopnie łańcucha pokarmowego przekłada się także na ich przenoszenie do organizmów wyższych (ptaków i ssaków). Analiza krwi, jaj, piór, kału, tkanek wątroby oraz nerek sokołów wędrownych potwierdziły wzrost zawartości platynowców w środowisku w ostatnich latach. Ponadto PGE zostały zidentyfikowane także w tkankach białozorów, krogulców zwyczajnych, pardw mszarych i wróbli zwyczajnych, przy czym warto zauważyć, że z grupy platynowców jedynie pallad wbudowuje się głęboko w strukturę piór, podczas gdy platyna i rod deponują się na ich powierzchni. Przykładowe zawartości platyny i palladu różnych tkankach zwierzęcych zostały podane w Tabeli.8 (210,221–223).

Rosnące stężenie platynowców zaobserwowano także w płynach biologicznych ludzi narażonych zawodowo lub endemicznie na zwiększony kontakt z tymi metalami. Obecność PGE w organizmie może powodować astmę, poronienia, reakcje alergiczne, nudności, wypadanie włosów, choroby skóry oraz podrażnienia błon śluzowych. Ponadto długotrwały kontakt ze związkami platyny może prowadzić do anemii i zniszczenia nerek. Wśród wszystkich platynowców, platyna najbardziej wpływa na organizmy żywe, ze względu na możliwość jej łączenia się z białkami. Podsumowując można stwierdzić, że toksyczność zarówno platyny, jak i palladu zależy w głównej

mierze od stopnia utlenienia oraz struktury elektronowej, a także rodzaju związanego podstawnika (210,228,229).

**Tabela 8.** Zawartość Pt i Pd w wybranych próbkach tkanek zwierzęcych.

| Rodzaj badanego materiału zwierzęcego           | Zawartość [ng g <sup>-1</sup> ] |         | Literatura |
|-------------------------------------------------|---------------------------------|---------|------------|
|                                                 | Pt                              | Pd      |            |
| Tkanki skorupiaków ( <i>Asellus aquaticus</i> ) | 0,04-12,4                       | -       | (224)      |
| Tkanki omułek (Dreissena polymorpha)            | 0,1-0,5                         | 1,0     | (225)      |
| Wątroba węgorza ( <i>Anguilla anguilla</i> )    | -                               | 0,18    | (226)      |
| Tkanki ryb ( <i>Barbus barbus</i> )             | 0,1-0,4                         | 0,3-7,0 | (227)      |
| Sokół wędrowny ( <i>Falco peregrinus</i> )      |                                 |         | (222)      |
| Skrzydła                                        | 0,5                             | 1,4     |            |
| Krew                                            | 2,7                             | 0,8     |            |
| Jaja                                            | 0,4                             | 0,5     |            |
| Odchody                                         | 0,2                             | -       |            |
| Wątroba                                         | 0,2                             | 0,7     |            |
| Nerki                                           | 0,2                             | 0,3     |            |

Złoto nie wykazuje, aż tak dużej toksyczności jak platyna oraz pallad, jednak także może mieć negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Rośliny bardzo chętnie pobierają i transportują do wszystkich swoich organów rozpuszczalne związki złota. W przypadku środowiska redukującego może się ono wytrącać w postaci metalicznej i utrudniać korzeniom pobór minerałów z gleby. Niektóre rośliny (m.in. drzewa liściaste i rośliny cyjanogenne) mają zdolność wydzielania roztworów zmieniających złoto w formy rozpuszczalne, znane są także podobnie działające drobnoustroje. Wnikanie związków złota w organizmy roślinne wiąże się z ich przedostawaniem się do kolejnych ogniw łańcucha pokarmowego. W organizmach zwierząt oraz ludzi pierwiastek ten ulega akumulacji przede wszystkim w kościach. Badania na zwierzętach potwierdzają negatywne działanie związków złota. Dowiedziono, że organiczne związki Au(I) powodują niszczenie kory nerek oraz kanalików nerkowych. Dodatkowo stwierdzono także, że sole złota mają toksyczny wpływ na mitochondria, ze względu na akumulację złota w fagolizosomach (202,230).

W przeciętnym organizmie człowieka znajduje się około 10 mg złota, z czego aż połowa zgromadzona jest w kościach. Podczas terapii rozpuszczalnymi solami złota,

jego wydalanie jest bardzo powolne i pierwiastek ten może być obecny w organizmie jeszcze kilkanaście miesięcy po zakończeniu leczenia. Złoto, tak jak rtęć czy srebro, wiązane jest przez metalotioneiny i zarówno u ludzi, jak i zwierząt gromadzone w wątrobie, nerkach, szpiku i śledzionie. Mimo szerokiego zastosowanie w kosmetologii, biologii i medycynie, związki złota mogą wykazywać toksyczne działanie, dlatego coraz częściej nazywane są „kontrowersyjnymi alergenami”. Najczęściej występujące negatywne skutki działania związków złota to zapalenie i owrzodzenie jelit, dermatozy, uszkodzenie nerek, zapalenie rogówki oka czy obwodowe zapalenie nerwów. Od dawna znane są także przypadki uczuleń spowodowane złotą biżuterią oraz implantami stomatologicznymi wykonanymi ze złota. Wynika to z jonizacji oraz dyfuzji złota do sąsiadujących tkanek. Także chlorek złota(III), kwas chlorozłotowy oraz złoto koloidalne mogą powodować silne zatrucia. Potwierdza to wysoka ilość niepożądanych objawów, występujących po zastosowaniu związków złota w leczeniu reumatoidalnego zapalenia stawów, do których zaliczyć można między innymi zmiany błony śluzowej jamy ustnej, zmiany hematologiczne oraz białkomocz (202,230).

#### **4.6. Metody wzbogacania**

Zawartość metali szlachetnych w skorupie ziemskiej jest niewielka, aczkolwiek są one składnikami różnego rodzaju próbek geologicznych takich jak skały, gleby, rudy, minerały czy osady. Także płyny ustrojowe oraz tkanki roślinne i zwierzęce mogą zawierać śladowe ilości metali szlachetnych, pochodzących ze środowiska. Wynika to ze specyficznych właściwości omawianych metali i ich coraz szerszego zastosowania w różnych dziedzinach, co zostało opisane w podrozdziale 2.4. Przeprowadzone dotychczas badania, pozwalają stwierdzić, że zawartość metali szlachetnych w różnych próbkach środowiskowych znacznie wzrosła w ciągu ostatnich 30 lat. W związku z tym ich ilość, wpływ na ludzkie zdrowie, drogi bioakumulacji i transformacji w środowisku muszą być monitorowane. Pomimo ciągłych postępów w rozwoju metod instrumentalnych, oznaczanie metali szlachetnych w próbkach geologicznych, przemysłowych, środowiskowych i biologicznych wciąż jest trudnym zadaniem. Liczne oddziaływania pomiędzy analitami i pozostałymi składnikami próbki mogą znacząco



pogarszać granicę wykrywalności oraz negatywnie wpływać na jakość wyników oznaczeń. W związku z tym etap wzbogacania i oddzielenia analitu od matrycy bardzo często jest niezbędny przed ich oznaczeniem. Poniżej przedstawione zostaną najczęściej stosowane metody wzbogacania metali szlachetnych, do których należą strącanie i współstrącanie, ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE), ekstrakcja w punkcie zmętnienia (CPE), ekstrakcja z użyciem unieruchomionych ciekłych membran (SLM) oraz ekstrakcja do fazy stałej (SPE).

#### **4.6.1. Strącanie i współstrącanie**

Najstarszymi metodami wzbogacania śladowych ilości metali szlachetnych są strącanie i współstrącanie. Popularność tych metod, ze względu na szeroki rozwój konkurencyjnych metod ekstrakcyjnych, w ostatnich latach uległa jednak zmniejszeniu. Strącanie polega na wytwarzaniu nierozpuszczalnych związków oznaczanego analitu poprzez dodanie do niego odpowiedniego reagenta. Zazwyczaj wytrąca się siarczki i wodorotlenki określonego metalu, choć znane jest także wytrącanie chlorków, węglanów, różnych związków organicznych oraz redukcja do postaci elementarnej. Otrzymany osad można odseparować od roztworu, poprzez sączenie lub wirowanie i odzyskać żadaną substancję przez roztworzenie w mniejszej objętości fazy ciekłej, w której stężenie analitu będzie znacznie wyższe niż w pierwotnym roztworze. Metoda ta może dać dobry współczynnik wzbogacenia, niestety często jest trudna do wykonania ze względu na zbyt małe stężenie jonów oznaczanego pierwiastka i zbyt dużą rozpuszczalność strącanych związków. Pierwiastek obecny w roztworze w ilościach mikrogramowych nie jest w stanie utworzyć widocznego, krystalicznego lub koloidalnego osadu, który da się oddzielić od reszty roztworu (231).

Problemy te można rozwiązać stosując metodę współstrącania. Polega ona na tym, że zostaje wytrącony osad substancji innej niż oznaczana, a analit ulega adsorpcji na jego powierzchni lub wbudowuje się w strukturę osadu na przykład poprzez okluzję lub tworzenie kryształów mieszanych. Stosowana substancja współstrącająca może być zarówno substancją organiczną, jak i nieorganiczną. W tym celu często używane są wodorotlenki żelaza, hafnu, bizmutu, niklu, galu czy cynku. Po wytworzeniu nierozpuszczalnego osadu zawierającego analit, dodaje się niewielką ilość

odpowiedniego roztworu umożliwiającego ich rozdzielanie (może to być kwas chlorowodorowy lub azotowy(V)). Bardzo istotnym parametrem podczas przeprowadzania tego procesu jest pH roztworu - odpowiednie jego dobranie umożliwia selektywne zatrzymywanie przez generowany osad tylko określonego analitu. W przypadku metali szlachetnych częstym zabiegiem jest stosowanie współstrącania redukcyjnego z użyciem odpowiedniego kolektora (czynnika współstrącającego). Pozwala to na oddzielenie ich od głównych składników próbki i wzbogaceniu do poziomu, na którym będą mieralne za pomocą danej techniki pomiarowej. Podczas tego procesu często stosowane są: tellur, selen, arsen, rtęć czy miedź (231,232).

Ze względu na powstawanie większej ilości strącanego osadu metoda współstrącania używana jest najczęściej w systemie "off-line". W przypadku strącania przeważnie stosowany jest system "on-line", ponieważ generowanego osadu jest bardzo niewiele, co nie zagraża zatrzymaniem przepływu (231).

Przykładem wzbogacania jonów metali szlachetnych opisaną metodą może być strącanie platyny w postaci osadów heksachloroplatynianu(IV) amonu  $((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6)$ , heksachloroplatynianu(IV) potasu  $(\text{K}_2\text{PtCl}_6)$  czy też siarczku platyny(IV)  $(\text{PtS}_2)$ . Znane są także metody strącania palladu w postaci siarczku oraz kompleksów z dimetyloglioksymem lub 2-nitrozonaftelem. W przypadku współstrącania z użyciem telluru, należy pamiętać, że współstrąca on także inne pierwiastki, co może być przyczyną interferencji przy oznaczaniu platyny i palladu metodą GF AAS oraz palladu metodą ICP-MS (spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie). Za najlepszy kolektor używany w przypadku ilościowego odzysku metali szlachetnych z dużych próbek o skomplikowanej matrycy uważany jest siarczek niklu. Niestety, zawodzi on w przypadku wzbogacania palladu, ponieważ wysokie stężenie siarki i niklu może stwarzać trudności w jego oznaczaniu. Współstrącanie redukcyjne jest szeroko stosowane w przypadku wzbogacania palladu i złota przy użyciu rtęci. Niewątpliwą zaletą tej metody jest możliwość efektywnego usunięcia kolektora z próbki przez odparowanie w  $300^\circ\text{C}$ . Należy jednak pamiętać o wcześniejszym usunięciu jonów chlorkowych, które często używane są przy roztwarzaniu próbki przed procesem współstrącania, ponieważ zapobiegają one redukcji rtęci tworząc chlorek rtęci(I)  $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$  i chlorek rtęci(II)  $(\text{HgCl}_2)$  (232,233).

Jak wcześniej wspomniano, procedura strącania może być także przeprowadzana w układzie ciągłym. Wykorzystując tą metodę można w selektywny sposób wygenerować kompleks platyny z pirolidynotiokarbaminianem amonu (APDC). Powstały osad adsorbuje się na ściankach reaktora i w kolejnym etapie procesu jest eluowany za pomocą metanolu. Uzyskany za pomocą tej metody współczynnik wzbogacenia wynosił 112, a otrzymana granica wykrywalności przy oznaczeniu za pomocą techniki GF AAS wynosiła  $0,01 \text{ ng mL}^{-1}$ . Opisaną procedurę wykorzystuje się do oznaczania Pt we krwi po podaniu pacjentom cisplatyny (234). Za pomocą strącania "on-line" można także oznaczać Pd(II), Rh(III) i Pt(IV) wytwarzając ich kompleksy z dietylotiomocznikiem. Podobnie jak w przypadku kompleksu platyny z APDC, następuje adsorpcja na ściankach reaktora, a następnie elucja metanolem, który w tym przypadku powinien być zakwaszony. Oznaczenie za pomocą ICP-TOF-MS pozwala uzyskać następujące granice wykrywalności: 0,54, 2,12 i  $0,36 \text{ ng L}^{-1}$  odpowiednio dla Pt, Rh i Pd. Metodę tą wykorzystuje się podczas badań moczu oraz surowicy (235).

Xindi Jin i Heping Zhu skutecznie wykorzystali metodę współstrącania z tellurem metali z grupy platynowców (PGE) i złota zawartych w próbkach geologicznych, przed oznaczeniem za pomocą techniki ICP-MS. Po rozтворzeniu próbek, usunięciu krzemionki i wstępnym ich oczyszczeniu przeprowadzili współstrącanie poprzez dodanie do gorącego roztworu próbki roztworu jonów telluru. Następnie doprowadzili roztwór do wrzenia i dodawali  $\text{SnCl}_2$  kroplami do pojawienia się żółtej barwy, świadczącej o tworzeniu się kompleksu. Po pojawieniu się koloru dodano określoną objętość chlorku cyny(II), w tym przypadku było to 4 mL 20% roztworu. Parametr tej dawki ma bardzo duży wpływ na odzysk oznaczanych metali, szczególnie w przypadku irydu, rutenu i złota. Wraz ze wzrostem objętości  $\text{SnCl}_2$  odzysk Ir, Ru oraz Au spada i dla 10 mL wynosi odpowiednio 76, 65 i 70%. Z tego powodu objętość 4 mL jest wartością optymalną, mimo że w przypadku Rh, Pd i Pt poprawne wyniki analizy daje dodatek 6 mL. Po dodatku chlorku cyny(II) roztwór gotuje się do pojawienia czarnego osadu i dodaje kolejną porcję roztworu telluru, w następstwie czego po kilkunastu minutach wygenerowana jest już odpowiednia forma osadu. Zastosowana metoda współstrącania pozwoliła uzyskać odzysk jonów platyny(IV), palladu(II), irydu(IV) i rodenu(III) w granicach 90% oraz jonów złota(III) i rutenu(III) około 80% (niższy odzysk tych pierwiastków powoduje prawdopodobnie proces parowania). Wzbogacenie jonów

w opisany sposób pozwoliło obniżyć granicę wykrywalności do 1, 1, 7, 1, 9 i 7 pg g<sup>-1</sup> odpowiednio dla Ru, Rh, Pd, Ir, Pt i Au (236). Zbliżoną procedurę współstrącania zastosowali Morcelli i współpracownicy do oznaczenia PGE i złota w próbkach geologicznych za pomocą wysoko rozdzielczej techniki ICP-MS. Otrzymane granice wykrywalności wynosiły odpowiednio: 0,07, 0,04, 0,1, 0,004, 0,03, 0,7 ng g<sup>-1</sup> dla Ru, Rh, Pd, Os, Ir oraz Pt (236,237).

Strącanie i współstrącanie stosowane w odpowiedni sposób, mogą prowadzić do wysokiego współczynnika wzbogacenia, a także przyczyniać się do wzrostu selektywności oraz obniżania granicy wykrywalności metody. Nie są to jednak metody wolne od wad, do których możemy zaliczyć między innymi: niedokładne rozdzielenie pierwiastków podczas strącania większej ilości osadu lub zatrzymywanie jonów, które powinny pozostawać w roztworze podczas współstrącania.

#### **4.6.2. Ekstrakcja w układzie ciecz - ciecz (LLE)**

Proces ekstrakcji LLE polega na przeniesieniu substancji rozpuszczonej w jednej fazie ciekłej do drugiej, niemieszającej się z pierwszą, fazy ciekłej. W większości przypadków jedną fazą jest roztwór wodny, a drugą rozpuszczalnik organiczny. Międzyfazowe przejście analitu zachodzi na drodze dyfuzji, na skutek różnicy stężeń i ma miejsce tak długo, aż osiągnięty zostanie stan równowagi. O podziale analitu między dwoma fazami ciekłymi decyduje współczynnik podziału  $K_d$  definiowany jako stosunek stężeń danej substancji w dwóch niemieszających się ze sobą rozpuszczalnikach w stanie równowagi. W przypadku, gdy wartość  $K_d \gg 1$  możliwe jest zastosowanie ekstrakcji jednostopniowej, natomiast niższa wartość współczynnika podziału powoduje, że wymagana jest ekstrakcja wielostopniowa. Szybkość i wydajność ekstrakcji w największym stopniu zależy od rodzaju wybranego rozpuszczalnika, który powinien charakteryzować się minimalną rozpuszczalnością w stosunku do drugiej fazy ciekłej, biernością chemiczną wobec analitu, dużym napięciem powierzchniowym, małą lepkością, niską temperaturą wrzenia, czystością, łatwością i bezpieczeństwem manipulacji oraz możliwością ilościowego oznaczenia analitów w nim rozpuszczonych. Ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz podzielić można na

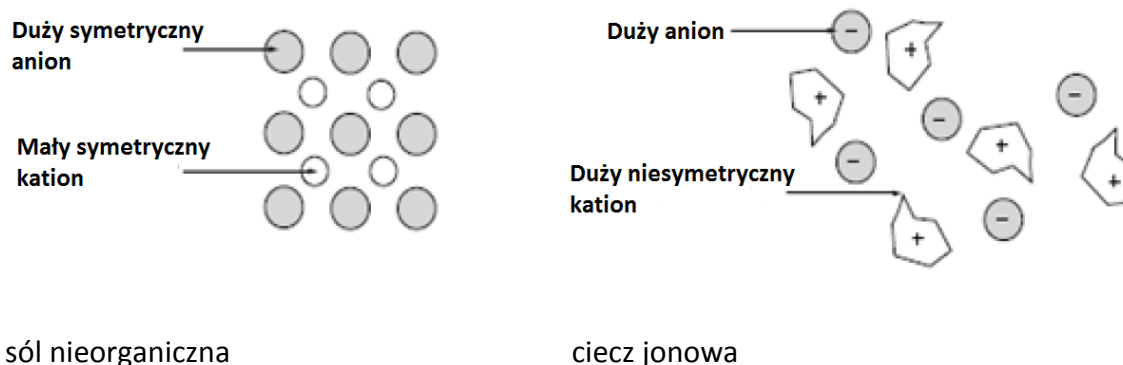
konwencjonalną, którą jest klasyczna LLE (dwie niemieszalne fazy ciekłe pozostające w kontakcie) oraz niekonwencjonalną, która może być realizowana poprzez separowanie dwóch faz z monofazowego roztworu powyżej danej temperatury (CPE) lub wykorzystanie tworzenia ciekłych membran (SLM). Metody niekonwencjonalne zostały stworzone ze względu na liczne wady metody klasycznej m.in. czasochłonność, duże zużycie rozpuszczalników organicznych i próbki oraz tworzenie się emulsji (238).

Jony metali szlachetnych mogą być z powodzeniem wzbogacane techniką LLE, ponieważ łatwo tworzą kompleksy z organicznymi odczynnikami kompleksującymi. Substancje organiczne ekstrahujące jony PGE oraz Au powinny posiadać atomy z wolną parą elektronową lub grupę, która jest łatwo protonowana w środowisku kwaśnym. Zazwyczaj stosowane są: ditizon, pochodne mocznika, trifenylfosfina, ditiokarbaminiany i dimetyloglioksym. Niestety, szczególnie w przypadku jonów platyny, kinetyka ekstrakcji jest powolna, a w celu ilościowego odzysku trzeba ją powtarzać kilkakrotnie (231,232).

Przykładem wykorzystania klasycznej ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz może być wzbogacanie Au(III) z wykorzystaniem pochodnej eteru koronowego ODBOCA, w celu późniejszych oznaczeń spektrofotometrycznych. Wytworzony kompleks Au-ODBOCA został wyekstrahowany z lekko kwaśnego roztworu (pH=5) do chloroformu, po czym zmierzona została absorbancja za pomocą spektrofotometru UV-Vis. Zastosowana metoda pozwoliła na uzyskanie współczynnika wzbogacenia równego 200. Granica wykrywalności wyniosła  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , a odzysk był ilościowy. Stwierdzono, że miarodajne rezultaty daje stosunek jonów metalu do ligandu 1:2. Zastosowana metoda okazała się szybka, dokładna, precyzyjna i selektywna. Może być ona z powodzeniem stosowana do oznaczania jonów Au(III) w wodach i rudach (239).

Innym przykładem wzbogacania jonów złota(III) za pomocą ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz jest ich oddzielenie w postaci kompleksów  $\text{AuCl}_4^-$  i  $\text{AuBr}_4^-$  przy użyciu cieczy jonowej. Sposób ten eliminuje stosowanie klasycznych organicznych rozpuszczalników. Ciecze jonowe to grupa rozpuszczalników, składających się z dużych organicznych, niesymetrycznych kationów oraz dużych anionów organicznych lub nieorganicznych. Nie wykazują one cech większości soli, ponieważ znaczny rozmiar kationu utrudnia krystalizację. Porównanie budowy soli nieorganicznej i cieczy jonowej przedstawia Rysunek 8. Charakterystyczne właściwości tej grupy rozpuszczalników

(niska prężność pary, duża lepkość, postać cieka w szerokim zakresie temperatur, rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz właściwości rozpuszczające w stosunku do wielu substancji) powodują, że mogą być one szeroko stosowane. Papaiconomou zastosował do ekstrakcji anionów  $\text{AuCl}_4^-$  i  $\text{AuBr}_4^-$  ciecze jonowe składające się z anionów halogenkowych albo bis(trifluorometylosulfonylo)imidowych oraz kationów 1-oktylo-3-metyloimidazolinowych, 1-oktylopirydyniowych lub 1-metylo-1-oktylopirolidynowych. Dla wszystkich badanych układów uzyskano usunięcie anionów złocianowych z roztworów wodnych z wydajnością ekstrakcji w zakresie 78-98,4%. Nieco lepsze wyniki otrzymano dla anionu  $\text{AuBr}_4^-$ . Opisana metoda stanowi obiecujący sposób usuwania jonów złota(III) z roztworów wodnych (240). Ta sama grupa autorów zaproponowała także procedurę ekstrakcji jonów platyny w postaci kompleksów  $\text{PtX}_6^{2-}$  (gdzie  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  lub  $\text{SCN}^-$ ) przy użyciu cieczy jonowych (241).



**Rysunek 8.** Schemat budowy typowej soli nieorganicznej i cieczy jonowej [10].

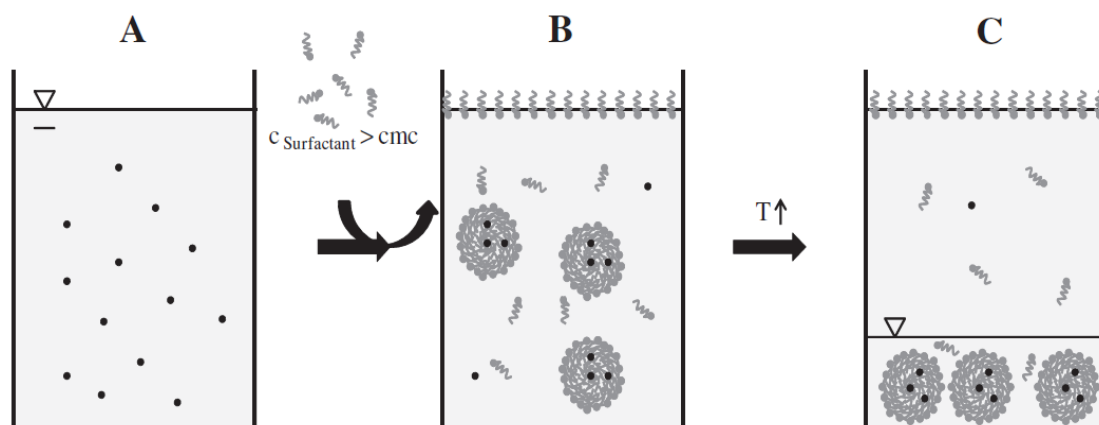
Kolejnym przykładem klasycznej ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz jest wzbogacanie jonów palladu(II) przy zastosowaniu chloroformu jako fazy organicznej oraz dimetylogliksymu jako czynnika kompleksującego. Po ekstrakcji chloroform był odparowany do sucha z mieszaniną kwasu solnego i azotowego(V), a pozostałość była rozpuszczana w rozcieńczonym HCl. Metoda ta pozwoliła na osiągnięcie granicy wykrywalności  $0,95 \text{ ng mL}^{-1}$ , przy zastosowaniu GF AAS jako techniki oznaczania. Niestety dużą wadą okazała się współekstrakcja innych pierwiastków, takich jak: miedź, żelazo czy ołów (242).

#### 4.6.3. Ekstrakcja w punkcie zmętnienia (CPE)

W ekstrakcji w punkcie zmętnienia (ang. *Cloud point extraction*) wykorzystuje się właściwości surfaktantów i najczęściej stosowana jest do ekstrakcji analitów słabo rozpuszczalnych w wodzie. Surfaktanty są to cząsteczki o charakterze amfifilowym, co znaczy, że posiadają część hydrofobową (łańcuchy węglowe) i hydrofilową (polarne grupy funkcyjne). Substancje o takiej budowie po przekroczeniu pewnej wartości stężenia (CMC) mają zdolność do agregacji w micle. W przypadku, gdy stężenie jest wyższe, ustala się równowaga pomiędzy agregatami i wolnymi cząsteczkami. Tworzące się micle mogą zamknąć w swoim wnętrzu różnego rodzaju substancje, w tym także jony metali szlachetnych.

W celu przeprowadzenia ekstrakcji w punkcie zmętnienia w pierwszym etapie do roztworu zawierającego analit dodaje się odpowiedniego surfaktantu, tak by jego stężenie przekraczało krytyczne stężenie micelizacji. Układ początkowo jest monofazowy. Następnie zmianie ulega jego temperatura, powinien być ogrzewany jeśli stosowane są surfaktanty niejonowe i ochładzany, gdy używane są amfoteryczne, aż osiągnięta zostanie temperatura punktu zmętnienia. Wtedy układ zaczyna się rozdzielać na dwie fazy, jedna z nich ma małą objętość i jest bogata w surfaktant (wraz z zamkniętym w micelach analicie), natomiast druga to faza wodna, posiadająca niewiele surfaktantu i dużą objętość. Po grawitacyjnym rozdzieleniu faz, który można przyspieszyć stosując wirowanie, oddziela się od siebie. W przypadku gdy efektywność ekstrakcji jest niezadowalająca można powtórzyć proces poprzez dodanie do fazy wodnej kolejnej porcji surfaktantu. Ze względu na wysoką gęstość fazy organicznej przed oznaczeniem analitu konieczne jest jej rozcieńczenie. Do tego celu najczęściej stosuje się wodę, metanol, etanol i kwasy nieorganiczne. Etapy procesu CPE przedstawia Rysunek 9. Separacja tego typu zapewnia bardzo wysoki współczynnik wzbogacenia, a ponadto w porównaniu z LLE metoda ta nie jest tak kosztowna oraz zużywa mniejsze ilości reagentów, które są bezpieczniejsze i mniej toksyczne od rozpuszczalników organicznych. Ważne jest także to, że CPE nie wymaga specjalistycznej aparatury, potrzebny sprzęt można praktycznie znaleźć w każdym laboratorium. Na współczynnik wzbogacenia w procesie ekstrakcji do punktu zmętnienia wpływają: długość łańcucha alkilowego surfaktantu, stężenie surfaktantu,

czas reakcji, temperatura, pH oraz dobór odpowiedniego odczynnika kompleksującego (231).



**Rysunek 9.** Etapy procesu CPE: A) roztwór zawierający hydrofobowe anality, B) tworzenie miceli po dodatku surfaktantu, C) separacja faz po ogrzaniu roztworu.

Lian i in. wykorzystali ekstrakcję w punkcie zmętnienia do wzbogacania Pd(II), Pt(IV) i Au(III). użytym surfaktantem był Tergitol TMN-6, który ma niską temperaturę punktu zmętnienia, wysoką gęstość, co umożliwia zastosowanie wirowania w celu separacji faz, jest przyjazny dla środowiska oraz niedrogi. Ekstrakcja została przeprowadzona po skompleksowaniu analizowanych jonów za pomocą pirolidyno-ditiokarbaminianu amonu (APDC). Obecność w jego strukturze donorowych atomów azotu i siarki oraz sprzężonych wiązań  $\pi$  umożliwia wytworzenie stabilnych kompleksów z Pt(IV), Pd(II) i Au(III). Optymalnym stężeniem surfaktantu oraz czynnika kompleksującego okazało się odpowiednio 0,2% oraz  $1,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Na proces ekstrakcji wpływ miało także pH roztworu, w tym przypadku za optymalne uznano pH=4 jednostki. Otrzymane współczynniki wzbogacania wyniosły 26, 16 i 30 odpowiednio dla Pt(IV), Pd(II) i Au(III). Natomiast osiągnięte granice wykrywalności przy użyciu techniki F AAS to 1,4, 2,8 i  $1,2 \text{ ng mL}^{-1}$  dla platyny, palladu i złota. Metoda okazała się niezwykle skuteczna, selektywna, a także przyjazna środowisku (243).

Bakircioglu zastosował ekstrakcję w punkcie zmętnienia w celu wzbogacenia jonów Pd(II) przed oznaczeniem w próbkach środowiskowych metodą przepływowo-wstrzykowej F AAS. Początkowo jony palladu(II) były kompleksowane z dimetyloglioksymem, a następnie dodawany był surfaktant Triton X-114, który wytwarzając micle zamykał w ich wnętrzu utworzony kompleks. Ogrzanie roztworu do



temperatury 60°C, skutkowało wytworzeniem się dwóch faz, po czym roztwór przepływał z prędkością 4,6 mL min<sup>-1</sup> w układzie przepływowo-wstrzykowym. Bogata w analit faza ulegała retencji przy pH=6 na mikrokolumnie wypełnionej wełną zwierzęcą. Następnie jony palladu(II) wypłukiwane były 1 mol L<sup>-1</sup> kwasem azotowym(V) w metanolu i kierowane bezpośrednio do nebulizera F AAS. Współczynnik wzbogacenia jaki uzyskano w ten sposób wynosił 51, a granica wykrywalności 1,0 ng mL<sup>-1</sup>. Uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność ekstrakcji CPE w układzie "on-line", w połączeniu z techniką F AAS. Zastosowana metoda charakteryzowała się dużą selektywnością, szybkością, efektywnością ekstrakcji, a także brakiem toksycznych odczynników odpadowych (244).

#### **4.6.4. Ekstrakcja z użyciem unieruchomionych membran ciekłych (SLM)**

W celu zmniejszenia ilości toksycznych rozpuszczalników organicznych stosowanych w ekstrakcji ciecz-ciecz stosuje się układy unieruchomionych ciekłych membran. W takim systemie bardzo mała ilość substancji organicznej umieszczona jest na obojętnym podłożu i tworzy membranę pomiędzy dwoma fazami wodnymi, co skutkuje powstaniem układu trójfazowego. Substancje, które mają być wydobyte z fazy donorowej w wyniku różnicy stężeń przechodzą do fazy organicznej, a z niej są ponownie ekstrahowane do cieczy akceptorowej (także w wyniku tworzenia się gradientu stężeń). Pełna separacja analitów, bazująca na tej metodzie, możliwa jest jedynie wtedy, gdy występują one w dwóch formach: niejonowej w fazie donorowej oraz jonowej w fazie akceptorowej (zapobiega to ponownemu przechodzeniu analitów do części organicznej), co można regulować zmianą pH roztworów wodnych. Ze względu na konieczność występowania dwóch form analitów, metoda ta nie może służyć do wzbogacania analitów o ładunku obojętnym. Dodatkowo, na skutek niewielkich ilości fazy organicznej, nie może ona także służyć do ekstrakcji analitów o dużych rozmiarach. W przypadku, gdy opisany sposób nie daje zadowalających wyników (np. zbyt mała rozpuszczalność analitów) stosowane są specjalne nośniki, co pozwala na zwiększenie szybkości wymiany masowej oraz selektywności. Dzięki przenośnikom można także oznaczać substancje obdarzone trwałym ładunkiem (np. jony metali szlachetnych). Ruchomy przenośnik dodany do membrany powinien

łączyć się z ekstrahowaną substancją w fazie donorowej i być w niej trwałe, a także rozpuszczać się w fazie organicznej i ulegać rozpadowi w fazie akceptorowej, gdzie analit powinien zostać uwolniony. Największą wadą ekstrakcji SLM jest niestabilność membrany wynikająca z różnicy ciśnień po obu jej stronach. Może ona powodować wzajemne mieszanie się faz. W celu zwiększenia stabilności proponuje się żelowanie powierzchni membrany, niestety może to być przyczyną spadku współczynnika dyfuzji (231).

Znanych jest wiele układów zawierających ciekłe membrany i stosowanych do separacji jonów metali szlachetnych. Fontas i in. przeprowadzili selektywną ekstrakcję jonów Au(III), Pd(II) i Pt(IV) w układzie SLM, przy zastosowaniu pochodnych tiokaliks[4]arenu. Związek ten w wyniku rozpuszczenia w eterze 2-nitrofenylo-oktylowym tworzył ciekłą membranę. Dodatek jonów tiocyjanianowych do roztworu fazy akceptorowej umożliwił transport wymienionych jonów pierwiastków z roztworu chlorkowego. Zachodzący proces ekstrakcji tłumaczy się tworzeniem pary jonowej pomiędzy kompleksem chlorkowym metalu i jonoforem. W przypadku jonów złota(III) ekstrakcja była ilościowa, natomiast w przypadku palladu(II) i platyny(IV) wynosiła odpowiednio 57 i 26% (245).

Ruhela i wsp. zaproponowali zastosowanie SLM do wzbogacenia jonów Pd(II). W tym przypadku użytym nośnikiem był N,N,N',N'-tetra-(2-etyloheksylo)-tiodiglikoamid (T(2EH)TDGA) w n-dodekanie o stężeniu  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Proces ekstrakcji trwał 2 h i skutkował ilościowym transportem jonów palladu(II). Roztwór, z którego prowadzono ekstrakcję był zakwaszony kwasem azotowym(V) do stężenia  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , wartość tego stężenia w znaczny sposób wpływała na wynik ekstrakcji jonów Pd(II). Roztworem akceptorowym był  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  tiomocznik w  $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ . Badano także wpływ grubości membrany i wielkości jej porów na uzyskane wyniki ekstrakcji. Aktynowce, lantanowce i inne jony obecne w próbce nie zostały przetransportowane przez membranę, co umożliwiało użycie metody w stosunku do próbek o złożonym składzie (246).

Jony palladu(II) można wzbogacić także za pomocą SLM używając, jako nośnika siarczku triizobutylofosfiny (Cyanex 471). Stwierdzono, że po dodaniu niewielkiej ilości jonów  $\text{SCN}^-$  nośnik ten umożliwiał selektywny transport jonów Pd(II) z roztworów, w których obecne były także jony Pt(IV) oraz Rh(III). Dobra selektywność jest

niewątpliwą zaletą tego układu, ponieważ wymienione jony metali zazwyczaj obecne są w próbkach jednocześnie i bardzo często występują trudności w ich rozdzielaniu. Zastosowanym rozpuszczalnikiem organicznym była dekalina zapewniająca stabilność membrany (247).

#### **4.6.5. Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)**

Po raz pierwszy ekstrakcję do fazy stałej przeprowadzono w 1949 roku w celu oznaczania śladowych zanieczyszczeń w wodach. Od tamtego czasu technika ta ulegała wielu modyfikacjom i znacznie się rozwinęła. Ogólna idea SPE polega na przeniesieniu danego analitu z fazy ciekłej (lub gazowej) do fazy stałej. Zastosowanie odpowiednich adsorbentów umożliwia selektywne zatrzymywanie analitów w fazie stałej, a następnie ich eluowanie z powierzchni adsorbenta za pomocą odpowiednich roztworów. Głównym celem techniki SPE jest oddzielenie i wzbogacenie analitów z próbek o znacznej objętości, w których pierwiastki znajdują się na poziomie  $\text{mg kg}^{-1}$ , a nawet  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Ponadto pozwala ona także na oczyszczenie próbki poprzez usunięcie przeszkadzających składników matrycy, frakcjonowanie składników próbki, przechowywanie nietrwałych w roztworze analitów oraz ich derywatyzację.

W procesie ekstrakcji do fazy stałej kluczowe znaczenie ma wybór odpowiedniego adsorbentu, jego rodzaj determinuje adsorpcję oznaczanego analitu oraz innych substancji zawartych w badanej próbce. Przy wyborze adsorbentu należy kierować się jego właściwościami chemicznymi i fizycznymi. Dobrze dobrany adsorbent powinien charakteryzować się odpowiednio wysoką selektywnością i pojemnością w stosunku do analitu, nie wykazując jednocześnie powinowactwa do innych składników zawartych w próbce, a także charakteryzować się szybką kinetyką procesu sorpcji i elucji. Ważnym aspektem jest także analiza oddziaływań występujących pomiędzy rozpuszczalnikiem oraz złożem. Najczęściej spotykaną sytuacją w SPE jest obecność polarnego adsorbentu i rozpuszczalnika o znacznie mniejszej polarności, jest to tak zwany normalny układ faz, a występujące w nim oddziaływania to oddziaływania typu dipol-dipol, typu  $\pi$ - $\pi$  lub mostki wodorowe. W sytuacji, gdy rozpuszczalnik wykazuje wyższą polarność niż adsorbent (odwrócony układ faz) obecne są oddziaływania Van der Waalsa i oddziaływania hydrofobowe. Na wspomnianych

oddziaływaniach opierają się dwa główne mechanizmy retencji analitów. Oprócz nich zatrzymywanie substancji może zachodzić także na drodze oddziaływań jonowych między przeciwnie naładowanymi grupami funkcyjnymi adsorbowanych substancji i złożeń. Wzbogacanie może mieć miejsce także w przypadku stosowania adsorbentów biologicznych.

Ekstrakcja do fazy stałej może być prowadzona w układzie "off-line" oraz "on-line". Pierwsza z wymienionych technik pozwala na wielokrotne badanie określonego ekstraktu oraz analizę kilku próbek jednocześnie. Z kolei technika on-line zapewnia krótszy czas trwania ekstrakcji. Dodatkowo uzyskiwane są wyższe odzyski, co może wynikać z mniejszej ilości wykonywanych manualnie czynności i automatyzacji analizy zmniejszającej ryzyko wyłączenia błędów. Zaletami SPE w porównaniu do klasycznej ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz są między innymi skrócenie czasu trwania procesu, spadek ilości zużycia rozpuszczalników organicznych, wyższe współczynniki wzbogacenia, brak problemu tworzących się emulsji, łatwość automatyzacji, możliwość zastosowania w terenie, zapewnienie wysokiej selektywności poprzez dobór odpowiedniego adsorbentu, a także wysoka odtwarzalność wyników (232,248).

Znanych jest bardzo wiele adsorbentów stwarzających możliwość wzbogacania jonów metali szlachetnych. Ścisła klasyfikacja tych materiałów według mechanizmów ich działania jest bardzo trudna, ponieważ główne procesy odpowiadające za wiązanie jonów metali tj. wymiana jonowa, adsorpcja oraz efekty chelatacyjne mogą występować równocześnie. W pracy przedstawione zostaną grupy adsorbentów najczęściej stosowane do wzbogacania jonów metali szlachetnych, tj. żywice jonowymienne, adsorbenty kompleksotwórcze, materiały węglowe, biosorbenty oraz omówione w poprzednim rozdziale materiały z odwzorowaniem jonowym.

#### **4.6.5.1. Żywice jonowymienne**

Żywice jonowymienne jak sama nazwa wskazuje są to materiały, których główny mechanizm działania opiera się na wymianie jonowej. W przypadku jonów metali szlachetnych najczęściej używane są anionity, ponieważ zarówno platyna, pallad, jak i złoto występują w postaci stabilnych anionowych kompleksów chlorkowych. Większość pozostałych metali matrycowych tworzy niestabilne

kompleksy anionowe lub kompleksy kationowe, które nie są zatrzymywane na stosowanych adsorbentach. Zarówno wysokie powinowactwo silnie zasadowych anionitów w stosunku do kompleksów chlorkowych, jak i niskie powinowactwo żywic kationowymiennych w stosunku do tych kompleksów może być wykorzystane w celu separacji jonów platyny(IV) i (II), palladu(II) oraz złota(III) od pierwiastków matrycowych. Użycie kationitów wymaga zastosowania do rozdziału niezwykle dużych kolumn, tak aby wszystkie pierwiastki matrycowe zostały na nich zatrzymane. Często, w celu poprawy retencji dodatnio naładowanych kompleksów, do próbek dodawane są także czynniki kompleksujące. Metale szlachetne w postaci kompleksów chlorkowych nie są zatrzymywane na adsorbentach tego typu, co zapewnia ich skuteczny rozdział (232,249–251).

Zastosowanie silnie zasadowych żywic anionowymiennych zapewnia retencję kompleksów chlorkowych platyny, palladu i/lub złota na zastosowanych materiałach. Najczęściej stosowanymi adsorbentami z tej grupy są związki posiadające w swojej budowie azot czwartorzędowy np. Dowex 1-X8 czy AG 1-X8 (252–258). W literaturze znaleźć można także przykłady zastosowań adsorbentów z pierwszo i drugorzędowymi grupami aminowymi, które charakteryzują się nieco słabszymi właściwościami zasadowymi np. Amberlite IRA 93, AH-31, Duolite S 37 (259–263). Wadą stosowania żywic anionowymiennych jest brak selektywności w stosunku do chlorkowych kompleksów metali szlachetnych, ponieważ zatrzymywane są także ujemnie naładowane kompleksy fluorkowe wytwarzane na przykład przez glin, tytan, wanad czy cyrkon. Dodatkowo jony metali szlachetnych w postaci kompleksów chlorkowych mogą być zatrzymywane na anionitach w tak silny sposób, że ich ponowny odzysk jest niemożliwy lub ma miejsce jedynie podczas zastosowania mieszaniny gorących kwasów. Niestety takie działanie związane jest ze zniszczeniem używanych żywic, co nie tylko uniemożliwia ich ponowne zastosowanie, ale także, ze względu na pojawienie się grup organicznych w roztworze, może być źródłem interferencji na etapie oznaczania.

Efektywność oddzielania platyny, palladu i/lub złota za pomocą żywic jonowymiennych w dużej mierze zależy od odpowiedniej formy chemicznej pierwiastków. Tworzenie się hydroksykompleksów o mniejszym ładunku w wyższym pH skutkuje spadkiem adsorpcji. Także występowanie analitu w różnej postaci np. na

różnych stopniach utlenienia może stwarzać trudności w całkowitym oddzieleniu metali, ponieważ metale na niższym stopniu utlenienia są słabiej wiązane przez anionowe żywice jonowymienne. Z tego względu przed zadozowaniem próbki na kolumnę proponuje się przeprowadzenie całości analitu na wyższy stopień utlenienia (264,265).

#### **4.6.5.1. Adsorbenty kompleksotwórcze**

Jony metali szlachetnych mogą być wzbogacane w wyniku wytwarzania kompleksów z grupami funkcyjnymi stosowanych adsorbentów. Materiały kompleksotwórcze to bardzo duża grupa adsorbentów obejmująca polimery organiczne lub materiały nieorganiczne z kowalencyjnie lub niekowalencyjnie związaną grupą funkcyjną. Tworzenie wiązania kowalencyjnego między matrycą, a grupą kompleksującą zazwyczaj zachodzi w sposób analogiczny do procesu polimeryzacji. Najczęściej wykorzystywanymi matrycami są: polistyren i jego kopolimery z diwinylobenzenem, polimetakrylan glicydyli, poliwinylpirydyna, alkohol poliwinylowy, celuloza itp.(266–269). Natomiast adsorbenty z grupą funkcyjną związaną w sposób niekowalencyjny otrzymywane są zazwyczaj przy użyciu żeli krzemionkowych, matryc polimerowych, pian poliuretanowych itp.(234,269–271). W tym przypadku oddziaływanie grupa funkcyjna – matryca zachodzi w wyniku wymiany jonowej lub fizycznej adsorpcji (272). Metale szlachetne w silnie kwaśnych roztworach mogą tworzyć kompleksy z ligandami zawierającymi azot, siarkę, fosfor, a także tlen. W głównej mierze stosowane są adsorbenty posiadające grupy imidazolowe, pirazolowe, tiazolowe, pirydynowe, aminowe, azowe, amidowe, tiolowe, tiokarbaminowe oraz tioeterowe (232,269). Powszechnie stosowane do wzbogacania jonów metali szlachetnych z różnych próbek środowiskowych są także materiały typu POLYORGS posiadające różnego rodzaju grupy funkcyjne (273). Selektowność zastosowanego materiału zależy od rodzaju grupy funkcyjnej oraz formy jej występowania w danym roztworze. Warto zauważyć, że w porównaniu z adsorbentami bazującymi jedynie na mechanizmie wymiany jonowej, materiały kompleksotwórcze będą charakteryzowały się znacznie wyższą selektywnością w stosunku do określonego jonu metalu. Pojemność sorpcyjna, kinetyka, a także mechaniczna i chemiczna

stabilność adsorbentu w dużej mierze zależą od użytej matrycy materiału oraz postaci adsorbentu (proszek, granulki, włókna itp.). Na właściwości sorpcyjne oraz selektywność zastosowanego materiału ma wpływ także sposób syntezy. Mimo wielu zalet, materiały te posiadają także pewne ograniczenia. Badania właściwości żeli krzemionkowych impregnowanych różnego rodzaju grupami funkcyjnymi posiadającymi tlen, siarkę i azot wykazały, że jedynie 20-50% chemicznie związanych ugrupowań jest zdolnych do adsorpcji jonów metali szlachetnych (274). Z kolei zastosowanie ditiokarbaminianów ogranicza się do lekko kwaśnego lub obojętnego środowiska oraz zachowania warunków nieutleniających podczas oznaczania, aby uniknąć strącania (232). Adsorbenty kompleksotwórcze stanowią największą grupę materiałów stosowanych do wzbogacania jonów metali szlachetnych.

#### **4.6.5.2. Materiały węglowe**

W celu wzbogacania jonów platyny(IV), palladu(II) oraz złota(III) często stosowany jest także węgiel aktywny. Posiada on wiele zalet, do których zaliczyć należy dobrze poznaną strukturę mikroporowatą, dużą powierzchnię właściwą oraz znaczny stopień reaktywności powierzchni. Wzbogacanie jonów metali szlachetnych na węglu aktywnym związane jest z występowaniem trzech głównych mechanizmów: tworzenia kompleksów w obecności czynników kompleksujących, redukcji stopnia utlenienia adsorbowanych jonów oraz wymiany jonowej na powierzchni adsorbentu. Dominujący mechanizm zatrzymywania pożądaných analitów na węglu aktywnym, a także jego pojemności sorpcyjne i selektywność w głównym stopniu zależą od rodzaju surowców użytych do syntezy węgla oraz zastosowanej procedury otrzymywania (258,275–278).

Znajdującym szerokie zastosowanie adsorbentem są także nanorurki węglowe. Materiały te to arkusze grafenowe zwinięte w rurki o nanometrowej średnicy. Ich długość ma większy wymiar, zazwyczaj wyrażany w mikrometrach, choć stwierdzono, że może ona dochodzić nawet do 20 cm. Poszczególne struktury mogą różnić się między sobą średnicą, długością czy kątem skrętności. Nanorurki węglowe zostały docenione ze względu na właściwości takie jak duża powierzchnia właściwa, wysoki współczynnik sprężystości podłużnej, odporność na rozciąganie, wysoka przewodność cieplna, zdolności magazynowania, specyficzna morfologia oraz unikatowe właściwości

elektronowe. Dodatkowo powierzchnia nanorurek węglowych może być modyfikowana grupami organicznymi różnego rodzaju, co zwiększa możliwości adsorpcyjne powierzchni, reguluje ładunek powierzchni oraz zapewnia wzrost selektywności adsorpcji wybranych analitów (279,280).

#### **4.6.5.3. Biosorbenty**

W przypadku procesu biosorpcji adsorbentami stosowanymi w celu wzbogacania i/lub oddzielania jonów metali są algi, grzyby, drożdże lub bakterie. Dwa główne mechanizmy pozwalające na odzysk metali przy użyciu biomasy to bioakumulacja i biosorpcja. Pierwszy z wymienionych procesów polega na przenikaniu i magazynowaniu jonów metali wewnątrz komórek bakterii lub grzybów, proces ten zależny jest od aktywności metabolicznej organizmów żywych. Biosorpcja natomiast, jest niezależna od aktywności metabolicznej organizmów żywych, dzięki czemu jest procesem niezwykle szybkim, a polega na adsorpcji jonów metali na powierzchni błony komórkowej organizmów żywych. Wiązanie jonów metali może zachodzić na drodze wymiany jonowej, adsorpcji, kompleksowania, strącania czy też krystalizacji. Tak różnorodny mechanizm związany jest z obecnością na powierzchni błon komórkowych karboksylowych, aminowych, fosforanowych, siarczanowych, hydroksylowych oraz wielu innych grup funkcyjnych. Biosorpcja metali śladowych poprzez mikroorganizmy może być przeprowadzona zarówno w sposób statyczny, jak i dynamiczny. Główną wadą układu statycznego jest problem z późniejszym rozdzieleniem ciała stałego i roztworu, konieczność wielokrotnej ekstrakcji metali o niskim współczynniku podziału oraz problem z możliwością ponownego wykorzystania biomasy. W przypadku stosowania biosorbentów w układzie przepływowym muszą one zostać unieruchomione na odpowiednich nośnikach, co zapewnia im lepsze właściwości mechaniczne takie jak wytrzymałość, sztywność oraz porowatość (232,280).

Oprócz wymienionych grup adsorbentów niezwykle ważną rolę w etapie wzbogacania i/lub rozdzielania metali szlachetnych pełnią materiały z odwzorowaniem jonowym, których charakterystyka została opisana w rozdziale 1. Przykłady zastosowań SPE, przy użyciu adsorbentów różnego typu, w celu wzbogacania jonów metali szlachetnych przed ich oznaczeniem metodą AAS zostały zestawione w Tabeli 9.



**Tabela 9.** Metale szlachetne oznaczane za pomocą AAS po wcześniejszym wzbogaceniu za pomocą SPE.

| Rodzaj próbki                                  | Oznaczany analit | Adsorbent                                                                                 | Technika oznaczania | Granica wykrywalności /zakres liniowy              | Lit.      |
|------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|-----------|
| Skały, osady, gleby                            | Au               | Spheron Thiol 1000<br>(grupy tiolowe)                                                     | GF AAS              | 0,5 ng g <sup>-1</sup>                             | (281)     |
| Pył drogowy, aerosol                           | Pd               | Żel krzemionkowy modyfikowany grupami N,N-dietylo-N'-benzylotiomocznikowymi               | GF AAS              | 4 ng g <sup>-1</sup>                               | (282,283) |
| Próbki metalurgiczne i geologiczne             | Ag, Au, Pd, Pt   | Żel krzemionkowy modyfikowany difenylotiomocznikiem                                       | F AAS               | Ag 0,33; Au 3,2; Pd 4,7; Pt 69 ng mL <sup>-1</sup> | (284)     |
| Próbki przemysłowe                             | Pt               | Żel krzemionkowy modyfikowany tiomocznikiem                                               | F AAS               | 0,06 µg mL                                         | (285)     |
| Pył drogowy, szlam anodowy, katalizator, skała | Pd               | Żel krzemionkowy modyfikowany dimetylogliksymem                                           | F AAS<br>GF AAS     | 1,2 µg L <sup>-1</sup><br>0,4 µg L <sup>-1</sup>   | (286)     |
| Pył drogowy, rudy platyny                      | Pd               | Fulereny C60 modyfikowane pirolidynoditiokarbaminianem amonu                              | GF AAS              | 0,044 ng mL <sup>-1</sup>                          | (287)     |
| Woda przemysłowa                               | Pd               | Żel krzemionkowy modyfikowany tiorydazyną                                                 | F AAS               | 12 µg L <sup>-1</sup>                              | (288)     |
| Próbki wodne, roślinne, glebowe, katalizatorów | Pt               | Żel krzemionkowy modyfikowany 1,5-bis(di-2-pirydylo)-metylenotiokarbohydrazidem (DPTH-SG) | GF AAS              | 0,8 ng g <sup>-1</sup>                             | (289)     |

|                                      |            |                                                                                   |              |                                                                                                                        |       |
|--------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Próbki środowiskowe, katalizatorów   | Rh         | Dowex 1-X8 modyfikowany 1,5-bis(2-pirydylo)-sulfofenylo-metylenotio-karbohydrydem | GF AAS       | 0,3 ng mL <sup>-1</sup>                                                                                                | (290) |
| Katalizatory, mieszaniny syntetyczne | Pd         | Naftalen modyfikowany 1,5-difenylokarbazonem                                      | F AAS        | 4 µg L <sup>-1</sup>                                                                                                   | (291) |
| Leki                                 | Pt         | Celuloza modyfikowana 2,2'-diamino-dietyloaminą                                   | GF AAS       | 0,1 µg g <sup>-1</sup>                                                                                                 | (251) |
| Próbki geologiczne                   | Au, Ag, Pd | Węgiel aktywowany                                                                 | F AAS        | Au 0,02; Ag 0,007; Pd 0,014 µg mL <sup>-1</sup>                                                                        | (292) |
| Próbki środowiskowe                  | Pt, Pd     | Biosorbenty                                                                       | GF AAS       | 0,2 ng mL <sup>-1</sup>                                                                                                | (293) |
| Próbki geologiczne                   | Pt         | Purolite S-920                                                                    | GF AAS       | 0.81 µg L <sup>-1</sup><br>8.7 × 10 <sup>-6</sup> µg g <sup>-1</sup> (w zależności od zastosowanej techniki dozowania) | (294) |
| Próbki geologiczne                   | Pt         | SBA-15 modyfikowany grupami tiolowymi                                             | GF AAS       | -                                                                                                                      | (295) |
| Próbki geologiczne                   | Au         | Nanorurki węglowe utlenione 8 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>                | HR-CS GF AAS | 2,24 × 10 <sup>-6</sup> µg g <sup>-1</sup>                                                                             | (296) |
| Pył drogowy                          | Pd         | drożdże <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> immobilizowane na alginianie wapnia       | GF AAS       | 7 ng g <sup>-1</sup>                                                                                                   | (297) |
| Próbki środowiskowe                  | Pd         | Żywica Diaion SP700                                                               | GF AAS       | 0,008 µg L <sup>-1</sup>                                                                                               | (298) |

|                                                                          |            |                                                                                                         |        |                                                                                                        |       |
|--------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Próbki geologiczne                                                       | Au, Pd, Pt | Adsorbent hybrydowy złożony z włókien celulozowych, węgla aktywnego i żywicy anionowymiennej Dowex 1-X8 | GF AAS | 0,008 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Au),<br>0,017 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Pd)<br>0,014 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Pt) | (299) |
| Woda wodociągowa,<br>woda jeziorna,<br>woda ściekowa i próbki kopalniane | Au, Pd, Pt | Magnetyczne polieciecze jonowe modyfikowane grupami tiolowymi i bis(trifluorometylodulfonylo)aminowymi  | GF AAS | 0,019 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Au),<br>0,022 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Pd)<br>0,107 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Pt) | (300) |
| Próbki geologiczne                                                       | Pt         | Węgiel aktywny                                                                                          | GF AAS | 0,096 $\mu\text{g g}^{-1}$                                                                             | (301) |
| Próbki geologiczne                                                       | Au         | Węgiel aktywny                                                                                          | GF AAS | 0,004 $\mu\text{g L}^{-1}$                                                                             | (302) |
| Próbki geologiczne                                                       | Au         | SBA-15 modyfikowany grupami rodankowymi z odwzorowanymi jonami Au(III)                                  | GF AAS | 0,002 $\mu\text{g g}^{-1}$                                                                             | (166) |

---

#### **4.7. Metody oznaczania metali szlachetnych**

Ze względu na szerokie zastosowanie metali szlachetnych w wielu dziedzinach przemysłu oraz ich negatywny wpływ na zdrowie człowieka, konieczna jest kontrola zawartości tych pierwiastków w próbkach rzeczywistych. Skomplikowany skład próbek tych próbek, a także niezwykle niska zawartość metali szlachetnych powoduje, że bezpośrednie ich oznaczanie nie zawsze jest możliwe. Absorpcyjna spektrometria atomowa, atomowa spektrometria emisyjna oraz spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie w połączeniu z ekstrakcją do fazy stałej są najczęściej stosowanymi i najlepiej rozwiniętymi metodami służącymi do oznaczania metali szlachetnych w próbkach skał, gleb, odpadów przemysłowych, wód i wielu innych. Poniżej pokrótce opisano wymienione techniki analityczne oraz przykłady ich zastosowań do oznaczania metali szlachetnych w różnego rodzaju próbkach.

##### **4.7.1. Absorpcyjna spektrometria atomowa**

Absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS) z atomizacją w płomieniu (F AAS) lub atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS) jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod oznaczania metali szlachetnych w próbkach o różnej matrycy. AAS polega na pomiarach ilości światła zaabsorbowanego przy danej długości fali w czasie przejścia przez chmurę swobodnych atomów. Zgodnie z prawem Kirchhoffa każda substancja absorbuje promieniowanie o charakterystycznej długości fali – takiej jaką sama może wypromieniować. Ze względu na bardzo niską zawartość metali szlachetnych w próbkach rzeczywistych oraz niską czułość techniki F AAS oznaczenia tych pierwiastków najczęściej wykonywane są przy wykorzystaniu techniki GF AAS. Technika F AAS może zostać zastosowana jedynie do analiz próbek metali szlachetnych na poziomie  $\text{mg g}^{-1}$ , do których zaliczyć można stopy, koncentraty, rudy oraz katalizatory samochodowe. Wykonywanie oznaczeń metali szlachetnych techniką GF AAS może być prowadzone bezpośrednio w niektórych próbkach geologicznych, przemysłowych i biologicznych (np. płyny ustrojowe osób leczonych kompleksami platyny o właściwościach antynowotworowych), w przypadku próbek środowiskowych,

elektronicznych oraz biologicznych o niższej zawartości metali szlachetnych konieczne jest zastosowanie etapu wzbogacania i/lub oddzielenia ich jonów od matrycy. Technika GF AAS zapewnia czułość o dwa rzędy wielkości wyższą od techniki F AAS, a uzyskiwane granice wykrywalności dla metali szlachetnych są porównywalne z techniką ICP-MS oraz NAA (neutronowa analiza aktywacyjna). Absorpcyjna spektrometria atomowa nie daje możliwości prowadzenia jednoczesnej analizy wielopierwiastkowej, zaś zakres liniowości krzywej kalibracyjnej jest stosunkowo wąski. Jednakże prostota, niezawodność i niskie koszty użytkowania aparatury sprawiają, że metoda ta jest bardzo powszechnie wykorzystywana (303,304). W Tabeli 10 przedstawiono granice wykrywalności opisywanych technik w odniesieniu do platynowców oraz złota.

**Tabela 10.** Porównanie granic wykrywalności PGE i Au przy zastosowaniu różnych technik analitycznych (305).

| Pierwiastek | Granica wykrywalności [ng mL <sup>-1</sup> ] |        |         |        |
|-------------|----------------------------------------------|--------|---------|--------|
|             | F AAS                                        | GF AAS | ICP-OES | ICP-MS |
| Pt          | 210                                          | 0,6    | 110     | 2      |
| Pd          | 45                                           | 0,3    | 88      | 1      |
| Rh          | 15                                           | 0,3    | 88      | 2      |
| Ru          | 900                                          | 0,6    | 60      | 8      |
| Ir          | 1500                                         | 1,5    | 54      | 4      |
| Os          | 300                                          | 6,0    | 0,7     | 2      |
| Au          | 30                                           | 0,03   | 34      | 1      |

Metale szlachetne są pierwiastkami o wysokich temperaturach wrzenia i topnienia, cechy te nie są jednak wystarczające, aby pozbyć się interferencji podczas ich oznaczania w przypadku analizy próbek o skomplikowanej matrycy. Podczas oznaczania metali szlachetnych techniką GF AAS może wystąpić absorpcja cząsteczkowa w otoczeniu linii spektralnej oznaczanego pierwiastka, w wyniku czego mogą powstawać interferencje trudne do eliminacji lub kompensacji nawet z zastosowaniem korekcji tła z wykorzystaniem elektu Zeemana. Efektywna metoda eliminacji interferencji spektralnych związana jest z doбором odpowiedniego systemu korekcji tła; może być to korekcja deuterowa, wykorzystująca efekt Zeemana lub metoda Smitha-Hieftje`go oparta na wykorzystaniu zjawiska samoodwrócenia linii spektralnej. Pierwsza z wymienionych metod zawodzi w przypadku zbyt złożonego

zjawiska interferencji podczas analizy próbkach o skomplikowanym składzie matrycowym, ze względu na zbyt niską lub zbyt dużą kompensację tła prowadzącą do nadkorekcji. Dwie pozostałe metody tj. z wykorzystaniem efektu Zeemana lub metody Smitha-Hieftje`go znacznie lepiej kompensują złożone interferencje spektralne (306).

Interferencje niespektralne wynikają przede wszystkich z problemów wynikających z różnej wydajności atomizacji roztworów wzorczych i badanych próbek. Podczas oznaczania metali szlachetnych techniką GF AAS skomplikowana matryca próbki może przyczyniać się do ich niecałkowitego odparowania lub niskiej efektywności atomizacji, na przykład w wyniku tworzenia związków międzymetalicznych metali szlachetnych o wysokich energiach dysocjacji. Ponadto wraz ze wzrostem temperatury, platynowce wnikają w głąb struktury grafitu pirolitycznego, gdzie tworzą połączenia interkalacyjne, co powoduje obniżenie sygnału analitycznego, a także skutkuje pojawieniem się "efektu pamięci" podczas późniejszych cykli pomiarowych. Na intensywność efektów interferencji niespektralnych wpływa różnica w temperaturach wrzenia i topnienia oznaczanych metali szlachetnych i interferentów, skład chemiczny matrycy, a także rodzaj stosowanego atomizera. Odpowiednia optymalizacja programu temperaturowego oraz powolny wzrost temperatur umożliwia częściową eliminację interferencji poprzez kontrolowane odparowanie interferenta przed etapem atomizacji. Poprawa jakości sygnału może zostać uzyskana także poprzez odpowiedni dobór rodzaju kuwety i odpowiednią jej modyfikację. Podczas pomiarów techniką GF AAS zalecane są także optymalne warunki atomizacji - STPF (ang. *Stabilized Temperature Platform Furnace*) obejmujące zastosowanie szybkiej elektroniki, platformy Lwowa, korekcji tła metodą Zeemana, modyfikatorów matrycowych, szybkiego nagrzewanie kuwety grafitowej, pomiaru absorpcji integralnej oraz argonu jako gazu nośnego, w tym zatrzymanie jego przepływu na etapie atomizacji(304,306).

Wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wzbogacania i/lub oddzielenia analitów od matrycy w znacznym stopniu eliminuje efekty matrycowe, co umożliwia oznaczenie metali szlachetnych techniką GF AAS na poziomie śladowym -  $\text{mg kg}^{-1}$  i ultraśladowym -  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , zarówno w próbkach geologicznych (chromitach, rudach siarczku miedzi i niklu, rudach miedzi), naturalnych wodach o wysokim zasoleniu, jak i roztworach stosowanych w procesach technologicznych. W celu wzbogacania metali

szlachetnych przed ich oznaczeniem techniką GF AAS najczęściej stosowana jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE). Oznaczenia wykonywane są najczęściej z roztworu zawierającego wyeluowane z adsorbentu jony metali szlachetnych. Z drugiej strony możliwa jest również bezpośrednia analiza adsorbentu zawierającego wydzielony analit poprzez wprowadzenie adsorbentu do atomizera w postaci ciała stałego bądź też sporządzenie zawiesiny. Przykłady zastosowania techniki GF AAS do oznaczania metali szlachetnych w próbkach różnego typu po ich wcześniejszym wzbogaceniu z wykorzystaniem ekstrakcji do fazy stałej przedstawione zostały w Tabeli 9 (304).

#### **4.7.2. Optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie**

Optyczna spektrometria emisyjna (OES) polega na pomiarach intensywności promieniowania wyemitowanego przez wzbudzone atomy. Powszechnie stosowanym źródłem wzbudzania jest plazma argonowa sprzężona indukcyjnie - ICP (ang. *Inductively Coupled Plasma*), rzadziej stosuje się plazmę prądu stałego – DCP (ang. *Direct Current Plasma*) oraz plazmę indukowaną mikrofalami – MIP (ang. *Microwave Induced Plasma*). Wzbudzenie w plazmie ICP powstaje podczas przepływu gazu, najczęściej argonu, w rurze wyladowczej otoczonej zwojami cewki zasilanej prądem o wysokiej częstotliwości. Technika ICP-OES charakteryzuje się dobrą powtarzalnością i precyzją pomiarów, szerokim zakresem dynamicznym krzywej kalibracyjnej, a także możliwością analizy wielopierwiastkowej. Niestety, technika ta charakteryzuje się wysoką granicą wykrywalności metali szlachetnych oraz silnymi efektami interferencyjnymi. Z tego powodu może być ona stosowana do bezpośredniej analizy metali szlachetnych jedynie w przypadku próbek o ich wysokiej zawartości, takich jak rudy, stopy czy zużyte katalizatory przemysłowe. Podczas oznaczania metali szlachetnych opisywaną techniką w próbkach biologicznych i środowiskowych konieczne jest więc wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wzbogacania przed ich oznaczaniem. Generalnie technika ICP-OES jest niepodatna na interferencje chemiczne, jednak obecność skomplikowanej matrycy próbek (w tym szczególnie żelaza) skutkuje licznymi interferencjami spektralnymi wynikającymi z nakładania się linii emisyjnych interferentów i analitów. Przykłady interferencji spektralnych występujących podczas oznaczania metali szlachetnych zostały przedstawione w

Tabeli 11. W zależności od rodzaju oraz zawartości interferentów w badanych próbkach należy wybrać odpowiednią linię emisyjną lub wprowadzić do procedury analitycznej etap oddzielenia analitu od matrycy.

**Tabela 10.** Przykłady interferencji spektralnych podczas oznaczeń metali szlachetnych techniką ICP-OES (305).

| Pierwiastek | Linia emisyjna | Długość fali [nm] | Interferenty i ich linie spektralne [nm] |        |
|-------------|----------------|-------------------|------------------------------------------|--------|
| Pt          | II             | 214,423           | Al I                                     | 214,54 |
|             |                |                   | Fe II                                    | 214,44 |
|             |                |                   |                                          | 214,52 |
| Pd          | I              | 340,458           | Fe I                                     | 340,44 |
|             |                |                   | V II                                     | 340,44 |
|             |                |                   | Ti II                                    | 340,50 |
|             |                |                   | W I                                      | 340,53 |
| Rh          | I              | 343,489           | V II                                     | 343,54 |
| Ru          | II             | 240,272           | Fe II                                    | 240,26 |
|             | I              | 349,894           |                                          |        |
| Ir          | II             | 224,268           | Cu II                                    | 224,26 |
|             |                |                   | Fe II                                    | 224,18 |
|             |                |                   | Ni I                                     | 224,29 |
| Os          | II             | 225,585           | Fe II                                    | 225,58 |
|             |                |                   | Fe I                                     | 225,59 |
|             |                |                   | Ni I                                     | 225,59 |
|             |                |                   | Cr II                                    | 225,60 |
| Au          | I              | 242,795           | Fe II                                    | 242,83 |
|             |                |                   | Mn II                                    | 242,78 |
|             |                |                   | Mn I                                     | 242,80 |
|             |                |                   | V I                                      | 242,83 |
|             |                |                   | V II                                     | 242,73 |
|             |                |                   | W II                                     | 242,75 |
|             |                |                   |                                          |        |
|             |                | 197,819           | Al I                                     | 197,84 |

Oprócz interferencji spektralnych, w technice ICP-OES, sygnał może zostać zakłócony także w wyniku dryfu temperaturowego plazmy oraz zmian w wydajności transportu aerozolu do plazmy oraz warunków generowania plazmy. Ponadto mogą pojawiać się zmiany (osłabienie, jak i wzmocnienie) w intensywności emisji analitu, gdy w plazmie



obecne są pierwiastki łatwo jonizujące. Eliminacja opisanych efektów może zostać uzyskana w wysokim stopniu, poprzez zastosowanie wzorca wewnętrznego, pod warunkiem, że w plazmie będzie on zachowywał się podobnie do badanego analitu, a także będzie charakteryzował się zbliżoną podatnością na interferencje. Podczas oznaczeń metali szlachetnych rolę wzorców wewnętrznych pełnić mogą In, B, Sc, Y (306–308). W przypadku braku możliwości eliminacji efektów interferencyjnych wprowadzenie w procedurze analitycznej etapu wzbogacania metali szlachetnych przed ich oznaczeniem umożliwia często całkowite usunięcie interferencji spowodowanych obecnością pierwiastków matrycowych. W tym celu najczęściej stosowane są adsorbenty kompleksujące, przykłady oznaczeń jonów metali szlachetnych za pomocą optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie w różnego rodzaju próbkach przedstawiono w Tabeli 12 (275).

**Tabela 11.** Przykłady literaturowe oznaczeń metali szlachetnych techniką ICP-OES.

| Rodzaj próbki                    | Oznaczany analit | Granica wykrywalności<br>/zakres liniowy       | Lit.  |
|----------------------------------|------------------|------------------------------------------------|-------|
| Materiał przemysłowy, węgiel     | Au, Pt, Pd, Rh   | $10^{-6}$ – $10^{-4}\%$                        | (309) |
| Odpad z hutnictwa metali         | Au, Pd, Pt, Ir   | $10$ – $10^2$ ng mL <sup>-1</sup>              | (310) |
| Odpad z hutnictwa metali         | Au, Ru, Pd       | $10$ – $10^2$ ng mL <sup>-1</sup>              | (311) |
| Odpad z hutnictwa metali         | Au, Pd, Pt       | $10$ – $10^2$ ng mL <sup>-1</sup>              | (312) |
| Katalizator                      | Pd, Pt           | Pt 22; Pd 2,5 ng L <sup>-1</sup>               | (313) |
| Szlam anodowy                    | Au, Pd, Pt, Ir   | Au 0,5; Pd 0,8; Pt 1; Ir 2 ng mL <sup>-1</sup> | (314) |
| Próbka kąpielii elektrolitycznej | Au, Pd           | Au 0,085; Pd 0,28 µg L <sup>-1</sup>           | (315) |
| Próbki środowiskowe              | Pd, Pt           | Pt 18; Pd 12 ng g <sup>-1</sup>                | (316) |
| Próbki wód                       | Pt               | 0,28 µg L <sup>-1</sup>                        | (317) |
| Pył drogowy                      | Pt, Pd           | 15 ng g <sup>-1</sup>                          | (254) |

#### 4.7.3. Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie

ICP-MS jest jedną z najbardziej czułych technik analitycznych, które są obecnie dostępne. Ze względu na niskie granice wykrywalności, szeroki zakres liniowości, możliwość oznaczeń wielopierwiastkowych, a także pomiar stosunków izotopowych,

jest jedną z najbardziej obiecujących technik oznaczania śladowych ilości metali szlachetnych. Ponadto technika ta jest stale ulepszana w celu zwiększenia czułości, selektywności i zdolności do szybkiego przetwarzania sygnałów. Popularność ICP-MS gwałtownie wzrosła wraz z rozwojem dostępnego wyposażenia i zmniejszeniem kosztów stosowania tej techniki. Bardzo ważnym parametrem techniki ICP-MS jest sposób wprowadzania próbki do plazmy, ponieważ ma on decydujący wpływ na zakres interferencji widmowych, jak i niespektralnych. Podczas oznaczania metali szlachetnych techniką ICP-MS najczęściej używane są kwadrupolowe spektrometry mas (QMS), pomimo że posiadają one znacznie niższą zdolność rozdzielczą (ok. 300 m/ $\Delta$ m), niż sektorowe spektrometry o podwójnym ogniskowaniu (SFMS), które w wysokorozdzielczym trybie pracy mogą zapewnić rozdzielczość 7500-11000 m/ $\Delta$ m.

Podczas wykonywania pomiarów techniką ICP-MS, w wyniku obecności argonowej plazmy, próbki oraz matrycy, a także wysokiej temperatury, wytwarzać mogą się jony cząsteczkowe oraz jony naładowane wielokrotnie, które wraz z analizowaną substancją docierają do detektora. W przypadku, gdy stosunek masy do ładunku powstałych dodatkowo indywiduów jest zbliżony do stosunku dla mierzonego pierwiastka może to powodować nakładanie się widm i zwiększać sygnał od analitu, co prowadzi do interferencji spektralnych i otrzymania niemiarodajnych wyników. Ograniczeniem techniki ICP-MS są także występujące interferencje niespektralne ściśle związane z rodzajem analizowanej matrycy. W badanych roztworach próbek zawartość substancji stałych nie może przekraczać 0,5%, ponieważ może dojść do zapychania rozpylacza, blokowania palnika oraz spadku stabilności i czułości pomiarów. Interferencje niespektralne mogą zostać usunięte poprzez zastosowanie metody dodatku wzorca, wzorca wewnętrznego lub rozcieńczenia izotopowego. Interferencje niespektralne można zniwelować także poprzez rozcieńczenie analizowanych próbek, jednak pogarsza to granicę wykrywalności(290,307,308,318–321).

Przykłady interferencji spektralnych mogących wystąpić podczas oznaczeń wybranych metali szlachetnych zebrano w Tabeli 13. W przypadku oznaczeń platyny, rutenu, rodu, palladu, jak i złota techniką ICP-MS występują silne interferencje izobaryczne, w wyniku połączeń powstających pomiędzy szeroko występującymi w środowisku metalami (np. Cu, Zn, Hf, Sr, Pb, Cd, Mo) oraz pierwiastkami pochodzącymi z powietrza, wody czy też gazu plazmowego (Ar, O, H, Cl). Wpływ

interferencji izobarycznych oraz wieloatomowych na wielkość sygnału analitycznego zależy nie tylko od stężenia samego analitu, ale także od poziomu interferujących pierwiastków, rodzaju i ilości połączeń międzypierwiastkowych powstających w płazmie, warunków pomiaru oraz rodzaju spektrometru. Wyeliminowanie interferencji spektralnych może być osiągnięte poprzez zastosowanie różnych rozwiązań instrumentalnych oraz poprzez oddzielenie analitów od interferentów przed oznaczeniem (308,322).

**Tabela 13.** Niektóre jony interferujące podczas oznaczania wybranych metali szlachetnych techniką ICP-MS.

| Analit            | Interferujący jon                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <sup>99</sup> Ru  | <sup>59</sup> Co <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>63</sup> Cu <sup>40</sup> Cr <sup>+</sup> ; <sup>64</sup> Zn <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <sup>101</sup> Ru | <sup>66</sup> Zn <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> ; <sup>64</sup> Zn <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> ; <sup>61</sup> Ni <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>63</sup> Cu <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>65</sup> Cu <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>84</sup> Sr <sup>16</sup> OH <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <sup>102</sup> Ru | <sup>102</sup> Pd <sup>+</sup> ; <sup>86</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>62</sup> Ni <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>65</sup> Cu <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <sup>103</sup> Rh | <sup>38</sup> Ar <sup>65</sup> Cu <sup>+</sup> ; <sup>40</sup> Ar <sup>63</sup> Cu <sup>+</sup> ; <sup>36</sup> Ar <sup>67</sup> Zn <sup>+</sup> ; <sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup> ; <sup>27</sup> Al <sup>40</sup> Ar <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>14</sup> N <sup>89</sup> Y <sup>+</sup> ; <sup>91</sup> Zr <sup>12</sup> C <sup>+</sup> ; <sup>206</sup> Pb <sup>2+</sup> ; <sup>87</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Rb <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>85</sup> Rb <sup>18</sup> O <sup>+</sup> |
| <sup>102</sup> Pd | <sup>86</sup> Sr <sup>16</sup> O, <sup>204</sup> Hg <sup>2+</sup> , <sup>204</sup> Pb <sup>2+</sup> , <sup>102</sup> Ru                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <sup>104</sup> Pd | <sup>40</sup> Ar <sup>64</sup> Zn <sup>+</sup> ; <sup>38</sup> Ar <sup>66</sup> Zn <sup>+</sup> ; <sup>36</sup> Ar <sup>68</sup> Zn <sup>+</sup> ; <sup>40</sup> Ar <sup>64</sup> Ni <sup>+</sup> ; <sup>88</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Sr <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>86</sup> Sr <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Rb <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>208</sup> Pb <sup>2+</sup> ; <sup>104</sup> Ru <sup>+</sup>                                                                                                  |
| <sup>105</sup> Pd | <sup>40</sup> Ar <sup>65</sup> Cu <sup>+</sup> ; <sup>36</sup> Ar <sup>69</sup> Ga <sup>+</sup> ; <sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>88</sup> Sr <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Sr <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Rb <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ;                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <sup>106</sup> Pd | <sup>106</sup> Cd <sup>+</sup> ; <sup>90</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>89</sup> Y <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>88</sup> Sr <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>40</sup> Ar <sup>66</sup> Zn <sup>+</sup> ; <sup>38</sup> Ar <sup>68</sup> Zn <sup>+</sup> ; <sup>36</sup> Ar <sup>70</sup> Ge <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                      |
| <sup>108</sup> Pd | <sup>38</sup> Ar <sup>70</sup> Ge <sup>+</sup> ; <sup>40</sup> Ar <sup>72</sup> Ge <sup>+</sup> ; <sup>36</sup> Ar <sup>74</sup> Se <sup>+</sup> ; <sup>94</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>92</sup> Mo <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>92</sup> Zr <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>93</sup> Nb <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>110</sup> Cd <sup>+</sup>                                                                                                                                     |
| <sup>190</sup> Pt | <sup>190</sup> Os <sup>+</sup> ; <sup>174</sup> Yb <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <sup>192</sup> Pt | <sup>174</sup> Yb <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>176</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>176</sup> Lu <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>192</sup> Os <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <sup>194</sup> Pt | <sup>178</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>177</sup> Hf <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>176</sup> Hf <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>176</sup> Yb <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>176</sup> Lu <sup>18</sup> O <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <sup>195</sup> Pt | <sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>178</sup> Hf <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>177</sup> Hf <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <sup>196</sup> Pt | <sup>180</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>180</sup> W <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>180</sup> Ta <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>178</sup> Hf <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>179</sup> Hf <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>196</sup> Hg <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <sup>198</sup> Pt | <sup>198</sup> Hg <sup>+</sup> ; <sup>182</sup> W <sup>16</sup> O <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <sup>197</sup> Au | <sup>181</sup> Ta <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>180</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> ; <sup>179</sup> Hf <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> ; <sup>178</sup> Hf <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

W przypadku niewielkiego nadmiaru interferentów w stosunku do analizowanych metali szlachetnych skuteczną metodą usuwania interferencji spektralnych może być korekcja matematyczna. Polega ona na określeniu sygnału analitu i interferenta w roztworze próbki i wyznaczeniu współczynnika korekcji, który pozwoli na obliczenie sygnału rzeczywistego analizowanych substancji (322). Interferencje spektralne występujące podczas oznaczeń jonów metali szlachetnych techniką ICP-MS mogą być eliminowane także na drodze optymalizacji warunków

pomiarowych, a więc prędkości przepływu gazów plazmowych, pozycji palnika czy też mocy generatora. Wymienione parametry wpływają na wydajność jonizacji i zmianę stosunku sygnałów analit/interferent. Podczas oznaczeń metali szlachetnych techniką ICP-MS niezwykle ważny jest także wybór oznaczanego izotopu analitu. W przypadku platyny, rodu i złota zazwyczaj prowadzi się oznaczenia izotopów  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$  oraz  $^{103}\text{Rh}$ , ze względu na ich najszersze rozpowszechnienie w przyrodzie, a także najniższe prawdopodobieństwo wystąpienia interferencji. Podczas oznaczeń palladu i rutenu odpowiedni izotop należy wybrać biorąc pod uwagę skład matrycy analizowanej próbki (318,323).

**Tabela 14.** Przykłady literaturowe oznaczeń metali szlachetnych techniką ICP-MS.

| Rodzaj próbki                                                          | Oznaczany analit       | Granica wykrywalności<br>/zakres liniowy            | Lit.      |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------|-----------|
| Próbki środowiskowe<br>i geologiczne                                   | Ir                     | $0,24 \text{ ng mL}^{-1}$                           | (324)     |
| Rudy platyny<br>(CRM SARM-7)                                           | Au, Pd, Pt, Ir, Rh     | $0,15\text{-}1,2 \text{ ng mL}^{-1}$                | (325)     |
| Próbka cząstek stałych<br>z powietrza                                  | Pt                     | $0,17 \text{ ng}$                                   | (326)     |
| Skały (CRM PML P-2)                                                    | Ru, Pd, Os, Ir, Pt     | $5 \text{ pg g}^{-1}$                               | (327)     |
| Próbka cząstek stałych<br>z powietrza, sadza<br>z silnika (CRM NIES 8) | Au, Pt, Pd             | Au $0,09$ ; Pd $0,05$ ; Pt $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ | (328,329) |
| Perydotyt<br>(CRM WPR-1, WMS-1),<br>próbka meteorytu                   | Ru, Pd, Ir, Pt         | $0,2\text{-}0,5 \text{ ng g}^{-1}$                  | (330)     |
| Pył drogowy, gleba                                                     | Pt, Pd, Ru, Ir         | $0,015\text{-}0,15 \text{ ng g}^{-1}$               | (252)     |
| Próbki geologiczne<br>(CRM WMG-1, WITS-1)                              | Pt, Pd, Ru, Os, Au, Ag | $1 \text{ pg g}^{-1}$                               | (331)     |
| Wody naturalne                                                         | Pd                     | $1 \text{ ng L}^{-1}$                               | (332)     |

Dodatkowo interferencje spektralne mogą zostać usunięte poprzez zastosowanie spektrometrów z dynamiczną komorą reakcyjną. Wewnątrz wspomnianej komory dochodzi do wielokrotnych zderzeń cząsteczek, a tym samym przejścia interferentów w formy nieprzeszkadzające w oznaczeniach lub do zmian formy analitu w postaci

nieobarczoną interferencjami. Innym sposobem eliminacji interferencji spektralnych jest poszukiwanie jak najlepszego sposobu wprowadzenia próbki do plazmy, co pozwala na poprawienie efektywności rozpylania próbki oraz ogranicza powstawanie jonów interferujących, a tym samym poprawia czułość oznaczeń. Ulepsza się efektywność pracy nebulizatorów, stosuje się rozpylacze ultradźwiękowe oraz mikrokoncentryczne, wprowadzenie próbki do plazmy techniką termorozpraszania, odparowania elektrotermicznego, a także odparowania laserowego. W przypadku oznaczania bardzo niskich stężeń metali szlachetnych szeroko stosowana jest metoda rozcieńczeń izotopowych (304,308).

Najbardziej efektywnym, najłatwiejszym i najtańszym sposobem usunięcia interferencji występujących w technice ICP-MS jest wprowadzenie etapu wzbogacania przed oznaczeniem. Ekstrakcja do fazy stałej jest szeroko stosowaną techniką wzbogacania w połączeniu z ICP-MS podczas oznaczania metali szlachetnych w materiałach biologicznych, geologicznych, katalizatorach i próbkach środowiskowych. Przykłady zastosowań opisanej metody podczas oznaczania metali szlachetnych przedstawione zostały w Tabeli 14.

## Cel pracy

Celem niniejszej pracy była synteza i charakterystyka fizykochemiczna materiałów typu SBA-15 z odwzorowanymi jonami Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) modyfikowanych za pomocą alkoksylsilanu zawierającego grupy rodankowe oraz ocena ich przydatności do wstępnego wydzielenia i wzbogacenia platyny, palladu i złota z roztworów otrzymanych po mineralizacji rzeczywistych próbek geologicznych.

Cele szczegółowe były następujące:

- ✓ Przeprowadzenie jednoetapowej syntezy materiałów typu SBA-15 modyfikowanych za pomocą tiocyjanianopropylotrietoksylsilanu (TCTES), w obecności odwzorowywanego jonu metalu przy użyciu różnych stosunków molowych tetraetoksylsilanu i monomeru modyfikującego oraz różnych ilości odwzorowywanych jonów.
- ✓ Badania fizykochemiczne uzyskanych materiałów z odwzorowaniem jonowym oraz materiałów kontrolnych bez odwzorowania, mające na celu określenie wpływu odwzorowania, ilości monomeru funkcyjnego oraz poziomu dodatku odciskanych jonów na morfologię oraz parametry struktury otrzymanych materiałów.
- ✓ Badanie mechanizmu adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym.
- ✓ Wyznaczenie optymalnych parametrów (czas, pH) procesu wydzielania i wzbogacania jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z roztworów wodnych na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym i materiałach kontrolnych.
- ✓ Badanie wpływu odwzorowania jonowego na selektywność wydzielania odciskanych jonów w obecności innych jonów pierwiastków szlachetnych.
- ✓ Określenie przydatności zastosowania modyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do wzbogacania jonów metali szlachetnych z próbek rzeczywistych.
- ✓ Opracowanie procedur analitycznych oznaczania platyny, palladu i złota w rzeczywistych próbkach geologicznych techniką GF AAS po uprzednim etapie wzbogacania z zastosowaniem modyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym.
- ✓ Częściowa walidacja opracowanych procedur analitycznych z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia.

# *Część doświadczalna*

## 5. Aparatura, odczynniki i materiały środowiskowe

### 5.1. Aparatura

- Spektrometr absorpcji atomowej SpectrAA 880Z (Varian, Australia); korekcja tła z wykorzystaniem efektu Zeemana, z przystawką do atomizacji elektrotermicznej (GTA) oraz automatycznym dozownikiem próbek
- Spektrometr absorpcji atomowej SpectrAA 880 (Varian); korekcja tła z wykorzystaniem lampy deuterowej, z atomizerem płomieniowym
- Lampy z katodą węgłową (HCL) do oznaczania platyny, palladu, złota i rutenu (Varian)
- Kuwety grafitowe (Varian)
- Skaningowy mikroskop elektronowy (Zeiss Ultra Plus) z detektorem EDX (Bruker AXS, Niemcy)
- Wielokomorowy system analityczny UHV (Prevac); analiza powierzchni metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS) wzbudzanych monochromatycznym promieniowaniem rentgenowskim (źródło MX-650, anoda K $\alpha$ -Al, GammaData Scienta, Szwecja)
- Thermo Nicolet Nexus FT-IR
- Spektrometr Bruker Avance 300MHz
- Analizator ASAP 2405 (Micromeritics, USA)
- Dyfraktometr Seifert RTG DRON-3 (XRD)
- Mikroskop elektronowy LEO SEM 1430 V



- Mineralizator Mars 5 (CEM, USA)
- pH-metr CP-401 (ELMETRON)
- Waga laboratoryjna (Sartorius)
- Wytrząsarka mechaniczna termostatowana typu 357 (ElpIn)
- Suszarka laboratoryjna SLN 32 STD (Pol-Eko Aparatura)
- Mieszadła magnetyczne MS 11 HS (Wigo)
- Wirówka MPW – 50 (Mechanika Precyzyjna, Polska)
- Urządzenie do homogenizacji typu Vortex
- Elektroniczne pipety o zmiennej pojemności TransferPette (Brand)
- System do oczyszczania wody Milli-Q (Millipore)
- Szklany, plastikowy i metalowy sprzęt laboratoryjny

## 5.2. Odczynniki i materiały

Roztwory wzorcowe:

- wzorzec platyny 1000 mg L<sup>-1</sup> (SCP Science)
- wzorzec palladu 1000 mg L<sup>-1</sup> (SCP Science)
- wzorzec złota 1000 mg L<sup>-1</sup> (SCP Science)
- wzorzec rutenu 1000 mg L<sup>-1</sup> (SCP Science)

Inne odczynniki:

- kwas azotowy(V) 65% Suprapur (Merck)
- kwas chlorowodorowy 36% Suprapur (Merck)
- etanol 96% (POCh)

- wodorotlenek sodu (Merck)
- chlorek sodu (ACROS Organics)
- azotan(V) potasu (POCh)
- argon (5N) (AirProducts)
- tetraetoksysilan (ABCR)
- Pluronic P123 (SigmaAldrich)
- tetrachloroplatynian(II) potasu (Sigma-Aldrich)
- tetrachloropalladan(II) potasu (Sigma-Aldrich)
- chlorek złota(III) (Sigma-Aldrich)
- heksachloroplatynian(IV) potasu (Sigma-Aldrich)
- tiomocznik (POCH)
- tiocyjanatopropylotrietoksysilan (ABCR)
- próbki materiałów geologicznych pozyskane z Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie.

Certyfikowane materiały odniesienia (gleby):

- UMT-1 (CANMET)
- WPR-1 (CANMET)
- Ma-2b (CANMET)
- SRM886 (NIST)
- SARM-7 (IAEA)

## **6. Synteza modyfikowanych materiałów SBA-15 z/bez odwzorowaniem jonowym**

Materiały stosowane w celu adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) oraz Au(III) zostały zsyntezowane w Laboratorium Materiałów Hybrydowych Zakładu Chemii Teoretycznej UMCS. Wszystkie otrzymane materiały modyfikowane były w różnym stopniu grupami rodankowymi za pomocą tiocyjanatopropylotrietoksylanu (TCTES). W ramach pracy doktorskiej otrzymano materiały z odwzorowanymi jonami Pt(IV), Pt(II), Pd(II) lub Au(III) oraz analogiczne materiały bez odwzorowania. Syntezy prowadzone były metodą zol-żel na drodze jednoetapowej współkondensacji tetraetoksylanu z TCTES, w obecności odwzorowanego jonu metalu. W ramach badań wstępnych podjęto także próby syntezy materiałów z odwzorowanymi jonami rutenu(III) oraz rodu, ale nie udało się wbudować wymienionych jonów w strukturę materiałów. W ramach badań wstępnych podjęto także próby zastosowania innych monomerów modyfikujących zawierających głównie grupy aminowe i tiolowe o różnej konfiguracji atomów. Niestety, w przypadku grup aminowych dochodziło do całkowitej redukcji dodawanych jonów metali szlachetnych na etapie syntezy, natomiast w przypadku zastosowania monomerów z grupami tiolowymi jony metali szlachetnych ulegały tak silnemu związaniu z grupą funkcyjną, że nie udało się całkowicie wymyć ich ze struktury materiałów.

Podczas syntezy rozpuszczano 2 g Pluronicu123 w 72 mL 1,6 mol L<sup>-1</sup> HCl o temperaturze 40°C. Układ utrzymywano w temperaturze 40°C i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Po 24 h do roztworu P123 dodawano określoną sól odwzorowywanego metalu (chlorek złota(III), tetrachloroplatynian(II) potasu, tetrachloropalladan(II) potasu lub heksachloroplatynian(IV) potasu), po jego rozpuszczeniu wkraplano TEOS stanowiący źródło krzemu. Po upływie 15 minut od dodania tetraetoksylanu do układu wprowadzano kroplami TCTES. Układ zawierający jon metalu, tetraetoksylan i tiocyjanatopropylotrietoksylan mieszano przez 24 h w temperaturze 40°C. W następnej kolejności otrzymane materiały poddawano procesowi starzenia w temperaturze 100°C, przez 48 h. Uzyskane materiały stałe oddzielano od roztworu poprzez sączenie i poddawano ekstrakcji w celu usunięcia kopolimeru trójblokowego. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 78°C, za pomocą

zakwaszonego (0,15% HCl) roztworu etanolu. Aby zapewnić całkowite usunięcie matrycy organicznej ekstrakcję powtarzano trzykrotnie, przez minimum 6 h. Następnie materiały poddawano suszeniu w warunkach próżniowych w temperaturze 100°C przez 2 h. W ostatnim etapie wymywano jony odwzorowanych metali za pomocą 0,5 mol L<sup>-1</sup> roztworu tiomocznika w 5% HCl. Ekstrakcję prowadzono w sposób statyczny, trwała ona do momentu, w którym wartość absorbancji dla danego metalu w roztworach ekstrahentów oznaczona techniką GF AAS była na poziomie ślepej próby. Stopień ekstrakcji jonów metali ze struktury kontrolowano również poprzez dozowanie zawiesiny badanych materiałów do kuwety grafitowej. Po ekstrakcji jonów metali uzyskane materiały przemywano wodą Milli-Q i suszono przez 12 h w temperaturze 100°C. Materiały bez odwzorowania jonowego otrzymano analogicznie, bez dodatku jonów metalu.

**Tabela 15.** Skład mieszanin reakcyjnych użytych do syntezy materiałów krzemoorganicznych z odwzorowaniem jonowym oraz materiałów kontrolnych.

| Symbol    | Dodatek metalu                   | Stosunek molowy TEOS:TCTES:<br>jon odwzorowywanego metalu |
|-----------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Pt(II)S1  | K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> | 18:2:1                                                    |
| Pt(II)S2  | K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> | 19:1:1                                                    |
| Pt(II)S3  | K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> | 16:4:1                                                    |
| Pt(IV)S1  | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> | 18:2:1                                                    |
| Pt(IV)S2  | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> | 19:1:1                                                    |
| Pt(IV)S3  | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> | 16:4:1                                                    |
| Pd(II)S1  | K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> | 18:2:1                                                    |
| Pd(II)S2  | K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> | 19:1:1                                                    |
| Pd(II)S3  | K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> | 16:4:1                                                    |
| Pd(II)S4  | K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> | 19:1:0,1                                                  |
| Pd(II)S5  | K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> | 19:1:0,01                                                 |
| Au(III)S1 | AuCl <sub>3</sub>                | 18:2:1                                                    |
| Au(III)S2 | AuCl <sub>3</sub>                | 19:1:1                                                    |
| Au(III)S3 | AuCl <sub>3</sub>                | 16:4:1                                                    |
| S1        | -                                | 18:2:0                                                    |
| S2        | -                                | 19:1:0                                                    |
| S3        | -                                | 16:4:0                                                    |

W ramach pracy doktorskiej otrzymano 14 materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(II), Pt(IV), Pd(II) lub Au(III) oraz 3 analogiczne do otrzymanych materiały bez odwzorowania jonowego. Stosunki molowe TEOS : TCTES : jon metalu zastosowane w trakcie syntezy poszczególnych materiałów umieszczono w Tabeli 15.

## 7. Oznaczanie platyny, palladu i złota techniką GF AAS

### 7.1. Warunki aparaturowe

Oznaczenia platyny, palladu i złota w adsorpcyjnych układach modelowych oraz próbkach geologicznych prowadzono z wykorzystaniem spektrometru absorpcji atomowej SpectrAA 880Z wyposażonego w atomizer elektrotermiczny oraz korekcję tła opartą na efekcie Zeemana. Atomizację prowadzono ze ściany pieca grafitowego z zastosowaniem kuwet grafitowych pokrytych warstwą grafitu pirolitycznego. W przypadku oznaczania złota, jako modyfikator chemiczny zastosowano 0,04% roztwór jonów palladu(II) w 5% kwasie azotowym(V). W Tabeli 16 zawarto parametry pracy spektrometru SpectrAA 880Z stosowane w trakcie oznaczania platyny, palladu i złota. Programy temperaturowe wykorzystywane do oznaczania tych pierwiastków przedstawiono w Tabeli 17.

W przypadku roztworów zawierających wysokie stężenia platyny, palladu lub złota oznaczenia wykonywano techniką F AAS, wykorzystując spektrometr SpectrAA 880 wyposażony w palnik acetylen-powietrze. Takie działanie pozwoliło uniknąć konieczności wykonywania wielokrotnych rozcieńczeń.

**Tabela 16.** Parametry aparaturowe stosowane w oznaczeniach pierwiastków śladowych techniką GF AAS.

| Pierwiastek | Długość fali [nm] | Szczelina [nm] | Prąd lampy [mA] | Czas integracji [s] | Objętość dozowana [ $\mu$ L] |
|-------------|-------------------|----------------|-----------------|---------------------|------------------------------|
| Platyna     | 265,9             | 0,5            | 8,0             | 3                   | 10                           |
| Pallad      | 244,8             | 0,2            | 8,0             | 3                   | 10                           |
| Złoto       | 242,8             | 0,5            | 8,0             | 3                   | 10                           |

**Tabela 17.** Parametry aparaturowe stosowane w oznaczeniach techniką GF AAS.

| Pierwiastek | Spektrometr VarianSpectrAA 880Z |                  |          |                                        |
|-------------|---------------------------------|------------------|----------|----------------------------------------|
|             | Etap                            | Temperatura [°C] | Czas [s] | Przepływ argonu [L min <sup>-1</sup> ] |
| Płatyna     | Suszenie                        | 85               | 5        | 3                                      |
|             |                                 | 95               | 40       | 3                                      |
|             |                                 | 120              | 10       | 3                                      |
|             | Piroliza                        | 1200             | 5        | 3                                      |
|             |                                 | 1200             | 1        | 3                                      |
|             |                                 | 1200             | 2        | 0                                      |
|             | Atomizacja                      | 2700             | 1,3      | 0                                      |
|             |                                 | 2700             | 2        | 0                                      |
|             | Czyszczenie                     | 2700             | 2        | 3                                      |
| Pallad      | Suszenie                        | 85               | 5        | 3                                      |
|             |                                 | 95               | 40       | 3                                      |
|             |                                 | 120              | 10       | 3                                      |
|             | Piroliza                        | 1000             | 5        | 3                                      |
|             |                                 | 1000             | 1        | 3                                      |
|             |                                 | 1000             | 2        | 0                                      |
|             | Atomizacja                      | 2600             | 1,2      | 0                                      |
|             |                                 | 2600             | 2        | 0                                      |
|             | Czyszczenie                     | 2600             | 2        | 3                                      |
| Złoto       | Suszenie                        | 85               | 5        | 3                                      |
|             |                                 | 95               | 40       | 3                                      |
|             |                                 | 120              | 10       | 3                                      |
|             | Piroliza                        | 1000             | 5        | 3                                      |
|             |                                 | 1000             | 3,6      | 3                                      |
|             |                                 | 1000             | 3,6      | 0                                      |
|             | Atomizacja                      | 2600             | 1,2      | 0                                      |
|             |                                 | 2600             | 2        | 0                                      |
|             | Czyszczenie                     | 2600             | 2        | 3                                      |

## 7.2. Przygotowywanie i przechowywanie roboczych roztworów pierwiastków śladowych oraz czyszczenie naczyń laboratoryjnych

Robocze roztwory wzorcowe przygotowywano poprzez rozcieńczanie wodą dejonizowaną handlowo dostępnych roztworów wzorcowych zawierających jony Pt(IV), Pd(II) i Au(III). Rozcieńczenia prowadzono w kilku etapach, aż do osiągnięcia stężeń z liniowego zakresu krzywej kalibracyjnej. Na każdym etapie rozcieńczeń roztwory stabilizowano 5% roztworem kwasu chlorowodorowego wysokiej czystości. Wszystkie roztwory jonów przechowywano wyłącznie w naczyniach szklanych ze względu na potencjalną możliwość adsorpcji jonów Pt(IV), Pd(II) i Au(III) na powierzchni tworzywa sztucznego. Roztwory robocze o stężeniach do 10 mg L<sup>-1</sup> sporządzane w środowisku 5% kwasu chlorowodorowego przechowywano przez okres nieprzekraczający 30 dni. Roztwory o niższych stężeniach wykonywano w dniu

pomiaru. Roztwory robocze zawierające jony Pt(II) sporządzano poprzez rozpuszczanie handlowo dostępnego tetrachloroplatynianu(II) potasu w 0,1 mol L<sup>-1</sup> roztworze kwasu chlorowodorowego. Wszystkie roztwory przeznaczone do badań sorpcji sporządzano w naczyniach szklanych w dniu ich stosowania, ze względu na szczególnie niską trwałość wynikającą z ich względnie wysokiego pH. Podczas kalibracji i oznaczeń roztwory umieszczano w jednorazowych, polietylenowych naczyniach Eppendorfa. W pierwszej kolejności oznaczano anality w roztworach o niskich stężeniach, aby uniknąć ryzyka wystąpienia efektu pamięci spowodowanego możliwością sorpcji analitów na wewnętrznej powierzchni kapilary dozującej. W przypadku oznaczania niskiego stężenia analitu po wprowadzeniu próbki o jego dużym stężeniu przeprowadzano dodatkowe płukanie kapilary automatycznego dozownika próbek. W przypadku dozowania roztworów palladu o pH>1, z uwagi na sorpcję analitu na powierzchni polietylenu, oznaczenia wykonywano w sposób pozwalający na uniknięcie długotrwałego przebywania roztworów w kapilarze dozującej.

Naczynia szklane i plastikowe wielokrotnego użytku czyszczono wstępnie wodą destylowaną, następnie poddawano 24-h działaniu kwasu azotowego(V) o stężeniu 5 mol L<sup>-1</sup> i wielokrotnie płukano wodą Milli-Q. Przeznaczone do mineralizacji naczynia teflonowe traktowano przez 24 h 7 mol L<sup>-1</sup> kwasem azotowym(V) oraz ogrzewano w piecu mikrofalowym według programu wzrostu ciśnienia i temperatury zalecanego przez producenta aparatu. Następnie płukano je wodą Milli-Q i suszono. Naczynia kwarcowe stosowane do odparowywania z kwasem chlorowodorowym roztworów próbek rzeczywistych oczyszczano poprzez półgodzinne gotowanie w wodzie królewskiej. Następnie naczynia wielokrotnie płukano wodą dejonizowaną. Skuteczność czyszczenia naczyń kontrolowano poprzez pomiar absorbancji dla badanych pierwiastków w wodzie z ostatniego cyklu płukania z zastosowaniem techniki GF AAS. W przypadku obecności analitu w roztworach, ponownie realizowano procedurę czyszczenia naczyń.

### **7.3. Roztwarzanie próbek geologicznych**

Próbki rzeczywiste (POLK I, POLK II, PIG 1, PIG 2, PIG 3 i PIG 4) oraz certyfikowane materiały odniesienia UMT-1, WPR-1, Ma-2b, SRM886 i SARM-7

mineralizowano przy użyciu wody królewskiej w układzie zamkniętym wspomaganym energią mikrofalową z zastosowaniem mineralizatora mikrofalowego MARS 5 firmy CEM.

W tym celu do naczyń teflonowych mineralizatora odważono po około 0,5 g próbek z dokładnością do 0,00001 g. W następnym etapie do każdego naczynia dodano po 10 mL roztworu wody królewskiej o czystości spektralnej. Równolegle przygotowano ślepe próby. Naczynia zamknięto i umieszczono w piecu mikrofalowym. Mineralizację prowadzono w dwóch etapach, według programu narostu ciśnienia i temperatury zalecanego przez producenta. Parametry programu przedstawiono w Tabeli 18. Program powtarzano trzykrotnie w celu uzyskania ilościowej ekstrakcji oznaczanych pierwiastków do fazy ciekłej. Po zakończeniu procesu mineralizacji, naczynia ochłodzono w celu osiągnięcia wartości temperatury i ciśnienia umożliwiających ich bezpieczne otwarcie. Zawartość naczyń przeniesiono do kolb miarowych o objętości 50 mL. W przypadku obecności osadu w naczyniach teflonowych wprowadzono dodatkowo etap sączenia.

**Tabela 18.** Warunki mineralizacji wspomaganej mikrofalami stosowane dla próbek rzeczywistych i certyfikowanych materiałów odniesienia.

| Warunki mineralizacji | Etap |      |
|-----------------------|------|------|
|                       | I    | II   |
| Moc [W]               | 1200 | 1200 |
| Narost [°C/min]       | 20   | 10   |
| Czas utrzymania [min] | 15   | 10   |
| Ciśnienie [psi]       | 260  | 260  |
| Temperatura [°C]      | 125  | 190  |

W celu usunięcia nadmiaru kwasów roztwory próbek i certyfikowanych materiałów odniesienia uzyskane w wyniku mineralizacji odparowywano w kolbach Erlenmeyera prawie do sucha. Działanie to wynikało z konieczności ustalenia optymalnego pH adsorpcji za pomocą dodatku NaOH. Po odparowaniu prawie do sucha do kolb Erlenmeyera dodawano 1 mL stężonego kwasu chlorowodorowego i poddawano ponownemu odparowywaniu. Etap ten powtarzano kilkakrotnie w celu usunięcia jonów  $\text{NO}_3^-$  i przeprowadzenia jonów metali szlachetnych w kompleksy chlorkowe, które po dodaniu do układu wody do objętości około 50 mL i ustaleniu



odpowiedniego pH ulegały ilościowej adsorpcji na powierzchni modyfikowanego SBA-15.

#### **7.4. Preparatyka roztworu wprowadzanego do atomizera elektrotermicznego spektrometru absorpcji atomowej**

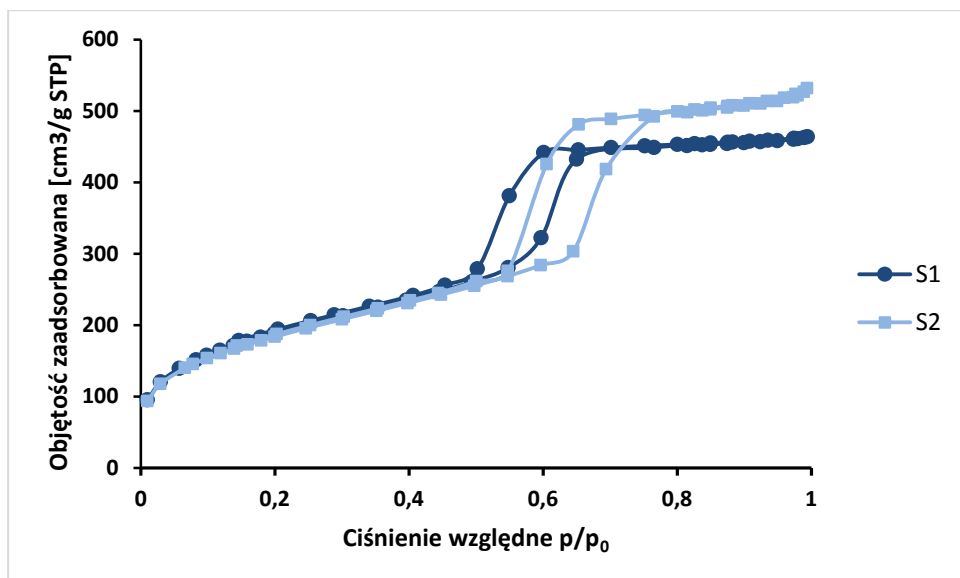
Zawiesiny otrzymane po wzbogaceniu jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z roztworów uzyskanych w wyniku mineralizacji materiałów geologicznych z zastosowaniem modyfikowanych SBA-15 z odwzorowaniem jonowym, poddawano sączeniu przy użyciu sączków twardych. Sączki zawierające na swojej powierzchni wydzielony adsorbent suszono w temperaturze 105°C, do momentu uzyskania stałej masy. W kolejnym etapie określoną masę wysuszonego adsorbentu z zakresu 10-20 mg zawierającego wydzielone anality odważono z dokładnością 0,00001 g do pustego naczynia Eppendorfa. Do przygotowanego w ten sposób adsorbentu wkraplano 150 µL 40% kwasu fluorowodorowego, a po upływie 15 minut wymaganych do usunięcia krzemionki w formie SiF<sub>4</sub> do naczynka dodawano 850 µL 5% kwasu chlorowodorowego. Uzyskany w ten sposób roztwór wprowadzano do atomizera elektrotermicznego spektrometru absorpcji atomowej w celu wykonania oznaczeń.

### **8. Charakterystyka zsyntezowanych materiałów**

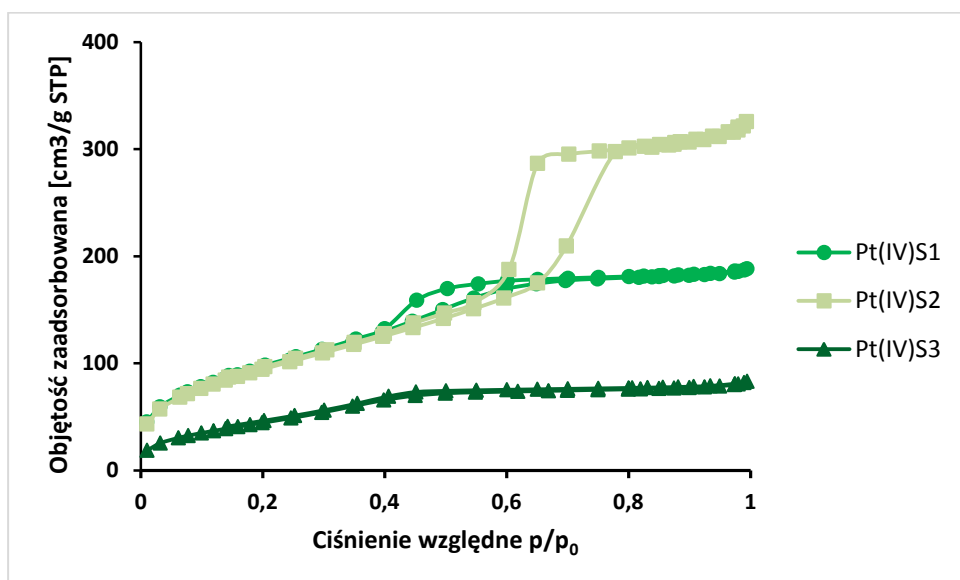
Po syntezie materiałów z odwzorowaniem jonowym niebawem ważnym etapem jest charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych. Należy sprawdzić czy monomer funkcyjny oraz odwzorowywany jon zostały prawidłowo wbudowane w strukturę otrzymywanego materiału. Następnie, po etapie wypłukiwania odciskanego jonu ważne jest, aby potwierdzić czy został on całkowicie usunięty ze struktury. Ponadto, tak jak dla wszystkich adsorbentów stosowanych w ekstrakcji do fazy stałej, ważne jest określenie morfologii i struktury porowatej materiału.

#### **8.1. Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu**

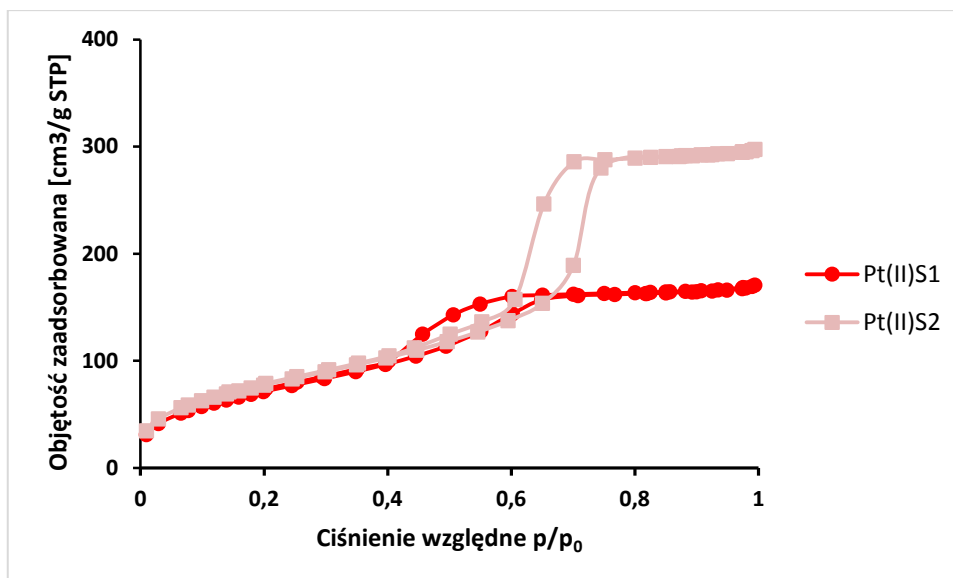
Na Rysunkach 10-14. przedstawiono izotermę adsorpcji-desorpcji azotu dla materiałów S1, S2, Pt(IV)S1, Pt(IV)S2, Pt(IV)S3, Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S4, Pd(II)S5, Au(III)S1 i Au(III)S2.



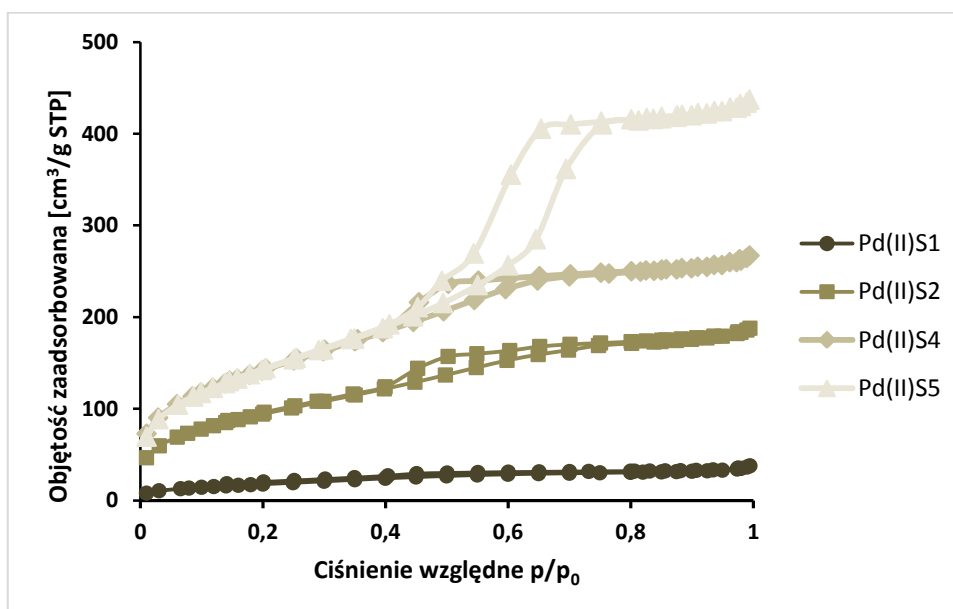
**Rysunek 10.** Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla materiałów S1 i S2.



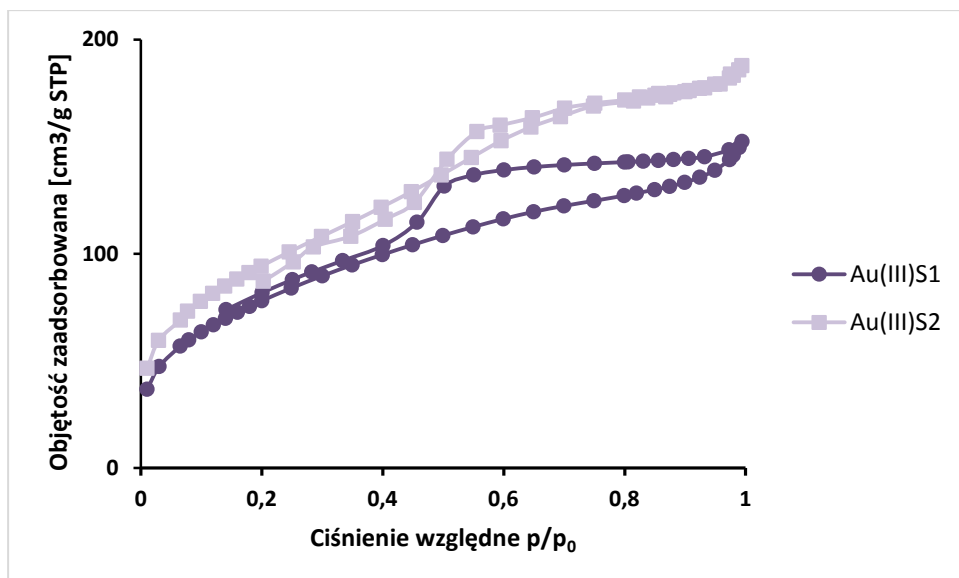
**Rysunek 11.** Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla materiałów Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3.



**Rysunek 12.** Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu uzyskane dla materiałów Pt(II)S1 i Pt(II)S2.



**Rysunek 13.** Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu uzyskane na materiałach Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S4 i Pd(II)S5.



**Rysunek 14.** Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu uzyskane na materiałach Au(III)S1 i Au(III)S2.

Z przedstawionych zależności wnioskować można, że dla materiałów bez odwzorowania jonowego uzyskuje się izotermy adsorpcji azotu zaliczane do typu IV według klasyfikacji IUPAC (333). Uzyskane izotermy posiadają pętle histerezy typu H1, który jest charakterystyczny dla materiałów SBA-15. Jak zaobserwować można na Rysunku 10. mniejszy dodatek monomeru funkcyjnego skutkuje przesunięciem pętli histerezy w stronę większych ciśnień względnych, co wskazuje na stopniowy wzrost rozmiaru porów. W związku z powyższym dla materiału S2 uzyskano wyższe wartości objętości  $V_p$  oraz średnicy porów  $d_{BJH}$ , a także wyższą powierzchnię  $S_{BET}$  niż dla materiału S1.

Materiały z odwzorowanymi jonami metali szlachetnych, podczas syntezy których użyto 1 mmola jonu metalu, charakteryzują się bardzo zróżnicowanym przebiegiem izoterm adsorpcji. Jedynie materiały Pt(II)S2, Pt(IV)S2 oraz Pd(II)S5 wykazują podobny do materiału S2 przebieg izoterm adsorpcji. W przypadku pozostałych zaprezentowanych materiałów pętle histerezy znacznie się zmniejszają, a w materiałach Pt(IV)S3 oraz Pd(II)S1 zanikają całkowicie. Z przedstawionych zależności można, więc wnioskować, że dodatek związku zawierającego metal szlachetny w tej ilości, na etapie syntezy skutkuje zmianami porowatości struktury materiałów krzemionkowoorganicznych. W związku z tym wszystkie badane materiały z odwzorowaniem jonowym posiadają niższą powierzchnię od analogicznych materiałów bez odwzorowania, chociaż warto zauważyć, że w większości przypadków

wciąż jest ona wysoka. Proces odwzorowania skutkuje także zmniejszeniem objętości porów dla wszystkich przedstawionych adsorbentów.

Dodatkowo można także wnioskować, że w przypadku materiałów z odwzorowaniem jonowym zastosowany stosunek molowy TEOS:TCTES ma bardzo duże znaczenie, ponieważ wzrost ilości monomeru funkcyjnego użytego na etapie syntezy skutkuje zmniejszeniem uzyskiwanych powierzchni. Dla wszystkich badanych materiałów wzrost ilości monomeru modyfikującego powodował również spadek średnic porów  $d_{BJH}$  oraz ich objętości  $V_p$ .

W przypadku materiałów z odwzorowanymi jonami palladu(II) zbadano także wpływ ilości jonów palladu(II) dodawanych do mieszaniny reakcyjnej na etapie syntezy na zmianę powierzchni oraz objętość i wielkość porów. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że wzrost ilości dodawanych jonów palladu(II) skutkuje wzrostem średnicy otrzymanych porów oraz spadkiem ich objętości. Ponadto zmniejszenie dodatku odciskanego metalu prowadzi do wzrostu powierzchni uzyskiwanych materiałów. Na Rysunku 13. zaobserwować można także, że najniższy dodatek jonów palladu(II) skutkuje nieznaczną zmianą przebiegu pętli histerezy, która wygląda analogicznie do materiału S2. W związku z powyższym wnioskować można, że główną przyczyną zaburzenia porowatej struktury materiałów SBA-15 jest dodatek jonów metalu w trakcie syntezy. Najmniejszy dodatek jonów palladu(II) skutkuje jedynie nieznaczną zmianą parametrów porowatości struktury w porównaniu z materiałem bez odwzorowania, a jednocześnie optymalizacja procesu adsorpcji pozwala stwierdzić, że w materiale tym widoczny jest efekt odwzorowania (lepsze powinowactwo i selektywność względem jonów palladu(II) w porównaniu z materiałem S2). W Tabeli 19. zestawiono dane dotyczące powierzchni oraz porowatości badanych materiałów.

**Tabela 19.** Parametry struktury porowatej badanych materiałów z odwzorowaniem jonowym oraz materiałów kontrolnych.

| Adsorbent | Stosunek molowy<br>TEOS:TCTES:jon<br>metal<br>[mmol:mmol:mmol] | $S_{\text{BET}}$<br>[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | $V_p$<br>[cm <sup>3</sup> ] | $d_{\text{BJH}}$<br>[nm] |
|-----------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| S1        | 18:2:0                                                         | 583                                                   | 0,66                        | 4,5                      |
| S2        | 19:1:0                                                         | 668                                                   | 0,77                        | 5,4                      |
| Pt(IV)S1  | 18:2:1                                                         | 357                                                   | 0,26                        | 3,6                      |
| Pt(IV)S2  | 19:1:1                                                         | 354                                                   | 0,50                        | 5,7                      |
| Pt(IV)S3  | 16:4:1                                                         | 173                                                   | 0,12                        | 3,0                      |
| Pt(II)S1  | 18:2:1                                                         | 269                                                   | 0,26                        | 3,8                      |
| Pt(II)S2  | 19:1:1                                                         | 289                                                   | 0,47                        | 6,0                      |
| Pd(II)S1  | 18:2:1                                                         | 67                                                    | 0,05                        | 3,7                      |
| Pd(II)S2  | 19:1:1                                                         | 346                                                   | 0,25                        | 3,7                      |
| Pd(II)S4  | 19:1:0,1                                                       | 520                                                   | 0,36                        | 3,4                      |
| Pd(II)S5  | 19:1:0,01                                                      | 527                                                   | 0,70                        | 3,2                      |
| Au(III)S1 | 18:2:1                                                         | 290                                                   | 0,20                        | 3,7                      |
| Au(III)S2 | 19:1:1                                                         | 389                                                   | 0,34                        | 4,1                      |

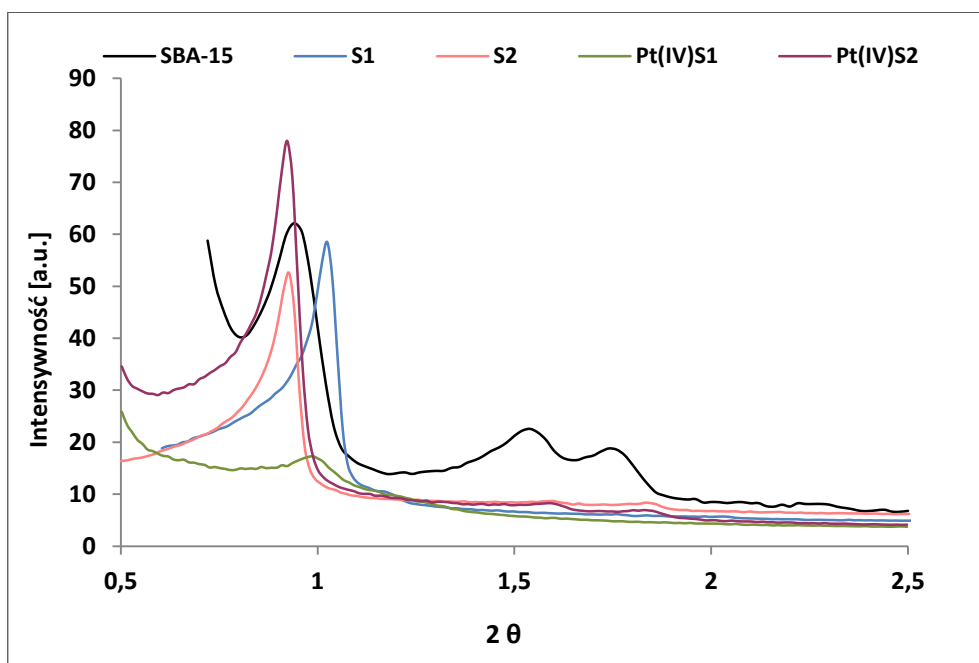
## 8.2. Dyfraktometria promieniowania X

Na Rysunkach 15-18. przedstawiono dyfraktogramy materiału SBA-15 oraz materiałów S1, S2, Pt(IV)S1, Pt(IV)S2, Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S4, Pd(II)S5, Au(III)S1 i Au(III)S2. Badania techniką XRD przeprowadzono, aby określić wpływ modyfikacji monomerem TCTES oraz procesu odwzorowania jonami metali szlachetnych na stopień uporządkowania otrzymanych materiałów. Do tego celu zastosowano dyfraktometr Seifert RTG DRON-3 wyposażony w źródło CuK $\alpha$ . Dyfraktogramy określono dla kątów 2 $\theta$  w zakresie od 0,5° do 3,0° z rozdzielczością 0,02°.

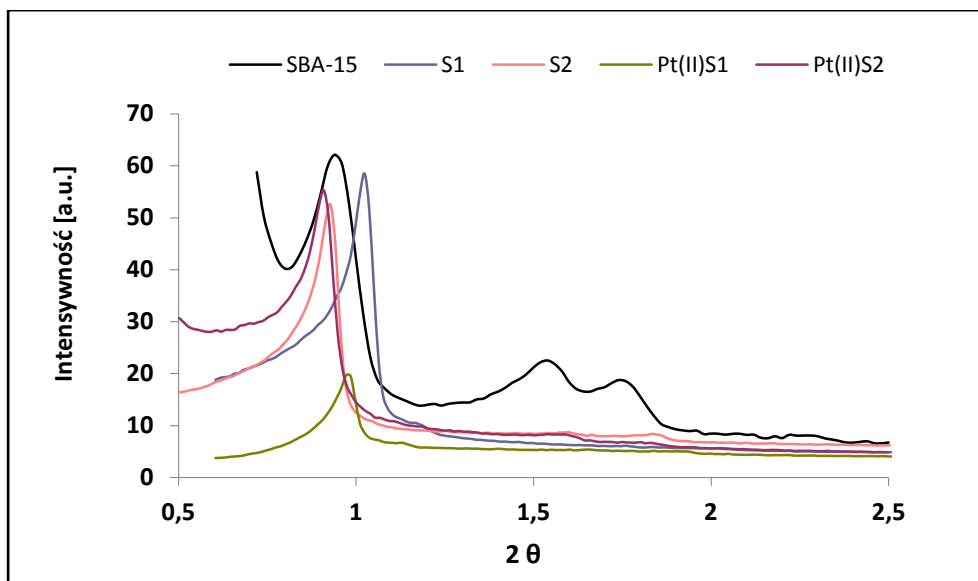
Analiza przedstawionych zależności pozwala stwierdzić, że dyfraktogram materiału SBA-15 niepoddawanego żadnym modyfikacjom charakteryzuje się obecnością trzech dobrze rozdzielonych pików dla kąta 2 $\theta$  od 0,8 do 2° które wskazują na heksagonalną symetrię p6m. Przy 2 $\theta$ ≈0,8 widoczny jest jeden ostry refleks

indeksowany, jako (100) natomiast przy  $2\theta=1,4$  i  $1,6$  dwa słabsze indeksowane, jako (110) i (200).

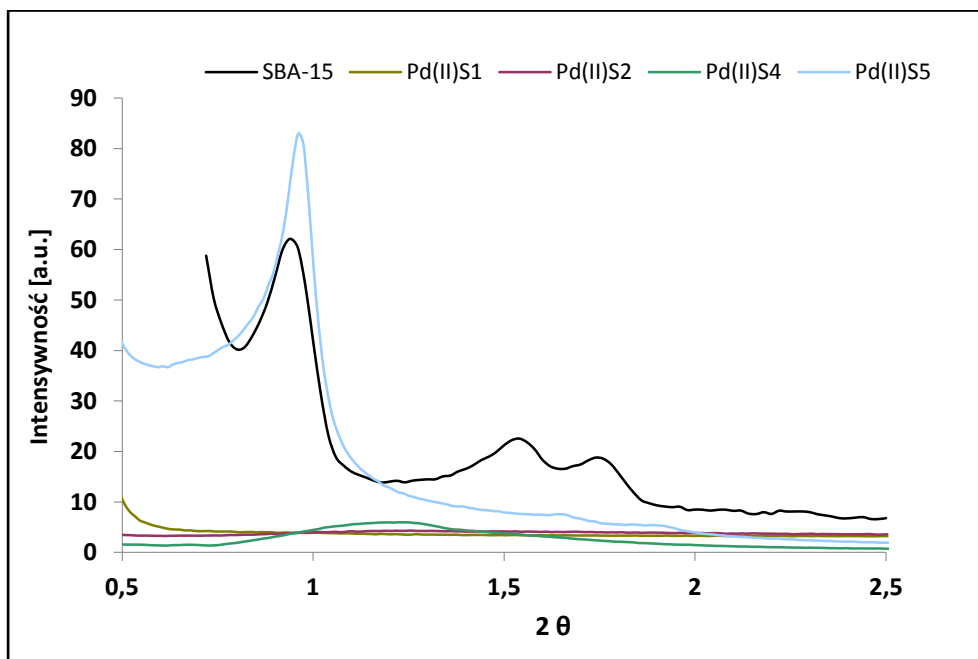
Z przedstawionych zależności wnioskować można, że modyfikacja materiału SBA-15 za pomocą monomeru TCTES wpływa na symetrię otrzymanych materiałów. Zarówno w materiale S1, jak i S2 obecny jest refleks 100, aczkolwiek pozostałe dwa refleksy widoczne są nieznacznie jedynie w przypadku materiału S2, natomiast w materiale S1 nie występują w ogóle. W związku z tym stwierdzić można także, że im wyższe jest stężenie czynnika modyfikującego w mieszaninie reakcyjnej tym bardziej zaburza on uporządkowaną strukturę materiału.



**Rysunek 15.** Dyfraktogramy materiałów SBA-15, S1, S2, Pt(IV)S1 i Pt(IV)S2.

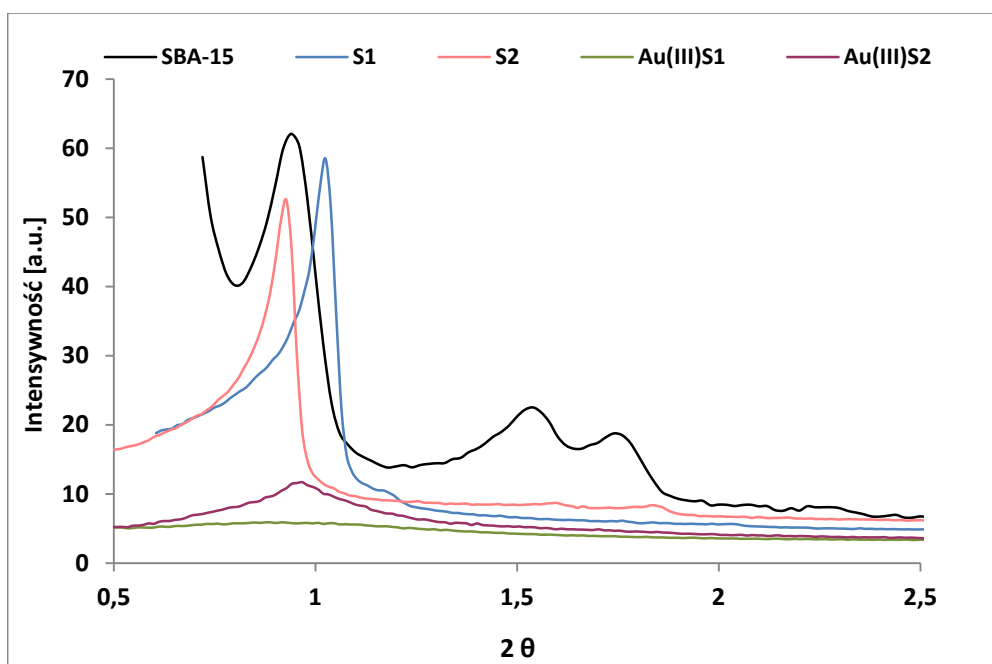


**Rysunek 16.** Dyfraktogramy materiałów SBA-15, S1, S2, Pt(II)S1, Pt(II)S2.



**Rysunek 17.** Dyfraktogramy materiałów SBA-15, Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S4, Pd(II)S5.





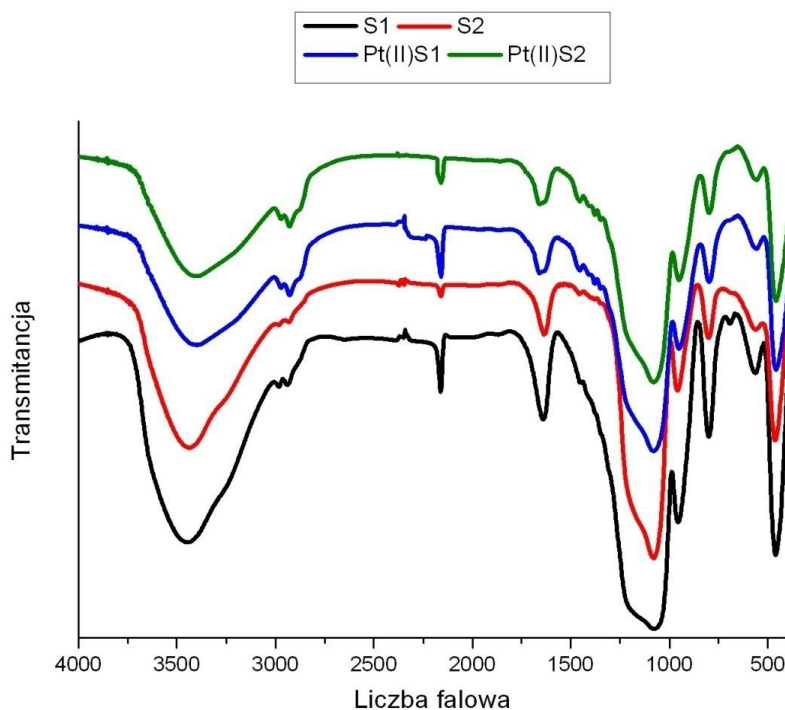
**Rysunek 18.** Dyfraktogramy materiałów SBA-15, S1, S2, Au(III)S1 i Au(III)S2.

Porównanie dyfraktogramów materiałów z odwzorowaniem jonowym pozwala stwierdzić, że dodatek związków zawierających jony metali szlachetnych wpływa w niekorzystny sposób na uporządkowanie struktury materiałów. W przypadku materiałów Pt(II)S2, Pt(IV)S2 oraz Pd(II)S5 na przedstawionych widmach zaobserwować można intensywny refleks (100) oraz dwa refleksy (110) i (200), które charakteryzują się znacznie niższą intensywnością od refleksów w materiale SBA-15. Z kolei dla materiałów Pt(IV)S1, Pt(II)S1 oraz Au(III)S2 widoczny jest tylko refleks (100), ale jego intensywność jest znacznie niższa niż w przypadku SBA-15 czy też analogicznych materiałów bez odwzorowania. Na dyfraktogramach pozostałych przebadanych materiałów z odwzorowaniem jonowym (Au(III)S1, Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S4), nie są widoczne żadne refleksy, co świadczy o całkowitym braku uporządkowania struktury. Analiza otrzymanych wyników dla materiałów z odwzorowanymi jonami Pd(II) pozwala stwierdzić, że uporządkowanie struktury materiałów spada wraz ze wzrostem ilości jonów dodawanych na etapie syntezy.

### 8.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Przeprowadzenie charakterystyki z wykorzystaniem FT-IR pozwala na identyfikację określonych grup funkcyjnych na powierzchni uzyskanych materiałów. Widma transmisyjne materiałów S1, S2, Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pt(IV)S1, Pt(IV)S2, Pd(II)S1,

Pd(II)S<sub>2</sub>, Au(III)S<sub>1</sub> i Au(III)S<sub>2</sub> zostały uzyskane za pomocą spektrometru JASCO FT/IR-6200 w zakresie 4000 – 500 cm<sup>-1</sup> przy rozdzielczości 4 cm<sup>-1</sup>. Mieszaninę składającą się z bromku potasu i badanego materiału rozcierano w moździerzu agatowym, a następnie formowano z niej pastylki w prasie hydraulicznej. Tło eliminowano automatycznie.



**Rysunek 19.** Widma FTIR materiału S1, S2, Pt(II)S<sub>1</sub> i Pt(II)S<sub>2</sub>.

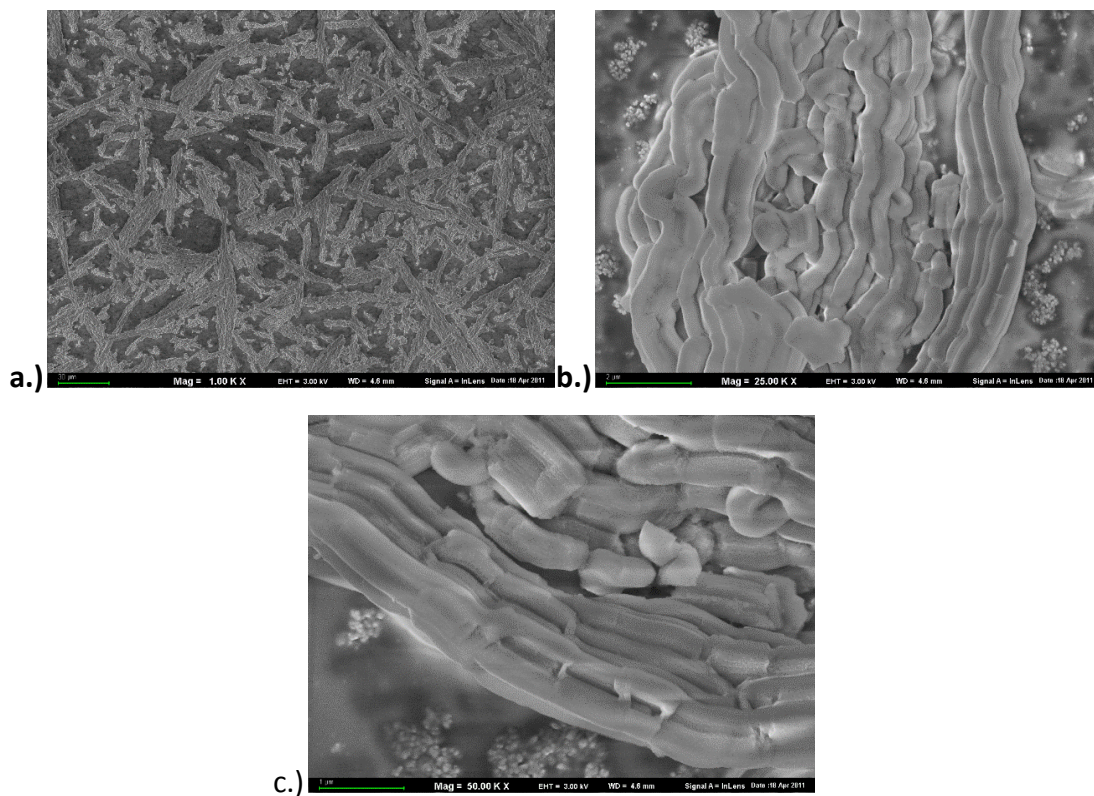
Ze względu na bardzo zbliżony wygląd uzyskanych widm transmisyjnych dla poszczególnych materiałów na Rysunku 19. przedstawiono jedynie zależności uzyskane dla materiałów S1, S2, Pt(II)S<sub>1</sub> i Pt(II)S<sub>2</sub> i na ich podstawie zostaną omówione uzyskane wyniki. Podobny przebieg wszystkich uzyskanych zależności wskazuje na obecność w materiałach tożsamyh grup funkcyjnych. Na wszystkich widmach obecne są pasma przy długościach fali około 3400 oraz 1600 cm<sup>-1</sup>, które przypisać można drganiom rozciągającym i deformacyjnym ugrupowania –OH, znajdującym się w powierzchniowych grupach silanolowych, a także w pozostałościach zaadsorbowanych cząsteczek wody. Obecność nieskondensowanej krzemionki (Si-OH) potwierdzona jest także obecnością pików przy długości fali około 960 cm<sup>-1</sup>. Sygnały widoczne przy liczbach falowych około 2980 i 2940 cm<sup>-1</sup> odpowiadają drganiom rozciągającym odpowiednio grup –CH<sub>2</sub> i –CH<sub>3</sub>. Na wszystkich zestawionych widmach zaobserwować można także pasma wynikające z obecności skondensowanej

krzemionki Si-O-Si, jest to szeroki pik przy liczbie falowej około  $1080\text{ cm}^{-1}$ , a także sygnały przy liczbach falowych około  $800$  i  $460\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadają one kolejno drganiom symetrycznym Si-O-Si, asymetrycznym Si-O-Si oraz drganiom tetraedrów  $\text{SiO}_4$ . Obecność grup funkcyjnych -SCN potwierdzona jest poprzez obecność pasma przy liczbie falowej około  $2160\text{ cm}^{-1}$ , które jest efektem drgania rozciągającego C=N w ugrupowaniu rodankowym, a także pojawienie się pasma przy liczbie falowej około  $1420\text{ cm}^{-1}$ , które odpowiada drganiu zginającemu N-CH<sub>2</sub>. Na podstawie widm FT-IR można wnioskować, że TCTES został prawidłowo wbudowany zarówno w strukturę materiałów bez odwzorowania jonowego, jak i analogicznych materiałów z odwzorowaniem jonowym.

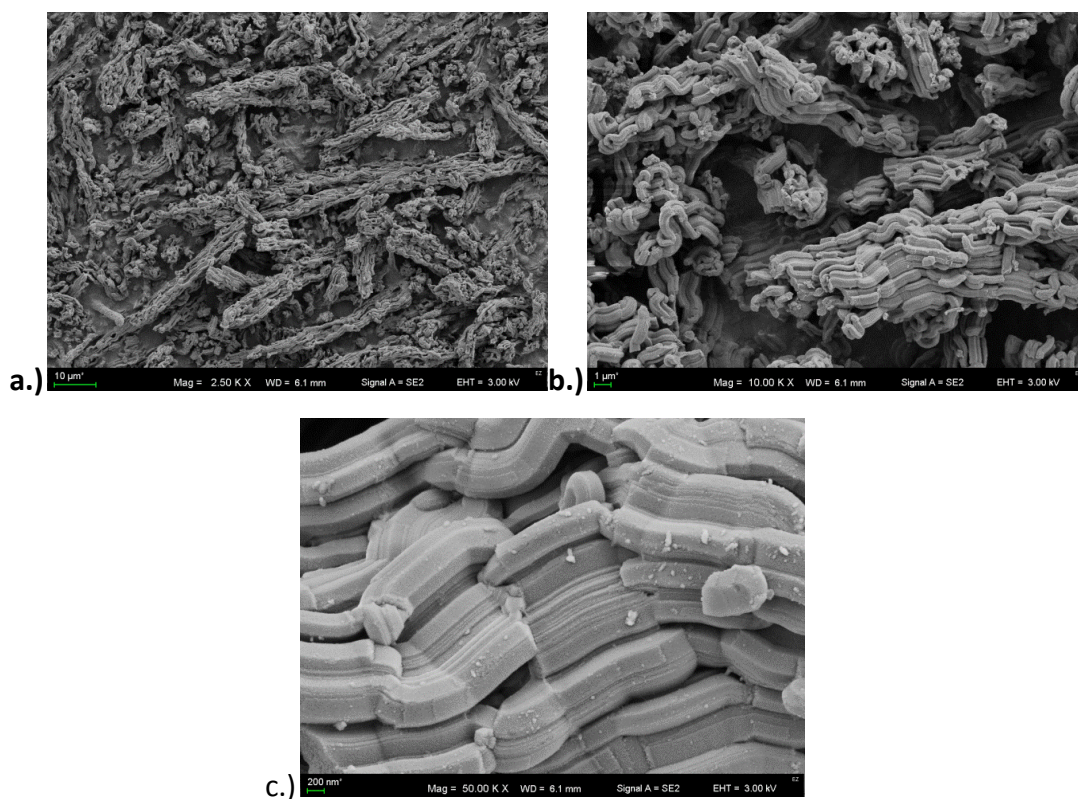
#### **8.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)**

Topografia uzyskanych materiałów została zbadana przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego LEO SEM 1430 VP pracującego przy napięciu  $20\text{ keV}$  oraz prądzie wiązki  $80\text{ mA}$ . Przeprowadzone badania pozwoliły określić wpływ wielkości dodatku monomeru funkcyjnego oraz jonu odwzorowywanego na morfologię otrzymanych materiałów. Na Rysunku 20. przedstawiono obrazy powierzchni otrzymane dla materiału SBA-15 bez modyfikacji. Materiał ten składa się z podłużnych, równolegle ułożonych względem siebie prętów o długości  $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ . Obrazy powierzchni przedstawiające strukturę materiału S2 (Rysunek 21.) wykazują liczne podobieństwa do materiału SBA-15, co świadczy o tym, że zastąpienie  $1\text{ mmol}$  TEOS monomerem funkcyjnym TCTES nie wpływa w znaczący sposób na morfologię uzyskanych materiałów. Jak zaobserwować można na Rysunku 23. morfologia materiału Pt(II)S2 także jest bardzo podobna do niemodyfikowanego materiału SBA-15 oraz materiału S2, zatem dodatek jonów platyny(II) w zaproponowanej ilości nie wpłynął w znaczący sposób na zmianę morfologii materiałów. Na Rysunku 25. przedstawiono obrazy uzyskane dla materiału Pd(II)S2, w przypadku tego materiału obserwuje się podłużne równoległe w stosunku do siebie drobiny, jednak charakteryzują się one znacznie mniejszą długością oraz bardziej chaotycznym ułożeniem niż w materiale niemodyfikowanym lub modyfikowanym jedynie za pomocą monomeru funkcyjnego TCTES. Na podstawie obrazów zamieszczonych na Rysunku 26. można stwierdzić, że dodatek chlorku złota(III) do mieszaniny reakcyjnej podczas syntezy Au(III)S2

doprowadził do bardzo istotnych zmian morfologii uzyskiwanego materiału. Drobin materiału  $\text{Au(III)S2}$  posiadają nieregularne kształty o zmiennych wielkościach, rozmieszczone są w sposób chaotyczny i nieregularny. W oparciu o przedstawione obrazy uzyskane z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej można wnioskować, że morfologia uzyskanych materiałów zależy od rodzaju dodawanego jonu metalu, w przypadku jonów  $\text{Pt(II)}$  zachowana zostaje morfologia materiału SBA-15, jony palladu(II) zaburzają tę morfologię, natomiast dodatek jonów złota(III) całkowicie ją burzy. Na Rysunku 22. i Rysunku 24. przedstawiono obrazy powierzchni materiałów  $\text{Pt(II)S1}$  oraz  $\text{Pt(II)S3}$ , porównanie ich morfologii z morfologią materiału  $\text{Pt(II)S2}$  pozwala stwierdzić, że im większy jest dodatek monomeru funkcyjnego TCTES tym bardziej chaotyczna jest morfologia materiału. Jak wspomniano wcześniej zastąpienie 1 mmola TEOSu 1 mmolem TCTES nie powoduje znaczącej zmiany struktury, jednak w przypadku zastosowania stosunku molowego TEOS:TCTES 18:2 zaobserwować można skrócenie podłużnych drobin materiału, a także spadek regularności w ich rozmieszczeniu. Z kolei zastąpienie 4 mmoli TEOSu monomerem funkcyjnym skutkuje całkowitym zanikiem uporządkowania, nie obserwuje się obłych drobin, widoczne są natomiast cząstki o zróżnicowanych i nieregularnych kształtach.

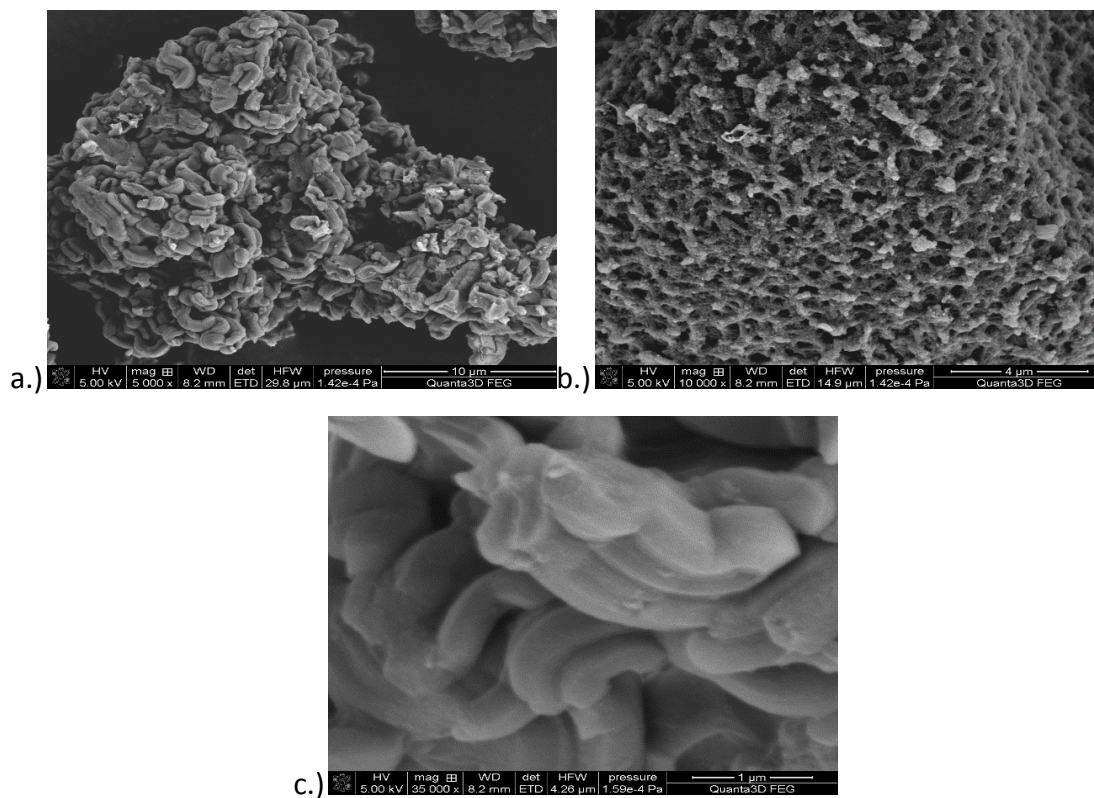


**Rysunek 20.** Obrazy powierzchni SBA-15 wykonane metodą SEM, powiększenie: a) 1000-krotne, b) 25000-krotne, c) 50000-krotne.

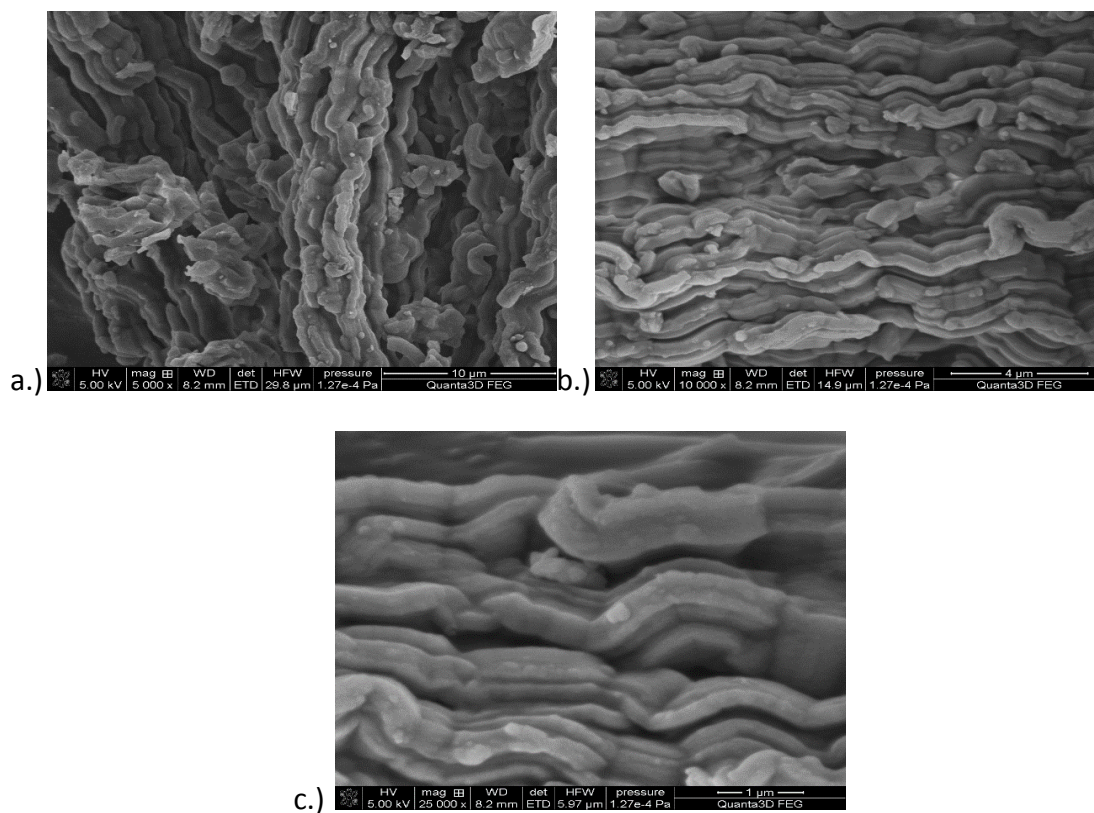


**Rysunek 21.** Obrazy powierzchni S2 wykonane metodą SEM, powiększenie: a) 2500-krotne, b) 10000-krotne, c) 50000-krotne.

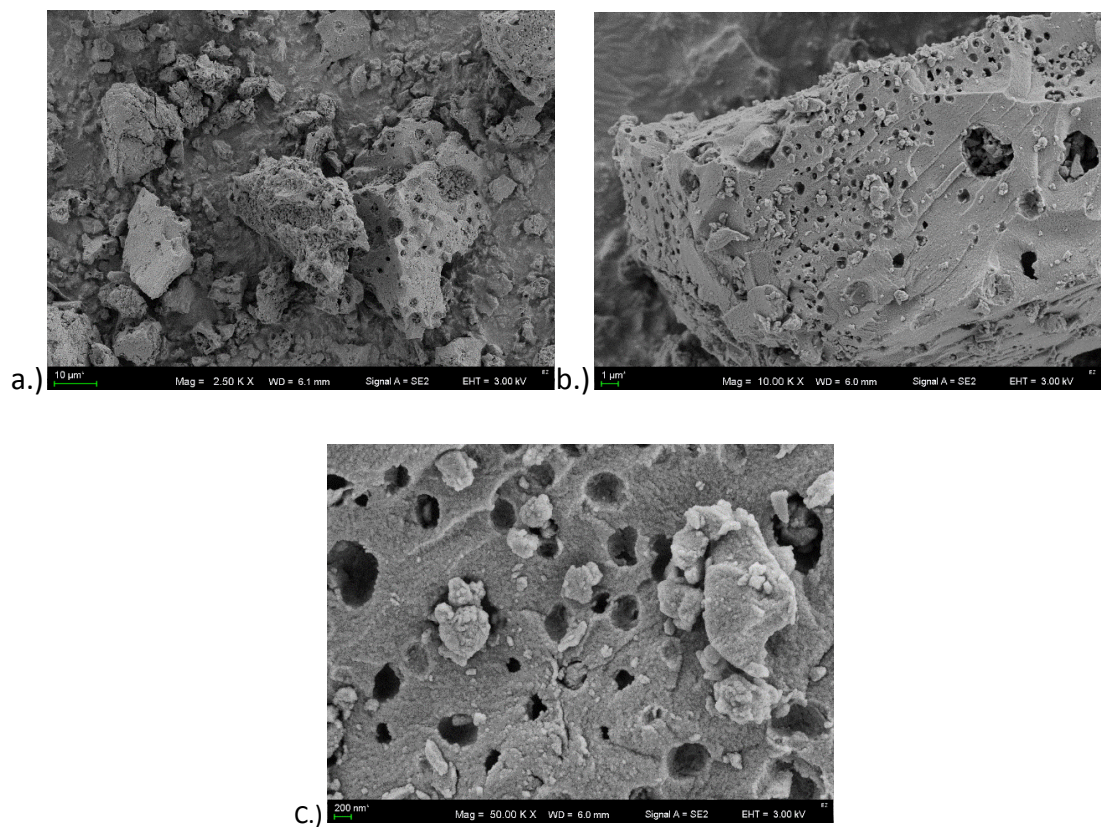




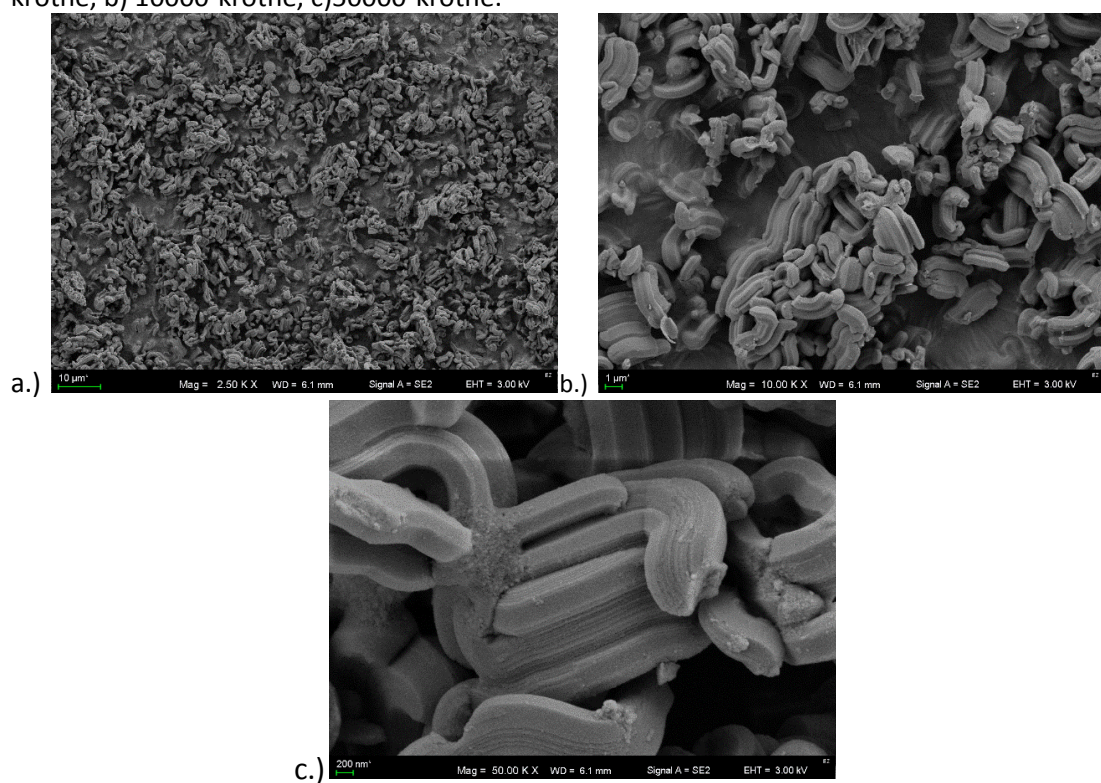
**Rysunek 22.** Obrazy powierzchni Pt(II)S1 wykonane metodą SEM, powiększenie: a) 5000-krotne, b) 10000-krotne, c) 35000-krotne.



**Rysunek 23.** Obrazy powierzchni Pt(II)S2 wykonane metodą SEM, powiększenie: a) 5000-krotne, b) 10000-krotne, c) 25000-krotne.

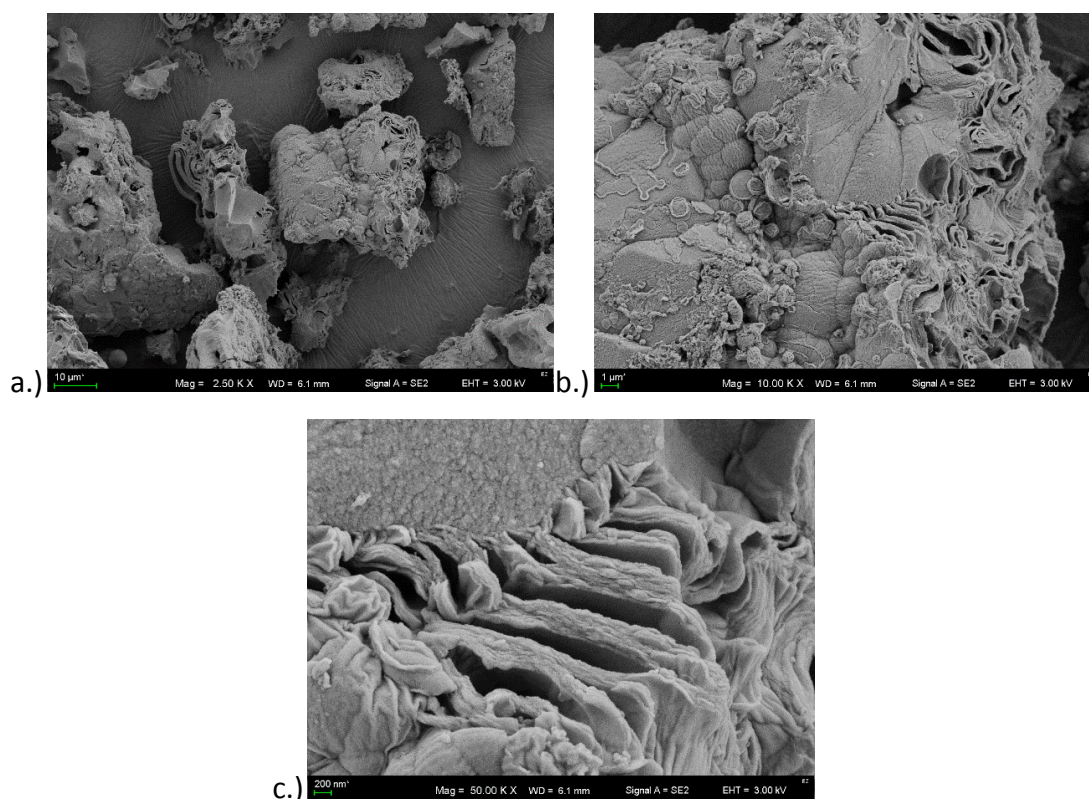


**Rysunek 24.** Obrazy powierzchni Pt(II)S3 wykonane metodą SEM, powiększenie: a) 2500-krotne, b) 10000-krotne, c) 50000-krotne.



**Rysunek 25.** Obrazy powierzchni Pd(II)S2 wykonane metodą SEM, powiększenie: a) 2500-krotne, b) 10000-krotne, c) 50000-krotne.





**Rysunek 26.** Obrazy powierzchni Au(III)S2 wykonane metodą SEM, powiększenie: a) 2500-krotne, b) 10000-krotne, c) 50000-krotne.

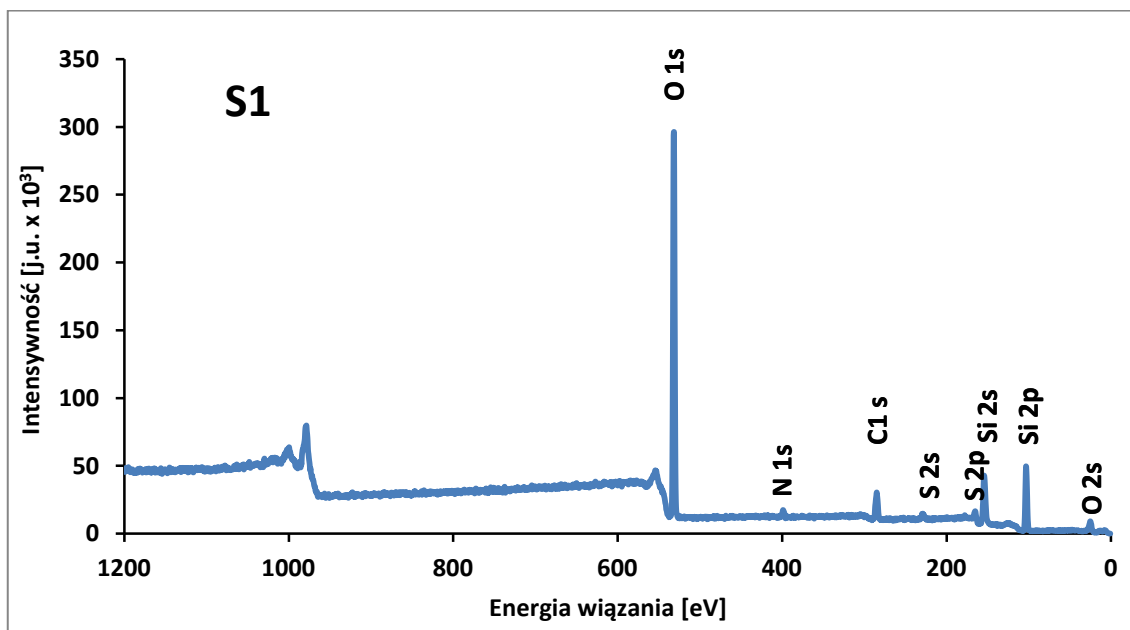
### 8.5. Spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X (XPS)

Wyniki badań prowadzonych z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X pozwalają na potwierdzenie obecności grup -SCN na powierzchni otrzymanych materiałów krzemionkowych. Badaniom XPS poddano materiały S1, Au(III)S1, Pt(II)S1, Pt(IV)S1 i Pd(II)S1. Widma dla wymienionych materiałów zbierano zarówno przed, jak i po sorpcji odpowiednich jonów metali. Wszystkie pomiary prowadzono w próżni ( $p < 1,5 \cdot 10^{-7}$  Pa) przy użyciu wielokomorowego systemu analitycznego UHV (Prevac, Polska) wyposażonego w źródło monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego  $K\alpha$ -Al (1486,6 eV), pracującego przy prądzie żarzenia 30 mA i napięciu 15 kV. Kalibrację wartości energii wiązania (BE) zrealizowano na podstawie energii wiązania elektronu C1s węgla ustalonej na wartość 284,7 eV. Dekonwolucje widm wykonano przy użyciu programu Casa XPS. Widmo główne rejestrowano w zakresie 0-1200 eV, stosując energię 200 eV, zaś widma szczegółowe w interesujących zakresach stosując energię 50 eV. Identyfikację stanów chemicznych obrazowanych przez pojedyncze piki wykonano

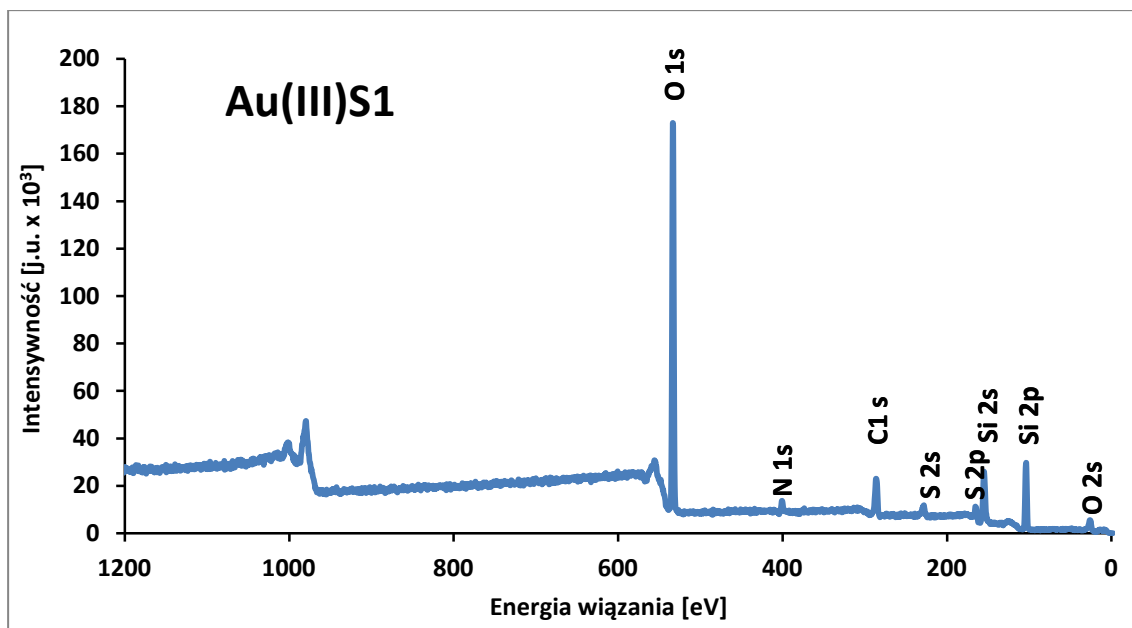


w oparciu o dane pochodzące z bazy NIST (ang. *National Institute of Standards and Technology*).

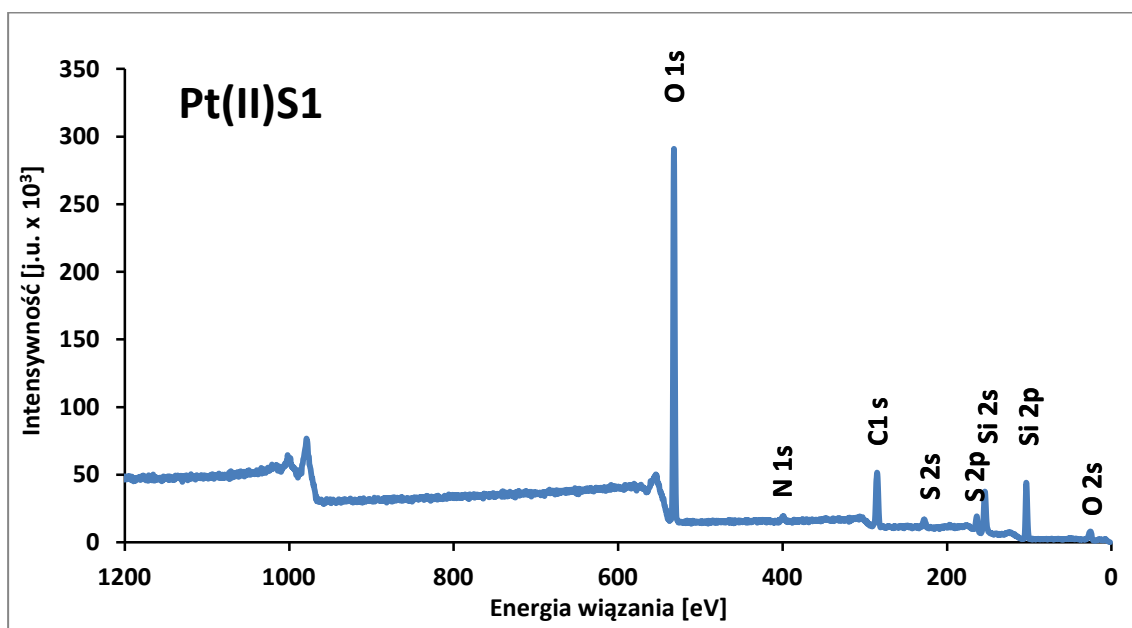
Na Rysunkach 27-31. przedstawiono przeglądowe widma XPS uzyskane dla materiałów S1, Au(III)S1, Pd(II)S1, Pt(II)S1 i Pt(IV)S2. Na wszystkich widmach widoczne są sygnały potwierdzające obecność węgla, azotu oraz siarki, co jest dowodem na prawidłowe wbudowanie się monomerów funkcyjnych we wszystkich badanych materiałach. Na każdym z widm przeglądowych zaobserwować można tożsame sygnały reprezentujące stany chemiczne tlenu (O 1s 530-533 eV), węgla (C 1s 285-289 eV), krzemu (S1 2p 103,5 eV), siarki (S 2p 163-165 eV) oraz azotu (N 1s 398-399). Dowodzi to, że niezależnie od rodzaju odciskanego jonu oraz stosunku molowego TEOS:TCTES monomer funkcyjny wbudowywany był w strukturę uzyskanych materiałów w analogiczny sposób.



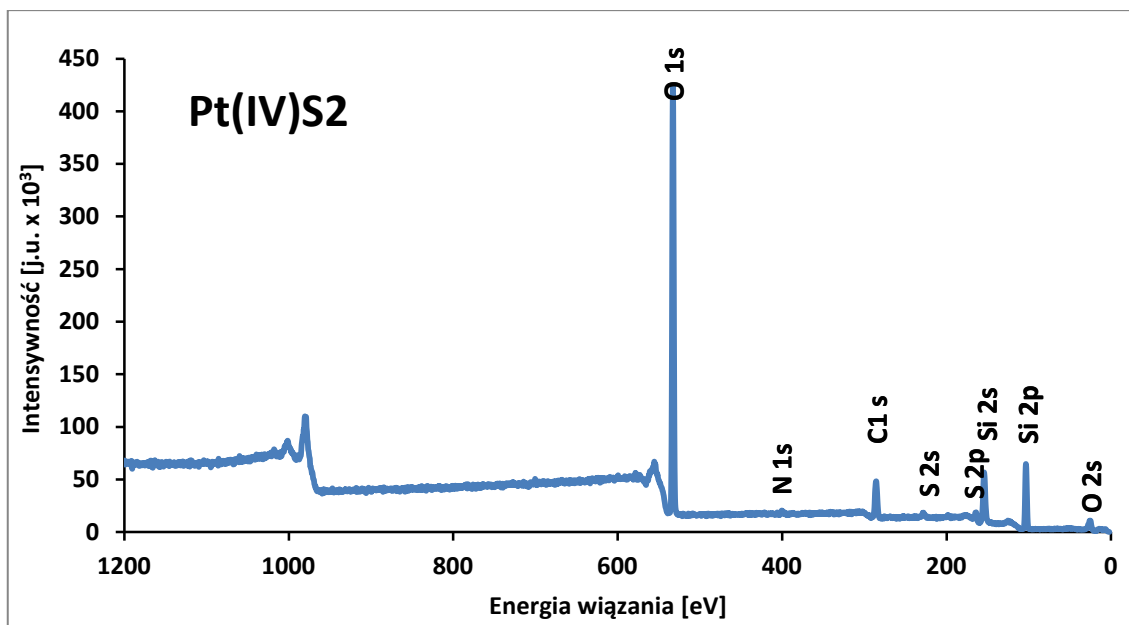
**Rysunek 27.** Widmo XPS materiału S1.



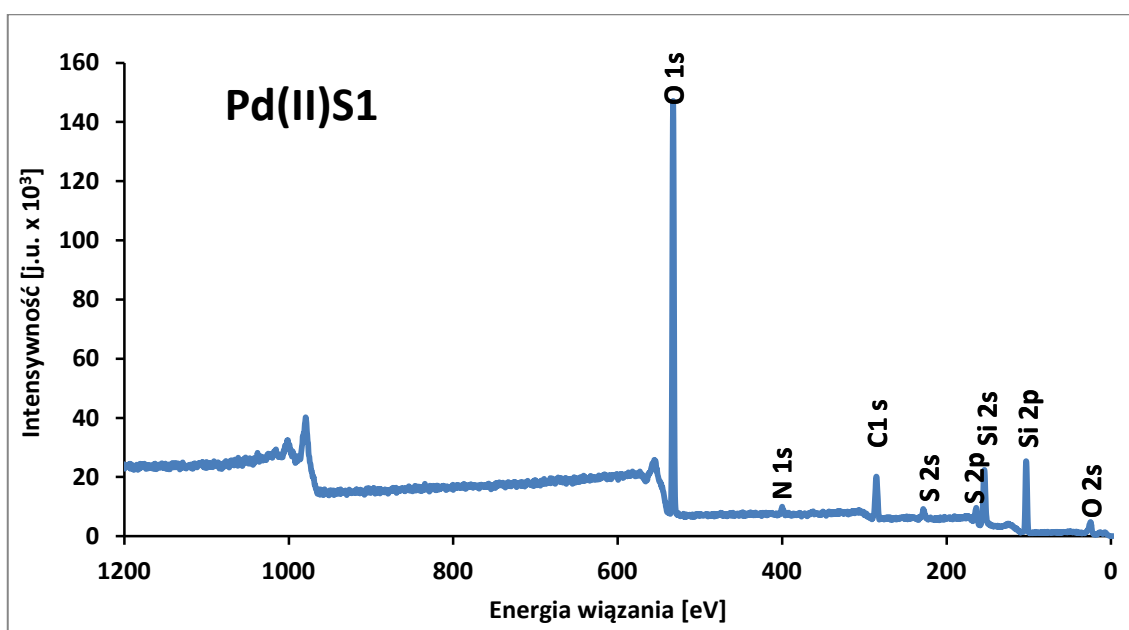
Rysunek 28. Widmo XPS materiału Au(III)S1.



Rysunek 29. Widmo XPS materiału Pt(II)S1.



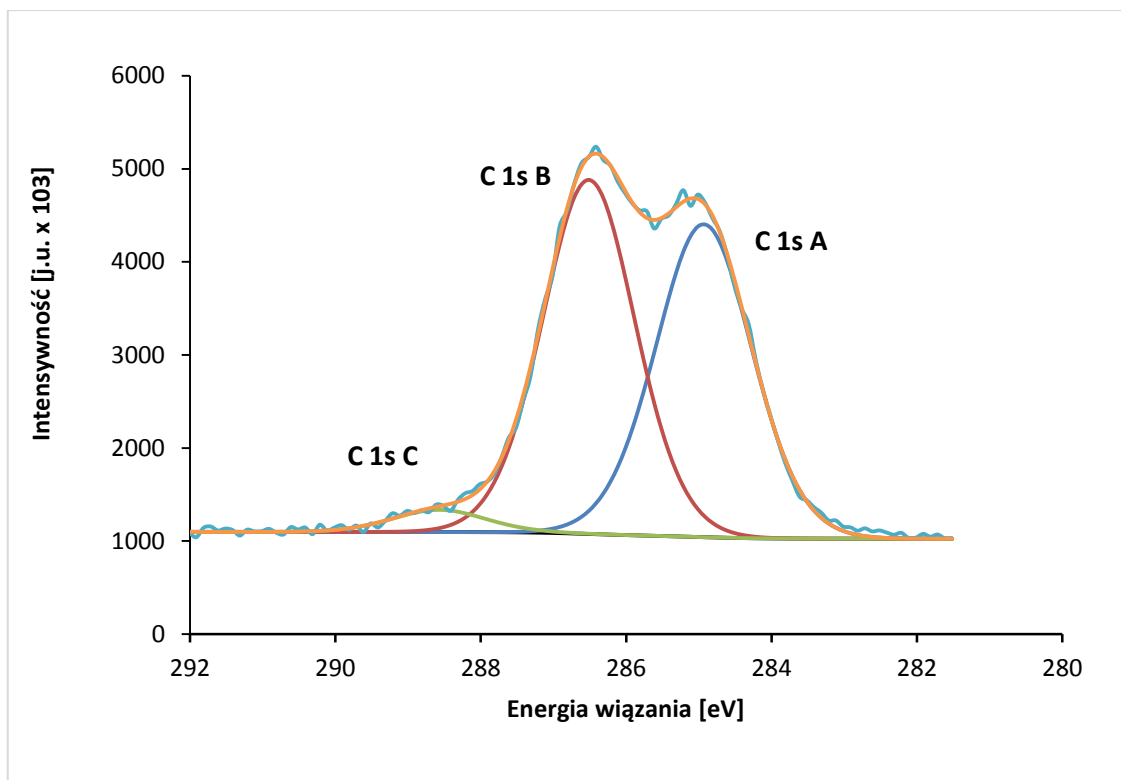
**Rysunek 30.** Widmo XPS materiału Pt(IV)S2.



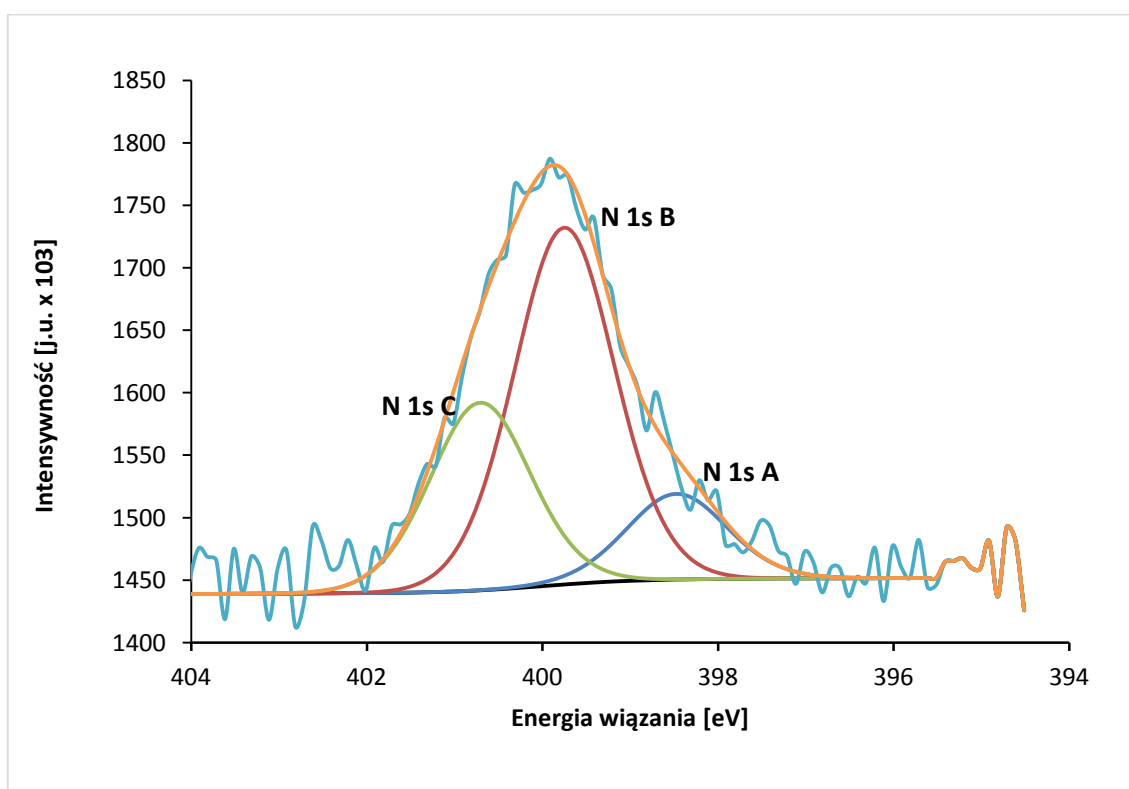
**Rysunek 31.** Widmo XPS materiału Pd(II)S1.

Ze względu na podobieństwo wszystkich przedstawionych widm przeglądowych badanych materiałów krzemionkowoorganicznych przed adsorpcją, widma szczegółowe poszczególnych pierwiastków zostaną omówione na przykładzie materiału Pt(II)S1. Na Rysunku 32. przedstawiono widmo szczegółowe obrazujące stany energetyczne atomów węgla. Dla materiału Pt(II)S1 po dekonwolucji wycinku widma stwierdzić można obecność 3 stanów energetycznych 1s węgla o energiach 284,9,

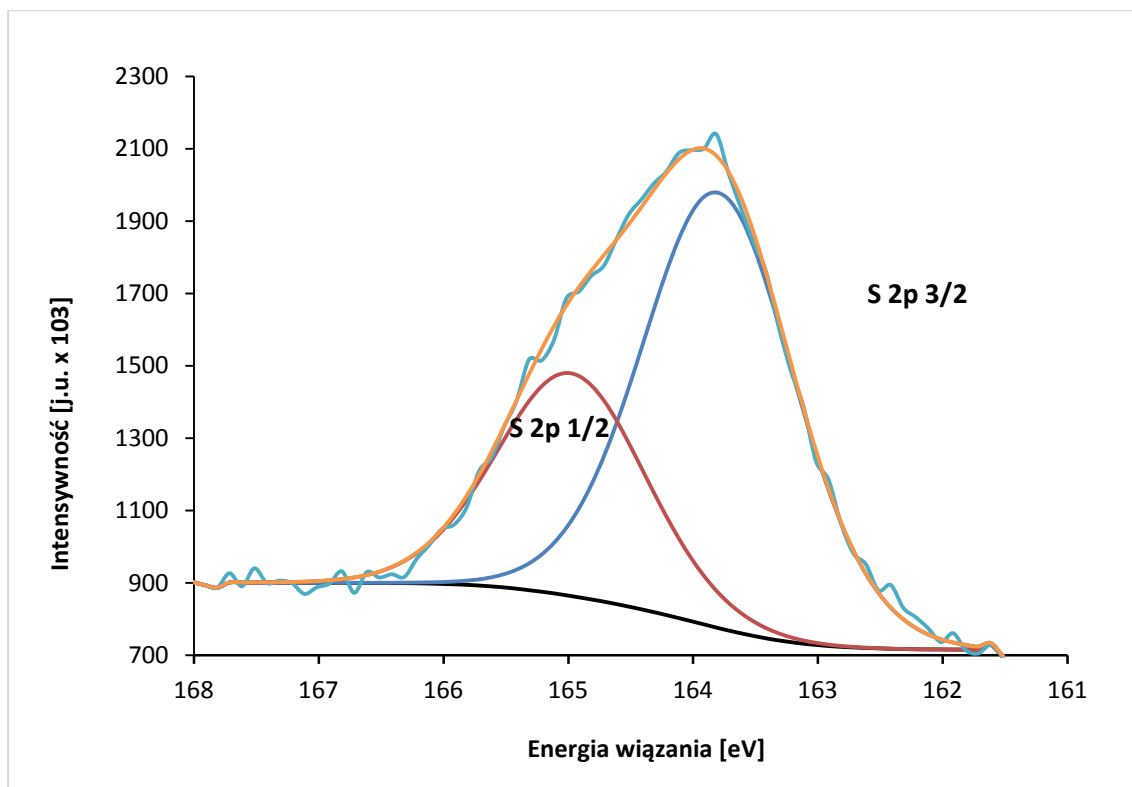
286,5 oraz 288,6 eV. Najniższy stan energetyczny odpowiada wiązaniami C-C oraz C-S, stan energetyczny C 1s B odpowiada wiązaniu  $C\equiv N$ . Natomiast najwyższy stan energetyczny odpowiada wiązaniami pomiędzy węglem i tlenem, może to świadczyć o częściowym odrywaniu się azotu od grupy funkcyjnej i utlenianiu się węgla. Piki odzwierciedlające obecność tych ugrupowań obecne są także na widmach szczegółowych azotu oraz siarki uzyskanych dla materiału Pt(II)S1. Z Rysunku 33. wnioskować można, że stany energetyczne azotu reprezentowane są przez 3 sygnały N 1s o energiach 398,5, 399,8 oraz 400,7 eV, które odpowiadają kolejno atomom azotu związanym z węglem wiązaniem pojedynczym, potrójnym oraz podwójnym. Na podstawie analizy widma szczegółowego siarki można stwierdzić, że występuje ona na powierzchni badanego materiału w ugrupowaniu C-S-CN, co reprezentowane jest przez dublet energetyczny o energiach wiązania wynoszących 164,6 i 163,4 odpowiednio dla poziomu S 2p 1/2 i 2 p 3/2 (Rysunek 34.). Na widmach szczegółowych azotu, siarki oraz węgla uzyskanych dla materiałów S1, Pd(II)S1 oraz Pt(IV)S2 obserwowane są analogiczne sygnały o energiach zbliżonych do opisanych powyżej. Jedyną różnicą jaką można zaobserwować jest widmo szczegółowe siarki w materiale Au(III)S1 zaprezentowane na Rysunku 35. W odróżnieniu od pozostałych przebadanych materiałów, w przypadku Au(III)S1 na widmie szczegółowym siarki zaobserwować można trzy dublety energetyczne, które pojawiają się przy energiach: 162,3 i 163,4; 164,1 i 165,3 oraz 168,2 i 169,4 eV i odpowiadają kolejno siarce związanej z węglem wiązaniem podwójnym, siarce w ugrupowaniu C-S-CN oraz siarce w postaci siarczanu(VI). Zmiany te wynikają prawdopodobnie z bardzo silnej redukcji jonów Au(III) w otrzymanych materiałach. Najsilniejsze właściwości utleniające tych jonów skutkują degradacją grupy funkcyjnej w wyniku utlenienia i odłączenia się od niej azotu, utlenieniu częściowo ulega także węgiel oraz siarka.



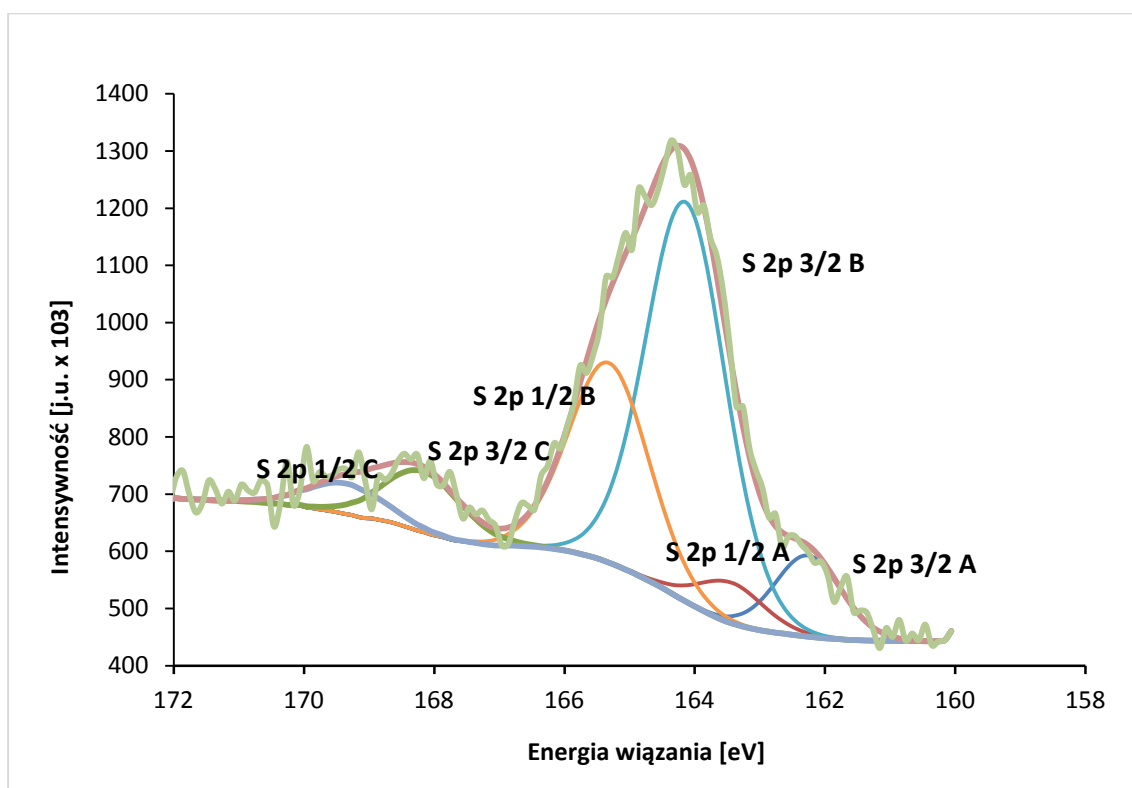
**Rysunek 32.** Widmo szczegółowe XPS węgla uzyskane dla materiału Pt(II)S1.



**Rysunek 33.** Widmo szczegółowe XPS azotu uzyskane dla materiału Pt(II)S1.



**Rysunek 34.** Widmo szczegółowe XPS siarki uzyskane dla materiału Pt(II)S1.



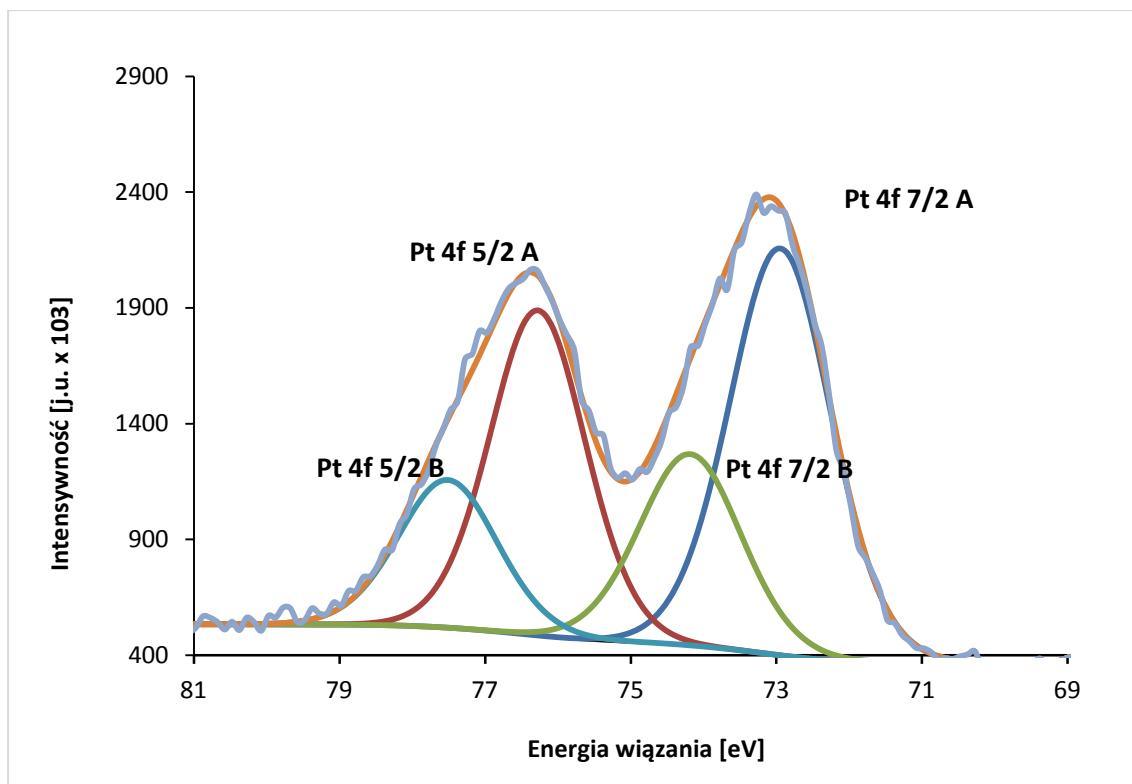
**Rysunek 35.** Widmo szczegółowe XPS siarki uzyskane dla materiału Au(III)S1.

### 8.5.1. Zastosowanie badań XPS w celu wyjaśnienia mechanizmów adsorpcji

Badania z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X wykonane zostały także dla tych samych materiałów (Pt(II)S1, Au(III)S1, Pd(II)S1 i Pt(IV)S2) po przeprowadzeniu procesu adsorpcji odciskanych jonów. Porównanie widm uzyskanych dla modyfikowanych krzemionek z odciskiem jonowym Pt(II), Au(III), Pd(II) i Pt(IV) z widmami uzyskanymi dla tych materiałów zawierających zaadsorbowane jony odpowiednich metali szlachetnych pozwoliło na wstępne określenie mechanizmów adsorpcji tych jonów.

#### Platyna(IV)

Na Rysunku 36. przedstawiono widmo XPS dla materiału Pt(IV)S2 zawierającego na swojej powierzchni Pt zaadsorbowaną z roztworu zawierającego jony Pt(IV). Na widmie tym obecne są dwa dublety w obszarze poziomu Pt 4f o energiach wiązania 72,9 i 76,3 oraz 74,2 i 77,5 eV, które odpowiadają odpowiednio Pt(II) i Pt(IV), przy czym ilość jonów Pt(II) jest około dwukrotnie wyższa od Pt(IV). W związku z tym wnioskować można, że adsorpcja Pt(IV) w znacznym stopniu związana jest z jej redukcją do Pt(II). Dodatkowo szczegółowa analiza wyników badań XPS dla materiału Pt(IV)S2 pozwoliła stwierdzić, że na widmie azotu pojawia się dodatkowy sygnał N 1s o energii wiązania 402,7, który odpowiada ugrupowaniu N-O, co świadczy o procesie utleniania azotu. Widma szczegółowe pozostałych pierwiastków mają analogiczny kształt jak dla materiału Pt(IV)S2 przed adsorpcją platyny.

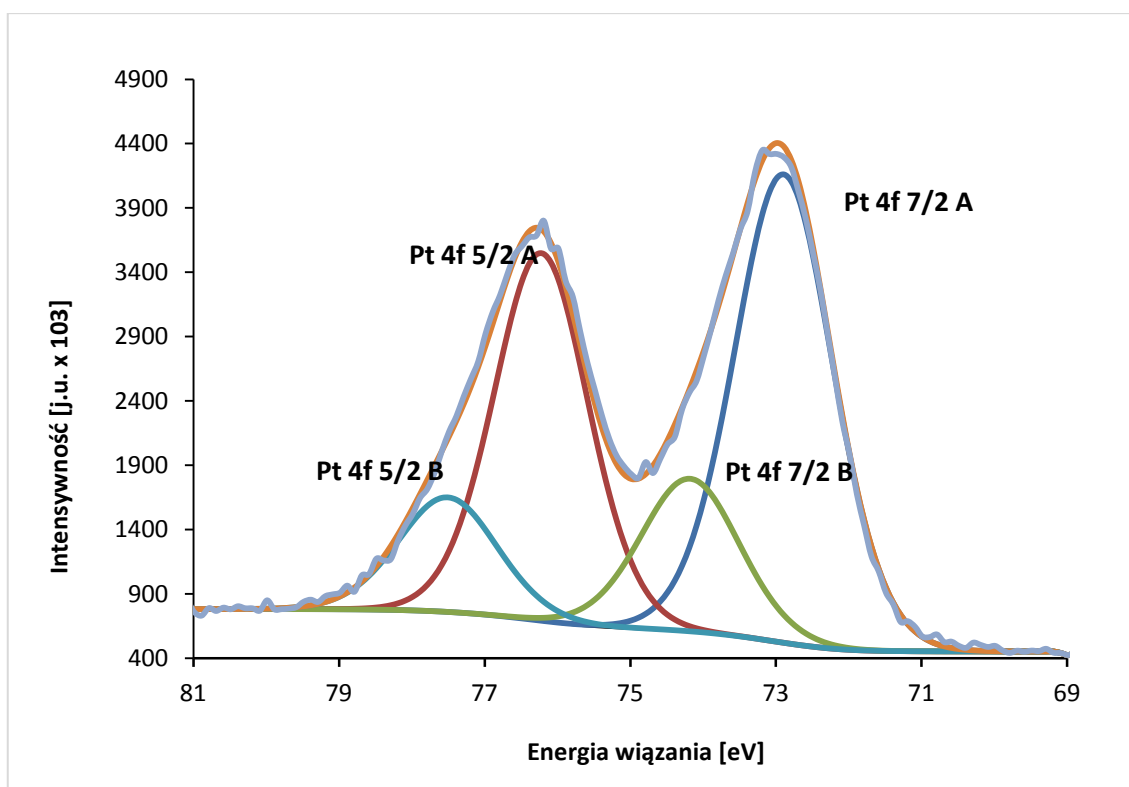


**Rysunek 36.** Widmo szczegółowe XPS platyny otrzymane dla materiału Pt(IV)S2 po sorpcji platyny.

## Platyna(II)

Analiza widm XPS uzyskanych dla materiału Pt(II)S1 zawierającego zaadsorbowaną platynę pozwala stwierdzić, że również w tym przypadku występuje ona w postaci Pt(II) oraz Pt(IV), czego dowodem jest widmo szczegółowe przedstawione na Rysunku 37. Na wspomnianym widmie w obszarze poziomu Pt 4f pojawiają się dwa dublety Pt 4f 5/2 i Pt 4f 7/2 o energiach wiązania 72,9 i 76,2 (Pt(II)) oraz 74,2 i 77,5 (Pt(IV)). Na podstawie stosunku intensywności uzyskanych dubletów można wnioskować, że większość adsorbowanej Pt(II) (około 75%) nie zmienia stopnia utlenienia, jedynie około 25% ulega utlenieniu do Pt(IV). Częściowe utlenienie platyny do +IV stopnia utlenienia prawdopodobnie ma miejsce już w roztworze, ze względu na długi czas potrzebny do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. Następnie podczas sorpcji dochodzi do częściowej redukcji Pt(IV) oraz utlenienia azotu. Przedstawioną teorię potwierdza widmo szczegółowe azotu analogiczne w porównaniu do materiału Pt(IV)S2.

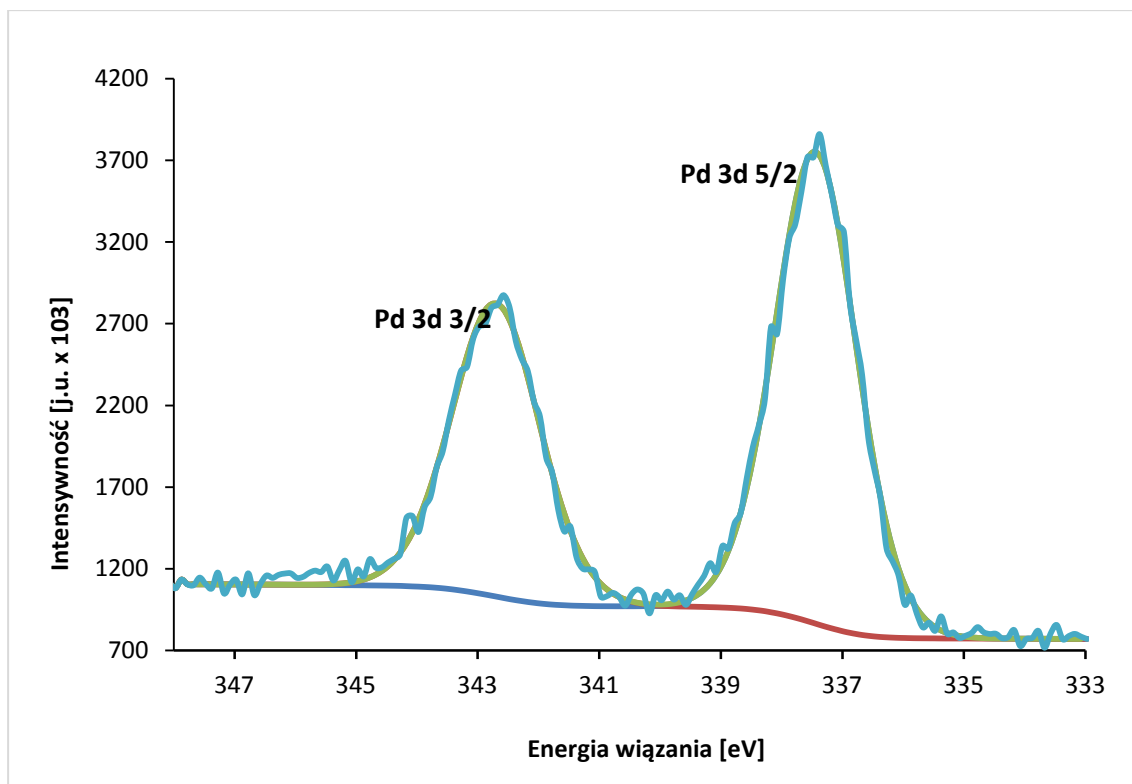




**Rysunek 37.** Widmo szczegółowe XPS platyny otrzymane dla materiału Pt(II)S1 po sorpcji Pt(II).

## Pallad(II)

Analiza widma szczegółowego palladu zarejestrowanego dla materiału Pd(II)S1 zawierającego zaadsorbowany pallad pozwoliła stwierdzić, że pierwiastek ten w badanym materiale występuje na drugim stopniu utlenienia, o czym świadczy dublet dla poziomów 3d 3/2 i 3d 5/2 Pd o energiach wiązań 342,7 i 337,4 eV (Rysunek 38.). W skutek adsorpcji palladu na widmie szczegółowym siarki oprócz występującego przed adsorpcją dubletu S 2p 3/2 i S 2p 1/2 odpowiadającego wiązaniu C-S-CN (163,9 i 165,1 eV) rejestruje się dodatkowy dublet S 2p 3/2 i S 2p 1/2 o energiach 162,8 i 164,0 eV świadczący o obecności siarczków. W związku z tym wnioskować można, że jony Pd(II) zostają zaadsorbowane na powierzchni materiał Pd(II)S1 w postaci siarczków.

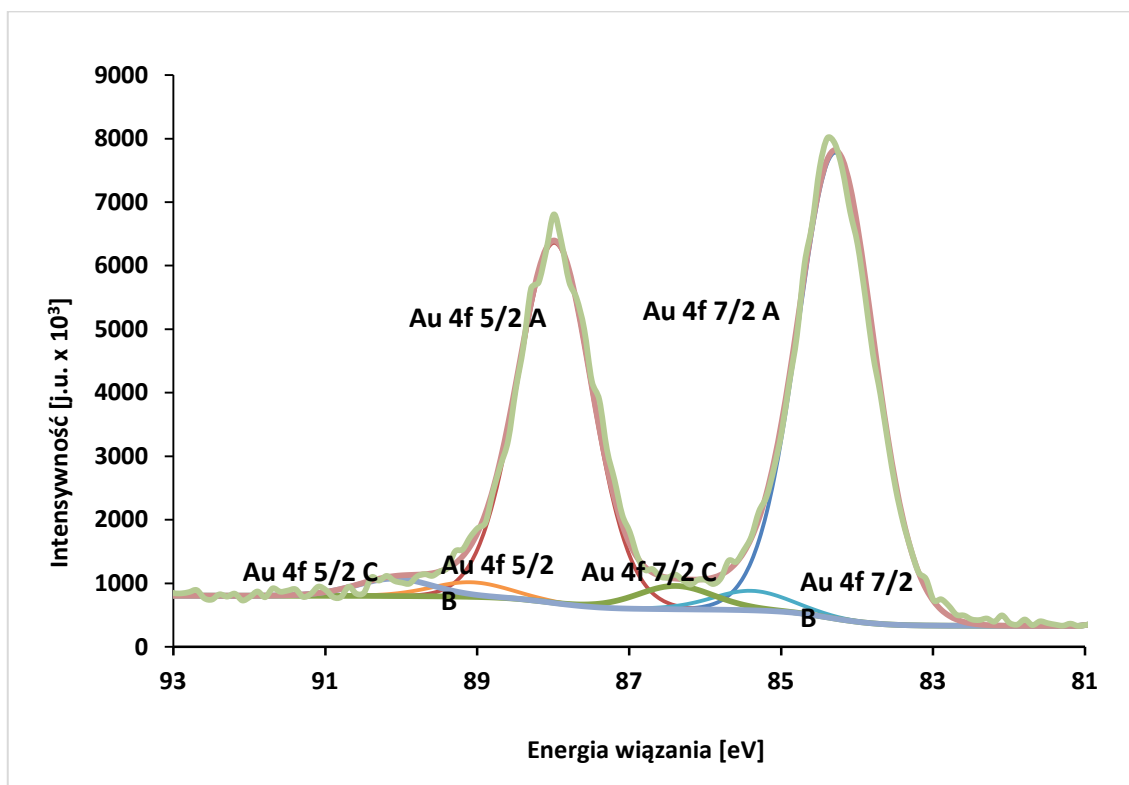


**Rysunek 38.** Widmo szczegółowe XPS palladu otrzymane dla materiału Pd(II)S1 po sorpcji palladu.

### Złoto(III)

Dekonwolucja wycinku widma XPS materiału Au(III)S1 po adsorpcji jonów złota(III) pozwala na stwierdzenie obecności trzech dubletów Au 4f 7/2 i Au 4f 5/2 pojawiających się przy energiach wiązania 84,2 i 88 eV (pierwszy dublet), 85,4 i 89,1 eV (drugi) oraz 86,4 i 90,1 eV (trzeci), które świadczą o obecności odpowiednio metalicznego złota, złota na pierwszym oraz na trzecim stopniu utlenienia (Rysunek 39.). Dominującą formą jest złoto metaliczne, które stanowi 91,5% całkowitej ilości tego pierwiastka. W związku z powyższym stwierdzić można, że adsorpcja jonów złota(III) związana jest z procesem jego redukcji. Na widmie szczegółowym siarki po adsorpcji jonów złota(III) także widoczne są trzy dublety energetyczne, jednakże stosunek  $S^{2-}:S^0:S^{6+}$  po adsorpcji jonów złota zmienia się z 6:38:6 na 13:28:9 co świadczy o tym, że proces adsorpcji związany jest z reakcją dysproporcjonowania siarki. Silne właściwości utleniające złota skutkują także częściową degradacją obecnych w materiale grup funkcyjnych, na skutek utlenienia azotu i przechodzenia tego pierwiastka do roztworu oraz utleniania węgla. Wnioski takie potwierdza spadek

procentowej zawartości azotu w adsorbencie, a także wzrost ilości połączeń węgla z tlenem.



**Rysunek 39.** Widmo szczegółowe XPS złota otrzymane dla materiału Au(III)S1 po adsorpcji jonów złota(III).

## 9. Optymalizacja procesu adsorpcji

Optymalizację warunków procesu adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z zastosowaniem modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym prowadzono w warunkach statycznych. Polegała ona na wyznaczeniu najkorzystniejszych parametrów fizykochemicznych, w których uzyskano możliwie najwyższą adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z roztworów wodnych. Zastosowanie optymalnych warunków adsorpcji umożliwia ilościowe wydzielanie badanych jonów pierwiastków szlachetnych z roztworów uzyskanych w wyniku mineralizacji próbek geologicznych. W celu wyznaczenia optymalnych warunków adsorpcji określono wpływ pH na adsorpcję, kinetykę adsorpcji, wpływ jonów chlorkowych oraz azotanowych(V) na adsorpcję, a także selektywność uzyskanych materiałów względem odwzorowywanych jonów w obecności jonów konkurencyjnych. Dodatkowo wyznaczono izotermy adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) oraz Au(III) na

uzyskanych adsorbentach oraz określono pojemności adsorpcyjne uzyskanych materiałów względem tych jonów. W celach porównawczych wyżej wymienione badania przeprowadzono także dla analogicznych materiałów bez odwzorowania jonowego.

Układy adsorpcyjne stosowane podczas przeprowadzanych badań składały się z 0,05 g SBA-15 oraz 50 mL roztworu o określonym stężeniu wybranych jonów pierwiastków. Proces adsorpcji prowadzono w temperaturze  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  stosując wytrząsanie mechaniczne. Początkową wartość pH roztworów stosowanych do adsorpcji ustalano poprzez dodatek  $1 \text{ mol L}^{-1}$  roztworu wodorotlenku sodu lub kwasu chlorowodorowego. Początkową oraz równowagową wartość pH roztworów kontrolowano dzięki zastosowaniu pH-metru wyposażonego w kombinowaną elektrodę szklaną. Kalibrację elektrody i sprawdzanie poprawności jej wskazań uzyskiwano dzięki zastosowaniu dostępnych handlowo roztworów buforowych.

Wartość adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) na jednostkę masy adsorbentu określano z wzoru:

$$A = \frac{(C_0 - C_r) \times V}{m} \quad (6)$$

gdzie:  $A$  – ilość zaadsorbowana [ $\text{mg g}^{-1}$ ];  $C_0$  – stężenie początkowe [ $\text{mg L}^{-1}$ ];  $C_r$  – stężenie w stanie równowagi [ $\text{mg L}^{-1}$ ];  $V$  – objętość fazy ciekłej układu adsorpcyjnego [L];  $m$  – masa adsorbentu [g].

Wartość stężenia jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) w stanie równowagi adsorpcyjnej określano dzięki wykorzystaniu techniki GF AAS. W przypadku wartości stężeń w dużym stopniu przekraczających zakres pomiarowy techniki GF AAS do kontroli stężenia badanych jonów pierwiastków w stanie równowagi adsorpcyjnej wykorzystywano technikę F AAS. W podobny sposób kontrolowano wartość stężenia początkowego jonów pierwiastków w stosowanej do adsorpcji fazie ciekłej. W przypadku zastosowania różnych stężeń początkowych poszczególnych pierwiastków śladowych, w celu zachowania przejrzystości przedstawianych wyników, obliczano również wartości adsorpcji względnej. Za wartość adsorpcji względnej równej 100% przyjęto przypadek, w którym w grupie badanych układów adsorpcyjnych zawierających dany adsorbent w danej serii badań wartość adsorpcji była najwyższa.

### 9.1. Parametry analityczne techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (GF AAS)

Stężenia badanych metali szlachetnych w modelowych układach adsorpcyjnych oznaczano w głównym stopniu za pomocą techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (GF AAS). Technika ta charakteryzuje się odmiennymi wartościami czułości w stosunku do palladu, platyny i złota. W związku z tym dla badanych pierwiastków określone zostały następujące parametry analityczne: granica oznaczalności (LOQ), granica wykrywalności (LOD), zakres roboczy krzywych kalibracyjnych, a także czułość (masa charakterystyczna). Pomiary wszystkich roztworów wzorcowych, a także ślepych prób wykonywano pięciokrotnie, wykorzystując wartości absorbancji integralnej. Wszystkie pomiary wykonywano za pomocą spektrometru SpectrAA 880Z wyposażonego w korekcję tła z wykorzystaniem efektu Zeemana.

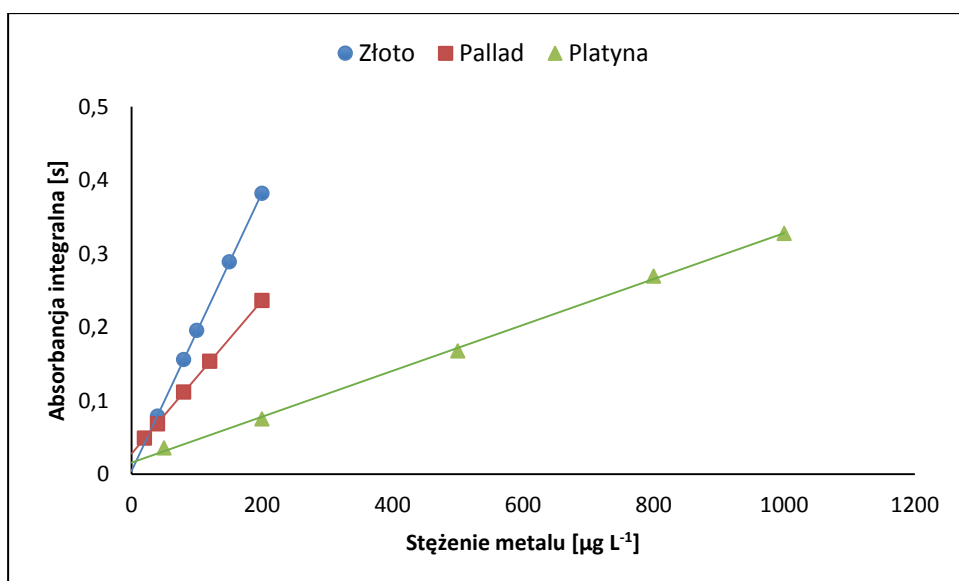
Wartości parametrów LOQ oraz LOD określono na podstawie sygnałów otrzymanych dla ślepych prób i współczynników kierunkowych obliczonych dla prostoliniowego przebiegu krzywych kalibracyjnych wykorzystując poniższe wzory:

$$LOD = \frac{3,3SD}{a} \quad (7)$$

$$LOQ = 3LOD \quad (8)$$

gdzie:  $a$  – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej,  $SD$  – odchylenie standardowe wyników dla serii ślepych próbek;

Podstawowe parametry analityczne zastosowanej techniki pomiarowej, a także prostoliniowe zakresy krzywych kalibracyjnych dla platyny, palladu i złota przedstawione zostały w Tabeli 20 oraz na Rysunku 40.



**Rysunek 40.** Prostoliniowy zakres krzywej kalibracyjnej dla złota, palladu i platyny uzyskany przy zastosowaniu spektrometru SpectrAA 880Z.

**Tabela 20.** Parametry analityczne uzyskane podczas oznaczania złota, palladu i platyny techniką GF AAS.

| Parametr                                  | Złoto            | Pallad            | Platyna           |
|-------------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Współczynnik $R^2$                        | 0,9998           | 0,9999            | 0,9992            |
| Równanie prostej                          | $y=0,0019+0,007$ | $y=0,001x+0,0281$ | $y=0,0003+0,0149$ |
| Granica oznaczalności [ $\mu\text{g/L}$ ] | 37,5             | 13,5              | 39,6              |
| Granica wykrywalności [ $\mu\text{g/L}$ ] | 12,5             | 4,5               | 13,2              |
| Masa charakterystyczna [pg]               | 44,5             | 35,8              | 123               |
| Zakres roboczy [ $\mu\text{g/L}$ ]        | 40-200           | 20-200            | 50-1000           |

## 9.2. Wpływ pH układu adsorpcyjnego na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III)

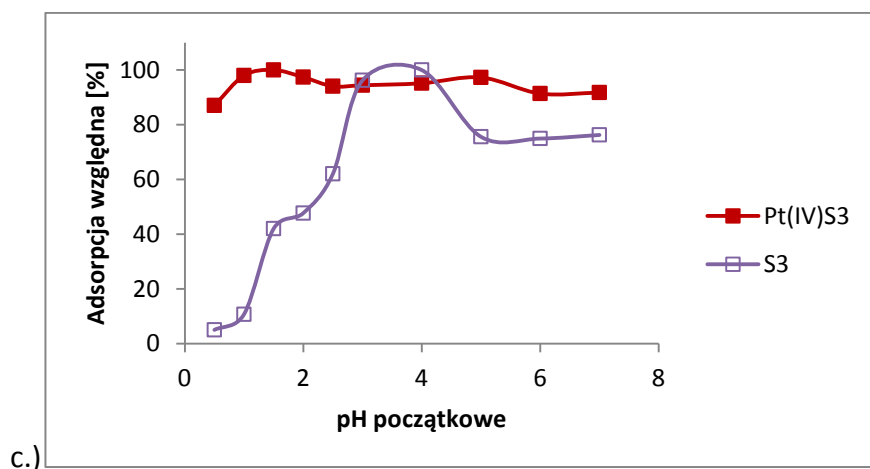
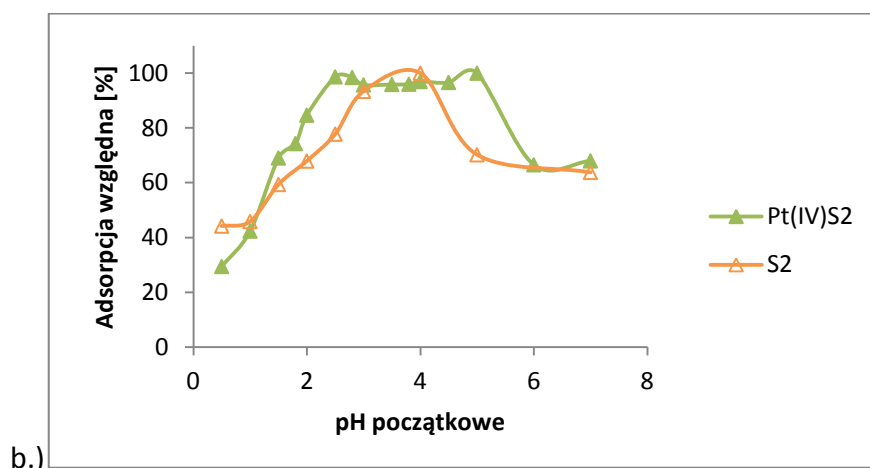
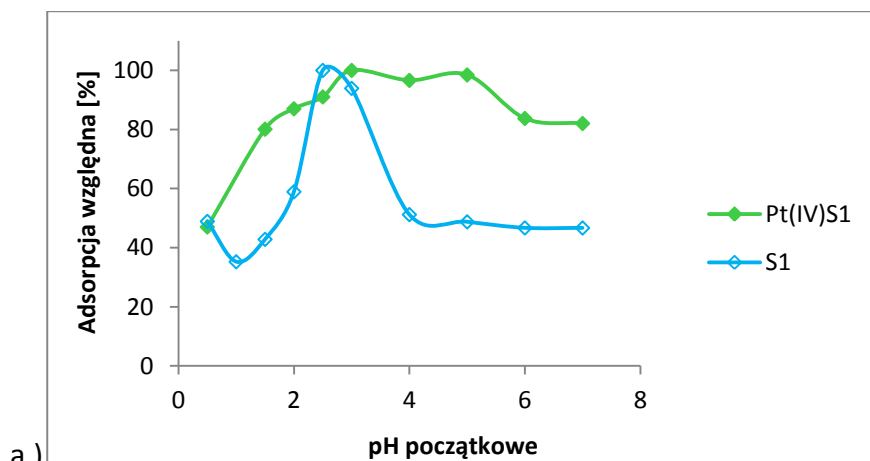
Wpływ wartości pH roztworu na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) na modyfikowanych materiałach SBA-15 z odwzorowaniem jonowym badano dla różnych wartości pH początkowego roztworów, mieszczących się w przedziale 0,5 – 7,0, zachowując stałą masę adsorbentu, objętość roztworu, stężenie jonów w roztworze, czas kontaktu obu faz oraz temperaturę. Ze względu na ograniczoną trwałość adsorbentów krzemionkowoorganicznych w środowisku zasadowym nie prowadzono badań dla roztworów o  $\text{pH} > 7,0$ . Zastosowanie różnych początkowych stężeń roztworów jonów badanych pierwiastków wynikało z różnicy w pojemnościach adsorpcyjnych poszczególnych materiałów oraz w czułości techniki pomiarowej

(GF AAS). W przypadku wszystkich jonów metali oraz badanych adsorbentów z odwzorowaniem jonowym wyniki zostały porównane z analogicznymi wynikami dla materiałów bez odwzorowania jonowego.

### **Płatyna(IV)**

Rysunki 41. i 42. przedstawiają odpowiednio zależności adsorpcji jonów platyny(IV) na materiałach a.)Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.)Pt(IV)S3 i S3 w funkcji pH początkowego oraz pH równowagowego. Przedstawione zależności pozwalają stwierdzić, że niezależnie od zastosowanego stosunku molowego TEOS:TCTES we wszystkich przypadkach adsorpcja zachodzi w szerszym zakresie pH na materiałach z odwzorowaniem jonowym, niż na analogicznych materiałach bez odwzorowania. Może to świadczyć o odmiennym mechanizmie adsorpcji lub braku zawady sterycznej w przypadku materiałów z odwzorowaniem jonowym. Dodatkowo zauważyć można, że w przypadku materiałów Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 im większy dodatek monomeru funkcyjnego na etapie syntezy tym adsorpcja zachodzi w szerszym zakresie. W przypadku materiału Pt(IV)S3 nawet przy najniższych wartościach pH adsorpcja jest na poziomie powyżej 80%, podczas gdy w innych materiałach przy niskich wartościach pH drastycznie spada, taki przebieg zależności może być spowodowany tym, że jon kompleksowy  $\text{PtCl}_6^{2-}$  jest największym jonom kompleksowym i jego wejście do wnętrza porów jest utrudnione. Materiał Pt(IV)S3 posiada najmniejszą średnicę porów i prawdopodobnie adsorpcja zachodzi na nich jedynie powierzchniowo, a więc wielkość jonów kompleksujących platyny nie wpływa na znaczną zmianę adsorpcji wraz ze zmianą pH. Teorię tą potwierdza najszybsza kinetyka adsorpcji oraz najniższe pojemności adsorpcyjne tego materiału względem jonów Pt(IV) w porównaniu do innych materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(IV). Wydajna adsorpcja platyny zachodzi dla materiałów Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 w zakresach pH wyjściowego odpowiednio: 2-5, 2,5-5 oraz 1-7, co odpowiada następującym zakresom pH równowagowego: 2,0-3,1, 2,4-4,4 oraz 1-3,3. Przebieg zależności pH równowagowego od pH wyjściowego przedstawiony na Rysunku 43. pozwala stwierdzić, że we wszystkich badanych układach do wartości pH wyjściowego 2,5-3, pH równowagowe w trakcie adsorpcji nie ulega zmianie, natomiast przy wyższym pH wyjściowym dochodzi do spadku wartości pH towarzyszącemu ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej. W przypadku materiałów z odwzorowaniem jonowym spadek pH

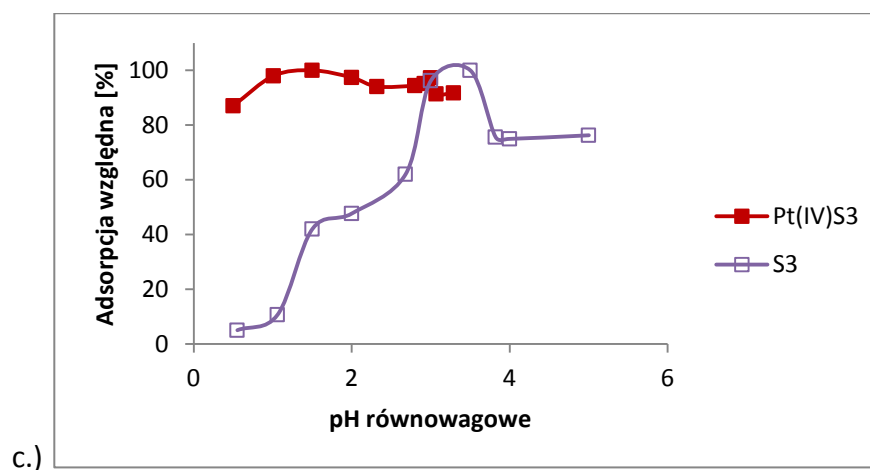
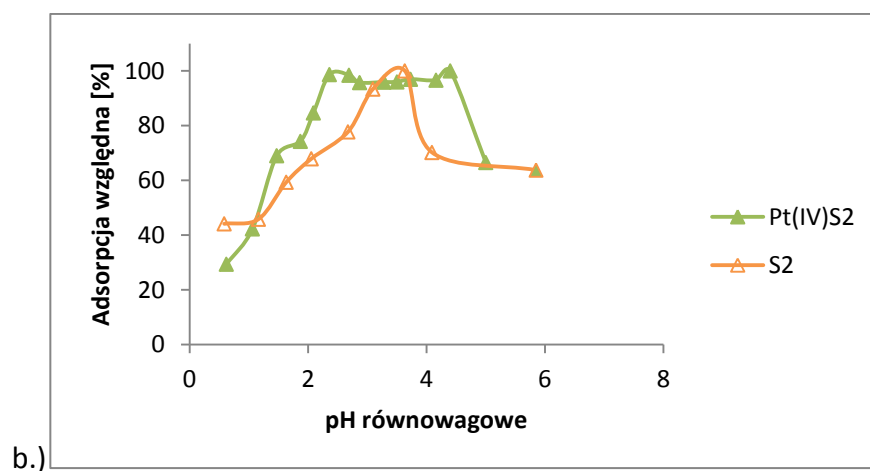
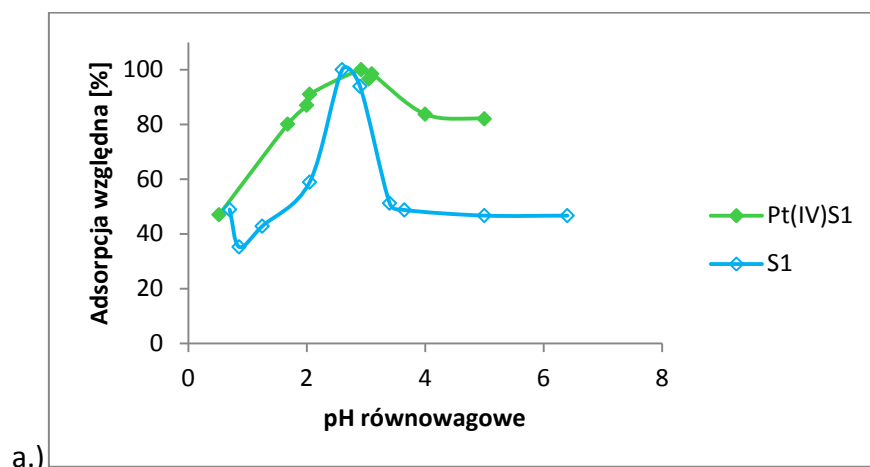
równowagowego względem wyjściowego w największym stopniu zachodzi dla materiału otrzymanego w stosunku molowym TEOS:TCTES 16:4. Z omawianej zależności wnioskować można, że podczas adsorpcji platyny do roztworu uwalniane zostają jony wodorowe. Za optymalne pH stosowane podczas dalszych badań adsorpcyjnych wybrano dla wszystkich materiałów wartość 2,5.



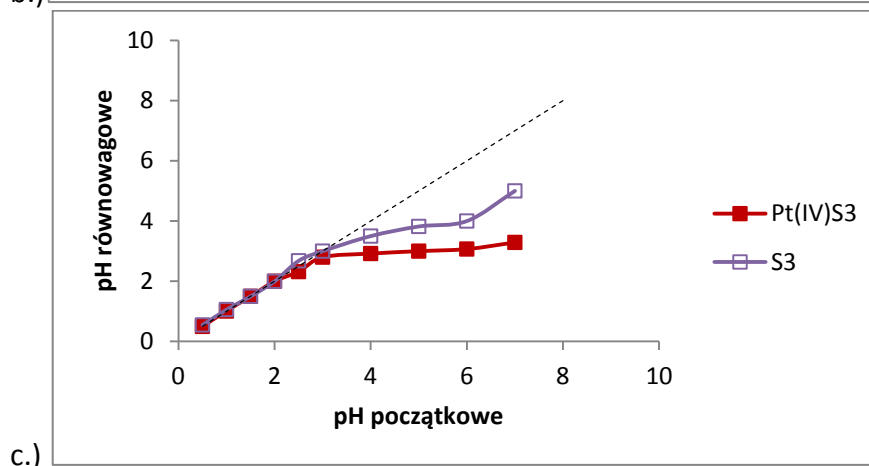
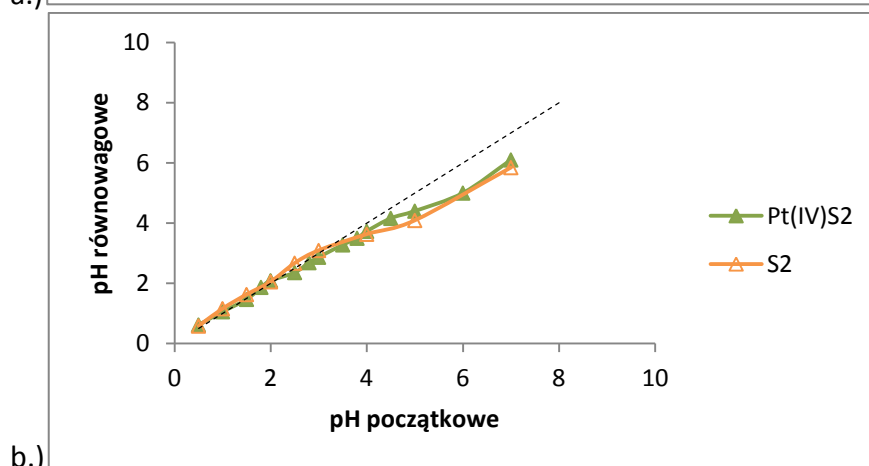
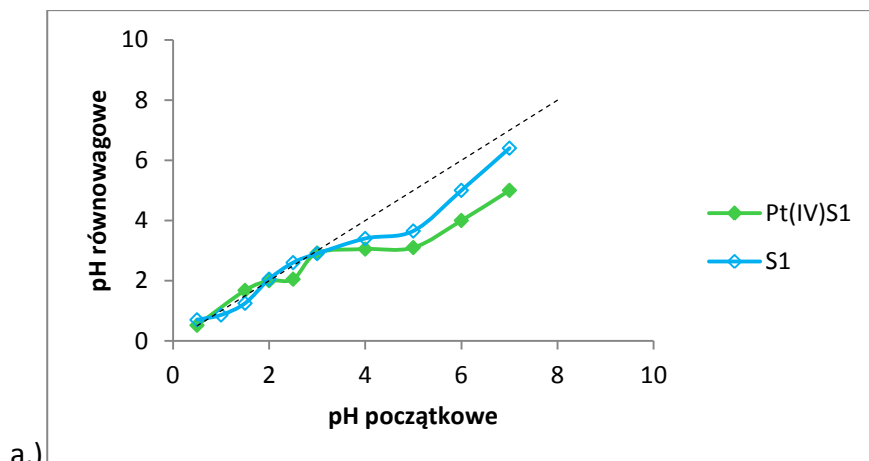
**Rysunek 41.** Zależność adsorpcji względnej Pt(IV) od wartości pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających materiały a.) Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3



i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C_{Pt(IV)S1, Pt(IV)S2} = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_{Pt(IV)S3, S1, S2, S3} = 50$  mg L<sup>-1</sup>,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .



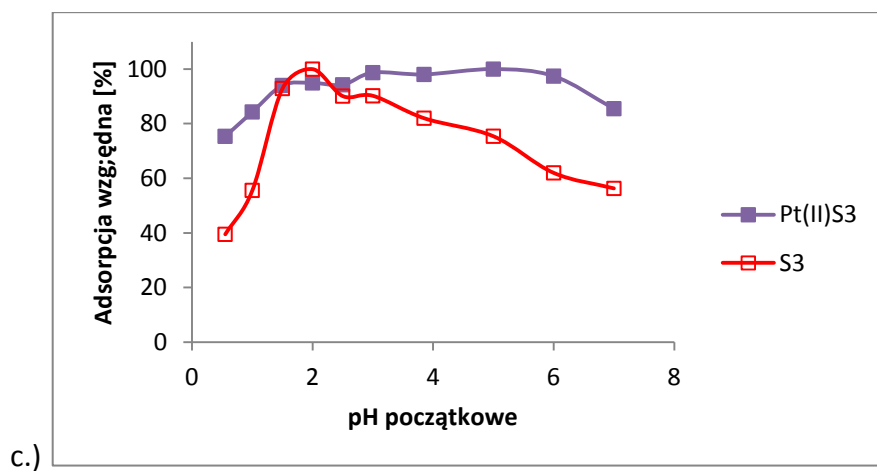
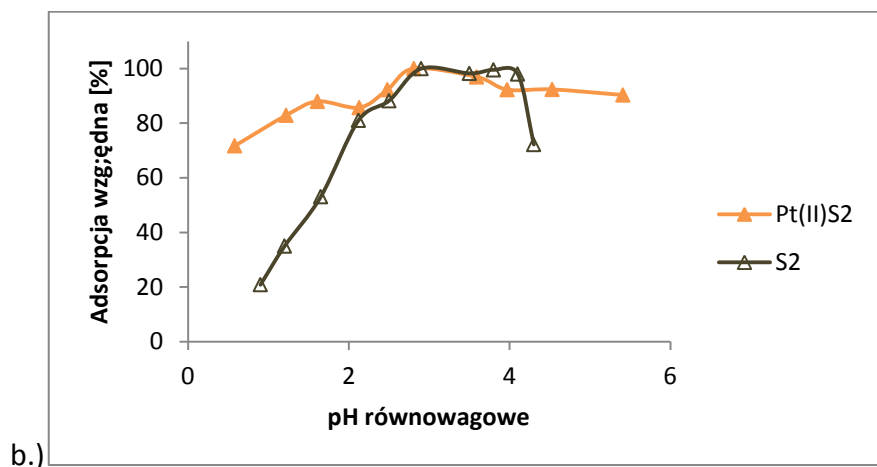
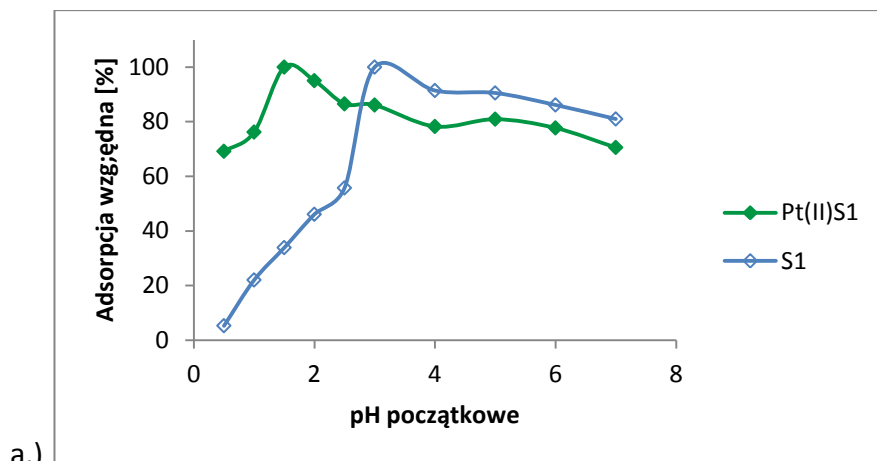
**Rysunek 42.** Zależność adsorpcji względnej Pt(IV) od wartości pH równowagowego dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających materiały a.) Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C_{Pt(IV)S1, Pt(IV)S2} = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_{Pt(IV)S3, S1, S2, S3} = 50$  mg L<sup>-1</sup>,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .



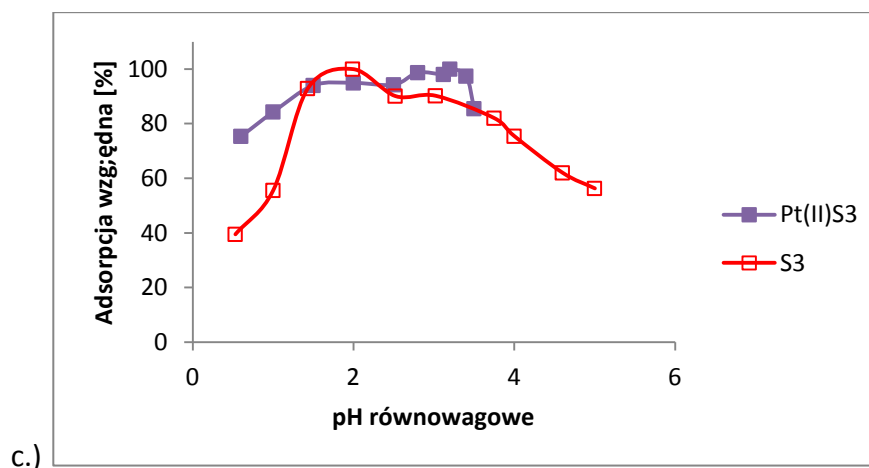
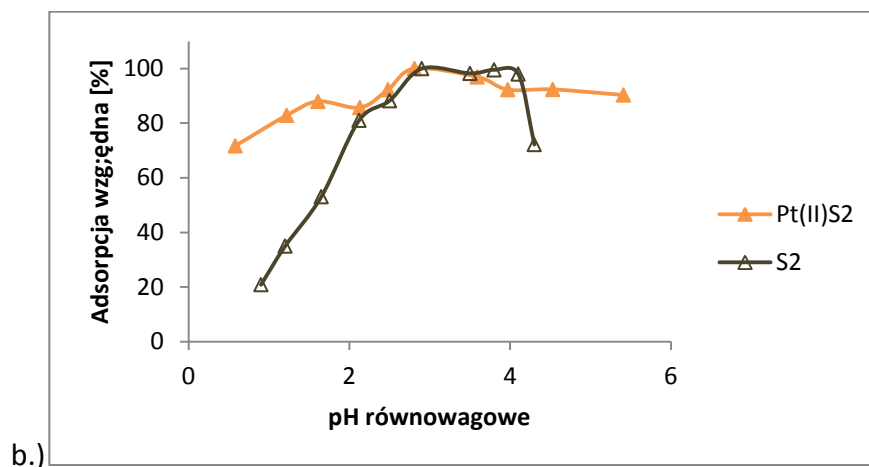
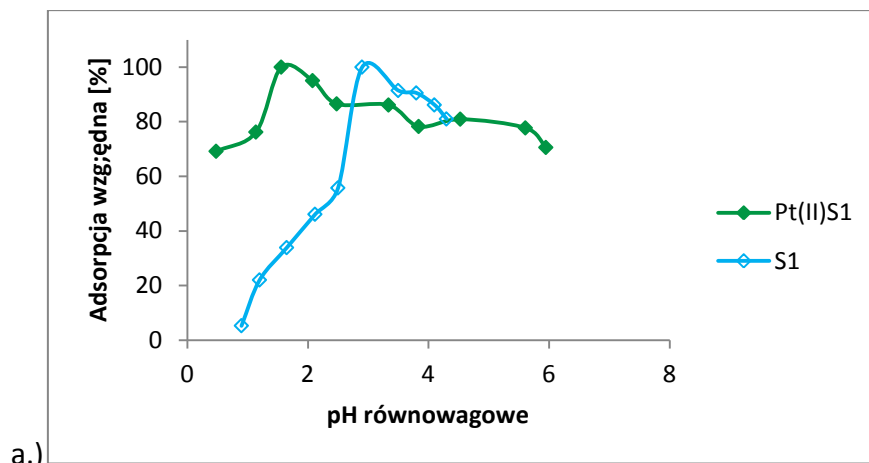
**Rysunek 43.** Zależność wartości pH równowagowego od pH początkowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Pt(IV) (linia przerywana – brak zmiany wartości pH) i materiały a.) Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3;  $m = 0,05 \text{ g}$ ,  $V_r = 0,05 \text{ L}$ ,  $C_{\text{Pt(IV)S1, Pt(IV)S2}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{Pt(IV)S3, S1, S2, S3}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

## **Platyna(II)**

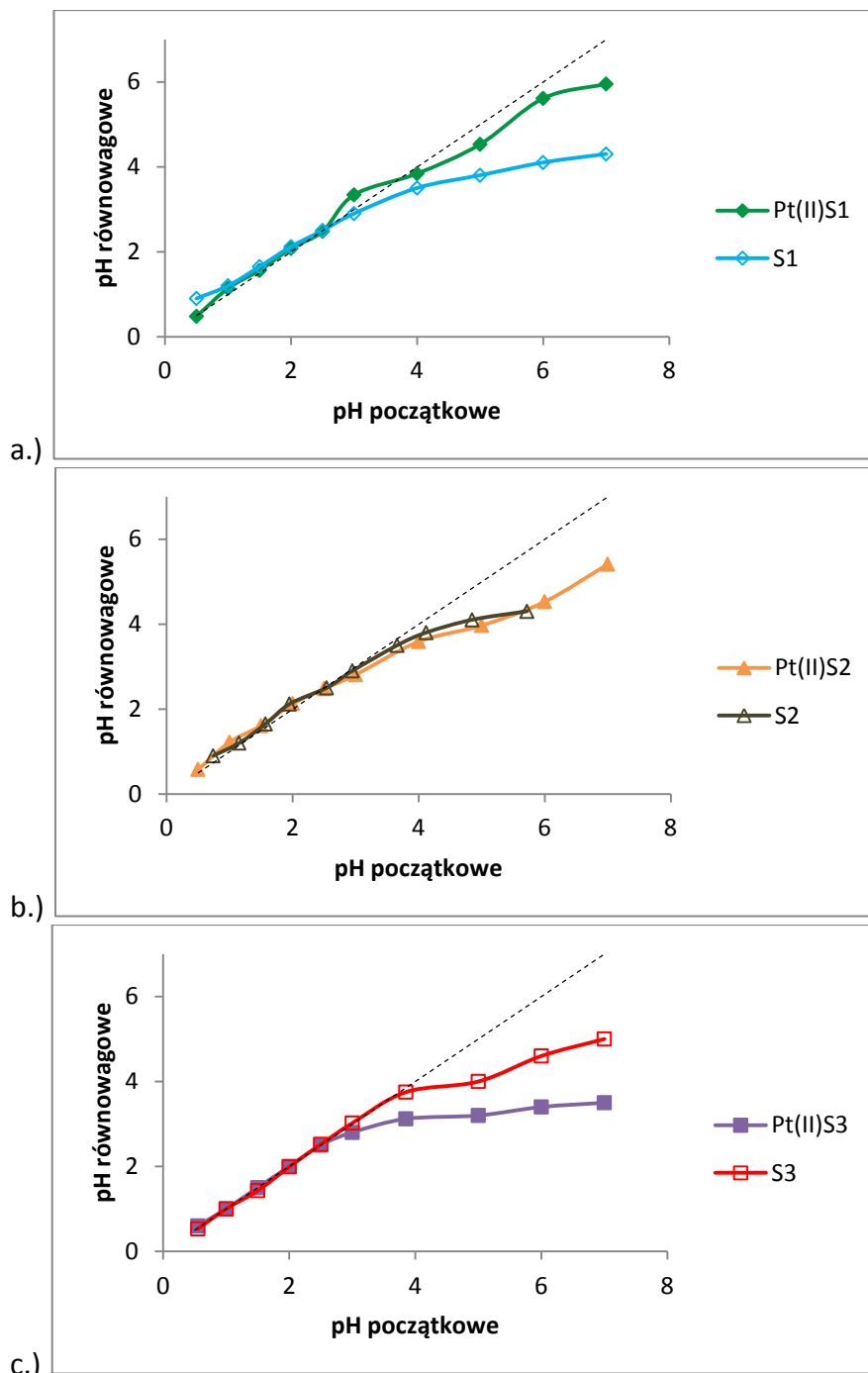
Zależność adsorpcji platyny z roztworów zawierających jony Pt(II) i materiały a.)Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3 od pH wyjściowego oraz równowagowego przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 44 i 45. W przypadku materiałów z odwzorowaniem jonowym adsorpcja platyny zachodzi w wysokim stopniu w całym zakresie pH, najniższe wartości adsorpcji uzyskiwane są przy najniższych wartościach pH wyjściowego, aczkolwiek nie spadają one poniżej 70%. Adsorpcja powyżej 90% ma miejsce w zakresach pH początkowego 1,5-3, 2,5-7 oraz 1,5-6 odpowiednio dla Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3. Analogiczne materiały bez odwzorowania jonowego nie charakteryzują się już tak znaczną odpornością na zmiany pH wyjściowego, zarówno zastosowanie niskiej jego wartości (0,5-1), jak i najwyższych badanych wartości (5-7) skutkują znacznym spadkiem adsorpcji. W przypadku tych materiałów adsorpcja powyżej 90% ma miejsce w zakresach pH wyjściowego 3-5, 3-3,5, 1,5-3 odpowiednio dla S1, S2 i S3. Z uwagi na fakt, że grupy funkcyjne w materiałach z odwzorowaniem jonowym oraz bez odwzorowania jonowego zostały wbudowane w analogiczny sposób, co potwierdziły badania charakterystyki ich powierzchni, tak znaczna różnica w zakresach adsorpcji spowodowana musi być samym odwzorowaniem jonowym, a więc efektem pamięci i brakiem zawady sterycznej. Podobnie jak w przypadku materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(IV), w przypadku materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(II) zauważyć można, zależność wzrostu zakresu pH w którym dochodzi do adsorpcji na wysokim poziomie, wraz ze wzrostem stosunku molowego TEOS/TCTES. Analiza zależności pH równowagowego od pH początkowego (Rysunek 46.), pozwala wnioskować, że podczas adsorpcji jonów Pt(II) na badanych materiałach dochodzi do uwalniania do roztworu jonów wodorowych. Za optymalne pH początkowe dla adsorpcji Pt(II) na materiałach Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pt(II)S3, S1, S2 i S3 przyjęto wartość 2,5.



**Rysunek 44.** Zależność adsorpcji względnej Pt(II) od wartości pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających materiały a.) Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3;;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C_{Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pt(II)S3} = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_{S1, S2, S3} = 90$  mg L<sup>-1</sup>,  $t=48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .



**Rysunek 45.** Zależność adsorpcji względnej Pt(II) od wartości pH równowagowego dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających materiały a.) Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C_{Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pt(II)S3} = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_{S1, S2, S3} = 90$  mg L<sup>-1</sup>,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5$  °C.



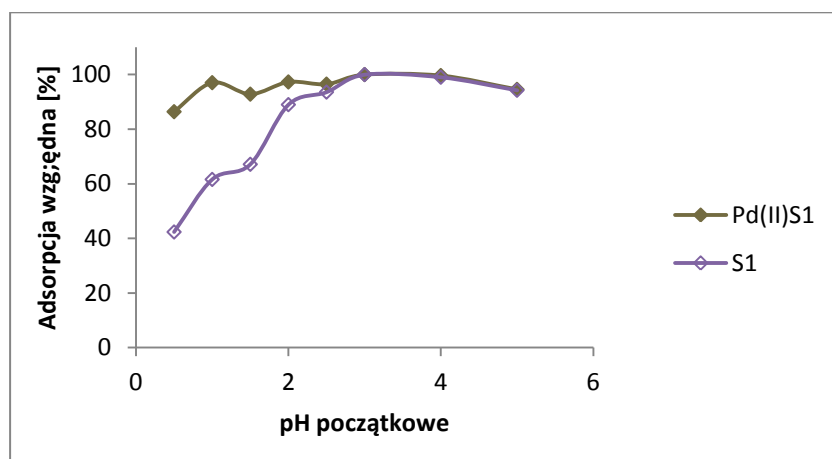
**Rysunek 46.** Zależność wartości pH początkowego od pH równowagowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Pt(II) (linia przerywana – brak zmiany wartości pH) i materiały a.) Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C = 90$  mg L<sup>-1</sup>,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

## Pallad(II)

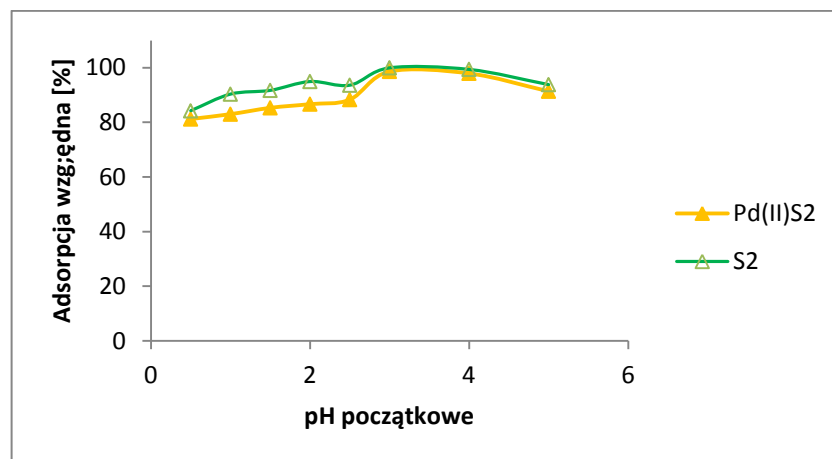
Na Rysunkach 47 i 48. przedstawiono zależność adsorpcji względnej jonów Pd(II) na materiałach a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3 odpowiednio od pH początkowego i równowagowego. W przypadku jonów palladu(II) badano wpływ pH początkowego roztworu na adsorpcję w zakresie 0,5-5. Ze względu na możliwość

powstawania nierozpuszczalnych związków palladu nie prowadzono badań dla roztworów o  $\text{pH} > 5$ . Stwierdzono, że dla zastosowanych układów adsorpcyjnych materiały z odwzorowaniem jonowym umożliwiają uzyskanie adsorpcji względnej powyżej 80% w całym badanym zakresie  $\text{pH}$ . W przypadku materiałów kontrolnych spadek adsorpcji obserwowany jest przy najniższych wartościach  $\text{pH}$  początkowego (0,5-1,5) dla adsorbentów S1 i S2. Niezależnie od stosunku molowego TEOS:TCTES we wszystkich przypadkach materiały z odwzorowaniem jonowym zapewniały adsorpcję na wysokim poziomie w szerszych zakresach  $\text{pH}$  w porównaniu z materiałami kontrolnymi.

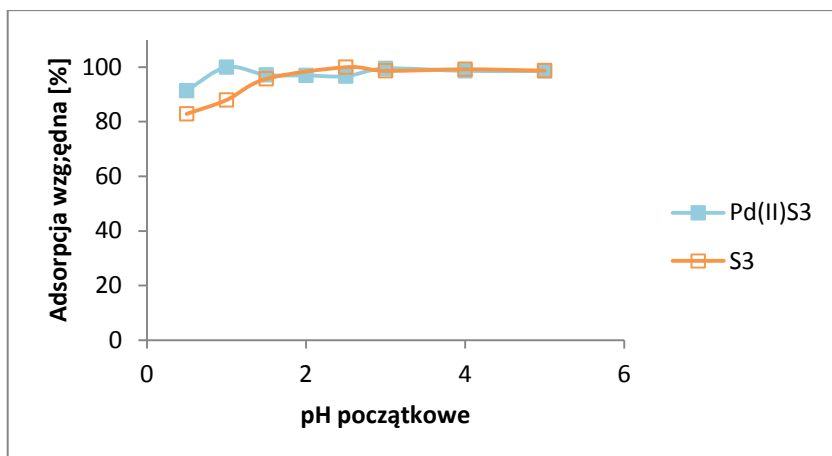
a.)



a.)

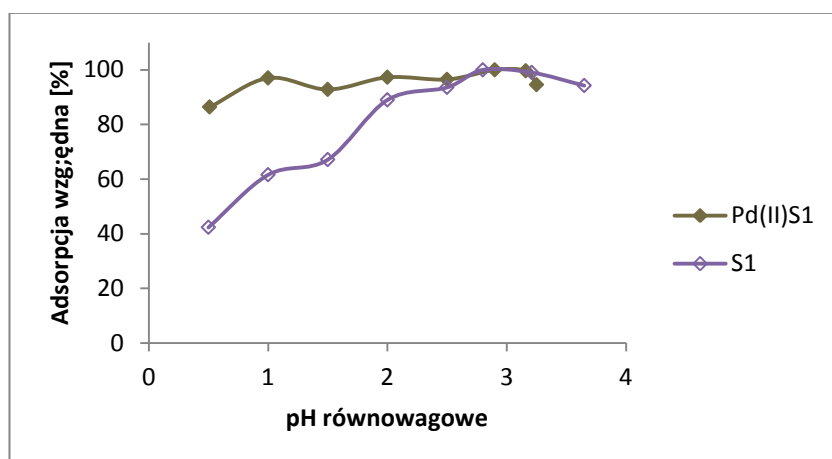


b.)

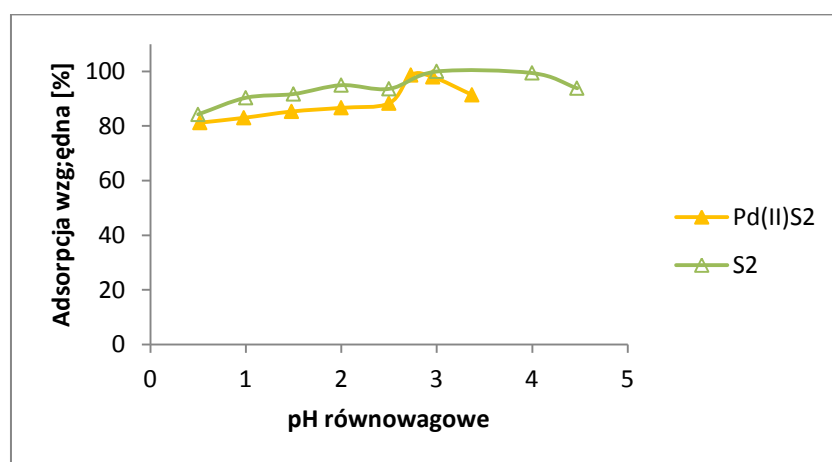


c.)

**Rysunek 47.** Zależność adsorpcji względnej Pd(II) od wartości pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających materiały a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

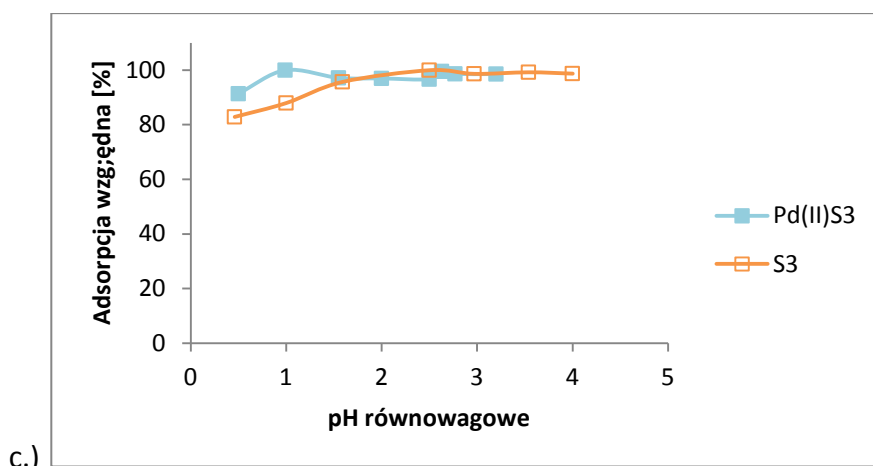


a.)



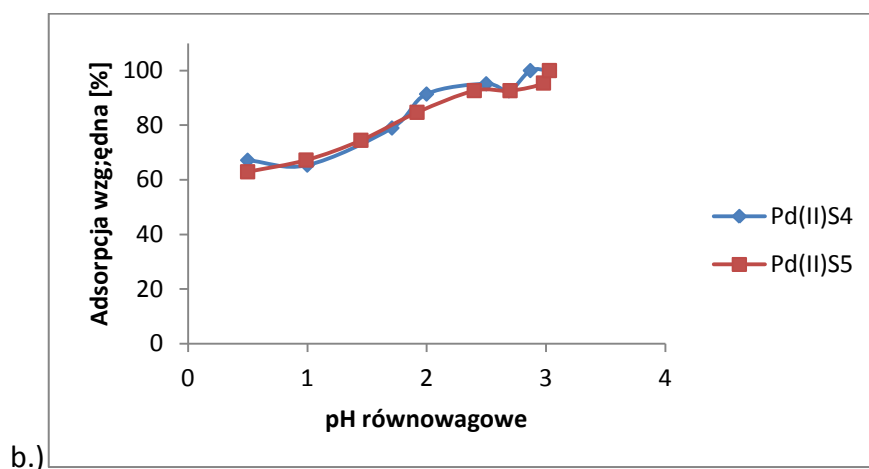
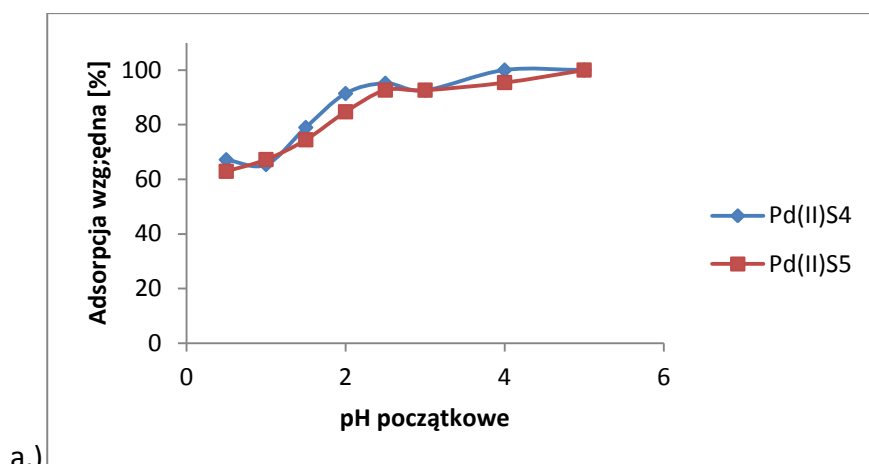
b.)





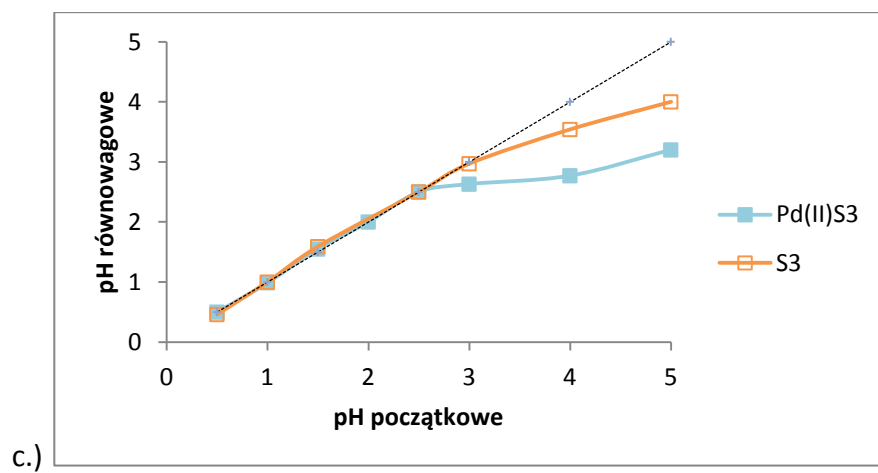
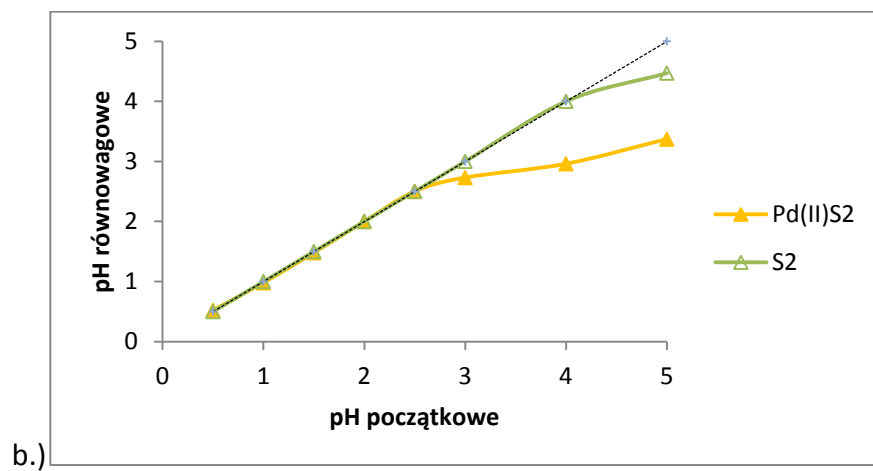
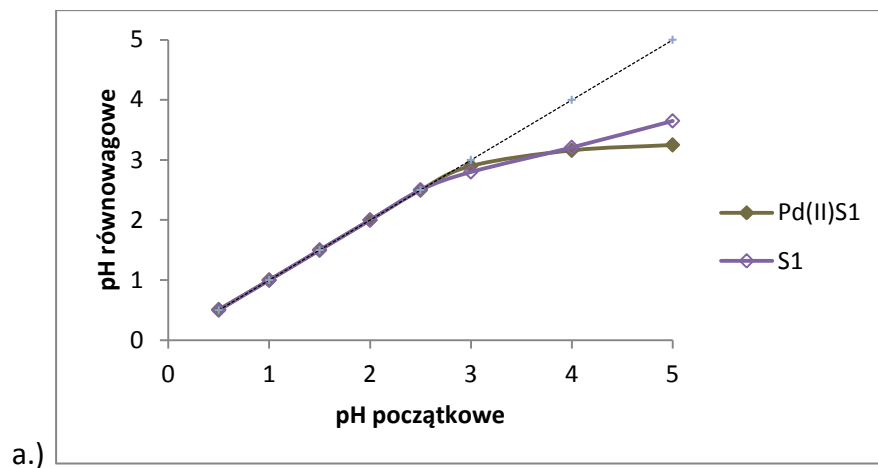
**Rysunek 48.** Zależność adsorpcji względnej Pd(II) od wartości a.) pH początkowym oraz b.) pH równowagowym dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających materiały a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

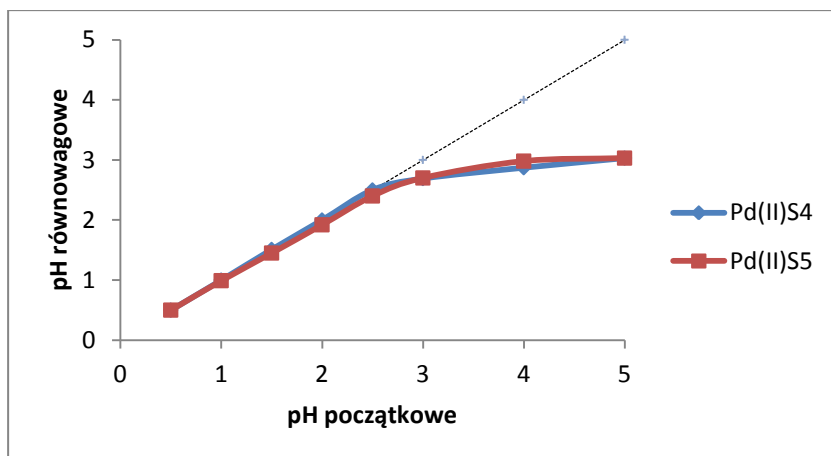
Zbadano także wpływ pH początkowego i równowagowego na adsorpcję jonów Pd(II) na materiałach otrzymanych z mieszanin reakcyjnych zawierających jednakowy stosunek molowy TEOS/TCTES i różne ilości odciskanego jonu. Wyniki badań zaprezentowano odpowiednio na Rysunkach 49.a.) i b.). Przebiegi zależności dla Pd(II)S4 i Pd(II)S5 są do siebie bardzo zbliżone, adsorpcja powyżej 90% zachodzi dopiero przy pH początkowym powyżej 2. W związku z tym wnioskować można, że mniejszy dodatek jonów Pd(II) na etapie syntezy nie skutkuje tak dobrym efektem odwzorowania jak w przypadku materiału Pd(II)S2, aczkolwiek w całym badanym zakresie adsorpcja palladu mieści się w zakresie powyżej 60% co jest wynikiem zadowalającym. Podsumowując można stwierdzić, że zarówno ilość grup funkcyjnych, jak i ilość jonu dodanego na etapie syntezy wpływa na zależność adsorpcji w funkcji pH, jednak wpływ ten jest niewielki. Dla wszystkich materiałów jako optymalne pH zastosowane do adsorpcji palladu wybrano 2,5.



**Rysunek 49.** Zależność adsorpcji względnej palladu od wartości a.) pH początkowym oraz b.) pH równowagowym dla badanych układów adsorpcyjnych;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C = 100$  mg  $L^{-1}$ ,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ C$ .

Na Rysunku 50. przedstawiono zależność pH równowagowe vs. pH początkowe dla układów adsorpcyjnych zawierających roztwory jonów Pd(II) oraz materiały a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3, d.) Pd(II)S4 i Pd(II)S5. Z przedstawionych zależności wnioskować można, że w stanie równowagi pH układów, które uprzednio wynosiło 3, 4 i 5 w skutek adsorpcji ulega znacznemu obniżeniu. Dla układów zawierających materiały z odwzorowaniem jonowym mieści się w zakresie 2,8-3,2, natomiast dla materiałów kontrolnych pomiędzy 3,6, a 4,5. Ponadto nie obserwuje się wyraźnej zależności pomiędzy pH do którego następuje buforowanie, a ilością monomeru funkcyjnego. W przypadku materiałów z odciskiem jonowym buforowanie zachodzi w większym stopniu niż w materiałach kontrolnych, co może być związane z większą ilością zaadsorbowanego palladu.

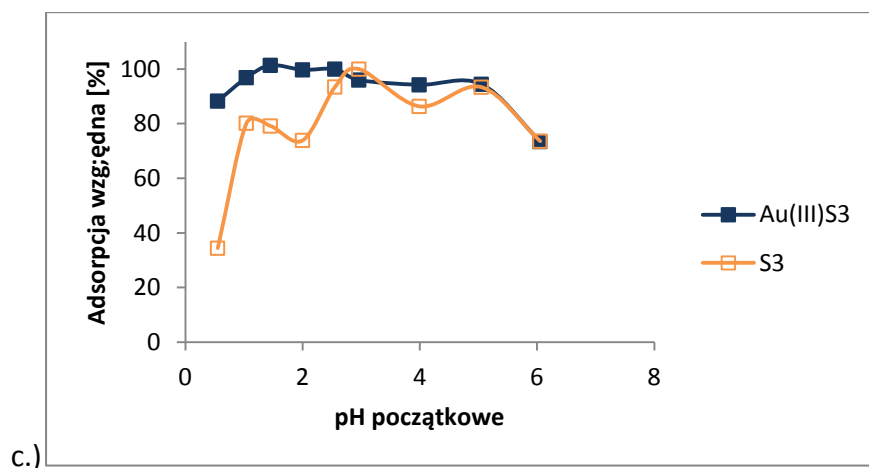
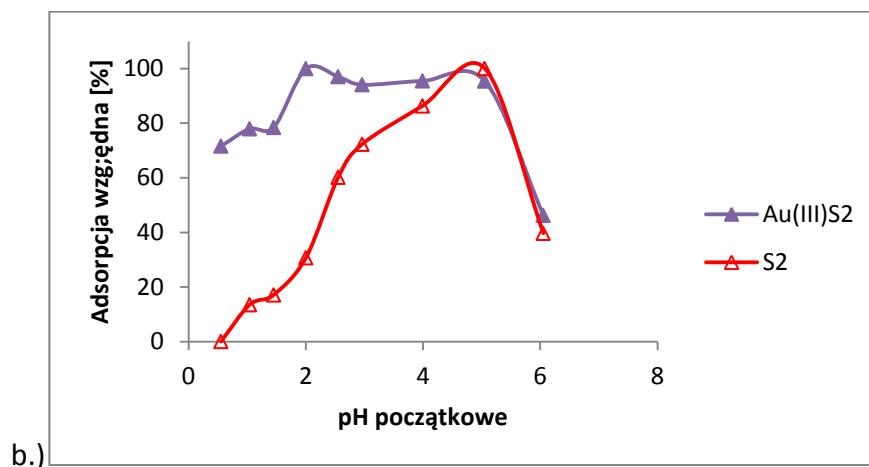
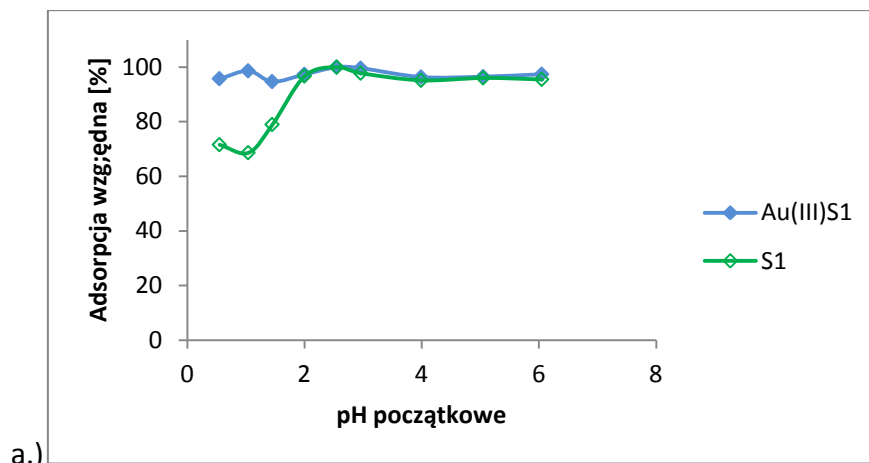




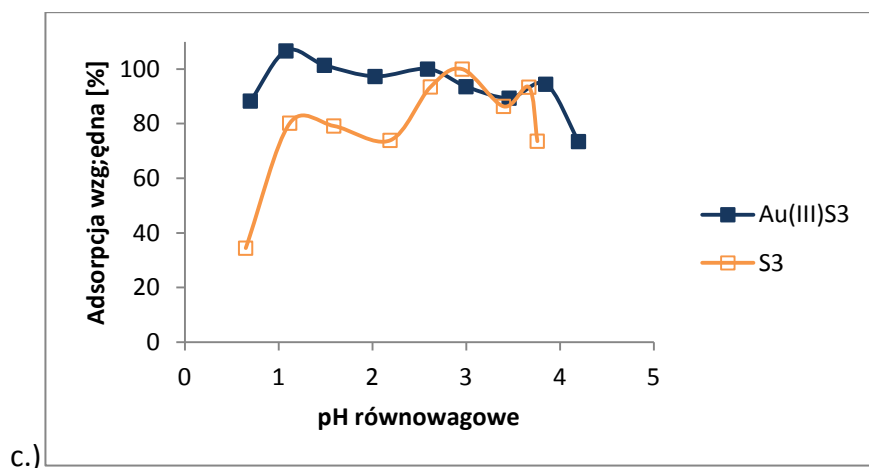
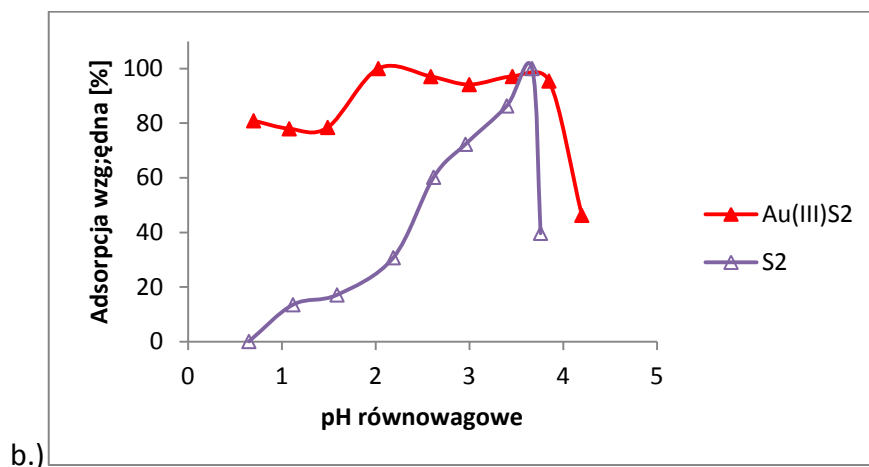
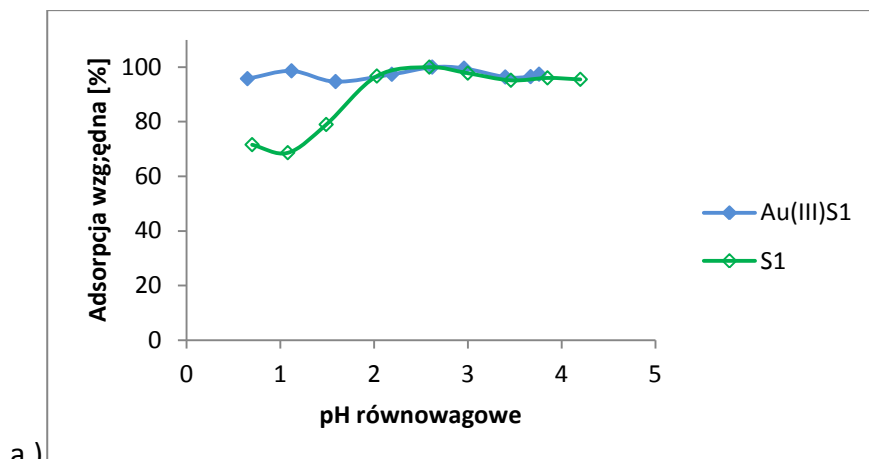
**Rysunek 50.** Zależność wartości pH początkowego od pH równowagowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Pd(II) (linia przerywana – brak zmiany wartości pH) i materiały a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3, d.) Pd(II)S4 i Pd(II)S5;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L  $C = 100$  mg L<sup>-1</sup>  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Złoto(III)

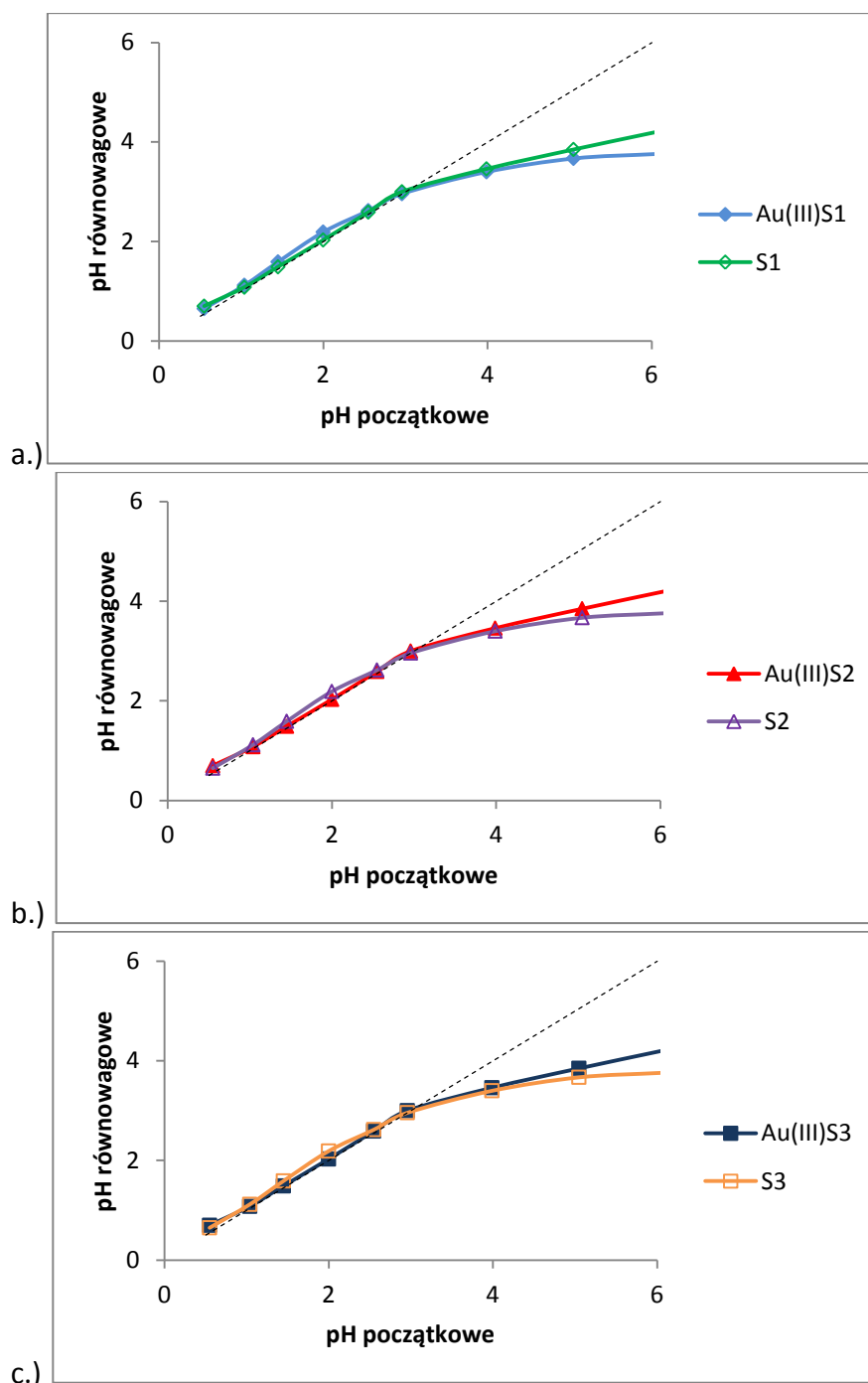
Zależność adsorpcji jonów złota(III) w funkcji pH początkowego i równowagowego przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 51 i 52. Na materiałach z odwzorowanymi jonami złota(III) adsorpcja zachodzi w szerokim zakresie pH początkowego, dla materiału Au(III)S1 adsorpcja sięga powyżej 90% w całym zakresie badanego pH, natomiast dla materiałów Au(III)S2 i Au(III)S3 adsorpcja powyżej tego poziomu osiągana jest odpowiednio dla zakresu 2-5 i 1-5. W przypadku materiałów kontrolnych adsorpcja powyżej 90% zachodziła w znacznie wąskich zakresach pH tj. 2-6, 4-5 i 2,5-3 odpowiednio dla S1, S2 i S3. W przypadku materiału S2 adsorpcja drastycznie spada zarówno przy najniższych, jak i najwyższych badanych wartościach pH równowagowego. Z dużym prawdopodobieństwem wprowadzenie odwzorowania jonowego niweluje negatywny wpływ pH na adsorpcję, w wyniku braku zawady sterycznej. Za optymalne pH początkowe w dalszym etapie badań dla materiałów z odwzorowaniem jonowym oraz materiału S1 uznano 2, natomiast dla S2 i S3 uznano wartość 3. Na Rysunku 53. przedstawiono zależność pH równowagowego od pH początkowego. W przypadku wszystkich materiałów dochodzi do buforowania roztworu w podobnym stopniu.



**Rysunek 51.** Zależność adsorpcji względnej jonów złota(III) od wartości pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających materiały a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L  $C = 60$  mg L<sup>-1</sup>,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .



**Rysunek 52.** Zależność adsorpcji względnej jonów złota(III) od wartości pH równowagowego dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających materiały a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L  $C = 60$  mg L<sup>-1</sup>,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .



**Rysunek 53.** Zależność wartości pH początkowego od pH równowagowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Au(III) (linia przerywana – brak zmiany wartości pH) i materiały a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C = 60$  mg L<sup>-1</sup>,  $t = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### 9.3. Wpływ czasu na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z roztworów wodnych na modyfikowanych SBA-15

Na podstawie danych literaturowych założono, że 48 h czasu kontaktu fazy stałej z fazą ciekłą jest czasem, który wystarczy, aby zapewnić ustalenie się równowagi

adsorpcyjnej w badanych układach. Z tego względu w dotychczasowych badaniach zastosowano taki właśnie czas wytrząsania układów adsorpcyjnych. Jednakże z punktu widzenia chemii analitycznej, zastosowanie ekstrakcji do fazy stałej w celu ilościowego wzbogacania analitów powinno być procesem możliwie najszybszym, stąd celowe jest określenie minimalnego czasu zapewniającego ustalenie się stanu równowagi adsorpcyjnej w badanych układach. Wykorzystanie modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w celu wzbogacania pierwiastków śladowych, powinno wiązać się z jak najkrótszym czasem ustalania się równowagi adsorpcyjnej, aby procedura analityczna była jak najmniej czasochłonna.

Badano wpływ czasu kontaktu fazy stałej i ciekłej układu adsorpcyjnego na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z zastosowaniem modyfikowanych materiałów SBA-15 z/bez odwzorowania jonowego. Badania te prowadzono z zachowaniem stałej masy adsorbentów, objętości roztworu, stężenia jonów w roztworze, pH roztworu wyjściowego oraz temperatury. Zastosowanie różnych stężeń początkowych roztworów jonów badanych pierwiastków śladowych w zależności od układu adsorpcyjnego było spowodowane różnicami w pojemnościach adsorpcyjnych stosowanych materiałów krzemionkowych oraz w czułości techniki pomiarowej (GF AAS). Za początek procesu adsorpcji przyjęto moment dodania odważki modyfikowanego materiału SBA-15 do określonego roztworu. Po upływie określonego czasu kontaktu część zawiesiny pobierano i separowano obie fazy na drodze wirowania, roztwór przenoszono za pomocą mikropipety do odrębnego naczynia i po odpowiednim rozcieńczeniu wykonywano oznaczenie stężenia określonego jonu przy zastosowaniu techniki GF AAS. Pierwszy pomiar stężenia równowagowego prowadzono po upływie 0,5 minuty od momentu dodania modyfikowanego SBA-15 do roztworu, ponieważ wykonany w krótszym czasie, byłby obarczony zbyt dużą niepewnością pomiaru czasu, ze względu na operację pobierania zawiesiny oraz konieczność oddzielenia fazy ciekłej od stałej. Uzyskane wyniki eksperymentalne przedstawiono na Rysunkach 54-57. w formie zależności adsorpcji względnej od czasu.

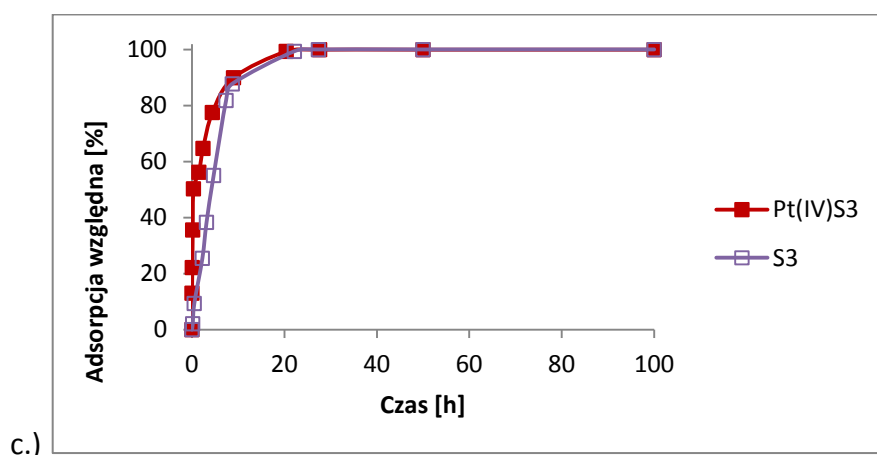
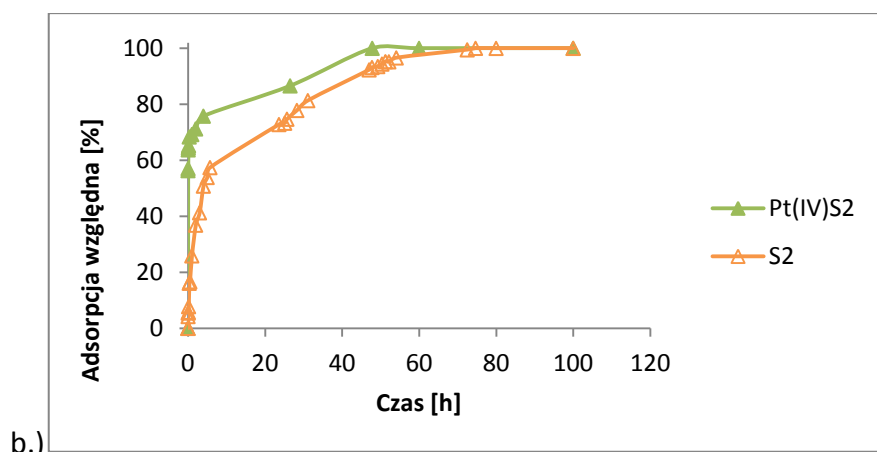
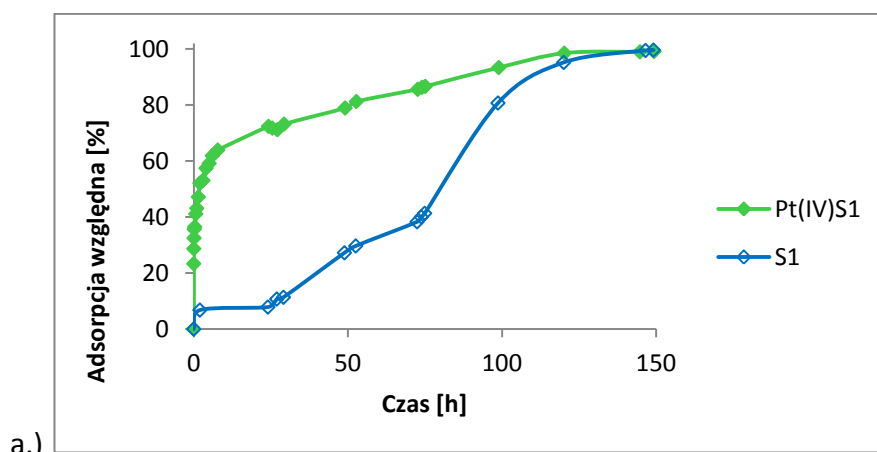


## **Płatyna(IV)**

Na Rysunku 54. przedstawiono zależność adsorpcji względnej Pt(IV) na materiałach a.)Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3 od czasu.

W przypadku wszystkich badanych materiałów równowaga adsorpcyjna ustala się w stosunkowo długim czasie. Dla materiałów bez odwzorowania jonowego stan równowagi adsorpcyjnej osiągniany był po 120, 51 i 27 h odpowiednio dla S1, S2 i S3. Natomiast w przypadku materiałów z odwzorowaniem jonowym czasy ustalenia się równowagi adsorpcyjnej wynosiły 100, 47 i 20 h odpowiednio dla Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3. W związku z tym, zarówno dla materiałów z odwzorowaniem, jak i analogicznych materiałów bez odwzorowania jonowego adsorpcja najszybciej zachodziła w układach zawierających materiały posiadające największą ilość grup funkcyjnych (stosunek molowy TEOS:TCTES – 16:4), natomiast najwolniej w sytuacji, gdy stosunek molowy TEOS:TCTES wynosił 18:2. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że wraz ze wzrostem ilości TCTES spada średnica porów w otrzymanych materiałach. W związku z tym duże jony kompleksowe Pt(IV) nie są w stanie wejść w ich wnętrze i adsorbują się jedynie na powierzchni, potwierdzeniem tej hipotezy jest najniższa pojemność adsorpcyjna Pt(IV)S3, w porównaniu z Pt(IV)S1 i Pt(IV)S2. Najdłuższy czas potrzebny do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej w przypadku materiału Pt(IV)S1 wynika z ich pośredniej między Pt(IV)S3 i Pt(IV)S2 wielkości porów, które mogą ulegać penetracji przez jony kompleksowe Pt(IV) jednak dzieje się to dużo wolniej niż w przypadku materiału Pt(IV)S2 gdzie uzyskane pory mają największą średnicę. Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, że we wszystkich przypadkach wprowadzenie odwzorowania jonowego w strukturę materiału skutkowało skróceniem czasu potrzebnego do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej o 4, 20 i 7 h odpowiednio dla stosunków molowych TEOS:TCTES 19:1, 18:2 i 16:4. Z analitycznego punktu widzenia niezwykle ważny jest nie tylko czas osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej, ale także sam przebieg prezentowanej zależności. Warto zwrócić uwagę, jak wprowadzenie odwzorowania jonowego zmienia przebieg zależności adsorpcji w funkcji czasu w przypadku materiału S1. Mimo że, czas potrzebny do całkowitego ustalenia się równowagi adsorpcyjnej w układzie zawierającym Pt(IV)S1 jest stosunkowo długi (100 h) to już po 2 h osiąga się 50% wartości osiągniętej w stanierównowagowym, podczas gdy w przypadku S1 po tym samym czasie osiąga się

7 % wartości adsorpcji osiągananej w stanie równowagi. Najmniejsze różnice w przebiegu zależności adsorpcji jonów platyny(IV) na modyfikowanych materiałach SBA-15 w funkcji czasu widoczne są w przypadku materiału Pt(IV)S3 i S3. Do dalszych badań adsorpcji jonów Pt(IV) na modyfikowanych SBA-15 stosowano czas kontaktu fazy ciekłej z fazą stałą wynoszący 120 h dla Pt(IV)S1 i S1; 60 h dla Pt(IV)S2 i S2 oraz 30 h dla Pt(IV)S3 i S3.

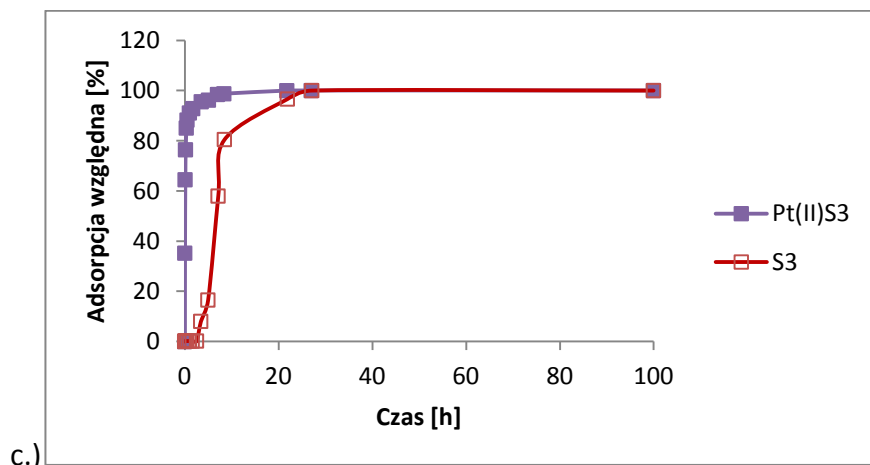
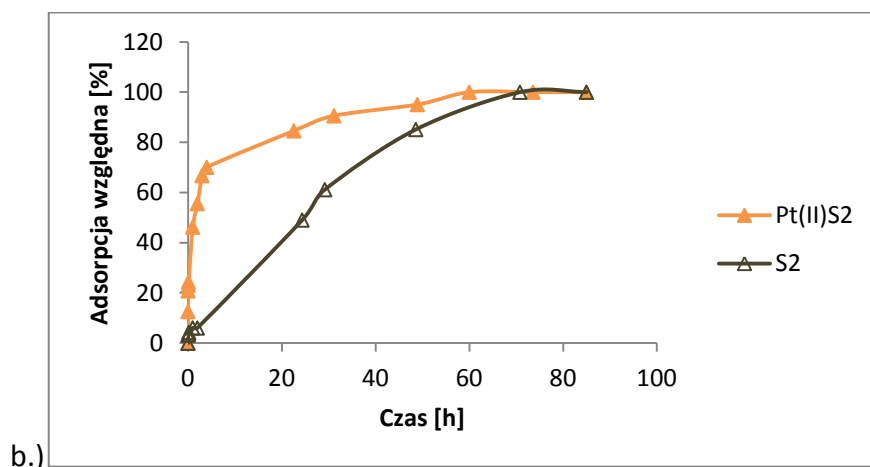
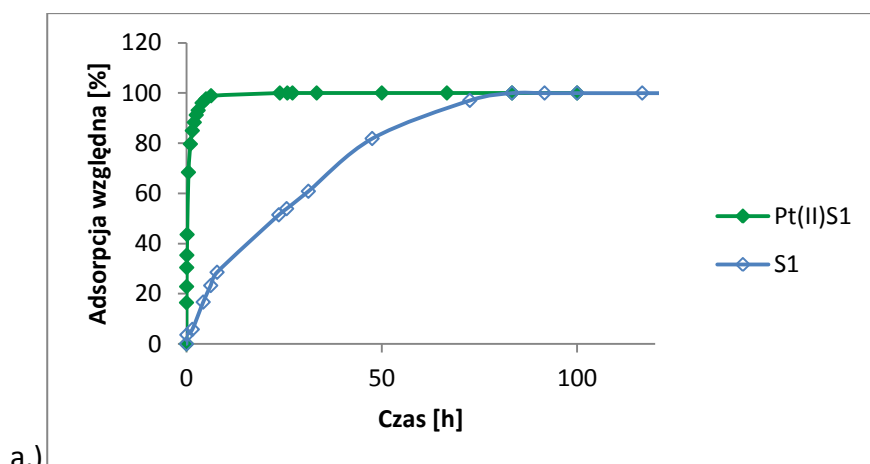


**Rysunek 54.** Adsorpcja jonów Pt(IV) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających a.)Pt(IV)S1 i S1, b.)Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C_{Pt(IV)S1, Pt(IV)S2} = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_{Pt(IV)S3, S1, S3, S2} = 50$  mg L<sup>-1</sup>,  $pH = 2,5$ ,  $T = 25 \pm 0,5$ °C.

## **Płatyna(II)**

Na Rysunku 55. przedstawiono zależność adsorpcji względnej Pt(II) na materiałach a.) Pt(II)S1 i S1, b.)Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3 od czasu.

W układach zawierających modyfikowane materiały SBA-15 bez odwzorowania jonowego Pt(II) czas potrzebny do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej jest stosunkowo długi i wynosi 72, 71 i 22 h odpowiednio dla S1, S2 i S3. Zmiana stosunku molowego TEOS:TCTES z 18:2 na 19:1 nie wpływa w znaczący sposób na zmianę czasu potrzebnego do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej, natomiast zwiększenie ilości grup rodankowych i zastosowanie stosunku molowego TEOS:TCTES 16:4 powoduje znaczne jego skrócenie. Wprowadzenie w strukturę materiałów odwzorowania jonowego Pt(II) dla wszystkich badanych stosunków molowych TEOS:TCTES skutkuje znacznym skróceniem czasu potrzebnego do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej i zostaje ona osiągnięta po 4, 48 i 3,5 h odpowiednio dla Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3. Z przeprowadzonych badań wynika więc, że w przypadku materiałów z odwzorowaniem jonowym czas potrzebny do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej skraca się wraz ze wzrostem ilości grup funkcyjnych. Znacznie dłuższy czas potrzebny do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej w przypadku materiału Pt(II)S2 wynika prawdopodobnie z bardzo rzadkiego rozmieszczenia grup funkcyjnych, a tym samym trudnościami tworzenia się centrów adsorpcyjnych szybko wiążących jony platyny. Niezwykle ważny jest także fakt, że adsorpcję na poziomie około 50% wartości osiąganey w stanie równowagi rejestruje się po 5, 15 i 90 minutach odpowiednio dla materiałów Pt(II)S3, Pt(II)S1 i Pt(II)S2. Do dalszych badań adsorpcji jonów Pt(II) na modyfikowanych SBA-15 stosowano czas kontaktu fazy ciekłej z fazą stałą wynoszący 72 h dla S1 i S2; 50 h dla Pt(II)S2; 24 h dla S3 oraz 5 h dla Pt(II)S1 i Pt(II)S3.

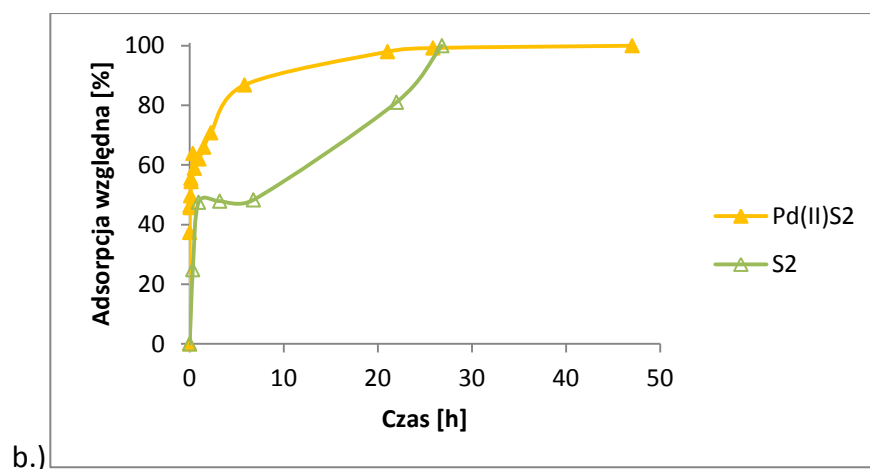
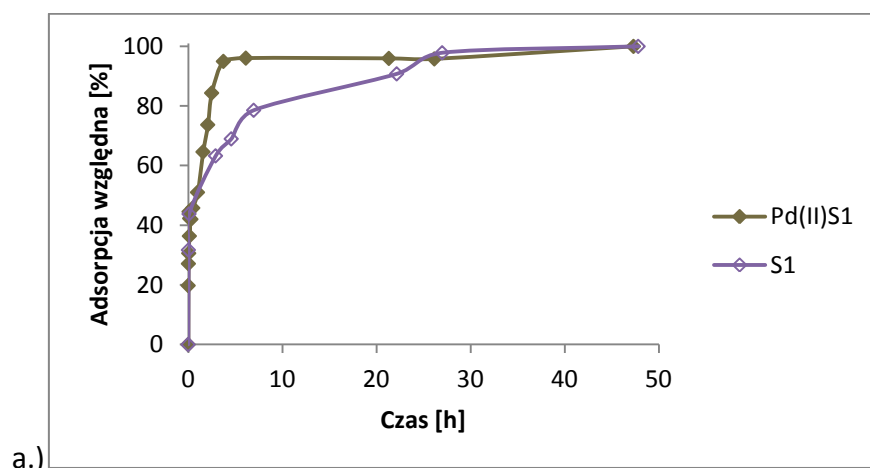


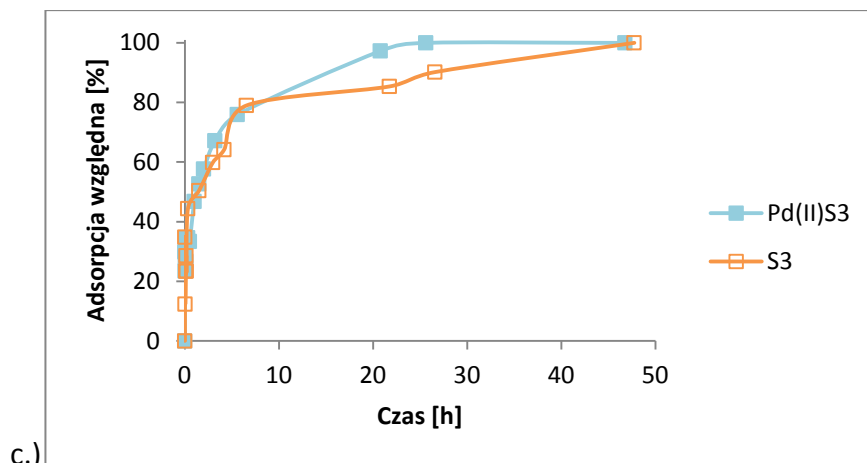
**Rysunek 55.** Adsorpcja jonów Pt(II) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających a.)Pt(II)S1 i S1, b.)Pt(II)S2 i S2, c.)Pt(II)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C = 70$  mg L<sup>-1</sup>,  $pH = 2,5$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

## Pallad(II)

Na Rysunku 56. przedstawiono zależność adsorpcji względnej Pd(II) na materiałach a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3 od czasu. Analiza poniższych zależności pozwala stwierdzić, że adsorpcja jonów Pd(II) jest procesem

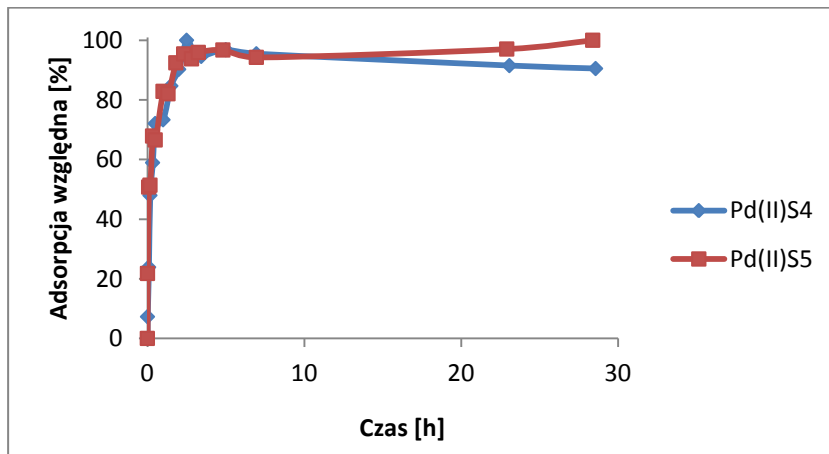
powolnym. W przypadku modyfikowanych materiałów SBA-15 bez odwzorowania jonowego czas niezbędny do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej wynosi 27 h dla S1 i S2 oraz 47 h dla materiału S3. Także tym razem wprowadzenie odwzorowania jonowego skutkuje skróceniem czasu potrzebnego do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej w przypadku wszystkich badanych stosunków molowych TEOS:TCTES. Stan równowagi adsorpcyjnej dla układów zawierających jony Pd(II) najszybciej zostaje osiągnięty w przypadku zastosowania do adsorpcji materiału Pd(II)S1, dzieje się to po 4 h. Natomiast dla materiałów Pd(II)S2 i Pd(II)S3 równowaga osiągana jest po upływie 21 h. Dla układów rzeczywistych zawierających śladowe ilości jonów palladu(II), czas ten skraca się jeszcze bardziej, ponieważ adsorpcję na poziomie około 50% wartości osiągananej w stanie równowagi rejestruje się po 6, 60 i 90 minutach odpowiednio dla materiałów Pd(II)S2, Pd(II)S1 i Pd(II)S3. Dalsze badania procesu adsorpcji jonów Pd(II) na modyfikowanych materiałach SBA prowadzono przy zastosowaniu czasów 48 h dla S3, 27 h dla S1, S2, Pd(II)S2 i Pd(II)S3 oraz 5 h dla Pd(II)S1.





**Rysunek 56.** Adsorpcja jonów Pd(II) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających a.)Pd(II)S1 i S1, b.)Pd(II)S2 i S2, c.)Pd(II)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $pH = 2,5$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

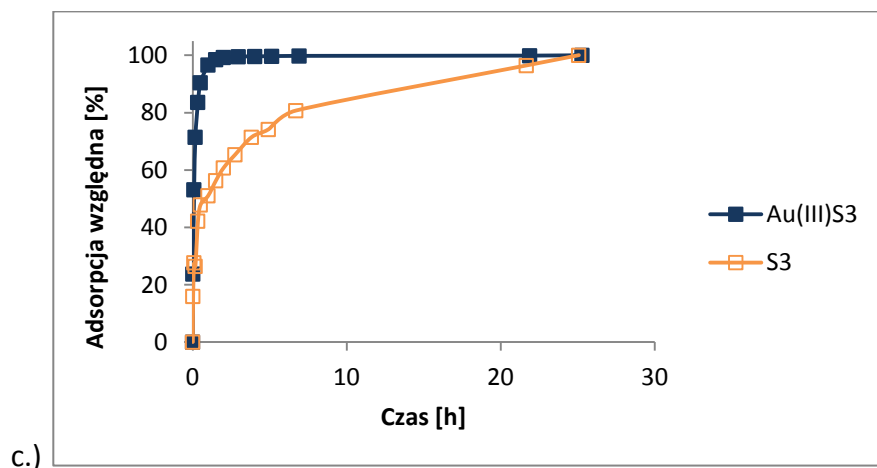
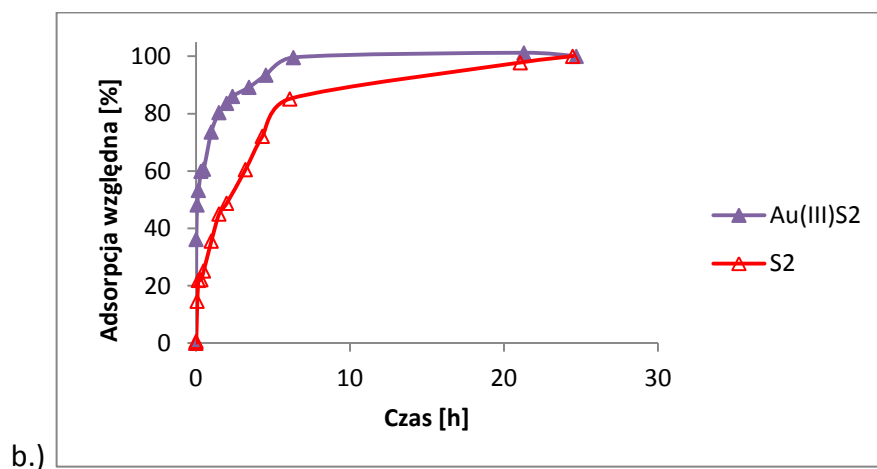
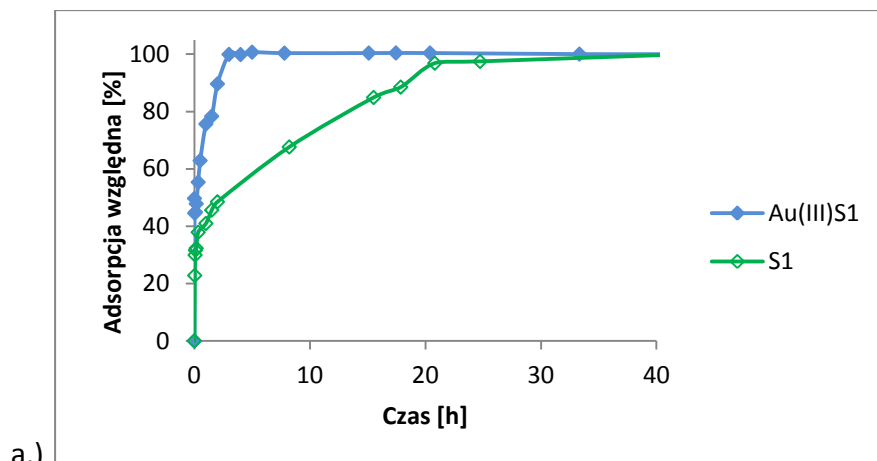
Na Rysunku 57. przedstawiono zależności adsorpcji względnej Pd(II) na materiałach Pd(II)S4 i Pd(II)S5. Po analizie przedstawionego wykresu można wnioskować, że dodatek jonów palladu(II) na niższym poziomie w trakcie syntezy skutkuje skróceniem czasu potrzebnego do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. W przypadku materiałów Pd(II)S4 oraz Pd(II)S5 czasy potrzebne do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej wynoszą odpowiednio 2,5 oraz 2,3 h.



**Rysunek 57.** Adsorpcja jonów Pd(II) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających Pd(II)S4 i Pd(II)S5  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C_{Pd(II)S4, Pd(II)S5} = 80$  mg L<sup>-1</sup>,  $pH = 2,5$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Złoto(III)

Na Rysunku 58. przedstawiono zależność adsorpcji względnej Au(III) na materiałach a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.)Au(III)S3 i S3 od czasu.



**Rysunek 58.** Adsorpcja jonów Au(III) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających a.)Au(III)S1 i S1, b.)Au(III)S2 i S2, c.)Au(III)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C_{Au(III)S1,S1} = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_{Au(III)S2,S2,Au(III)S3,S3} = 55$  mg L<sup>-1</sup>,  $pH_{Au(III)S1, Au(III)S2,Au(III)S3S1} = 2,0$ ,  $pH_{S2,S3}=3,0$   $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Adsorpcja jonów Au(III) na modyfikowanych materiałach SBA-15 w porównaniu z pozostałymi badanymi jonami metali okazała się procesem najszybszym. W przypadku układów, w których stosowano materiały bez odwzorowania jonowego czas potrzebny do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej wynosił 21 h i nie zależał od

ilości zastosowanego monomeru modyfikującego TCTES. Jak wynika z przedstawionych zależności wprowadzenie odwzorowania jonów złota(III) w strukturę materiałów S1, S2 i S3, skutkuje znacznym skróceniem czasu osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej, tak jak miało to miejsce podczas badań innych jonów metali. Czas potrzebny do uzyskania stanu równowagi adsorpcyjnej, w przypadku materiałów z odwzorowaniem jonowym, ulega skróceniu wraz ze wzrostem ilości dodawanego monomeru funkcyjnego. Dla Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3 równowaga osiągana jest odpowiednio po 3, 6 i 1 h, podczas gdy 50% wartości adsorpcji osiągniętej w stanie równowagi rejestruje się już po kilkunastu, a nawet kilku (Au(III)S3) minutach od momentu zmieszania adsorbentu z roztworem zawierającym jony Au(III). Dalsze badania procesu adsorpcji jonów Au(III) na modyfikowanych materiałach SBA-15 prowadzono przy zastosowaniu czasów 24 i 6 h odpowiednio dla materiałów bez i z odwzorowanymi jonami złota(III).

### 9.3.1. Badania kinetyczne procesu adsorpcji jonów pierwiastków śladowych na modyfikowanych SBA-15

Uzyskane wyniki badania wpływu czasu na adsorpcję jonów Pt(II), Pt(IV), Pd(II) i Au(III) na modyfikowanych materiałach SBA-15 poddano analizie z użyciem równań kinetycznych tj. równania kinetycznego pseudo-pierwszego rzędu:

$$\ln(a_{eq} - a_t) = \ln a_{eq} - k_1 t \quad (10)$$

oraz równania kinetycznego pseudo-drugiego rzędu:

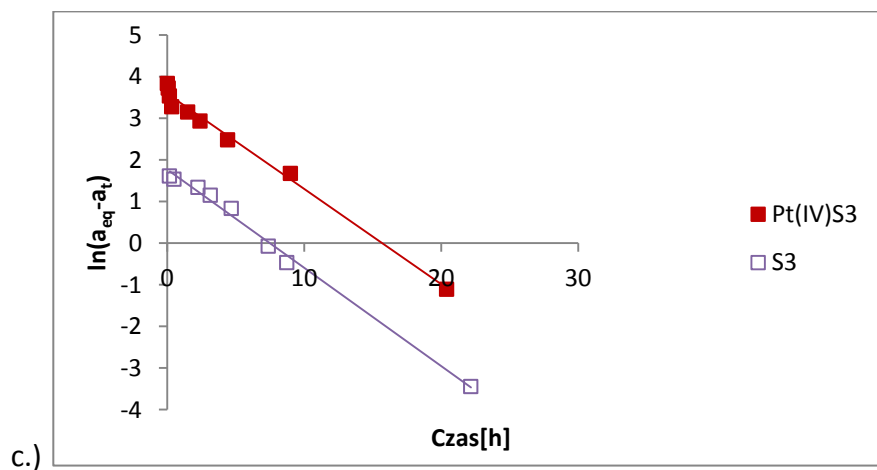
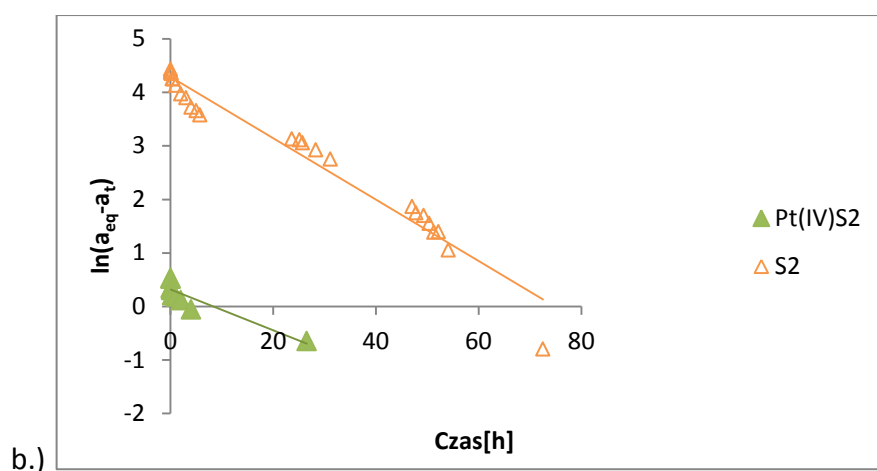
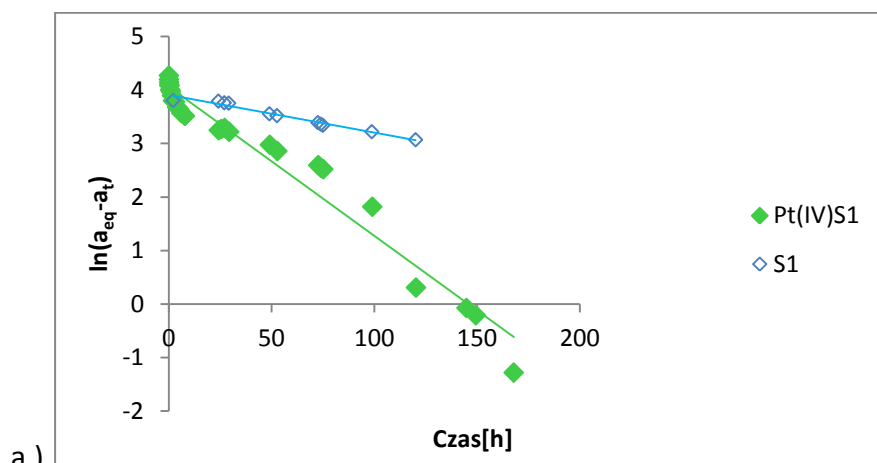
$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_{eq}^2} + \frac{1}{a_{eq}} t \quad (11)$$

gdzie:  $a_{eq}$  – ilość adsorbentu zaadsorbowanego w równowadze adsorpcyjnej [mg/g];  $a_t$  – ilość adsorbentu zaadsorbowanego po czasie  $t$ ;  $t$  – czas [min] lub [h];  $k_1$  – stała szybkości procesu adsorpcji [1/min] lub [1/h];  $k_2$  – stała szybkości procesu adsorpcji [g/mg·min] lub [g/mg h].

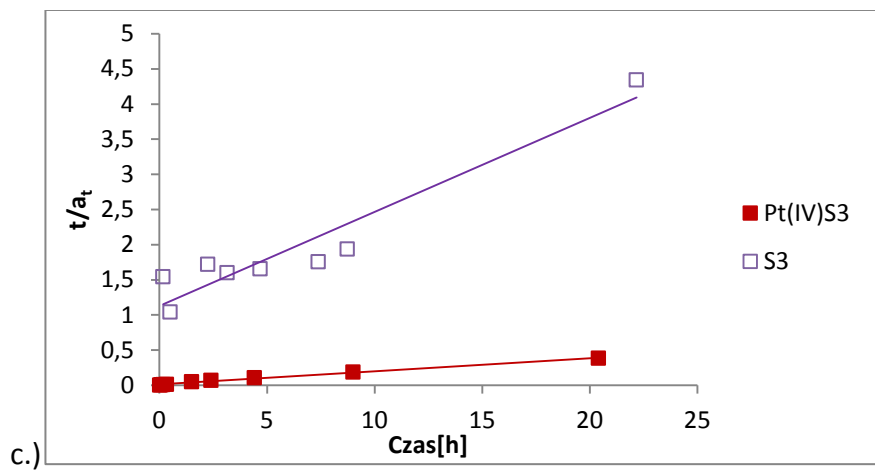
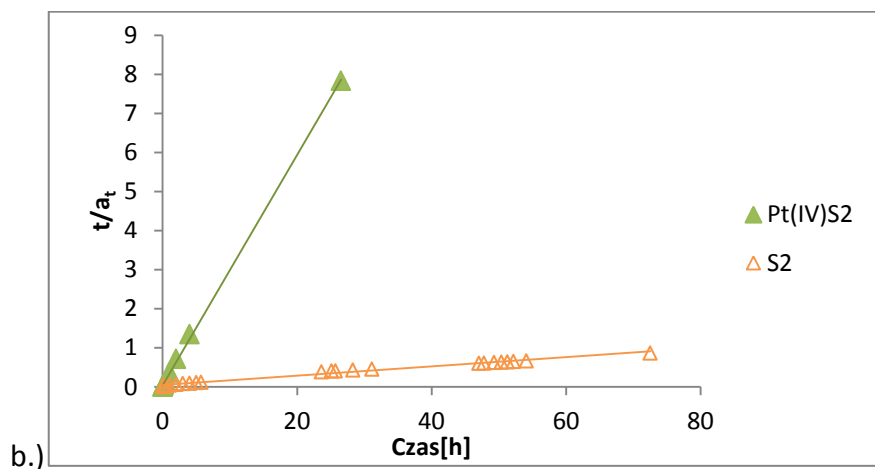
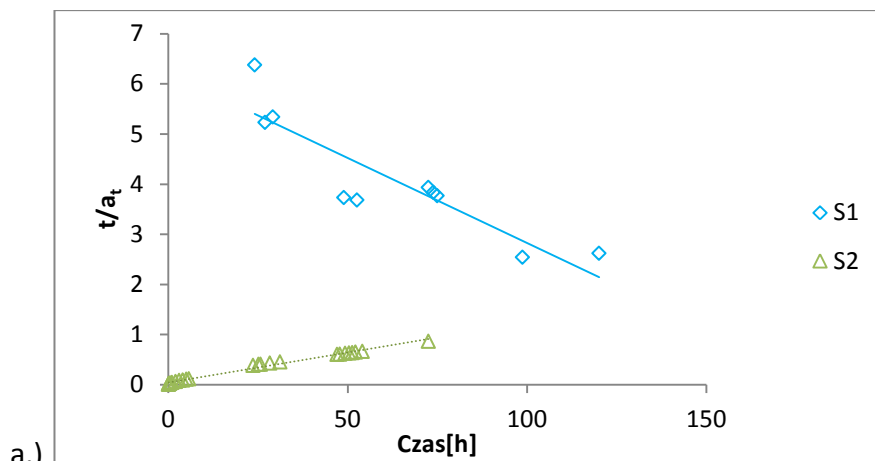
Liniowe zależności równań pseudo-pierwszego rzędu ( $\ln(a_{eq}-a_t)$  vs.  $t$ ) oraz pseudo-drugiego rzędu ( $t/a_t$  vs.  $t$ ) dla przeprowadzonych podczas badań procesów adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 ukazano na Rysunkach 59-62., zaś wyznaczone parametry kinetyczne zamieszczono w Tabelach 21-24.



## Platyna(IV)



**Rysunek 59.** Liniowa zależność równania pseudo-pierwszego rzędu dla kinetycznych danych adsorpcji jonów Pt(IV) na materiałach a.)Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3.

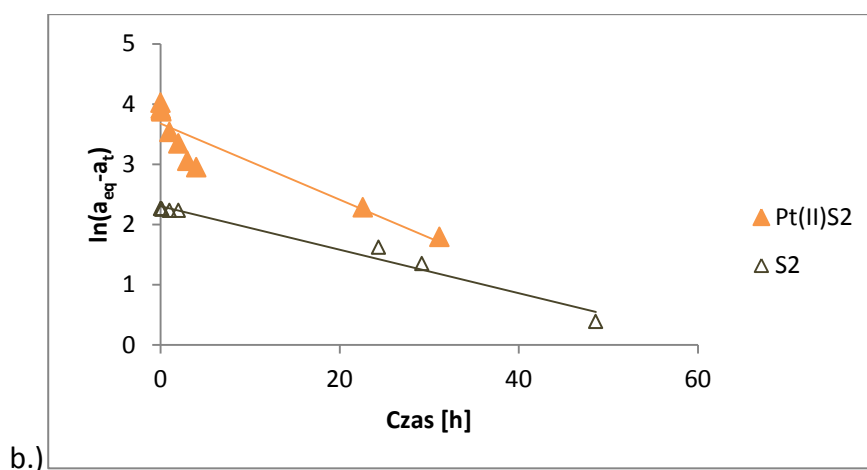
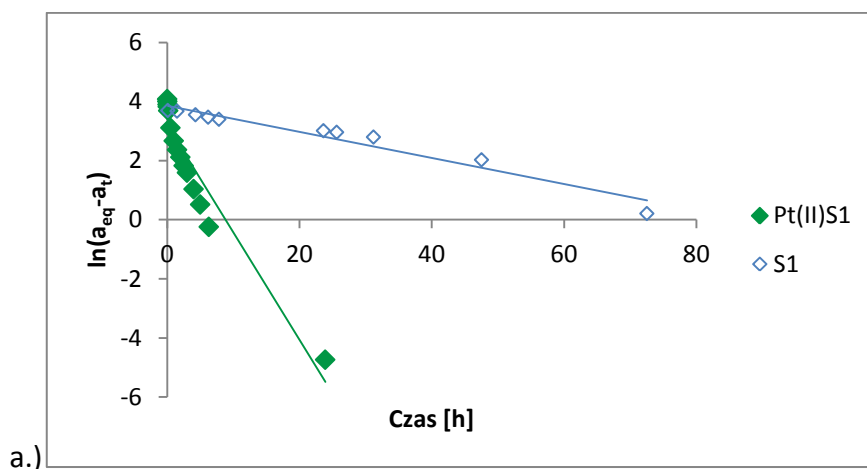


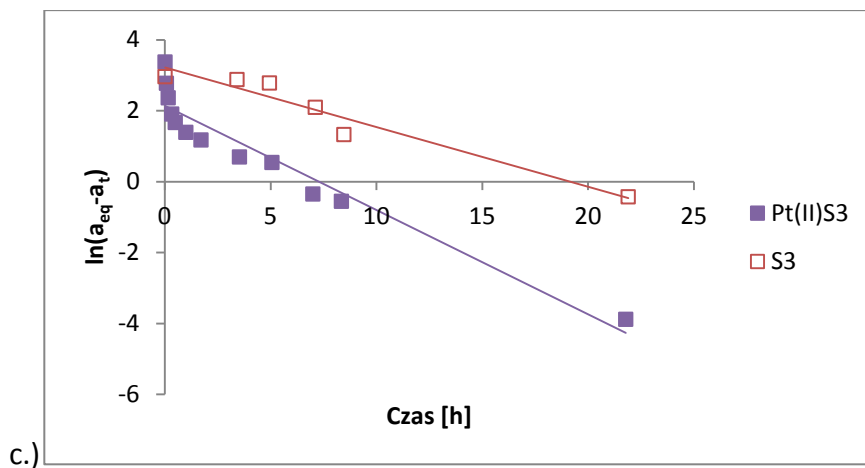
**Rysunek 60.** Liniowa zależność równania pseudo-drugiego rzędu dla kinetycznych danych adsorpcji jonów Pt(IV) na materiałach a.) Pt(IV)S1 i S1, b.)Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3.

**Tabela 21.** Parametry kinetyczne procesu adsorpcji jonów Pt(IV) na modyfikowanych SBA-15.

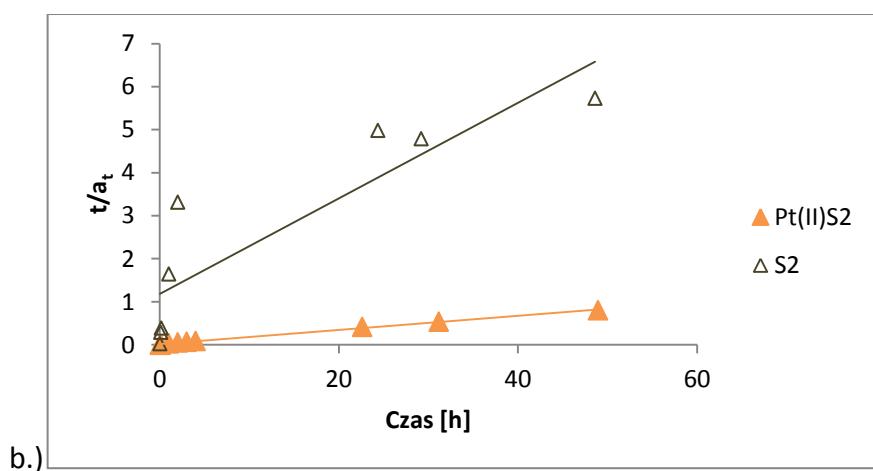
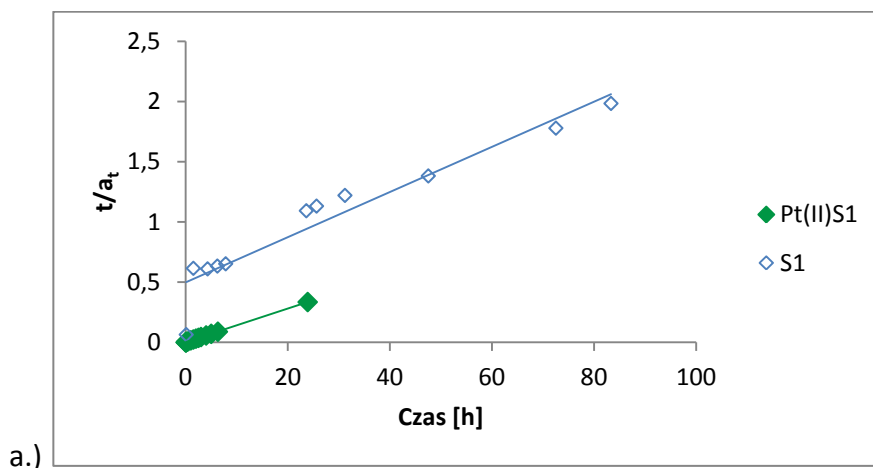
| Adsorbent | C<br>[mg L <sup>-1</sup> ] | a <sub>eq,exp</sub><br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Równanie pseudo-pierwszego rzędu             |                         |                | Równanie pseudo-drugiego rzędu               |                            |                |
|-----------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------|
|           |                            |                                              | a <sub>eq,obl</sub><br>[mg g <sup>-1</sup> ] | k <sub>1</sub><br>[1/h] | R <sup>2</sup> | a <sub>eq,obl</sub><br>[mg g <sup>-1</sup> ] | k <sub>2</sub><br>[g/mg·g] | R <sup>2</sup> |
| Pt(IV)S1  | 100                        | 93,2                                         | 57,6                                         | 0,027                   | 0,957          | 100,0                                        | 2,1·10 <sup>-3</sup>       | 0,992          |
| Pt(IV)S2  | 100                        | 84,1                                         | 90,9                                         | 0,038                   | 0,835          | 83,0                                         | 1,88                       | 0,999          |
| Pt(IV)S3  | 100                        | 53,3                                         | 36,1                                         | 0,228                   | 0,989          | 55,5                                         | 0,025                      | 0,994          |
| S1        | 50                         | 48,1                                         | 49,6                                         | 0,007                   | 0,971          | -142,9                                       | 1,16·10 <sup>-5</sup>      | 0,802          |
| S2        | 20                         | 3,9                                          | 3,4                                          | 0,053                   | 0,975          | 1,38                                         | 2,8·10 <sup>-3</sup>       | 0,921          |
| S3        | 20                         | 5,1                                          | 5,8                                          | 0,235                   | 0,993          | 7,5                                          | 0,016                      | 0,915          |

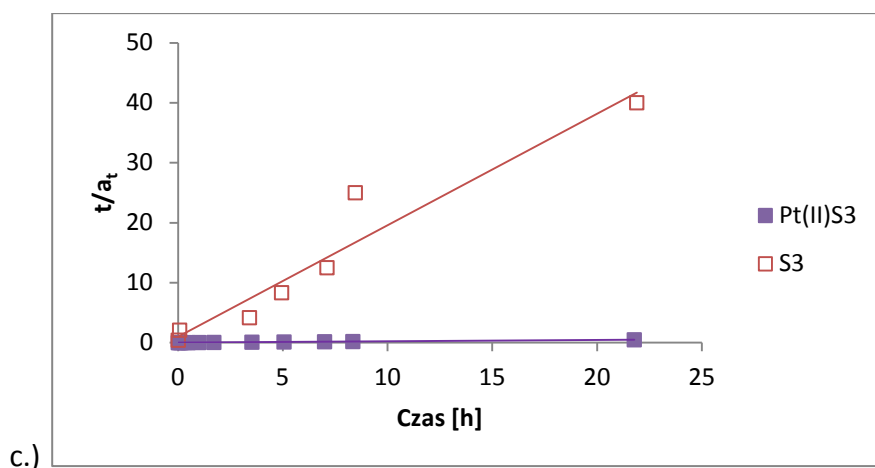
## Platyna(II)





**Rysunek 61.** Liniowa zależność równania pseudo-pierwszego rzędu dla kinetycznych danych adsorpcji jonów Pt(II) na materiałach a.) Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3.



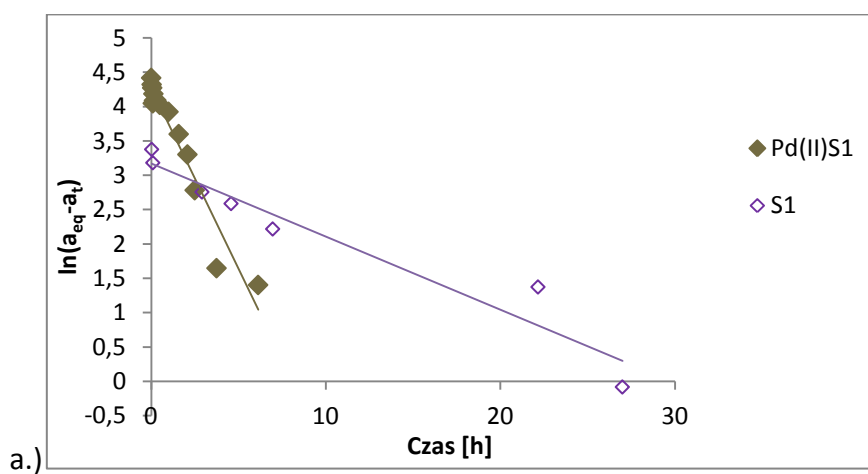


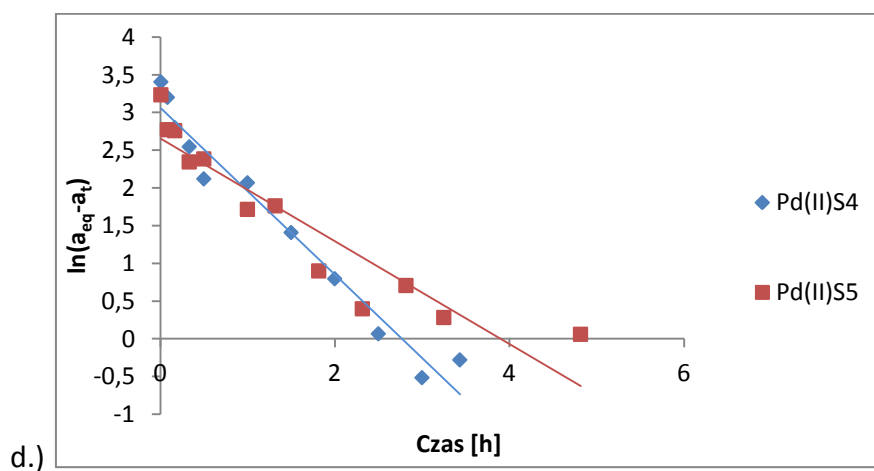
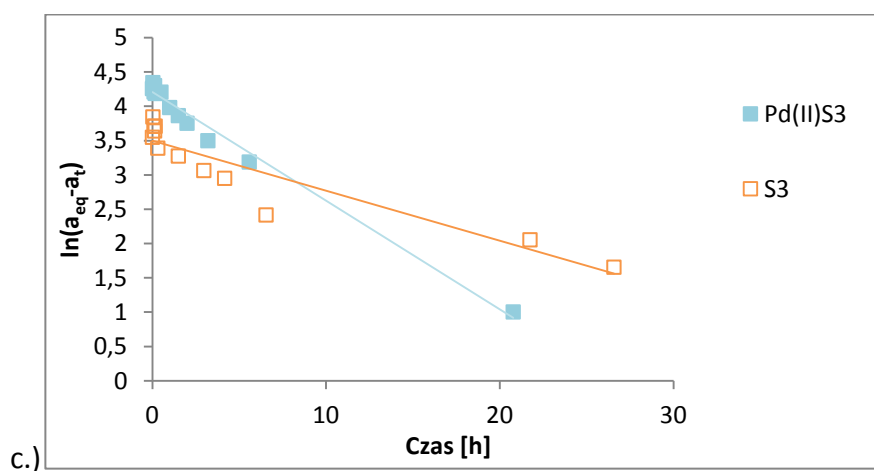
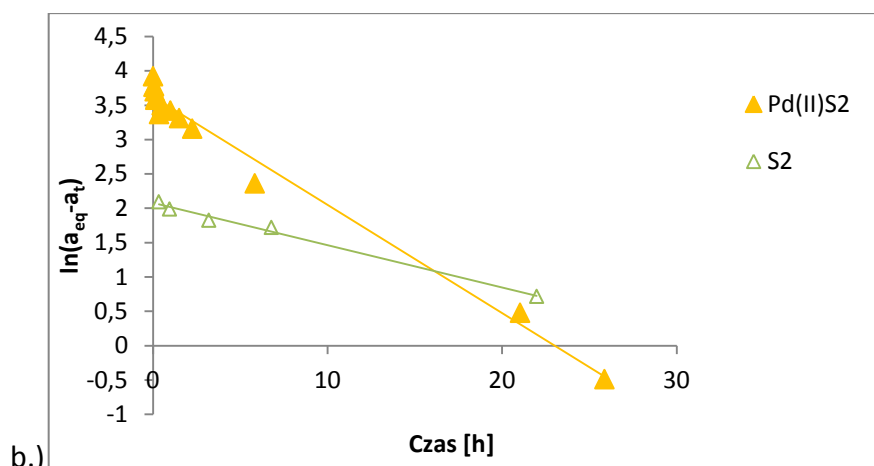
**Rysunek 62.** Liniowa zależność równania pseudo-drugiego rzędu dla kinetycznych danych adsorpcji jonów Pt(II) na materiałach a.) Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3.

**Tabela 22.** Parametry kinetyczne procesu adsorpcji jonów Pt(II) na modyfikowanych SBA-15.

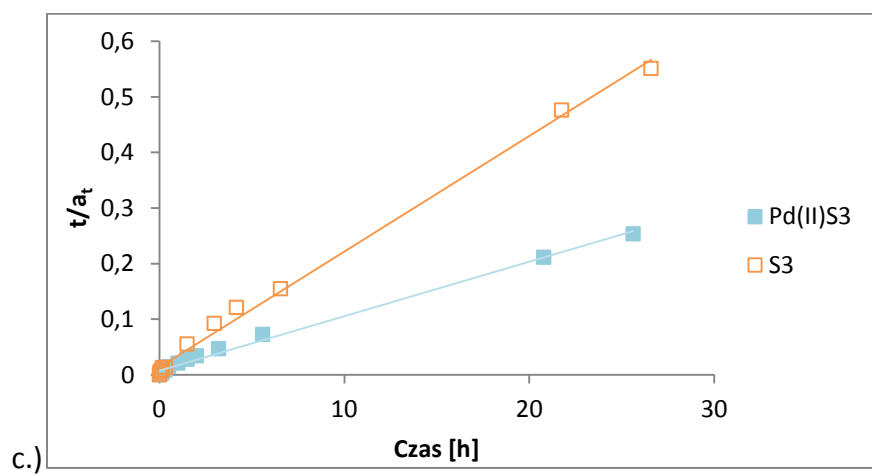
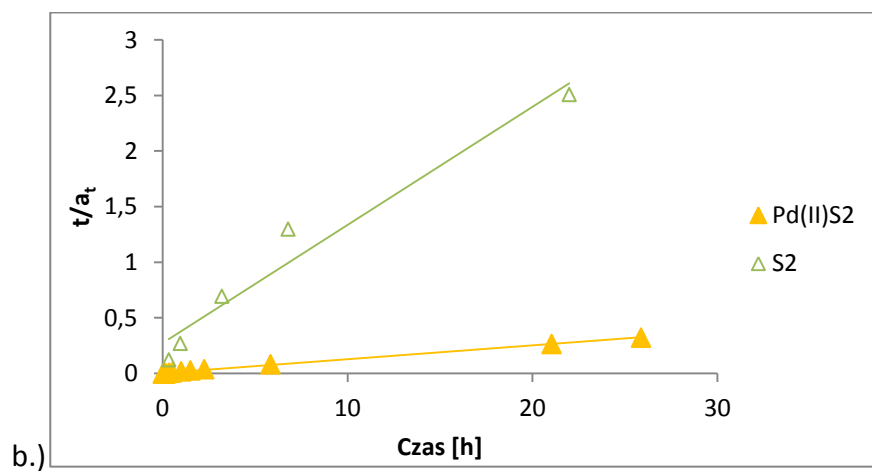
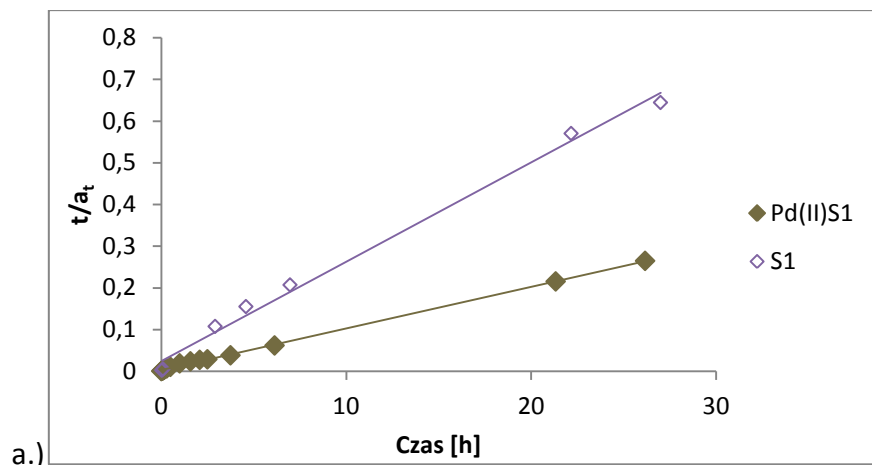
| Adsorbent | C<br>[mg L <sup>-1</sup> ] | a <sub>eq,exp</sub><br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Równanie pseudo-pierwszego rzędu             |                         |                | Równanie pseudo-drugiego rzędu               |                            |                |
|-----------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------|
|           |                            |                                              | a <sub>eq,obl</sub><br>[mg g <sup>-1</sup> ] | k <sub>1</sub><br>[1/h] | R <sup>2</sup> | a <sub>eq,obl</sub><br>[mg g <sup>-1</sup> ] | k <sub>2</sub><br>[g/mg·g] | R <sup>2</sup> |
| Pt(II)S1  | 100                        | 71,2                                         | 24,6                                         | 0,363                   | 0,911          | 76,9                                         | 0,085                      | 0,999          |
| Pt(II)S2  | 100                        | 64,0                                         | 39,4                                         | 0,063                   | 0,855          | 62,5                                         | 0,018                      | 0,997          |
| Pt(II)S3  | 50                         | 45,1                                         | 8,5                                          | 0,293                   | 0,922          | 45,5                                         | 0,240                      | 0,999          |
| S1        | 100                        | 42,2                                         | 47,3                                         | 0,044                   | 0,947          | 55,6                                         | 6,5·10 <sup>-4</sup>       | 0,914          |
| S2        | 50                         | 9,9                                          | 9,9                                          | 0,036                   | 0,975          | 9,0                                          | 0,010                      | 0,775          |
| S3        | 50                         | 19,3                                         | 25,1                                         | 0,168                   | 0,941          | 0,538                                        | 0,045                      | 0,929          |

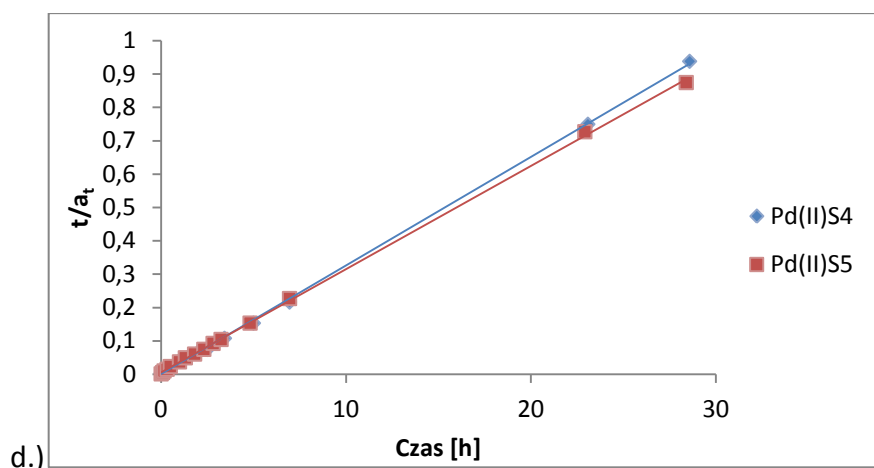
## Pallad(II)





**Rysunek 63.** Liniowa zależność równania pseudo-pierwszego rzędu oraz dla kinetycznych danych adsorpcji jonów Pd(II) na materiałach a.)Pd(II)S1 i S1, b.)Pd(II)S2 i S2, c.)Pd(II)S3 i S3, d.)Pd(II)S4 i Pd(II)S5.



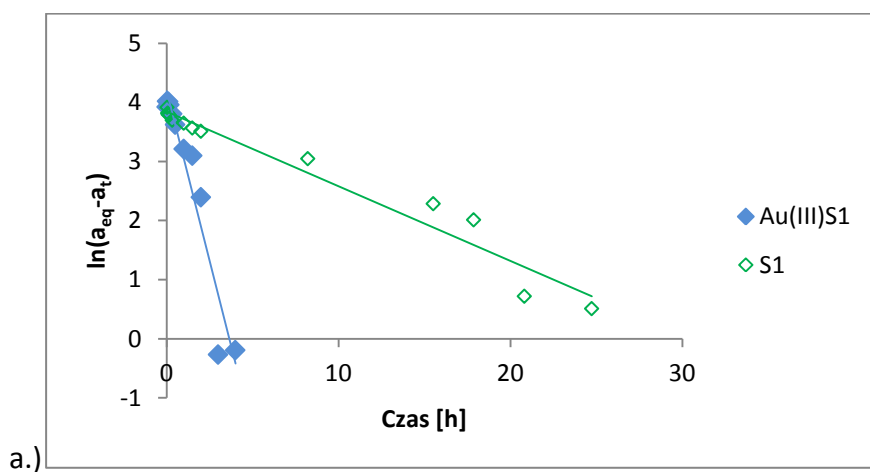


**Rysunek 64.** Liniowa zależność równania pseudo-drugiego rzędu dla kinetycznych danych adsorpcji jonów Pd(II) na materiałach a.)Pd(II)S1 i S1, b.)Pd(II)S2 i S2, c.)Pd(II)S3 i S3, d.)Pd(II)S4 i Pd(II)S5.

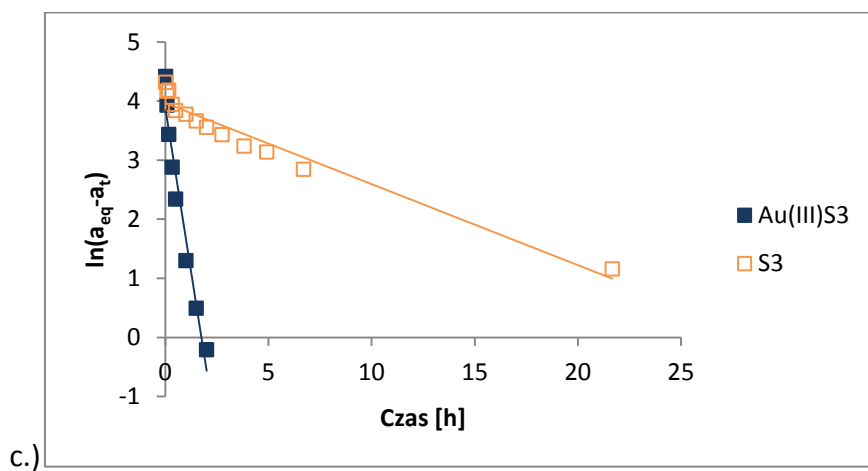
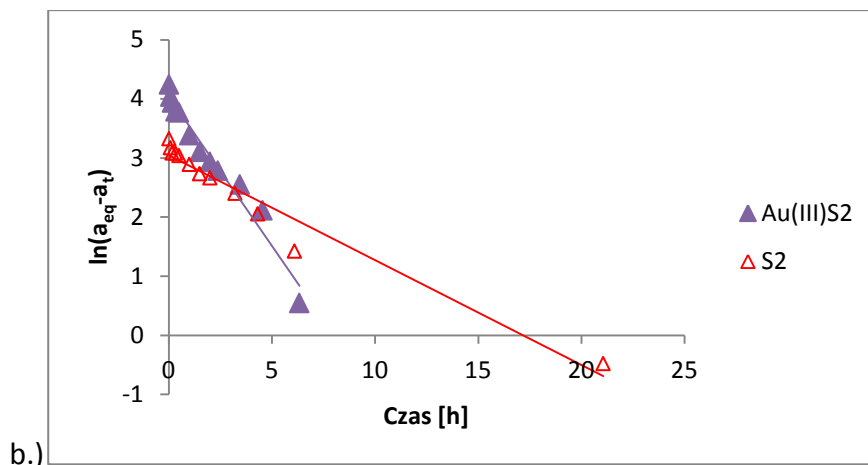
**Tabela 23.** Parametry kinetyczne procesu adsorpcji jonów Pd(II) na modyfikowanych SBA-15.

| Adsorbent | C<br>[mg L <sup>-1</sup> ] | $a_{eq,exp}$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Równanie pseudo-pierwszego rzędu      |                |       | Równanie pseudo-drugiego rzędu        |                   |       |
|-----------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|-------|---------------------------------------|-------------------|-------|
|           |                            |                                       | $a_{eq,obl}$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | $k_1$<br>[1/h] | $R^2$ | $a_{eq,obl}$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | $k_2$<br>[g/mg·g] | $R^2$ |
| Pd(II)S1  | 100                        | 100,0                                 | 71,2                                  | 0,525          | 0,941 | 103,2                                 | 0,033             | 0,998 |
| Pd(II)S2  | 100                        | 80,6                                  | 37,5                                  | 0,157          | 0,984 | 83,3                                  | 0,036             | 0,998 |
| Pd(II)S3  | 100                        | 100,9                                 | 67,1                                  | 0,158          | 0,984 | 111,1                                 | 0,012             | 0,994 |
| Pd(II)S4  | 50                         | 32,6                                  | 21,4                                  | 1,107          | 0,964 | 30,3                                  | 0,156             | 0,999 |
| Pd(II)S5  | 50                         | 30,5                                  | 6,16                                  | -0,033         | 0,364 | 32,3                                  | 0,181             | 0,999 |
| S1        | 100                        | 42,8                                  | 23,8                                  | 0,106          | 0,934 | 43,5                                  | 0,022             | 0,993 |
| S2        | 100                        | 10,8                                  | 7,2                                   | 0,055          | 0,931 | 9,3                                   | 0,051             | 0,957 |
| S3        | 100                        | 53,5                                  | 33,0                                  | 0,072          | 0,862 | 50,0                                  | 0,031             | 0,995 |

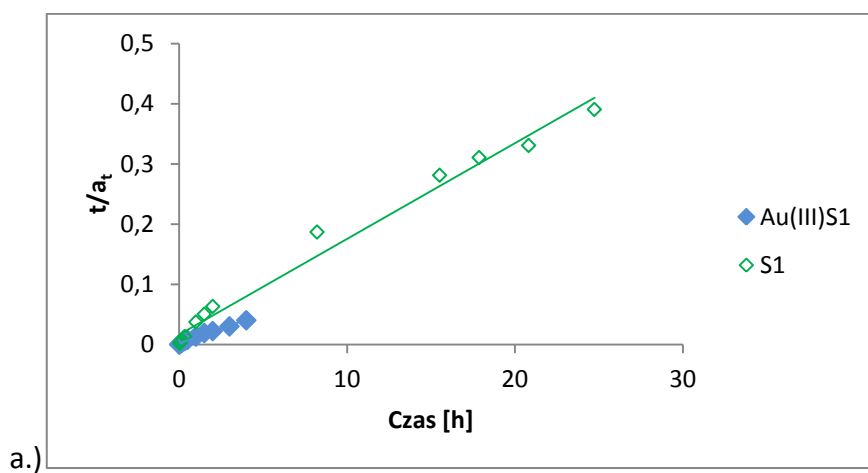
### Złoto(III)

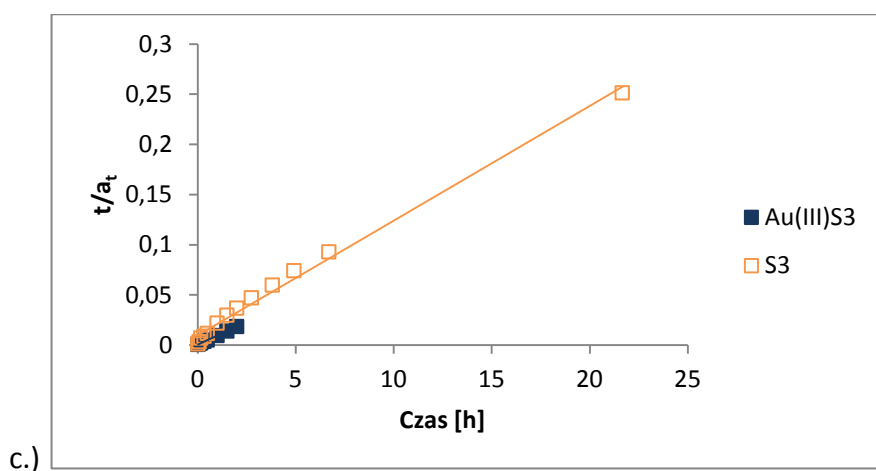
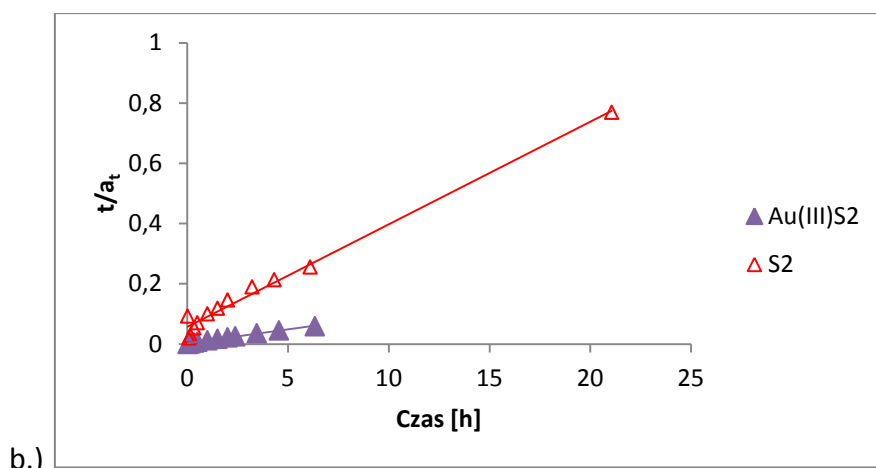






**Rysunek 65.** Liniowa zależność równania pseudo-pierwszego rzędu dla kinetycznych danych adsorpcji jonów Au(III) na materiałach a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3.





**Rysunek 66.** Liniowa zależność równania a.) pseudo-pierwszego rzędu oraz b.) pseudo-drugiego rzędu dla kinetycznych danych adsorpcji jonów Au(III) na materiałach a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3.

**Tabela 24.** Parametry kinetyczne procesu adsorpcji jonów Au(III) na modyfikowanych SBA-15.

| Adsorbent | C<br>[mg L <sup>-1</sup> ] | a <sub>eq,exp</sub><br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Równanie pseudo-pierwszego rzędu             |                         |                | Równanie pseudo-drugiego rzędu               |                            |                |
|-----------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------|
|           |                            |                                              | a <sub>eq,obl</sub><br>[mg g <sup>-1</sup> ] | k <sub>1</sub><br>[1/h] | R <sup>2</sup> | a <sub>eq,obl</sub><br>[mg g <sup>-1</sup> ] | k <sub>2</sub><br>[g/mg·g] | R <sup>2</sup> |
| Au(III)S1 | 100                        | 99,8                                         | 66,5                                         | 1,154                   | 0,929          | 111,1                                        | 0,041                      | 0,988          |
| Au(III)S2 | 100                        | 100,5                                        | 56,9                                         | 0,506                   | 0,965          | 111,1                                        | 0,041                      | 0,994          |
| Au(III)S3 | 100                        | 100,9                                        | 48,5                                         | 2,222                   | 0,953          | 105,0                                        | 0,107                      | 0,999          |
| S1        | 100                        | 63,3                                         | 46,8                                         | 0,126                   | 0,957          | 66,7                                         | 0,014                      | 0,985          |
| S2        | 100                        | 28,0                                         | 21,0                                         | 0,177                   | 0,958          | 29,4                                         | 0,020                      | 0,987          |
| S3        | 100                        | 89,4                                         | 52,6                                         | 0,137                   | 0,948          | 90,9                                         | 0,013                      | 0,991          |

Parametry kinetyczne zamieszczone w Tabelach 21-24 oraz przedstawione na Rysunkach 63-66 liniowe zależności  $t/a_t$  w funkcji  $t$ , pozwalają stwierdzić, że kinetyka procesu adsorpcji jonów Pt(IV) oraz Pt(II) na materiałach z odwzorowaniem jonowym, a także jonów Au(III) i Pd(II) na wszystkich badanych materiałach jest dobrze

opisywana równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu. Potwierdzają to wartości współczynników  $R^2$  bliskie 1, a także bardzo zbliżone do siebie wartości adsorpcji obliczonej w wyniku eksperymentu oraz za pomocą równania pseudo-drugiego rzędu. W przypadku adsorpcji jonów Pt(II), jak i Pt(IV) na materiałach bez S1, S2 i S3 zachodzący proces lepiej opisywany jest przez równanie pseudo-pierwszego rzędu. W układach tych wielkości adsorpcji uzyskane eksperymentalnie mają wysoką zgodność z wartościami obliczonymi według omawianego równania, a otrzymane współczynniki  $R^2$  są bliskie jedności.

#### **9.4. Wpływ jonów chlorkowych i azotanowych(V) na zdolność adsorpcyjną modyfikowanych materiałów SBA-15 z i bez odwzorowania jonowego w stosunku do jonów Pt(II), Pt(IV), Pd(II) i Au(III)**

Roztworzenie próbek środowiskowych zawierających w swoim składzie metale szlachetne odbywa się zazwyczaj przy użyciu wody królewskiej, czyli mieszaniny stężonego kwasu azotowego(V) oraz stężonego kwasu chlorowodorowego w stosunku objętościowym 1:3. W związku z tym w otrzymywanych roztworach obok wydzielanych jonów metali znajdują się także jony chlorkowe oraz azotanowe(V) w wysokich stężeniach, które mogą wywierać wpływ na poziom adsorpcji wydzielanych jonów. Z tego względu przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu stężenia jonów  $\text{Cl}^-$  oraz  $\text{NO}_3^-$  na adsorpcję jonów Pt(II), Pt(IV), Pd(II) i Au(III) na badanych modyfikowanych materiałach krzemionkowych z odwzorowaniem jonowym oraz analogicznych materiałach bez odwzorowania. Badania te prowadzono dla układów adsorpcyjnych zawierających różne stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) przy jednoczesnym zachowaniu stałych wartości stężenia jonów adsorbentu, temperatury, wyjściowego pH stosowanych roztworów, objętości fazy ciekłej, masy adsorbentu i czasu mechanicznego wytrząsania zawiesin modyfikowanych SBA-15. Oznaczenie stężeń badanych jonów metali szlachetnych w roztworach uzyskanych po ustaleniu pH początkowego oraz w stanie równowagi adsorpcyjnej wykonywano techniką GF AAS. Stężenia jonów chlorkowych w badanych układach adsorpcyjnych mieściły się w zakresie od 0,0005 do 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , natomiast jonów azotanowych(V) od 0,0005 do 0,9 mol  $\text{L}^{-1}$ . Jony chlorkowe wprowadzane były do układu w postaci chlorku sodu, natomiast jony azotanowe(V) w postaci azotanu(V) potasu. Przedstawione na

Rysunkach 68, 70, 72 i 74. wartości stężeń jonów chlorkowych w badanych układach adsorpcyjnych nie uwzględniają jonów wprowadzonych do roztworów na etapie ustalanie początkowych wartości pH. Maksymalna wartość stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) została dobrana tak, aby odpowiadały one stężeniom tych jonów w roztworach uzyskanych po mineralizacji próbek, przyjmując, że została ona przeprowadzona przy użyciu 10 mL wody królewskiej, a następnie uzyskany roztwór rozcieńczono w kolbie miarowej o pojemności 50 mL.

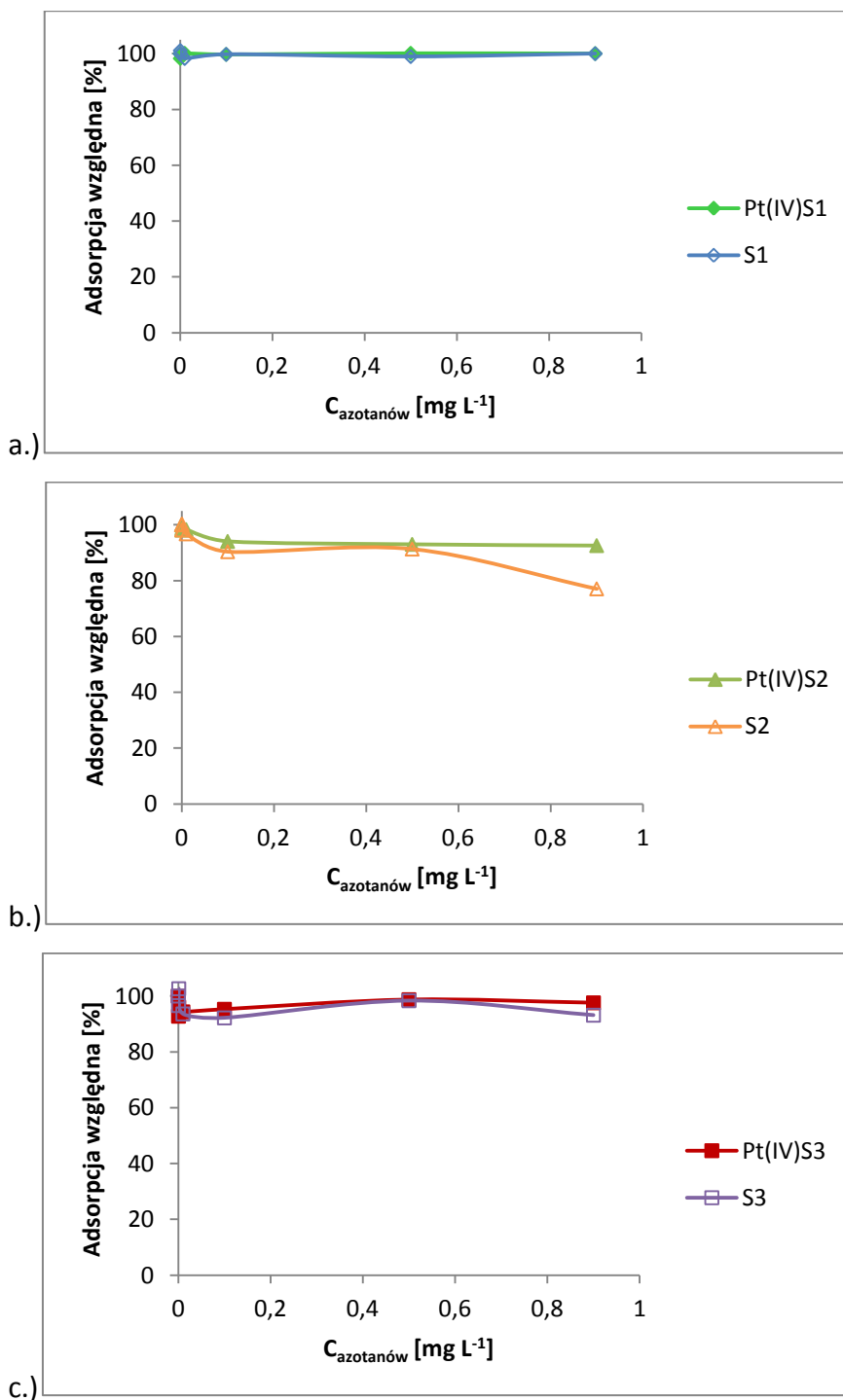
Na wykresach przedstawiających zależności wpływu jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{NO}_3^-$  na adsorpcję badanych jonów metali szlachetnych, wielkość adsorpcji została wyrażona, jako % adsorpcji, gdzie 100% należy rozumieć jako adsorpcję otrzymaną w roztworze bez interferentów.

#### **Platyna(IV)**

Na Rysunkach 67. i 68. przedstawiono zależności adsorpcji jonów Pt(IV) na materiałach a.) Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3 odpowiednio w funkcji stężenia jonów azotanowych i chlorkowych. Jak zaobserwować można na przedstawionej zależności jony azotanowe(V) nie wpływają w znaczący sposób na adsorpcję jonów Pt(IV) na badanych materiałach. Jedynie w przypadku materiału S2 przy najwyższym badanym stężeniu jonów  $\text{NO}_3^-$  adsorpcja jonów Pt(IV) spada o około 23% względem maksymalnej adsorpcji, uzyskiwanej w przypadku roztworu niezawierającego azotanów.

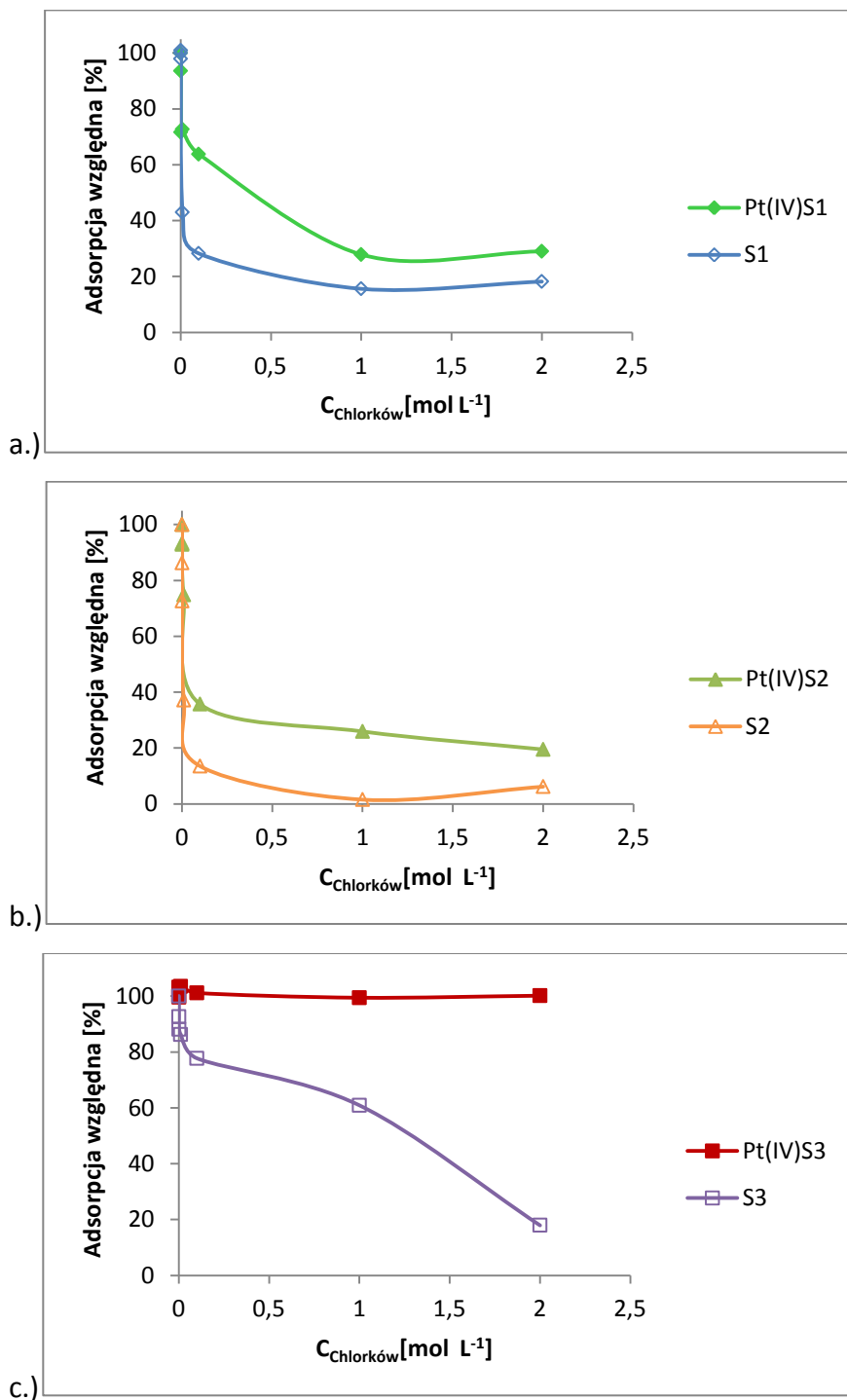
Z kolei obecność jonów chlorkowych w badanych układach adsorpcyjnych w znacznie większym stopniu wpływa na adsorpcję jonów Pt(IV). Jedynie w przypadku materiału Pt(IV)S3 jony chlorkowe nie wpływają na adsorpcję Pt(IV) w całym badanym zakresie stężeń. Dla tego materiału, z uwagi na małą średnicę jego porów, adsorpcja Pt(IV) zachodzi najprawdopodobniej głównie u wejścia do mezoporów. Poza mezoporami adsorpcja jonów  $\text{PtCl}_6^{2-}$  oraz innych kompleksów platyny z jonami  $\text{OH}^-$  i  $\text{Cl}^-$ , ze względu na brak ograniczeń sterycznych, osiąga zbliżoną wartość. W przypadku materiałów Pt(IV)S1 oraz S3 znaczny spadek adsorpcji jonów Pt(IV) obserwowany jest dopiero przy dodatku najwyższych stężeń jonów chlorkowych ( $1\text{--}2 \text{ mol L}^{-1}$ ). Natomiast dla materiałów Pt(IV)S2, S1 i S2 duży spadek adsorpcji jonów Pt(IV) obserwowany jest już przy stężeniu jonów chlorkowych  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , aczkolwiek dalszy wzrost stężenia interferenta nie wpływa już na adsorpcję w tak znaczący sposób. Wartość adsorpcji

jonów Pt(IV) z roztworów zawierających  $2 \text{ mol L}^{-1}$  jonów chlorkowych wynosi 29, 20, 100, 18, 6 i 18% wartości maksymalnej, odpowiednio dla Pt(IV)S1, Pt(IV)S2, Pt(IV)S3, S1, S2 i S3. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż wprowadzenie odwzorowania jonowego w strukturę wszystkich badanych materiałów poskutkowało zmniejszeniem negatywnego wpływu jonów chlorkowych na adsorpcję jonów Pt(IV).



**Rysunek 67.** Zależność adsorpcji jonów Pt(IV) od stężenia jonów azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających adsorbenty a.) Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3

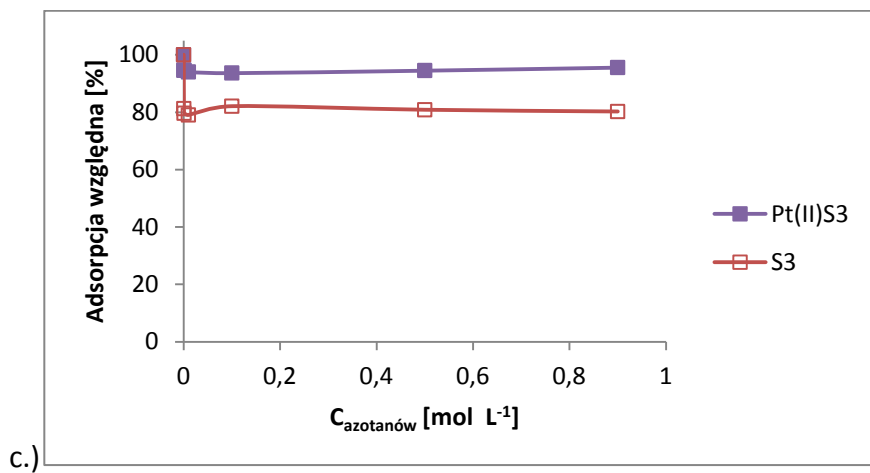
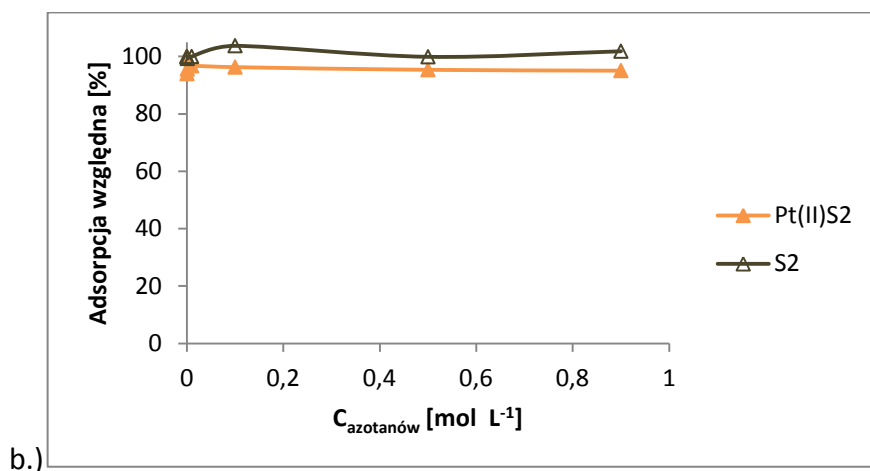
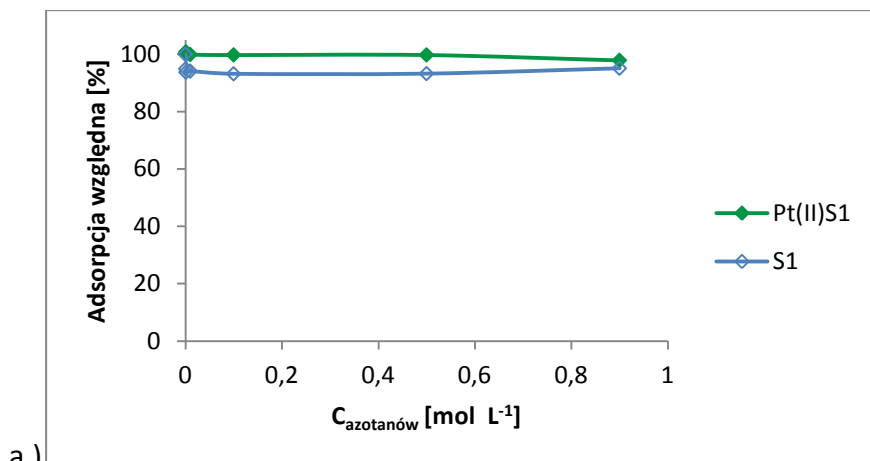
i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C_{Pt(IV)S1, Pt(IV)S2} = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_{Pt(IV)S3, S1, S2, S3} = 80$  mg L<sup>-1</sup>,  $pH = 2,5$ ,  $t_{Pt(IV)S1, S1} = 120$  h.,  $t_{Pt(IV)S2, S2} = 60$  h.,  $t_{Pt(IV)S3, S3} = 30$  h.,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .



**Rysunek 68.** Zależność adsorpcji jonów Pt(IV) od stężenia jonów chlorkowych dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających adsorbenty a.) Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $C_{Pt(IV)S1, Pt(IV)S2} = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_{Pt(IV)S3, S1, S2, S3} = 80$  mg L<sup>-1</sup>,  $pH = 2,5$ ,  $t_{Pt(IV)S1, S1} = 120$  h.,  $t_{Pt(IV)S2, S2} = 60$  h.,  $t_{Pt(IV)S3, S3} = 30$  h.,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

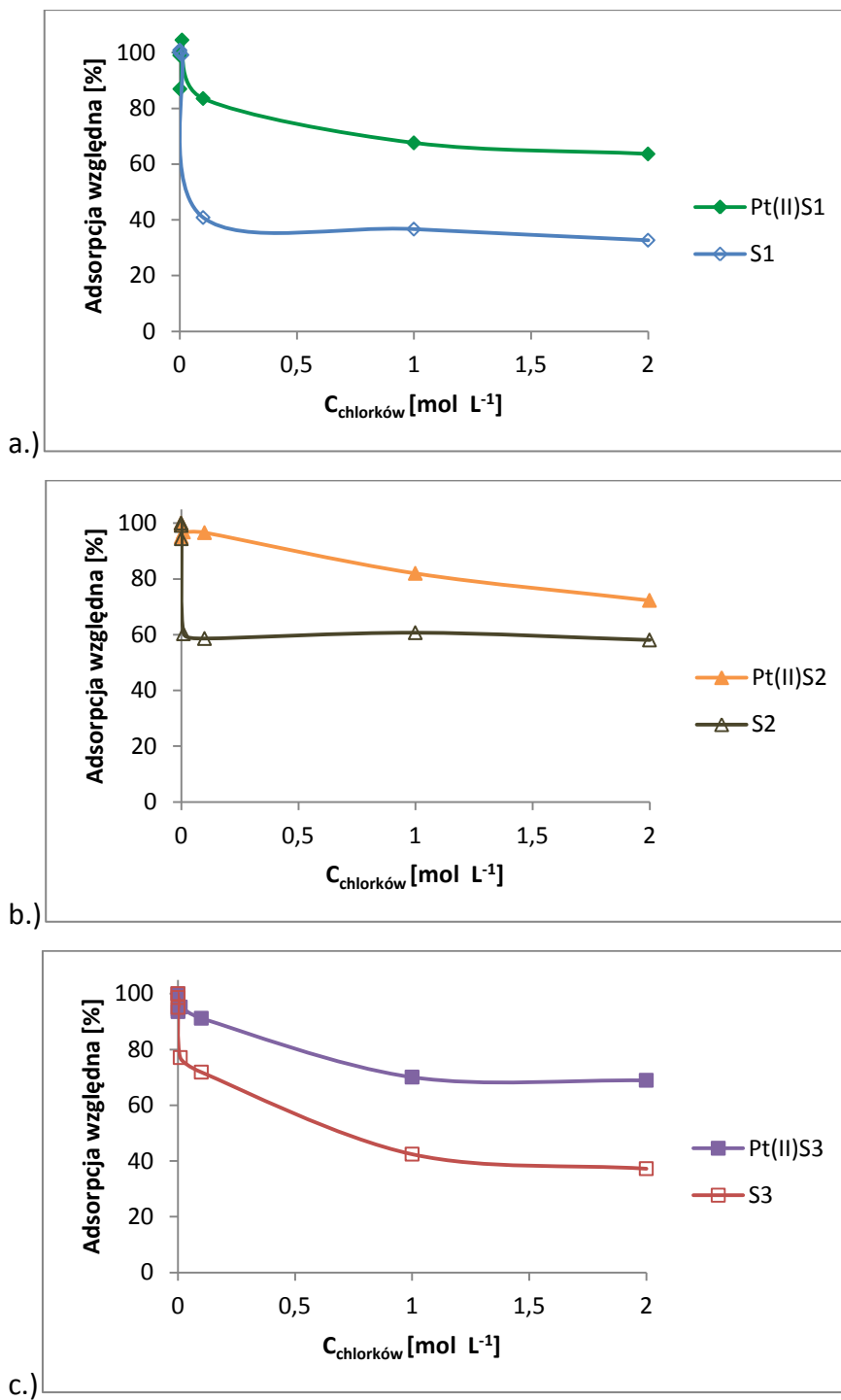
## **Płatyna(II)**

Na Rysunkach 69. i 70. ukazana została zależność adsorpcji jonów Pt(II) na materiałach a.) Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3 odpowiednio w funkcji stężenia jonów azotanowych(V) oraz chlorkowych. Na podstawie przedstawionych zależności wnioskować można, że jony azotanowe(V) nie wpływają w znaczący sposób na adsorpcję jonów Pt(II) w przypadku wszystkich badanych materiałów, za wyjątkiem materiału S3. W przypadku tego materiału już przy najniższym dodatku jonów azotanowych(V) ( $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ ) adsorpcja Pt(II) spada o 20% w stosunku do wartości maksymalnej i wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych nie ulega już znaczącym zmianom. W przypadku wszystkich badanych adsorbentów znacznie bardziej widoczny jest wpływ jonów chlorkowych na adsorpcję Pt(II) na badanych materiałach jest znacznie bardziej widoczny w przypadku wszystkich badanych adsorbentów. Dla materiału S1 znaczny spadek adsorpcji (60%) jonów Pt(II) zauważalny jest przy stężeniu jonów  $\text{Cl}^-$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , przy czym dalszy wzrost stężenia chlorków nie wpływa już tak znacząco na adsorpcję Pt(II). Z kolei dla materiałów S2 i S3 jony chlorkowe powodują znaczny spadek adsorpcji Pt(II) już przy stężeniu  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , przy czym w przypadku materiału S2 dalszy wzrost stężenia  $\text{Cl}^-$  nie wpływa na dalszy spadek adsorpcji, co ma miejsce dla materiału S3. Dla wszystkich badanych materiałów z odwzorowaniem jonowym, znaczny spadek adsorpcji obserwowany jest dopiero przy stężeniu jonów chlorkowych  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , po jego dwukrotnym wzroście adsorpcja jonów Pt(II) na Pt(II)S1 i Pt(II)S3 utrzymuje się na tym samym poziomie, natomiast w przypadku Pt(II)S2 obniża się o kolejne 10%. Porównanie materiałów z odwzorowaniem jonowym oraz analogicznych materiałów bez odwzorowania, pozwala stwierdzić, że odcisk jonowy zmniejsza niekorzystny wpływ chlorków na adsorpcję jonów Pt(II) we wszystkich badanych układach, mimo że przy wysokich stężeniach jonów  $\text{Cl}^-$  nie jest on wyeliminowany całkowicie. Wartość adsorpcji jonów Pt(II) z roztworów zawierających  $2 \text{ mol L}^{-1}$  jonów chlorkowych wynosi 64, 72, 69, 33, 58 i 37% wartości maksymalnej, odpowiednio dla Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pt(II)S3, S1, S2 i S3.



**Rysunek 69.** Zależność adsorpcji jonów Pt(II) od stężenia jonów azotanowych(V) chlorkowych dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających adsorbenty a.) Pt(II)S1 i S1, b.)Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3;  $m = 0,05 \text{ g}$ ,  $V_r = 0,05 \text{ L}$ ,  $C_{S2} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{S3} = 35 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{S1, \text{Pt(II)S1}, \text{Pt(II)S2}} = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{Pt(II)S3}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,5$ ,  $t_{\text{Pt(II)S1}, \text{Pt(II)S3}} = 5 \text{ h}$ ,  $t_{\text{Pt(II)S2}} = 50 \text{ h}$ ,  $t_{S3} = 24 \text{ h}$ ,  $t_{S1, S2} = 72 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ .



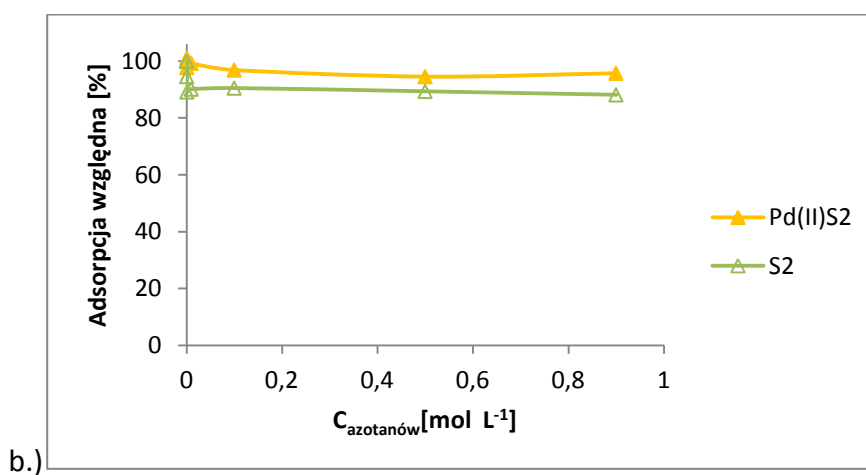
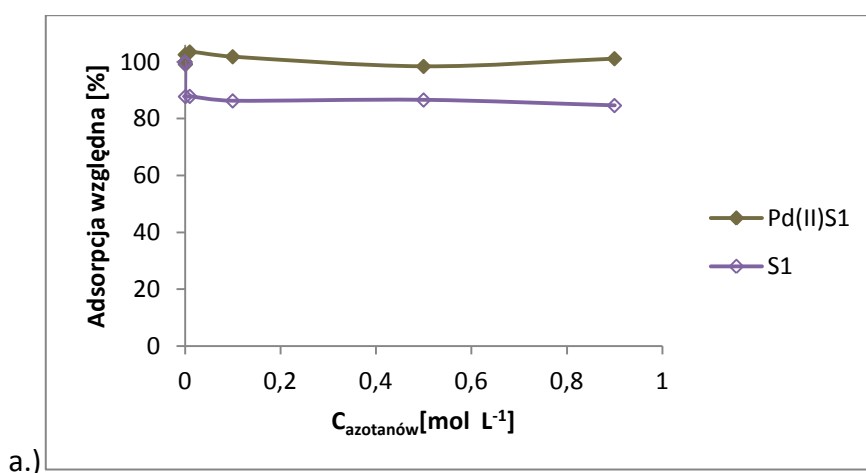


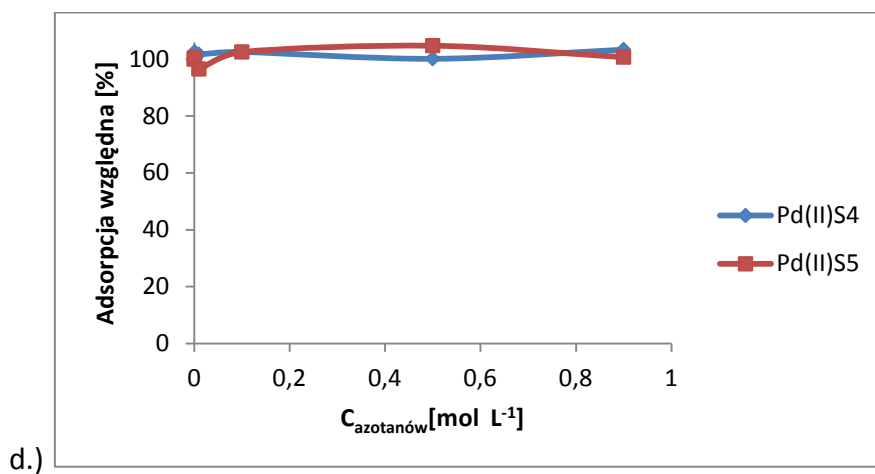
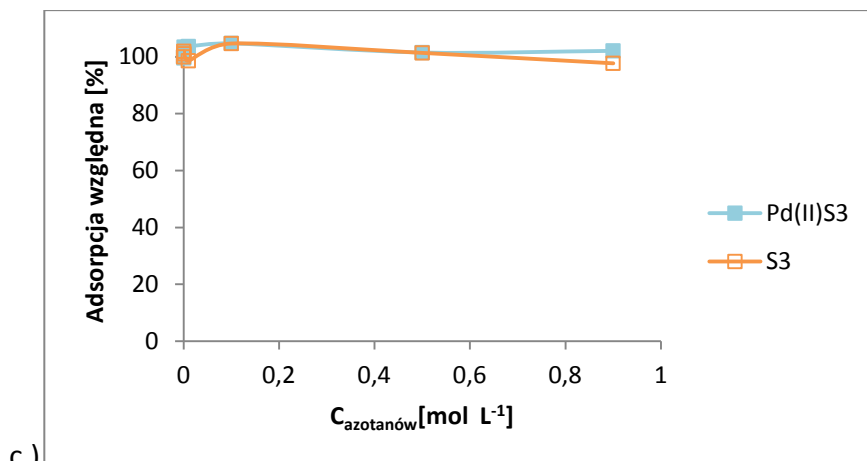
**Rysunek 70.** Zależność adsorpcji jonów Pt(II) od stężenia jonów chlorkowych dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających adsorbenty a.) Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3;  $m = 0,05 \text{ g}$ ,  $V_r = 0,05 \text{ L}$ ,  $C_{S2} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{S3} = 35 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{S1, \text{Pt(II)S1}, \text{Pt(II)S2}} = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{Pt(II)S3}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,5$ ,  $t_{\text{Pt(II)S1}, \text{Pt(II)S3}} = 5 \text{ h}$ ,  $t_{\text{Pt(II)S2}} = 50 \text{ h}$ ,  $t_{S3} = 24 \text{ h}$ ,  $t_{S1, S2} = 72 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ .

## Pallad(II)

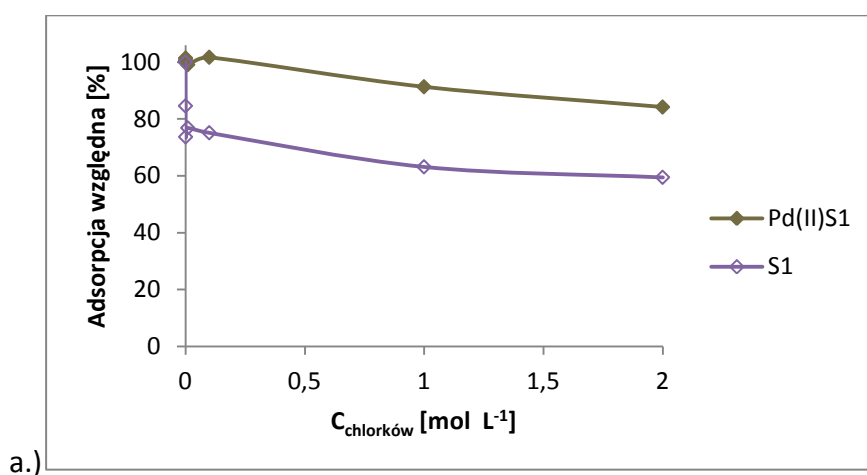
Rysunki 71. i 72. przedstawiają zależność adsorpcji jonów Pd(II) na materiałach a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3 d.) Pd(II)S4 i Pd(II)S5 w funkcji stężenia jonów azotanowych i chlorkowych. Z zależności przedstawionej na Rysunku 71. wnioskować można, że w przypadku wszystkich materiałów z odwzorowaniem jonowym oraz materiału S3 obecność jonów azotanowych nie wpływa na adsorpcję jonów Pd(II) w całym badanym zakresie stężeń. W układach, które zawierały adsorbenty S1 i S2, adsorpcja obniżała się odpowiednio o 13 i 10% już po dodatku jonów azotanowych(V) w stężeniu  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  i wraz z jego wzrostem nie ulegała dalszym zmianom. Podobnie jak w układach zawierających jony platyny(IV) i (II), negatywny wpływ chlorków na adsorpcję jonów Pd(II) na badanych materiałach był znacznie większy niż w przypadku jonów azotanowych. Jak wnioskować można na podstawie Rysunku 72 jedynie adsorpcja Pd(II) na Pd(II)S3 nie zależy od stężenia jonów  $\text{Cl}^-$ . W badanych układach zawierających pozostałe materiały z odwzorowaniem jonowym adsorpcja jonów Pd(II) ulega obniżeniu o 15 i 25% względem wartości maksymalnej przy stężeniach jonów chlorkowych 1 i  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , odpowiednio dla Pd(II)S1 oraz Pd(II)S2, niższe wartości stężeń nie wpływają na adsorpcję. Podobna zależność obserwowana jest dla materiału S3, jednak w przypadku tego adsorbentu przy dwóch najwyższych badanych stężeniach jonów  $\text{Cl}^-$  adsorpcja jonów Pd(II) obniża się aż o około 40% względem wartości maksymalnej. W układach zawierających materiały S1 i S2, już najmniejszy dodatek jonów chlorkowych ( $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ ) obniża adsorpcję jonów Pd(II) o ok. 15% względem wielkości maksymalnej, a wzrost stężenia jonów  $\text{Cl}^-$  skutkuje dalszym obniżaniem się poziomu adsorpcji. Po raz kolejny zaobserwować można, że wprowadzenie odwzorowania jonowego w strukturę modyfikowanych materiałów krzemionkowych skutkuje obniżeniem negatywnego wpływu interferentów na adsorpcję badanych jonów metalu. Wartość adsorpcji jonów Pd(II) z roztworów zawierających  $2 \text{ mol L}^{-1}$  jonów chlorkowych wynosi 84, 75, 99, 59, 53 i 61% wartości maksymalnej, odpowiednio dla Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, S1, S2 i S3. W przypadku materiałów otrzymanych przy różnym stosunku molowym palladu w czasie syntezy, jony chlorkowe wpływają na adsorpcję na materiale Pd(II)S4 w sposób podobny jak miało to miejsce na materiale Pd(II)S2, a więc w zakresie stężeń

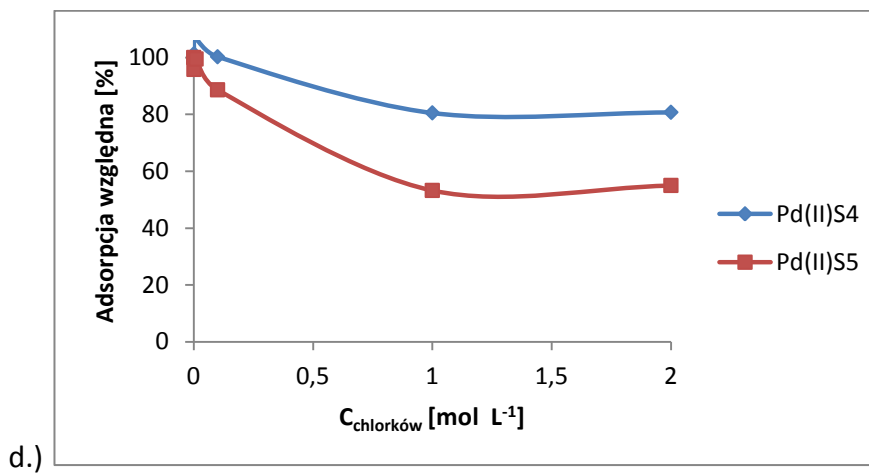
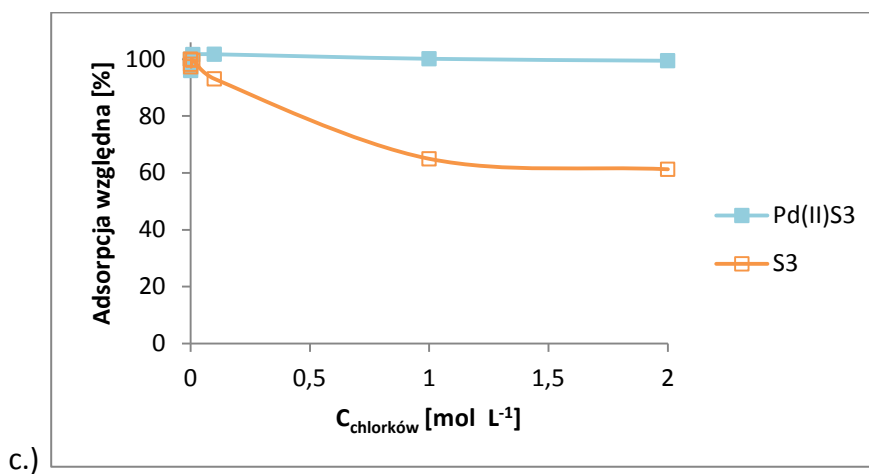
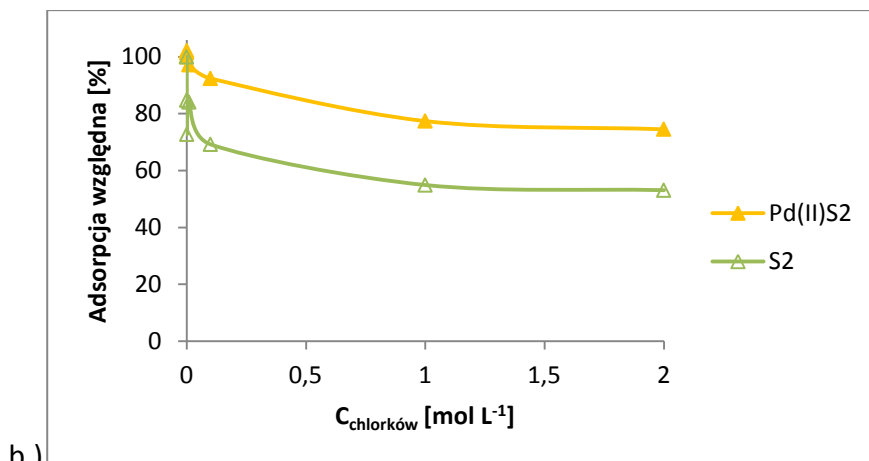
jonów  $\text{Cl}^-$  0,0005-0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  nie wpływają znacząco na adsorpcję, natomiast stężenia 1-2 mol  $\text{L}^{-1}$  obniżają adsorpcję o ok. 20%. Z kolei zależność adsorpcji względnej od stężenia jonów chlorkowych dla materiału Pd(II)S5 przedstawia się w nieco inny sposób, stężenia jonów  $\text{Cl}^-$  w zakresie 0,0005-0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  nie mają w znaczący sposób wpływu na adsorpcję, natomiast stężenie 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  powoduje jej spadek o około 12%, dalszy wzrost stężenia jonów chlorkowych skutkuje spadkiem adsorpcji do 53%. Do tego samego poziomu adsorpcja jonów palladu(II) obniżała się w przypadku materiału bez odwzorowania jonowego, w związku z tym wnioskować można, że zastosowanie najniższej ilości jonów palladu(II) na etapie syntezy nie skutkuje tak wyraźnym efektem odwzorowania i nie zapobiega konkurencyjnym procesom adsorpcji zachodzącym w układzie adsorpcyjnym. Jony azotanowe(V) zarówno w materiale Pd(II)S4, jak i Pd(II)S5 nie mają wpływu na adsorpcję jonów palladu(II).





**Rysunek 71.** Zależność adsorpcji jonów Pd(II) od stężenia jonów azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających adsorbenty a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3, d.) Pd(II)S4 i Pd(II)S5;  $m = 0,05 \text{ g}$ ,  $V_r = 0,05 \text{ L}$ ,  $C_{\text{Pd(II)S1}, \text{Pd(II)S2}, \text{Pd(II)S3}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{S1}, \text{S2}, \text{S3}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,5$ ,  $t_{\text{Pd(II)S1}} = 5 \text{ h}$ ,  $t_{\text{Pd(II)S2}} = 5 \text{ h}$ ,  $t_{\text{Pd(II)S2}, \text{Pd(II)S3}, \text{S1}, \text{S2}} = 27 \text{ h}$ ,  $t_{\text{S3}} = 48 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ .

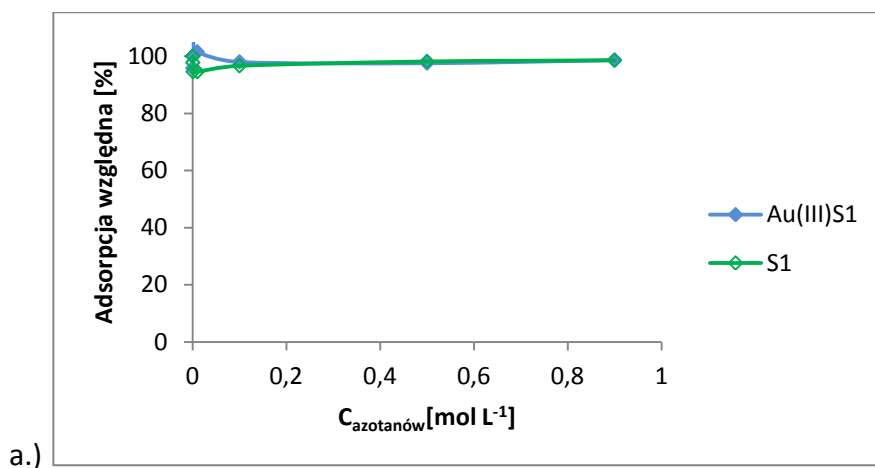


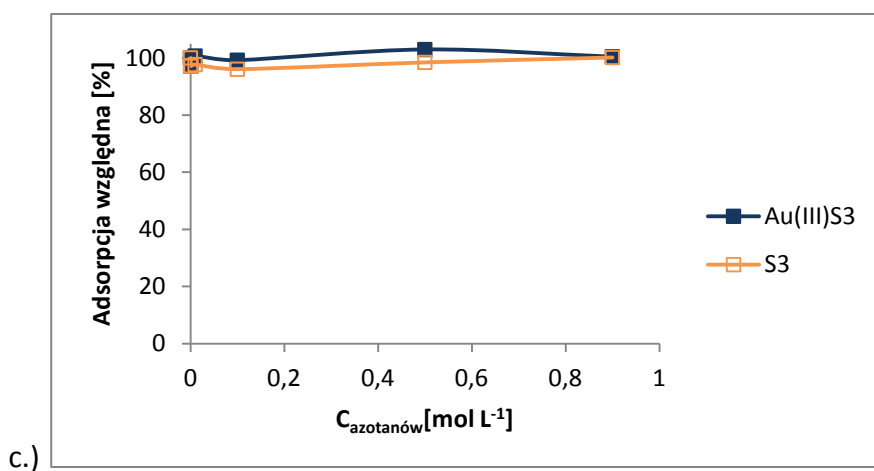
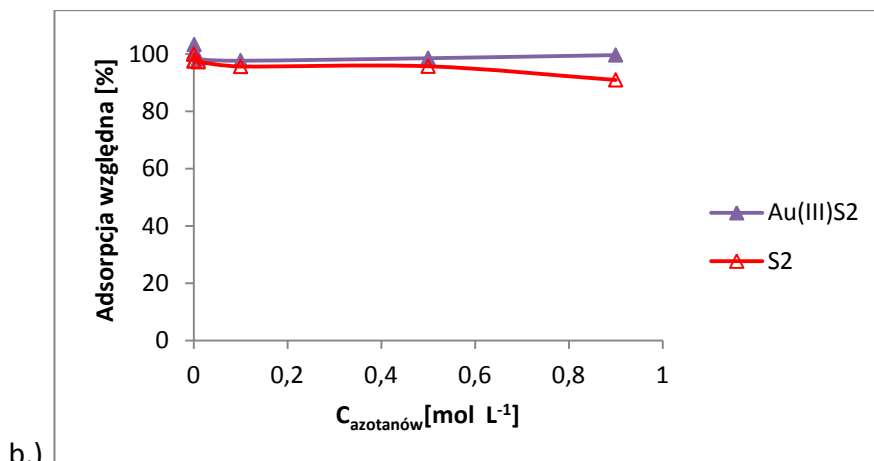


**Rysunek 72.** Zależność adsorpcji jonów Pd(II) od stężenia jonów chlorkowych dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających adsorbenty a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3, d.) Pd(II)S4 i Pd(II)S5;  $m = 0,05 \text{ g}$ ,  $V_r = 0,05 \text{ L}$ ,  $C_{\text{Pd(II)S1}, \text{Pd(II)S2}, \text{Pd(II)S3}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{S1}, \text{S2}, \text{S3}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,5$ ,  $t_{\text{Pd(II)S1}} = 5 \text{ h}$ ,  $t_{\text{Pd(II)S2}} = 5 \text{ h}$ ,  $t_{\text{Pd(II)S2}, \text{Pd(II)S3}, \text{S1}, \text{S2}} = 27 \text{ h}$ ,  $t_{\text{S3}} = 48 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ .

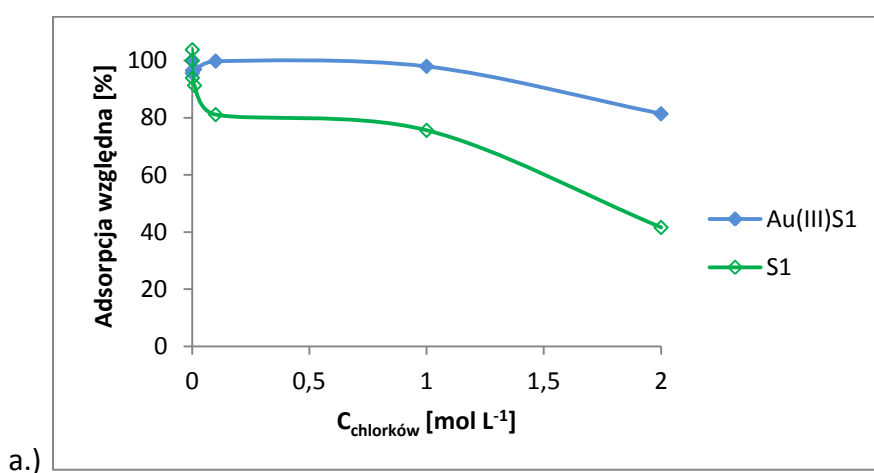
### Złoto(III)

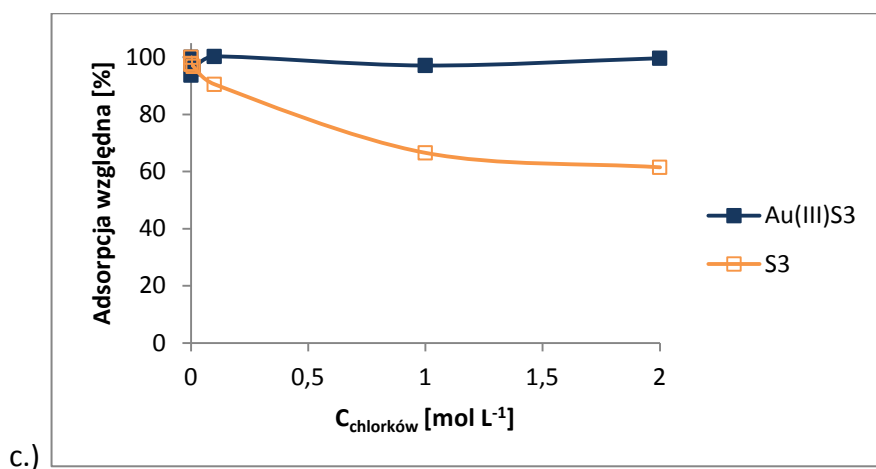
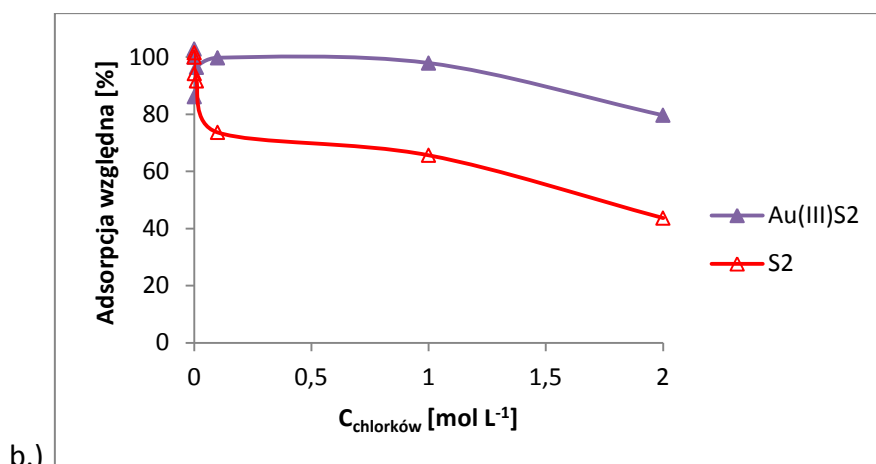
Na Rysunkach 73. i 74. przedstawione zostały zależności adsorpcji jonów Au(III) na a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3 odpowiednio od stężenia jonów azotanowych(V) i chlorkowych w roztworze. Jak zaobserwować można na przedstawionych zależnościach w przypadku wszystkich badanych adsorbentów jony azotanowe(V) nie wpływają na adsorpcję jonów Au(III). Natomiast wpływ jonów chlorkowych zależy od badanego materiału, jedynie w przypadku adsorbentu Au(III)S3 jony  $\text{Cl}^-$  nie wpływają na zmianę adsorpcji jonów Au(III). W badanych układach zawierających materiały Au(III)S1 i Au(III)S2 adsorpcja jonów Au(III) obniża się o około 20% względem wartości maksymalnej jedynie, gdy stężenie jonów chlorkowych wynosi  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Tymczasem w przypadku materiałów bez odwzorowania jonowego Au(III) adsorpcja badanych jonów obniża się o ok. 10%, gdy stężenie jonów chlorkowych wynosi 0,01, 0,01 i 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , odpowiednio dla S1, S2 i S3, a następnie ulega dalszemu spadkowi wraz ze wzrostem stężenia  $\text{Cl}^-$ , aż przy stężeniu  $2 \text{ mol L}^{-1}$  osiąga wartości 42, 44 i 61% wielkości maksymalnej adsorpcji, odpowiednio dla S1, S2 i S3. Podsumowując można stwierdzić, że zastosowanie procesu odwzorowania jonowego w przypadku jonów złota(III) niemal całkowicie eliminuje wpływ jonów chlorkowych na ich adsorpcję na badanych materiałach.





**Rysunek 73.** Zależność adsorpcji jonów Au(III) od stężenia jonów azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających adsorbenty a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3;  $m = 0,05 \text{ g}$ ,  $V_r = 0,05 \text{ L}$ ,  $C_{\text{Au(III)S1,S1}} = 160 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{Au(III)S2,Au(III)S3}} = 270 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{S2,S3}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH_{\text{Au(III)S1, Au(III)S2,Au(III)S3S1}} = 2,0$ ,  $pH_{\text{S2,S3}} = 3,0$ ,  $t_{\text{Au(III)S1,Au(III)S2,Au(III)S3}} = 24 \text{ h}$ ,  $t_{\text{S1,S2,S3}} = 6 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .





**Rysunek 74.** Zależność adsorpcji jonów Au(III) od stężenia jonów chlorkowych dla badanych układów adsorpcyjnych zawierających adsorbenty a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3;  $m = 0,05 \text{ g}$ ,  $V_r = 0,05 \text{ L}$ ,  $C_{\text{Au(III)S1,S1}} = 160 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{Au(III)S2,Au(III)S3}} = 270 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{S2,S3}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH_{\text{Au(III)S1, Au(III)S2,Au(III)S3S1}} = 2,0$ ,  $pH_{\text{S2,S3}} = 3,0$ ,  $t_{\text{Au(III)S1,Au(III)S2,Au(III)S3}} = 24 \text{ h}$ ,  $t_{\text{S1,S2,S3}} = 6 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ .

#### 9.5. Selektywność modyfikowanych materiałów SBA-15 z i bez odwzorowania jonowego względem jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) w obecności jonów konkurencyjnych

W próbkach rzeczywistych obok oznaczanych analitów obecne są także inne jony metali, które mogą mieć podobne właściwości chemiczne oraz rozmiar promienia jonowego, a tym samym mogą tworzyć w roztworach podobne pod względem wielkości i geometrii kompleksy i ulegać adsorpcji na powstałych podczas procesu odwzorowania charakterystycznych miejscach adsorpcyjnych. Ocena selektywności otrzymanych materiałów z odwzorowaniem jonowym oraz analogicznych materiałów kontrolnych, pozwoli ocenić czy wprowadzenie odwzorowania jonowego w strukturę



badanych modyfikowanych materiałów krzemionkowych skutkuje zwiększeniem ich powinowactwa względem żądanych jonów. Z tego względu przeprowadzono badania, w których w danym układzie znajdował się określony adsorbent, odwzorowywany jon metalu oraz konkurencyjny jon metalu o tym samym stężeniu. Do badań wybrano jony metali najczęściej towarzyszące badanym analitom w próbkach rzeczywistych, o podobnych właściwościach chemicznych i tak dla jonów Pt(IV) i Pt(II) były to jony Pd(II), Au(III) i Ru(III), dla jonów Pd(II) były to jony Pt(IV), Au(III) i Ru(III), natomiast dla jonów Au(III) były to jony Pt(IV), Pd(II) oraz Ru(III). Badania te prowadzono zachowując stałe wartości stężenia jonów adsorbentu i jonów metali konkurencyjnych, temperatury, wyjściowego pH stosowanych roztworów, objętości fazy ciekłej, masy adsorbentu i czasu mechanicznego mieszania zawiesin modyfikowanych SBA-15. We wszystkich przypadkach, gdy w badanych układach znajdował się materiał z odwzorowaniem jonowym wyjściowe stężenie analitu oraz jonów metali konkurencyjnych wynosiło  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , natomiast dla układów zawierających materiał kontrolny stężenia wyjściowe wynosiły  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Oznaczenie stężeń badanych jonów metali szlachetnych w roztworach uzyskanych po ustaleniu pH początkowego oraz w stanie równowagi adsorpcyjnej wykonywano technikami GF AAS lub F AAS, w zależności od wielkości badanych stężeń. Następnie wyznaczono współczynniki podziału ( $K_d$ ), współczynniki selektywności ( $k$ ) i względne współczynniki selektywności ( $k'$ ) zgodnie z równaniami (3), (4) i (5). Współczynniki selektywności pozwalają określić selektywność danego materiału względem badanego jonu w obecności jonu przeszkadzającego, natomiast względne współczynniki selektywności określają selektywność adsorbentów z odwzorowanymi jonami w stosunku do materiałów kontrolnych.

#### **Platyna(IV)**

W Tabeli 25 przedstawiono współczynniki podziału jonów Pt(IV) oraz jonów konkurencyjnych obecnych w roztworach, współczynniki selektywności oraz względne współczynniki selektywności obliczone dla układów adsorpcyjnych składających się z materiałów Pt(IV)S1, S1, Pt(IV)S2, S2, Pt(IV)S3 i S3 oraz roztworów zawierających jony Pt(IV) oraz jony konkurencyjne o tym samym stężeniu. Na podstawie analizy uzyskanych wyników wnioskować można, że we wszystkich badanych układach współczynniki podziału  $K_d(\text{Pt(IV)})$  jonów Pt(IV) wyznaczone na materiałach

z odwzorowaniem jonowym są znacznie wyższe od współczynników wyznaczonych dla materiałów kontrolnych. Materiały Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 oraz Pt(IV)S3 wykazują najwyższą selektywność względem jonów Pt(IV) w obecności jonów Ru(III), gdzie współczynniki selektywności wynoszą odpowiednio 297, 312 oraz 246. We wszystkich badanych przypadkach najniższa selektywność materiałów z odwzorowaniem jonowym otrzymywana była w obecności jonów Pd(II), k wynosiły odpowiednio 0,103, 0,110 oraz 0,104.

**Tabela 25.** Parametry selektywności materiałów Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 oraz materiałów kontrolnych względem jonów Pt(IV) w obecności jonów konkurencyjnych.

| Material | Jony           | $K_d(\text{Pt(IV)})$ | $K_d(X) \times 10^3$ | k      | k'   |
|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------|------|
| Pt(IV)S1 | Pt(IV)/Pd(II)  | 8860                 | 85,7                 | 0,103  |      |
| S1       |                | 243                  | 2,74                 | 0,089  | 1,16 |
| Pt(IV)S1 | Pt(IV)/Ru(III) | 461000               | 1,55                 | 297    |      |
| S1       |                | 2160                 | 2,02                 | 1,06   | 279  |
| Pt(IV)S1 | Pt(IV)/Au(III) | 229000               | 186                  | 1,23   |      |
| S1       |                | 69                   | 176                  | 0,0003 | 4110 |
| Pt(IV)S2 | Pt(IV)/Pd(II)  | 9020                 | 82                   | 0,110  |      |
| S2       |                | 236                  | 3,28                 | 0,072  | 1,52 |
| Pt(IV)S2 | Pt(IV)/Ru(III) | 478000               | 1,53                 | 312    |      |
| S2       |                | 1050                 | 0,946                | 1,11   | 280  |
| Pt(IV)S2 | Pt(IV)/Au(III) | 330000               | 151                  | 2,2    |      |
| S2       |                | 87                   | 217                  | 0,0004 | 5500 |
| Pt(IV)S3 | Pt(IV)/Pd(II)  | 9,25                 | 0,089                | 0,104  |      |
| S3       |                | 0,316                | 0,0029               | 0,107  | 0,97 |
| Pt(IV)S3 | Pt(IV)/Ru(III) | 447                  | 0,0018               | 246    |      |
| S3       |                | 2,52                 | 0,0027               | 0,936  | 263  |
| Pt(IV)S3 | Pt(IV)/Au(III) | 229                  | 0,182                | 1,26   |      |
| S3       |                | 1,31                 | 0,192                | 0,0068 | 185  |

Selektywność badanych materiałów rośnie wraz ze spadkiem ilości zastosowanych w trakcie syntezy monomerów funkcyjnych, co prawdopodobnie związane jest z tym, że większa ilość wbudowanych w strukturę materiału grup funkcyjnych pozwala na związanie dodatkowej ilości jonów konkurencyjnych. W przypadku pary jonów Pt(IV)/Pd(II) dla materiałów zsyntezowanych w stosunku molowym TEOS:TCTES 16:4,  $k'$  wynosi 0,97 co wskazuje na podobną selektywność materiału z odwzorowaniem, jak i materiału kontrolnego. Wartości  $k'$  wyznaczone dla pozostałych badanych układów mieszczą się w przedziale  $1,16 < k' < 5500$ , co wskazuje na lepszą selektywność materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(IV) względem analitu występującego w roztworze razem z innymi jonami.

### **Platyna(II)**

W Tabeli 26 zestawiono obliczone wartości współczynników podziału jonów Pt(II) oraz jonów konkurencyjnych, współczynniki selektywności, a także względne współczynniki selektywności wyznaczone dla układów adsorpcyjnych składających się z materiałów Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pt(II)S3, S1, S2 i S3, a także roztworów jonów Pt(II) i jonów konkurencyjnych o tym samym stężeniu. Przedstawione wyniki pozwalają wnioskować, że we wszystkich badanych układach wprowadzenie odwzorowania jonowego skutkuje wzrostem współczynnika podziału względem odciskanych jonów Pt(II). W przypadku materiałów zsyntezowanych w stosunku molowym TEOS:TCTES 19:1 oraz 18:2 najwyższą selektywność w stosunku do jonów Pt(II) zaobserwowano w obecności jonów Pd(II), współczynniki selektywności wynoszą odpowiednio 10,8 i 1,09 natomiast w przypadku materiału Pt(II)S3 najwyższy współczynnik selektywności względem jonów Pt(II) uzyskany został w obecności jonów Ru(III) i wynosi on 1,22. Najniższa selektywność w odniesieniu do jonów Pt(II) została uzyskana w obecności jonów Ru(III) dla materiału Pt(II)S1, jonów Au(III) dla materiału Pt(II)S2 oraz jonów Pd(II) dla materiału Pt(II)S3, współczynniki selektywności wynoszą odpowiednio: 2,75, 0,269 oraz 0,0137. Względny współczynnik selektywności dla materiału Pt(II)S3 oraz pary jonów Pt(II)/Pd(II) wynosi 0,0271 co świadczy o braku selektywności względem jonów platyny(II) po wprowadzeniu odwzorowania jonowego, wynika to prawdopodobnie z bardzo podobnej budowy oraz właściwości chemicznych wymienionych jonów, a w związku z tym wzrostem powinowactwa zarówno w

stosunku do jonów Pt(II), jak i Pd(II). W pozostałych przebadanych układach względne współczynniki selektywności mieszczą się w przedziale  $1,31 > k' > 56,0$ , co wskazuje na skuteczność otrzymanych materiałów w wydzielaniu jonów Pt(II) z próbek zawierających inne jony metali. Ponadto zaobserwować można, że dla wszystkich przebadanych par jonów najwyższe względne współczynniki selektywności zostały uzyskane dla materiału syntezowanego w stosunku molowym TEOS:TCTES równym 18:2.

**Tabela 26.** Parametry selektywności materiałów Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3 oraz materiałów kontrolnych względem jonów Pt(II) w obecności jonów konkurencyjnych.

| Materiał | Jony           | $K_d(\text{Pt(IV)})$ | $K_d(\text{X})$ | k       | k'     |
|----------|----------------|----------------------|-----------------|---------|--------|
| Pt(II)S1 | Pt(II)/Pd(II)  | 162                  | 15,0            | 10,8    |        |
| S1       |                | 3,03                 | 0,82            | 3,70    | 2,92   |
| Pt(II)S1 | Pt(II)/Ru(III) | 1620                 | 590             | 2,75    |        |
| S1       |                | 401                  | 3930            | 0,102   | 26,9   |
| Pt(II)S1 | Pt(II)/Au(III) | 1780                 | 195             | 9,13    |        |
| S1       |                | 79,0                 | 485             | 0,163   | 56,0   |
| Pt(II)S2 | Pt(II)/Pd(II)  | 189                  | 174             | 1,09    |        |
| S2       |                | 338                  | 407             | 0,830   | 1,31   |
| Pt(II)S2 | Pt(II)/Ru(III) | 1520                 | 2590            | 0,587   |        |
| S2       |                | 392                  | 4060            | 0,0966  | 6,08   |
| Pt(II)S2 | Pt(II)/Au(III) | 1660                 | 6160            | 0,269   |        |
| S2       |                | 91,0                 | 3440            | 0,0265  | 10,2   |
| Pt(II)S3 | Pt(II)/Pd(II)  | 147                  | 10700           | 0,0137  |        |
| S3       |                | 206                  | 407             | 0,506   | 0,0271 |
| Pt(II)S3 | Pt(II)/Ru(III) | 3380                 | 2780            | 1,22    |        |
| S3       |                | 518                  | 5050            | 0,103   | 11,9   |
| Pt(II)S3 | Pt(II)/Au(III) | 1980                 | 7320            | 0,270   |        |
| S3       |                | 65,3                 | 6870            | 0,00951 | 28,5   |

## Pallad(II)

Współczynniki podziału uzyskane względem jonów Pd(II) w obecności jonów konkurencyjnych o tym samym stężeniu, współczynniki selektywności oraz względne współczynniki selektywności dla materiałów Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4, Pd(II)S5, S1, S2 i S3 oraz roztworów jonów palladu(II) i jonów platyny(II), rutenu(III) lub złota(III) zostały zebrane w Tabeli 27. We wszystkich badanych układach współczynniki podziału względem jonów Pd(II), po zastosowaniu etapu odwzorowania w trakcie syntezy znacznie wzrosły, co pozwala wnioskować o pozytywnym wpływie odcisku na powinowactwo względem odwzorowywanego jonu. Selektywność względem jonów Pd(II) w przypadku wszystkich badanych materiałów z odwzorowanymi jonami palladu(II) jest najwyższa w obecności jonów Pt(IV) o czym świadczą współczynniki selektywności 12,6, 0,895 oraz 4,13 odpowiednio dla Pd(II)S1, Pd(II)S2 oraz Pd(II)S3. Natomiast najniższe wartości  $k$  uzyskano dla pary jonów Pd(II)/Ru(III) w przypadku materiału Pd(II)S1 i Pd(II)S2, odpowiednio 3,57 i 0,677 oraz Pd(II)/Au(III) dla materiału Pd(II)S3 ( $k$  wynosi 1,31). Wszystkie względne współczynniki selektywności mają wartość wyższą od jedności, co świadczy o znacznie lepszej selektywności materiałów z odwzorowaniem jonowym względem jonów Pd(II) w obecności jonów konkurencyjnych, w porównaniu z materiałami kontrolnymi. Porównanie selektywności materiałów Pd(II)S2, Pd(II)S4 oraz Pd(II)S5 pozwala stwierdzić, że w przypadku badanych stężeń jonów palladu(II) oraz jonów metali konkurencyjnych wszystkie materiały charakteryzują się wysokimi współczynnikami selektywności. Z przedstawionych wyników wnioskować można, że mniejszy dodatek jonów palladu(II) na etapie syntezy nie powoduje spadku selektywności w obecności jonów platyny(IV), rutenu(III) oraz złota(III). Najwyższe względne współczynniki selektywności otrzymywane są przy zastosowaniu stosunku molowego TEOS:TCTES:Pd(II) 19:1:0,1, co może wskazywać, że jest to optymalny dodatek jonów palladu(II) na etapie syntezy materiałów z odwzorowaniem jonowym.

**Tabela 27.** Parametry selektywności materiałów Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5 oraz materiałów kontrolnych względem jonów Pd(II) w obecności jonów konkurencyjnych.

| Material | Jony           | $K_d(\text{Pt(IV)})$ | $K_d(\text{X})$ | k     | k'   |
|----------|----------------|----------------------|-----------------|-------|------|
| Pd(II)S1 | Pd(II)/Pt(IV)  | 37,7                 | 2,99            | 12,6  | 2,78 |
| S1       |                | 6,39                 | 1,41            | 4,55  |      |
| Pd(II)S1 | Pd(II)/Ru(III) | 14,5                 | 8,09            | 3,57  | 2,31 |
| S1       |                | 28,9                 | 9,38            | 1,55  |      |
| Pd(II)S1 | Pd(II)/Au(III) | 22,8                 | 5,96            | 3,82  | 21,4 |
| S1       |                | 15,8                 | 2,83            | 0,261 |      |
| Pd(II)S2 | Pd(II)/Pt(IV)  | 2,37                 | 2,65            | 0,895 | 1,69 |
| Pd(II)S4 |                | 21,7                 | 0,846           | 25,7  | 48,6 |
| Pd(II)S5 |                | 6,16                 | 1,01            | 6,08  | 11,5 |
| S2       |                | 0,749                | 1,42            | 0,528 |      |
| Pd(II)S2 | Pd(II)/Ru(III) | 3,87                 | 5,71            | 0,677 | 4,83 |
| Pd(II)S4 |                | 45,4                 | 0,657           | 69,1  | 494  |
| Pd(II)S5 |                | 4,88                 | 0,543           | 8,98  | 64,1 |
| S2       |                | 0,800                | 5,71            | 0,140 |      |
| Pd(II)S2 | Pd(II)/Au(III) | 1,53                 | 2,04            | 0,750 | 1,30 |
| Pd(II)S4 |                | 4,00                 | 1,85            | 2,16  | 3,74 |
| Pd(II)S5 |                | 1,38                 | 0,452           | 3,05  | 5,29 |
| S2       |                | 0,489                | 0,849           | 0,576 |      |
| Pd(II)S3 | Pd(II)/Pt(IV)  | 10,9                 | 2,64            | 4,13  | 1,67 |
| S3       |                | 3,35                 | 1,36            | 2,47  |      |
| Pd(II)S3 | Pd(II)/Ru(III) | 16,7                 | 9,18            | 1,82  | 1,06 |
| S3       |                | 15,7                 | 9,18            | 1,71  |      |
| Pd(II)S3 | Pd(II)/Au(III) | 4,48                 | 3,41            | 1,31  | 1,48 |
| S3       |                | 1,46                 | 1,65            | 0,884 |      |

### **Złoto(III)**

W Tabeli 28 zestawiono obliczone wartości współczynników podziału względem jonów Au(III) oraz jonów konkurencyjnych (Pt(IV), Pd(II) i Ru(III)), współczynniki selektywności, a także względne współczynniki selektywności wyznaczone dla układów adsorpcyjnych składających się z materiałów Au(III)S1, Au(III)S2, Au(III)S3, S1, S2 i S3, a także roztworów jonów Au(III) i jonów konkurencyjnych o tym samym stężeniu. Na podstawie zaprezentowanych wyników wnioskować można, że we wszystkich badanych układach wprowadzenie odcisku jonowego powoduje wzrost współczynnika podziału względem odwzorowanych jonów Au(III). W przypadku materiałów otrzymanych w stosunku molowym TEOS:TCTES 18:2 oraz 16:4 najlepszą selektywność w stosunku do jonów Au(III) uzyskano w obecności jonów Pt(IV), współczynniki selektywności wynoszą odpowiednio 232 i 4,13 natomiast w przypadku materiału Au(III)S2 najwyższy współczynnik selektywności względem jonów złota(III) uzyskany został w obecności jonów Ru(III) i wynosi on 9,65. Najniższa selektywność w stosunku do jonów Au(III) została otrzymana w obecności jonów palladu(II) dla materiałów otrzymanych we wszystkich badanych stosunkach molowych, współczynniki k wynoszą 11,5, 1,03 oraz 0,760 odpowiednio dla Au(III)S1, Au(III)S2 oraz Au(III)S3. W przypadku materiałów otrzymanych w stosunkach molowych TEOS:TCTES 18:2 oraz 19:1 względne współczynniki selektywności mają wartości powyżej 1,13, co świadczy o wzroście selektywności względem jonów złota(III) po wprowadzeniu odwzorowania jonowego w strukturę materiałów. Adsorbent otrzymany w stosunku molowym TEOS:TCTES 16:4 nie wykazuje już tak dobrych właściwości, ponieważ  $k'$  dla pary jonów Au(III)/Ru(III) wynosi 0,445, a dla pary jonów Au(III)/Pd(II) 0,860, może to wynikać z dużej ilości powstałych miejsc adsorpcyjnych na których wiązane są nie tylko jony złota(III), ale także jony metali konkurencyjnych. Najwyższe współczynniki selektywności odnotowano dla materiału Au(III)S1.

**Tabela 28.** Parametry selektywności materiałów Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3 oraz materiałów kontrolnych względem jonów Au(III) w obecności jonów konkurencyjnych.

| Materiał  | Jony            | $K_d(\text{Au(III)})$ | $K_d(\text{X})$ | k     | k'    |
|-----------|-----------------|-----------------------|-----------------|-------|-------|
| Au(III)S1 | Au(III)/Pt(IV)  | 152                   | 0,654           | 232   | 72,5  |
| S1        |                 | 4,12                  | 1,29            | 3,20  |       |
| Au(III)S1 | Au(III)/Ru(III) | 134                   | 2,15            | 62,5  | 16,2  |
| S1        |                 | 8,41                  | 2,18            | 3,85  |       |
| Au(III)S1 | Au(III)/Pd(II)  | 22,0                  | 1,91            | 11,5  | 35,8  |
| S1        |                 | 3,13                  | 9,73            | 0,322 |       |
| Au(III)S2 | Au(III)/Pt(IV)  | 15,4                  | 7,53            | 2,04  | 5,03  |
| S1        |                 | 0,624                 | 1,54            | 0,406 |       |
| Au(III)S2 | Au(III)/Ru(III) | 359                   | 37,2            | 9,65  | 2,50  |
| S2        |                 | 8,41                  | 2,18            | 3,85  |       |
| Au(III)S2 | Au(III)/Pd(II)  | 1,68                  | 1,63            | 1,03  | 1,13  |
| S2        |                 | 0,885                 | 0,972           | 0,910 |       |
| Au(III)S3 | Au(III)/Pt(IV)  | 10,9                  | 2,64            | 4,13  | 1,67  |
| S3        |                 | 3,35                  | 1,36            | 2,47  |       |
| Au(III)S3 | Au(III)/Ru(III) | 15,7                  | 9,18            | 1,71  | 0,445 |
| S3        |                 | 8,41                  | 2,18            | 3,85  |       |
| Au(III)S3 | Au(III)/Pd(II)  | 3,41                  | 4,48            | 0,760 | 0,860 |
| S3        |                 | 1,46                  | 1,65            | 0,884 |       |

#### 9.6. Wpływ modyfikacji powierzchni SBA-15 na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z roztworów wodnych

Właściwości adsorpcyjne modyfikowanych materiałów SBA-15 wykazywane w stosunku do jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) zależą od ilości monomeru modyfikującego TCTES użytego do syntezy. Dodatkowo proces odwzorowania

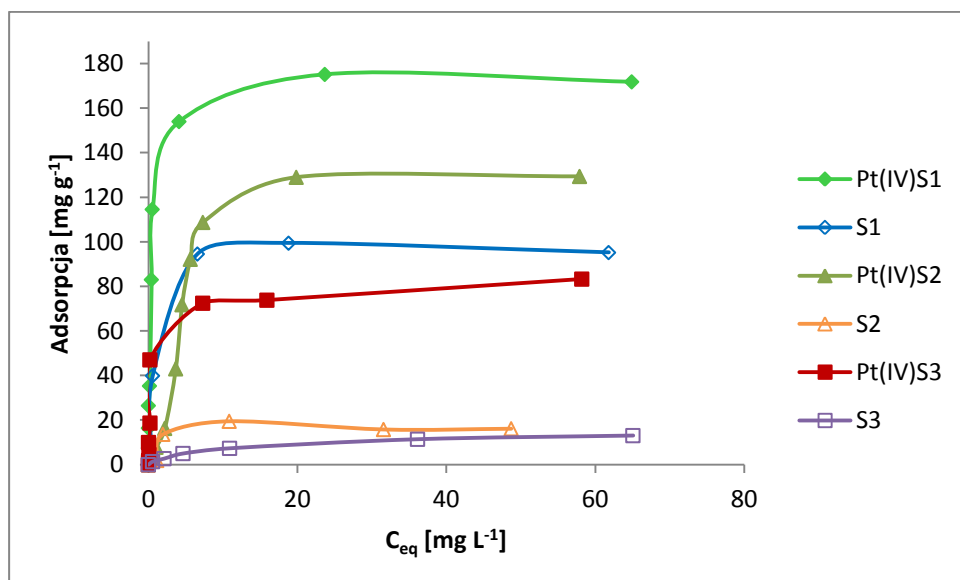


jonowego przeprowadzony na etapie syntezy materiału powinien skutkować wzrostem pojemności adsorpcyjnych względem odwzorowanych jonów. W celu określenia wpływu ilości monomeru modyfikującego oraz ilości odwzorowywanego jonu użytych do syntezy adsorbentów na ich zdolność adsorpcyjną wykazywaną w stosunku do jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) wyznaczono izotermy adsorpcji tych jonów na otrzymanych materiałach. Badania przeprowadzono w układach adsorpcyjnych złożonych z wodnych roztworów badanych jonów o wzrastających stężeniach oraz odpowiednich adsorbentów, zachowując stałe wartości objętości roztworu, masy adsorbentu, czasu kontaktu, pH wyjściowego roztworów oraz temperatury.

### **Platyna(IV)**

Na Rysunku 75. przedstawiono izotermy adsorpcji jonów Pt(IV) na materiałach Pt(IV)S1, Pt(IV)S2, Pt(IV)S3, S1, S2 i S3. Uzyskane zależności potwierdzają pozytywny wpływ procesu odwzorowania jonowego na właściwości adsorpcyjne uzyskanych modyfikowanych materiałów krzemionkowych, ponieważ w przypadku wszystkich badanych adsorbentów uzyskane pojemności adsorpcyjne względem jonów Pt(IV) są znacznie wyższe dla materiałów z odwzorowaniem jonowym niż dla materiałów kontrolnych. Otrzymane pojemności adsorpcyjne w stosunku do jonów Pt(IV) wynoszą 175, 129, 88, 99, 16 i 15 mg g<sup>-1</sup>, odpowiednio dla Pt(IV)S1, Pt(IV)S2, Pt(IV)S3, S1, S2 i S3. Stwierdzić można także, że na uzyskane wyniki wpływ ma stosunek molowy TEOS:TCTES zastosowany na etapie syntezy. Zmniejszenie ilości monomeru modyfikującego w materiale Pt(IV)S2 względem materiału Pt(IV)S1, skutkuje także zmniejszeniem pojemności adsorpcyjnej, co wynika z wytworzenia mniejszej ilości charakterystycznych miejsc adsorpcyjnych. Z kolei zwiększenie stosunku molowego TEOS:TCTES do 16:4 w materiale Pt(IV)S3 także skutkuje spadkiem pojemności adsorpcyjnych względem jonów Pt(IV) w porównaniu do Pt(IV)S1. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że tak duży dodatek monomeru modyfikującego całkowicie zaburza uporządkowaną strukturę materiału krzemionkowego, skutkując znacznym spadkiem powierzchni uzyskanego materiału, a tym samym spadkiem ilości miejsc adsorpcyjnych. Ponadto wraz ze wzrostem dodatku ilości monomeru modyfikującego spada rozmiar porów obecnych w strukturze materiału, w związku z tym duże jony kompleksowe Pt(IV) nie są w stanie wnikać do wnętrza porów w materiale otrzymanym

przy stosunku molowym TEOS:TCTES 16:4. Podobny wpływ ilości monomeru użytego na etapie syntezy obserwowany jest dla materiałów bez odwzorowania jonowego. Warto zauważyć też, że ilość monomeru modyfikującego wpływa także na zmianę pojemności adsorpcyjnej, największą różnicę w powinowactwie obserwuje się po wprowadzeniu odwzorowania jonowego w materiale o stosunku molowym TEOS:TCTES 19:1, pojemność adsorpcyjna wzrasta ponad 8-krotnie.

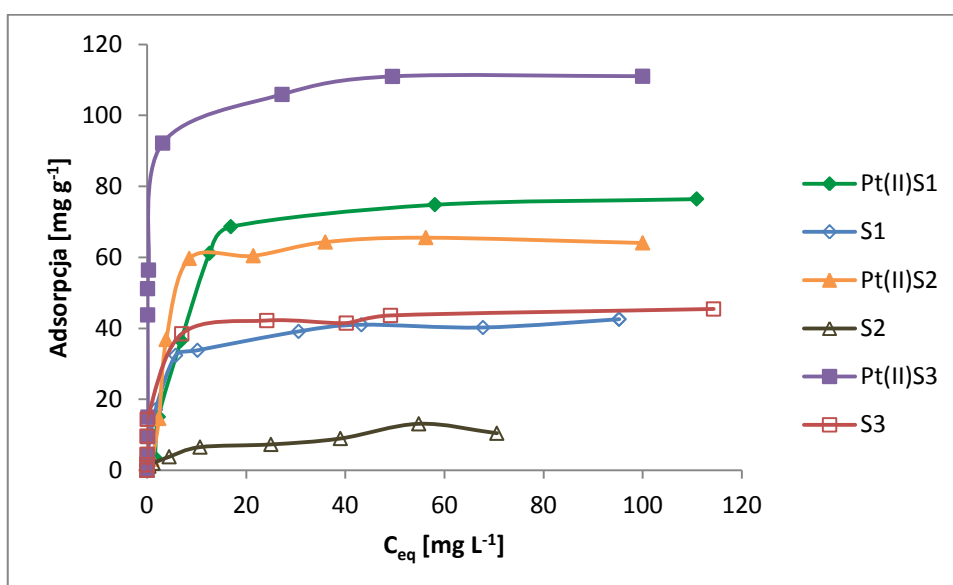


**Rysunek 75.** Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pt(IV) na Pt(IV)S1, Pt(IV)S2, Pt(IV)S3, S1, S2 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $pH = 2,5$ ,  $pH = 2,5$ ,  $t_{Pt(IV)S1,S1} = 120$  h,  $t_{Pt(IV)S2,S2} = 60$  h,  $t_{Pt(IV)S3,S3} = 30$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

## Platyna(II)

Na Rysunku 76. przedstawiono izotermy adsorpcji jonów Pt(II) na materiałach Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pt(II)S3, S1, S2 i S3. Analizując przedstawione zależności można stwierdzić, że w przypadku wszystkich materiałów niezależnie od stosunku molowego TEOS:TCTES w mieszaninie zastosowanej do syntezy wprowadzenie odwzorowania jonowego w strukturę materiałów poskutkowało wzrostem powinowactwa względem jonów Pt(II). Pojemności adsorpcyjne uzyskane dla materiałów z odwzorowaniem jonowym wynoszą 75, 64 i 111 mg g<sup>-1</sup>, odpowiednio dla Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3, podczas gdy pojemności materiałów kontrolnych to 43, 10 i 45 mg g<sup>-1</sup>, kolejno dla S1, S2 i S3. Pojemności adsorpcyjne uzyskane dla materiałów z odwzorowaniem jonowym są znacznie wyższe, przy czym największy, ponad 6-krotny, wzrost powinowactwa względem jonów Pt(II), obserwowany jest dla materiałów zsyntezowanych z mieszaniny reakcyjnej zawierającej TEOS:TCTES w stosunku molowym 19:1. Na

uzyskane wyniki ma także wpływ wielkość dodatku monomeru modyfikującego, im większa ilość TCTES tym wyższe pojemności adsorpcyjne są uzyskiwane. Zależność ta jest tożsama dla materiałów z odwzorowaniem jonowym, jak i materiałów kontrolnych. Prawdopodobnie wynika to z faktu, iż wraz ze wzrostem ilości monomeru modyfikującego wzrasta ilość charakterystycznych miejsc adsorpcyjnych. W przypadku jonów Pt(II), w przeciwieństwie do jonów Pt(IV), dla materiałów otrzymanych przy największym stosunku molowym nie obserwuje się już spadku pojemności adsorpcyjnych, co wynikać może z mniejszego rozmiaru jonów kompleksowych Pt(II) w porównaniu do jonów kompleksowych Pt(IV).

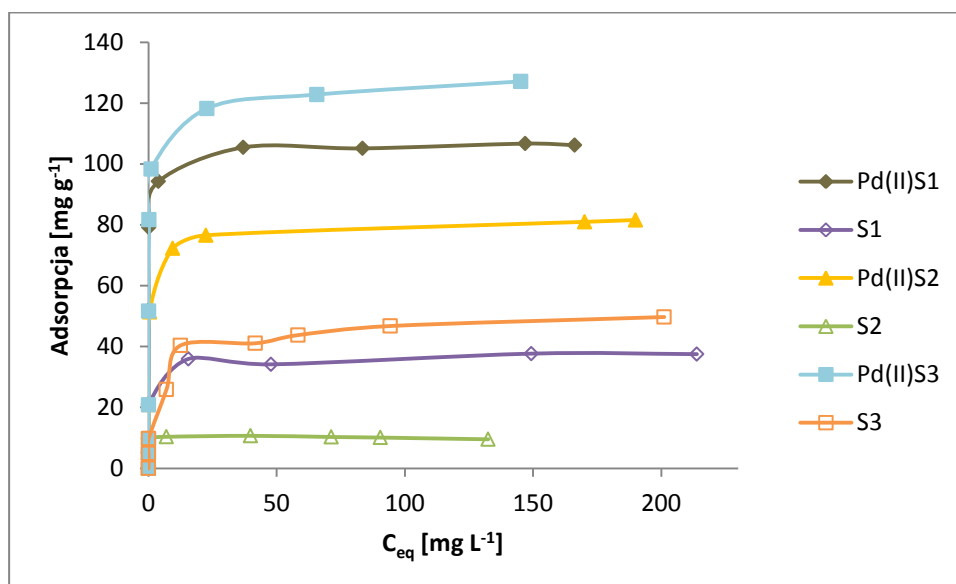


**Rysunek 76.** Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pt(II) na Pt(II)S1, Pt(II)S2, Pt(II)S3, S1, S2 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $pH = 2,5$ ,  $t_{Pt(II)S1, Pt(II)S3} = 5$  h,  $t_{Pt(IV)S2} = 50$  h,  $t_{S3} = 24$  h,  $t_{S1, S2} = 72$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ C$ .

### Pallad(II)

Przebieg izoterm adsorpcji jonów Pd(II) na materiałach Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, S1, S2 i S3 został przedstawiony na Rysunku 77. Na podstawie porównania przebiegu uzyskanych izoterm można stwierdzić, że proces odwzorowania jonowego został przeprowadzony w sposób efektywny. Powinowactwo względem jonów Pd(II) uzyskane dla materiałów z odwzorowaniem jonowym jest znacznie wyższe niż dla materiałów kontrolnych. Pojemności adsorpcyjne wynoszą 107, 82, 145, 38, 10 i 50 mg g<sup>-1</sup>, odpowiednio dla Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, S1, S2 i S3. Zwiększenie dodatku monomeru modyfikującego TCTES, powoduje wzrost pojemności adsorpcyjnych zarówno w przypadku materiałów z odwzorowaniem jonowym, jak również dla

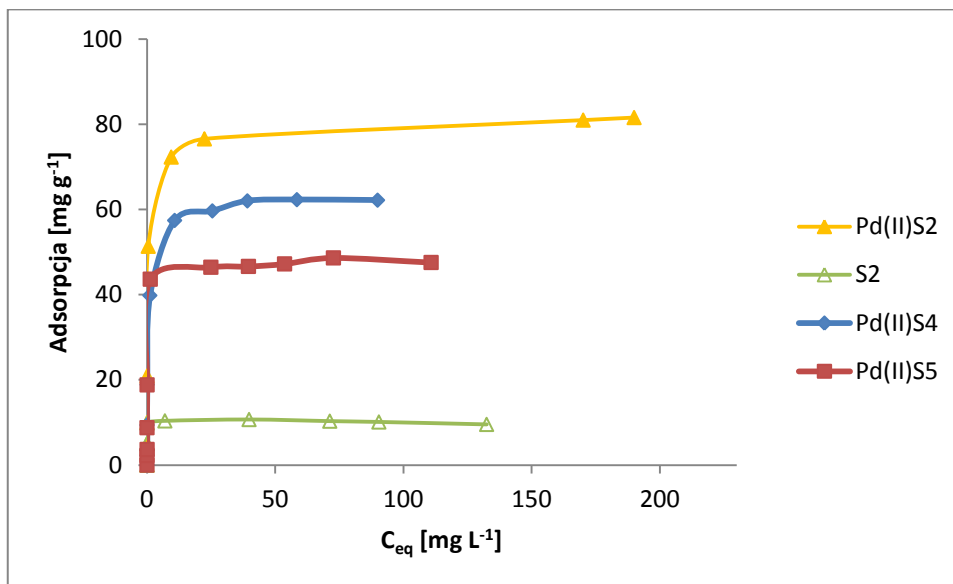
materiałów kontrolnych. Najwyższe pojemności adsorpcyjne uzyskano dla materiału syntezowanego z mieszaniny reakcyjnej zawierającej TEOS i TCTES w stosunku molowym 16:4. Wprowadzenie do układu reakcyjnego jonów metalu szlachetnego skutkuje najwyższym, bo aż 8-krotnym, wzrostem jego pojemności w stosunku do odwzorowywanego jonu Pd(II) w przypadku materiału syntezowanego z mieszaniny TEOS i TCTES w stosunku molowym 19:1.



**Rysunek 77.** Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pd(II) na Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, S1, S2 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $pH = 2,5$ ,  $t_{Pd(II)S1} = 5$  h,  $t_{Pd(II)S2, Pd(II)S3, S1, S2} = 27$  h,  $t_{S3} = 48$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ C$ .

Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pd(II) z roztworów wodnych na materiałach Pd(II)S2, Pd(II)S4 i Pd(II)S5 zostały zaprezentowane na Rysunku 78. Przedstawione zależności pozwalają stwierdzić, że ilość palladu dodana na etapie syntezy materiału z odwzorowaniem jonowym ma znaczący wpływ na uzyskane pojemności adsorpcyjne. Wzrost ilości dodatku Pd(II) w czasie tworzenia materiału skutkuje zwiększeniem się pojemności adsorpcyjnych względem tego jonu, co prawdopodobnie wynika z wytworzenia się większej liczby charakterystycznych miejsc adsorpcyjnych, aczkolwiek warto zauważyć, że nie jest to wzrost wprost proporcjonalny do ilości dodawanego jonu, a więc nawet niewielki dodatek jonów palladu(II) w trakcie syntezy skutkuje pojawieniem się efektu odwzorowania. Dla materiałów Pd(II)S4 oraz Pd(II)S5 uzyskano pojemności adsorpcyjne wynoszące odpowiednio 62 i 47 mg g<sup>-1</sup>, są to wielkości nieco niższe w porównaniu z materiałem Pd(II)S2 (82 mg g<sup>-1</sup>), aczkolwiek

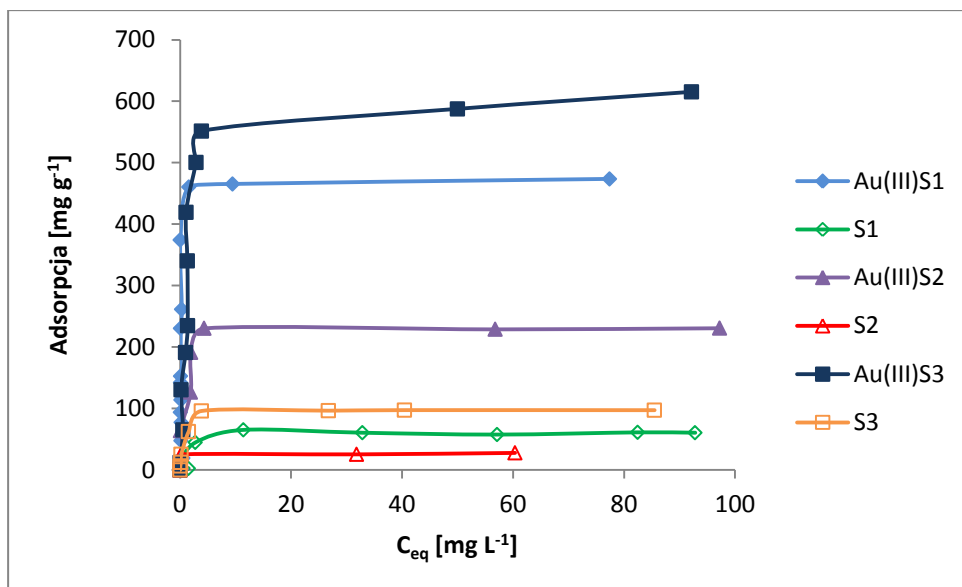
znacznie przewyższają pojemność adsorpcyjną otrzymaną dla analogicznego materiału bez odwzorowania jonowego ( $10 \text{ mg g}^{-1}$ ).



**Rysunek 78.** Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pd(II) na Pd(II)S2, Pd(II)S4, Pd(II)S5 i S2;  $m = 0,05 \text{ g}$ ,  $V_r = 0,05 \text{ L}$ ,  $pH = 2,5$ ,  $t_{Pd(II)S2,S2} = 27 \text{ h}$ ,  $t_{Pd(II)S4} = 2,5 \text{ h}$ ,  $t_{Pd(II)S5} = 2,3 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Złoto(III)

Na Rysunku 79. przedstawiono izotermy adsorpcji jonów Au(III) na materiałach Au(III)S1, Au(III)S2, Au(III)S3, S1, S2 i S3. W przypadku jonów Au(III) udało się uzyskać najlepszą efektywność odwzorowania jonowego, a tym samym niezwykle wysokie pojemności adsorpcyjne badanych materiałów. Jak zaobserwować można na przedstawionych zależnościach wraz ze wzrostem dodatku odczynnika modyfikującego powinowactwo względem jonów Au(III) wzrasta. Uzyskane pojemności adsorpcyjne wynoszą 485, 230, 615, 65, 28 i 97  $\text{mg g}^{-1}$  odpowiednio dla Au(III)S1, Au(III)S2, Au(III)S3, S1, S2 i S3. Zatem wprowadzenie odwzorowania jonowego w strukturę materiałów skutkuje wzrostem pojemności adsorpcyjnych względem jonów Au(III) 8,2, 7,5 oraz 6,3-krotnie, odpowiednio dla stosunków molowych TEOS:TCTES wynoszących 19:1, 18:2 oraz 16:4. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że materiały Au(III)S1, Au(III)S2 oraz Au(III)S3 mogą z powodzeniem zostać zastosowane do wydzielania jonów Au(III) przed ich dalszym oznaczeniem.



**Rysunek 79.** Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Au(III) na Au(III)S1, Au(III)S2, Au(III)S3, S1, S2 i S3;  $m = 0,05$  g,  $V_r = 0,05$  L,  $pH_{Au(III)S1, Au(III)S2, Au(III)S3S1} = 2,0$ ,  $pH_{S2, S3} = 3,0$ ,  $t_{Au(III)S1, Au(III)S2, Au(III)S3} = 24$  h,  $t_{S1, S2, S3} = 6$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

#### 9.6.1. Interpretacja fizykochemiczna adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) na modyfikowanych SBA-15 z odwzorowaniem jonowym oraz analogicznych materiałach kontrolnych

Izotermy adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) oraz Au(III) przedstawione w poprzednim podrozdziale na Rysunkach 75-79 zostały opisane w oparciu o dwa najczęściej spotykane w literaturze modele adsorpcji, model Freundlicha oraz model Langmuira.

Model Freundlicha zakłada monowarstwową adsorpcję na powierzchni heterogenicznej, a także oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi jonami. Liniową postać omawianego równania przedstawia wzór:

$$\ln a = \ln K_F + n \ln C_{eq} \quad (12)$$

Gdzie  $a$  – ilość jonów zaadsorbowanych na powierzchni w stanie równowagi adsorpcyjnej (mg g<sup>-1</sup>),  $C_{eq}$  – stężenie równowagowe (mg L<sup>-1</sup>),  $K_F$  – stała wyrażająca maksymalną adsorpcję na powierzchni adsorbentu,  $n$  – stała charakterystyczna związana z ilością związanego adsorbentu. Dodatkowo stała  $n$  ( $0 < n < 1$ ) opisuje heterogeniczność układu, dla  $n$  bliskiego zeru powierzchnia charakteryzuje się znaczną heterogenicznością, natomiast dla  $n=1$  jest homogeniczna.

Według modelu Langmuira na powierzchni adsorbentu tworzy się monowarstwa jonów oddziałujących z miejscami adsorpcyjnymi, a nieoddziałujących (lub słabo oddziałujących) między sobą. Liniową postać równania Langmuira opisuje wzór:

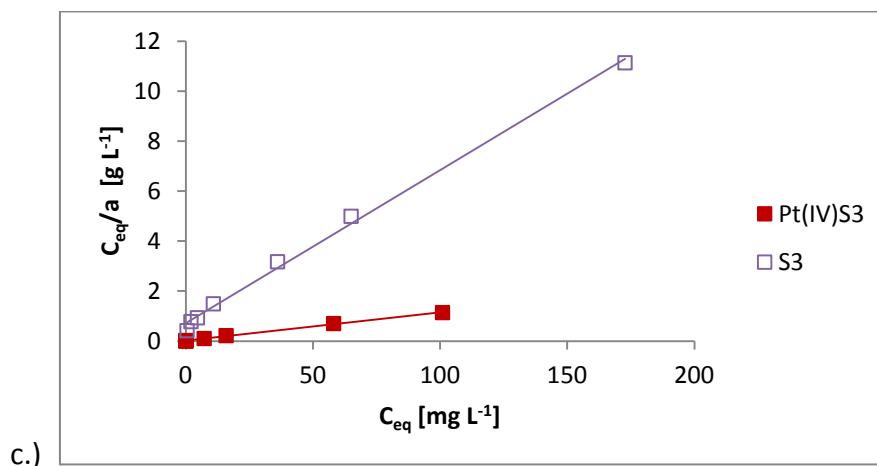
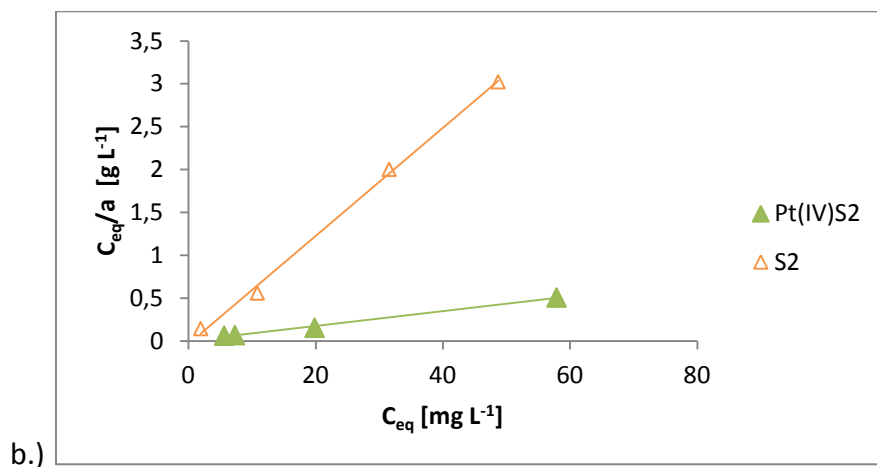
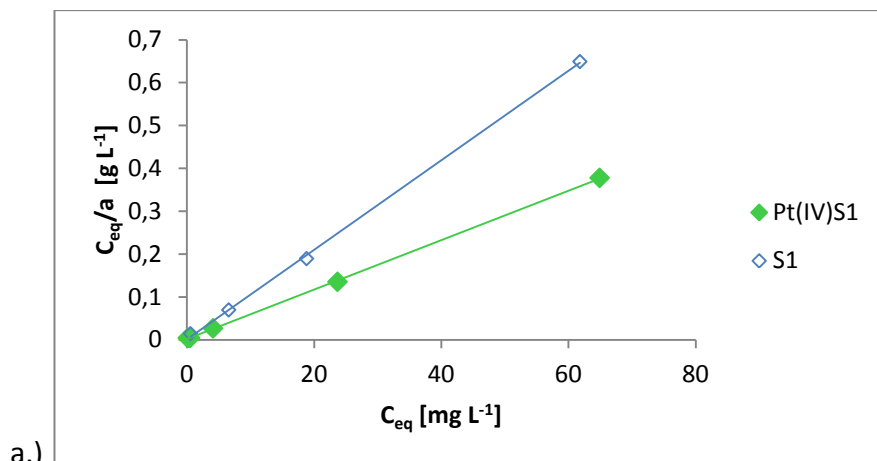
$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{K_L a_m} + \frac{C_{eq}}{a_m} \quad (13)$$

Gdzie  $K_L$  jest to stała Langmuira związana z energią adsorpcji,  $a_m$ -pojemność adsorpcyjna ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Z uwagi na fakt, iż opis otrzymanych izoterm z zastosowaniem modelu Freundlicha w żadnym z badanych układów nie wykazywał liniowej postaci równania Freundlicha, a parametry  $K_F$ ,  $n$  przyjmowały wielkości нефизyczne w niniejszej pracy przedstawiono tylko wyniki uzyskane dla modelu Langmuira. Na Rysunkach 80-83. zostały przedstawione liniowe zależności izoterm Langmuira, w Tabelach 29-32 przedstawiono natomiast wartości parametrów  $a_m$ ,  $K_L$ , oraz współczynniki dopasowania krzywych  $R^2$ . W Tabelach przedstawione zostały także wartości  $a_{m,exp}$  określone na podstawie wartości plateau izoterm przedstawionych na Rysunkach 75-79. w celach porównawczych z pojemnością adsorpcyjną wyznaczoną z równania Langmuira.

#### **Platyna(IV)**

Liniowe zależności izoterm adsorpcji jonów Pt(IV) na materiałach a.) Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3 opisywane równaniem Langmuira zostały przedstawione na Rysunku 80. W Tabeli 29 przedstawiono parametry adsorpcyjne wyliczone na podstawie przedstawionych zależności.



**Rysunek 80.** Liniowa zależność  $C_{eq}/a = f(C_{eq})$  jonów Pt(IV) dla a.) Pt(IV)S1 i S1, b.) Pt(IV)S2 i S2, c.) Pt(IV)S3 i S3.

Analiza przedstawionych izoterm adsorpcji oraz parametrów adsorpcyjnych pozwala stwierdzić, że w przypadku wszystkich badanych adsorbentów uzyskuje się wysoki stopień zgodności z izotermą Langmuira, a więc adsorpcja jonów Pt(IV) zachodzi monowarstwowo na powierzchniowych aktywnych miejscach adsorpcyjnych. Uzyskane współczynniki korelacji  $R^2$  dla krzywych  $C_{eq}/a$  vs.  $C_{eq}$  są większe lub równe 0,996.



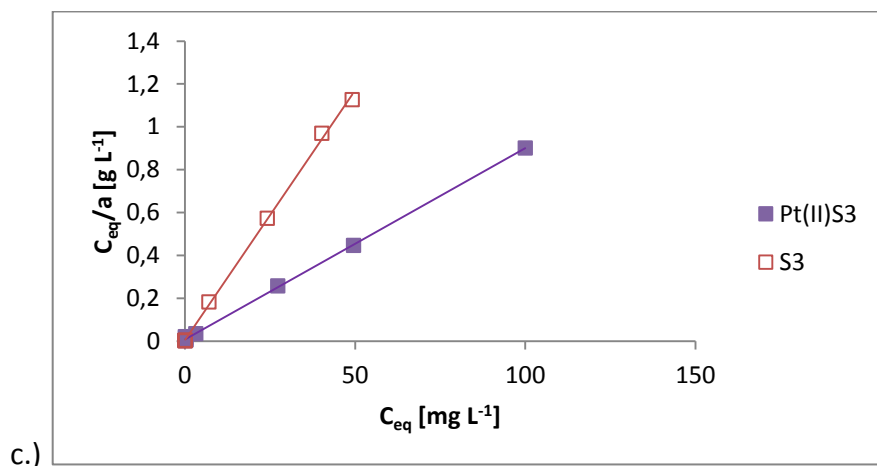
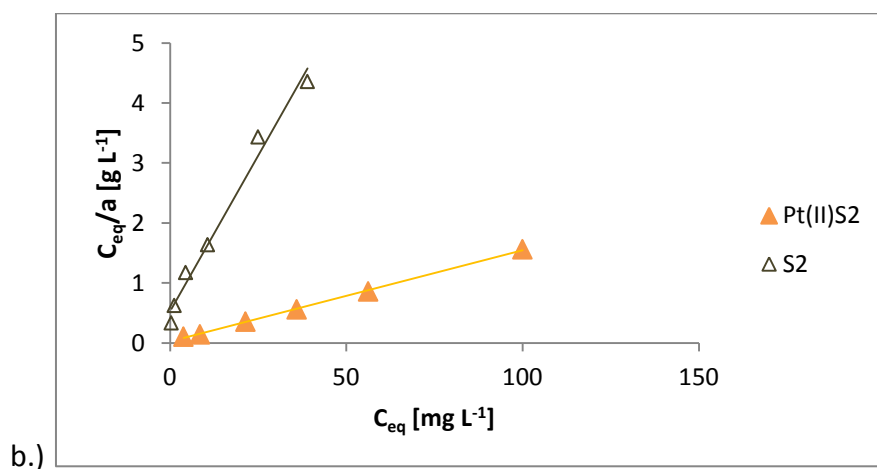
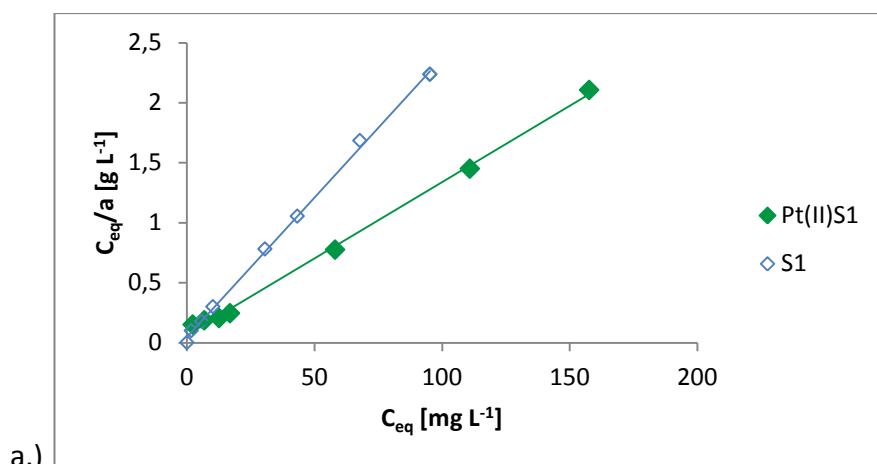
Dodatkowo pojemności adsorpcyjne wyznaczone za pomocą równania Langmuira są bardzo zbliżone do wartości uzyskanych eksperymentalnie, wielkość  $a_m$  w niewielkim stopniu przewyższa wartości  $a_{m,exp}$  co oznaczać może, że monowarstwa nie jest zapełniona całkowicie lub adsorpcji na powierzchniowych miejscach aktywnych ulegają także inne jony obecne w roztworze.

**Tabela 29.** Parametry izoterm adsorpcji Langmuira dla adsorpcji jonów Pt(IV) na materiałach z odwzorowanymi jonami Pt(IV) oraz materiałach kontrolnych.

| Adsorbent | $a_{m,exp}$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Izoterma Langmuira             |       |       |
|-----------|--------------------------------------|--------------------------------|-------|-------|
|           |                                      | $a_m$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | $K_L$ | $R^2$ |
| Pt(IV)S1  | 172                                  | 200,0                          | 2,5   | 0,999 |
| S1        | 95                                   | 100,0                          | 10,0  | 0,999 |
| Pt(IV)S2  | 114                                  | 125,0                          | 8,0   | 0,996 |
| S2        | 16                                   | 16,87                          | -1,8  | 0,997 |
| Pt(IV)S3  | 89                                   | 90,91                          | 0,733 | 0,998 |
| S3        | 16                                   | 16,39                          | 0,085 | 0,996 |

## Platyna(II)

Liniowe zależności izoterm adsorpcji jonów Pt(II) na materiałach a.) Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3 opisywane równaniem Langmuira zostały przedstawione na Rysunku 81. Natomiast w Tabeli 30 przedstawiono parametry adsorpcyjne wyliczone na podstawie ukazanych zależności.



**Rysunek 81.** Liniowa zależność  $C_{eq}/a = f(C_{eq})$  jonów Pt(II) dla a.) Pt(II)S1 i S1, b.) Pt(II)S2 i S2, c.) Pt(II)S3 i S3.

Jak wynika z przedstawionych zależności adsorpcja jonów Pt(II) na wszystkich badanych adsorbentach jest dobrze opisywana równaniem Langmuira. W związku z tym, także w tych przypadkach mamy do czynienia z adsorpcją monowarstwową na aktywnych miejscach adsorpcyjnych. Współczynniki korelacji  $R^2$  dla liniowego równania izotermy Langmuira są większe lub równe 0,997, jedynie w przypadku materiału S2

uzyskuje się nieco gorsze dopasowanie, a  $R^2=0,982$ . Obliczone wartości  $a_m$  są zbliżone do pojemności adsorpcyjnych uzyskanych na drodze eksperymentalnej.

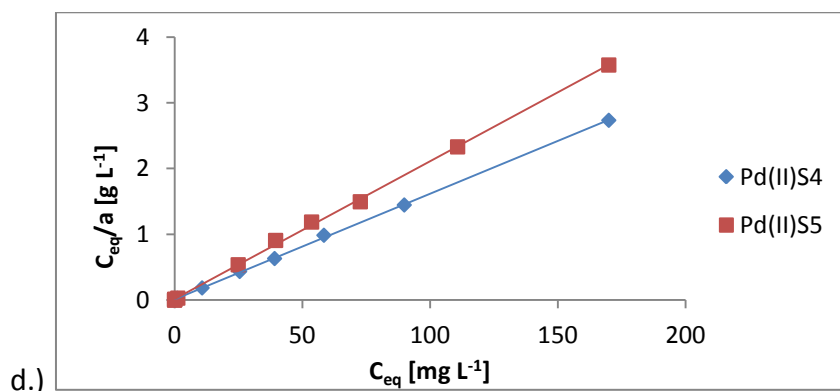
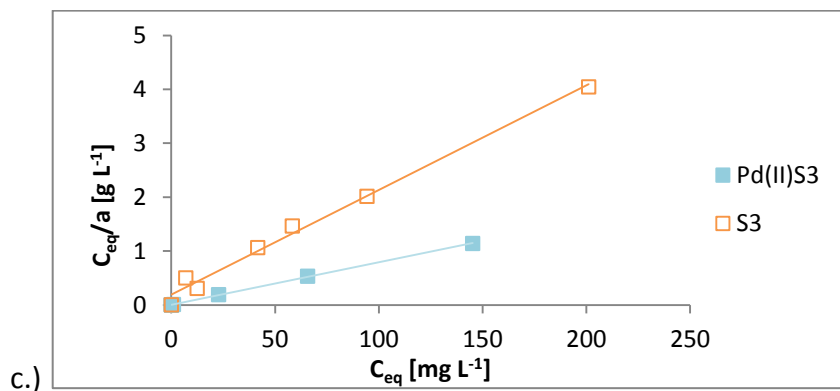
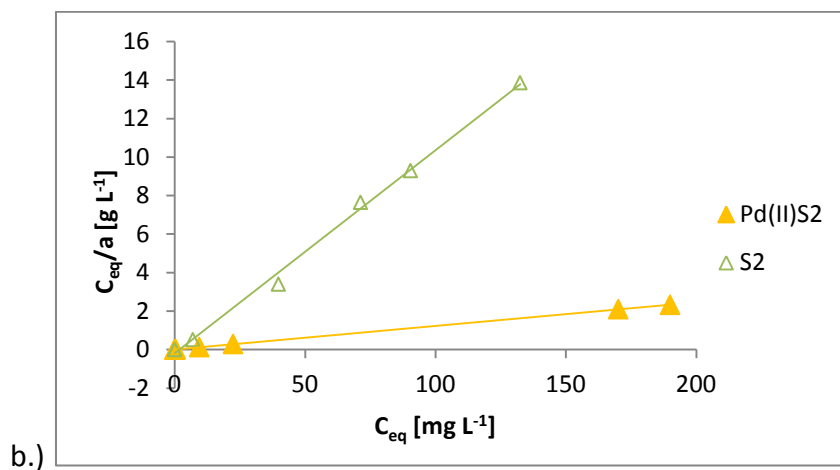
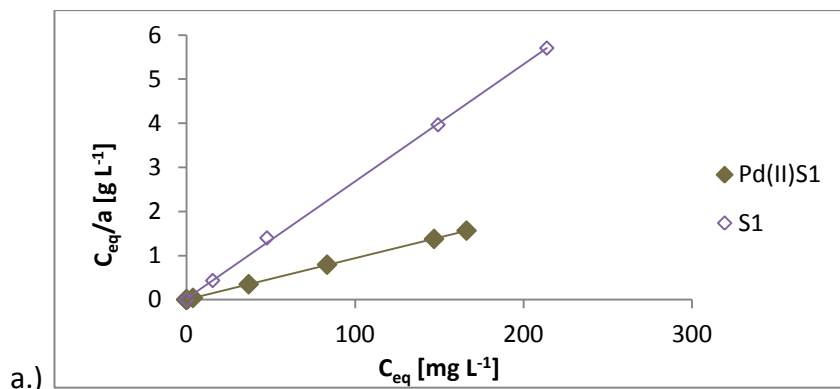
**Tabela 30.** Parametry izoterm adsorpcji Langmuira dla adsorpcji jonów Pt(II) na materiałach z odwzorowanymi jonami Pt(II) oraz materiałach kontrolnych.

| Adsorbent | $a_{m,exp}$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Izoterma Langmuira             |       |       |
|-----------|--------------------------------------|--------------------------------|-------|-------|
|           |                                      | $a_m$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | $K_L$ | $R^2$ |
| Pt(II)S1  | 75                                   | 83,33                          | 0,174 | 0,997 |
| S1        | 43                                   | 43,48                          | 0,460 | 0,998 |
| Pt(II)S2  | 64                                   | 66,67                          | 0,652 | 0,999 |
| S2        | 10                                   | 9,71                           | 0,194 | 0,982 |
| Pt(II)S3  | 111                                  | 125,0                          | 1,143 | 0,999 |
| S3        | 45                                   | 43,48                          | 3,833 | 0,999 |

### Pallad(II)

Liniowe zależności izoterm adsorpcji Langmuira dla układów adsorpcyjnych zawierających wodne roztwory jonów Pd(II) oraz modyfikowane materiały typu SBA-15 z oraz bez odwzorowania jonowego Pd(II) przedstawiono na Rysunku 82. Parametry obliczone dla zastosowanego równania modelowego umieszczono w Tabeli 31.

Analiza przedstawionych zależności pozwala stwierdzić, że modelowe równanie Langmuira pozwala uzyskać wysokie wartości współczynnika korelacji dla całego badanego zakresu stężeń równowagowych jonów Pd(II), w przypadku wszystkich badanych układów, mieszczą się one w zakresie 0,990-1. Ponadto obliczone według równania Langmuira wartości  $a_m$  są zbliżone do wartości  $a_{m,exp}$  przewidywanych eksperymentalnie, co także potwierdza zgodność zachodzącego procesu z modelem Langmuira.



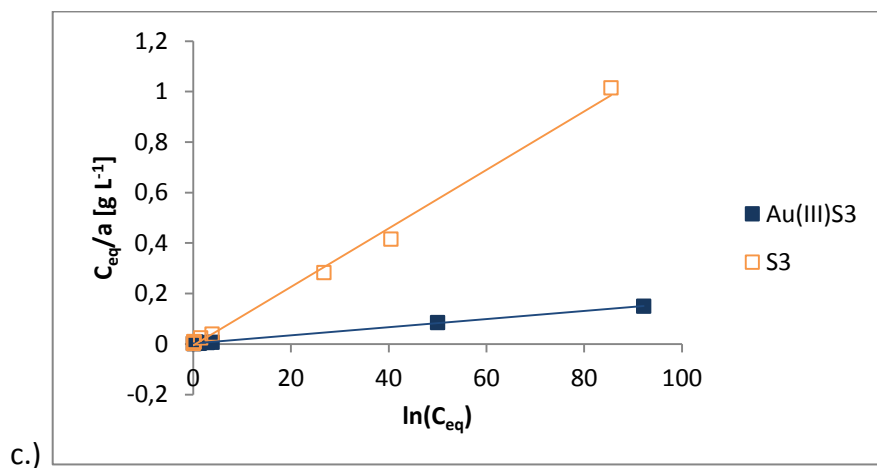
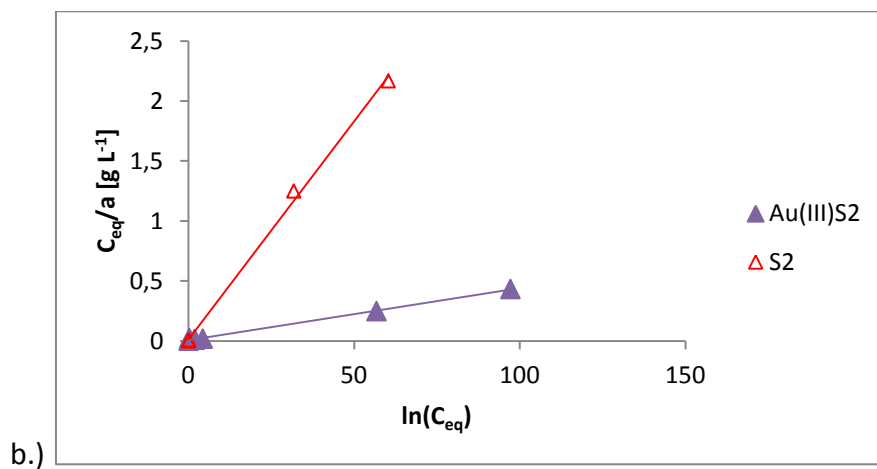
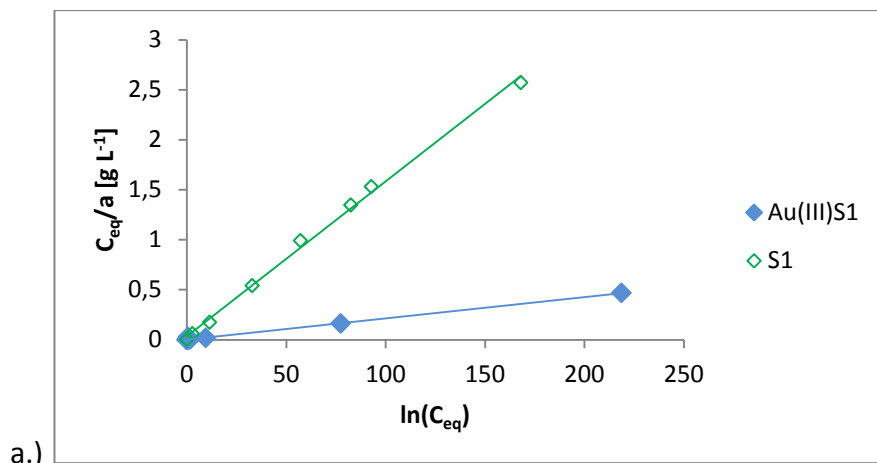
**Rysunek 82.** Liniowa zależność  $C_{eq}/a = f(C_{eq})$  jonów Pd(II) dla a.) Pd(II)S1 i S1, b.) Pd(II)S2 i S2, c.) Pd(II)S3 i S3, d.) Pd(II)S4 i Pd(II)S5.

**Tabela 31.** Parametry izoterm adsorpcji Langmuira dla adsorpcji jonów Pd(II) na materiałach z odwzorowanymi jonami Pd(II) oraz materiałach kontrolnych.

| Adsorbent | $a_{m,exp}$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Izoterma Langmuira             |       |       |
|-----------|--------------------------------------|--------------------------------|-------|-------|
|           |                                      | $a_m$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | $K_L$ | $R^2$ |
| Pd(II)S1  | 106                                  | 111,11                         | 4,50  | 1     |
| S1        | 38                                   | 38,46                          | 1,083 | 0,999 |
| Pd(II)S2  | 82                                   | 83,33                          | 2,00  | 0,999 |
| S2        | 10                                   | 9,52                           | -0,57 | 0,996 |
| Pd(II)S3  | 127                                  | 142,86                         | 1,40  | 0,999 |
| S3        | 50                                   | 52,63                          | 0,097 | 0,990 |
| Pd(II)S4  | 62,2                                 | 62,1                           | 1,69  | 1     |
| Pd(II)S5  | 47,6                                 | 47,6                           | 1,48  | 0,999 |

### Złoto(III)

Na Rysunku 83. przedstawiono liniowe zależności izoterm adsorpcji Langmuira dla układów zawierających jony Au(III) oraz adsorbenty a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3. W Tabeli 32 przedstawiono parametry adsorpcyjne obliczone dla zastosowanego równania modelowego. Z przedstawionych zależności wnioskować można, że także w przypadku wszystkich układów zawierających jony Au(III) oraz badane modyfikowane materiały typu SBA-15 do opisu procesów adsorpcyjnych odpowiednie jest równanie izoterm Langmuira. Zależności  $C_{eq}/a$  vs.  $C_{eq}$  mają postać liniową, a współczynniki korelacji  $R^2$  mieszczą się w zakresie 0,995-0,998. Odpowiednie dopasowanie modelu Langmuira potwierdzają także obliczone wartości  $a_m$  zbliżone do wartości uzyskanych eksperymentalnie, znaczną różnicę obserwuje się jedynie w przypadku materiału Au(III)S3.



**Rysunek 83.** Liniowa zależność  $C_{eq}/a = f(C_{eq})$  jonów Au(III) dla a.) Au(III)S1 i S1, b.) Au(III)S2 i S2, c.) Au(III)S3 i S3.

**Tabela 32.** Parametry izoterm adsorpcji Langmuira dla adsorpcji jonów Au(III) na materiałach z odwzorowanymi jonami Au(III) oraz materiałach kontrolnych.

| Adsorbent | $a_{m,exp}$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | Izoterma Langmuira             |       |       |
|-----------|--------------------------------------|--------------------------------|-------|-------|
|           |                                      | $a_m$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | $K_L$ | $R^2$ |
| Au(III)S1 | 466                                  | 500,0                          | 1,00  | 0,997 |
| S1        | 65                                   | 66,67                          | 0,417 | 0,997 |
| Au(III)S2 | 225                                  | 250,0                          | 0,667 | 0,997 |
| S2        | 28                                   | 27,78                          | 2,769 | 0,997 |
| Au(III)S3 | 615                                  | 1000                           | 0,50  | 0,998 |
| S3        | 84                                   | 90,91                          | -2,75 | 0,995 |

## 10. Opracowanie procedury oznaczania platyny, palladu i złota po ich wzbogaceniu na modyfikowanych SBA-15 z odwzorowaniem jonowym

### 10.1. Badanie desorpcji złota, platyny i palladu z modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym

Badania desorpcji platyny, palladu i złota z powierzchni modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym zostały przeprowadzone w celu określenia wydajności tego procesu, a także oceny możliwości oznaczania badanych metali szlachetnych techniką GF AAS w roztworach uzyskanych na drodze desorpcji analitów wydzielonych z próbek rzeczywistych na powierzchni modyfikowanego SBA-15 z odwzorowaniem jonowym. Badania te przeprowadzono dla układów zawierających modyfikowane materiały typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym (0,0005 g, odważone z dokładnością do 0,00001 g), na powierzchni, których znajdowała się znana ilość zaadsorbowanych jonów metali szlachetnych oraz fazy ciekłej złożonej z kwasu chlorowodorowego, kwasu azotowego(V) lub tiomocznika (zakwaszonego za pomocą 0,5 mol L<sup>-1</sup> HCl) o objętości 1 mL. Modyfikowane materiały typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym o znanej zawartości platyny, palladu lub złota przygotowano przestrzegając optymalnych warunków ich adsorpcji, a więc przy zastosowaniu odpowiedniego pH i czasu kontaktu adsorbentów z roztworem zawierającym badany jon metalu. Uzyskane w ten sposób zawiesiny modyfikowanych materiałów typu SBA-15 przesączono na sączku twardym, a otrzymane osady suszono

w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 110°C do uzyskania stałej masy. W przygotowywanych układach adsorpcyjnych stosowano odpowiednio wysokie stężenia jonów metali, tak aby po przeprowadzeniu desorpcji zapewnić przynajmniej ich 15-krotne rozcieńczenie w celu uniknięcia interferencji oraz niekorzystnego wpływu kwasów i tiomocznika na trwałość kuwety grafitowej. W przypadku wszystkich badanych układów czas wytrząsania modyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym o znanej ilości zaadsorbowanych metali szlachetnych z roztworem kwasu chlorowodorowego, azotowego(V) lub tiomocznika wynosił 24 h. Za wartość 100% uznano całkowitą desorpcję metali szlachetnych z powierzchni modyfikowanych SBA-15 z odwzorowaniem jonowym.

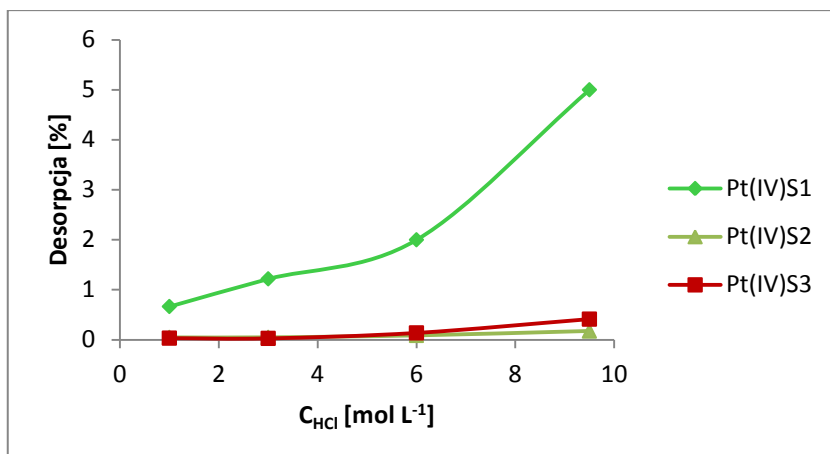
#### **10.1.1. Badanie desorpcji platyny, palladu i złota ze zmodyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do roztworu kwasu chlorowodorowego**

##### **Platyna(IV)**

Na Rysunku 84. przedstawiono zależność desorpcji platyny z materiałów Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego.

Z przedstawionych zależności wnioskować można, że w przypadku materiałów Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 kwas chlorowodorowy niezależnie od stężenia nie powoduje desorpcji platyny z ich powierzchni. Z kolei dla materiału Pt(IV)S1 zaobserwować można niewielką desorpcję platyny, która rośnie wraz ze wzrostem stężenia HCl i ostatecznie osiąga wartość 5%. Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że badane adsorbenty charakteryzują się niezwykle wysokim powinowactwem w stosunku do jonów Pt(IV) w związku z czym trudno je następnie usunąć z powierzchni adsorbentów.

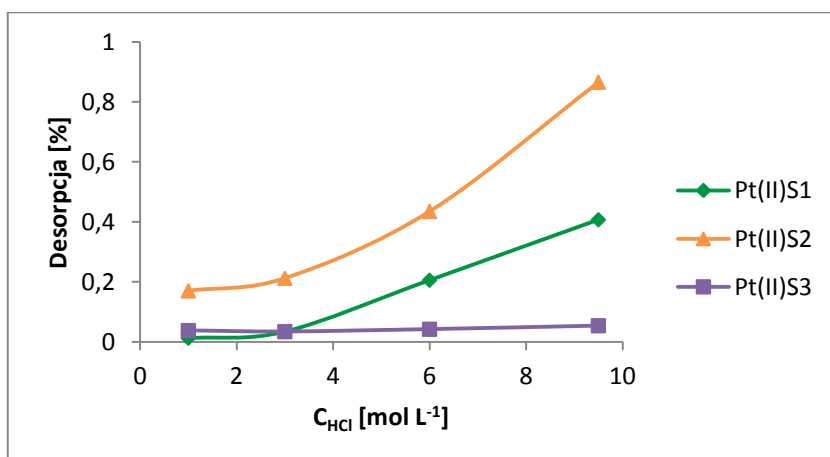




**Rysunek 84.** Desorpcja platyny z Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 zawierających platynę zaadsorbowaną z roztworu jonów Pt(IV) w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego;  $m = 0,0005$  g,  $V_r = 2$  mL,  $A_{Pt(IV)S1} = 88,1$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pt(IV)S2} = 92,4$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pt(IV)S3} = 79,2$  mg g<sup>-1</sup>,  $t = 24$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ C$ .

### Platyna(II)

Rysunek 85. przedstawia zależność desorpcji platyny z materiałów Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3 od stężenia kwasu chlorowodorowego. Także w przypadku tych materiałów powinowactwo grup rodankowych w stosunku do platyny jest na tyle silne, że desorpcja za pomocą kwasu chlorowodorowego jest niemożliwa niezależnie od zastosowanego stężenia.

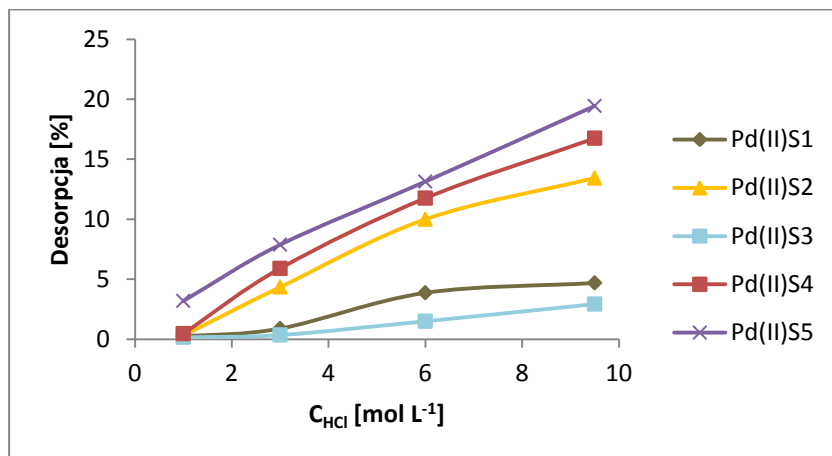


**Rysunek 85.** Desorpcja platyny z Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3 zawierających platynę zaadsorbowaną z roztworu jonów Pt(II) w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego;  $m = 0,0005$  g,  $V_r = 2$  mL,  $A_{Pt(II)S1} = 69,6$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pt(II)S2} = 80,1$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pt(II)S3} = 81,8$  mg g<sup>-1</sup>,  $t = 24$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ C$ .

### Pallad(II)

Zależność przedstawiająca desorpcję palladu z powierzchni Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5 w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego pokazana jest

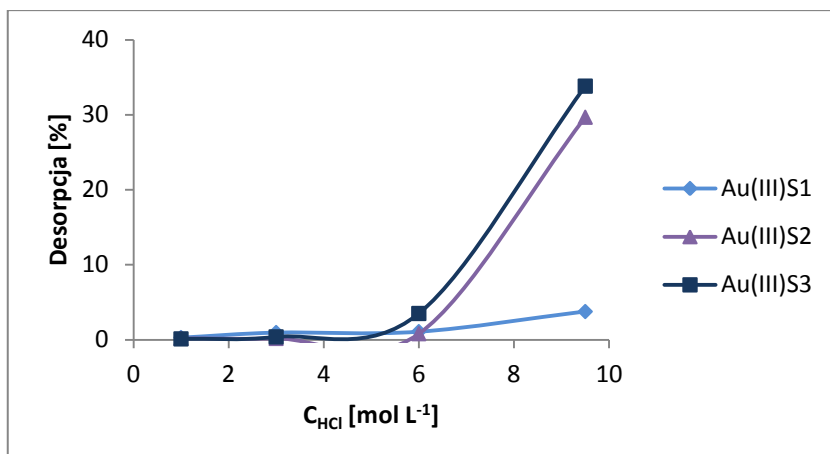
na Rysunku 86. Zależność desorpcji palladu w przypadku wszystkich materiałów rośnie wraz ze wzrostem stężenia HCl i dla najwyższego stosowanego stężenia kwasu wynosi 5, 13, 3, 17 i 19% odpowiednio dla Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5. Powinowactwo adsorbentu w stosunku do palladu rośnie wraz ze wzrostem ilości grup funkcyjnych w materiale, dodatkowo w przypadku tożsamego stosunku TEOS:TCTES stopień desorpcji wzrasta nieznacznie wraz ze spadkiem ilości jonów palladu dodawanych na etapie syntezy adsorbentów.



**Rysunek 86.** Desorpcja palladu z Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5 zawierających pallad zaadsorbowany z roztworu jonów Pd(II) w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego;  $m = 0,0005$  g,  $V_r = 2$  mL,  $A_{Pd(II)S1} = 51,8$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pd(II)S2} = 51,7$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pd(II)S3} = 51,6$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pd(II)S4} = 43,6$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pd(II)S5} = 39,8$  mg g<sup>-1</sup>,  $t = 24$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Złoto(III)

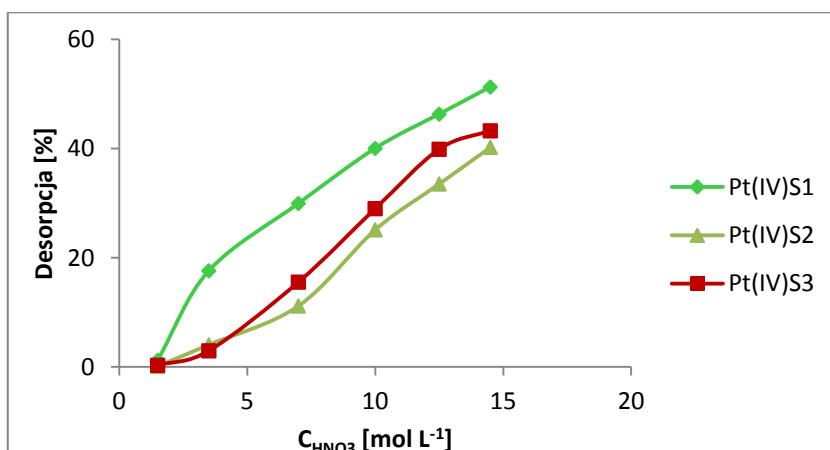
Zależności poziomu desorpcji złota z materiałów Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3 w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego przedstawiono na Rysunku 87. Znacząca desorpcja złota z powierzchni badanych adsorbentów może być osiągnięta jedynie przy użyciu stężonego (9,5 mol L<sup>-1</sup>) kwasu chlorowodorowego, zastosowanie tego kwasu umożliwia usunięcie 4, 30 i 34% złota odpowiednio dla materiałów Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3. Przy niższych stężeniach kwasu nie obserwuje się znaczącej desorpcji. W związku z tym stwierdzić można, że także w przypadku złota jego powinowactwo do grup rodankowych jest na tyle duże, że uniemożliwia jego desorpcję do roztworu kwasu chlorowodorowego.



**Rysunek 87.** Desorpcja złota z Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3 zawierających złoto zaadsorbowane z roztworu jonów Au(III) w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego;  $m = 0,0005$  g,  $V_r = 2$  mL,  $A_{Au(III)S1} = 415,5$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Au(III)S2} = 165,8$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Au(III)S3} = 417,2$  mg g<sup>-1</sup>,  $t = 24$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

#### 10.1.2. Badanie desorpcji platyny, palladu i złota ze zmodyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do roztworu kwasu azotowego(V)

##### Platyna(IV)



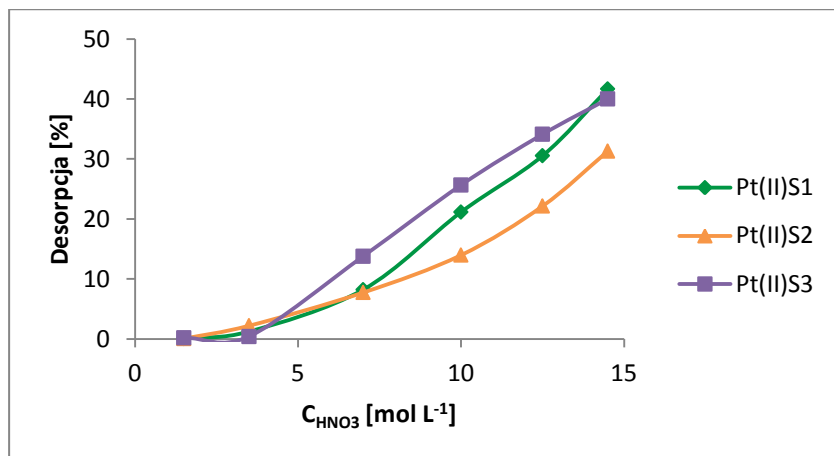
**Rysunek 88.** Desorpcja platyny z Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 zawierających platynę zaadsorbowaną z roztworu jonów Pt(IV) w funkcji stężenia kwasu azotowego(V);  $m = 0,0005$  g,  $V_r = 2$  mL,  $A_{Pt(IV)S1} = 88,1$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pt(IV)S2} = 92,4$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Pt(IV)S3} = 79,2$  mg g<sup>-1</sup>,  $t = 24$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Na Rysunku 88. przedstawiono zależność desorpcji platyny z powierzchni materiałów Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 w funkcji stężenia kwasu azotowego(V). Z ukazanych zależności wywnioskować można, że desorpcja platyny z badanych adsorbentów rośnie wraz ze wzrostem stężenia HNO<sub>3</sub>. Stosunek molowy monomeru modyfikującego do tetraetoksylanu nie wpływa w znaczący sposób na desorpcję. Zastosowanie maksymalnego stężenia kwasu azotowego(V) (14,5 mol L<sup>-1</sup>) skutkuje

desorpcją platyny z powierzchni materiału do roztworu w 51, 40 i 43% odpowiednio dla Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3.

## Platyna(II)

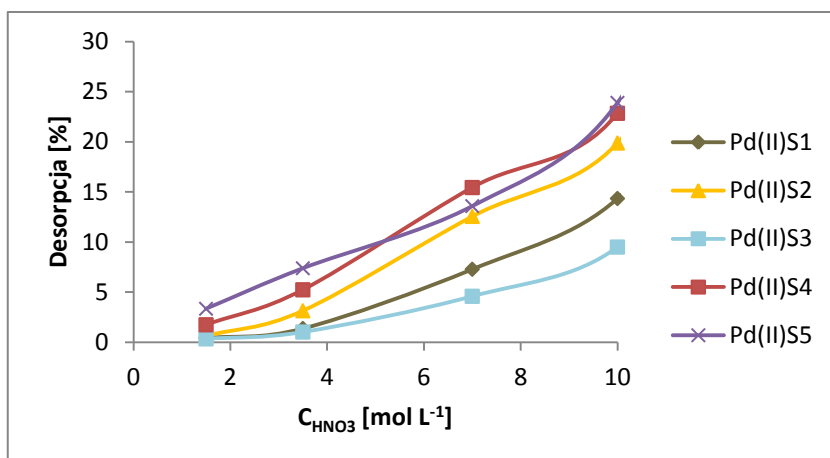
Zależności obrazujące desorpcję platyny z powierzchni materiałów Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3 w funkcji stężenia kwasu azotowego(V) zaprezentowane są na Rysunku 89. W tym przypadku platyna była adsorbowana z roztworu w postaci jonów Pt(II). We wszystkich trzech badanych układach desorpcja platyny rośnie wraz ze wzrostem stężenia kwasu azotowego(V). Maksymalna wartość desorpcji platyny, jaką udało się osiągnąć przy zastosowaniu  $14,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  wynosiła 42, 40 i 31% odpowiednio dla Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3. Z przedstawionych zależności wnioskować można także, że platyna desorbuje się tym słabiej im mniej grup funkcyjnych znajduje się w badanym materiale, jednak różnice te są bardzo nie wielkie. Przedstawione zależności pozwalają stwierdzić, że powinowactwo modyfikowanych grupami rodankowymi materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w stosunku do platyny jest na tyle duże, że jej ilościowa desorpcja do roztworu kwasu azotowego(V) jest niemożliwa niezależnie od zastosowanego stężenia.



**Rysunek 89.** Desorpcja platyny z Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3 zawierających platynę zaadsorbowaną z roztworu jonów Pt(II) w funkcji stężenia azotowego(V);  $m = 0,0005 \text{ g}$ ,  $V_r = 2 \text{ mL}$ ,  $A_{\text{Pt(II)S1}} = 69,6 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pt(II)S2}} = 80,1 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pt(II)S3}} = 81,8 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ .

## Pallad(II)

Rysunku 90. przedstawia zależność wydajności desorpcji palladu z materiałów Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5 w funkcji stężenia kwasu azotowego(V).



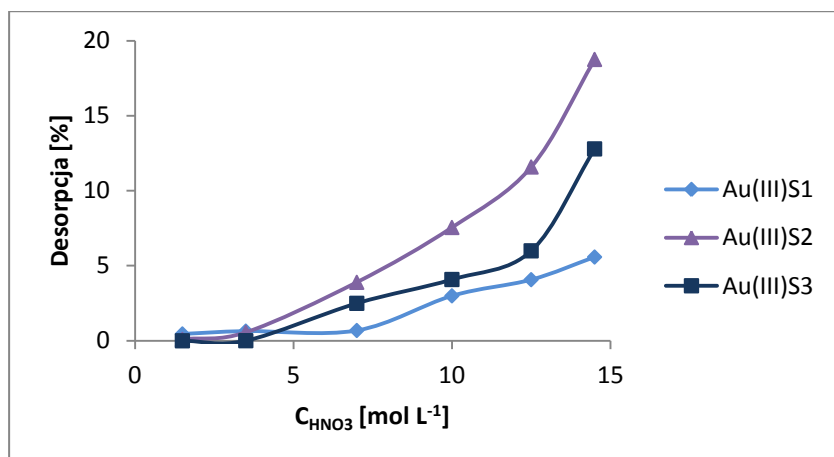
**Rysunek 90.** Desorpcja palladu z Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5 zawierających pallad zaadsorbowany z roztworu jonów Pd(II) w funkcji stężenia kwasu azotowego(V);  $m = 0,0005$  g,  $V_r = 2$  mL,  $A_{\text{Pd(II)S1}} = 51,8$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{\text{Pd(II)S2}} = 51,7$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{\text{Pd(II)S3}} = 51,6$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{\text{Pd(II)S4}} = 43,6$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{\text{Pd(II)S5}} = 39,8$  mg g<sup>-1</sup>,  $t = 24$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

We wszystkich badanych układach wielkość desorpcji rośnie wraz ze wzrostem stężenia HNO<sub>3</sub>. Z przedstawionych zależności wywnioskować można także, że wraz ze wzrostem ilości grup funkcyjnych w materiale desorpcja palladu do roztworu zachodzi w mniejszym stopniu. W przypadku takiego samego stosunku molowego TEOS:TCTES, a różnych ilości dodatków jonów palladu(II) nie obserwuje się znaczących różnic w stopniu desorpcji palladu z powierzchni materiałów. Zastosowanie kwasu azotowego(V) o najwyższym stężeniu skutkuje wydajnością desorpcji w 37, 42, 31, 56 i 61% odpowiednio dla Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5. Okazuje się zatem, że nawet stężony HNO<sub>3</sub> nie jest w stanie zdesorbować w całości palladu znajdującego się na powierzchni badanych adsorbentów.

## Złoto(III)

Zależność desorpcji złota z powierzchni Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3 w funkcji stężenia kwasu azotowego(V) przedstawiono na Rysunku 91. Analiza przedstawionych wyników pozwala stwierdzić, że w przypadku wszystkich przedstawionych układów desorpcja złota z powierzchni badanych materiałów rośnie wraz ze wzrostem stężenia HNO<sub>3</sub>. Okazuje się jednak, że najwyższe zastosowane stężenie kwasu azotowego(V) pozwala na desorpcję złota jedynie w 6, 19 i 13% odpowiednio dla Au(III)S1, Au(III)S2

i Au(III)S3. Na przedstawionym wykresie nie obserwuje się monotonicznej zależności wydajności desorpcji od ilości grup funkcyjnych obecnych na powierzchni adsorbentów. Wnioskować można także, że energia wiązania złota przez grupy rodankowe jest niezwykle duża w związku z tym kwas azotowy(V) nie jest wystarczająco silnym odczynnikiem desorbującym.

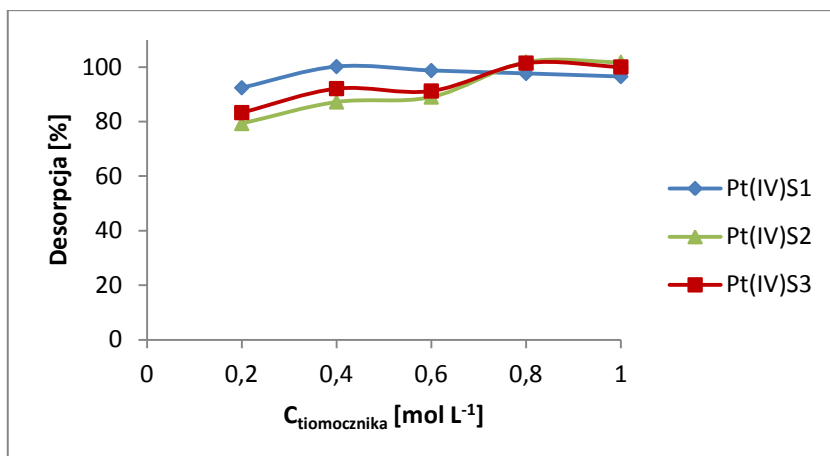


**Rysunek 91.** Desorpcja złota z Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3 zawierających złoto zaadsorbowane z roztworu jonów Au(III) w funkcji stężenia kwasu azotowego(V);  $m = 0,0005$  g,  $V_r = 2$  mL,  $A_{Au(III)S1} = 415,5$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Au(III)S2} = 165,8$  mg g<sup>-1</sup>,  $A_{Au(III)S3} = 417,2$  mg g<sup>-1</sup>,  $t = 24$  h,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### 10.1.3. Badanie desorpcji platyny, palladu i złota ze zmodyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do roztworu tiomocznika

#### Platyna(IV)

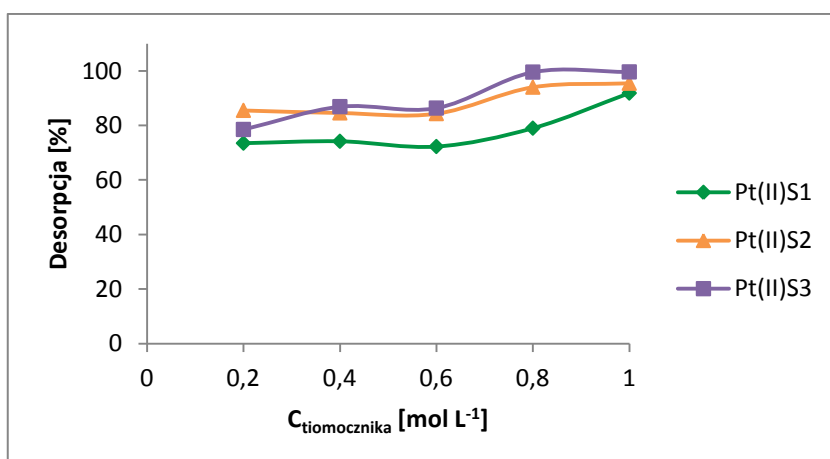
Rysunek 92. przedstawia zależność desorpcji platyny z powierzchni materiałów Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 w funkcji stężenia zakwaszonego tiomocznika. Z przedstawionych zależności wnioskować można, że w przypadku materiału Pt(IV)S1 już stężenie tiomocznika 0,4 mol L<sup>-1</sup> skutkuje ilościową desorpcją platyny, która utrzymuje się wraz ze wzrostem stężenia czynnika desorbującego. W przypadku materiałów Pt(IV)S2 oraz Pt(IV)S3 ilościowa desorpcja platyny do roztworu osiągana jest dopiero przy stężeniu tiomocznika 0,8 mol L<sup>-1</sup> i wraz z jego wzrostem pozostaje na stałym poziomie. We wszystkich badanych przypadkach już najniższe zastosowane stężenie tiomocznika pozwala na desorpcję platyny z badanych materiałów z wydajnością 80-90%.



**Rysunek 92.** Desorpcja platyny z Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 zawierających platynę zaadsorbowaną z roztworu jonów Pt(IV) w funkcji stężenia tiomocznika;  $m = 0,0005 \text{ g}$ ,  $V_r = 2 \text{ mL}$ ,  $A_{\text{Pt(IV)S1}} = 88,1 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pt(IV)S2}} = 92,4 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pt(IV)S3}} = 79,2 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Platyna(II)

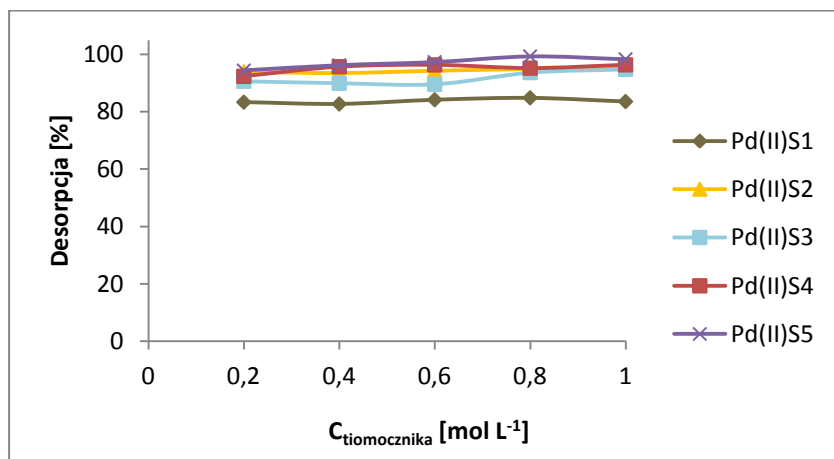
Na Rysunek 93. zaprezentowano zależności obrazujące wpływ stężenia tiomocznika na poziom desorpcji platyny z materiałów Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3. Z otrzymanych zależności wynika, że desorpcja platyny z wymienionych wyżej materiałów wzrasta wraz ze wzrostem stężenia tiomocznika, osiągając wartość 92, 95 i 99% odpowiednio dla Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3. Różnica w ilości grup funkcyjnych na powierzchni badanych materiałów nie wpływa znacząco na przebieg przedstawionych zależności. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że w przypadku materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(II) tiomocznik jest czynnikiem umożliwiającym największą desorpcję platyny, aczkolwiek nie jest ona stuprocentowa.



**Rysunek 93.** Desorpcja platyny z Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3 zawierających platynę zaadsorbowaną z roztworu jonów Pt(II) w funkcji stężenia tiomocznika ;  $m = 0,0005 \text{ g}$ ,  $V_r = 2 \text{ mL}$ ,  $A_{\text{Pt(II)S1}} = 69,6 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pt(II)S2}} = 80,1 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pt(II)S3}} = 81,8 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

## Pallad(II)

Zależność desorpcji palladu z materiałów Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5 w funkcji stężenia zakwaszonego tiomocznika została przedstawiona na Rysunku 94. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że we wszystkich badanych układach desorpcja palladu do roztworu nie zależy od stężenia tiomocznika. Maksymalny poziom desorpcji jaki udało się osiągnąć wynosi 85, 95, 95, 96 i 98% odpowiednio dla Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5. Nie zaobserwowano także monotonicznej zależności wpływu ilości grup funkcyjnych obecnych na powierzchni materiałów, ani ilości dodatku jonów palladu(II) na etapie syntezy na poziom desorpcji. Podobnie jak miało to miejsce dla platyny, również w przypadku palladu tiomocznik zapewnia znacznie wyższy poziom desorpcji palladu z powierzchni badanych materiałów niż kwas azotowy(V) i kwas chlorowodorowy.



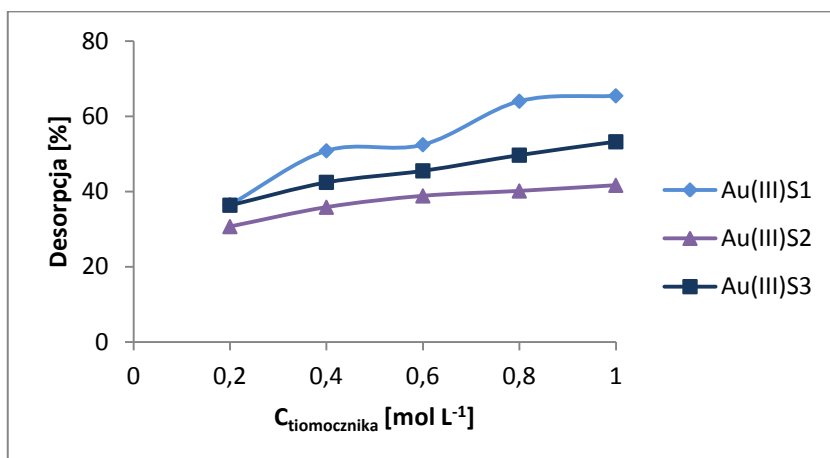
**Rysunek 94.** Desorpcja palladu z Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5 zawierających pallad zaadsorbowany z roztworu jonów Pd(II) w funkcji stężenia tiomocznika ;  $m = 0,0005 \text{ g}$ ,  $V_r = 2 \text{ mL}$ ,  $A_{\text{Pd(II)S1}} = 51,8 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pd(II)S2}} = 51,7 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pd(II)S3}} = 51,6 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pd(II)S4}} = 43,6 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pd(II)S5}} = 39,8 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

## Złoto(III)

Rysunek 95. przedstawia zależność desorpcji złota z powierzchni Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3 w funkcji stężenia zakwaszonego tiomocznika. Przedstawiony wykres pozwala stwierdzić, że tiomocznik nie zapewnia ilościowej desorpcji złota z badanych materiałów. Zależność desorpcji złota z powierzchni Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3 rośnie w niewielkim stopniu wraz ze wzrostem stężenia tiomocznika i przy stężeniu  $1 \text{ mol L}^{-1}$  osiąga wartości 65, 42 i 53% odpowiednio dla Au(III)S1, Au(III)S2



i Au(III)S3. Poziom desorpcji złota nie jest w wyraźny sposób skorelowany z ilością monomeru funkcyjnego stosowanego do syntezy poszczególnych adsorbentów.



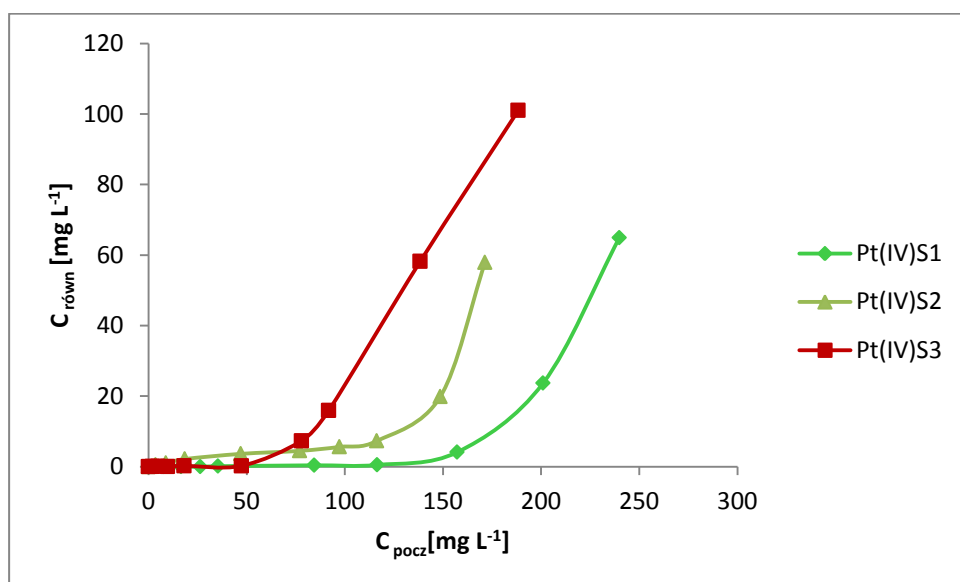
**Rysunek 95.** Desorpcja złota z Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3 zawierających złoto zaadsorbowane z roztworu jonów Au(III) w funkcji stężenia tiomocznika ;  $m = 0,0005 \text{ g}$ ,  $V_r = 2 \text{ mL}$ ,  $A_{\text{Au(III)S1}} = 415,5 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Au(III)S2}} = 165,8 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $A_{\text{Au(III)S3}} = 417,2 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $T = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

## 10.2. Wybór adsorbentów stosowanych do wzbogacania pierwiastków z próbek rzeczywistych

Przedstawione wyniki badań są dowodem, że modyfikacja materiału SBA-15, a w szczególności wprowadzenie w jego strukturę odwzorowania jonowego ma istotny wpływ na właściwości adsorpcyjne w odniesieniu do jonów Pt(II), Pt(IV), Pd(II) oraz Au(III). Dodatkowo właściwości te zależą w wysokim stopniu także od warunków procesu adsorpcji takich jak pH, obecność jonów konkurencyjnych, czy też czas kontaktu faz. Możliwość stosowania modyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w celach analitycznych uzależniona jest przede wszystkim od uzyskiwanych pojemności adsorpcyjnych, a także stopnia ich selektywności. Na Rysunkach 96-98. przedstawiono zależności stężeń równowagowych od stężeń początkowych roztworów omawianych jonów dla stosowanych układów adsorpcyjnych, obrazujące możliwości analitycznego wykorzystania badanych układów adsorpcyjnych.

## Płatyna(IV)

Z przedstawionych na Rysunku 96. zależności wynika, że najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonów Pt(IV) charakteryzuje się materiał Pt(IV)S1. W przypadku tego materiału jony Pt(IV) obecne są w roztworze w stanie równowagi adsorpcyjnej jedynie dla układów w których stężenia początkowe tych jonów przekraczały  $100 \text{ mg g}^{-1}$ . Dodatkowo materiał ten charakteryzuje się najlepszymi współczynnikami selektywności w stosunku do jonów Pt(IV), w obecności jonów konkurencyjnych. W związku z powyższym materiał Pt(IV)S1 został wybrany jako adsorbent zapewniający wydzielenie oraz wzbogacenie jonów Pt(IV) z roztworów wodnych uzyskanych w wyniku mineralizacji próbek geologicznych.

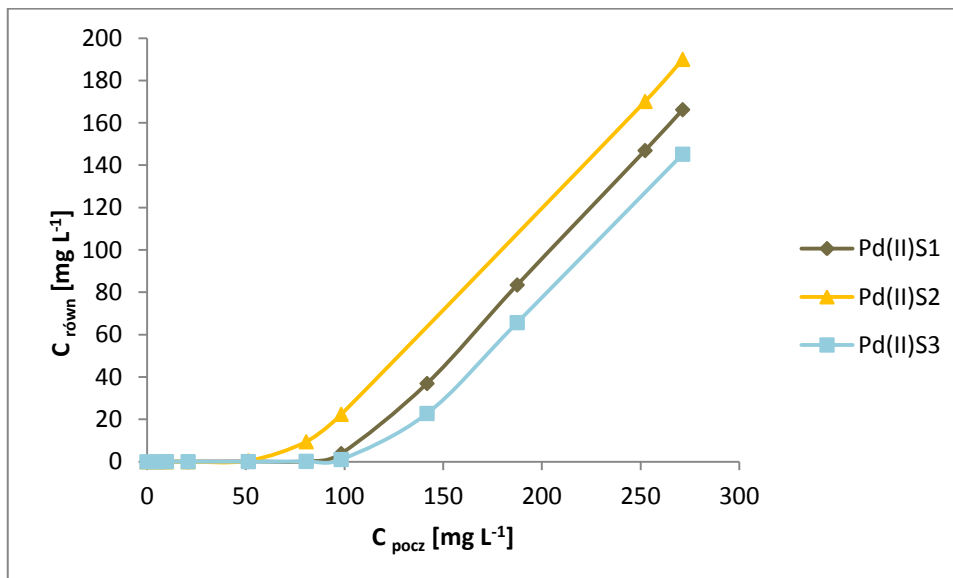


**Rysunek 96.** Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Pt(IV) dla układów adsorpcyjnych zawierających materiały Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3.

## Pallad(II)

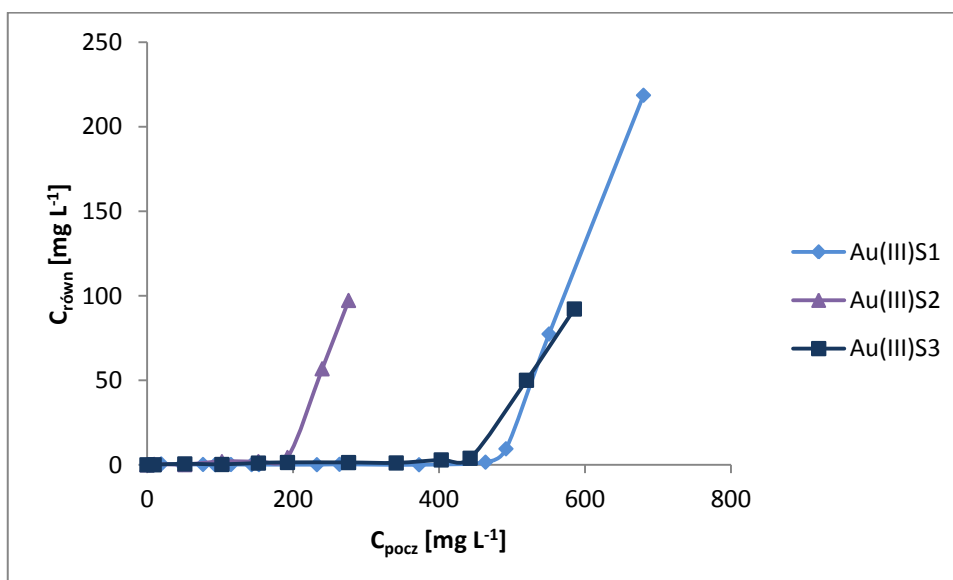
Na Rysunku 97. przedstawione zostały zależności stężeń równowagowych jonów Pd(II) od stężeń początkowych tych jonów, dla materiałów Pd(II)S1, Pd(II)S2 oraz Pd(II)S3. Analiza uzyskanego wykresu pozwala stwierdzić, że zarówno w materiale Pd(II)S1, jak i Pd(II)S3 nie obserwuje się znaczącego wzrostu stężenia równowagowego jonów Pd(II) do około  $100 \text{ mg L}^{-1}$  stężenia początkowego tych jonów, co jest niezwykle istotne z analitycznego punktu widzenia. Do wydzielenia i wzbogacenia palladu z próbek rzeczywistych wybrany został materiał Pd(II)S1 ze względu na jego lepsze

współczynniki selektywności. Warto zauważyć, że także materiał Pd(II)S2 pozwala na ilościowe wydzielenie jonów palladu(II) z roztworów o stężeniach nie wyższych niż 50 mg L<sup>-1</sup>.



**Rysunek 97.** Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Pd(II) dla układów adsorpcyjnych zawierających materiały Pd(II)S1, Pd(II)S2 i Pd(II)S3.

### Złoto(III)



**Rysunek 98.** Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Au(III) dla układów adsorpcyjnych zawierających materiały Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3.

Na podstawie przedstawionych na Rysunku 98. zależności można wnioskować, że najlepsze właściwości adsorpcyjne wobec jonów Au(III) wykazuje materiał Au(III)S1, w

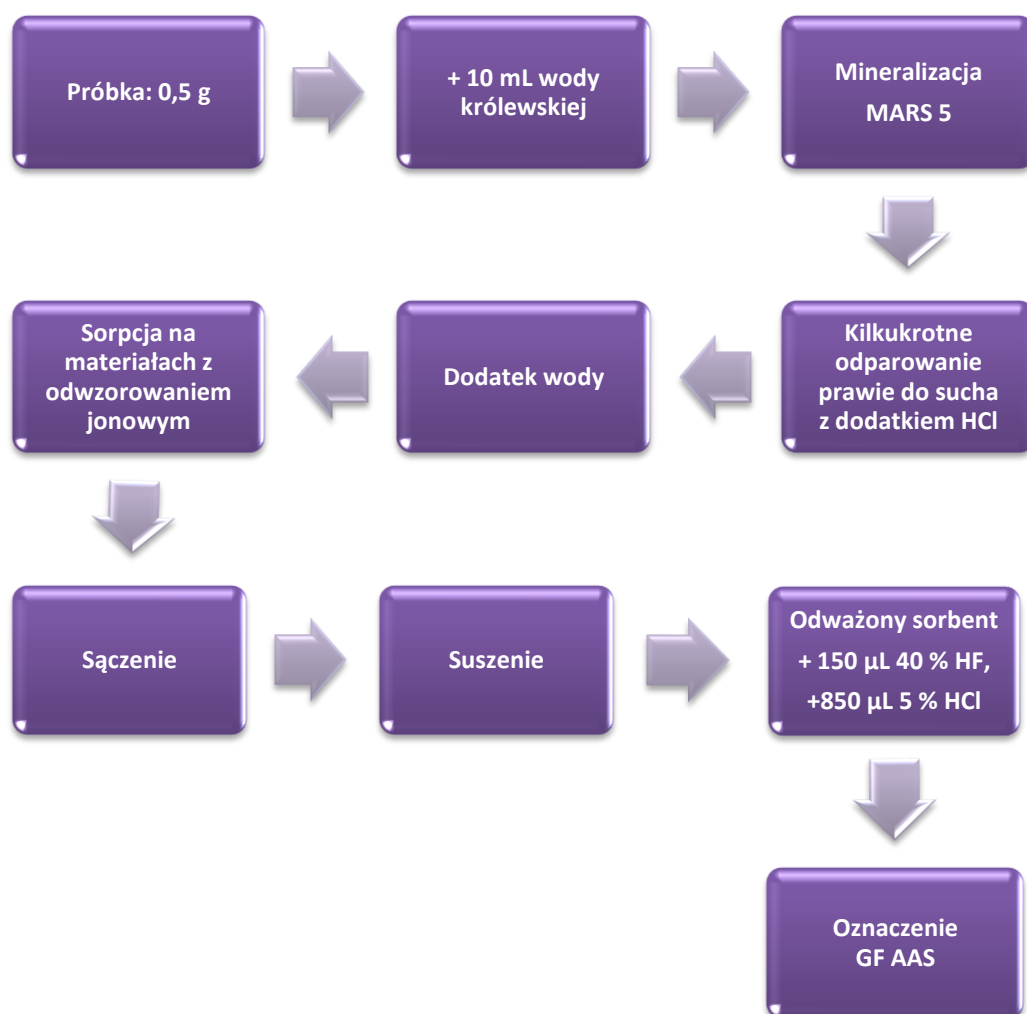
przypadku którego nie obserwuje się znacznego wzrostu stężenia równowagowego badanych jonów aż do wartości około  $480 \text{ mg L}^{-1}$  ich stężenia początkowego. Podobne właściwości adsorpcyjne wykazuje także materiał Au(III)S3, jednakże ze względu na jego znacznie niższe współczynniki selektywności w stosunku do jonów Au(III) w obecności jonów konkurencyjnych, obecnych w roztworach poreakcyjnych po mineralizacji, do celów analitycznych, tj. wydzielenia oraz wzbogacenia omawianych jonów z roztworów wodnych wybrano materiał Au(III)S1. Warto podkreślić, że także materiał Au(III)S2 zapewnia ilościowe wydzielenie jonów Au(III) z roztworów o stężeniu nieprzekraczającym  $200 \text{ mg L}^{-1}$ .

### **10.3. Postępowanie analityczne dotyczące oznaczania platyny, palladu i złota**

Postępowanie analityczne dotyczące oznaczenia platyny, palladu i złota w roztworach wodnych uzyskanych po mineralizacji próbek geologicznych z uwzględnieniem etapu wzbogacania analitów na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym polegało na zastosowaniu układu adsorpcyjnego złożonego z 50 mL roztworu wodnego oraz około 0,02 g adsorbentu odważonych z dokładnością do 0,00001 g. Do wzbogacania platyny, palladu i złota z roztworzonych próbek geologicznych stosowano odpowiednio materiały Pt(IV)S1, Pd(II)S1 oraz Au(III)S1. Wartości pH roztworów początkowych w przypadku układów Pt/Pt(IV)S1, Pd/Pd(II)S1 i Au/Au(III)S1 wynosiły odpowiednio 2,5, 2,5 oraz 2,0. Czas kontaktu obydwu faz wynosił w przypadku platyny– 48 h, dla palladu 5 h, a dla złota 6 h. Ze względu na fakt, że najwyższy poziom adsorpcji platyny, palladu i złota obserwowano w warunkach, kiedy jony te występowały w postaci kompleksów chlorkowych, uzyskane w wyniku mineralizacji próbek wodą królewską roztwory odparowywano prawie do sucha, następnie dodając do nich 1 mL stężonego kwasu chlorowodorowego w celu przeprowadzenia zawartych w nim analitów w jony kompleksowe  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  oraz  $\text{AuCl}_6^{3-}$ .

Z uwagi na fakt, że ilościowa desorpcja badanych metali szlachetnych przy zastosowaniu kwasu azotowego(V), kwasu chlorowodorowego oraz kwaśnego roztworu tiomocznika nie była możliwa podjęto próby dozowania zawiesiny adsorbentu do atomizera elektrotermicznego spektrometru absorpcji atomowej. Jednakże, z uwagi na zaistniałe interferencje spektralne konieczne okazało się

usunięcie krzemu z dozowanej próbki. Efekt ten osiągnięto dzięki zastosowaniu 40% kwasu fluorowodorowego. W celu usunięcia krzemu 0,02 g odważkę adsorbentu zawierającego wzbogacane metale traktowano w temperaturze pokojowej 150  $\mu$ L 40% kwasu fluorowodorowego, po rozтворzeniu się adsorbentów (około 15 minutach) dodawano 850  $\mu$ L 5% kwasu chlorowodorowego. Zastosowanie kwasu fluorowodorowego zapewniało skuteczne usuwanie krzemu, co skutkowało eliminacją interferencji związanych z jego obecnością w zawiesinach wprowadzanych do atomizera. Dzięki minimalnym objętościom kwasu fluorowodorowego stosowanym do roztworzenia adsorbentów i jego rozcieńczeniu możliwa była minimalizacja jego negatywnego wpływu na żywotność kuwet grafitowych. Schemat zastosowanego działania analitycznego przedstawiono na Rysunku 99.



**Rysunek 99.** Schemat procedury oznaczania śladowych ilości platyny, palladu i złota w próbkach geologicznych z uwzględnieniem etapu wzbogacania na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym.

#### **10.4. Stosowalność procedury oznaczania złota, platyny i palladu po ich wzbogaceniu na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym**

##### **10.4.1. Współczynnik wzbogacenia**

W zaproponowanej procedurze badawczej oznaczenia złota, platyny i palladu po ich wzbogaceniu na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym współczynnik wzbogacenia zależy od kilku czynników do których zalicza się: masę materiału z odwzorowaniem jonowym zastosowaną w układzie adsorpcyjnym, objętość fazy ciekłej użytej do sporządzenia układu adsorpcyjnego, masę materiału z odwzorowaniem jonowym zastosowaną podczas przygotowania roztworu wprowadzanego do spektrometru absorpcji atomowej oraz objętość fazy ciekłej dodanej podczas przygotowywania roztworu wprowadzanego do spektrometru absorpcji atomowej. Zmiana masy adsorbentu w zawiesinie w stosunku do jego masy w badanym układzie adsorpcyjnym stwarza możliwość dopasowania stężeń badanych metali szlachetnych w zawiesinie do wartości znajdujących się w zakresie roboczym krzywych kalibracyjnych. Zakładając ilościową adsorpcję badanych jonów metali szlachetnych na materiałach z odwzorowaniem jonowym, współczynnik wzbogacenia ( $\eta$ ) można wyrazić następującym wzorem:

$$\eta = \frac{V_a}{V_z} \times \frac{m_z}{m_a} \quad (14)$$

gdzie  $V_a$  oraz  $V_z$  – są to objętości fazy ciekłej odpowiednio w układzie adsorpcyjnym oraz w roztworze podawanym do atomizera;  $m_a$  oraz  $m_z$  – są to masy materiału z odwzorowaniem jonowym odpowiednio w układzie adsorpcyjnym oraz w roztworze lub zawiesinie przeznaczonej do pomiarów.

Zastosowanie układu adsorpcyjnego złożonego z 0,02 g materiału z odwzorowaniem jonowym i 50 mL roztworu oraz objętości roztworu wprowadzanego do atomizera 1 mL pozwala na uzyskanie współczynnika wzbogacenia o maksymalnej wartości 50, zakładając ilościową adsorpcję określonego jonu metalu szlachetnego, a także całkowite przeniesienie porcji materiału z odwzorowaniem jonowym z układu adsorpcyjnego do roztworu przeznaczonego do pomiarów.

#### 10.4.2. Oszacowanie niepewności pomiarowej oznaczania platyny, palladu i złota w materiałach geologicznych zaproponowaną procedurą analityczną

Przeprowadzone badania stwarzają możliwość oznaczania platyny, palladu i złota w próbkach geologicznych techniką GF AAS przy zastosowaniu procedury analitycznej, uwzględniającej wzbogacanie wymienionych pierwiastków na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym. W celu sprawdzenia poprawności zaproponowanej metody analitycznej platyna, pallad i złoto zostały oznaczone także w certyfikowanych materiałach odniesienia (CRM). W przypadku platyny i palladu zastosowano materiały WPR-1, UMT-1 i SARM-7, natomiast w przypadku złota zastosowane zostały wszystkie powyższe materiały odniesienia, a także dodatkowo Ma-2b oraz SRM-886. Ponadto złoto, platyna i pallad zostały oznaczone w próbkach rzeczywistych o znanej zawartości tych metali, były to łupki miedzionośne o symbolach POLK oraz skały magmowe oznakowane jako PIG. Zawartość metali szlachetnych w certyfikowanych materiałach odniesienia wyznaczono za pomocą przedstawionego poniżej równania:

$$C = \frac{C_0 \cdot V_z \cdot m_2 \cdot 0,001}{m_1 \cdot m_3} \cdot f_{powt} \cdot f_{odzysk} \quad (15)$$

gdzie C – zawartość pierwiastków śladowych w badanej próbce [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ];  $C_0$  – stężenie oznaczone w roztworze dozowanym do kuwety grafitowej [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ];  $V_z$  – objętość roztworu uzyskanego po rozтворzeniu krzemionki [mL];  $m_1$  – mineralizowana masa próbki [g];  $m_2$  – masa materiału z odwzorowaniem jonowym w układzie adsorpcyjnym [g];  $m_3$  – masa materiału z odwzorowaniem jonowym z zaadsorbowanym analitem użytego do sporządzenia dozowanych roztworów [g];  $f_{powt}$  – współczynnik powtarzalności metody;  $f_{odzysk}$  – współczynnik odzysku metody. Oszacowana została także wartość niepewności rozszerzonej zaproponowanego postępowania analitycznego.

##### Zdefiniowanie i identyfikacja źródeł niepewności

Podczas oznaczeń platyny, palladu i złota w badanych próbkach geologicznych techniką GF AAS po wstępnym wzbogaceniu analitów na materiałach z odwzorowaniem jonowym zmierzona zawartość zależała od czynników takich jak: dokładność ważenia próbek oraz adsorbentów, sposób przygotowania próbki, dokładność odmierzenia objętości kwasów potrzebnych do przygotowania roztworu

dozowanego do atomizera, jakości wzorców, sposobu kalibracji, odzysku analitu oraz precyzji uzyskiwanych odczytów.

Do obliczenia poszczególnych wartości niepewności standardowych wykorzystano dane doświadczalne (składniki niepewności typu A) oraz dane umieszczone w certyfikatach dostarczonych przez producentów używanej aparatury i sprzętu (składniki niepewności typu B). Składniki niepewności przedstawiono w formie niepewności standardowej, równej wartości odchylenia standardowego liczonego dla każdego składnika wpływającego na wynik.

#### **Obliczenie niepewności standardowej związanej z użyciem kolb i pipet ( $u(V)$ )**

Wielkość niepewności standardowej wynikającej z używania kolb i pipet związana jest z następującymi składowymi: niepewnością pojemności kolby lub pipety ( $u_V$ ) (niepewność typu B), niepewnością wynikającą z różnicy temperatur przeprowadzanej kalibracji oraz użytkowania naczyń ( $u_T$ ) (niepewność typu B), a także powtarzalnością użycia określonego naczynia ( $u_{powt}$ ) (niepewność typu A). Wartość niepewności wynikającej z ostatniego z wymienionych czynników nie została uwzględniona w niepewności standardowej związanej z użyciem kolb i pipet, ponieważ uwzględniono ją w niepewności powtarzalności całej procedury analitycznej.

Niepewność standardowa pojemności kolby i pipety została wyliczona poprzez zastosowanie rozkładu trójkątnego bazując na danych otrzymanych od producentów używanego sprzętu analitycznego według następującego równania:

$$u_V = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (16)$$

gdzie:  $u_V$  – niepewność standardowa związana z pojemnością kolby lub pipety;  $a$  – połowa szerokości przedziału  $(-a, +a)$ .

Niepewność standardowa związana z różnicą temperatur została obliczona na podstawie następującego wzoru:

$$u_T = \frac{(V \cdot \alpha_{H_2O} \cdot \Delta T)}{\sqrt{3}} \quad (17)$$

gdzie:  $u_T$  – niepewność standardowa związana z temperaturą;  $V$  – objętość kolby lub pipety [mL];  $\Delta T$  – różnica temperatur [°C],  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ ;  $\alpha_{H_2O}$  – współczynnik rozszerzalności cieplnej wody [mL/°C] ( $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mL } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Następnie, zgodnie z prawem propagacji, obliczono niepewność standardową związaną z użyciem kolb i pipet  $u(V)$



$$u(V) = \sqrt{[u_V]^2 + [u_T]^2} \quad (18)$$

Ponadto obliczone zostały względne niepewności standardowe, poprzez podzielenie wartości  $u(V)$  przez nominalną objętość danego naczynia. Wartości niepewności standardowych naczyń miarowych zebrano w Tabeli 33.

**Tabela 33.** Wartości niepewności standardowych stosowanych naczyń miarowych.

| Rodzaj naczynia | Pojemność [mL] | a [mL] | $u_V$   | $u_T$   | $u(V)$  | $\frac{u(V)}{V}$ |
|-----------------|----------------|--------|---------|---------|---------|------------------|
| Kolba           | 10             | 0,025  | 0,01021 | 0,00606 | 0,01187 | 0,00119          |
|                 | 50             | 0,06   | 0,02449 | 0,03031 | 0,03897 | 0,00078          |
|                 | 100            | 0,1    | 0,04082 | 0,06062 | 0,07309 | 0,00073          |
| Pipeta          | 0,15           | 0,004  | 0,00163 | 0,00009 | 0,00164 | 0,01090          |
|                 | 0,5            | 0,004  | 0,00163 | 0,00030 | 0,00166 | 0,00332          |
|                 | 0,85           | 0,006  | 0,00245 | 0,00052 | 0,00250 | 0,00294          |
|                 | 1              | 0,006  | 0,00245 | 0,00061 | 0,00252 | 0,00252          |

#### Obliczenie niepewności standardowej związanej z objętością sporządzania roztworu dozowanego do atomizera ( $u(V_Z)$ )

Roztwory wykonane w celu oznaczeń złota, platyny i palladu wykonano poprzez zalanie 0,01 g adsorbentu z zaadsorbowanym analitem przy pomocy 0,15 mL 40% HF oraz 0,85 mL 5% HCl. W związku z tym na niepewność objętości sporządzania roztworu wpływ mają obydwie składowe. Zgodnie z danymi przedstawionymi powyżej niepewność względna w przypadku odmierzania 0,15 mL wynosi 0,00164, zaś dla objętości 0,85 mL wartość niepewności względnej jest równa 0,00250. Standardowa niepewność związana z objętością sporządzania roztworu dozowanego do atomizera obliczona została zgodnie z prawem propagacji niepewności w następujący sposób:

$$u(V_Z) = \sqrt{0,00164^2 + 0,0025^2} = 0,00299 \text{ mL}$$

$$\frac{u(V_Z)}{V_Z} = \frac{0,00299 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} = 0,00299$$

#### Obliczenie niepewności standardowej związanej z masą próbki ( $u(m_1)$ )

Wartość niepewności standardowej ważenia zależy od kalibracji wagi (czułości, liniowości) oraz powtarzalności ważenia. Składowa wynikająca z powtarzalności ważenia została uwzględniona w niepewności powtarzalności całej procedury, w związku z tym na tym etapie nie będzie uwzględniona. Z uwagi na fakt, że każde

systematyczne przesunięcie wagi ulega zniesieniu ze względu na wykonywanie pomiaru masy brutto oraz tary, składowa wynikająca z niepewności czułości wagi może zostać pominięta. W związku z tym niepewność ważenia związana jest jedynie z liniowością wskazań wagi, a więc ostatnim miejscem po przecinku jakie stosowana waga wskazuje ( $l=0,00001g$ ). Biorąc pod uwagę dwa pomiary masy oraz rozkład prostokątny, niepewność standardową masy obliczono następujący sposób:

$$u(m) = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{l}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (19)$$

$$u(m_1) = 0,000008 \text{ g}$$

$$\left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right) = 0,000016$$

**Obliczenie niepewności standardowej związanej z masą materiału z odwzorowaniem jonowym odważanego do adsorpcji jonów metali szlachetnych ( $u(m_2)$ )**

Masa materiału z odwzorowaniem jonowym zastosowanego do adsorpcji jonów metali szlachetnych z roztworzonych próbek geologicznych wynosiła 0,02 g. Względna niepewność standardowa dla tej masy została obliczona następująco:

$$\left(\frac{u(m_2)}{m_2}\right) = \frac{0,000008 \text{ g}}{0,02 \text{ g}} = 0,0004$$

**Obliczenie niepewności standardowej związanej z masą materiału z odwzorowaniem jonowym odważaną w celu wykonania roztworu dozowanego do atomizera ( $u(m_3)$ )**

W celu przygotowania roztworu dozowanego do atomizera odważano 0,01 g materiału z odwzorowaniem jonowym z zaadsorbowanym złotem, palladem lub platyną. Dla podanej masy względna niepewność standardowa wynosi:

$$\left(\frac{u(m_3)}{m_3}\right) = \frac{0,000008 \text{ g}}{0,01 \text{ g}} = 0,0008$$

**Obliczenie niepewności standardowej związanej z oznaczeniem zawartości metali szlachetnych w roztworze dozowanym do kuwety grafitowej ( $u(c_0)$ )**

- ✓ obliczenie niepewności związanej z przygotowaniem roztworów wzorcowych do kalibracji  $u(C_M)$

Robocze roztwory wzorcowe do oznaczeń złota, palladu i platyny wykonano poprzez kolejne rozcieńczenia roztworów wzorca podstawowego o stężeniu  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Niepewność stężeń roztworów wzorcowych deklarowana przez producenta wynosi  $\pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ , a więc zakładając rozkład prostokątny niepewność standardową stężenia roztworów podstawowych obliczono zgodnie z równaniem:

$$u(C_{wz}) = \frac{a}{\sqrt{3}} = 1,732 \text{ mg L}^{-1}$$

gdzie:  $u(C_{wz})$  – niepewność związana ze stężeniem wzorca,  $a$  – niepewność stężenia wzorca podana przez producenta ( $a = 3 \text{ mg/L}$ ).

### **Platyna**

Przygotowanie wzorca roboczego platyny o stężeniu  $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  odbyło się poprzez rozcieńczenie roztworu podstawowego o stężeniu  $1 \text{ g L}^{-1}$  w kolejnych stosunkach 1:100 i 1:10. W tym celu użyta została pipeta o pojemności 1 mL oraz kolby miarowe o pojemności 100 i 10 mL. Niepewność względną przygotowanego wzorca obliczono na podstawie wzoru:

$$\frac{u(C_{Pt})}{C_{Pt}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{wz})}{C_{wz}}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{100})}{V_{100}}\right)^2} = 0,00420$$

Bezwzględną wartość niepewności standardowej wzorca roboczego platyny obliczono następująco:

$$u(C_{Pt}) = 1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \cdot 0,00420 = 4,20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

### **Pallad i złoto**

Wzorce robocze palladu i złota o stężeniach  $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  wykonano w analogiczny sposób. W tym celu podstawowe roztwory wzorców o stężeniach  $1 \text{ g L}^{-1}$  rozcieńczono kolejno w stosunku 1:50 oraz 1:100, stosując pipetę o pojemności 1 mL oraz kolby miarowe o pojemności 50 i 100 mL. Niepewność względną otrzymanych w ten sposób wzorców obliczono według następującego wzoru:

$$\frac{u(C_{Pd})}{C_{Pd}} = \frac{u(C_{Au})}{C_{Au}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{wz})}{C_{wz}}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{50})}{V_{50}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{100})}{V_{100}}\right)^2} = 0,00410$$

Bezwzględną wartość niepewności standardowej wzorca roboczego palladu oraz złota obliczono następująco:

$$u(C_{Pd}) = u(C_{Au}) = 200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \cdot 0,00410 = 0,820 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

- ✓ Obliczenie niepewności związanej z wyznaczeniem stężenia w oparciu o krzywą kalibracyjną  $u(c_0')$

Niepewność wynikającą z wyznaczenia stężenia w oparciu o krzywą kalibracyjną wyznaczono na podstawie równania:

$$u(c_0') = \frac{S}{B} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \quad (20)$$

gdzie:  $S$  – reszkowe odchylenie standardowe,  $B$  – nachylenie krzywej kalibracyjnej,  $p$  – liczba pomiarów do oznaczenia  $c_0$ ,  $n$  – liczba pomiarów do kalibracji,  $c_0$  – stężenie oznaczanego składnika,  $\bar{c}$  – średnia wartość stężenia różnych roztworów kalibracyjnych,  $S_{xx}$  – parametr obliczany następująco:

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 \quad (21)$$

Reszkowe odchylenie standardowe obliczono według wzoru:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=0}^n [A_j - (B_0 - B_1 \cdot c_j)]^2}{n-2}} \quad (22)$$

gdzie:  $A_j$  – wartość absorbancji uzyskiwana dla  $j$ -tego pomiaru,  $B_0$  – wyraz wolny równania krzywej kalibracyjnej,  $j$  – wskaźnik numeru pomiaru do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej.

W Tabeli 34 przedstawiono obliczone wartości względnych i bezwzględnych niepewności związanych z wyznaczeniem stężenia w oparciu o krzywą kalibracyjną oraz wartości wyznaczanych stężeń. Ponadto w Tabeli umieszczono standardowe niepewności dotyczące stężenia platyny, palladu i złota wyznaczone w oparciu o prawo propagacji na podstawie następującego wzoru:

$$\frac{u(C_0)}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{u(C_M)}{C_M}\right)^2 + \left(\frac{u(C_0')}{C_0'}\right)^2} \quad (23)$$

**Tabela 34.** Względne i bezwzględne niepewności związane z wyznaczaniem stężeń w oparciu o krzywą kalibracyjną oraz wartości wyznaczonych stężeń.

| Pierwiastek | $C_0'$ [μg/L] | $u(c_0')$ [μg/L] | $\frac{u(c_0')}{c_0'}$ | $u(C_0)$ [μg/L] | $\frac{u(C_0)}{C_0}$ |
|-------------|---------------|------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| Platyna     | 46,3          | 0,0119           | 0,00026                | 0,195           | 0,00421              |
| Pallad      | 29,3          | 0,0998           | 0,00341                | 0,156           | 0,00533              |
| Złoto       | 60,3          | 0,0102           | 0,00017                | 0,247           | 0,00410              |

### Obliczenie niepewności standardowej związanej z powtarzalnością procedury analitycznej ( $u(f_{powt.})$ )

Niepewność standardowa wynikająca z powtarzalności procedury analitycznej może zostać obliczona na podstawie postępowania statystycznego, ze względu na to, że należy ona do składowych niepewności typu A. W związku z powyższym jest ona obliczana na podstawie uzyskanych odchyłeń standardowych z pięciu niezależnych wyników oznaczeń.

$$u(f_{powt.}) = SD \quad (24)$$

gdzie SD – odchylenie standardowe.

W Tabeli 35 zamieszczono obliczone średnie wyniki oznaczeń poszczególnych metali szlachetnych dla  $n = 5$  powtórzeń oraz wartości względnej standardowej niepewności powtarzalności:

**Tabela 35.** Wartości oznaczeń metali oraz względna standardowa niepewność powtarzalności.

| Pierwiastek | Zawartość $C$ [ $\mu\text{g/g}$ ] | $SD$ [ $\mu\text{g/g}$ ] | $\frac{u(f_{powt.})}{C}$ |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Platyna     | 0,280                             | 0,011                    | 0,0392                   |
| Pallad      | 0,236                             | 0,009                    | 0,0381                   |
| Złoto       | 2,36                              | 0,074                    | 0,0314                   |

### Obliczenie niepewności standardowej związanej z odzyskiem analitu ( $u(f_{odzysk})$ )

Względną niepewność odzysku platyny, palladu oraz złota wyznaczono, biorąc pod uwagę wartości odzysku oraz podane wartości odniesienia ich niepewności rozszerzonej zgodnie z następującą zależnością:

$$\frac{u(f_{odzysk})}{f_{odzysk}} = \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{CRM})}{C_{CRM}}\right)^2} \quad (25)$$

gdzie:  $C$  – zawartość analitu otrzymana na podstawie wykonanych pomiarów,  $C_{CRM}$  – zawartość analitu odczytana z certyfikatu.

Niepewność standardową związaną z zawartością analitu uzyskaną na podstawie wykonanych pomiarów obliczono z poniższego wzoru:

$$u(C) = \frac{SD}{\sqrt{n}} \quad (26)$$

Gdzie:  $SD$  – odchylenie standardowe,  $n$  – liczba niezależnych pomiarów ( $n=5$ ).

Wartość niepewności standardowej wartości odniesienia określono dzieląc jej niepewność rozszerzoną ( $U(C_{CRM})$ ) przez współczynnik rozszerzenia  $k$  ( $k = 2$ , dla  $P = 95\%$ ):

$$u(C_{CRM}) = \frac{U(C_{CRM})}{k} \quad (27)$$

Wartości odniesienia, ich standardowe niepewności oraz otrzymane wyniki oznaczeń poszczególnych metali szlachetnych wraz z ich standardowymi niepewnościami oraz wartości względne niepewności odzysku zestawiono w Tabeli 36.

**Tabela 36.** Wartości oznaczeń metali, ich standardowe niepewności oraz względne niepewności odzysku.

| Pierwiastek | $C_{CRM}$ [µg/g] | $u(C_{CRM})$ [µg/g] | $C$ [µg/g] | $u(C)$ [µg/g] | $\frac{u(f_{odzysk})}{f_{odzysk}}$ |
|-------------|------------------|---------------------|------------|---------------|------------------------------------|
| Platyna     | 0,285            | 0,0045              | 0,280      | 0,0054        | 0,0249                             |
| Pallad      | 0,235            | 0,006               | 0,236      | 0,0083        | 0,0435                             |
| Złoto       | 2,39             | 0,025               | 2,36       | 0,028         | 0,0158                             |

W następnym etapie przeprowadzono porównanie między wartościami certyfikowanymi, a oznaczonymi z ich niepewnościami, aby ocenić czy wartość odzysku platyny, palladu i złota uzyskana dla zastosowanej procedury analitycznej w sposób istotny różni się od wartości certyfikowanej. W tym celu obliczono bezwzględną różnicę pomiędzy średnią wartością zawartości analitu otrzymaną z pomiarów, a wartością certyfikowaną, oznaczono ją jako  $\Delta$ . Następnie obliczono połączoną niepewność wyniku i wartości certyfikowanej (tj. niepewność  $\Delta$ ) z następującego wzoru:

$$u_{\Delta} = \sqrt{(u_{f_{powt}})^2 + (u_{CRM})^2} \quad (28)$$

Następnie wyznaczono niepewność rozszerzoną  $U_{\Delta}$  dla przedziału ufności 95%. W tym celu pomnożono  $u_{\Delta}$  przez współczynnik rozszerzenia  $k$  ( $k=2$ ) i porównano z wartością  $\Delta$ . Wyniki zestawiono w Tabeli 37.

**Tabela 37.** Dane dotyczące porównania wyniku pomiaru z wartością certyfikowaną.

| Pierwiastek | $\Delta$ | $U_{\Delta}$ |
|-------------|----------|--------------|
| Platyna     | 0,005    | 0,012        |
| Pallad      | 0,001    | 0,011        |
| Złoto       | 0,030    | 0,078        |

Z powyższych wyników można wnioskować, że uzyskane wartości odzysku nie różnią się istotnie od wartości certyfikowanych, ponieważ wartości  $\Delta$  są mniejsze od wartości  $U_{\Delta}$ .

### Obliczenie względnej niepewności złożonej

Względną niepewność złożoną zawartości analitu w badanych próbkach geologicznych wyznaczono, korzystając z prawa propagacji niepewności. W tym celu zsumowano wariancje poszczególnych składników niepewności standardowych, zgodnie z zależnością:

$$\frac{u_c}{C} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_0}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_Z}}{V_Z}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_1}}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_2}}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_3}}{m_3}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{powt}}}{f_{powt}}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{odzysk}}}{f_{odzysk}}\right)^2}$$

(29)

gdzie:  $\frac{u_c}{C}$  – względna niepewność złożona zawartości pierwiastków w próbce [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ],

$\frac{u_{C_0}}{C_0}$  – względna niepewność standardowa oznaczenia stężenia w roztworze [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ],  $\frac{u_{V_Z}}{V_Z}$

– względna niepewność standardowa objętości roztworu uzyskanego po rozтворzeniu

krzemionki [mL],  $\frac{u_{m_1}}{m_1}$  – względna niepewność standardowa masy próbki [g],  $\frac{u_{m_2}}{m_2}$  –

względna niepewność standardowa masy SBA-15 w układzie adsorpcyjnym [g],  $\frac{u_{m_3}}{m_3}$

względna niepewność standardowa masy SBA-15 użytego do sporządzenia

dozowanego roztworu [g],  $\frac{u_{f_{powt}}}{f_{powt}}$  – względna niepewność standardowa współczynnika

powtarzalności metody,  $\frac{u_{f_{odzysk}}}{f_{odzysk}}$  – względna niepewność standardowa współczynnika

odzysku metody. Składowe niepewności zestawiono w Tabelach 38-40. Natomiast na

Rysunkach 100-102. zaprezentowano procentowy udział poszczególnych składników

niepewności w niepewności złożonej (budżet niepewności).

## Platyna

**Tabela 38.** Wartości elementów wejściowych  $x_i$  oznaczania platyny zaproponowaną procedurą analityczną wraz z bezwzględnymi i względnymi wartościami niepewności standardowych.

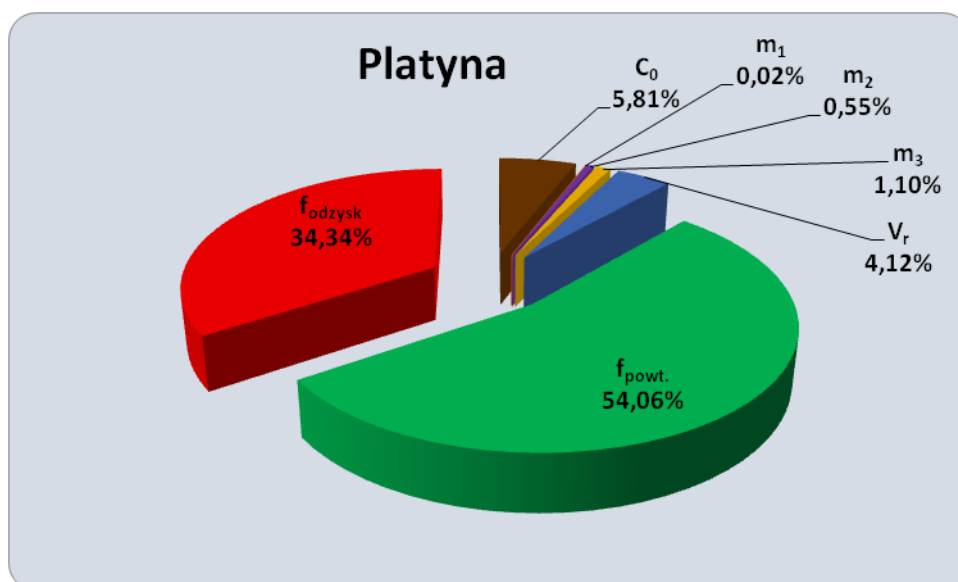
| Składnik $x_i$            | Wartość $x_i$ | $u(x_i)$  | $\frac{u_{x_i}}{x_i}$ |
|---------------------------|---------------|-----------|-----------------------|
| $C_0$ [ $\mu\text{g/L}$ ] | 46,3          | 0,195     | 0,00421               |
| $m_1$ [g]                 | 0,50002       | 0,0000080 | 0,000016              |
| $m_2$ [g]                 | 0,02002       | 0,0000080 | 0,00040               |
| $m_3$ [g]                 | 0,01011       | 0,0000080 | 0,00080               |
| $V_z$ [mL]                | 1             | 0,00299   | 0,00299               |
| $f_{\text{powt.}}$        | 1             | 0,0392    | 0,0392                |
| $f_{\text{odzysk}}$       | 1             | 0,0249    | 0,0249                |

Wartość względnej niepewności złożonej wynosi w przypadku oznaczeń platyny 0,04674, natomiast bezwzględna wartość niepewności złożonej ( $u_c$ ) wynosi 0,01332  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Obliczona została także wartość rozszerzonej niepewności wyniku oznaczenia, według następującego wzoru:

$$U = k \cdot u_c = 0,02664 \mu\text{g g}^{-1}$$

gdzie  $k$  – współczynnik rozszerzenia równy 2 dla poziomu ufności 95%.

Względna niepewność rozszerzona wyniosła 0,09347.



**Rysunek 100.** Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości platyny.

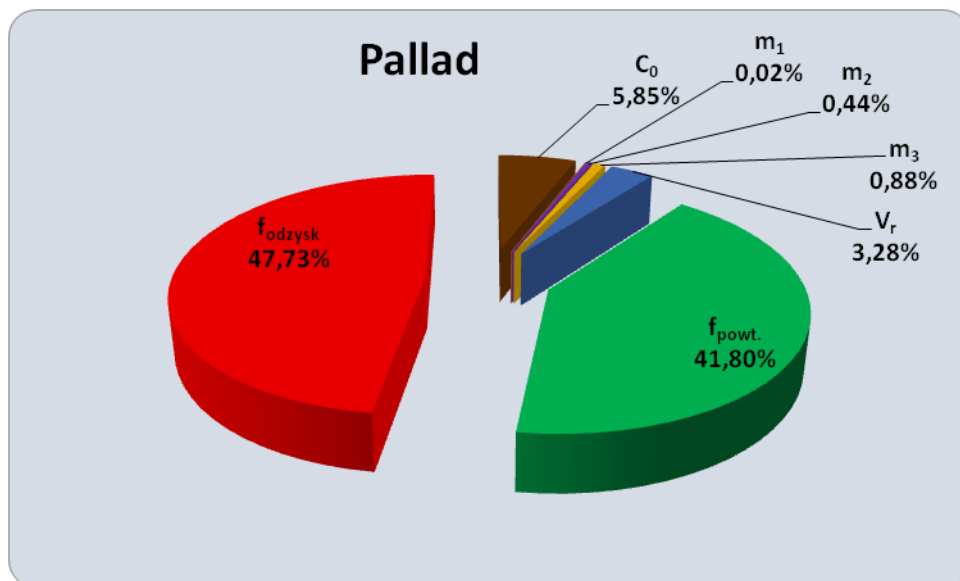


## Pallad

Niepewność złożona obliczona na podstawie przeprowadzonych oznaczeń palladu przyjmuje wartość 0,05816, bezwzględna niepewność złożona wynosi 0,01367  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Rozszerzona niepewność wyniku oznaczenia palladu ma wartość 0,02733  $\mu\text{g g}^{-1}$ , a względna niepewność rozszerzona: 0,09114.

**Tabela 39.** Wartości elementów wejściowych  $x_i$  oznaczania palladu zaproponowaną procedurą analityczną wraz z bezwzględnymi i względnymi wartościami niepewności standardowych.

| Składnik $x_i$            | Wartość $x_i$ | $u(x_i)$  | $\frac{u_{x_i}}{x_i}$ |
|---------------------------|---------------|-----------|-----------------------|
| $C_0$ [ $\mu\text{g/L}$ ] | 29,3          | 0,156     | 0,00533               |
| $m_1$ [g]                 | 0,49979       | 0,0000080 | 0,000016              |
| $m_2$ [g]                 | 0,02009       | 0,0000080 | 0,00040               |
| $m_3$ [g]                 | 0,01008       | 0,0000080 | 0,00080               |
| $V_z$ [mL]                | 1             | 0,00299   | 0,00299               |
| $f_{\text{powt.}}$        | 1             | 0,0381    | 0,0381                |
| $f_{\text{odzysk}}$       | 1             | 0,0435    | 0,0435                |



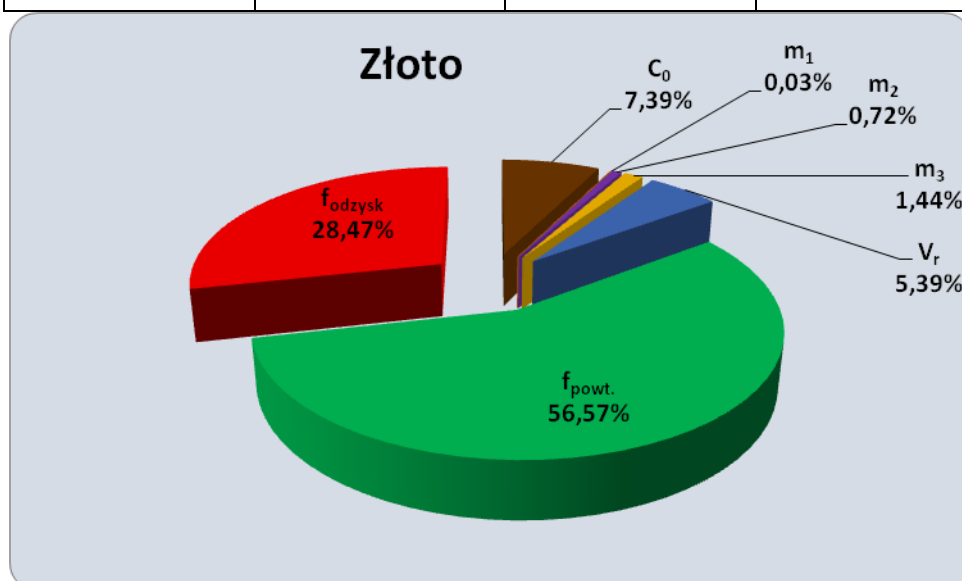
**Rysunek 101.** Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości palladu.

## Złoto

Wartość względnej niepewności złożonej wynosi w przypadku oznaczeń złota 0,03553, natomiast bezwzględna wartość niepewności złożonej wynosi  $0,08491 \mu\text{g g}^{-1}$ . Obliczona została także wartość rozszerzonej niepewności wyniku oznaczenia:  $0,1698 \mu\text{g g}^{-1}$  oraz względna niepewność rozszerzona: 0,05551.

**Tabela 40.** Wartości elementów wejściowych  $x_i$  oznaczania złota zaproponowaną procedurą analityczną wraz z bezwzględnymi i względnymi wartościami niepewności standardowych.

| Składnik $x_i$            | Wartość $x_i$ | $u(x_i)$  | $\frac{u_{x_i}}{x_i}$ |
|---------------------------|---------------|-----------|-----------------------|
| $C_0$ [ $\mu\text{g/L}$ ] | 60,3          | 0,247     | 0,00410               |
| $m_1$ [g]                 | 0,50011       | 0,0000080 | 0,000016              |
| $m_2$ [g]                 | 0,01999       | 0,0000080 | 0,00040               |
| $m_3$ [g]                 | 0,01006       | 0,0000080 | 0,00080               |
| $V_z$ [mL]                | 1             | 0,00299   | 0,00299               |
| $f_{\text{powt.}}$        | 1             | 0,0314    | 0,0314                |
| $f_{\text{odzysk}}$       | 1             | 0,0158    | 0,0158                |



**Rysunek 102.** Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości złota.

### 10.4.3. Oznaczenie zawartości platyny, palladu i złota w certyfikowanych materiałach odniesienia oraz próbkach gleb

Opisaną procedurę wykorzystano do oznaczenia platyny, palladu i złota w próbkach rzeczywistych, którymi były łupki miedzionośne i skały magmowe oraz w certyfikowanych materiałach odniesienia. Proces adsorpcji platyny, palladu i złota obecnych w roztworach otrzymanych po mineralizacji próbek stałych prowadzono

w układzie statycznym składającym się z 0,02 g materiału Pt(IV)S1, Pd(II)S1 lub Au(III)S1 oraz 50 mL roztworu otrzymanego na drodze mineralizacji badanych materiałów. Oznaczenia Pt, Pd i Au prowadzono klasyczną techniką GF AAS po przeprowadzeniu adsorbentu zawierającego wzbogacone jony oznaczonych metali w postaci roztworu zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 5.4. Uzyskane wyniki oznaczeń zawartości platyny, palladu i złota zestawiono w Tabeli 41. Otrzymane za pomocą zaproponowanej procedury analitycznej wyniki wykazywały zadowalający stopień zgodności z wartościami certyfikowanymi.

**Tabela 41.** Wyniki oznaczeń platyny, palladu i złota w certyfikowanych materiałach odniesienia oraz próbkach rzeczywistych.

| Badana próbka |                                                   | Platyna           | Pallad             | Złoto               |
|---------------|---------------------------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| Ma 2b         | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | -                 | -                  | $2,36 \pm 0,12$     |
|               | Wartość certyfikowana<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] | -                 | -                  | $2,39 \pm 0,05$     |
| SRM-886       | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | -                 | -                  | $8,85 \pm 0,31$     |
|               | Wartość certyfikowana<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] | -                 | -                  | $8,25 \pm 0,13$     |
| WPR I         | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | $0,280 \pm 0,031$ | $0,235 \pm 0,019$  | $0,0434 \pm 0,0096$ |
|               | Wartość certyfikowana<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] | $0,285 \pm 0,012$ | $0,235 \pm 0,009$  | $0,0422 \pm 0,0064$ |
| UMT 1         | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | $0,121 \pm 0,015$ | $0,113 \pm 0,0059$ | $0,051 \pm 0,009$   |
|               | Wartość certyfikowana<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] | $0,129 \pm 0,005$ | $0,106 \pm 0,0013$ | $0,048 \pm 0,002$   |
| SARM-7        | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | $3,72 \pm 0,067$  | $1,53 \pm 0,059$   | $0,2859 \pm 0,0229$ |
|               | Wartość certyfikowana<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] | $3,75 \pm 0,045$  | $1,53 \pm 0,032$   | $0,310 \pm 0,016$   |
| POLK I        | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | $0,394 \pm 0,027$ | $0,272 \pm 0,013$  | $0,590 \pm 0,047$   |
| POLK II       | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | $0,592 \pm 0,031$ | $0,661 \pm 0,052$  | $0,604 \pm 0,039$   |
| PIG 1         | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | $0,420 \pm 0,028$ | $1,54 \pm 0,073$   | $0,249 \pm 0,017$   |
| PIG 2         | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | $0,301 \pm 0,025$ | -                  | $0,159 \pm 0,009$   |
| PIG 3         | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | $0,260 \pm 0,024$ | $0,410 \pm 0,032$  | $0,239 \pm 0,014$   |
| PIG 4         | Wartość oznaczona<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]     | $0,269 \pm 0,027$ | $1,68 \pm 0,081$   | $0,073 \pm 0,008$   |

## Podsumowanie i wnioski

Badania objęte tematem pracy doktorskiej dotyczyły syntezy, charakterystyki oraz zastosowania modyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do wydzielania oraz wzbogacania śladowych ilości platyny, palladu oraz złota z roztworów otrzymanych w wyniku kwasowej mineralizacji próbek geologicznych, a następnie opracowania procedury i ich oznaczenia techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją elektrotermiczną.

Praca składa się z części literaturowej oraz doświadczalnej. W pierwszym rozdziale części literaturowej przedstawiono charakterystykę uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych z odwzorowaniem jonowym, zwracając szczególną uwagę na sposób syntezy tego typu materiałów. Zaprezentowane zostały także informacje dotyczące uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych ze szczególnym uwzględnieniem metod ich otrzymywania oraz modyfikacji. W drugim rozdziale części literaturowej omówiono metody badania właściwości materiałów z odwzorowaniem jonowym skupiając się zarówno na metodach badań właściwości fizykochemicznych, jak i właściwości sorpcyjnych. W trzecim rozdziale części literaturowej przedstawiono przegląd zastosowań materiałów z odwzorowaniem jonowym. W czwartym rozdziale części literaturowej opisano występowanie, właściwości i zastosowania platyny, palladu oraz złota, podkreślono także negatywny wpływ tych pierwiastków na organizmy żywe. W obszerny sposób przedstawiono także literaturowy przegląd metod wzbogacania omawianych pierwiastków z roztworów wodnych, opierających się na zjawisku współstrącania i technikach ekstrakcyjnych oraz oznaczania metali szlachetnych metodami AAS, ICP-OES i ICP-MS.

W części doświadczalnej przedstawiono warunki syntezy i charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowanymi jonami Pt(IV), Pt(II), Pd(II) oraz Au(III). Zaprezentowano wyniki badań dotyczące adsorpcji na badanych materiałach jonów Pt(II), Pt(IV), Pd(II) i Au(III) z roztworów wodnych. Wybrane materiały zastosowano do wzbogacenia jonów platyny(IV), palladu(II) oraz złota(III) przed ich oznaczeniem techniką GF AAS w próbkach geologicznych.

Modyfikowane materiały typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym otrzymywano w wyniku współkondensacji tetraetoksylanu

i tiocyjanatopropylotrietoksylanu w obecności odpowiedniego jonu metalu szlachetnego (Pt(II), Pt(IV), Pd(II) oraz Au(III)). TEOS stanowił źródło krzemionki, natomiast TCTES stosowano w celu wprowadzenia grup rodankowych w strukturę syntezowanych materiałów. W celach porównawczych stosowano różne stosunki molowe TEOS:TCTES (19:1, 18:2, 16:4) lub różnicowano ilość dodawanego metalu (w zakresie 0,01-1 mmol jonu metalu w przeliczeniu na 1 mmol TCTES). Równolegle do materiałów z odwzorowaniem jonowym syntezowano ich odpowiedniki niezawierające odwzorowania jonów metali.

Na podstawie analizy izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu otrzymanych dla zsyntezowanych materiałów stwierdzono, że ich powierzchnia właściwa oraz średnica porów zmniejsza się wskutek wprowadzeniu w strukturę odwzorowania jonowego. Ponadto spadek wielkości tych parametrów jest tym większy, im większy jest dodatek monomeru funkcyjnego oraz im wyższe jest stężenie odwzorowywanych jonów metalu obecnych w roztworze reakcyjnym na etapie syntezy.

Wyniki badań XRD wskazują na spadek uporządkowania badanych materiałów będący wynikiem wprowadzenia w ich strukturę odcisku jonowego. Dodatkowo uporządkowanie struktur krzemionkowoorganicznych maleje wraz ze wzrostem dodatku ilości monomeru funkcyjnego oraz odwzorowywanego jonu w mieszaninie reakcyjnej.

Topografia zsyntezowanych materiałów została zbadana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie otrzymanych obrazów SEM wybranych materiałów stwierdzono, że wprowadzenie odwzorowania jonowego w ich strukturę, a także zmiana stosunku molowego TEOS:TCTES wpływają na morfologię badanych struktur. Warto podkreślić, że morfologia zmienia się także w zależności od rodzaju odciskanego jonu. Materiał Pt(II)S<sub>2</sub> ma morfologię analogiczną do materiału kontrolnego, w materiale Pd(II)S<sub>2</sub> uporządkowanie otrzymanej struktury zmniejsza się, podczas gdy w materiale Au(III)S<sub>2</sub> ułożenie uzyskanej struktury jest chaotyczne i nieregularne. Także wzrost ilości monomeru funkcyjnego dodawanego na etapie syntezy materiałów z odwzorowaniem jonowym skutkuje pogorszeniem uporządkowania uzyskanych adsorbentów.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera umożliwia identyfikację określonych grup funkcyjnych na powierzchni uzyskanych materiałów. Analiza uzyskanych widm FT-IR potwierdza obecność grup charakterystycznych dla materiałów krzemionkowych, jak i wbudowanie się grup funkcyjnych w strukturę materiałów z odwzorowaniem jonowym w sposób analogiczny do materiałów kontrolnych. Występowanie rodankowej grupy funkcyjnej w strukturze badanych materiałów potwierdza obecność pasma, na wszystkich otrzymanych widmach, przy liczbie falowej około  $2160\text{ cm}^{-1}$ , które jest efektem drgania rozciągającego C=N w ugrupowaniu -SCN, a także pasmo przy liczbie falowej około  $1420\text{ cm}^{-1}$ , które odpowiada drganiu zginającemu N-CH<sub>2</sub>. Obraz widm otrzymanych dla materiałów z odwzorowaniem jonowym jest analogiczny do uzyskanych widm kontrolnych.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymanych materiałów techniką spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X potwierdzić można obecność grup funkcyjnych -SCN we wszystkich badanych materiałach z odwzorowaniem jonowym, jak i w materiałach kontrolnych, niezależnie od stosowanego w trakcie syntezy stosunku molowego TEOS:TCTES. W większości materiałów siarka związana jest jedynie w ugrupowaniu rodankowym, jedynym wyjątkiem jest materiał z odwzorowanymi jonami Au(III), na którym zaobserwować można trzy dublety pochodzące od siarki odpowiadające siarce związanej z węglem wiązaniem podwójnym, siarce w ugrupowaniu C-S-CN oraz siarce w postaci siarczanu(VI). Prawdopodobnie wynika to z faktu, iż złoto jest najsilniejszym utleniaczem spośród stosowanych metali i redukując się, częściowo utlenia obecne w materiale grupy funkcyjne.

W celu określenia analitycznej przydatności uzyskanych modyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do wzbogacania jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z roztworów otrzymanych po mineralizacji próbek geologicznych przeprowadzono szereg badań modelowych.

W celu określenia warunków zapewniających optymalną adsorpcję jonów Pt(II), Pt(IV), Pd(II) i Au(III) na badanych materiałach zbadano wpływ pH roztworu na wartości adsorpcji tych pierwiastków. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zakres pH zapewniający najwyższe wartości adsorpcji zmienia się po wprowadzeniu odwzorowania jonowego w strukturę modyfikowanych materiałów

typu SBA-15, jest zróżnicowany dla badanych jonów, a także może zmieniać się w niewielkim stopniu wraz ze zmianą stosunku molowego TEOS:TCTES. W przypadku jonów Pt(IV) najefektywniejsza adsorpcja miała miejsce w zakresach pH w stanie równowagi: 2,0-3,1, 2,4-4,4 oraz 1-3,3, odpowiednio dla Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 oraz Pt(IV)S3. Natomiast adsorpcja jonów Pt(II) najefektywniej zachodziła w zakresach pH równowagowego 1,5-3,3 1,5-5,4 oraz 1,5-3,4 kolejno dla Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3. W przypadku jonów palladu(II) adsorpcja na materiałach Pd(II)S1, Pd(II)S2 oraz Pd(II)S3 była efektywna w całym badanym zakresie pH, natomiast dla materiałów Pd(II)S4 i Pd(II)S5 (materiały o mniejszym dodatku jonów palladu(II) na etapie syntezy) optymalne wartości pH w stanie równowagi mieszczą się w zakresie 2,5-3,0, co świadczy o tym, że na uzyskane wyniki wpływ ma także ilość odciskanego jonu dodanego na etapie syntezy. Materiały z odwzorowanymi jonami złota(III) efektywnie adsorbowały jony Au(III) w zakresach pH równowagowego 0,6-3,8, 2,0-3,9 i 1,0-3,9 odpowiednio dla Au(III)S1, Au(III)S2 i Au(III)S3. We wszystkich badanych przypadkach materiały kontrolne charakteryzowały się węższymi zakresami pH początkowego przy którym uzyskiwana była efektywna adsorpcja niż odpowiadające im materiały z odwzorowaniem jonowym.

Na podstawie wyników analiz przeprowadzonych techniką XPS badanych materiałów wykonywanych przed i po adsorpcji jonów Pt(II), Pt(IV), Pd(II) i Au(III) można wnioskować o mechanizmach adsorpcji, które były zróżnicowane dla badanych jonów metali. W przypadku jonów Pt(IV) znaczna część platyny uległa redukcji do Pt(II). Proces ten skutkuje pojawieniem się dodatkowego sygnału na widmie szczegółowym azotu, świadczącym o jego utlenianiu się do formy N-O. Na podstawie badań XPS materiału Pt(II)S1 wykonanych po adsorpcji jonów Pt(II) można stwierdzić, że większość platyny obecna jest w postaci Pt(II), jednak ok. 25% to forma Pt(IV). Prawdopodobnie przed etapem adsorpcji, ze względu na długą kinetykę adsorpcji, dochodzi do utlenienia jonów Pt(II) do jonów Pt(IV). W związku z tym można przypuszczać, że następnie jony Pt(IV) podczas adsorpcji ulegają redukcji, równocześnie utleniając azot, co potwierdza dodatkowy sygnał obecny na widmie azotu po adsorpcji. W przypadku jonów Pd(II) pozostają one na drugim stopniu utleniania, jednak zaobserwować można dodatkowe sygnały na widmie szczegółowym siarki, które świadczą o obecności siarczków, w związku z tym wnioskować można, że część jonów palladu(II)

adsorbowana jest na powierzchni w postaci siarczków. Na podstawie analizy sygnałów na widmie szczegółowym pochodzących od form specyjalnych złota, po jego adsorpcji na badanych materiałach można stwierdzić, że występuje ono zarówno w postaci metalicznej, jak i na I oraz III stopniu utlenienia. Ze względu na fakt, iż formą dominującą jest złoto metaliczne, stwierdzić można, że adsorpcja związana jest z procesem jego redukcji, który z kolei powiązany jest z reakcją dysproporcjonowania siarki oraz utlenianiem azotu obecnego w grupach funkcyjnych.

Na podstawie analizy wyników badań kinetyki adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) oraz Au(III) na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym i materiałach kontrolnych można wnioskować, że we wszystkich badanych przypadkach wprowadzenie odwzorowania w strukturę skutkuje skróceniem czasu potrzebnego do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. Niestety, w większości układów adsorpcja wciąż jest procesem powolnym. Najkrótsze czasy potrzebne do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej uzyskano dla jonów złota(III), są to 3, 6 i 1 h odpowiednio dla Au(III)S1, Au(III)S2 oraz Au(III)S3. W przypadku adsorpcji jonów palladu(II) równowaga ustala się po 4, 21, 21, 2,5 oraz 2,3 odpowiednio dla materiałów Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, Pd(II)S4 i Pd(II)S5. Najdłuższe czasy ustalania się równowagi adsorpcyjnej otrzymano dla materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(IV) wynosiły one 100, 47 i 20 h kolejno dla Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3. W przypadku jonów Pt(II) na materiałach Pt(II)S1, Pt(II)S2 oraz Pt(II)S3 konieczne było odpowiednio 4, 48 oraz 3,5 h wytrząsanie. Prawdopodobnie wynika to z faktu, iż kinetyka tworzenia powierzchniowych kompleksów platyny jest znacznie wolniejsza od kinetyki tworzenia kompleksów palladowych.

Z przeprowadzonych badań kinetycznych adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) na materiałach z odwzorowaniem jonowym wynika, że we wszystkich przypadkach kinetyka adsorpcji może być opisana równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu. W materiałach bez odwzorowania jonowego kinetyka adsorpcji zachodzi według równania kinetycznego pseudo-pierwszego rzędu w przypadku jonów Pt(II) i Pt(IV), natomiast dla jonów Pd(II) i Au(III) opisywana jest równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu.

Wykazano, że wprowadzenie odwzorowania jonowego w strukturę badanych materiałów znacznie zmniejsza wpływ jonów chlorkowych i azotanowych(V) na



adsorpcję Pt(II), Pt(IV), Pd(II) i Au(III), a w niektórych przypadkach eliminuje go całkowicie. Ponadto, badania selektywności modyfikowanych materiałów typu SBA-15 względem odciskanych jonów w obecności jonów konkurencyjnych dowiodły, że wprowadzenie odwzorowania jonowego skutkuje otrzymaniem wyższych współczynników podziału i współczynników selektywności względem odwzorowywanych jonów w porównaniu do materiałów kontrolnych we wszystkich badanych układach. W przypadku materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(IV) najwyższe względne współczynniki selektywności względem jonów Pt(IV) otrzymano dla adsorbentu zsyntezowanego w stosunku molowym TEOS:TCTES 19:1 i wynosiły one 1,52; 280 i 5500 odpowiednio dla układów w których jonami konkurencyjnymi były jony Pd(II), Ru(III) i Au(III). Dla adsorbentów z odwzorowanymi jonami Pt(II) najwyższe współczynniki selektywności uzyskano w przypadku Pt(II)S1, gdzie względne współczynnik selektywności miały wartości 2,92; 26,9 oraz 56,0 odpowiednio dla układów w których jonami konkurencyjnymi były jony Pd(II), Ru(III) i Au(III). Wśród materiałów z odwzorowanymi jonami Au(III) najwyższą selektywność względem tych jonów wykazywał Au(III)S1, którego względne współczynniki selektywności wynosiły 72,5; 16,2 i 35,8 dla układów zawierających jako jony konkurencyjne odpowiednio Pt(IV), Ru(III) i Pd(II). W przypadku badania materiałów z odwzorowanymi jonami Pd(II), w układach gdzie jonami konkurencyjnymi były jony Pt(IV) i Ru(III) najwyższe względne współczynniki selektywności względem jonów Pd(II) uzyskano dla materiału Pd(II)S4 (48,6 oraz 494 odpowiednio dla układów z jonami Pt(IV) i Ru(III)). Natomiast w układzie, gdzie rolę jonów konkurencyjnych pełniły jony Au(III) najwyższą selektywność wykazywał materiał Pd(II)S1 ( $k'=21,4$ ).

Do wszystkich otrzymanych izoterm adsorpcji zastosowany może zostać model Langmuira, badane układy spełniają równanie izotermi Langmuira, co zgodnie z ideą odwzorowania świadczy o monowarstwowej adsorpcji na centrach adsorpcyjnych. Na podstawie analizy izoterm adsorpcji jonów Pt(II), Pt(IV), Pd(II) i Au(III) na otrzymanych materiałach wykazano, że dla wszystkich badanych jonów metali po wprowadzeniu w strukturę materiałów odwzorowania jonowego uzyskiwane są wysokie pojemności adsorpcyjne. Stwierdzono, że pojemności adsorpcyjne badanych materiałów rosną wraz ze wzrostem ilości monomeru funkcyjnego oraz wielkości dodatku odciskanego jonu na etapie syntezy. Uzyskane pojemności adsorpcyjne w stosunku do jonów Pt(IV)

wynoszą 175, 129 i 88 mg g<sup>-1</sup>, odpowiednio dla Pt(IV)S1, Pt(IV)S2 i Pt(IV)S3 i są one około 2, 8 oraz 6 razy wyższe w porównaniu do analogicznych materiałów kontrolnych. Pojemności adsorpcyjne otrzymane dla jonów Pt(II) wynoszą 75, 64 i 111 mg g<sup>-1</sup>, odpowiednio dla Pt(II)S1, Pt(II)S2 i Pt(II)S3, natomiast pojemności materiałów kontrolnych to 43, 10 i 45 mg g<sup>-1</sup>, kolejno dla S1, S2 i S3. W związku z powyższym, także dla jonów Pt(II) zaobserwować można znaczny wzrost powinowactwa względem badanych jonów po wprowadzeniu odwzorowania jonowego w strukturę materiałów. W przypadku jonów Pt(II) i Pt(IV) największą zmianę pojemności zaobserwować można dla stosunku molowego TEOS:TCTES 19:1. Pojemności adsorpcyjne względem jonów Pd(II) wynoszą 107, 82, 145 mg g<sup>-1</sup>, odpowiednio dla Pd(II)S1, Pd(II)S2, Pd(II)S3, co świadczy o wzroście pojemności adsorpcyjnych wraz ze wzrostem dodatku ilości TCTES na etapie syntezy. Na podstawie porównania pojemności adsorpcyjnych materiałów z odwzorowanymi jonami Pd(II) o zróżnicowanym dodatku tych jonów na etapie syntezy można stwierdzić, że pojemność adsorpcyjna rośnie wraz ze wzrostem stężenia jonów Pd(II) w trakcie syntezy, ponieważ pojemności dla materiałów Pd(II)S2, Pd(II)S4, Pd(II)S5 wynoszą odpowiednio 82, 62, 47 mg g<sup>-1</sup>. Materiały bez odwzorowania jonowego miały pojemności adsorpcyjne 38, 10 i 50 mg g<sup>-1</sup> odpowiednio dla S1, S2 i S3, a więc wprowadzenie w strukturę odwzorowania jonów Pd(II) we wszystkich badanych przypadkach znacznie zwiększyło ich wartości. W przypadku jonów Au(III) efektywność ich odwzorowania była największa, pojemności materiałów kontrolnych, które wynosiły 65, 28 i 97 mg g<sup>-1</sup>, odpowiednio dla S1, S2 i S3 po wprowadzeniu odwzorowania wzrosły kolejno do 485, 230, 615 mg g<sup>-1</sup>. Uzyskanie tak wysokich pojemności adsorpcyjnych względem jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) oraz Au(III) stwarza możliwość zastosowania modyfikowanych materiałów typu SBA-15 z ich odwzorowaniem jonowym do komercyjnego odzyskiwania metali szlachetnych z próbek rzeczywistych np. gleb, wód.

Desorpcja różnych form specjacyjnych platyny, palladu i złota z modyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego i azotowego(V) charakteryzowała się niskimi wartościami i w żadnym z badanych układów nie uzyskano całkowitej ich desorpcji. Najbardziej efektywnym medium desorbującym okazał się roztwór tiomocznika w 5% kwasie chlorowodorowym. Zastosowanie tego odczynnika desorbującego pozwoliło na

uzyskanie desorpcji w zakresach 80-100, 92-99, 85-99 i 42-65% odpowiednio dla materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(IV), Pt(II), Pd(II) oraz Au(III). Najniższą efektywność desorpcji uzyskano dla złota, co wynika z odmiennego mechanizmu adsorpcji (redukcja złota do postaci metalicznej), a także różnic w powinowactwie jonów do roztworu tiomocznika.

Otrzymane wyniki badań adsorpcyjnych pozwoliły na wybranie materiałów przeznaczonych do wzbogacania jonów metali szlachetnych z rzeczywistych próbek geologicznych, po ich uprzednim rozтворzeniu. Do wzbogacania jonów Pt(IV), Pd(II) oraz Au(III) wytypowane zostały odpowiednio materiały Pt(IV)S1, Pd(II)S1 i Au(III)S1, ze względu na ich wysokie pojemności adsorpcyjne względem odwzorowywanych jonów oraz najwyższe współczynniki selektywności. Wzbogacone metale szlachetne oznaczano techniką GF AAS. Ze względu na brak możliwości ilościowej desorpcji analitów z powierzchni stosowanych materiałów z odwzorowaniem jonowym do atomizera wprowadzano roztwory otrzymane po rozтворzeniu adsorbentów za pomocą kwasu fluorowodorowego. Działanie to pozwoliło na uniknięcie interferencji związanych z obecnością krzemu, które występowały podczas dozowania zawiesiny.

Analiza przeprowadzonych badań wstępnych dotyczących optymalizacji etapu wzbogacania, parametrów prowadzenia oznaczeń techniką GF AAS oraz sposobu rozтворzenia i wprowadzenia próbki do atomizera umożliwiła opracowanie procedury analitycznej oznaczania platyny, palladu oraz złota w rzeczywistych próbkach geologicznych. Postępowanie analityczne obejmowało etap mineralizacji próbki przy użyciu wody królewskiej wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym. Następnie odparowanie nadmiaru kwasów i przeprowadzenie analitów w kompleksy chlorkowe, ze względu na fakt, że najwyższy poziom adsorpcji Pt(IV), Pd(II) i Au(III) obserwowano w warunkach, kiedy jony te występowały w postaci kompleksów chlorkowych. Kolejnym etapem było wzbogacenie metali szlachetnych na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym, po którym oddzielano adsorbent za pomocą sączenia i suszono go. Następnie na adsorbent działało 40% kwasem fluorowodorowym, a po jego całkowitym rozтворzeniu rozcieńczano kwas do stężenia 3%. Tak otrzymany roztwór wprowadzano do atomizera. Przedstawione postępowanie analityczne umożliwia osiągnięcie współczynnika wzbogacenia równego 50. W celu walidacji przedstawionej procedury analitycznej zawartość palladu, platyny

i złota oznaczono w certyfikowanych materiałach odniesienia pochodzenia geologicznego (UMT-1, WPR-1, Ma-2b, SRM886, SARM-7). Otrzymano zadowalającą zgodność uzyskanych wyników z wartościami umieszczonymi w certyfikatach. Oszacowano także wartości niepewności rozszerzonej zaproponowanego postępowania analitycznego, które wykazują wyższą wartość w porównaniu z przypisanymi wartościami certyfikowanymi. Wynika to z rozbudowanego etapu przygotowania próbki do oznaczenia, a także z niepewności związanej z odzyskiem i powtarzalnością.

## Literatura

1. Baghel A, Boopathi M, Singh B, Pandey P, Mahato TH, Gutch PK i in. Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper. *Biosens Bioelectron.* 2007;22(12):3326–34.
2. Dhakal RP, Ghimire KN, Inoue K. Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste. *Hydrometallurgy.* 2005;79(3–4):182–90.
3. Rao TP, Kala R, Daniel S. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics. *Anal Chim Acta.* 2006;578(2):105–16.
4. Polyakov MV, Adsorption properties and structure of silica gel. *Zhurnal Fizieskoj KhimiiAkademii SSSR.* 1931;2:799–805.
5. Dickey FH, The preparation of specific adsorbents. *Proc Natl Acad Sci USA.* 1949;35(5):227.
6. Pauling L, A theory of the structure and process of formation of antibodies\*. *J Am Chem Soc.* 1940;62(10):2643–2657.
7. Curti R, Colombo U, Chromatography of stereoisomers with tailor made compounds. *J Am Chem Soc.* 1952;74(15):3961.
8. Wulff G, Sarhan A, The use of polymers with enzyme-analogous structures for resolution of racemates. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1972; 11(4):341–4.
9. Takagishi T, Klotz MI, Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages. 1972; 11(2):483–91.
10. Nishide H, Tsuchida E, Selective adsorption of metal ions on poly(4-vinylpyridine) resins in which the ligand chain is immobilized by crosslinking. *Macromol Chem Phys.* 1976; 177(8):2295–310.
11. Sagiv J, Organized Monolayers by Adsorption. II. Molecular Orientation in Mixed Dye Monolayers Built on Anisotropic Polymeric Surfaces. *Isr J Chem.* 1979; 18(3–4):339–45.
12. Vlatakis G, Andersson IA, Mosbach K, Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting. *Nature.* 1993; 361:645–7.
13. Whitcombe MJ, Rodriguez ME, Villar P, Vulfson EN, A New Method for the Introduction of Recognition Site Functionality into Polymers Prepared by Molecular Imprinting: Synthesis and Characterization of Polymeric Receptors for Cholesterol. *J Am Chem Soc.* 1995; 117(27):7105–7111.
14. Sreenivasan K, Sivakumar R. Imparting recognition sites in poly (HEMA) for two compounds through molecular imprinting. *J Appl Polym Sci.* 1999;71(11):1823–1826.
15. Mafu LD, Msagati TAM, Mamba BB. Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization and applications. *Environ Sci Pollut Res.* 2013;20(2):790–802.
16. Wulff G, The Covalent and Other Stoichiometric Approaches. W: Yan M, Ramstrom O (eds) *Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology.* New York: Marcel Dekker; 2005. s. 59–92.
17. Vishnuvardhan V, Prathish KP, Naidu GRK, Prasada Rao T, Fabrication and topographical analysis of non-covalently imprinted polymer inclusion membranes for the selective sensing of pinacolyl methylphosphonate—A simulant of Soman. *Electrochimica Acta.* 2007;52(24):6922–8.

18. Yilmaz E, Schmidt RH, Mosbach K, The Noncovalent Approach. W: Yan M, Ramstrom O (eds) *Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology*. New York: Marcel Dekker; 2005. s. 25–58.
19. Mosbach K, Yu Y, Andersch J, Ye L, Generation of New Enzyme Inhibitors Using Imprinted Binding Sites: The Anti-Idiotypic Approach, a Step toward the Next Generation of Molecular Imprinting. *J Am Chem Soc*. 2001; 123(49):12420–1.
20. Caro E, Masqué N, Marcé RM, Borrull F, Cormack PA, Sherrington DC. Non-covalent and semi-covalent molecularly imprinted polymers for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from water samples. *J Chromatogr A*. 2002; 963(1):169–178.
21. Cacho C, Turiel E, Martín-Esteban A, Pérez-Conde C, Cimara C, Clean-up of triazines in vegetable extracts by molecularly-imprinted solid-phase extraction using a propazine-imprinted polymer. *Anal Bioanal Chem*. 2003; 376(4):491–6.
22. Cacho C, Turiel E, Martín-Esteban A, Ayala D, Pérez-Conde C. Semi-covalent imprinted polymer using propazine methacrylate as template molecule for the clean-up of triazines in soil and vegetable samples. *J Chromatogr A*. 2006; 1114(2):255–62.
23. Kirsch N, Whitcombe MJ, The Semi-Covalent Approach. W: Yan M, Ramstrom O (eds) *Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology*. New York: Marcel Dekker; 2005. s. 92–122.
24. Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K, Kato C, The Preparation of Alkyltriethylammonium–Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bull Chem Soc Jpn*. 1990;63(4):988–92.
25. Beck JS, Calabro DC, McCullen SB, Pelrine BP, Schmitt KD, Vartuli JC, Method for Functionalizing Synthetic Mesoporous Crystalline Material. U.S. Patent 2,069,722, 1992.
26. Vartuli JC, Schmitt KD, Kresge CT, Roth WJ, Leonowicz ME, McCullen SB i in. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chem Mater*. 1994;6(12):2317–2326.
27. Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J Am Chem Soc*. 1998;120(24):6024–6036.
28. Zhao D, Sun J, Li Q, Stucky GD, Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem Mater*. 2000;12(2):275–9.
29. Tangestaninejad S, Moghadam M, Mirkhani V, Mohammadpoorbaltoork I, Ghani K. Alkene epoxidation catalyzed by molybdenum supported on functionalized MCM-41 containing N–S chelating Schiff base ligand. *Catal Commun*. 2009;10(6):853–8.
30. Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*. 1992;359(6397):710–2.
31. Monnier A, Schüth F, Huo Q, Kumar D, Margolese D, Maxwell RS i in. Cooperative Formation of Inorganic–Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science*. 1993;261(5126):1299.

32. Hartmann M, Vinu A. Mechanical Stability and Porosity Analysis of Large-Pore SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves by Mercury Porosimetry and Organics Adsorption. *Langmuir*. 2002;18(21):8010–6.
33. Meynen V, Cool P, Vansant EF. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater*. 2009;125(3):170–223.
34. Hitz S, Prins R. Influence of template extraction on structure, activity, and stability of MCM-41 catalysts. *J Catal*. 1997;168(2):194–206.
35. Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD i in. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc*. 1992;114(27):10834–10843.
36. Chen C-Y, Burkett SL, Li H-X, Davis ME. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Mater*. 1993;2(1):27–34.
37. ALOthman Z, A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*. 2012;5(12):2874–902.
38. Sierra I, Pérez-Quintanilla D, Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: an approach to analytical applications. *Chem Soc Rev*. 2013;42(9):3792–807.
39. Inagaki S, Guan S, Fukushima Y, Ohsuna T, Terasaki O, Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks. *J Am Chem Soc*. 1999;121(41):9611–4.
40. Morihara K, Kurihara S, Suzuki J, Footprint Catalysis 1: A New Method For Designing „Tailor-Made” Catalysts With Substrate Specificity: Silica (Alumina) Catalysts For Butanolysis Of Benzoic Anhydride. *Bull Chem Soc Jpn*. 1988;61(11):3991–8.
41. Morihara K, Tanakawa E, Takeuchi Y, Miyazaki K, Yamamoto N, Sagawa Y i in. Footprint Catalysis 3: Inducible Alteration Of Substrate Specificities Of Silica(Alumina) Gel Catalysts For 2,4-Dinitrophenolysis Of Toluic Anhydrides By Footprint Imprinting. *Bull Chem Soc Jpn*. 1989;62(2):499–505.
42. Morihara K, Kurokawa M, Kamata Y, Shimada T, Enzyme-like enantioselective catalysis over chiral ‘molecular footprint’ cavities on a silica (alumina) gel surface. *J Chem Soc Chem Commun*. 1992;4(4):358–360.
43. Lofgreen JE, Ozin GA, Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol–gel silica. *Chem Soc Rev*. 2014;43(3):911–33.
44. Gebel ME, Kaleuati MA, Finlayson-Pitts BJ, Measurement of organics using three FTIR techniques: absorption, attenuated total reflectance, and diffuse reflectance. *J Chem Educ*. 2003;80(6):672.
45. Branger C, Meouche W, Margaillan A. Recent advances on ion-imprinted polymers. *React Funct Polym*. 2013;73(6):859–75.
46. Gawin M, Konefał J, Trzewik B, Walas S, Tobiasz A, Mrowiec H i in. Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2010;80(3):1305–10.
47. Saatçılar Ö, Şatıroğlu N, Say R, Bekta S, Denizli A, Binding behavior of Fe<sup>3+</sup> ions on ion-imprinted polymeric beads for analytical applications. *J Appl Polym Sci*. 2006;101(5):3520–8.

48. Cheng Z, Wang H, Wang Y, He F, Zhang H, Yang S, Synthesis and characterization of an ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of thorium(IV). *Microchim Acta*. 2011;173(3–4):423–31.
49. Dai S, Burleigh MC, Ju YH, Gao HJ, Lin JS, Pennycook SJ i in. Hierarchically Imprinted Sorbents for the Separation of Metal Ions. *J Am Chem Soc*. 2000;122(5):992–3.
50. Yavuz H, Say R, Denizli A, Iron removal from human plasma based on molecular recognition using imprinted beads. *Mater Sci Eng C*. 2005;25(4):521–8.
51. Özkara S, Say R, Andaç C, Denizli A, An Ion-Imprinted Monolith for in Vitro Removal of Iron out of Human Plasma with Beta Thalassemia. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47(20):7849–56.
52. Aslıyüce S, Bereli N, Uzun L, Onur MA, Say R, Denizli A, Ion-imprinted supermacroporous cryogel, for in vitro removal of iron out of human plasma with beta thalassemia. *Sep Purif Technol*. 18 2010;73(2):243–9.
53. Candan N, Tüzmen N, Andac M, Andac CA, Say R, Denizli A, Cadmium removal out of human plasma using ion-imprinted beads in a magnetic column. *Mater Sci Eng C*. 2009;29(1):144–52.
54. Andaç M, Say R, Denizli A, Molecular recognition based cadmium removal from human plasma. *J Chromatogr B*. 2004;811(2):119–26.
55. Andaç M, Mirel S, Şenel S, Say R, Ersöz A, Denizli A, Ion-imprinted beads for molecular recognition based mercury removal from human serum. *Int J Biol Macromol*. 2007;40(2):159–66.
56. Flora SJS, Bhattacharya R, Vijayaraghavan R, Combined Therapeutic Potential of meso-2,3-Dimercaptosuccinic Acid and Calcium Disodium Edetate on the Mobilization and Distribution of Lead in Experimental Lead Intoxication in Rats. *Fundam Appl Toxicol*. 1994; 25(2):233–40.
57. Aposhian HV, DMSA and DMPS-Water Soluble Antidotes for Heavy Metal Poisoning. *Annu Rev Pharmacol Toxicol*. 1983; 23:193–215.
58. Rousseaux CG, Macnabb LG, Oral administration of penicillamine causes neonatal mortality without morphological defects in cd-1 mice. *J Appl Toxicol*. 1992;12(1):35–8.
59. Hoover TD, Aposhian HV, BAL increases the arsenic-74 content of rabbit brain. *Toxicol Appl Pharmacol*. 1983;70(1):160–2.
60. Yoshida W, Oshima T, Baba Y, Goto M, Cu(II)-Imprinted Chitosan Derivative Containing Carboxyl Groups for the Selective Removal of Cu(II) from Aqueous Solution. *J Chem Eng Jpn*. 2016;49(7):630–4.
61. Singh DK, Mishra S, Synthesis of a New Cu(II)-Ion Imprinted Polymer for Solid Phase Extraction and Preconcentration of Cu(II). *Chromatographia*. 2009;70(11–12):1539–45.
62. Xi M, Huang Z, Li P, Selective Solid-Phase Extraction of Zn(II) by An Ion-Imprinted Polymer from Environmental and Biological Samples. *Asian J Chem*. 2012;24(8):3640–4.
63. Roushani M, Abbasi S, Khani H, Sahraei R, Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the extraction and preconcentration of zinc ions. *Food Chem*. 2015;173:266–73.



64. Zhao J, Han B, Zhang Y, Wang D, Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application. *Anal Chim Acta*. 2007;603(1):87–92.
65. Luo X, Liu L, Deng F, Luo S, Novel ion-imprinted polymer using crown ether as a functional monomer for selective removal of Pb(II) ions in real environmental water samples. *J Mater Chem A*. 2013;1(28):8280.
66. Luo X, Yu H, Xi Y, Fang L, Liu L, Luo J, Selective removal Pb(II) ions from wastewater using Pb(II) ion-imprinted polymers with bi-component polymer brushes. *Rsc Adv*. 2017;7(42):25811–20.
67. Shirazifard P, Sadjadi S, Ahmadi SJ, Faghihi F, Selective solid-phase extraction of trace Pb(II) from aqueous solution using Pb(II)-ion imprinted polymer. *Sep Sci Technol*. 2016;51(2):248–54.
68. Tsoi Y-K, Ho Y-M, Leung KS-Y, Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. *Talanta*. 2012;89:162–8.
69. Mafu LD, Mamba BB, Msagati TAM, Synthesis and characterization of ion imprinted polymeric adsorbents for the selective recognition and removal of arsenic and selenium in wastewater samples. *J Saudi Chem Soc*. 2016;20(5):594–605.
70. Zhu L-Y, Zhu Z-L, Qiu Y-L, Zhang R-H, Synthesis of As(V)-Cr(III) Co-Imprinted Polymer and Its Adsorption Performance for Arsenate Species. *Sep Sci Technol*. 2014;49(10):1584–91.
71. Pan M, Zhu Z, Zhu L, Qiu Y, Zhang R, Synthesis of Magnetic As(v)-Imprinted Polymers and Their Adsorption Performances for Arsenate in Water Solutions. *Fresenius Environ Bull*. 2014;23(1):122–9.
72. Lesniewska B, Jakubowska I, Zambrzycka E, Godlewska-Zylkiewicz B, A novel ion-imprinted polymeric sorbent for separation and determination of chromium(III) species in wastewater. *Turk J Chem*. 2016;40(6):933–43.
73. Birlik E, Ersoz A, Acikkalp E, Denizli A, Say R, Cr(III)-imprinted polymeric beads: Sorption and preconcentration studies. *J Hazard Mater*. 2007;140(1–2):110–6.
74. Lesniewska B, Godlewska-Zylkiewicz B, Wilczewska AZ, Separation and preconcentration of trace amounts of Cr(III) ions on ion imprinted polymer for atomic absorption determinations in surface water and sewage samples. *Microchem J*. 2012;105:88–93.
75. Liu Y, Meng X, Han J, Liu Z, Meng M, Wang Y i in. Speciation, adsorption and determination of chromium(III) and chromium(VI) on a mesoporous surface imprinted polymer adsorbent by combining inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and UV spectrophotometry. *J Sep Sci*. 2013;36(24):3949–57.
76. Roushani M, Beygi TM, Saedi Z, Synthesis and application of ion-imprinted polymer for extraction and pre-concentration of iron ions in environmental water and food samples. *Spectrochim Acta Part -Mol Biomol Spectrosc*. 2016;153:637–44.
77. Singh DK, Mishra S. Synthesis and characterization of Fe(III)-ion imprinted polymer for recovery of Fe(III) from water samples. *J Sci Ind Res*. 2010;69(10):767–72.

78. Yuan G, Tu H, Liu J, Zhao C, Liao J, Yang Y i in. A novel ion-imprinted polymer induced by the glycylglycine modified metalorganic framework for the selective removal of Co(II) from aqueous solutions. *Chem Eng J*. 2018;333:280–8.
79. Yan L, Jie G, Chunxiang L, Jianming P, Yongsheng Y, Jimin X, Synthesis and Adsorption Performance of Surface-Grafted Co(II)-Imprinted Polymer for Selective Removal of Cobalt. *Chin J Chem*. 2010;28(4):548–54.
80. Li C, Pan J, Zou X, Gao J, Xie J, Yongsheng Y, Synthesis and applications of novel attapulgite-supported Co(II)-imprinted polymers for selective solid-phase extraction of cobalt(II) from aqueous solutions. *Int J Environ Anal Chem*. 2011;91(11):1035–49.
81. Lenoble V, Meouche W, Laatikainen K, Garnier C, Brisset H, Margaillan A i in. Assessment and modelling of Ni(II) retention by an ion-imprinted polymer: Application in natural samples. *J Colloid Interface Sci*. 2015;448:473–81.
82. Tamahkar E, Bakhshpour M, Andac M, Denizli A, Ion imprinted cryogels for selective removal of Ni(II) ions from aqueous solutions. *Sep Purif Technol*. 2017;179:36–44.
83. Panahi AH, Zadeh SM, Tavangari S, Moniri E, Ghassemi J, Nickel Adsorption from Environmental Samples by Ion Imprinted Aniline -Formaldehyde Polymer. *Iran J Chem Chem Eng-Int Engl Ed*. FAL 2012;31(3):35–44.
84. Ersoz A, Say R, Denizli A, Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns. *Anal Chim Acta*. 2004;502(1):91–7.
85. Madrakian T, Zadpour B, Ahmadi M, Afkhami A, Selective extraction and sensitive determination of mercury (II) ions by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on an ion-imprinted polymer-coated maghemite nanoparticles. *J Iran Chem Soc*. 2015;12(7):1235–43.
86. Firouzzare M, Wang Q, Synthesis and characterization of a high selective mercury(II)-imprinted polymer using novel aminothiols monomer. *Talanta*. 2012;101:261–6.
87. Luo F, Huang S, Xiong X, Lai X, Synthesis and characterization of Hg(II)-ion-imprinted polymer and its application for the determination of mercury in water samples. *Rsc Adv*. 2015;5(83):67365–71.
88. Behbahani M, Barati M, Bojdi MK, Pournali AR, Bagheri A, Tapeh NAG, A nanosized cadmium(II)-imprinted polymer for use in selective trace determination of cadmium in complex matrices. *Microchim Acta*. 2013;180(11–12):1117–25.
89. Zhu F, Li L, Xing J, Selective adsorption behavior of Cd(II) ion imprinted polymers synthesized by microwave-assisted inverse emulsion polymerization: Adsorption performance and mechanism. *J Hazard Mater*. 2017;321:103–10.
90. Ge Y, Huang Z, Zhu Z, Selective Solid-Phase Extraction of Cd(II) by an Ion-Imprinted Polymer from Environmental Samples. *Asian J Chem*. 2012;24(8):3661–4.
91. Li M, Feng C, Li M, Zeng Q, Gan Q, Yang H, Synthesis and characterization of a surface-grafted Cd(II) ion-imprinted polymer for selective separation of Cd(II) ion from aqueous solution. *Appl Surf Sci*. 2015;332:463–72.
92. Singh DK, Mishra S. Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer. *J Hazard Mater*. 30 maj 2009;164(2–3):1547–51.

93. Otero-Romaní J, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P, Martin-Esteban A, Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support. *Microchem J.* 2009;93(2):225–31.
94. Say R, Birlik E, Ersöz A, Yılmaz F, Gedikbey T, Denizli A, Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads. *Anal Chim Acta.* 2003;480(2):251–8.
95. Fan H-T, Fan X, Li J, Guo M, Zhang D, Yan F i in. Selective Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution Using A Surface-Ion-Imprinted Amine-Functionalized Silica Gel Sorbent. *Ind Eng Chem Res.* 2012;51(14):5216–23.
96. Fan HT, Sun T, Selective removal of iron from aqueous solution using ion imprinted thiocyanato-functionalized silica gel sorbents | SpringerLink. *Korean J Chem Eng.* 2012;29(6):798–803.
97. Fan H-T, Li J, Li Z-C, Sun T, An ion-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent prepared by hydrothermal assisted surface imprinting technique for selective removal of cadmium(II) from aqueous solution. *Appl Surf Sci.* 2012;258(8):3815–22.
98. Domingo JL, Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: a review. *Reprod Toxicol.* 2001;15(6):603–609.
99. Sadeghi S, Mofrad AA, Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions. *React Funct Polym.* 2007;67(10):966–76.
100. Milja TE, Krupa VS, Rao TP, Synthesis, characterization and application of uranyl ion imprinted polymers of aniline and 8-hydroxy quinoline functionalized aniline. *RSC Adv.* 2014;4(58):30718.
101. Fasihi J, Ammari Alahyari S, Shamsipur M, Sharghi H, Charkhi A, Adsorption of uranyl ion onto an anthraquinone based ion-imprinted copolymer. *React Funct Polym.* 2011;71(8):803–8.
102. Shamsipur M, Fasihi J, Ashtari K. Grafting of Ion-Imprinted Polymers on the Surface of Silica Gel Particles through Covalently Surface-Bound Initiators: A Selective Sorbent for Uranyl Ion. *Anal Chem.* wrzesień 2007;79(18):7116–23.
103. Monier M, Elsayed NH. Selective extraction of uranyl ions using ion-imprinted chelating microspheres. *J Colloid Interface Sci.* 2014;423:113–22.
104. Zhou L, Shang C, Liu Z, Huang G, Adesina AA, Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins. *J Colloid Interface Sci.* 2012;366(1):165–72.
105. Preetha CR, Gladis JM, Rao TP, Venkateswaran G, Removal of Toxic Uranium from Synthetic Nuclear Power Reactor Effluents Using Uranyl Ion Imprinted Polymer Particles. *Environ Sci Technol.* 2006;40(9):3070–4.
106. Saunders GD, Foxon SP, Walton PH, Joyce MJ, Port SN, A selective uranium extraction agent prepared by polymer imprinting S. N. Port, MJ Joyce, PH Walton and GD Saunders, UK Pat. Appl., 979946.7, 1997; Int. Pat., WO 99/15707, 1998. *Chem Commun.* 2000;(4):273–274.
107. Liu M, Chen C, Wen T, Wang X, Synthesis of magnetic ion-imprinted composites and selective separation and preconcentration of U(vi). *Dalton Trans.* 2014;43(19):7050.

108. He Q, Chang X, Wu Q, Huang X, Hu Z, Zhai Y, Synthesis and applications of surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers for selective solid-phase extraction of thorium(IV). *Anal Chim Acta*. 2007;605(2):192–7.
109. Lin C, Wang H, Wang Y, Zhou L, Liang J, Selective preconcentration of trace thorium from aqueous solutions with Th(IV)-imprinted polymers prepared by a surface-grafted technique. *Int J Environ Anal Chem*. 2011;91(11):1050–61.
110. Lin C, Wang H, Wang Y, Cheng Z, Selective solid-phase extraction of trace thorium(IV) using surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers with pyrazole derivative. *Talanta*. 2010;81(1–2):30–6.
111. Kala R, Mary Gladis J, Prasada Rao T, Preconcentrative separation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by using ion imprinted polymer particles via solid phase extraction. *Anal Chim Acta*. 2004;518(1–2):143–50.
112. Biju V, Effect of  $\gamma$ -irradiation of ion imprinted polymer (IIP) particles for the preconcentrative separation of dysprosium from other selected lanthanides. *Talanta*. 2003;60(4):747–54.
113. Zhang X, Li C, Yan Y, Pan J, Xu P, Zhao X, A Ce<sup>3+</sup>-imprinted functionalized potassium tetratitanate whisker sorbent prepared by surface molecularly imprinting technique for selective separation and determination of Ce<sup>3+</sup>. *Microchim Acta*. 2010;169(3–4):289–96.
114. Guo J, Cai J, Su Q. Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition. *J Rare Earths*. 2009;27(1):22–7.
115. Lai X, Hu Y, Fu Y, Wang L, Xiong J, Synthesis and Characterization of Lu(III) Ion Imprinted Polymer. *J Inorg Organomet Polym Mater*. 2012;22(1):112–8.
116. Shirvani-Arani S, Ahmadi SJ, Bahrami-Samani A, Ghannadi-Maragheh M, Synthesis of nano-pore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction. *Anal Chim Acta*. 2008;623(1):82–8.
117. Liu Y, Chang X, Yang D, Guo Y, Meng S, Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene–vinylpyridine copolymers. *Anal Chim Acta*. 2005;538(1–2):85–91.
118. Wang Z, Wu G, He C, Ion-imprinted thiol-functionalized silica gel sorbent for selective separation of mercury ions. *Microchim Acta*. 2009;165(1–2):151–7.
119. Zhang Q, Wu J, Luo X, Facile preparation of a novel Hg(II)-ion-imprinted polymer based on magnetic hybrids for rapid and highly selective removal of Hg(II) from aqueous solutions. *Rsc Adv*. 2016;6(18):14916–26.
120. Wu G, Wang Z, Wang J, He C, Hierarchically imprinted organic-inorganic hybrid sorbent for selective separation of mercury ion from aqueous solution. *Anal Chim Acta*. 2007;582(2):304–10.
121. Li C, Gao J, Pan J, Zhang Z, Yan Y, Synthesis, characterization, and adsorption performance of Pb(II)-imprinted polymer in nano-TiO<sub>2</sub> matrix. *J Environ Sci*. 2009;21(12):1722–9.
122. Zhang M, Zhang Z, Liu Y, Yang X, Luo L, Chen J i in. Preparation of core–shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb(II) from environmental samples. *Chem Eng J*. 2011;178:443–50.
123. Tarley CRT, Andrade FN, Santana H de, Zaia DAM, Beijo LA, Segatelli MG, Ion-imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for selective extraction of

- Pb(II): Characterization and metal adsorption kinetic and thermodynamic studies. *React Funct Polym.* 2012;72(1):83–91.
124. Liu Y, Liu Z, Gao J, Dai J, Han J, Wang Y i in. Selective adsorption behavior of Pb(II) by mesoporous silica SBA-15-supported Pb(II)-imprinted polymer based on surface molecularly imprinting technique. *J Hazard Mater.* 2011;186(1):197–205.
  125. Zhu X, Cui Y, Chang X, Zou X, Li Z. Selective solid-phase extraction of lead(II) from biological and natural water samples using surface-grafted lead(II)-imprinted polymers. *Microchim Acta.* styczeń 2009;164(1–2):125–32.
  126. Fan H-T, Liu M-X, Na S-B, Sun X-T. Preparation, characterization, and selective adsorption for lead(II) of imprinted silica-supported organic-inorganic hybrid sorbent functionalized with chelating S,N-donor atoms. *Monatshefte Chem.* 2015;146(3):459–63.
  127. Liu Y, Chang X, Wang S, Guo Y, Din B, Meng S, Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. *Anal Chim Acta.* 2004;519(2):173–9.
  128. Segatelli MG, Santos VS, Presotto ABT, Yoshida IVP, Tarley CRT, Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). *React Funct Polym.* 2010;70(6):325–33.
  129. Buhani, Suharso, Sumadi. Adsorption kinetics and isotherm of Cd(II) ion on Nannochloropsis sp biomass imprinted ionic polymer. *Desalination.* 2010;259(1–3):140–6.
  130. Xu X, Wang M, Wu Q, Xu Z, Tian X, Synthesis and Application of Novel Magnetic Ion-Imprinted Polymers for Selective Solid Phase Extraction of Cadmium (II). *Polymers.* 2017;9(8):360.
  131. Wu J-B, Zang S-Y, Yi Y-L, Sol-gel derived ion imprinted thiocyanato-functionalized silica gel as selective adsorbent of cadmium(II). *J Sol-Gel Sci Technol.* 2013;66(3):434–42.
  132. Fan H-T, Liu J-X, Yao H, Zhang Z-G, Yan F, Li W-X, Ionic Imprinted Silica-Supported Hybrid Sorbent with an Anchored Chelating Schiff Base for Selective Removal of Cadmium(II) Ions from Aqueous Media. *Ind Eng Chem Res.* 2014;53(1):369–78.
  133. Saraji M, Yousefi H, Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples. *J Hazard Mater.* 2009;167(1–3):1152–7.
  134. Vatanpour V, Madaeni SS, Zinadini S, Rajabi HR, Development of ion imprinted technique for designing nickel ion selective membrane. *J Membr Sci.* 2011;373(1–2):36–42.
  135. He H-X, Gan Q, Feng C-G, An Ion-imprinted Silica Gel Polymer Prepared by Surface Imprinting Technique Combined with Aqueous Solution Polymerization for Selective Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution. *Chin J Polym Sci.* 2018;36(4):462–71.
  136. Tobiasz A, Walas S, Trzewik B, Grzybek P, Zaitz MM, Gawin M i in. Cu(II)-imprinted styrene–divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper. *Microchem J.* 2009;93(1):87–92.
  137. Ebrahimzadeh H, Moazzen E, M.Amini M, Sadeghi O, Novel ion-imprinted polymer coated on nanoporous silica as a highly selective sorbent for the

- extraction of ultratrace quantities of gold ions from mine stone samples. *Microchim Acta*. 2013;180(5–6):445–51.
138. Jiang Y, Kim D, Effect of solvent/monomer feed ratio on the structure and adsorption properties of Cu<sup>2+</sup>-imprinted microporous polymer particles. *Chem Eng J*. 2011;166(1):435–44.
  139. Dam HA, Kim D, Selective Copper(II) Sorption Behavior of Surface-Imprinted Core–Shell-Type Polymethacrylate Microspheres. *Ind Eng Chem Res*. 2009;48(12):5679–85.
  140. Luo X, Luo S, Zhan Y, Shu H, Huang Y, Tu X, Novel Cu (II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol–gel process. *J Hazard Mater*. 2011;192(3):949–55.
  141. Ren Y, Zhang M, Zhao D, Synthesis and properties of magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper. *Desalination*. 2008;228(1–3):135–49.
  142. Ding L, Long S, Zhou Y, Deng Y, Synthesis and Characteristics of Cu (II)-Imprinted Silica Gel Sorbent. *Asian J Chem*. 2012;24(10):4733.
  143. Luo X, Huang Y, Deng F, Luo S, Zhan Y, Shu H i in. A magnetic copper(II)-imprinted polymer for the selective enrichment of trace copper(II) ions in environmental water. *Microchim Acta*. 2012;179(3–4):283–9.
  144. Shamsipur M, Rajabi HR, Pourmortazavi SM, Roushani M., Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive determination of zinc ions in different matrices. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2014;117:24–33.
  145. Shakerian F, Dadfarnia S, Shabani AMH, Synthesis and application of nano-pore size ion imprinted polymer for solid phase extraction and determination of zinc in different matrices. *Food Chem*. 2012;134(1):488–93.
  146. Zhai Y, Liu Y, Chang X, Ruan X, Liu J, Metal ion-small molecule complex imprinted polymer membranes: Preparation and separation characteristics. *React Funct Polym*. 2008;68(1):284–91.
  147. Xie F, Liu G, Wu F, Guo G, Li G, Selective adsorption and separation of trace dissolved Fe(III) from natural water samples by double template imprinted sorbent with chelating diamines. *Chem Eng J*. 2012;183:372–80.
  148. Karabörk M, Ersöz A, Denizli A, Say R. Polymer–Clay Nanocomposite Iron Traps Based on Intersurface Ion-Imprinting. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47(7):2258–64.
  149. Chang X, Jiang N, Zheng H, He Q, Hu Z, Zhai Y i in. Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Talanta*. 2007;71(1):38–43.
  150. Fan H-T, Sun T, Selective Removal of Iron from Aqueous Solution using Ion Imprinted Cyanato-Functionalized Silica Gel Sorbents. *Sep Sci Technol*. 2012;47(3):507–12.
  151. He H, Gan Q, Feng C, Synthesis and characterization of a surface imprinting silica gel polymer functionalized with phosphonic acid groups for selective adsorption of Fe(III) from aqueous solution. *J Appl Polym Sci*. 2017;134(36):45165.
  152. Khajeh M, Heidari ZS, Sanchooli E, Synthesis, characterization and removal of lead from water samples using lead-ion imprinted polymer. *Chem Eng J*. 2011;166(3):1158–63.

153. Abedi H, Ebrahimzadeh H, Imprinted polymer-based extraction for speciation analysis of inorganic tin in food and water samples. *React Funct Polym.* 2013;73(4):634–40.
154. Zhang Z, Xu X, Yan Y, Kinetic and thermodynamic analysis of selective adsorption of Cs(I) by a novel surface whisker-supported ion-imprinted polymer. *Desalination.* 2010;263(1–3):97–106.
155. Guo W, Chen R, Liu Y, Meng M, Meng X, Hu Z i in. Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co(II). *Colloids Surf Physicochem Eng Asp.* 2013;436:693–703.
156. Haupt K, Mosbach K, Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. *Chem Rev.* 2000;100(7):2495–504.
157. Ahamed M, Mbianda XY, Mulaba-Bafubandi AF, Marjanovic L, Ion imprinted polymers for the selective extraction of silver(I) ions in aqueous media: Kinetic modeling and isotherm studies. *React Funct Polym.* 2013;73(3):474–83.
158. Mirzaei M, Hafezi M, Selective ion-imprinted polymers for preconcentration and determination of silver in water and hair by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Anal Chem.* 2017;72(1):70–5.
159. Dadfarnia S, Shabani AMH, Kazemi E, Khormizi SAH, Tammadon F, Synthesis of Nano-Pore Size Ag(I)-Imprinted Polymer for the Extraction and Preconcentration of Silver Ions Followed by Its Determination with Flame Atomic Absorption Spectrometry and Spectrophotometry Using Localized Surface Plasmon Resonance Peak of Silver Nanoparticles. *J Braz Chem Soc.* 2015;26(6):1180–90.
160. Daniel S, Praveen RS, Rao TP, Ternary ion-association complex based ion imprinted polymers (IIPs) for trace determination of palladium(II) in environmental samples. *Anal Chim Acta.* 2006;570(1):79–87.
161. Daniel S, Gladis JM, Rao TP, Synthesis of imprinted polymer material with palladium ion nanopores and its analytical application. *Anal Chim Acta.* 2003;488(2):173–82.
162. Zheng H, De Zhang, Wang WY, Fan YQ, Li J, Han HP, Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Microchim Acta.* 2007;157(1–2):7–11.
163. Leśniewska B, Kosińska M, Godlewska-Żyłkiewicz B, Zambrzycka E, Wilczewska AZ, Selective solid phase extraction of platinum on an ion imprinted polymers for its electrothermal atomic absorption spectrometric determination in environmental samples. *Microchim Acta.* 2011;175(3–4):273–82.
164. Zambrzycka E, Roszko D, Leśniewska B, Wilczewska AZ, Godlewska-Żyłkiewicz B, Studies of ion-imprinted polymers for solid-phase extraction of ruthenium from environmental samples before its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2011;66(7):508–16.
165. Godlewska-Żyłkiewicz B, Zambrzycka E, Leśniewska B, Wilczewska AZ, Separation of ruthenium from environmental samples on polymeric sorbent based on imprinted Ru(III)-allyl acetoacetate complex. *Talanta.* 2012;89:352–9.
166. Dobrzynska J, Dabrowska M, Olchowski R, Dobrowolski R, An ion-imprinted thiocyanato-functionalized mesoporous silica for preconcentration of gold(III)

- prior to its quantitation by slurry sampling graphite furnace AAS. *Microchim Acta*. 2018;185(12).
167. Rosatzin T, Andersson LI, Simon W, Mosbach K, Preparation of Ca<sup>2+</sup> selective sorbents by molecular imprinting using polymerisable ionophores. *J Chem Soc Perkin Trans 2*. 1991;(8):1261–1265.
  168. Prasad K, Kala R, Prasada Rao T, Naidu GRK, Ion imprinted polymer based ion-selective electrode for the trace determination of dysprosium(III) ions. *Anal Chim Acta*. 2006;566(1):69–74.
  169. Murray GM, Jenkins AL, Bzhelyansky A, Uy OM, Molecularly imprinted polymers for the selective sequestering and sensing of ions. *Johns Hopkins APL Tech Dig*. 1997;18(4):465.
  170. James D, Gladis JM, Pandey AK, Naidu GRK, Prasada Rao T, Design of two-dimensional biomimetic uranyl optrode and its application to the analysis of natural waters. *Talanta*. 2008;74(5):1420–7.
  171. Araki K, Maruyama T, Kamiya N, Goto M, Metal ion-selective membrane prepared by surface molecular imprinting. *J Chromatogr B*. 2005;818(2):141–5.
  172. Kimaro A, Kelly LA, Murray GM, Molecularly imprinted ionically permeable membrane for uranyl ion. *Chem Commun*. 2001;(14):1282–3.
  173. Di Bello MP, Lazzoi MR, Mele G, Scorrano S, Mergola L, Del Sole R, A New Ion-Imprinted Chitosan-Based Membrane with an Azo-Derivative Ligand for the Efficient Removal of Pd(II). *Materials*. 2017;10(10):1133.
  174. Deng H, Zhao S, Meng Q, Zhang W, Hu B, A Novel Surface Ion-Imprinted Cation-Exchange Membrane for Selective Separation of Copper Ion. *Ind Eng Chem Res*. 2014;53(39):15230–6.
  175. Deng H, Gao L, Zhang S, Yuan J, Preparation of a Copper Ion Selective Membrane by Surface-Modified Molecular Imprinting. *Ind Eng Chem Res*. 2012;51(43):14018–25.
  176. Yavuz H, Andac M, Uzun L, Say R, Denizli A, Molecular recognition based iron removal from human plasma with imprinted membranes. *Int J Artif Organs*. 2006;29(9):900–11.
  177. Sun D, Meng M, Qiao Y, Zhao Y, Yan Y, Li C, Synthesis of ion imprinted nanocomposite membranes for selective adsorption of lithium. *Sep Purif Technol*. 2018;194:64–72.
  178. Shawky HA, Synthesis of Ion-Imprinting Chitosan/PVA Crosslinked Membrane for Selective Removal of Ag(I). *J Appl Polym Sci*. 2009;114(5):2608–15.
  179. Rao CRM, Reddi GS, Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends Anal Chem*. 2000;19(9):565–586.
  180. Cabri LJ, Harris DC, Weiser TW, Mineralogy and distribution of platinum-group mineral (PGM) placer deposits of the world. *Explor Min Geol*. 1996;5(2):73–167.
  181. Zambrzycka E, Godlewska-Żyłkiewicz B, Występowanie platynowców w środowisku i ich zastosowanie. W: *Platynowce*. Warszawa: Wyd. MALAMUT; 2012. s. 17–26.
  182. Głuchowski W, Rdzawski Z, Złoto - historia i terażniejszość. *Rudy Met Nieżelaz*. 2003;48(12):614–20.
  183. Jeżowska-Trzebiatowska B, Kopacz S, Mikulski T, Występowanie i technologia pierwiastków rzadkich. Warszawa: Państwowe Wyd. Naukowe; 1990.



184. Sobrova P, Zehnalek J, Adam V, Beklova M, Kizek R. The effects on soil/water/plant/animal systems by platinum group elements. *Open Chem.* 2012;10(5).
185. Bielański A, Podstawy Chemii Nieorganicznej. Warszawa: Wyd. Naukowe PWN; 2002.
186. Chmielewski T, Cyjankowa hydrometalurgia złota. *Rudy Met Nieżelaz.* 43(4):163–75.
187. Godlewska-Żyłkiewicz B, Malejko J, Zambrzycka E, Właściwości chemiczne platynowców. W: *Platynowce*. Warszawa: Wyd. MALAMUT; 2012. s. 72–87.
188. Bojanowska M, Wpływ antropogenicznej platyny na elementy środowiska. *Acta Agrophysica.* 2005;5(3):535–41.
189. Wołowicz A. Zastosowanie palladu i jego związków ze szczególnym uwzględnieniem katalizy. *Przemysł Chem.* 2013;92(7):1237–45.
190. Kalavrouziotis IK, Koukoulakis PH, The Environmental Impact of the Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) Emitted by the Automobile Catalyst Converters. *Water Air Soil Pollut.* 2009;196(1–4):393–402.
191. Pękała M, Złoto. *Rudy Met Nieżelaz.* 2011;56(4):231–8.
192. Zakhidov AA, Jung B, Slinker JD, Abruña HD, Malliaras GG, A light-emitting memristor. *Org Electron.* 2010;11(1):150–3.
193. Jakubowska M, Zwierkowska E, Kiełbasiński K, Wyżkiewicz I, Światłoczułe warstwy złote dla elektroniki wysokotemperaturowej. *Elektron Technol Zastos.* 2008;49(11):87–90.
194. Cowley A, Woodward B, A Healthy Future: Platinum in Medical Applications. *Platin Met Rev.* 2011;55(2):98–107.
195. Rosenberg B, Vancamp L, Trosko J, Mansour V, Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumour Agents. *Nature.* 1969;222(5191):385–6.
196. Malinowska K, Modranka R, Kędziora J, Leki przeciwnowotworowe stosowane w leczeniu oraz będące w fazie badań klinicznych. *Pol Merkuriusz Lek.* 2007;XXIII:165–9.
197. Kelland L, The resurgence of platinum-based cancer chemotherapy. *Nat Rev Cancer.* 2007;7(8):573–84.
198. Tomczyszyn A, Misiscka A, Inne leki zawierające platynę. W: *Platynowce*. Warszawa: Wyd. MALAMUT; 2012. s. 56–60.
199. Kielhorn J, Melber C, Keller D, Mangelsdorf I, Palladium—a review of exposure and effects to human health. *Int J Hyg Environ Health.* 2002;205(6):417–432.
200. Wataha JC, Hanks CT, Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys. *J Oral Rehabil.* 23(5):1365–2842.
201. Paulus JA, Parida GR, Tucker RD, Park JB, Corrosion analysis of NiCu and PdCo thermal seed alloys used as interstitial hyperthermia implants. *Biomaterials.* 1997;18:1609–14.
202. Szymańska JA, Sala M, Wybrane metale i ich związki stosowane w formach farmaceutycznych i kosmetycznych: złoto i srebro. *Biul Kosmetol.* 1998;4:260–8.
203. Xiao Xian S, Study of gold efficiency in skin care. *Biul Kosmetol.* 1998;3:137–41.
204. Pytko H, Mazurek M, Miejsce chryzoterapii we współczesnym leczeniu reumatoidalnego zapalenia stawów. *Reumatologia.* 2000;38(1):83–6.
205. Jiang X, Huang K, Deng D, Xia H, Hou X, Zheng C, Nanomaterials in analytical atomic spectrometry. *Trends Anal Chem.* 2012;39:38–59.

206. Zhang Z, Ross RD, Roeder RK, Preparation of functionalized gold nanoparticles as a targeted X-ray contrast agent for damaged bone tissue. *Nanoscale*. 2010;2(4):582.
207. Hornik S, Zmiany w zastosowaniu i metodach badania wyrobów z metali szlachetnych. *Zesz Nauk AE Kraków*. 2006;718:65–76.
208. Szczepanik, M. Kształtowanie własności metali szlachetnych mających zastosowanie w jubilerstwie. *Rudy Met Nieżelaz*. 2006;10:601.
209. Šebek O, Mihaljevič M, Strnad L, Ettler V, Ježek J, Štědrý R i in. Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents. *J Hazard Mater*. 2011;198:331–9.
210. Pawlak J, Łodyga-Chruścińska E, Chrustowicz J, Fate of platinum metals in the environment. *J Trace Elem Med Biol*. 2014;28(3):247–54.
211. Bowles JFW, Gize AP, A preliminary study of the release of platinum and palladium from metallic particles in the surface environment by organic acids: relevance to weathering of particles from vehicle exhaust catalysts. *Mineral Mag*. 2005;69(5):687–93.
212. Dubiella-Jackowska A, Kudlak B, Polkowska Ż, Namieśnik J, Environmental Fate of Traffic-Derived Platinum Group Metals. *Crit Rev Anal Chem*. 2009;39(4):251–71.
213. Schäfer J, Hannker D, Eckhardt J-D, Stüben D, Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Sci Total Environ*. 1998;215(1):59–67.
214. Rojas FS, Ojeda CB, Pavón JMC, Automated on-line separation preconcentration system for palladium determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry and its application to palladium determination in environmental and food samples. *Talanta*. 2006;70(5):979–83.
215. Wang Y, Li X, Health Risk of Platinum Group Elements from Automobile Catalysts. *Procedia Eng*. 2012;45:1004–9.
216. Leniewska B, Godlewska-Żyłkiewicz B, Bocca B, Caimi S, Caroli S, Hulanicki A, Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Biaystok area (Poland): a pilot study. *Sci Total Environ*. 2004;321(1–3):93–104.
217. Helmers E, Platinum emission rate of automobiles with catalytic converters. *Environ Sci Pollut Res*. 1997;4(2):99–103.
218. Dongarra G, Varrica D, Sabatino G, Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Appl Geochem*. 2003;18(1):109–16.
219. Alt F, Eschnauer HR, Mergler B, Messerschmidt J, Tölg G, A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius J Anal Chem*. 1997;357(8):1013–9.
220. Djingova R, Kovacheva P, Wagner G, Markert B, Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Sci Total Environ*. 2003;308(1):235–246.
221. Moldovan M, Rauch S, Gómez M, Palacios MA, Morrison GM, Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Res*. 2001;35(17):4175–4183.
222. Ek KH, Rauch S, Morrison GM, Lindberg P, Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *Sci Total Environ*. 2004;334–335:149–59.

223. Jensen H, Rauch S, Morrison GMK, Platinum Group Elements in the Feathers of Raptors and Their Prey. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2002;42(3):338–47.
224. Rauch S, Morrison GM, Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus Aquaticus* in urban rivers. *Sci Total Environ*. 1999;235:261–8.
225. Zimmermann S, Alt F, Messerschmidt J, von Bohlen A, Taraschewski H, Sures B, Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum, and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust. *Environ Toxicol Chem*. 2002;21(12):2713–8.
226. Artelt S, Creutzenberg O, Kock H, Levsen K, Nachtigall D, Heinrich U i in. Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. *Sci Total Environ*. 228:219–42.
227. Sures B, Thielen F, Baska F, Messerschmidt J, von Bohlen A, The intestinal parasite *Pomphorhynchus laevis* as a sensitive accumulation indicator for the platinum group metals Pt, Pd, and Rh. *Environ Res*. 2005;98(1):83–8.
228. Merget R, Rosner G, Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *Sci Total Environ*. 2001;270(1):165–173.
229. Kaczmarczyk M, Bulska E, Platyna a zdrowie człowieka. *Pierwiastek szkodliwy czy pomocny? Analityka*. 2007;2:34–9.
230. Zelazowska R, Pasternak K, Metale Szlachetne: srebro (Ag), złoto (Au), platyna (Pt) w biologii i medycynie. 2007; XL(2):205-9.
231. de Godoi Pereira M, Arruda MAZ, Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques. *Microchim Acta*. 2003;141(3–4):115–31.
232. Godlewska-Żyłkiewicz B, Preconcentration and Separation Procedures for the Spectrochemical Determination of Platinum and Palladium. *Microchim Acta*. 2004;147(4):189–210.
233. Gentscheva G, Petrov A, Ivanova E, Havezov I, Flame AAS determination of trace amounts of Cu, Ni, Co, Cd and Pd in waters after preconcentration with 2-nitroso-1-naphthol. *Bulg Chem Commun*. 2012;44(1):52–56.
234. Ivanova E, Adams F, Flow injection on-line sorption preconcentration of platinum in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Fresenius J Anal Chem*. 1998;361(5):445–50.
235. Benkhedda K, Dimitrova B, Infante HG, Ivanova E, Adams FC, Simultaneous on-line preconcentration and determination of Pt, Rh and Pd in urine, serum and road dust by flow injection combined with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *J Anal At Spectrom*. 2003;18(9):1019–25.
236. Jin X, Zhu H, Determination of platinum group elements and gold in geological samples with ICP-MS using a sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation. *J Anal At Spectrom*. 2000;15(6):747–51.
237. Morcelli CPR, Figueiredo AMG, Enzweiler J, Sarkis JES, Jorge APS, Kakazu M, Determination of Platinum-Group Elements in Geological Reference Materials by High Resolution-ICP-MS after Nickel Sulfide Fire-Assay Collection and Te Co-Precipitation. *Geostand Geoanalytical Res*. 28(2):305–10.
238. Witkiewicz Z, *Podstawy chromatografii*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne; 1992.

239. Bulut VN, Duran C, Biyiklioglu Z, Tufekci M, Soylak M, Spectrophotometric Determination of Gold (III) after Liquid-Liquid Extraction and Selective Pre-concentration with a Novel Dibenzo-18-Crown-6 Derivative. *Geostand Geoanalytical Res.* 2011;35(4):471–83.
240. Papaiconomou N, Vite G, Goujon N, Lévêque J-M, Billard I, Efficient removal of gold complexes from water by precipitation or liquid–liquid extraction using ionic liquids. *Green Chem.* 2012;14(7):2050.
241. Génand-Pinaz S, Papaiconomou N, Leveque J-M, Removal of platinum from water by precipitation or liquid–liquid extraction and separation from gold using ionic liquids. *Green Chem.* 2013;15(9):2493.
242. Brzezicka M, Szmyd E, Investigation of the influence of interfering elements on the determination of palladium in copper ores by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B.* 1999;54:883–9.
243. Lian Y, Zhen W, Tai Z, Yang Y, Song J, Li Z, Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry analysis of palladium, platinum, and gold ions from industrial polluted soil. *Rare Met.* 2012;31(5):512–6.
244. Bakircioglu D, Cloud point extraction for the preconcentration of palladium and lead in environmental samples and determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Environ Sci Pollut Res.* 2012;19(6):2428–37.
245. Fontas C, Antico E, Vocanson F, Lamartine R, Seta P, Thiocalix[4]arenes as selective carriers for the transport and separation of gold, palladium and platinum by using supported liquid membrane systems. *Desalination.* 2006;200(1–3):112–3.
246. Ruhela R, Panja S, Sharma JN, Tomar BS, Tripathi SC, Hubli RC i in. Facilitated transport of Pd(II) through a supported liquid membrane (SLM) containing N,N,N',N' -tetra-(2-ethylhexyl) thiodiglycolamide T(2EH)TDGA: A novel carrier. *J Hazard Mater.* 2012;229:66–71.
247. Fontas C, Salvado V, Hidalgo M, Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system. *J Membr Sci.* 2003;223(1–2):39–48.
248. Wasik A, Zyglar A, Kot-Wasik A, ABC techniki SPE. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej; 2011.
249. Su X, Wang M, Zhang Y, Zhang J, Zhang H, Jin Q, Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of some noble metals using flow injection on-line clean-up. *J Anal At Spectrom.* 2001;16(11):1341–1343.
250. Higney E, Olive V, MacKenzie AB, Pulford ID, Isotope dilution ICP–MS analysis of platinum in road dusts from west central Scotland. *Appl Geochem.* 2002;17:1123–9.
251. Meisel T, Moser J, Fellner N, Wegscheider W, Schoenberg R, Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion. *The Analyst.* 2001;126(3):322–8.
252. Müller M, Heumann KG, Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples. *Fresenius J Anal Chem.* 2000;368(1):109–115.

253. Hann S, Koellensperger G, Kanitsar K, Stingeder G, ICP-SFMS determination of palladium using IDMS in combination with on-line and off-line matrix separation. *J Anal At Spectrom.* 2001;16(9):1057–63.
254. Kovacheva P, Djingova R, Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal Chim Acta.* 2002;464(1):7–13.
255. Totland M, Jarvis K, Assessment of Dowex 1-X8-based anion-exchange procedures for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst.* 1997;122(1):19–26.
256. Pearson DG, Woodland SJ, Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. *Chem Geol.* 2000;165(1):87–107.
257. Lee SH, Chung H, Ion Exchange Characteristics of Palladium and Ruthenium from a Simulated Radioactive Liquid Waste. *Sep Sci Technol.* 2003;38(14):3459–72.
258. Kolarik Z, Renard EV, Recovery of Value Fission Platinoids from Spent Nuclear Fuel PART I: General considerations and basic chemistry. *Platin Met Rev.* 2003;47(2):74–87.
259. Kononova ON, Kholmogorov AG, Mikhлина EV, Palladium sorption on vinylpyridine ion exchangers from chloride solutions obtained from spent catalysts. *Hydrometallurgy.* 1998;48:65–72.
260. Li C, Chai C, Yang X, Hou X, Mao X, A new preconcentration method for platinum and gold based on a macropore anion resin HHY-10A. *Talanta.* 1997;44(7):1313–1317.
261. Hubicki Z, Wojcik G, Studies of removal of platinum(IV) ion microquantities from the model solutions of aluminium, copper, iron, nickel and zinc chloride macroquantities on the anion exchanger Duolite S 37. *J Hazard Mater.* 2006;136(3):770–5.
262. Leung BK, Hudson M, A novel weak base anion exchange resin which is highly selective for the precious metals over base metals. *Solvent Extr Ion Exch.* 1992;10(1):173–90.
263. El-Said N, Siliman A, El-Sherif E, Borai E, Separation of palladium from simulated intermediate radioactive waste/chloroacetic acid/nitrate medium by IRA-410 and IRA-900 anion exchangers. *J Radioanal Nucl Chem.* 2002;251(2):285–292.
264. Enzweiler J, Potts PJ, The separation of platinum, palladium and gold from silicate rocks by the anion exchange separation of chloro complexes after a sodium peroxide fusion: an investigation of low recoveries. *Talanta.* 1995;42(10):1411–1418.
265. Kubrakova IV, Kudinova TF, Kuzmin NM, Kovalev IA, Tsysin GI, Zolotov YA, Determination of low levels of platinum group metals: new solutions. *Anal Chim Acta.* 1996;334:167–75.
266. Beauvais RA, Alexandratos SD, Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview. *React Funct Polym.* 1998;36(2):113–23.

267. Jermakowicz-Bartkowiak D, Preparation, characterisation and sorptive properties towards noble metals of the resins from poly(vinylbenzyl chloride) copolymers. *React Funct Polym.* 2005;62(1):115–28.
268. Kramer J, Scholten A, Driessen WL, Reedijk J, Recovery of rhodium-containing catalysts by silica-based chelating ion exchangers containing N and S donor atoms. *Inorganica Chim Acta.* 2001;315(2):183–90.
269. Mokhodoeva OB, Myasoedova GV, Kubrakova IV, Sorption preconcentration in combined methods for the determination of noble metals. *J Anal Chem.* 2007;62(7):607–22.
270. Pyrzynska K, Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium. *Talanta.* 1998;47(4):841–8.
271. Bilba D, Bejan D, Tofan L, Chelating sorbents in inorganic chemical analysis. *Croat Chem Acta.* 1998;71(1):155–78.
272. Pisareva VP, Tsizin GI, Zolotov YA, Filters for the preconcentration of elements from solutions. *J Anal Chem.* 2004;59(10):912–29.
273. Myasoedova G, Polyorgs as Complexing Sorbents for Preconcentration of Trace-Metals. *Fresenius J Anal Chem.* 1991;341(10):586–91.
274. Schilling T, Schramel P, Michalke B, Knapp G, Separation of Noble-Metal Ions on Silica with Chemically Bonded Ligands. *Mikrochim Acta.* 1994;116(1–3):83–90.
275. Jankowski K, Jackowska A, Łukasiak P, Determination of precious metals in geological samples by continuous powder introduction microwave induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration on activated carbon. *Anal Chim Acta.* 2005;540(1):197–205.
276. Lin S, Zheng C, Yun G, Determination of palladium by flame atomic absorption spectrometry combined on-line with flow injection preconcentration using a micro-column packed with activated carbon fibre. *Talanta.* 1995;42(7):921–926.
277. Gentscheva G, Vassileva P, Tzvetkova P, Lakov L, Peshev O, Ivanova E, Activated carbon sorbent with thioetheric sites—preparation and characterization. *J Porous Mater.* 2008;15(3):331–4.
278. Chakrapani G, Mahanta PL, Murty DSR, Gomathy B, Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing. *Talanta.* 2001;53:1139–47.
279. Herrera-Herrera AV, González-Curbelo MÁ, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MÁ, Carbon nanotubes applications in separation science: A review. *Anal Chim Acta.* 2012;734:1–30.
280. Wan Ibrahim WA, Abd Ali LI, Sulaiman A, Sanagi MM, Aboul-Enein HY, Application of Solid-Phase Extraction for Trace Elements in Environmental and Biological Samples: A Review. *Crit Rev Anal Chem.* 2014;44(3):233–54.
281. Medveď J, Bujdoš M, Matúš P, Kubová J, Determination of trace amounts of gold in acid-attacked environmental samples by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization after preconcentration. *Anal Bioanal Chem.* 2004;379(1):60–5.
282. Limbeck A, Rendl J, Puxbaum H, ETAAS determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation. *J Anal At Spectrom.* 2003;18(2):161–5.

283. Schuster M, Schwarzer M, Selective determination of palladium by on-line column preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*. 1996;328:1–11.
284. Sánchez JM, Hidalgo M, Salvadó V, A Comparison of the Separation Behavior of Some New Coordinating Resins and Commercial Quaternary Ammonium Resins with Reference to Their Separation of Gold(III) and Palladium(II) in Hydrochloric Acid Media. *Solvent Extr Ion Exch*. 2004;22(2):285–303.
285. Liu P, Pu Q, Hu Z, Su Z, On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for F AAS determination. *The Analyst*. 2000;125(6):1205–9.
286. Tokaloğlu Ş, Oymak T, Kartal Ş, Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel. *Anal Chim Acta*. 2004;511(2):255–60.
287. Leśniewska BA, Godlewska I, Godlewska—Żyłkiewicz B, The study of applicability of dithiocarbamate-coated fullerene C60 for preconcentration of palladium for graphite furnace atomic absorption spectrometric determination in environmental samples. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. 2005;60(3):377–84.
288. Farhadi K, Teimouri G, Flame atomic absorption determination of palladium in solutions after preconcentration using octadecyl silica membrane disks modified by thioridazine in HCl. *Talanta*. 2005;65(4):925–9.
289. Bosch Ojeda C, Sánchez Rojas F, Cano Pavón J., García de Torres A, Automated on-line separation–preconcentration system for platinum determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*. 2003;494(1–2):97–103.
290. Gomez MB, Gomez MM, Palacios MA, Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta*. 2000;404(2):285–294.
291. Kovalev IA, Bogacheva LV, Tsysin GI, Formanovsky AA, Zolotov YA. FIA-F AAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores. *Talanta*. 2000;52(1):39–50.
292. Sanchezrojas F, On-line preconcentration of rhodium on an anion-exchange resin loaded with 1,5-bis(2-pyridyl)-3-sulphophenyl methylene thiocarbonohydrazide and its determination in environmental samples. *Talanta*. 2004;64(1):230–6.
293. Dziwulska U, Bajguz A, Godlewska-Żyłkiewicz B, The Use of Algae *Chlorella vulgaris* Immobilized on Cellex-T Support for Separation/Preconcentration of Trace Amounts of Platinum and Palladium before GF AAS Determination. *Anal Lett*. 2004;37(10):2189–203.
294. Dobrowolski R, Mroz A, Cejner M, The enrichment of Pt(IV) ions on Dowex-1X8 and Purolite S-920 ion exchangers from aqueous solutions and their determination using slurry sampling and direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry techniques. *Anal Methods*. 2016;8(29):5818–25.
295. Barczak M, Dobrzynska J, Oszust M, Skwarek E, Ostrowski J, Zieba E i in. Synthesis and application of thiolated mesoporous silicas for sorption,

- preconcentration and determination of platinum. *Mater Chem Phys.* 2016;181:126–35.
296. Dobrowolski R, Mróz A, Dąbrowska M, Olszański P, Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2017;132:13–8.
  297. Godlewska-Zylkiewicz B, Kozłowska M, Solid phase extraction using immobilized yeast *Saccharomyces cerevisiae* for determination of palladium in road dust. *Anal Chim Acta.* 2005;539(1–2):61–7.
  298. Huang Z, Chang J, Feng S, Yang Z. Solid Phase Extraction and Graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Palladium. *Asian J Chem.* 2010;22(3):2018–26.
  299. Xue D, Wang H, Liu Y, Shen P, Multicolumn solid phase extraction with hybrid adsorbent and rapid determination of Au, Pd and Pt in geological samples by GF-AAS. *Miner Eng.* 2015;81:149–51.
  300. Zhou S, Song N, Lv X, Jia Q, Magnetic dual task-specific polymeric ionic liquid nanoparticles for preconcentration and determination of gold, palladium and platinum prior to their quantitation by graphite furnace AAS. *Microchim Acta.* 2017;184(9):3497–504.
  301. Dobrowolski R, Mroz A, Otto M, Kurylo M. Development of sensitive determination method for platinum in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchem J.* 2015;121:18–24.
  302. Dobrowolski R, Kuryło M, Otto M, Mróz A, Determination of gold in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta.* 2012;99:750–7.
  303. Rowston WB, Ottaway JM, Determination of noble metals by carbon furnace atomic-absorption spectrometry. Part 1. Atom formation processes. *Analyst.* 1979;104(1240):645–659.
  304. Myasoedova GV, Mokhodoeva OB, Kubrakova IV, Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination. *Anal Sci.* 2007;23(9):1031–1039.
  305. Reddi G, Rao C, Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials. *Analyst.* 1999;124(11):1531–1540.
  306. Leśniewska B, Atomowa spektrometria absorpcyjna i emisyjna. W: *Platynowce.* Warszawa: Wyd. MALAMUT; 2012. s. 109–25.
  307. Barefoot RR, Van Loon JC. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold. *Talanta.* 1999;49(1):1–14.
  308. Bencs L, Ravindra K, Van Grieken R, Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2003;58(10):1723–1755.
  309. Kubrakova IV, Myasoedova GV, Shumskaya TV, Zakhartchenko EA, Kudinova TF, A new approach to the determination of noble metals in natural and technological samples. *Mendeleev Commun.* 2003;13(6):249–50.
  310. Gong B, Wang Y, ICP-AES determination of traces of noble metal ions pre-concentrated and separated on a new polyacrylacylaminothiourea chelating fiber. *Anal Bioanal Chem.* 2002;372(4):597–600.



311. Chang HJ, Su ZX, Yang D, Gong BL, Pu QS, Li SK, Synthesis and efficiency of a spherical macroporous epoxy-imidazole complexing resin for preconcentrating trace noble metal ions. *Anal Chim Acta*. 1997;354(1–3):143–9.
312. Yang D, Chang XJ, Liu YW, Wang S. Synthesis and efficiency of a spherical macroporous epoxy-polyamide chelating resin for preconcentrating and separating trace noble metal ions. *Microchim Acta*. 2004;147(4):219–223.
313. Muzikar M, Fontàs C, Hidalgo M, Havel J, Salvadó V, A preconcentration system using polyamine Metalfix-Chelamine resin for the on-line determination of palladium(II) and platinum(IV) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*. 2006;70(5):1081–6.
314. Pohl P, Prusisz B, Zyrnicki W, Application of Metalfix Chelamine prior to the determination of noble metals by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*. 2005;67(1):155–61.
315. Pohl P, Prusisz B, On the Applicability of Duolite GT-73 to Column Preconcentration of Gold and Palladium Prior to Determination by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Microchim Acta*. 2005;150(2):159–65.
316. Fan Z, Determination of platinum and palladium in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometric after sorption on amberlite XAD-4 loaded with diphenylthiourea. *Chem J Internet*. 2004;6(4):23.
317. Cerutti S, Factorial design for multivariate optimization of an on-line preconcentration system for platinum determination by ultrasonic nebulization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*. 2004;63(4):1077–82.
318. Perry BJ, Barefoot RR, Van Loon JC, Inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of platinum group elements and gold. *Trends Anal Chem*. 1995;14(8):388–97.
319. Rodríguez-González P, Marchante-Gayón JM, García Alonso JI, Sanz-Medel A, Isotope dilution analysis for elemental speciation: a tutorial review. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. 2005;60(2):151–207.
320. Evans EH, Giglio JJ, Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry A Review. *J Anal At Spectrom*. 1993;8:1–18.
321. Krachler M, Alimonti A, Petrucci F, Irgolic KJ, Forastiere F, Caroli S, Analytical problems in the determination of platinum-group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta*. 1998;363(1):1–10.
322. Leśniewska B, *Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej. W: Platynowce*. Warszawa: Wyd. MALAMUT; 2012. s. 134–50.
323. Barefoot RR, Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal Spectrom*. 1998;(13):1077–84.
324. Dai X, Chai Z, Mao X, Wang J, Dong S, Li K, An  $\alpha$ -amino pyridine resin preconcentration method for iridium in environmental and geological samples. *Anal Chim Acta*. 2000;403(1):243–247.
325. Coedo AG, Dorado MT, Padilla I, Alguacil F, Preconcentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix-

- chelamine resin prior to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta*. 1997;340:31–40.
326. Akatsuka K, Hoshi S, Katoh T, Willie SN, McLaren JW, An Improved Anion-Exchange Separation for the Determination of Platinum in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Chem Lett*. 1995;24(9):817–8.
  327. Makishima A, Nakanishi M, Nakamura E, A Group Separation Method for Ruthenium, Palladium, Rhenium, Osmium, Iridium, and Platinum Using Their Bromo Complexes and an Anion Exchange Resin. *Anal Chem*. 2001;73(21):5240–6.
  328. Vlasankova R, Sommer L, Solid phase extraction and preconcentration for the determination of trace amounts of platinum group metals in environmental and biotic material - A critical review. *Chem Pap*. 53(3):200–9.
  329. Vlašánková R, Otruba V, Bendl J, Fišera M, Kanický V. Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates. *Talanta*. 1999;48(4):839–846.
  330. Yi YV, Masuda A, Simultaneous determination of ruthenium, palladium, iridium, and platinum at ultratrace levels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry in geological samples. *Anal Chem*. 1996;68(8):1444–1450.
  331. Dai X, Koeberl C, Fröschl H, Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration. *Anal Chim Acta*. 2001;436(1):79–85.
  332. Moldovan M, Gómez MM, Palacios MA, On-line preconcentration of palladium on alumina microcolumns and determination in urban waters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta*. 2003;478(2):209–17.
  333. Thommes M, Rodriguez-Reinoso F, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rouquerol J i in. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. 2015;87(9–10):1051–69.



## Streszczenie pracy doktorskiej

Szerokie zastosowanie metali szlachetnych w wielu dziedzinach technologii i przemysłu skutkuje znacznym wzrostem ich zawartości w środowisku naturalnym. Pierwiastki te pod wpływem wysokich temperatur, zachodzących reakcji chemicznych, a także w obecności odpowiednich ligandów mogą ulegać transformacji w związki o wysokiej biodostępności oraz toksyczności dla człowieka. W związku z tym, niezwykle ważnym zadaniem staje się kontrola zawartości metali szlachetnych w poszczególnych składnikach ekosystemu. Oznaczanie metali szlachetnych w próbkach rzeczywistych wykonuje się najczęściej za pomocą techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (GF AAS). Niestety, niskie zawartości metali szlachetnych oraz obecność innych pierwiastków w znacznym nadmiarze, skutkuje wystąpieniem licznych interferencji i brakiem możliwości bezpośrednich oznaczeń. W związku z tym, istnieje konieczność wprowadzenia etapu wzbogacania i oddzielenia od matrycy metali szlachetnych przed ich oznaczeniem. Zadanie to może zostać zrealizowane za pomocą metod ekstrakcyjnych, w szczególności za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE), która polega na adsorpcji jonów znajdujących się w fazie ciekłej na stałym sorbencie. W technice SPE niezwykle ważny jest dobór sorbentu, o odpowiednich właściwościach. Spośród wszystkich poznanych dotąd sorbentów stosowanych w ekstrakcji do fazy stałej na szczególną uwagę zasługują mezoporowate materiały krzemionkowoorganiczne z odwzorowaniem jonowym. Posiadają one zalety modyfikowanych materiałów typu SBA-15, takie jak prostota syntezy, wysoka odporność termiczna, czy duża powierzchnia właściwa, a dodatkowo wprowadzenie odwzorowania jonowego zapewnia znaczny wzrost powinowactwa oraz selektywności względem odciskanych jonów metalu.

Celem rozprawy doktorskiej była synteza i charakterystyka fizykochemiczna materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) modyfikowanych za pomocą alkoksylanu zawierającego grupy rodankowe oraz ocena ich przydatności do wstępnego wydzielenia i wzbogacenia platyny, palladu i złota z roztworów otrzymanych po mineralizacji próbek geologicznych.

Przeprowadzone badania obejmowały jednoetapową syntezę zol-żel materiałów typu SBA-15 modyfikowanych za pomocą tiocyjanianopropylotrietoksylanu (TCTES), w obecności odwzorowywanego jonu metalu przy użyciu różnych stosunków molowych tetraetoksylanu i monomeru modyfikującego oraz różnych ilości odciskanych jonów, a następnie posyntezowe odmycie odwzorowywanych jonów metali szlachetnych. Uzyskane materiały poddano badaniom za pomocą technik XRD, XPS, FTIR oraz SEM, a także wyznaczono ich izotermę niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu, dzięki czemu określono wpływ ilości monomeru modyfikującego i odciskanego jonu na morfologię otrzymanych materiałów oraz ich parametry strukturalne. Wykonano także szereg badań modelowych, w celu określenia możliwości zastosowania uzyskanych materiałów w procesach wzbogacania/wydzielania jonów Au(III), Pt(IV), Pt(II) oraz Pd(II) z roztworów otrzymanych w wyniku kwasowej mineralizacji próbek geologicznych.

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że materiały z odwzorowaniem jonowym charakteryzują się wyższą pojemnością adsorpcyjną oraz lepszą selektywnością w stosunku do odciskanych jonów metali niż materiały kontrolne. Ponadto, w przypadku materiałów z odwzorowaniem jonowym czas potrzebny do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej jest znacznie krótszy niż w przypadku materiałów kontrolnych. Analiza przeprowadzonych wyników badań umożliwiła opracowanie schematu procedury analitycznej umożliwiającej oznaczenie platyny, palladu oraz złota w rzeczywistych próbkach geologicznych. W celu walidacji przedstawionej procedury analitycznej zawartość palladu, platyny i złota oznaczono w certyfikowanych materiałach odniesienia pochodzenia geologicznego. Otrzymano zadowalającą zgodność uzyskanych wyników z wartościami umieszczonymi w certyfikacie. Oszacowano także wartości niepewności rozszerzonej zaproponowanego postępowania analitycznego.

## Summary of Doctoral Thesis

Widely applied of noble metals in many fields of technology and industry results in a significant increase in their content in the natural environment. These elements under the influence of high temperatures, chemical reactions and in the presence of appropriate ligands can be converted into compounds with high bioavailability and toxicity to humans. Therefore, it is extremely important to control the content of noble metals in individual components of the ecosystem. Determination of noble metals in real samples is usually carried out using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). Unfortunately, the low concentration of noble metals and the presence of other elements in a large excess, results in numerous interferences and make direct determinations impossible. Therefore, preconcentration and/or separation step prior to determination of noble metals is necessary. This task can be accomplished by means of extraction methods, especially by means of solid phase extraction (SPE), which base on ions adsorption from the liquid phase on a solid sorbent. In the SPE technique, the selection of a sorbent with appropriate properties is extremely important. Of all the sorbents used in solid phase extraction, ion imprinted mesoporous organosilica materials deserve special attention. They have the advantages of modified SBA-15 materials, such as the simplicity of synthesis, high thermal resistance or large specific surface area, and additionally the introduction of imprint ions provides a significant increase in affinity and selectivity for imprinted metal ions.

The aim of the doctoral dissertation were the synthesis and physicochemical characterization of Pt(IV), Pt(II), Pd(II) and Au(III) ion imprinted SBA-15 materials modified by alkoxysilane containing the thiocyanato groups and evaluation of their suitability for initial separation and preconcentration of platinum, palladium and gold from solutions obtained after mineralization of geological samples.

Investigation included a sol-gel one-step synthesis of SBA-15 materials modified with thiocyanatopropyltriethoxysilane (TCTES), in the presence of a imprinted ion using different molar ratios of tetraethoxysilane and modifying monomer and various amounts of imprinted ions, then leach out of the noble metal ions was performed. Obtained materials were analyzed using XRD, XPS, FTIR and SEM

techniques, and their isotherms of low temperature nitrogen adsorption/desorption were determined, thanks to this the influence of modifying monomer and imprinted ions amounts on the morphology and structural parameters obtained materials was determined. A series of model tests were also carried out to determine the applicability of the obtained materials in Au(III), Pt(IV), Pt(II) and Pd (II) preconcentration and/or separation processes from solutions obtained as a result of acid mineralization of geological samples.

The results of the investigation allow for the conclusion that, materials with ion imprinted are characterized by a higher adsorption capacity and better selectivity towards to imprinted metal ions than control materials. Moreover, in the case of ion imprinted materials, the time required to establish the adsorption equilibrium is shorter than in the case of control materials. The analysis of the research results made it possible to develop analytical procedures enabling the determination of platinum, palladium and gold in real geological samples. The methods were validated by analyzing certified reference materials, and results were in good agreement with certified values. The procedures were successfully applied to the separation and determination of gold, platinum and palladium in complex geological samples.

## Dorobek naukowy

### Spis publikacji

1. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, Ion-imprinted polymers: synthesis, characterization and applications, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin – Polonia Sectio AA*, 70 (2015) 67-85.
2. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, J.Reszko-Zygmunt, Determination of selected trace metals (Cr, Ni, Pb and Cd) in soils by slurry sampling GF AAS, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin – Polonia Sectio AA*, 70 (2015) 157-168.
3. J. Ostrowski, **M. Cejner**, M. Piekarska, R. Dobrowolski, Study of trace elements mobility in the mining wastes from coal mine "Lubelski Węgiel Bogdanka" using chemical sequential extraction, *Przemysł Chemiczny* 94:7 (2015) 1171-1174.
4. R. Dobrowolski, A. Mróz, **M. Cejner**, The enrichment of Pt(IV) ions on Dowex-1X8 and Purolite S-920 ion exchangers from aqueous solutions and their determination using slurry sampling and direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry techniques, *Analytical Methods* 8 (2016) 5818-5825.
5. R. Dobrowolski, A. Mróz, **M. Dąbrowska**, P. Olszański Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 132 (2017) 13-18.
6. J. Dobrzyńska, **M. Dąbrowska**, R. Olchowski, R. Dobrowolski, An ion-imprinted thiocyanato-functionalized mesoporous silica for preconcentration of gold(III) prior to its quantitation by slurry sampling graphite furnace AAS, *Microchimica Acta* 185:564 (2018).

### Spis komunikatów

1. **M.Cejner**, A. Mróz, A. Tytłak, R. Dobrowolski, *Badanie adsorpcji jonów Pt(IV) na modyfikowanych nanorurkach węglowych*, Nowoczesne Metody Doświadczalne IV w Fizyce, Chemii i Inżynierii, 22-24.11.2013, UMCS Lublin, poster
2. **M.Cejner**, A. Mróz, A. Tytłak, R. Dobrowolski, *Badanie adsorpcji jonów Pt(II) na modyfikowanych nanorurkach węglowych*, Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 7.12.2013, Łódź, Politechnika Łódzka, poster



3. **M.Cejner**, A. Mróz, A. Tytlak, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, *Modyfikowanie nanorurek węglowych i ich zastosowanie do adsorpcji jonów Pt(IV)*, XVIII Konferencja Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej, 10-11.12.2013, Politechnika Krakowska, Kraków, poster
4. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, *Modyfikowanie nanorurek węglowych i ich zastosowanie do adsorpcji jonów Pd(II)*, Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 9-13.04.2014, Zawoja, wystąpienie ustne
5. **M.Cejner**, A. Mróz, A. Tytlak, R. Dobrowolski, *Metody wzbogacania jonów metali szlachetnych*, Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 9-13.04.2014, Zawoja, poster
6. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, *Modyfikacja nanorurek węglowych, a ich pojemność adsorpcyjna na przykładzie jonów Pt(IV)*, Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie, 9.06.2014, Lublin, wystąpienie ustne
7. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, *Materiały z odwzorowaniem molekularnym*, 57 Zjazd PTChem i SITPChem, 14-18.09.2014, Częstochowa, poster
8. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, *Adsorption of palladium(II) ions on modified ordered mesoporous materials from aqueous solution* XII Symposium „Trace elements in the environment”, 17-19.11.2014, Puławy, konferencja międzynarodowa, poster
9. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, *Modified SBA-15 mesoporous silicas as sorbents of Pt(IV) ions*, XII Symposium „Trace elements in the environment”, 17-19.11.2014, Puławy konferencja międzynarodowa, poster
10. **M.Cejner**, A. Mróz, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, *Modyfikowanie materiałów SBA-15 i ich zastosowanie w celu adsorpcji jonów Pt(IV)*, XIX Konferencja Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej, 9-10.12.2014, Warszawa poster
11. **M.Cejner**, R. Dobrowolski *Badanie adsorpcji wybranych platynowców na modyfikowanych materiałach SBA-15*, III Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 27-28.04.2015, Łódź, poster
12. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, *Polimery z odwzorowaniem jonowym w ochronie środowiska: synteza, charakterystyka i zastosowanie*, IV Międzynarodowa Studencka Konferencja Naukowa: Inżynieria Środowiska młodym okiem, konferencja międzynarodowa, 15.05.2015, Białystok, wystąpienie ustne,
13. **M.Cejner**, A. Mróz, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, *Badanie adsorpcji jonów Pt(II) na materiałach SBA-15 modyfikowanych grupami zawierającymi atomy*

*siarki*, III Ogólnopolska Konferencja Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie, 8.06.2015, Lublin, poster

14. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, A. Bogusz, *Materiały krzemoorganiczne z odwzorowaniem jonowym jako selektywne sorbenty wybranych metali*, II Forum Młodych Przyrodników, 27.06.2015, Lublin, wystąpienie ustne,
15. R. Dobrowolski, **M.Cejner**, J. Dobrzyńska, *Rozdzielanie i wzbogacanie pierwiastków śladowych w metodach spektrometrii atomowej z zastosowaniem nanomateriałów*, XX Konferencji „Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej”, Łódź, 4-6.11.2015, wystąpienie ustne
16. R. Dobrowolski, **M.Cejner**, J. Dobrzyńska, A. Bogusz, *Synteza i zastosowanie modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w celu adsorpcji jonów platyny*, XX Konferencji „Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej”, Łódź, 4-6.11.2015, wystąpienie ustne
17. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, *Oznaczanie platyny metodą GF AAS po wzbogaceniu na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym*, VI ogólnopolska Konferencja Nowoczesne Metody Doświadczalne Fizyki, Chemii i Inżynierii, Lublin, 27-29.11.2015, wystąpienie ustne
18. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, *Synteza, charakterystyka i zastosowanie materiałów z odwzorowaniem jonowym*, VI Ogólnopolska Konferencja Nowoczesne Metody Doświadczalne Fizyki, Chemii i Inżynierii, Lublin, 27-29.11.2015, poster
19. **M.Cejner**, R. Dobrowolski, J. Dobrzyńska, A. Mróz, *Synteza i zastosowanie modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w celu adsorpcji jonów złota*, XI Konferencja „Analiza Specjacyjna – możliwości i kierunki rozwoju” Poznań, 4-5.03.2016, poster
20. R. Dobrowolski, **M.Cejner**, J. Ostrowski, M. Piekarska, *Chemiczna ekstrakcja sekwencyjna w badaniu mobilności pierwiastków śladowych w odpadach górniczych kopalni "Lubelski Węgiel Bogdanka"*, XI Konferencja „Analiza Specjacyjna – możliwości i kierunki rozwoju” Poznań, 4-5.03.2016, wystąpienie ustne
21. R. Dobrowolski, R. Olchowski, **M. Cejner**, J. Dobrzyńska, *Wpływ heterogeniczności składu próbek stałych na jakość wyników uzyskanych metodami spektrometrii atomowej*, VII Krajowa Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej, 17-20.04.2016, Lublin, wystąpienie ustne
22. **M. Cejner**, J. Dobrzyńska, R. Olchowski, R. Dobrowolski *Adsorpcja jonów złota na modyfikowanych materiałach SBA-15 z odwzorowaniem jonowym*,

VII Krajowa Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej, 17-20.04.2016, Lublin, poster

23. J. Dobrzyńska, **M. Cejner**, R. Olchowski, R. Dobrowolski *Optymalizacja warunków adsorpcji jonów Cr(VI) na powierzchni modyfikowanego SBA-15*, VII Krajowa Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej, 17-20.04.2016, Lublin, poster
24. **M. Cejner**, A. Bogusz, *Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe w ochronie środowiska: synteza, charakterystyka i zastosowanie*, Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Inżynieria Środowiska – Młodym Okiem”, 06.05.2016, Białystok, wystąpienie ustne
25. **M. Cejner**, R. Dobrowolski, A. Bogusz, *Modyfikowane materiały sba-15 w adsorpcji jonów metali szlachetnych*, IV Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 12-13.05.2016, Łódź, poster
26. **M. Cejner**, J. Dobrzyńska, A. Bogusz, R. Dobrowolski, *Oznaczanie złota metodą GF AAS po wzbogaceniu na modyfikowanych materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym*, Sympozjum Ślesin: Idealne laboratorium od A do Z czyli od Analizy do Zapewnienia jakości, 16-18.05.2016, Ślesin, poster
27. J. Dobrzyńska, **M. Cejner**, R. Dobrowolski, *Wzbogacanie i wydzielanie jonów Cr(VI) z roztworów wodnych z zastosowaniem modyfikowanych materiałów typu SBA-15*, Sympozjum Ślesin: Idealne laboratorium od A do Z czyli od Analizy do Zapewnienia jakości, 16-18.05.2016, Ślesin, poster
28. R. Dobrowolski, **M. Cejner**, J. Dobrzyńska, *Zastosowanie modyfikatorów trwałych w pomiarach absorpcji atomowej*, Sympozjum Ślesin: Idealne laboratorium od A do Z czyli od Analizy do Zapewnienia jakości, 16-18.05.2016, Ślesin, wystąpienie ustne
29. **M. Cejner**, J. Dobrzyńska, R. Olchowski, R. Dobrowolski, A. Bogusz, *Krzemoorganiczne materiały z odwzorowaniem jonowym jako selektywne sorbenty jonów Au(III)*, IV Ogólnopolska Konferencja „Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie”, 6.06.2016, Lublin, wystąpienie ustne
30. R. Olchowski, **M. Cejner**, *Zastosowanie materiałów SBA-15 modyfikowanych grupami siarkowymi przy oznaczaniu Pt(IV)*, IV Ogólnopolska Konferencja „Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie”, 6.06.2016, Lublin, poster
31. R. Dobrowolski, **M. Cejner**, J. Dobrzyńska, R. Olchowski, *Badanie efektu heterogeniczności w pomiarach techniką wysokorozdzielczej absorpcyjnej spektrometrii atomowej*, Nauka i Przemysł-metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 7-9.06.2016, Lublin, wystąpienie ustne

32. **M. Cejner**, R. Dobrowolski, J. Dobrzyńska, R. Olchowski, A. Bogusz, *Synteza i zastosowanie uporządkowanych materiałów krzemoorganicznych z odwzorowaniem jonowym do wzbogacania i oznaczania wybranych metali metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej*, Nauka i Przemysł-metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 7-9.06.2016, Lublin, poster
33. J. Dobrzyńska, A. Bogusz, **M. Cejner**, R. Olchowski, R. Dobrowolski  
*Wpływ warunków syntezy na morfologię, porowatość i właściwości adsorpcyjne modyfikowanych uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych*, Nauka i Przemysł-metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 7-9.06.2016, Lublin, poster
34. R. Dobrowolski, **M. Cejner**, J. Dobrzyńska, R. Olchowski, *Krzemoorganiczne materiały z odwzorowaniem jonowym jako selektywne sorbenty wybranych jonów metali szlachetnych przed ich oznaczaniem metodami spektrometrii atomowej*, Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, 19-21.09.2016, Ustroń, wystąpienie ustne
35. J. Dobrzyńska, **M. Cejner**, K. Wójcik, R. Dobrowolski, *Badanie możliwości zastosowania modyfikowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych o zróżnicowanej morfologii do wzbogacania platyny przed jej oznaczeniem techniką GF AAS*, Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, 19-21.09.2016, Ustroń, wystąpienie ustne
36. R. Dobrowolski, **M. Dąbrowska**, R. Olchowski, *Materiały SBA-15 z odwzorowaniem jonowym jako selektywne adsorbenty wybranych jonów metali przed ich oznaczaniem metodami spektrometrii atomowej*, XXI Konferencja "Nowoczesne Metody Instrumentalne w Analizie Śladowej", Warszawa, 8-9.12.2016, wystąpienie ustne
37. R. Olchowski, J. Dobrzyńska, **M. Dąbrowska**, R. Dobrowolski, *Badanie niejednorodności składu próbek środowiskowych z wykorzystaniem wysokorozdzielczej absorpcyjnej spektrometrii atomowej*, VI Konferencję „Chemometria i Metrologia w Analityce”, Poznań, 1-3.03.2017, poster
38. **M. Dąbrowska**, R. Olchowski, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, *Adsorpcja jonów złota na modyfikowanym materiale typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym*, Fizykochemia granic faz - metody instrumentalne, 23-26.04.2017, Lublin, poster
39. **M. Dąbrowska**, R. Olchowski, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, *Synteza i zastosowanie modyfikowanych materiałów typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do wzbogacania i oznaczania wybranych metali techniką GF AAS*, Fizykochemia granic faz - metody instrumentalne, 23-26.04.2017, Lublin, poster

40. R. Dobrowolski, J. Dobrzyńska, **M. Dąbrowska**, R. Olchowski, *Wzbogacanie metali szlachetnych na materiałach typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w pomiarach techniką GF AAS*, Sympozjum MS Spectrum „Wynik pomiaru - źródło informacji analitycznej”, 22-24.05.2017, Ślesin, wystąpienie ustne
41. R. Dobrowolski, R. Olchowski, **M. Dąbrowska**, J. Dobrzyńska, *Materiały z odwzorowaniem jonowym w analityce metali szlachetnych*, X Ogólnopolskie Sympozjum "Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", 21-23.06.2017, Lublin, wystąpienie ustne