



**UNIwersytet Marii Curie-Skłodowskiej  
w Lublinie**

**Wydział Chemii  
Instytut Nauk Chemicznych**

**mgr Agnieszka Mróz**

**Oznaczanie wybranych pierwiastków  
przejściowych techniką GF AAS  
z zastosowaniem etapu wzbogacania na  
modyfikowanych nanorurkach węglowych**

Rozprawa doktorska  
wykonana w Katedrze Chemii Analitycznej  
pod kierunkiem prof. dr. hab. Ryszarda Dobrowolskiego

**Lublin 2022**

**Składam serdeczne podziękowania**  
**Panu prof. dr hab. Ryszardowi Dobrowolskiemu**  
za poświęcony czas, cenne uwagi, życzliwość  
i wyrozumiałość

**dr Joannie Dobrzyńskiej**  
**dr Rafałowi Olchowskiemu**  
**oraz koleżankom i kolegom**  
**z zespołu badawczego**  
za pomoc oraz wspaniałą atmosferę pracy

**Dziękuję również**  
**mojej Rodzinie**  
za wsparcie oraz wiarę w moje możliwości

## SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE .....	6
SUMMARY .....	8
OBJAŚNIENIE SKRÓTÓW/AKRONIMÓW.....	10
WSTĘP .....	13
CEL PRACY.....	15
Część literaturowa .....	16
1. Nanorurki węglowe .....	17
1.1. Charakterystyka nanorurek węglowych .....	18
1.2. Oczyszczanie nanorurek węglowych .....	20
1.2.1. Metody fizyczne .....	21
1.2.2. Metody chemiczne.....	22
1.2.3. Metody łączone .....	28
1.3. Modyfikacja nanorurek węglowych.....	29
1.3.1. Funkcjonalizacja endohedralna .....	31
1.3.2. Funkcjonalizacja egzohedralna kowalencyjna .....	31
1.3.3. Funkcjonalizacja egzohedralna niekowalencyjna .....	33
1.3.4. Dekorowanie CNTs.....	34
1.4. Nanorurki węglowe jako adsorbenty.....	35
2. Metale szlachetne .....	44
2.1 Oznaczanie .....	46
2.2 Wydzielanie i wzbogacanie .....	57
2.2.1 Ekstrakcja do fazy stałej (SPE).....	58
2.2.2 Mikroekstrakcja w układzie ciecz – ciecz (DLLME).....	76
2.2.3 Ekstrakcja micelarna w punkcie zmętnienia (CPE).....	78
2.2.4 Ciekłe membrany (LM).....	81
3. Analiza próbek stałych techniką HR CS GF AAS .....	86
3.1 Dobór masy próbki .....	87
3.2 Dobór parametrów urządzenia pomiarowego.....	88
3.3 Optymalizacja programu temperaturowego .....	92
3.4 Identyfikacja i eliminacja interferencji.....	94
3.5 Kalibracja.....	96
3.6 Zastosowanie.....	97

Część doświadczalna .....	107
4. Stosowana aparatura, odczynniki oraz próbki rzeczywiste .....	108
4.1 Aparatura .....	108
4.2 Odczynniki i materiały.....	109
5. Stosowane procedury.....	111
5.1 Modyfikacja chemiczna CNTs.....	111
5.2 Oznaczanie Pt, Pd, Ru i Au techniką GF AAS .....	112
5.2.1 Warunki aparaturowe .....	112
5.2.2 Parametry analityczne.....	114
5.3 Przygotowywanie i przechowywanie roboczych roztworów pierwiastków śladowych oraz czyszczenie naczyń laboratoryjnych .....	118
5.4 Procedury roztwarzania próbek .....	119
6. Charakterystyka modyfikowanych CNTs .....	120
6.1 Analiza elementarna.....	120
6.2 Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu.....	120
6.3 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).....	123
6.4 Spektroskopia Ramana .....	124
6.5 Spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X (XPS) .....	126
6.6 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	131
7. Optymalizacja procesu adsorpcji .....	137
7.1 Wpływ pH układu adsorpcyjnego na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III).....	138
7.2 Wpływ czasu na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) z roztworów wodnych na modyfikowanych CNTs .....	148
7.3 Wpływ jonów konkurencyjnych na zdolność adsorpcyjną modyfikowanych CNTs w stosunku do jonów metali szlachetnych.....	153
7.4 Wpływ modyfikacji powierzchni CNTs na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) z roztworów wodnych .....	161
8. Opracowanie procedury oznaczania Pt, Pd, Ru i Au po ich wzbogaceniu z zastosowaniem modyfikowanych CNTs.....	167
8.1 Badanie desorpcji Pt, Pd, Ru i Au z modyfikowanych CNTs .....	167
8.1.1 Badanie desorpcji do roztworu kwasu chlorowodorowego.....	167
8.1.2 Badanie desorpcji do roztworu kwasu azotowego(V).....	172
8.1.3 Badanie desorpcji do roztworu tiomocznika .....	176
8.2 Wybór modyfikowanych CNTs do zastosowań analitycznych.....	179
8.3 Propozycja toku postępowania analitycznego .....	183

9.	Stosowalność procedury oznaczania Pt, Pd, Ru i Au techniką dozowania ciała stałego	
	HR CS GF AAS.....	185
9.1	Optymalizacja programu temperaturowego HR CS GF AAS .....	185
9.2	Identyfikacja i eliminacja interferencji HR CS GF AAS.....	189
9.3	Kalibracja oznaczeń Pt, Pd, Ru i Au techniką ciała stałego HR CS GF AAS.....	192
9.4	Współczynnik wzbogacenia .....	197
9.5	Obliczenie niepewności pomiarowej oznaczania Pt, Pd, Ru i Au proponowaną techniką analityczną .....	199
9.5.1	Niepewność standardowa związana z użyciem kolb i pipet.....	200
9.5.2	Niepewność standardowa związana z masą .....	201
9.5.3	Niepewność standardowa związana z oznaczeniem Pt, Pd, Ru i Au w odważkach CNTs .....	202
9.5.4	Niepewność standardowa związana z powtarzalnością procedury analitycznej ... ..	205
9.5.5	Niepewność standardowa związana z odzyskiem analitu.....	206
9.5.6	Złożona niepewność wyniku oznaczenia Pt, Pd, Ru i Au w CRMs.....	208
9.5.7	Rozszerzona niepewność wyniku oznaczania Pt, Pd, Ru i Au w CRMs.....	213
9.5.8	Analiza czynników mających wpływ na wynik oraz ich wkład do budżetu niepewności zastosowanej procedury .....	213
9.6	Oznaczenie zawartości Pt, Pd, Ru i Au w CRMs oraz próbkach środowiskowych .....	214
	Podsumowanie i wnioski.....	216
	Bibliografia .....	220
	Dorobek naukowy.....	229
	Spis tabel .....	233
	Spis rysunków .....	234

## STRESZCZENIE

Metale szlachetne, do których należą platyna, pallad, ruten i złoto, znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, co powoduje ciągłe uwalnianie ich do środowiska. Pierwiastki te ulegają transformacji do związków o wysokiej biodostępności i toksyczności względem organizmów żywych. Z tego powodu konieczny staje się monitoring ich zawartości w próbkach środowiskowych. Obecnie bardzo często oznaczanie tych metali w próbkach środowiskowych wykonuje się z zastosowaniem technik absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Jednak skomplikowana matryca próbek środowiskowych oraz bardzo niskie zawartości tych metali w tego typu próbkach uniemożliwiają wręcz ich bezpośrednie oznaczenie. Rozwiązaniem tych problemów jest wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wzbogacania i/lub wydzielania analitu z badanej próbki. Do tego celu najczęściej stosowane są metody ekstrakcyjne, w tym technika ekstrakcji do fazy stałej (SPE), która polega na adsorpcji analitu znajdującego się w fazie ciekłej na adsorbencie stałym. W technice tej istotnym aspektem jest dobór odpowiedniego adsorbenta. Na szczególną uwagę zasługują nanorurki węglowe (CNTs), które z uwagi na swoje wyjątkowe właściwości fizykochemiczne są stosowane w analityce chemicznej do wzbogacania analitów przed ich oznaczeniem metodami spektrometrii atomowej.

Celem rozprawy doktorskiej było utlenienie i modyfikacja handlowo dostępnych wielościennych nanorurek węglowych oraz ocena ich przydatności do wzbogacania platyny, palladu, rutenu i złota z próbek środowiskowych przed ich oznaczaniem z wykorzystaniem techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS). Przeprowadzone badania obejmowały utlenienie wielościennych nanorurek węglowych roztworami kwasu azotowego(V) o różnych stężeniach, a następnie modyfikację utlenionych nanorurek węglowych związkami zawierającymi grupy aminowe i tiolowe: etylenodiaminą (EDA), 3-aminopropylotrietoksylsilanem (APTES), N-[3-(trimetoksylilo)propylo]-etylenodiaminą (TMPED), N-[3-(trimetoksylilo)propylo]dietylenotriaminą (TMPDET), 3-merkaptopropylotrimetoksylsilanem (MPTMS).

Uzyskane materiały węglowe scharakteryzowano za pomocą technik spektroskopii FTIR, SEM, SEM-EDX, Ramana, XPS, a także wyznaczono izotermy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu oraz wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie morfologii modyfikowanych nanorurek węglowych oraz parametrów ich struktury porowatej, a także na analizę ich składu pierwiastkowego, potwierdzenie obecności

powierzchniowych grup funkcyjnych i wyznaczenie stopnia amorficzności otrzymanych materiałów węglowych.

W dalszej kolejności określono możliwość wykorzystania uzyskanych adsorbentów w procesach wzbogacania/wydzielania jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) Ru(III) i Au(III) z roztworów otrzymanych po mineralizacji próbek środowiskowych. W tym celu wykonano szereg badań modelowych. Określono wpływ pH roztworu oraz obecności jonów chlorkowych i azotanowych(V) na wielkość adsorpcji badanych jonów metali na powierzchni zmodyfikowanych nanorurek węglowych. Ponadto, wyznaczono przebiegi izoterm adsorpcji, określono kinetykę adsorpcji oraz stopień desorpcji platyny, palladu, rutenu i złota z uzyskanych adsorbentów. Zaproponowano również mechanizmy adsorpcji badanych adsorbatów na zmodyfikowanych nanorurkach węglowych.

W końcowym etapie badań opracowano procedury analityczne oznaczania platyny, palladu, rutenu i złota w próbkach środowiskowych z zastosowaniem techniki wprowadzania ciała stałego do atomizera grafitowego wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej (HR CS GF AAS). Technikę tą wybrano z uwagi na niecałkowitą desorpcję analitów z modyfikowanych nanorurek węglowych. Opracowanie szeregu procedur analitycznych wymagało uprzedniego przeprowadzenia badań optymalizacyjnych, tzn. opracowania programów temperaturowych oznaczania platyny, palladu, rutenu i złota ww. techniką, identyfikacji i eliminacji potencjalnych interferencji oraz wyznaczenia wpływu ciała stałego na uzyskane sygnały analityczne.

Opracowane procedury analityczne poddano walidacji z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia. Określono powtarzalność, odzysk, granice wykrywalności i oznaczalności, a także oszacowano niepewność pomiarową.

## SUMMARY

Noble metals, such as platinum, palladium, ruthenium and gold, are widely used in many industrial fields, resulting in their continuous release into the environment. These elements are transformed into chemical species, which are highly bioavailable and toxic to living organisms. Thus, it is necessary to monitor their content in environmental samples. Currently, it is very common to determine these metals in environmental samples using atomic absorption spectrometry (AAS) techniques.

Nonetheless, the complex matrix of environmental samples and the very low content of these metals in this type of samples even prevent their direct determination. In order to solve these problems the analyte enrichment and/or separation step from the analyzed sample into the analytical procedure is introduced. For this purpose, various extraction methods are commonly used, including the solid-phase extraction (SPE) technique, which involves adsorption of an analyte that is in the liquid phase onto a solid adsorbent. In this technique an important aspect is the selection of a suitable adsorbent. The carbon nanotubes (CNTs) deserve special attention, because of their unique physicochemical properties. They are used for the enrichment of analytes from analyzed samples prior to their determination by atomic spectrometry methods.

The purpose of the doctoral dissertation was to oxidize and modify commercially available multiwalled carbon nanotubes and evaluate their suitability for enrichment of platinum, palladium, ruthenium and gold from environmental samples prior to their determination using the graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) technique. The experiments included oxidation of multiwalled carbon nanotubes with nitric acid(V) solutions of various concentrations, followed by modification of the oxidized carbon nanotubes with compounds containing amine or thiol groups: ethylenediamine (EDA), 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (TMPED), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetri-amine (TMPDET) and 3-mercaptopropyltri-methoxysilane (MPTMS).

The obtained carbon materials were characterized by FTIR, SEM, SEM-EDX, Raman, XPS spectroscopy techniques, low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms and CHN elemental analysis. The physicochemical studies of the obtained carbonaceous materials resulted in determining the morphology of the modified carbon nanotubes and the parameters of their porous structure, as well as their elemental composition. Moreover, the



presence of surface functional groups and the level of amorphousness for studied materials were confirmed.

Subsequently, the possibility of using the obtained adsorbents for enrichment/isolation processes of Pt(IV), Pt(II), Pd(II) Ru(III) and Au(III) ions from solutions obtained after mineralization of environmental samples was determined. For this purpose, a series of modeling studies were performed. The effect of solution pH and the presence of chloride and nitrate(V) ions on the adsorption amount of the studied metal ions on the surface of modified carbon nanotubes was determined. In addition, adsorption isotherms, adsorption kinetics and desorption rates of platinum, palladium, ruthenium and gold from the obtained adsorbents were determined. Adsorption mechanisms of the studied adsorbates on modified carbon nanotubes were also proposed.

In the final stage of the study, analytical procedures were developed for the determination of platinum, palladium, ruthenium and gold in environmental samples using the direct solid sampling high resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR CS GF AAS). This technique was chosen because of the incomplete desorption of analytes from modified carbon nanotubes. The development of a series of analytical procedures required prior optimization studies, i.e. the optimization of temperature programs, the identification and elimination of potential interferences, and the determination of the influence of the solid on the obtained analytical signals.

The developed analytical procedures were validated using certified reference materials. Repeatability, recovery, limits of detection and quantification were determined, and measurement uncertainties were estimated.

## OBJAŚNIENIE SKRÓTÓW/AKRONIMÓW

μ-SPE	( <i>Microsolid Phase Extraction</i> ) – ekstrakcja do mikro-fazy stałej
AdSV	( <i>Adsorptive Stripping Voltammetry</i> ) – adsorpcyjna woltamperometria strippingowa
APDC	( <i>1-Pyrrolidinecarbodithioic acid ammoniate</i> ) – pirolidynoditiokarbaminian amonu
APTES	( <i>3-Aminopropyltriethoxysilane</i> ) – 3-aminopropylotrietoksylian
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
BLM	( <i>Bulk Liquid Membrane</i> ) – ciekłe membrany grubowarstwowe
CCD	( <i>Charge Coupled Device</i> )
CE	( <i>Capillary Electrophoresis</i> ) – elektroforeza kapilarna
CEC	( <i>Capillary Electrochromatography</i> ) – elektrochromatografia kapilarna
CFF	( <i>Cross-Flow Filtration</i> ) – filtracja z przepływem krzyżowym
CNOs	( <i>Carbon Nano-Onions</i> ) – nanocebunki węglowe
CNSs	( <i>Carbon NanoSpheres</i> ) – nanosfery węglowe
CNT–NPs	( <i>Carbon Nanotubes – NanoParticles</i> ) – nanorurki węglowe dekorowane nanocząstkami
CNTs	( <i>Carbon Nanotubes</i> ) – nanorurki węglowe
CPE	( <i>Cloud Point Extraction</i> ) – ekstrakcja micelarna w punkcie mętnienia
CRMs	( <i>Certified Reference Materials</i> ) – certyfikowane materiały odniesienia
CTA	( <i>cellulose triacetate</i> ) – trioctan celulozy
CV	( <i>Cyclic Voltammetry</i> ) – woltamperometria cykliczna
DCC	( <i>N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide</i> ) – N,N'-dicykloheksylokarbodiimid
DLLME SFO	( <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop</i> ) – dyspersyjna ekstrakcja ciecz-ciecz z wykorzystaniem procesu zestalania pływającej kropli rozpuszczalnika
DLLME	( <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i> ) – dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz
DLME-SFO	( <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction based on Solidification of Floating Organic Drop</i> ) – dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz z wykorzystaniem procesu zestalania pływającej kropli rozpuszczalnika
DSPE	( <i>Dispersive Solid Phase Extraction</i> ) – dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej
DTDGA	( <i>N,N,N',N'-tetra-(2-ethylhexyl)dithiodiglycolamide</i> )
DWCNTs	( <i>Doublewalled Carbon Nanotubes</i> ) – dwuścienne nanorurki węglowe
EDA	( <i>ethylenediamine</i> ) – etylenodiamina
EDC	( <i>N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide</i> ) – N-[3-(dimetyloamino)propylo]-N'-etylokarbodiimid
EDX	( <i>Energy Dispersive X-Ray Spectrometry</i> ) – spektrometria rentgenowska z dyspersją energii
ELM	( <i>Emulsion Liquid Membrane</i> ) – ciekłe membrany emulsyjne
ETV ICP MS	( <i>Electrothermal Vaporisation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> ) – spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z odparowaniem elektrotermicznym
F AAS	( <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> ) – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu
FI ICP MS	( <i>Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> ) – spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie

FTIR	<i>(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)</i> – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourier'a
GC	<i>(Gas Chromatography)</i> – chromatografia gazowa
GC MS	<i>(Gas chromatography–mass spectrometry)</i> – chromatografia gazowa ze spektrometrem masowym
GD MS	<i>(Glow Discharge Mass Spectrometry)</i> – spektrometria mas z jonizacją za pomocą wyładowań jarzeniowych
GD OES	<i>(Glow Discharge Optical Emission Spectrometry)</i> – emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem jarzeniowym
GF AAS	<i>(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)</i> – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym
HCPTS	<i>(4-(p-chlorophenyl)-1-(pyridin-2-yl)thiosemicarbazide)</i>
HDEHP	<i>(bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid)</i>
HG GF AAS	<i>(Hydride Generation Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)</i> – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym z generowaniem wodorków
HIDE	<i>(Hydrothermally Initiated Dynamic Extraction)</i> – dynamiczna ekstrakcja hydrotermalna
HOBT	<i>(Hydroxybenzotriazole)</i> – hydroksybenzotriazol
HOSO	<i>(heptyl octyl sulfoxide)</i> – sulfotlenek heptanowo-oktanowy
HPLC	<i>(High-Performance Liquid Chromatography)</i> – wysokosprawna chromatografia cieczowa
HR CS AAS	<i>(High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry)</i> – wysokorozdzielcza atomowa spektrometria absorpcyjna z ciągłym źródłem promieniowania
HR CS GF AAS	<i>(High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)</i> – wysokorozdzielcza atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym z ciągłym źródłem promieniowania
ICP MS	<i>(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)</i> – spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie
ICP OES	<i>(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)</i> – atomowa spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie
IIPs	<i>(Ion Imprinted Polymers)</i> – polimery z odwzorowaniem jonowym
IL	<i>(Ionic Liquid)</i> – ciecz jonowa
IL-DLLME	<i>(Ionic Liquid Dispersive Liquid–Liquid Microextraction)</i> – dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz z zastosowaniem cieczy jonowych
LA ICP MS	<i>(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)</i> – spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z ablacją laserową
LLE	<i>(Liquid-Liquid Extraction)</i> – ekstrakcja ciecz-ciecz
LLME	<i>(Liquid-Liquid Microextraction)</i> – mikroekstrakcja ciecz-ciecz
LM	<i>(Liquid Membranes)</i> – ciekłe membrany
LOD	<i>(Limit of Detection)</i> – granica wykrywalności
LOQ	<i>(Limit of Quantification)</i> – granica oznaczalności
MCM	<i>(Mobil Composition of Matter)</i>
MIBK	<i>(Methyl isobutyl ketone)</i> – metyloizobutyloketon
MIP OES	<i>(Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry)</i> – atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem mikrofalowym
MIPs	<i>(Molecularly Imprinted Polymers)</i> – polimery z odwzorowaniem cząsteczkowym (molekularnym)
MNPs	<i>(Magnetic Nanoparticles)</i> – nanocząstki magnetyczne
MPTMS	<i>(3-mercaptopropyltrimethoxysilane)</i> – 3-merkaptopropylotrimetoksylan

MWCNTs	( <i>Multiwalled Carbon Nanotubes</i> ) – wielościenne nanorurki węglowe
NAA	( <i>Neutron Activation Analysis</i> ) – neutronowa analiza aktywacyjna
Sulfo-NHS	( <i>sulfo-N-hydroxysuccinimide</i> ) – imid kwasu N-hydroksysulfobursztynowego
OMS	( <i>Ordered Mesoporous Silica</i> ) – uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe
ONPOE	( <i>o-nitrophenyl octyl ether</i> ) – eter o-nitrofenylooktylowy
PAHs	( <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> ) – policykliczne węglowodory aromatyczne
PAN	( <i>1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol</i> ) – 1-(2-pirydylazo)-2-naftol
PGE	( <i>Platinum Group Elements</i> ) – pierwiastki z grupy platynowców
POPAM	( <i>Polypropylene Amine Dendrimers</i> ) – dendrymery polipropylenoaminowe
PTFE	( <i>polytetrafluoroethylene</i> ) – politetrafluoroetylen
PUF	( <i>Polyurethane Foam</i> ) – pianka poliuretanowa
PVDF	( <i>polyvinylidenedifluoride</i> ) – polifluorek winylidenu
RSD	( <i>Relative Standard Deviation</i> ) – względne odchylenie standardowe
SLM	( <i>Supported Liquid Membrane</i> ) – ciekłe membrany unieruchomione na nośniku
SPE	( <i>Solid Phase Extraction</i> ) – ekstrakcja do fazy stałej
SS GF AAS	( <i>Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> )
SS HR CS GF AAS	( <i>Solid Sampling High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> ) – wysokorozdzielcza atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym z ciągłym źródłem promieniowania i dozowaniem ciała stałego
SWCNTs	( <i>Singlewalled Carbon Nanotubes</i> ) – jednościenne nanorurki węglowe
T(2EH)TDGA	( <i>N,N,N',N'-tetra-(2-ethylhexyl)thiodiglycolamide</i> )
TEM	( <i>Transmission Electron Microscopy</i> ) – transmisyjna mikroskopia elektronowa
TMPDET	( <i>N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetri-amine</i> ) – N-[3-(trimetoksylilo)propylo]dietylenotriamina
TMPED	( <i>N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine</i> ) – N-[3-(trimetoksylilo)propylo]etylenodiamina
TOAC	( <i>Trioctylmethylammonium chloride</i> )
Triton X-100	( <i>polioksyetylenowany-9,5-octylofenyloeter</i> )
Triton X-114	( <i>polioksyetylenowany-7,5-octylofenyloeter</i> )
UV VIS	( <i>Ultra Violet – Visible</i> ) – technika spektrofotometrii w zakresie promieniowania nadfioletu i widzialnym
XPS	( <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> ) – spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X
XRF	( <i>X-Ray Fluorescence</i> ) – technika fluorescencji rentgenowskiej

Skróty stosowane w tabelach wyjaśniono pod tabelami.

## WSTĘP

Wspólną cechą prawie wszystkich pierwiastków przejściowych jest zdolność do tworzenia złożonych związków kompleksowych. Pierwiastki te posiadają właściwości pośrednie między pierwiastkami alkalicznymi, a pierwiastkami z bloku p układu okresowego. Do pierwiastków przejściowych należą metale szlachetne, które z uwagi na swoje wyjątkowe właściwości fizykochemiczne (dużą odporność chemiczną, wysokie temperatury topnienia i wrzenia, dobre właściwości katalityczne, ciągliwość, dobre przewodnictwo elektryczne) są co raz częściej stosowane w wielu dziedzinach gospodarki. Dzięki wyjątkowym właściwościom leczniczym ich związków kompleksowych znajdują coraz szersze spektrum zastosowań w medycynie.

Niestety stale rosnące zastosowanie metali szlachetnych powoduje wzrost ich emisji do środowiska. Najważniejszymi źródłami emisji metali szlachetnych są katalizatory samochodowe, przemysł chemiczny oraz ścieki szpitalne. Wydawałoby się, że z powodu małej reaktywności chemicznej metale te są nieszkodliwe dla środowiska. Badania naukowe potwierdzają jednak, że pod wpływem czynników środowiskowych (kwaśnych deszczy, zasolenia, materii organicznej), metale te ulegają przemianom w formy biodostępne i mogą być pobierane przez organizmy żywe. Wykazano również że metale te wykazują właściwości katalityczne, toksyczne i alergizujące. Z tego powodu kluczowym zagadnieniem staje się kontrola ich zawartości w środowisku.

Oznaczanie metali szlachetnych w próbkach środowiskowych za pomocą technik spektrometrii atomowej jest bardzo trudnym zadaniem analitycznym z powodu niskiego poziomu zawartości tych metali (ng/g) oraz skomplikowanego składu matrycy. Stosowane w laboratoriach techniki absorpcyjnej i emisyjnej spektrometrii atomowej (GF AAS, F AAS i ICP OES), z uwagi na niską czułość oznaczeń, wymagają wstępnego wzbogacenia metali szlachetnych. Zastosowanie charakteryzującej się bardzo niskimi granicami wykrywalności spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP MS) stwarza wiele problemów z uwagi na występujące w trakcie oznaczeń interferencje spektralne i niespektralne. Interferencje te pochodzą od występującej w dużym nadmiarze skomplikowanej matrycy próbek środowiskowych i są bardzo trudne do wyeliminowania. Konsekwencją występowania interferencji jest spadek precyzji pomiarów oraz pogorszenie dokładności i granicy wykrywalności.

Uzyskanie wiarygodnych wyników analitycznych oznaczania metali szlachetnych w próbkach środowiskowych wymaga zastosowania w procedurze analitycznej dodatkowego

etapu polegającego na wzbogacenia i/lub selektywnym oddzieleniu analitów od skomplikowanej matrycy. Wzbogacenie i/lub oddzielenie metali szlachetnych może polegać na ich przeprowadzeniu do innej fazy o znanym składzie. Z uwagi na zdolność metali szlachetnych do tworzenia związków kompleksowych z ligandami organicznymi i nieorganicznymi, do tego celu stosuje się wiele różnych metod ekstrakcyjnych, z których bardzo często wybierana jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE). Technika ta polega na adsorpcji obecnych w fazie ciekłej jonów metali na powierzchni stałego adsorbentu i charakteryzuje się prostotą wykonania oraz wysoką odtwarzalnością wyników.

Spośród wielu adsorbentów stosowanych w technice SPE na szczególną uwagę zasługują materiały węglowe, które charakteryzują się stabilnością chemiczną, dużą objętością porów i powierzchnią właściwą. Mechanizm adsorpcji jonów metali szlachetnych na węglu aktywnym bardzo często polega na powierzchniowej redukcji tych metali, co wynika z dodatnich potencjałów standardowych metali szlachetnych. Przegląd literatury naukowej wskazuje, że nanorurki węglowe mogą być stosowane w technice SPE jako adsorbenty różnego rodzaju analitów. Modyfikacja ich powierzchni ligandami organicznymi umożliwia utworzenie specyficznych w stosunku do jonów metali szlachetnych centr adsorpcyjnych. Wykazano, że nanorurki węglowe bardzo często charakteryzują się lepszą kinetyką procesu adsorpcji oraz pozwalają osiągnąć bardzo wysokie współczynniki wzbogacenia analitów. Dodatkową zaletą stosowania nanorurek węglowych w celu wzbogacania i/lub oddzielenia metali szlachetnych jest możliwość ich bezpośredniego wprowadzenia do atomizera elektrotermicznego spektrometru absorpcji atomowej, co również znacznie poprawia współczynniki wzbogacenia.

## CEL PRACY

Celem niniejszej pracy było utlenienie i modyfikacja wielościennych nanorurek węglowych oraz ocena możliwości ich wykorzystania do wstępnego wydzielenia i wzbogacenia platyny, palladu, rutenu i złota z roztworów otrzymanych po mineralizacji rzeczywistych próbek środowiskowych.

Cele szczegółowe były następujące:

- ✓ Utlenienie nanorurek węglowych poprzez zastosowanie roztworów kwasu azotowego(V) o różnych stężeniach (8 mol/L i 14,5 mol/L), a następnie modyfikacja utlenionych nanorurek węglowych odczynnikami zawierającymi grupy aminowe i tiolowe
- ✓ Badania fizykochemiczne modyfikowanych nanorurek węglowych mające na celu ocenę zmian morfologicznych oraz parametrów strukturalnych uzyskanych materiałów
- ✓ Badanie mechanizmu adsorpcji wybranych jonów metali szlachetnych na modyfikowanych nanorurkach węglowych
- ✓ Wyznaczenie optymalnych warunków (pH, czas) procesu wydzielenia i wzbogacania jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) z roztworów wodnych na modyfikowanych nanorurkach węglowych
- ✓ Wyznaczenie izoterm adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) z roztworów wodnych na modyfikowanych nanorurkach węglowych oraz określenie wpływu jonów chlorkowych i azotanowych(V) na proces adsorpcji
- ✓ Określenie stopnia desorpcji platyny, palladu, rutenu i złota z powierzchni utlenionych/modyfikowanych nanorurek węglowych w zależności od rodzaju i stężenia odczynnika desorbującego
- ✓ Określenie przydatności zastosowania otrzymanych nanorurek węglowych do wzbogacania jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) z próbek rzeczywistych
- ✓ Opracowanie procedur analitycznych oznaczania platyny, palladu, rutenu i złota w rzeczywistych próbkach środowiskowych techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS po uprzednim etapie wzbogacania z zastosowaniem modyfikowanych nanorurek węglowych
- ✓ Częściowa walidacja opracowanych procedur analitycznych z zastosowaniem certyfikowanych materiałów odniesienia

**Część**

**literaturowa**



## 1. Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe (CNTs – *Carbon Nanotubes*) to grupa nanomateriałów, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i technologii. Jednym z czynników powodujących tak duże zainteresowanie nanomateriałami jest możliwość ich konstruowania i transformowania na poziomie atomowym. Bardzo małe rozmiary nanomateriałów powodują efekty kwantowe istotnie wpływające na ich właściwości fizykochemiczne. Dzięki nanomateriałom możemy tworzyć produkty, które są lżejsze, mniejsze, mocniejsze czy bardziej wytrzymałe. Nanorurki węglowe posiadają niezwykle właściwości fizykochemiczne takie jak twardość, elastyczność, sprężystość, przewodnictwo cieplne i elektryczne, wytrzymałość na rozciąganie i zgniatanie. Stwierdzono, że nanorurki węglowe są mocniejsze od stali, lżejsze od aluminium i twardsze od diamentu. Co ciekawsze, nanorurki węglowe, w zależności od średnicy i chiralności, mogą posiadać różne właściwości elektryczne, tzn. że mogą przewodzić prąd lepiej niż miedź, mogą być półprzewodnikami lub wykazywać dużą oporność.

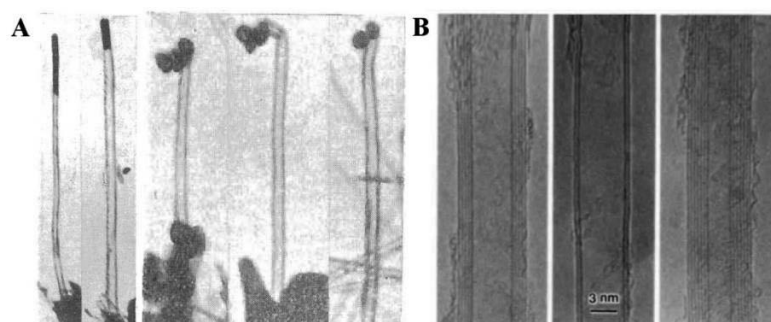
Nanorurki węglowe posiadają bardzo małą masę, co w połączeniu z niezwykle wytrzymałością stwarza możliwość ich zastosowania jako materiałów konstrukcyjnych samolotów i samochodów. Ich właściwości elektryczne mogą być wykorzystane do tworzenia mocnych, lekkich, odpornych na korozję przewodów elektrycznych mogących przenosić znacznie większy prąd. Podejmowane są również próby magazynowania wodoru we wnętrzu CNTs oraz prowadzone są badania nad zastosowaniem ich jako nośników leków bezpośrednio do chorych tkanek.

Właściwości fizykochemiczne nanorurek węglowych zależą od ilości warstw grafenowych, długości, sposobu zwijania oraz obecności defektów strukturalnych. Kontrola właściwości fizykochemicznych nanorurek węglowych odbywa się już na etapie ich syntezy. Metody otrzymywania nanorurek węglowych są wciąż ulepszone w celu uzyskania nanomateriału o ściśle określonym kształcie, rozmiarze czy właściwościach z jak największą wydajnością. Bardzo ważnym atutem nanorurek węglowych jest możliwość ich modyfikowania na wiele sposobów, co w konsekwencji prowadzi do modyfikowania i/lub wzmocnienia określonych właściwości fizykochemicznych. W ten sposób można projektować materiały o szerokim spektrum zastosowań w elektronice, optyce, mechatronice, katalizie i analityce. Nanorurki węglowe nie bez powodu więc nazywane są czarnymi diamentami XXI wieku.

Nanorurki węglowe to jedna z wielu odmian alotropowych węgla. Diament i grafit znane są już od czasów starożytnych, natomiast termin nanorurki węglowe został po raz pierwszy użyty przez prof. Sumio Iijimę, który w 1991 roku w czasopiśmie *Nature* opublikował

## Nanorurki węglowe

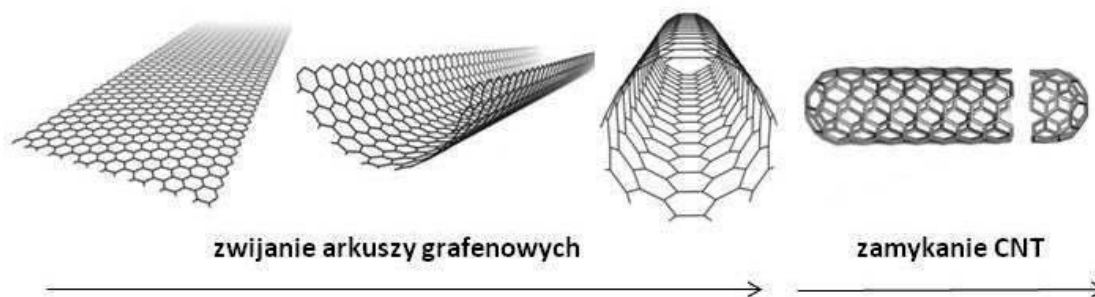
pracę badawczą poświęconą tym materiałom. Nanorurki węglowe były najprawdopodobniej już wcześniej zauważalne na zdjęciach mikroskopowych, choć miały wtedy nieco inne nazwy (1). Pierwszą wzmiankę o możliwości tworzenia włókien węglowych z rozkładu termicznego gazowych węglowodorów odnotowano w 1889 roku, w opisie patentowym, gdzie zaproponowano zastosowanie takich włókien w żarówkach Edisona (2). Warto również wspomnieć, że pierwsze zdjęcie włókien węglowych o nanometrycznych rozmiarach opublikowano w rosyjskojęzycznym czasopiśmie naukowym *Journal of Physical Chemistry of Russia* (1) w 1952 roku (Rys. 1A). Na zdjęciu wyraźnie widać włókna węglowe w kształcie rurek o średnicy około 50 nm.



Rys. 1. Pierwsze zdjęcia nanorurek węglowych: A) – L. Radushkevich (1952 r.), B) – S. Iijima (1991 r.) (1) (2).

### 1.1. Charakterystyka nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe to zwinięte arkusze grafenu zbudowanego z regularnych sześciokątów. Nanorurka węglowa może być otwarta lub zamknięta na końcu półsferami fulerenu, czyli układem dwunastu pierścieni pentagonalnych (Rys. 2).




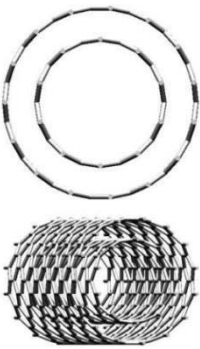
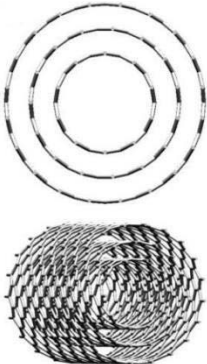



Rys. 2. Tworzenie się nanorurek węglowych.

CNTs posiadają szerokość rzędu nanometrów, natomiast ich długość może wynosić nawet kilkadziesiąt mikrometrów. Nanorurki węglowe wykazują bardzo duży współczynnik kształtu, czyli stosunek długości do średnicy, który może wynosić od  $10^2$  do  $10^4$  (3).

## Nanorurki węglowe

Właściwości fizykochemiczne nanorurek węglowych zależą od liczby warstw grafenowych, sposobu ich zwijania, długości, obecności otwartych lub zamkniętych końców oraz defektów w strukturze (5). Nanorurki węglowe można podzielić ze względu na ilość oraz sposób zwijania arkuszy grafenowych (Tab. 1).

Tab. 1. Podział nanorurek węglowych.

ze względu na ilość zwiniętych arkuszy grafenowych		
jednościenne (SWCNTs)	dwuścienne (DWCNTs)	wielościenne (MWCNTs)
		
ze względu na sposób zwijania arkuszy grafenowych		
krzesłowa (ang. <i>armchair</i> )	zygzakowa (ang. <i>zigzag</i> )	chiralna (ang. <i>chiral</i> )
		

Jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs – *Singlewalled Carbon Nanotubes*) zbudowane są z pojedynczych, zwiniętych w tuby płaszczyzn grafenowych, których średnice wynoszą 0,3–5 nm (najczęściej 1–1,4 nm), a długość 50–100  $\mu\text{m}$ . Dwuścienne nanorurki węglowe (DWCNTs – *Doublewalled Carbon Nanotubes*) zbudowane są z dwóch zwiniętych współosiowo warstw grafenu. Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs – *Multiwalled Carbon Nanotubes*) to współosiowo zwinięte w rurkę płaszczyzny grafenowe (od 3 do 10), z których każda może charakteryzować się innym typem struktury. Średnica takich nanorurek węglowych wynosi 1,4–100 nm, a warstwy grafenowe oddalone są od siebie o 0,34–0,56 nm.

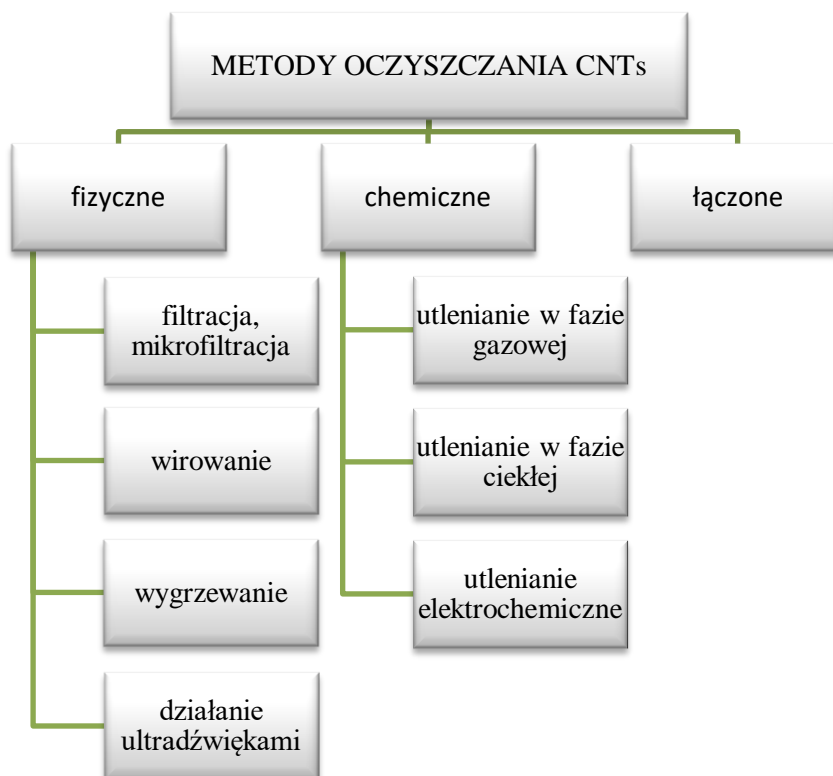
Niezależnie od sposobu syntezy, SWCNTs posiadają otwarte końce oraz wysoki współczynnik kształtu wynoszący od  $10^3$ – $10^4$ . Powierzchnia właściwa SWCNTs jest niezależna od ich średnicy i wynosi około  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ . MWCNTs posiadają mniejszą powierzchnię właściwą niż SWCNTs i jest ona zależna od ilości ścian oraz w mniejszym stopniu od wewnętrznej średnicy nanorurki. W porównaniu z nanorurkami jednościnnymi, nanorurki wielościenne zawierają dużo defektów ściennych. Powierzchnia właściwa DWCNTs wynosi około  $700$ – $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , a MWCNTs zawierające dziesięć ścian około  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  (3).

Jednościenne nanorurki węglowe można podzielić również ze względu na sposób zwijania arkuszy grafenowych. W ten sposób można wyróżnić struktury achiralne, tzn. optycznie nieczynne (struktura krzesłowa i zygzakowa) oraz strukturę chiralną czyli optycznie czynną. Chiralność opisywana jest przez wskaźniki chiralności, wektor chiralny oraz kąt chiralny oraz decyduje o właściwościach optycznych i elektrycznych nanorurek węglowych.

### 1.2. Oczyszczanie nanorurek węglowych

Handlowo dostępne nanorurki węglowe są często nazywane w literaturze fachowej nanorurkami niemodyfikowanymi lub surowymi. Takie CNTs zawierają cząstki katalizatora metalicznego stosowanego w ich syntezy oraz różne zanieczyszczenia węglowe, np. węgiel amorficzny, fulereny, nano- i mikrokrytalność grafitu i nanocebunki węglowe (CNOs – *Carbon Nano-Onions*). Z tego powodu ważne jest, aby przed zastosowaniem oczyścić ich powierzchnię. Stosowane metody oczyszczania CNTs polegają na procesach fizycznych, chemicznych lub na połączeniu fizycznych i chemicznych metod (tzw. metody łączone) (Rys. 3) (4).

Zastosowanie poszczególnych metod oczyszczania związane jest z właściwościami fizykochemicznymi zanieczyszczeń i CNTs. Z uwagi na dobrą rozpuszczalność fulerenów w rozpuszczalnikach organicznych mogą być one łatwo usunięte na drodze ekstrakcji. Węgiel amorficzny również można łatwo usunąć, ponieważ występujące w jego strukturze defekty wspomagają efektywne utlenianie w odpowiednim środowisku. Najtrudniej jest usunąć zanieczyszczenia metaliczne, które dodatkowo mogą być zamknięte w otoczkach węglowych (tzw. cebulkach węglowych) utrudniających proces utleniania w kwasach (5).



Rys. 3. Metody oczyszczania nanorurek węglowych.

### 1.2.1. Metody fizyczne

Procedury fizycznego oczyszczania nanorurek węglowych bazują na różnicach we właściwościach fizycznych (rozmiar, masa, właściwości elektryczne i magnetyczne, itp.) między zanieczyszczeniami i CNTs. Powszechnie stosowanymi metodami fizycznego oczyszczania są filtracja, mikrofiltracja, wirowanie, działanie ultradźwiękami, oczyszczanie magnetyczne oraz wyrzewanie (6).

Oczyszczanie na drodze filtracji/mikrofiltracji wykorzystuje różnice w rozmiarze lub rozpuszczalności między CNTs, a zanieczyszczeniami węglowymi lub cząstkami metali. Fulereny są rozpuszczalne w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, np. w  $CS_2$  i toluenie, więc takie zanieczyszczenia mogą być usunięte przez umieszczenie CNTs w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie przez odsączenie. Zawiesinę zawierającą znieczyszczone nanorurki węglowe w odpowiednim medium ciekłym przepuszcza się przez membrany stosując nadciśnienie lub podciśnienie, zależnie od sposobu filtracji. Cząstki mniejsze lub lepiej rozpuszczalne niż CNTs przechodzą do roztworu pofiltracyjnego, a CNTs zatrzymują się na powierzchni filtra. Jednym z problemów związanych z tą metodą jest to, że nanorurki węglowe lub duże cząstki osadzone na filtrze często go blokują, co sprawia, że filtrowanie jest bardzo wolne i mało wydajne (5).

Wirowanie jest procesem wykorzystującym wpływ siły odśrodkowej na cząstki w postaci zawiesiny oraz różnice w stabilności dyspersji. Wirowanie z małą prędkością (2000 x g) jest efektywne w usuwaniu węgla amorficznego pozostawiając SWCNTs i węglowe nanocząstki w zawieszynie. Wirowanie z dużą prędkością (powyżej 2000 x g) pozwala z kolei na oddzielenie węglowych nanocząstek pozostawiając SWCNTs w zawieszynie.

Oczyszczanie nanorurek węglowych na drodze wygrzewania w temperaturze 1400-2800°C w warunkach wysokiej próżni i obojętnej atmosferze jest stosowane głównie wtedy, gdy nanorurki węglowe mają być zastosowane jako biomateriały, dla których wymagana jest bardzo duża czystość. W metodzie tej wykorzystuje się różnice we właściwościach fizycznych węgla i metali. Powszechnie wiadomo, że grafit jest stabilny nawet w 3000 °C, a metale efektywnie odparowują w temperaturach wyższych od ich temperatur wrzenia. Badania dotyczące oczyszczania MWCNTs tą metodą wykazały, że zastosowanie temperatury 1800°C powoduje otrzymanie MWCNTs o bardzo wysokiej czystości (99,9% względem cząstek metali). Późniejsze prace wykazały możliwość zachodzenia w trakcie procesu wygrzewania zmian strukturalnych polegających na transformacji SWCNTs w MWCNTs lub MWCNTs w DWCNTs (11).

Oczyszczanie nanorurek węglowych z zastosowaniem ultradźwięków jest procesem zależnym od zastosowanego medium ciekłego (rodzaju rozpuszczalnika, kwasu czy surfaktantu). W wyniku działania ultradźwięków zachodzi rozdzielenie cząstek katalizatora od nanorurek węglowych. Należy jednak zaznaczyć, że dłuższe działanie ultradźwięków (około 10 min.) powoduje fragmentację CNTs (7).

Fizyczne metody oczyszczania nanorurek węglowych umożliwiają usunięcie arkuszy grafenowych (graphitic sheets) lub nanosfer węglowych oraz umożliwiają oddzielenie CNTs o danej średnicy czy długości. Oczyszczanie oparte na procesach fizycznych jest jednak skomplikowane i mało efektywne, jednorazowo można oczyścić niewielką ilość nanorurek węglowych. Surowe nanorurki węglowe są słabo rozpraszalne w rozpuszczalnikach polarnych, a zastosowanie oczyszczania chemicznego w przeciwieństwie do fizycznego może znacznie poprawić ich dyspersję (5).

### **1.2.2. Metody chemiczne**

W metodach chemicznych oczyszczania nanorurek węglowych wykorzystuje się różnice w szybkości utleniania CNTs i zanieczyszczeń węglowych oraz możliwość roztwarzania zanieczyszczeń metalicznych w kwasach (8). Metodami tymi można usunąć węgiel amorficzny oraz zanieczyszczenia metaliczne, które nie są zamknięte w otoczkach węglowych (5). Główną zaletą chemicznego utleniania jest łatwość wykonania. Należy jednak zauważyć, że proces

utleniania wpływa również na strukturę nanorurek węglowych poprzez wprowadzanie tlenowych grup funkcyjnych. Proces ten może również powodować defekty w ścianach bocznych, otwieranie nanorurek węglowych, fragmentację lub całkowite zniszczenie ich struktury.

Chemiczne utlenianie CNTs można prowadzić w fazie gazowej, ciekłej oraz stosując techniki elektrochemiczne.

**Chemiczne oczyszczanie nanorurek węglowych w fazie gazowej** polega na zastosowaniu gazów utleniających (powietrza, tlenu, chloru, pary wodnej itd.) lub mieszaniny różnych gazów z ozonem lub tlenem. Najczęściej stosowanymi mieszaninami są  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{HCl}$  (9);  $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (10) (11) (12);  $\text{O}_2$ ,  $\text{SF}_6$  i  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$  (13),  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{O}_2$  (14). Utlenieniu ulega wówczas węgiel amorficzny i warstwy grafitu otaczające cząstki katalizatora (tzw. cebulki węglowe). Utlenianie w fazie gazowej prowadzi się w temperaturze 225–760 °C w atmosferze gazu utleniającego.

Ebbesen i wsp. (15) (16) po raz pierwszy zastosowali utlenianie w powietrzu w temperaturze 750 °C w celu oczyszczenia i otworzenia zakończeń MWCNTs. Uzyskali oni bardzo małą wydajność procesu wynoszącą około 1–2% (w/w). Wydajność procesu rozumiana jest jako procent masy pozostałej po procesie utleniania. Wynika więc z tego, że pozostała część MWCNTs została spalona (wypalona), podobnie jak zanieczyszczenia węglowe. Autorzy przypisywali temu dwie możliwe przyczyny. Jedną z nich jest nierówna ekspozycja MWCNTs na działanie powietrza, a drugą ograniczona selektywność utleniania MWCNTs i zanieczyszczeń węglowych. Park i wsp. (8) próbowali wyeliminować te przyczyny przez zastosowanie obrotowej rury kwarcowej zapewniającej równomierne działanie powietrza na umieszczone w środku CNTs. W ten sposób udało się osiągnąć wydajność oczyszczania wynoszącą około 35%.

MWCNTs oczyszczano przy zastosowaniu różnych gazów i ich mieszanek, jednak próby zastosowania podobnych procedur oczyszczania dla SWCNTs zakończyły się ich roztworzeniem (9). Stosując mieszaninę bromu i tlenu uzyskano wydajność procesu oczyszczania SWCNTs wynoszącą 3% (w/w), co sugeruje, że duża ilość SWCNTs jest niszczone w procesie. Ta duża różnica w osiągniętych wynikach dla MWCNTs i SWCNTs jest spowodowana dużą krzywizną arkusza grafenu SWCNTs oraz obecnością zanieczyszczeń metalicznych, które katalizują niskotemperaturowe oczyszczanie w fazie gazowej. Rozwiązaniem tych problemów może być odpowiedni wybór utleniacza, który będzie selektywnie utleniał węglowe zanieczyszczenia pozostawiając SWCNTs nienaruszone lub usunięcie metalicznych zanieczyszczeń przed oczyszczaniem w fazie gazowej.

Zimmerman i wsp. (9) po raz pierwszy zastosowali odpowiednie warunki pozwalające na usunięcie węgla amorficznego i sferycznego chroniąc jednocześnie SWCNTs. Stosując mieszaninę zawierającą chlor, wodę i chlorowodór uzyskali wydajność oczyszczania około 15% (w/w) oraz czystość wynoszącą około 90%. Wadą tej metody jest mała ilość SWCNTs, którą można oczyścić jednorazowo (około 5 mg). Ponadto, stosowane odczynniki są toksyczne i wybuchowe, co ogranicza ich praktyczne zastosowanie. Zastosowano również siarkowodór do oczyszczania SWCNTs uzyskując czystość sięgającą 95% oraz wydajność oczyszczania około 20-50% wag (17).

W celu poprawy wydajności procesu oczyszczania SWCNTs stosowano bardziej złożone procedury oczyszczania, np. oczyszczanie parą wodną pod ciśnieniem 1 atm. (17), ogrzewanie w powietrzu z zastosowaniem mikrofal (18) oraz sekwencyjne utlenienie powietrzem, przemywanie roztworem  $\text{HNO}_3$ , a następnie działanie wodorem (19).

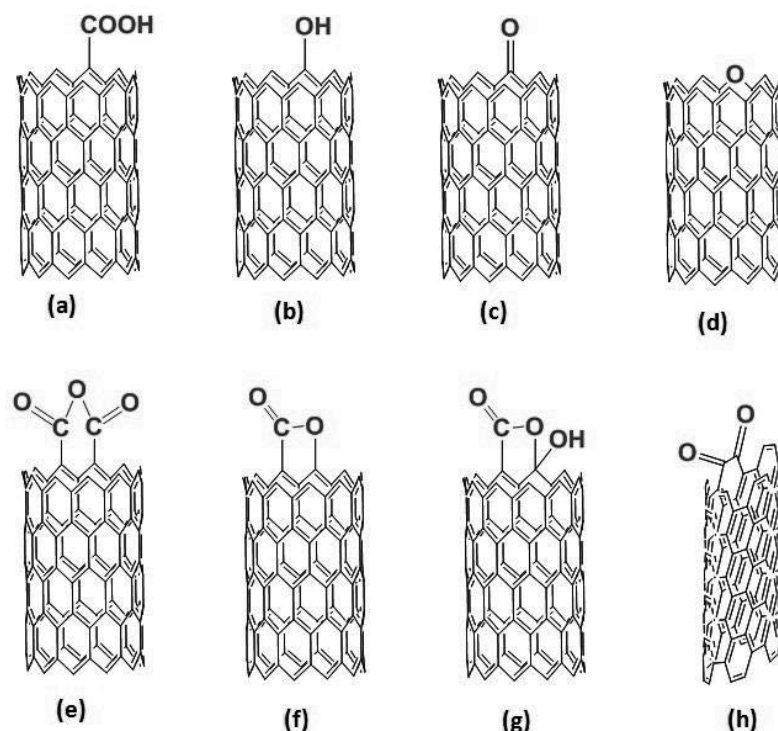
Chemiczne utlenianie w fazie gazowej jest prostą metodą usuwania zanieczyszczeń węglowych i otwierania końców CNTs bez powodowania defektów w ścianach bocznych. Metodą tą nie można jednak pozbyć się katalizatorów metalicznych oraz dużych cząstek grafitu. Oczyszczanie w fazie gazowej można łączyć z innymi sposobami, takimi jak filtracja lub wirowanie w celu zwiększenia skuteczności oczyszczania. Z powodu ograniczonego kontaktu gazu utleniającego z powierzchnią CNTs, jednorazowo można oczyścić niewielką ilość CNTs (od kilku do stu miligramów).

**Chemiczne oczyszczanie CNTs w fazie ciekłej** (tzw. oczyszczanie na mokro) polega na działaniu na surowy materiał różnego rodzaju utleniającymi cieczami, np. kwasem azotowym(V), kwasem siarkowym(VI), kwasami chlorowymi, nadtlenkiem wodoru, manganianem(VII) potasu lub mieszaninami tych odczynników (20).

Nanorurki węglowe w wyniku utleniania w fazie ciekłej stają się bardziej hydrofilowe, ponieważ na ich powierzchni powstają liczne polarne grupy funkcyjne (Rys. 4) takie jak karboksylowa (a), hydroksylowa (b), karbonylowa (c). Tlen może być również podstawiony za atom węgla w nanorurce węglowej tworząc ugrupowania ksantenowe lub eterowe (d). Sąsiadujące grupy karboksylowe mogą utworzyć grupy bezwodnikowe (e), a grupy karbonylowe mogą kondensować z blisko położonymi grupami hydroksylowymi lub karboksylowymi w grupy laktonowe (f) i laktolowe (g). Obecność tlenowych grup funkcyjnych przyczynia się również do poprawienia reaktywności nanorurek węglowych – stają się one miejscami aktywnymi i ułatwiają dalszą funkcjonalizację nanostruktur.



## Nanorurki węglowe



Rys. 4. Rodzaje tlenowych grup funkcyjnych na utlenionej powierzchni CNTs a – karboksylowa, b – hydroksylowa, c – karbonylowa, d – eterowa, e – bezwodnikowa, f – laktonowa, g – laktolowa, h – chinonowa.

Najczęściej stosowanym utleniaczem jest kwas azotowy(V). Zapewnia on selektywne usunięcie węgla amorficznego, jest niedrogi i nietoksyczny, zdolny do usuwania pozostałości katalizatorów metalicznych oraz nie wprowadza do nanorurek węglowych żadnych zanieczyszczeń wtórnych. Dujardin i wsp. (21) opisali metodę oczyszczania SWCNTs w wyniku kilkuminutowego działania ultradźwiękami na zawiesinę SWCNTs i stężonego kwasu azotowego(V), a następnie ogrzewania zawiesiny w temperaturze wrzenia kwasu azotowego(V) przez 4 godziny. Uzyskano wydajność 30-50% (w/w), a ilość zanieczyszczeń metalicznych obniżyła się do 1%. Jedyny problem, jaki zaobserwowano to blokowanie porów w sączku oraz bardzo wolny czas filtracji. Takie zjawisko znacznie utrudnia oczyszczanie SWCNTs w dużych ilościach. Aby rozwiązać ten problem, Rinzler i wsp. (22) zastosowali po procesie utleniania 2,6 mol/L kwasem azotowym(V) filtrację z przepływem krzyżowym (CFF). Otworzyło to możliwości oczyszczania SWCNTs na dużą skalę. Należy pamiętać, że kwas azotowy(V) jest silnym utleniaczem, powoduje usunięcie katalizatorów metalicznych, jednak jego zastosowanie może wiązać się z niszczeniem struktury CNTs.

Nadtlenek wodoru jest łagodnym, tanim i tzw. zielonym utleniaczem. Jego zastosowanie nie umożliwia jednak usunięcia resztek katalizatora metalicznego. Dlatego bardzo często stosuje się go w połączeniu z kwasem chlorowodorowym. Zhao i wsp.

oczyszczając nanorurki węglowe najpierw roztworem  $\text{H}_2\text{O}_2$  w temperaturze jego wrzenia, a następnie płukaniem roztworem  $\text{HCl}$  wykazali, że wielkość cząstek żelaza obecnych na powierzchni nanorurek węglowych ma wielki wpływ na utlenianie węgla amorficznego (23) (24).

Bardzo często oczyszczanie kwasami nieorganicznymi wspomaga się mikrofalami (25) (26). Kwasy nieorganiczne absorbując energię mikrofalową roztwarzają metale w krótszym czasie, nie powodując tym samym uszkodzeń w strukturze CNTs.

Zastosowanie roztworów kwasów nieorganicznych lub nadtlenu wodoru z kwasem chlorowodorowym (również z zastosowaniem mikrofal) powoduje usunięcie resztek katalizatorów użytych do syntezy CNTs. Oczyszczanie takie nie zapewnia jednak całkowitego usunięcia zanieczyszczeń węglowych. W celu ich usunięcia należy zastosować silniejsze utleniacze w postaci mieszaniny kwasów utleniających lub roztworu manganianu(VII) potasu.

Liu i wsp. (27) zastosowali mieszaninę kwasów  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3 v/v) do cięcia bardzo długich, splecionych SWCNTs na krótsze, otwarte nanorurki. W ten sposób udało się otrzymać wiele grup karboksylowych na końcach SWCNTs. Grupa badawcza Li (28) porównywała utlenianie z zastosowaniem 6 mol/L roztworu  $\text{HNO}_3$  oraz mieszaniny kwasów  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3 v/v). Badacze stwierdzili, że zastosowanie mieszaniny kwasów jest bardziej efektywne w oczyszczaniu zanieczyszczeń niż roztwór  $\text{HNO}_3$ . W trakcie trzygodzinnego działania mieszaniny kwasów udało im się uzyskać 98% czystość z wydajnością sięgającą 40%.

Oczyszczanie MWCNTs w zakwaszonym roztworze  $\text{KMnO}_4$  w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  umożliwiło całkowite usunięcie węgla amorficznego, jednak spowodowało ponad 60% ubytek masy węgla (29). Wykonane zdjęcia TEM potwierdzają usunięcie agregatów węgla amorficznego oraz otwarcie końców MWCNTs. Zhang i wsp. (30) rozważając wpływ roztworu  $\text{KMnO}_4$  na proces oczyszczania SWCNTs stwierdzili, że  $\text{KMnO}_4$  w środowisku zasadowym skutecznie generuje liczne grupy funkcyjne na ścianach nanorurek węglowych i nie powoduje otwierania SWCNTs. Problemem utrudniającym prowadzenie procesu i ciężkim do wyeliminowania jest powstający w trakcie utleniania  $\text{MnO}_2$ .

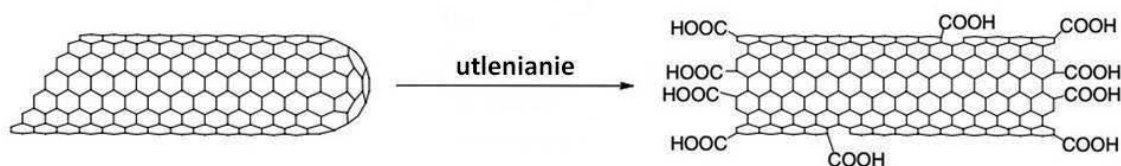
Datsyuk i wsp. porównywali efektywność utleniania MWCNTs za pomocą kwasów i zasad (31). Stwierdzili oni, że ilość tlenowych grup funkcyjnych wzrasta zgodnie z zależnością:  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{HNO}_3$ . Jednak zastosowanie zbyt drastycznych warunków utleniania roztworem  $\text{HNO}_3$  powoduje niszczenie MWCNTs.

Rodzaj CNTs (SWCNTs czy MWCNTs) ma znaczny wpływ na liczbę grup funkcyjnych wprowadzanych w wyniku utleniania kwasami. Stwierdzono, że utlenione kwasem  $\text{HNO}_3$  SWCNTs mają ponad 5 razy większą zdolność adsorpcyjną jonów  $\text{Cd(II)}$  w stosunku do MWCNTs utlenionych w ten sam sposób (32).

Pyrzyńska i Bystrzejewski porównywali właściwości adsorpcyjne CNTs z innymi adsorbentami węglowymi (33). Wszystkie adsorbenty zostały utlenione w ten sam sposób, z zastosowaniem roztworu  $\text{HNO}_3$ . Pomimo, że wszystkie adsorbenty wykazywały podobną całkowitą ilość grup kwasowych, CNTs wykazywały lepszą pojemność adsorpcyjną w stosunku do jonów  $\text{Cu(II)}$  i  $\text{Co(II)}$ .

Oczyszczanie w fazie ciekłej jest procesem, który może usuwać zanieczyszczenia z CNTs na dużą skalę. Metoda ta bardzo często prowadzi do korzystnych zmian zachodzących na powierzchni CNTs powodujących polepszenie ich właściwości fizycznych i chemicznych poprzez zwiększenie aktywności chemicznej i dyspersji CNTs w większości organicznych i nieorganicznych rozpuszczalników. Wprowadzone tlenowe grupy funkcyjne stają się prekursorami do prowadzenia dalszej modyfikacji CNTs poprzez reakcje silanizacji, alkilowania, acylowania, arylowania, tiolowania czy sulfonowania (34).

Oczyszczanie w fazie ciekłej bardzo często powoduje otwieranie CNTs i wprowadzenie grup tlenowych zarówno na końcach, jak i na ścianach bocznych oraz w miejscach defektów (Rys. 5).



Rys. 5. Utlenienie CNTs.

Zastosowanie mocnego utleniacza może powodować cięcie CNTs na mniejsze fragmenty, co znacznie ułatwia ich praktyczne zastosowanie w obszarze biotechnologii. Jednak należy pamiętać o tym, że utlenianie w fazie ciekłej prowadzi do większego niż podczas procesów w fazie gazowej zniszczenia struktury CNTs. Z tego powodu bardzo istotny jest dobór nie tylko rodzaju i stężenia odczynnika utleniającego, ale również czasu i temperatury procesu oczyszczania. Jak wykazują liczne badania, używanie zbyt drastycznych parametrów procesu może spowodować znaczne skracanie i liczne defekty struktury, natomiast zbyt łagodne warunki przyczynią się do powstania niewystarczającej ilości tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni CNTs (34). Proces oczyszczania w fazie ciekłej umożliwia usunięcie resztek katalizatorów i ich nośników. Jednak podczas czyszczenia na mokro pojawia się problem z czasochłonną filtracją koloidalnych zawiesin nanorurek węglowych (35).

**Oczyszczanie elektrochemiczne** bazuje na różnicy w defektach struktury nanorurek węglowych i innych materiałów węglowych. CNTs posiadające mniej defektów struktury

zazwyczaj wykazują mniejszą podatność na korozję w trakcie utleniania elektrochemicznego, a więc większą odporność na utlenianie niż inne zanieczyszczenia węglowe (5).

Woltamperometria cykliczna (CV) została zastosowana do skutecznego usuwania węgla amorficznego z SWCNTs, co potwierdzają analizy stosunku węgla  $sp^3/sp^2$  widma XPS oraz zdjęcia TEM. Usunięcie węgla amorficznego w roztworze KOH przyczyniło się do odsłonięcia cząstek metalicznych, które mogą być usunięte w kolejnym etapie oczyszczania, np. za pomocą roztworu HCl. Jeżeli natomiast oczyszczanie elektrochemiczne prowadzi się w roztworze kwasu, wtórne traktowanie kwasem można wyeliminować, co znacznie ułatwia i skraca proces oczyszczania tą metodą. Maksima pików pochodzących z reakcji elektrochemicznych metalicznych zanieczyszczeń, np. żelaza i niklu mogą służyć jako wskaźnik stopnia usuwania węgla amorficznego (36). Autorzy pracy (37) stwierdzili, że stosowanie 5%  $H_2SO_4$ , 5%  $HNO_3$ , lub 25%  $HNO_3$  + 25%  $H_2SO_4$ , 5%  $H_3PO_4$  i 5%  $CH_3COOH$  w elektrochemicznym utlenianiu jest wystarczające, aby szybko i skutecznie usunąć zarówno węgiel bezpostaciowy, jak i katalizator metaliczny.

### 1.2.3. Metody łączone

Jak już wspomniano wcześniej, oczyszczanie w fazie gazowej pozwala skutecznie usunąć węgiel amorficzny kosztem utraty niektórych CNTs, jednak metodami tymi nie można usunąć resztek metalicznych oraz cząstek grafitu. Oczyszczanie silnymi utleniaczami w fazie ciekłej zapewnia natomiast skuteczne usuwanie zanieczyszczeń węglowych i metalicznych jednocześnie, jednak może powodować niszczenie struktury CNTs. Aby uzyskać dużą wydajność oczyszczania, w zależności od potrzeb, naukowcy co raz częściej stosują metody wieloetapowe łączące pozytywne aspekty fizycznego i chemicznego oczyszczania. Aby otrzymać CNTs o wysokiej czystości z dużą wydajnością, do procedur chemicznego oczyszczania najczęściej włączane są dynamiczna ekstrakcja hydrotermalna (HIDE), działanie ultradźwiękami lub filtracja (5). Stosowanie ultradźwięków w chemicznym oczyszczaniu skutecznie usuwa amorficzne zanieczyszczenia przylegające do ścian bocznych CNTs.

HIDE polega na rozdrabnianiu na poziomie mikroskopowym w wyniku zderzenia cząstek sadzy i cząsteczek wody podczas obróbki cieplnej. Uważa się, że termiczne działanie cząsteczkami wody łamie grafitowe warstwy, które otaczają cząstki metali. W konsekwencji metoda ta może być zastosowana przed dalszym działaniem kwasów, które usuną pozostałe zanieczyszczenia metaliczne. W wyniku tego nanorurki węglowe zostają oczyszczone z różnego rodzaju zanieczyszczeń węglowych oraz metalicznych.

Bandow i wsp. oczyszczali SWCNTs stosując mikrofiltrację połączoną z utlenianiem chemicznym. Mikrofiltracja spowodowała usunięcie dużych nanosfer węglowych

(CNSs – *Carbon NanoSpheres*). Następnie przeprowadzono oczyszczanie w powietrzu w temperaturze 450 °C w czasie 20 min. w celu usunięcia CNSs przyczepionych do ścian SWCNTs oraz moczenie w stężonym roztworze HCl przez 1-2 dni w celu usunięcia zanieczyszczeń metalicznych (38).

Kim i Luzzi (39) badali wpływ filtracji magnetycznej na wydajność chemicznego oczyszczania kwasami. Stwierdzili, że filtracja magnetyczna powoduje lepsze oczyszczenie CNTs (redukcja zanieczyszczeń do 3,7%) niż oczyszczanie kwasami. Połączenie obydwu metod daje jednak najlepsze wyniki redukując zanieczyszczenia do 0,3%). Wyniki te pozwoliły wysnuć wnioski, że filtracja magnetyczna w połączeniu z chemicznym utlenianiem jest skuteczną metodą oczyszczania CNTs z resztek katalizatorów stosowanych do syntezy. Jak wiadomo, obecność metali może katalizować utlenianie węgla w trakcie chemicznego oczyszczania. Zastosowanie we wcześniejszym etapie filtracji magnetycznej eliminuje ten problem i otwiera nową drogę do otrzymywania CNTs o wysokiej czystości z dużą wydajnością.

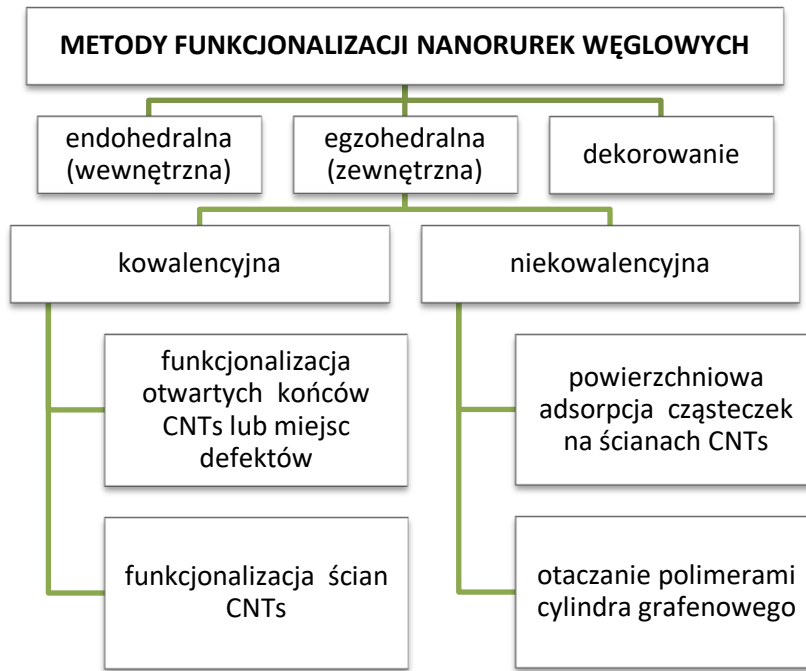
### 1.3. Modyfikacja nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe ze względu na swoje wyjątkowe właściwości mogą być zastosowane w wielu dziedzinach nauki. Zastosowanie surowych CNTs jest jednak często ograniczone, głównie ze względu na:

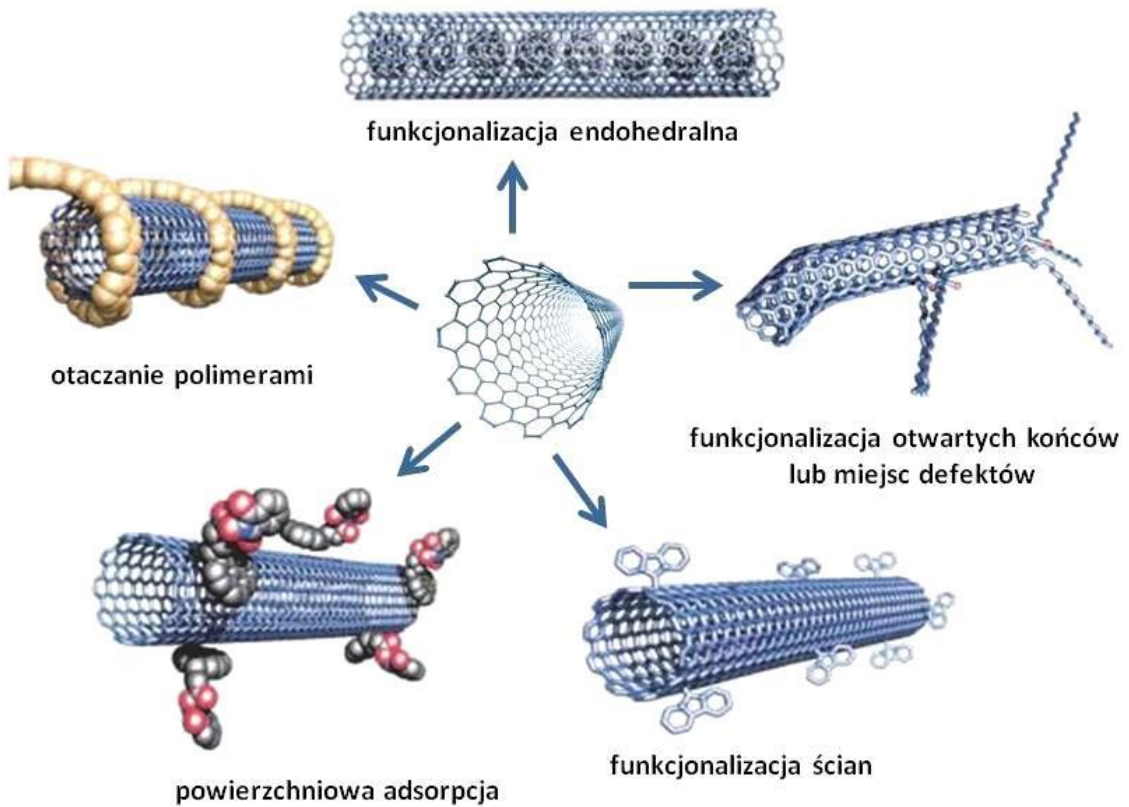
- ✓ tworzenie zwiniętych form trudnych do rozdzielenia z uwagi na oddziaływania van der Waalsa, formy takie można rozdzielić ultradźwiękami, jednak po ustaniu ich działania następuje ponowne tworzenie zwiniętych form,
- ✓ małą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie,
- ✓ małą reaktywność w wielu reakcjach chemicznych (40).

Z tego powodu, w zależności od dalszego zastosowania CNTs mogą być w różny sposób funkcjonalizowane, na skutek czego zwiększa się ich rozpuszczalność, zmieniają się właściwości fizyczne oraz reaktywność chemiczna. Podział metod funkcjonalizacji CNTs przedstawiono na Rys. 6.

Proces funkcjonalizacji CNTs polega na przyłączaniu różnych ugrupowań organicznych i nieorganicznych do ich powierzchni lub wnikaniiu tych ugrupowań do ich wnętrza (Rys. 7). Funkcjonalizacja CNTs ma na celu polepszenie ich właściwości fizykochemicznych poprzez zwiększenie rozpraszalności w rozpuszczalnikach, reaktywności, podatności na obróbkę czy nawet biokompatybilności, dostosowując materiał do konkretnego zastosowania (41).



Rys. 6. Podział metod funkcjonalizacji nanorurek węglowych.



Rys. 7. Sposoby funkcjonalizacji CNTs.

### 1.3.1. Funkcjonalizacja endohedralna

Funkcjonalizacja endohedralna, czyli funkcjonalizacja wewnętrzna, polega na wypełnieniu przestrzeni wewnątrz CNTs różnymi związkami chemicznymi organicznymi lub nieorganicznymi. Umieszczane we wnętrzu cząsteczki mogą być w postaci stałej, ciekłej lub gazowej. Można wyróżnić kilka metod wypełniania CNTs, których zastosowanie zależy od średnicy CNTs oraz właściwości fizycznych (lepkość, napięcie powierzchniowe) materiału umieszczanego we wnętrzu. CNTs można wypełniać wewnątrz już na etapie wzrostu, czyli syntezy (metoda *in situ*), jednak wydajność takiej metody jest niewielka. Większą efektywnością odznacza się metoda kapilarna, w której stosuje się ciecz o odpowiednim napięciu powierzchniowym. Ciecz taka zwilża wewnętrzną powierzchnię CNTs i napełnia ją spontanicznie w wyniku działania efektu kapilarnego. CNTs można również rozproszyć w roztworze koloidalnym nanocząstek, a następnie odparować rozpuszczalnik lub zamknąć końce CNTs za pomocą nanosfer krzemionkowych.

Do wnętrza CNTs wprowadzono już wiele różnych struktur, np. fulereny, biomolekuły, barwniki, fragmenty kwasów nukleinowych, leki czy cząstki ferromagnetyczne (42) (43). Trwałość takich CNTs jest zapewniana przez oddziaływanie van der Waalsa, wiązania hydrofobowe oraz oddziaływanie elektrostatyczne (44).

### 1.3.2. Funkcjonalizacja egzohedralna kowalencyjna

Funkcjonalizacja egzohedralna kowalencyjna może być realizowana na dwa sposoby:

- ✓ funkcjonalizacja otwartych końców CNTs lub miejsc defektów,
- ✓ funkcjonalizacja ścian bocznych.

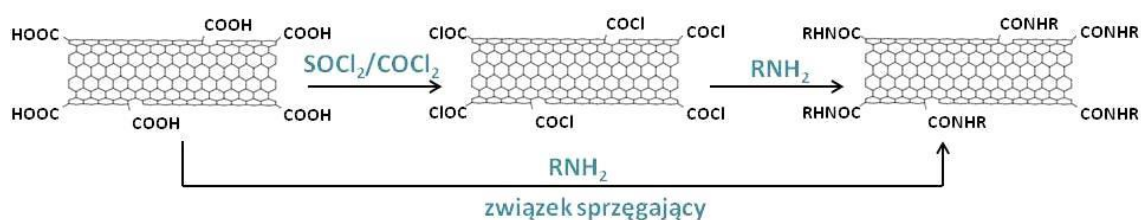
Najczęściej pierwszym etapem tego rodzaju funkcjonalizacji jest utlenienie nanorurek węglowych, w wyniku czego na powierzchni powstają ugrupowania, które mogą ulegać dalszym reakcjom. Modyfikacja kowalencyjna wpływa negatywnie na przewodnictwo elektryczne (45) oraz właściwości mechaniczne CNTs, ponieważ zmienia się ich struktura elektronowa na skutek zmiany hybrydyzacji atomów węgla w strukturze z  $sp^2$  na  $sp^3$ .

Funkcjonalizacja otwartych końców lub miejsc defektów CNTs polega na działaniu związkami zawierającymi atomy azotu, fosforu lub siarki (np. aminami, związkami tiolowymi, fosforowymi, alkoholami) na utlenione CNTs. Atomy węgla terminalne oraz w miejscach defektów w wyniku procesu utleniania surowych CNTs zostają utlenione do grup kwasowych, mających zdolność ulegania reakcjom amidowania, tiolowania, estryfikacji i silanizacji.

## Nanorurki węglowe

Reakcje takie mogą być prowadzone na dwa sposoby (Rys. 8):

- ✓ przez utworzenie z wyjściowego kwasu karboksylogo jego chlorku w wyniku reakcji CNTs z chlorkiem oksalilu ( $\text{SOCl}_2$ ) lub chlorkiem tionylu ( $\text{COCl}_2$ ), a następnie działanie związkim zawierającym grupy aminowe lub alkoholem,
- ✓ przez zastosowanie związków sprzęgających (karbodiimidów) (np. N-(3-dimetyloamino-propylo)-N'-etylokarbodiimidu (EDC) lub N,N'-dicykloheksylokarbodiimid (DCC)) bezpośrednio w reakcji ze związkim zawierającym grupy aminowe lub alkoholem; dodatkowo stosuje się czynnik aktywujący (hydroksybenzotriazol (HOBt) lub imid kwasu N-hydroksysulfobursztynowego (sulfo-NHS)).



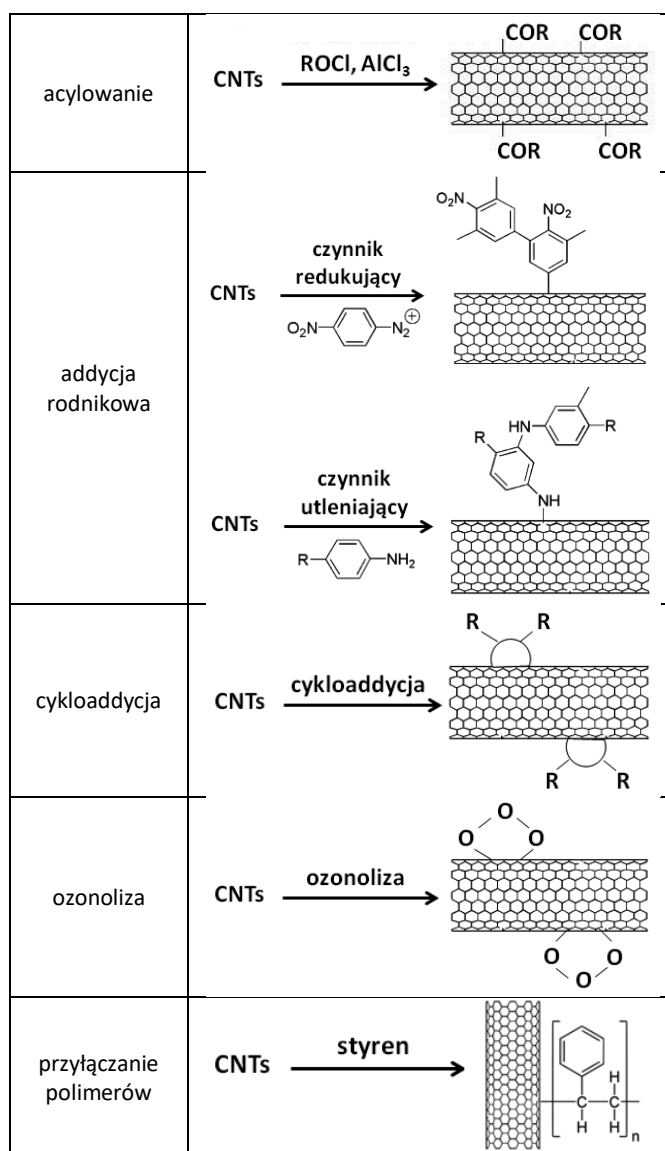
Rys. 8. Amidowanie utlenionych CNTs.

Funkcjonalizacja ścian bocznych polega głównie na reakcjach, w których biorą udział atomy węgla tworzące CNTs, przez co zmienia się ich hybrydyzacja z  $\text{sp}^2$  na  $\text{sp}^3$ . Funkcjonalizacja ta może być przeprowadzona zarówno na surowych CNTs, bez uprzedniego utleniania, jak również na utlenionych czy już modyfikowanych CNTs. Funkcjonalizacja taka obejmuje wiele różnych reakcji, które zestawiono w Tab. 2.

Tab. 2. Sposoby funkcjonalizacji ścian bocznych.

Reakcja	Schemat
halogenowanie	$\text{CNTs} \xrightarrow{\text{F}_2, 25-600^\circ\text{C}}$
uwodornienie	$\text{CNTs} \xrightarrow{\text{Li}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{NH}_3}$
alkilowanie	$\text{CNTs} \xrightarrow{\text{RCl}, \text{AlCl}_3}$





### 1.3.3. Funkcjonalizacja egzohedralna niekowalencyjna

Funkcjonalizacja niekowalencyjna CNTs oparta jest na oddziaływaniach van der Waalsa, wiązaniach wodorowych lub oddziaływaniach elektrostatycznych  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy związkami aromatycznymi, a zdelokalizowanymi elektronami obecnymi w strukturze CNTs. Jak już wspomniano wcześniej, reaktywność na końcach rurek jest większa niż na ścianach bocznych, dlatego funkcjonalizacja kowalencyjna odgrywa większą rolę w tych właśnie miejscach. W przypadku funkcjonalizacji niekowalencyjnej poszczególne cząsteczki mogą być przymocowane w takim samym stopniu do ścian, jak i końców CNTs, w wyniku czego zostaje zachowana pierwotna struktura elektronowa CNTs.

Przykładami tego typu funkcjonalizacji są:

- ✓ adsorpcja związków aromatycznych (46),
- ✓ zawijanie się polimerów wokół CNTs (47),
- ✓ adsorpcja jonowych i niejonowych surfaktantów na powierzchni CNTs (48),
- ✓ adsorpcja biomolekuł (DNA, białek, peptydów) (49; 50; 51; 52).

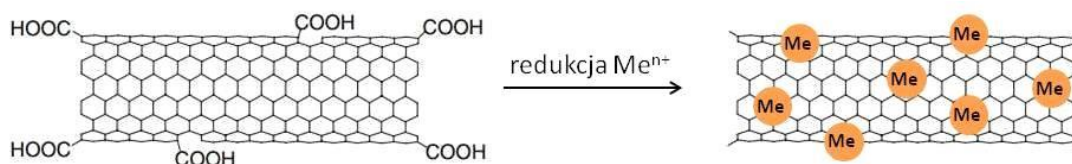
### 1.3.4. Dekorowanie CNTs

Dekorowanie CNTs polega na przyłączeniu różnego rodzaju nanocząstek do powierzchni zewnętrznej CNTs poprzez wiązania kowalencyjne lub niekowalencyjne. Po raz pierwszy taką funkcjonalizację przeprowadziła grupa badawcza Ajayan'a w 1994 roku (53). Opisywali oni dekorowanie powierzchni SWCNTs nanocząstkami rutenu (Ru-NPs). Metoda obejmowała rozpylanie 2,4-pentanodioniano-rutenu(III) na SWCNTs, a następnie redukcję w strumieniu wodoru. W ten sposób otrzymano nowy materiał hybrydowy CNTs-Ru-NPs (zawierający 0,2% w/w Ru), który stwarzał obiecujące wyniki jako katalizator w katalizie heterogenicznej oraz zapoczątkował rozwój nowych metod dekorowania CNTs tak, aby uzyskać nowe materiały hybrydowe o wyjątkowych właściwościach chemicznych, optycznych i elektrycznych. Obecnie istnieje wiele metod dekorowania CNTs, które są zależne zarówno od rodzaju CNTs i wprowadzanych nanocząstek, jak również od dalszego zastosowania powstałego kompozytu.

Jedną z metod klasyfikacji dekorowania jest podział na metody pośrednie i bezpośrednie (54). Dekorowanie bezpośrednie to takie, które przebiega już na etapie syntezy. Metody bezpośredniego dekorowania CNTs charakteryzują się wysoką skutecznością oraz możliwością kontrolowania rozmiaru i gęstości osadzenia nanocząstek, a otrzymane nanokompozyty mogą być zastosowane jako półprzewodniki i katalizatory. Wadą tych metod jest tworzenie dużych aglomeratów nanocząstek oraz trudna kontrola ich położenia oraz kształtu. Stosowana procedura wymaga często toksycznych odczynników oraz specjalnego i kosztownego wyposażenia laboratorium, przez co jest ona ograniczona w stosowaniu na skalę przemysłową.

Dekorowanie pośrednie polega w pierwszym etapie na otrzymaniu CNTs i ewentualnej funkcjonalizacji – utlenianiu i/lub amidowaniu. W kolejnym etapie CNTs są umieszczane w mieszaninie zawierającej odpowiednie nanocząstki oraz odczynnik redukujący, w wyniku czego tworzy się nowy materiał typu CNTs–NPs. Schematycznie proces dekorowania CNTs metalami tą metodą przedstawiono na Rys. 9.

## Nanorurki węglowe



Rys. 9. Dekorowanie CNTs metalami.

Metody dekorowania pośredniego nie wymagają stosowania kosztownej aparatury oraz pozwalają kontrolować rozmiar i kształt osadzanych nanocząstek na powierzchni CNTs, przez co można uzyskać nanokompozyty o szerokim spektrum obecnych i przyszłych zastosowań. Problemem, który jest trudno wyeliminować, jest niezadowalająca powtarzalność.

Klasyfikacja wg rodzaju wiązań, jakie mogą się utworzyć pomiędzy powierzchnią CNTs, a osadzonymi nanocząstkami wyróżnia metody, w trakcie których tworzą się wiązania kowalencyjne lub niekowalencyjne (oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ , elektrostatyczne, wiązania wodorowe) (3).

Nanorurki węglowe mogą być dekorowane (3):

- ✓ metalami (Cu, Ag, Au, Al, Ti, Ni, Pt, Pd) (55),
- ✓ stopami metali (Co–B, Ni–P, Mo–Ge, Ni–Mo, Co–Mo) (56),
- ✓ niemetalami (Se),
- ✓ tlenkami metali (ZnO, CdO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>) (55),
- ✓ halogenkami metali (ZnS, CdS, CdSe, CdTe) (57),
- ✓ węglnikami metali (SiC) (58),
- ✓ azotkami metali (SiN<sub>x</sub>, AlN) (59).

W wyniku dekorowania nanorurek węglowych metalami otrzymuje się materiały kompozytowe znajdujące szerokie zastosowanie, między innymi w katalizie, nanoelektronice, optoelektronice, nanobiotechnologii, jako superkondensatory, czujniki gazów, biosensory oraz jako materiały dostarczające leki.

### 1.4. Nanorurki węglowe jako adsorbenty

Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości fizykochemiczne nanorurki węglowe znajdują wiele zastosowań w różnych dziedzinach nauki i technologii. W literaturze można odnaleźć wiele artykułów przeglądowych dotyczących zastosowania CNTs w medycynie reprodukcyjnej (60), w inżynierii tkankowej (61), jako nośników leków (62) czy jako biosensorów (61). CNTs są co raz częściej stosowane w analityce chemicznej, gdzie nieocenione są ich właściwości fizykochemiczne takie jak stabilność chemiczna, duża

powierzchnia właściwa, selektywność, możliwość tworzenia oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  oraz możliwość modyfikowania ich powierzchni w celu utworzenia aktywnych centr adsorpcyjnych.

W analityce chemicznej najczęściej stosowane są wielościenne nanorurki węglowe. Odnotowano niewiele prac związanych z zastosowaniem jednościennej nanorurek węglowych (63), (64), (65). SWCNTs posiadają mniejsze średnice oraz większą pojemność właściwą niż MWCNTs. Mogłoby się więc wydawać, że SWCNTs powinny zapewniać wysoką efektywność adsorpcji analitów. Istnieje jednak kilka ograniczeń, które przyczyniają się do mniejszego zastosowania SWCNTs w porównaniu z MWCNTs w analityce środowiskowej:

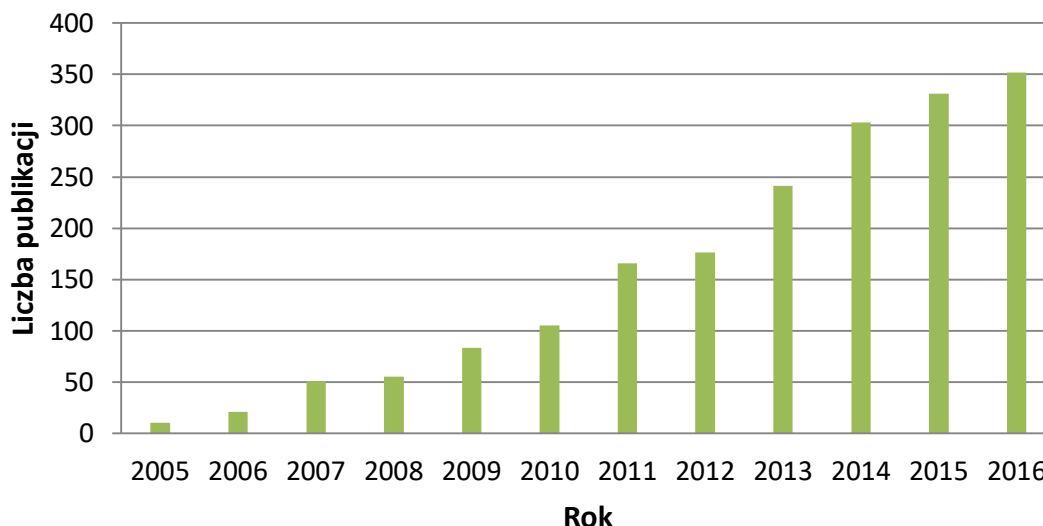
- ✓ synteza SWCNTs jest skomplikowana i pracochłonna,
- ✓ SWCNTs są bardziej odporne na działanie kwasów stosowanych w celu poprawy ich właściwości,
- ✓ MWCNTs mają lepsze właściwości fizyczne, takie jak wytrzymałość oraz przewodnictwo cieplne i elektryczne.

CNTs odgrywają szczególną rolę w procesie przygotowania próbek, głównie z uwagi na dużą wydajność ekstrakcji oraz specyficzne właściwości adsorpcyjne w stosunku do analitów. W zależności od właściwości fizykochemicznych fazy stałej i analitu oraz rodzaju mechanizmu ekstrakcji, adsorbenty mogą znajdować różne zastosowania, np. do wzbogacania, oddzielania, przechowywania oraz odzysku analitów oraz do frakcjonowania i oczyszczania próbek z zastosowaniem różnego rodzaju technik bazujących na stałych adsorbentach.

Jedną z najczęściej stosowanych technik wzbogacania/ oddzielania analitów jest technika ekstrakcji do fazy stałej (SPE – *Solid Phase Extraction*), której przyszłość jest ściśle związana z odkrywaniem nowych adsorbentów o specyficznych właściwościach. Do grupy takich adsorbentów można zaliczyć CNTs. Z uwagi na silnie hydrofobową powierzchnię surowe CNTs znajdują zastosowanie w ekstrakcji substancji niepolarnych, natomiast utlenione lub modyfikowane – substancji polarnych. W literaturze odnotowano bardzo dużo prac dotyczących adsorpcji jonów metali, związków organicznych, radionuklidów oraz małych cząsteczek ( $H_2$ ,  $O_2$ , Kr,  $C_2H_4$ ). Właściwości adsorpcyjne CNTs zależą od ich czystości, porowatości struktury, powierzchni właściwej, powierzchniowych grup funkcyjnych oraz rodzaju (SWCNTs czy MWCNTs, otwarte czy zamknięte).

Jeśli porównamy liczbę publikacji dotyczącej zastosowania CNTs w technice SPE na przestrzeni ostatnich lat (Rys. 10), możemy zauważyć, że zainteresowanie tą dziedziną nauki wciąż rośnie, a w ciągu 10 lat od pojawienia się pierwszych publikacji związanych z tą tematyką (2005 rok), nastąpił prawie 40-krotny wzrost liczby publikacji.

## Nanorurki węglowe



Rys. 10. Publikacje dotyczące zastosowania CNTs w technice SPE (na podstawie webofknowledge.com).

Dużą zaletą CNTs jest to, że mogą być one zastosowane do ekstrakcji lotnych związków organicznych (66). Adsorpcja związków organicznych zachodzi głównie na ścianach oraz w przestrzeniach między zwiniętymi płaszczyznami grafenowymi, przez co mogą być łatwo desorbowane przy zastosowaniu odpowiedniego rozpuszczalnika (67). Mechanizm adsorpcji związków organicznych na CNTs zależy od właściwości adsorbentu (czy jest związkiem polarnym czy niepolarnym) oraz od chemicznej struktury adsorbentu. Przewidywanie mechanizmu adsorpcji związków organicznych na CNTs nie jest łatwe z uwagi na możliwość tworzenia wiązań wodorowych, oddziaływań typu  $\pi$ - $\pi$ , van der Waalsa oraz hydrofobowych.

W literaturze odnotowano wiele prac dotyczących adsorpcji różnych związków organicznych na CNTs, głównie: policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAHs), pestycydów, chemicznych środków bojowych, narkotyków, parabenów, związków tiolowych, hormonów, rozpuszczalnej materii organicznej, witamin, ftalanów, chinonów, chinolonów, estrogenów, kwasów nukleinowych, bisfenoli A i bisfenoli F, barwników, farmaceutyków (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74).

W Tab. 3 przedstawiono przykłady zastosowania CNTs jako adsorbentów w technice SPE analitów organicznych przed oznaczeniem z zastosowaniem różnych technik (HPLC, spektrofotometrii UV VIS, HPLC UV VIS, GC MS, CE). Z przedstawionego zestawienia można wywnioskować, że adsorpcja związków organicznych prowadzona jest głównie na niemodyfikowanych MWCNTs lub na materiałach kompozytowych na bazie MWCNTs (MWCNTs/MIPs, MWCNTs/SiO<sub>2</sub>/MIPs, o-MWCNTs/biowęgiel, o-MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MWCNTs/IL). Takie materiały kompozytowe zwiększają możliwość adsorpcji dużych cząsteczek

## Nanorurki węglowe

związków organicznych poprzez dodatkowe miejsca adsorpcji. Na dużą uwagę zasługują materiały na bazie MWCNTs i polimerów z odwzorowaniem cząsteczkowym (MIPs), które w sposób specyficzny mogą adsorbować anality.

Tab. 3. Zastosowanie CNTs w SPE analitów organicznych.

Anality	Próbka	Rodzaj CNTs	LOD	Uwagi	Lit.
<b>HPLC</b>					
emodyna	korzeń kiwi	MWCNTs / MIPs	–	0,1 g próbki, odzysk 89–94%	(75)
kwas oleanolowy	korzeń kiwi	MWCNTs / MIPs	2,56 µg/L	1 g próbki, odzysk 84–93%	(76)
herbicydy	woda wodociągowa, woda ze zbiornika wodnego	MWCNTs / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,01–0,04 µg/L	MSPE, odzysk 77–107%	(77)
kwas 2,4-dichlorofenoksycytowy	woda rzeczna	MWCNTs / SiO <sub>2</sub> / MIPs	10 µg/L	100 mL próbki, odzysk 75–81%	(78)
antybiotyki tetracyklinowe	miód, mleko	MWCNTs / chitozan	0,61–10,34 µg/kg	82–101%	(79)
tiabendazol (pestycyd)	ścieki, owoce	o-MWCNTs	2,6 ng/mL	DSPE, 10 mL próbki, odzysk 93–104%	(80)
pestycydy	woda wodociągowa, rzeczna i morska	MWCNTs	8-19 ng/L	1L próbki, odzysk 92–106%	(81)
karbamazepina	woda z rozpuszczoną materią organiczną	SWCNTs	–	250 mL próbki	(63)
<b>spektrofotometria UV VIS</b>					
rodamina B	chili	o-MWCNTs / MIPs	2,57 µg/g	0,5 g próbki, odzysk > 95%	(82)
błękit metylenowy	woda destylowana	o-MWCNTs / biowęgiel	–	12,5 mL próbki	(83)
<b>HPLC UV VIS</b>					
kwas indolilo-masłowy, kwas naftaleno-octowy	rośliny	MWCNTs	3–12 µg/L	3 g próbki, odzysk 81–85%	(84)
fenole aromatyczne	woda rzeczna i morska	MWCNTs / acetonitryl	0,08–3,00 µg/L	0,2 mL próbki, odzysk 80–103%	(85)
kwas 4,5-dihydroksyantrachinon-2-karboksylowy	korzeń kiwi	MWCNTs / MIPs	–	10 mL próbki, odzysk 80–92%	(86)
farmaceutyki	woda	MWCNTs	0,08–4,5 µg/L	3 mL próbki	(87)
cyflumetofen metabolity	pomidory, jabłka, bakłażan, soja, zielona herbata, ryby i wątroba wieprzowa	MWCNTs	0,2–3,2 µg/kg	5 g próbki (1 g herbaty), odzysk 79–118%	(88)
toksyny morskie	mięśnie skorupiaków	MWCNTs	–	200 mg próbki	(89)
<b>GC MS</b>					
PAH	mięso grillowane	MWCNTs / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,035–0,100 µg/kg	MSPE, 5 g próbki, odzysk 81–97%	(90)
pestycydy	woda wodociągowa, rzeczna i morska	o-MWCNTs	0,02–0,19 ng/mL	10 mL próbki, odzysk 81–118%	(91)
PAH	woda wodociągowa, ścieki	MWCNTs	2–11 ng/L	µ-SPE, 1 mL próbki, odzysk 98–108%	(92)
lotne związki	powietrze	MWCNTs /	10–50 ng/L	µ-SPE,	(93)

## Nanorurki węglowe

chloro-organiczne		krzemionka		1100 mL próbki	
pestycydy	herbata	MWCNTs	–	DSPE, 2 g próbki, odzysk 65–116%	(94)
pestycydy	herbata	MWCNTs / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,006–0,024 mg/kg	MSPE, odzysk 73–109%	(95)
estry ftalowe	mocz	o-MWCNTs / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,025–0,050 µg/L	MSPE, 10 mL próbki, odzysk 92–99%	(96)
<b>CE</b>					
sulfonamidy	mleko	SWCNTs / C <sub>18</sub> i MWCNTs / C <sub>18</sub>	0,03–0,069 mg/L	1 mL próbki, odzysk 99–103%, MWCNTs / C <sub>18</sub> daje lepsze wyniki	(64)
nitrofenole	woda rzeczna	MWCNTs / IL	0,65–0,83 µg/L	odzysk 90–112%	(97)
niesteroidowe leki przeciwzapalne	mocz, ścieki, osocze, mleko matki	o-MWCNTs	1-3 µg/L	CE UV, odzysk 90–94%	(98)
buprenorfina	mocz	o-MWCNTs	1 µg/L	CE UV, 4 mL próbki, odzysk 92%	(99)

**o-MWCNTs** – utlenione MWCNTs, **HPLC** – wysokosprawna chromatografia cieczowa, **GC MS** – chromatografia gazowa ze spektrometrem masowym, **HPLC UV VIS** – wysokosprawna chromatografia cieczowa ze spektrofotometrem UV VIS, **CE** – elektroforeza kapilarna, **DSPE** – dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej, **µ-SPE** – ekstrakcja do mikro-fazy stałej, **MSPE** – magnetyczna ekstrakcja do fazy stałej

W Tab. 4 przedstawiono przykłady zastosowania CNTs jako adsorbentów w technice SPE analitów nieorganicznych przed oznaczeniem z zastosowaniem różnych technik spektroskopowych. W poniższej tabeli pominięto zastosowanie CNTs do wzbogacania i/lub rozdzielania jonów Pt(IV), Pd(II), Ru(III) i Au(III). Aspekt ten zostanie szerzej omówiony w podrozdziale 2.2.1.

Tab. 4. Zastosowanie CNTs w SPE analitów nieorganicznych.

Analit	Próbka	Rodzaj CNTs	LOD [µg/L]	Uwagi	Lit.
<b>F AAS</b>					
Cd(II) Cu(II) Ni(II) Pb(II) Zn(II)	woda wodociągowa, rzeczna, mineralna, pomidory, ryż, kapusta	MWCNTs / BTAO	0,70 1,2 0,8 2,6 2,2	pH=7, odzysk 95–102%	(100)
Cd(II) Pb(II)	liście szpinaku (CRM), woda wodociągowa, orzechy, dzika róża, napój pomarańczowy	MWCNTs / tetrazyna	0,8 6,6	pH=7, 1 g próbki, odzysk 94–102%	(101)
Cd(II) Pb(II) Ni(II) Cu(II) Zn(II)	Żywność, woda wodociągowa	MWCNTs	1,7 5,5 6,0 2,3 2,4	pH=6,5, jony sorbowane w postaci kompleksu z α-Benzoina oksym, odzysk 90–102%	(102)
Pb(II) Mn(II)	mocz (CRM), pomadki, ryż	o-MWCNTs / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pb 1,0 Mn 0,6	DSPE, 10 mL moczu, 10 g ryżu, 1 g pomadki	(103)
Cr Cr(III)	osad z jeziora (CRM), skały fosforytowe	o-MWCNTs	288 µg/kg	0,3 g próbki, odzysk 95–103%	(104)

## Nanorurki węglowe

Cu(II) Zn(II) Ni(II) Fe(III)	gleba, woda rzeczna i ścieki	o-MWCNTs / dihydrazyd kwasu glukarowego	Cu 0,21 Zn 0,11 Ni 0,24 Fe 0,27	DSPE, 40 g próbki stałej, 250 mL próbki ciekłej	(105)
Mn(II)	woda wodociągowa, ze studni oraz ścieki	MWCNTs / PAN	0,058	odzysk 98–102%	(106)
Cr(III)/Cr(VI)	ścieki	o-MWCNTs	1,2	pH=4, odzysk 96– 102 %	(107)
<b>GF AAS</b>					
Cd(II) Pb(II)	mocz	o-MWCNTs	Cd 0,0097 Pb 0,00013	pH=8, DSPE, oznaczenie techniką dozowania zawiesiny, 1 mL próbki, odzysk 96–102%	(108)
Ni(II) Pb(II)	osad komunalny, osad z jeziora	o-MWCNTs	Ni 0,03 Pb 0,01	pH=7 dla Ni, pH=3 dla Pb	(109)
Pb(II)	mocz	o-MWCNTs	0,08	4 mL próbki, odzysk 97–106%	(110)
Cd	frakcje surowicy białek	MWCNTs / chlorek tionylu	0,01–0,035	2 mL próbki	(111)
V(V)	woda wodociągowa i butelkowana, czarna herbata, kawa, pomidory, kapusta, cukinia, jabłka, drób	MWCNTs	0,012	1 g próbki, odzysk 97–99%	(112)
As(III)/As(V) Sb(III)/Sb(V)	woda wodociągowa, mineralna, rzeczna, morska	MWCNTs	0,02 0,05	pH=2, odzysk 94– 106 %	(113)
<b>HR CS GF AAS</b>					
Cd Pb	wody certyfikowane (CRM), wody wodociągowe, jeziorne, rzeczne, kopalniane	o-MWCNTs	Cd 0,001 Pb 0,030	pH=7, SPE w układzie statycznym	(114)
Fe(III) Zn(II)	wody certyfikowane (CRM), wody wodociągowe, jeziorne, rzeczne, kopalniane	o-MWCNTs	Fe 0,004 Zn 0,0005	pH=9, 150 mL próbki	(115)
<b>ICP OES</b>					
As Bi Cd Pb Hg Ti	kosmetyki do wybielania skóry	MWCNTs	As 2,4 Bi 4,1 Cd 0,3 Pb 2,1 Hg 1,8 Ti 1,8	pH=7,5, odzysk 90–104%	(116)
Cd(II)	osad komunalny, osad z jeziora	o-MWCNTs	1	pH=7	(117)
Cd(II) Cu(II) Pb(II)	próbki wody	MWCNTs / tiosemi- karbazyd	Cd 0,56 Cu 0,22 Pb 0,18	pH=6, SPE w układzie dynamicznym i statycznym, odzysk 98–102%	(118)



## Nanorurki węglowe

Cu(II) Fe(III) Pb(II)	roztwór metali (metal solution) (CRM), woda wodociągowa i rzeczna	MWCNTs / kwas fenyloiminodiocytowy	Cu 0,15 Fe 0,26 Pb 0,18	pH=5,5, SPE w układzie dynamicznym i statycznym, odzysk 97–105%	(119)
<b>ICP MS</b>					
V(V) Cr(VI) Cu(II) As(V) Pb(II)	muszelka (scallop) (CRM), śledź, szpinak, woda rzeczna i wodociągowa	o-MWCNTs / zasada Schiffa	V 0,0021 Cr 0,0038 Cu 0,0035 As 0,0013 Pb 0,0036	Odzysk 91–105%	(120)
As(III)/As(V) Se(IV)/Se(VI) Cr(III)/Cr(VI)	woda morska (CRM), woda deszczowa, rzeczna i jeziorna	o-MWCNTs / APTES	As 0,015 Se 0,016 Cr 0,038	pH=2,2, odzysk 87–111%	(121)
La Gd Yb	próbki roślinne (CRM)	SWCNTs	La 0,00057 Gd 0,00025 Yb 0,00031	Odzysk > 90%	(65)
<b>UV VIS</b>					
U	ruda	MWCNTs	1,9	Odzysk 98–101%	(122)
<b>HG AFS</b>					
As	ludzkie włosy (CRM), śnieg, woda deszczowa	o-MWCNTs / BPEI	0,014	μ-SPE, odzysk 93–108%	(123)
Se(IV)	osad i gleba (CRM), woda wodociągowa i rzeczna	o-MWCNTs / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,013	DSPE, 0,5 g próbki stałej, 10 mL próbki ciekłej, redukcja Se(VI) do Se(IV) za pomocą 4 mol/L HCl, odzysk 96–102%	(124)
<b>CV AAS</b>					
Hg	woda rzeczna, morska, ścieki	o-MWCNTs	0,0019	Odzysk 96–103%	(125)

**o-MWCNTs** – utlenione MWCNTs, **μ-SPE** – ekstrakcja do mikro-fazy stałej, **DSPE** – dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej, **BTAO** – 2-(2-benzothiazolylazo)orcinol, **PAN** – 1-(2-pirydyłazo)-2-naftol, **BPEI** – rozgałęziona polietylenoimina, **APTES** – 3-aminopropyltrietyloksysilan

CNTs są najczęściej stosowane do wzbogacania jonów metali ciężkich, rzadziej pierwiastków ziem rzadkich. Jak już wspomniano wcześniej, głównie MWCNTs są stosowane do wzbogacania i rozdzielania jonów metali. SWCNTs zostały zastosowane do wzbogacania kilku lantanowców przed oznaczaniem techniką ICP OES (65).

Adsorpcja jonów metali na CNTs zależy nie tylko od właściwości nanorurek węglowych, ale również od właściwości roztworu, z którego jony metali są adsorbowane. Bardzo ważnym parametrem, który wpływa na adsorpcję jonów metali na CNT z roztworów wodnych jest pH.

Wraz ze wzrostem pH adsorpcja kationów metali na CNTs najczęściej zwiększa się. CNTs wykazują tzw. pH punktu ładunku zerowego ( $pH_{pzc}$ ), dla którego ładunek na ich powierzchni wynosi 0. Dla pH roztworu większego od  $pH_{pzc}$  powierzchnia CNTs jest naładowana ujemnie, a w konsekwencji kationy metali mogą adsorbować się za pomocą oddziaływań elektrostatycznych. W większości przypadków adsorpcja jonów metali na CNTs jest prowadzona dla  $pH > 6$ . Stwierdzono, że dla  $pH = 7$  powinowactwo jonów dwudodatnich jest następujące:  $Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II) > Cd(II) > Mn(II)$  (126). Jest to zgodne z elektroujemnością tych metali oraz pierwszymi stałymi trwałości związanymi z nimi wodorotlenków. W publikacjach naukowych można odnaleźć różne powinowactwo jonów metali ciężkich do CNTs, np.:  $Cu(II) > Pb(II) > Co(II) > Zn(II) > Mn(II)$ ,  $Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cd(II)$ ,  $Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cu(II) > Cd(II)$ , co jest potwierdzeniem tego, że zdolność adsorpcyjna CNTs zależy nie tylko od właściwości jonów metali, ale również od właściwości CNTs (127).

Mechanizm adsorpcji jonów metali na CNTs jest bardzo skomplikowany, jednak najczęściej jest to adsorpcja fizyczna, przyciąganie elektrostatyczne, oddziaływanie chemiczne oraz wytrącanie powierzchniowe (127). Dla nanorurek węglowych z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi najczęściej przypisuje się chemiczne oddziaływanie jako główny mechanizm adsorpcji z jonami metali (4). Ponieważ mechanizm adsorpcji jonów metali może być różny, dlatego powinowactwo jonów metali do CNTs również jest różne.

Efektywność adsorpcji zależy również od rodzaju grup powierzchniowych znajdujących się na powierzchni CNTs. Niemodyfikowane CNTs mają bardzo niski potencjał adsorpcji jonów metali. Ważne jest, aby przed zastosowaniem zmodyfikować ich powierzchnię. Na podstawie zestawienia w Tab. 4 możemy stwierdzić, że najczęściej stosowane są MWCNTs wstępnie utlenione, a następnie modyfikowane różnymi grupami funkcyjnymi. Niemodyfikowane MWCNTs zastosowano do wzbogacania U(V) (122), V(V) (112) oraz As, Bi, Cd, Pb, Hg i Ti (116). Modyfikacja powierzchni CNTs zwykle poprawia efektywność adsorpcji, jednak zdarza się również tak, że modyfikacja nie przynosi oczekiwanych efektów. Savio i wsp. porównywali zastosowanie niemodyfikowanych, utlenionych i modyfikowanych L-alaniną MWCNTs w procesie SPE jonów Cd(II) (117), Ni(II) i Pb(II) (109). Stwierdzili, że utlenione MWCNTs wykazują największą pojemność adsorpcyjną wymienionych jonów.

Adsorpcja jonów metali zależy również od pozostałych składników próbki (jonów towarzyszących oraz składników organicznych). Stwierdzono bowiem, że adsorpcja jonów Pb(II) zależy od rodzaju surfaktantu w próbce. Dodatek surfaktantu anionowego zwiększał efektywność adsorpcji jonów Pb(II), natomiast dodatek surfaktantu kationowego zmniejszał efektywność adsorpcji tych jonów (128). Cząsteczki surfaktantu anionowego zaadsorbowane na powierzchni stają się miejscami elektrostatycznego przyciągania dla kationów metali. W

przypadku jonów As(V) obecnych w próbce w postaci anionu  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , obecność surfaktantu kationowego zwiększa efektywność adsorpcji (129).

MWCNTs są również stosowane w analizie specjacyjnej pierwiastków. As(III) i Sb(III) w próbkach wód oznaczano techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS – *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) po wstępnym wzbogaceniu w postaci kompleksu z pirolidynoditiokarbaminianem amonu (APDC) na MWCNTs przy pH=2. Aby oznaczyć całkowitą zawartość As i Se przeprowadzono najpierw redukcję As(V) i Sb(V) za pomocą roztworu jodku amonu, a następnie wzbogacanie na MWCNTs i oznaczenie techniką GF AAS (113). Stwierdzono, że Cr(III) w przeciwieństwie do Cr(VI) adsorbuje się na powierzchni CNTs dla pH w zakresie 3-6, co wykorzystano do przeprowadzenia analizy specjacyjnej Cr w próbkach ścieków galwanotechnicznych (107).

Peng i wsp. przeprowadzili analizę specjacyjną As, Cr i Se z zastosowaniem MWCNTs modyfikowanych 3-aminopropyltrietoksylsilanem (APTES) (121). W pierwszym etapie adsorbowano na MWCNTs przy pH=2,2 jony As(V), Cr(VI) i Se(VI), które w przeciwieństwie do jonów As(III), Cr(III) i Se(II) nie adsorbowały się w tym środowisku. Następnie zaadsorbowane jony wymywano za pomocą roztworu  $\text{HNO}_3$  i oznaczano techniką ICP OES. Całkowita zawartość As, Cr i Se była oznaczona po utlenieniu jonów As(III), Cr(III) i Se(II) roztworem  $\text{KMnO}_4$  i przeprowadzeniu wzbogacania na MWCNTs. Zaproponowaną procedurę analityczną zwalidowano z zastosowaniem CRMs, dla których uzyskano wyniki zgodne z wartościami certyfikowanymi.

Podsumowując można stwierdzić, że CNTs w technice SPE mogą być zastosowane dla analitów nieorganicznych i organicznych o bardzo różnych właściwościach fizykochemicznych i strukturze, dla różnego rodzaju próbek ciekłych i gazowych oraz mogą to być CNTs niemodyfikowane, modyfikowane, dekorowane, jako kompozyty lub immobilizowane na nośniku stałym.

## 2. Metale szlachetne

Platyna, pallad i ruten razem z rodem, irydem i osmem należą do grupy platynowców (PGE – Platinum Group Elements), które razem ze złotem i srebrem są metalami szlachetnymi. Rozpowszechnienie metali szlachetnych jest bardzo małe. PGE stanowią zaledwie  $2,5 \cdot 10^{-6}$  % skorupy ziemskiej, natomiast złoto zaledwie  $4 \cdot 10^{-7}$  % (130). Metale szlachetne spotyka się najczęściej w postaci rodzimej, natomiast platynowce również jako zanieczyszczenia rud niklu i miedzi.

Metale szlachetne ze względu na swoje wyjątkowe właściwości znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu (chemicznego, elektrochemicznego, elektrycznego, samochodowego), w jubilerstwie, a nawet w medycynie i stomatologii. Właściwości katalityczne PGE są wykorzystywane w procesach przemysłowych, np. w procesie utleniania amoniaku, otrzymywania kwasu siarkowego (VI), nadtlenu wodoru, uwodorniania związków organicznych, w metatezie olefin. Pt stosuje się do uzyskiwania wysokooktanowej benzyny. Pt, Pd i Rh stosuje się do produkcji katalitycznych konwertyorów spalin samochodowych. Pt, Pd, Ru i Au ze względu na niską oporność są stosowane w przemyśle elektrycznym i elektronicznym (do produkcji kondensatorów, nośników pamięci, styków, oporników i czujników temperatury odpornych na bardzo niską i wysoką temperaturę).

Koordinacyjne związki platyny, takie jak cisplatyna, karboplatyna, oksaliplatyna, są stosowane w leczeniu różnych chorób nowotworowych. Obecnie trwają również intensywne badania nad zastosowaniem związków rutenu w terapii przeciwnowotworowej z uwagi na ich mniejszą toksyczność oraz selektywność w stosunku do komórek nowotworowych. Ponad to, wykazano, że związki rutenu mogą być również zastosowane w leczeniu malarii, choroby Chagasa, udaru mózgu, wstrząsu septycznego, padaczki, cukrzycy, zapalenia stawów (131). Związki Au mogą być stosowane w leczeniu chorób reumatycznych, a nanocząstki Au są stosowane jako nośniki leków i makromolekuł biologicznych (peptydy, białka, kwasy nukleinowe) dostarczając farmaceutyki do ściśle określonych miejsc w organizmie (np. komórek nowotworowych), a w konsekwencji zwiększając w ten sposób efektywność stosowanej terapii. Nanocząstki Au stosuje się również w diagnostyce, np. w obrazowaniu komórek nowotworowych oraz do określenia ryzyka miażdżycy (132).

Szerokie zastosowanie metali szlachetnych nie pozostaje obojętne dla środowiska naturalnego i powoduje ciągłe uwalnianie tych metali do środowiska. Stwierdzono, że katalizatory samochodowe są najważniejszym źródłem emisji Pt i Pd. Największe zawartości tych metali obserwuje się w pyłach drogowych pobranych z obszarów miejskich, o dużym

natężeniu ruchu. Zawartości te zmieniają się w zależności od natężenia ruchu, warunków jazdy, warunków meteorologicznych i topografii terenu. Wykazano wzrastającą zawartość Pt, Pd i Rh w pyłach atmosferycznych w Meksyku (133) oraz w glebie przydrożnej w Niemczech (134). Metale emitowane z katalizatorów samochodowych są głównie w formie metalicznej, jednak mogą być one przekształcone w formy rozpuszczalne po przedostaniu się do środowiska (131). Drogi migracji Pt i Pd przedstawiono na Rys. 11. Ważną rolę w migracji tych metali odgrywają opady atmosferyczne, które trafiając do studzienek kanalizacyjnych w konsekwencji przedostają się do wód naturalnych. Stwierdzono obecność Pd w stężeniu około 10 ng/L (135) i Pt w stężeniu 177 ng/L (136) w próbkach wód z rzek płynących w pobliżu dużego natężenia ruchu.

Kolejnym źródłem emisji Pt do środowiska są szpitale, w których stosuje się cisplatynę i karboplatinę w leczeniu nowotworów. Pomimo iż udział szpitali w emisji Pt nie jest wielki, obecność tych związków w środowisku nie powinna być lekceważona z uwagi na ich toksyczne działanie. Obecność Pt w stężeniach 4,7-145 µg/L wykazano w próbkach ścieków z oddziału onkologicznego szpitala w Wiedniu (137).



Rys. 11. Migracja Pt i Pd w środowisku (131).

Migracja w środowisku oraz biodostępność Pt i Pd zostały szerzej omówione w pracach przeglądowych (138) (139).

Większa zawartość rutenu w próbkach popiołu ze spalarni ścieków (25–100 µg/kg) oraz próbkach osadów ściekowych (3–28 µg/kg) niż w pyłe drogowym (5–13 µg/kg) pozwala przypuszczać, że przemysł jest największym źródłem emisji Ru do środowiska (140).

Zawartość Au w środowisku jest bardzo niska i wynosi 4 ng/g dla skał, 1 ng/g dla gleb, 0,05 µg/L dla wody morskiej oraz 0,2 µg/L dla wody rzecznej (141).

Ze względu na wzrastającą zawartość metali szlachetnych w środowisku, ich dobrą przyswajalność przez organizmy żywe oraz działanie toksyczne i alergizujące niektórych związków, konieczne staje się monitorowanie i kontrolowanie ich zawartości w środowisku. W niniejszym rozdziale przedstawiono sposoby oznaczania i wzbogacania Pt, Pd, Ru i Au.

## 2.1 Oznaczanie metali szlachetnych

Wybór odpowiedniej techniki oznaczania zależy przede wszystkim od zawartości analitu w próbce, matrycy próbki oraz od celowości badań, i tak możemy wyróżnić następujące metody oznaczania metali szlachetnych:

- ✓ spektrofotometria UV-VIS,
- ✓ metody spektrometrii absorpcyjnej (GF AAS, F AAS),
- ✓ metody spektrometrii emisyjnej (ICP OES),
- ✓ spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP MS),
- ✓ neutronowa analiza aktywacyjna (NAA),
- ✓ metody elektrochemiczne,
- ✓ metody chemiluminescencyjne.

Metale szlachetne wykazują zdolność do tworzenia kompleksów zarówno z ligandami nieorganicznymi, jak i organicznymi. Z tego powodu metody spektrofotometryczne oznaczania metali szlachetnych polegają na tworzeniu rozpuszczalnych w wodzie kompleksów jonów metali szlachetnych i ich oznaczaniu (metody bezpośrednie) lub na tworzeniu trudnorozpuszczalnych połączeń kompleksowych tych jonów i ich ekstrakcji niepolarnym rozpuszczalnikiem organicznym (metody ekstrakcyjno-spektrofotometryczne). Wybór odpowiedniego ligandu i jego stężenia oraz zastosowanie odpowiednich warunków reakcji pozwalają na selektywne oznaczanie danego analitu.

Metody bezpośrednie bazują na reakcjach tworzenia rozpuszczalnych w wodzie kompleksów lub reakcjach utleniająco-redukujących przeprowadzonych w układzie barwnik – jon metalu szlachetnego. Metody ekstrakcyjno-spektrofotometryczne w porównaniu do metod bazujących na tworzeniu barwnych rozpuszczalnych w wodzie kompleksów charakteryzują się niższymi granicami wykrywalności oraz wyższymi molowymi współczynnikami absorpcji. Jednak główną wadą tych metod jest zużywanie dużych objętości rozpuszczalników organicznych. Należy w tym miejscu wspomnieć o możliwości wyeliminowania tej niedogodności poprzez zastąpienie klasycznej ekstrakcji ciecz-ciecz (LLE – *Liquid-Liquid*

*Extraction*) innymi technikami zużywającymi małe objętości rozpuszczalników organicznych (DLLME lub CPE), które zostaną omówione w kolejnym podrozdziale niniejszej pracy.

Techniki spektroskopowe, do których można zaliczyć atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją w płomieniu (F AAS), atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS), atomową spektrometrię emisyjną z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP OES) oraz spektrometrię mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP MS) charakteryzują się bardzo różnymi granicami wykrywalności metali szlachetnych (Tab. 5).

Tab. 5. Granice wykrywalności [ $\mu\text{g/L}$ ] oznaczania Pt, Pd, Ru i Au technikami spektroskopowymi (142).

Pierwiastek	F AAS	GF AAS	ICP OES	ICP MS
Pt	60	2,0	30	0,002
Pd	30	0,09	44	0,0005
Ru	100	1,0	1,0	0,0002
Au	9	0,15	1,0	0,0009

Najwyższymi granicami wykrywalności, a w konsekwencji najmniejszą czułością charakteryzuje się technika F AAS. Z tego powodu jest ona stosowana głównie do analizy próbek zawierających metale szlachetne na poziomie mg/g, np. do analizy katalizatorów samochodowych i przemysłowych, stopów, rud oraz koncentratów lub próbek, dla których analit był wstępnie wzbogacony (143). Technika ta wymaga zastosowania dużej objętości próbki (rzędu kilku mL). Należy również pamiętać o możliwości wystąpienia interferencji niespektralnych, będących wynikiem zjawisk fizykochemicznych zachodzących w trakcie atomizacji w płomieniu oraz interferencji spektralnych, będących wynikiem obecności skomplikowanej matrycy próbki.

Stwierdzono, że obecność jonów Co(II) powoduje obniżenie sygnału pochodzącego od platyny w trakcie jej oznaczeń techniką F AAS w próbce katalizatora kobaltowego ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) (144). Interferencje te próbowano wyeliminować poprzez ekstrakcję platyny w postaci kompleksu z MIBK. Jony Ni(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II) i K(I) powodują obniżenie sygnału platyny i palladu (145), a jony K(I), Na(I), Cs(I), Ca(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Mg(II), Ba(II), Cu(II), Al(III), Fe(III), Rh(III)) i Ce(III) sygnału Ru podczas oznaczeń techniką F AAS (146). Wpływ Ce(III) na sygnał Ru zależy od stechiometrii płomienia oraz stosunku ceru do rutenu. Aby wyeliminować te interferencje poleca się stosowanie dodatku jonów Ce(III) do roztworów wzorcowych. Dodatek jonów Ce(IV) do roztworu próbki zawierającej 0,25-125  $\mu\text{g}$  Ru w 0,5-1 mol/L  $\text{HNO}_3$  poprawia znacznie selektywność oznaczania Ru techniką F AAS na skutek lepszego transportu i rozpylania tworzącego się  $\text{RuO}_4$  (146). Stosowanie płomienia o wyższej temperaturze,

np. podtlenek azotu-acetylen, dodatek buforów spektralnych, roztworów soli La(III) lub odczynników kompleksujących (np. EDTA) bardzo często pozwalają częściowo wyeliminować interferencje w technice F AAS (145).

Odnotowano również problemy z uzyskaniem liniowego przebiegu krzywej kalibracyjnej Pd w obecności jonów Pb(II) przy najbardziej czułej linii analitycznej 247,642 nm. Było to prawdopodobnie związane z nakładaniem się linii analitu oraz linii interferenta (247,638 nm). W celu wyeliminowania tych interferencji przeprowadzono oznaczenia przy mniej czułej linii Pd 276,300 nm.

Interferencje można również wyeliminować poprzez zastosowanie rozpuszczalników organicznych, w obecności których wzrasta temperatura płomienia w technice F AAS. W ten sposób można dodatkowo uzyskać poprawę czułości oznaczeń, ponieważ rozpylanie rozpuszczalników organicznych powoduje powstawanie aerozolu o mniejszej średnicy kropeł, a w konsekwencji efektywniejsze rozpylanie roztworu próbki w płomieniu. Oczywiście zastosowanie rozpuszczalników organicznych wiąże się z potrzebą określenia wpływu tego rozpuszczalnika na sygnał analityczny analitu i ewentualnie przygotowania roztworów wzorcowych w rozpuszczalniku organicznym.

Znacznie mniejsza objętość (0,1-1,0 mL) lub masa (0,1-1,0 g) próbki są potrzebne do wykonania oznaczeń techniką GF AAS. Ponad to, technika ta charakteryzuje się znacznie niższymi granicami wykrywalności, co bardzo często umożliwia oznaczenie metali szlachetnych w próbkach geologicznych, przemysłowych, biologicznych oraz środowiskowych. Pt, Pd, Au i Ru posiadają bardzo wysokie temperatury topnienia i wrzenia (Tab. 6), a więc pomiary GF AAS wymagają zastosowania bardzo wysokich temperatur atomizacji. Nie wystarcza to jednak do prowadzenia oznaczeń wolnych od interferencji. Należy zaznaczyć, że stężenia metali szlachetnych w tego rodzaju próbkach po mineralizacji są niskie w stosunku do nadmiaru matrycy, co w konsekwencji może powodować występowanie interferencji spektralnych.

Tab. 6. Temperatury topnienia i wrzenia Pt, Pd, Au i Ru (147).

Pierwiastek	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura wrzenia [°C]
Pt	1769	3825
Pd	1555	2963
Au	1064	2856
Ru	2334	4150

Interferencje spektralne mogą wynikać z nakładania się linii spektralnej analitu i linii interferentu, np. Pt 265,945 nm i Al 266,039 nm (148), Pd 247,642 nm i Pb 247,638 nm (149). Próby zmniejszenia interferencji od Al przy zastosowaniu korekcji deuterowej spowodowały



nadkorekcję tła. Skuteczną korekcję sygnału analitu, bez obniżenia linii podstawowej, uzyskano stosując system korekcji wykorzystujący efekt Zeemana (148). Eliminację interferencji od Pb w trakcie oznaczeń Pd można uzyskać stosując inną linię analityczną (244,791 nm), która cechuje się podobną czułością do linii 247,642 nm, ale również krótszym zakresem liniowości krzywej kalibracyjnej. Niestety i w tym przypadku występuje koincydencja linii absorpcyjnej Pb (244,619 nm), ale mniej czuła niż linia 247,638 nm (149).

Podczas oznaczania Pt, Pd, Au i Ru techniką GF AAS zaobserwowano interferencje pochodzące od jonów Fe(III), Pb(II) oraz Ni(II). Ponadto, obecność jonów Cu(II) w próbce może powodować interferencje podczas oznaczania Pt i Pd, jony Ca(II) powodują interferencje podczas oznaczania Pt i Au. Stwierdzono również mniej efektywną atomizację Ru w obecności Pt, Pd, Fe, Co, Ni oraz Cu na skutek tworzenia się związków międzymetalicznych w fazie gazowej. W pracy (150) autorzy zaproponowali pokrywanie kuwety grafitowej węglikiem tantalum jako skuteczną metodę eliminowania interferencji pochodzących od 22 pierwiastków w trakcie oznaczania Ru techniką GF AAS.

Interferencje spektralne w technice GF AAS mogą być korygowane poprzez:

- ✓ właściwy dobór temperatury pirolizy i atomizacji,
- ✓ odpowiedni wybór rodzaju kuwety grafitowej,
- ✓ zastosowanie modyfikatorów matrycy,
- ✓ prowadzenie pomiarów w optymalnych warunkach STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace), obejmujących np. zastosowanie grafitu pirolitycznego o wysokiej jakości, platformy Lwowa, szybkiej elektroniki, korekcji tła, zatrzymanego przepływu gazu nośnego w etapie atomizacji, pomiar absorbancji integralnej oraz szybkie nagrzewanie kuwety w etapie atomizacji.

Jeżeli przy zachowaniu tych warunków oznaczenie analitu w próbce nie jest możliwe, konieczne jest usunięcie substancji przeszkadzających lub oddzielenie analitu od matrycy.

Interferencje niespektralne, które są wynikiem zaburzenia etapu atomizacji mogą być powodowane wpływem matrycy (niecałkowitym odparowaniem próbki) lub nieefektywną atomizacją wynikającą ze zbyt niskiej temperatury atomizacji. Zastosowanie zbyt wysokiej temperatury atomizacji może prowadzić do obniżenia sygnału analitycznego, a także do występowania efektu pamięci na skutek tworzenia połączeń interkalacyjnych.

Platynę i ruten oznaczano technikami F AAS i GF AAS w dostępnych komercyjnie stopach Pt/C, PtRu/C i PtMo/C. Oznaczanie Ru techniką F AAS w obecności Pt powodowało podwyższenie sygnału analitycznego o 50%. Najprawdopodobniej było to wynikiem

powstawania związków międzymetalicznych Ru-Pt. W przypadku oznaczania Ru techniką GF AAS w obecności Pt nie zaobserwowano żadnych zmian w wysokości sygnałów (151).

Klasyczne techniki F AAS i GF AAS pozwalają na oznaczanie w jednym cyklu pomiarowym tylko jednego pierwiastka. Wyposażenie spektrometrów do oznaczeń technikami F AAS i GF AAS w wysokociśnieniową łukową lampę ksenonową będącą źródłem promieniowania ciągłego (CS) w zakresie 185-900 nm umożliwia prowadzenie analizy wielopierwiastkowej, co znacznie skraca czas analizy. Technika ta została omówiona w kolejnym rozdziale niniejszej rozprawy.

Technika ICP OES, podobnie jak technika F AAS, charakteryzuje się niską czułością oznaczania metali szlachetnych, dlatego stosowana jest do analizy próbek geologicznych, przemysłowych oraz rud. Zaletami tej techniki są szeroki zakres liniowości krzywej kalibracyjnej, dobra precyzja pomiarów, możliwość analizy wielopierwiastkowej, łatwość sprzęgania z różnymi technikami wprowadzania próbek oraz mała wrażliwość na interferencje niespektralne (chemiczne). Jednak wiele metali przejściowych obecnych w próbkach środowiskowych może powodować interferencje spektralne, które są konsekwencją nakładania się linii emisyjnych interferentów na linie emisyjne analitów. W Tab. 7 zamieszczono linie emisyjne Pt, Pd, Ru oraz Au oraz linie emisyjne możliwych interferentów. Interferencje te mogą być wyeliminowane przez dobór odpowiedniej linii analitycznej lub oddzielenie analitu od matrycy.

Tab. 7. Linie emisyjne Pt, Pd, Ru i Au oraz linie emisyjne możliwych interferentów (143; 152).

Pierwiastek	Długość fali [nm]	Linie emisyjne interferentów [nm]
Pt	265,945	Fe 265,94 Al 265,93
	214,423	Al 214,54 Fe 214,44 Si 214,34
Pd	340,458	Fe 340,44 V 340,44 Ti 340,50 W 340,53
	363,470	Fe 363,47 Si 363,79 Ho 363,47 Gd 363,48
Ru	240,272	Fe 240,26
	349,894	Al 349,22
Au	267,595	Nb 267,59 Ta 267,59 Cr 267,72

## Metale szlachetne

	242,795	Fe 242,83 Mn 242,78 V 242,83 V 242,73 W 242,75 Gd 242,81 Sr 242,81
	197,819	Al 197,84

Oznaczanie Pt i Pd techniką ICP OES bezpośrednio z roztworu po rozтворzeniu gleby okazało się niemożliwe z uwagi na interferencje spektralne pochodzące od nadmiaru składników matrycy. Linie emisyjne Pt i Pd były całkowicie przesłaniane odpowiednio przez linie Al, Cd, Ba, Co, Cu, Fe, Zn i Ni oraz Ce, Zr i Ti. W celu wyeliminowania tych interferencji zastosowano żywicę anionowymienną Dowex 1-X10 w celu oddzielenia analitów. Opracowaną procedurę zastosowano do oznaczania Pt i Pd w pyłe drogowym (153). Podobne interferencje odnotowano w pracy (154). Ponadto, w trakcie oznaczeń Ru obserwowano interferencje pochodzące od Cr i Fe, w trakcie oznaczania Rh od Ni, Rh i Fe przy oznaczaniu Au. Autorzy stwierdzili, że oznaczanie metali szlachetnych bezpośrednio z ekstraktów jest możliwe tylko wtedy, gdy stężenia Fe, Ni i Cu będą poniżej 10-20 mg/L, a stężenia Cd, Cr i Zn poniżej 0,5-1 mg/L.

Senila i wsp. (155) oznaczali zawartość Pt i Pd w próbkach zużytych katalizatorów samochodowych stosując techniki ICP OES oraz GF AAS. Próbkę katalizatorów zostały zmineralizowane w układzie zamkniętym wspomaganym energią mikrofalową. Oznaczenia techniką ICP OES prowadzono z zastosowaniem dwóch różnych długości fal dla każdego z pierwiastków (265,945 i 214,423 nm dla Pt oraz 340,458 i 363,470 nm dla Pd). W trakcie oznaczeń nie stwierdzono żadnych interferencji pochodzących od glinu, krzemu ani żelaza. Ostatecznie oznaczenia Pt i Pd techniką ICP OES prowadzono z zastosowaniem linii analitycznych 265,945 nm i 340,458 nm, ponieważ dla tych linii uzyskano niższe wartości LOQ (25 µg/L dla Pt i 18 µg/L dla Pd). Opracowana procedura analityczna została zwalidowana z zastosowaniem CRM NIST SRM 2557. Uzyskano dobrą zgodność wyników z wartościami certyfikowanymi, zarówno dla techniki ICP OES jak i GF AAS. Dla próbek katalizatorów uzyskano dobrą zgodność pomiędzy wynikami uzyskanymi technikami ICP OES i GF AAS.

W technice ICP-OES negatywny wpływ na sygnał analityczny może mieć również zmienność temperaturowa plazmy oraz różnice w wydajności powstawania i transportu aerozolu do plazmy. Szczególnie silne interferencje związane są z obecnością w próbkach dużych ilości metali alkalicznych, łatwo ulegających jonizacji, co może prowadzić zarówno do wzmocnienia, jak i osłabienia intensywności emisji oznaczanego pierwiastka.

Oznaczanie metali szlachetnych w próbkach stałych technikami atomowej spektrometrii absorpcyjnej i emisyjnej jest również możliwe poprzez wprowadzenie sproszkowanej próbki lub jej zawiesiny do atomizera elektrotermicznego lub źródła plazmowego. Niestety w trakcie takich oznaczeń występują interferencje oraz trudności związane z wzorcowaniem, reprezentatywnością i homogenicznością próbki oraz ilościowym odparowaniem, czy wzbudzeniem metali w atomizerze lub płazmie.

Technika ICP MS charakteryzuje się bardzo niskimi granicami wykrywalności metali, szerokim zakresem liniowości, dobrą precyzją pomiarów oraz dużą dokładnością. Technika ta jest bardzo często stosowana do oznaczania Pt, Pd, Ru i Au w próbkach geologicznych, przemysłowych oraz biologicznych. Jednak bezpośrednio oznaczanie tych metali w tego rodzaju próbkach jest bardzo trudne, z uwagi na interferencje spektralne i niespektralne.

Interferencje spektralne są wynikiem powstawania jonów wieloatomowych, podwójnie naładowanych oraz izobarycznych charakteryzujących się takim samym stosunkiem masy do ładunku ( $m/z$ ) co izotop oznaczanego pierwiastka. Interferencje izobaryczne powstają na skutek połączenia składników gazu plazmowego, powietrza i wody (O, Ar, Cl i H) z pierwiastkami powszechnie występującymi w próbkach środowiskowych (Cu, Zn, Sr, Pb, Y, Rb, Mo, Zr, Cd, Hf i Ta). W Tab. 8 przedstawiono izotopy Pt, Pd, Ru i Au oraz odpowiadające im jony izobaryczne.

Interferencje spektralne można wyeliminować za pomocą metody matematycznej oraz dzięki rozwiązaniom technicznym (157) (158) (159):

- ✓ poprzez optymalizację warunków pomiarowych, w szczególności prędkości przepływu gazów plazmowych, mocy generatora, położenia palnika,
- ✓ wybór odpowiedniego izotopu oznaczanego analitu – w przypadku Pt najczęściej wybiera się  $^{195}\text{Pt}$  z uwagi na duże rozpowszechnienie tego izotopu w przyrodzie oraz małe prawdopodobieństwo wystąpienia interferencji, w przypadku oznaczeń Pd i Ru wybór izotopu powinien uwzględniać skład próbki, ponieważ wszystkie ich izotopy są narażone na interferencje, w przypadku Au mamy do dyspozycji tylko jeden izotop  $^{197}\text{Au}$ ,
- ✓ stosowanie wysokorozdzielczych spektrometrów mas o podwójnym ogniskowaniu (HR ICP SF MS),
- ✓ stosowanie alternatywnych układów wprowadzania próbek (rozpylacze ultradźwiękowe (USN), mikrokoncentryczne (MCN), termorozpraszanie (TN), odparowanie elektrotermiczne (ETV), odparowanie laserowe (LA)), które ograniczają powstawanie jonów interferujących w plazmie oraz zwiększają efektywność rozpylania,
- ✓ stosowanie dynamicznych komór reakcyjnych (DRC) i kolizyjnych umożliwiających wyeliminowanie interferencji izobarycznych i wieloatomowych.

Tab. 8. Niektóre jony interferujące podczas oznaczania Pt, Pd, Ru i Au techniką ICP MS (156).

Izotop	Naturalny udział izotopu [%]	Jon interferujący
$^{194}\text{Pt}$	32,9	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$
		$^{177}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$
		$^{176}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$
$^{195}\text{Pt}$	33,8	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$
		$^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$
		$^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$
$^{196}\text{Pt}$	25,3	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$
		$^{180}\text{W}^{16}\text{O}^+$
		$^{178}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$
		$^{178}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$
$^{105}\text{Pd}$	22,2	$^{196}\text{Hg}^+$
		$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$
		$^{36}\text{Ar}^{69}\text{Ga}^+$
		$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$
		$^{88}\text{Sr}^{17}\text{O}^+$
		$^{87}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$
$^{106}\text{Pd}$	27,3	$^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}^+$
		$^{106}\text{Cd}^+$
		$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$
		$^{89}\text{Y}^{17}\text{O}^+$
		$^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$
		$^{40}\text{Ar}^{66}\text{Zn}^+$
		$^{38}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+$
$^{108}\text{Pd}$	26,5	$^{36}\text{Ar}^{70}\text{Ge}^+$
		$^{38}\text{Ar}^{70}\text{Ge}^+$
		$^{40}\text{Ar}^{68}\text{Ge}^+$
		$^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+$
		$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$
		$^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
$^{99}\text{Ru}$	12,7	$^{108}\text{Cd}^+$
		$^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$
		$^{63}\text{Cu}^{40}\text{Cr}^+$
$^{101}\text{Ru}$	17,0	$^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$
		$^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$
		$^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$
		$^{63}\text{Cu}^{38}\text{Ar}^+$
		$^{65}\text{Cu}^{36}\text{Ar}^+$
		$^{84}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$
$^{102}\text{Ru}$	31,6	$^{102}\text{Pd}^+$
		$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$
		$^{62}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$
		$^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}^+$
$^{197}\text{Au}$	100	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$
		$^{180}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$

Korekcja matematyczna umożliwia wyeliminowanie interferencji spektralnych powstających na skutek obecności niewielkich ilości interferentów. Metoda ta umożliwia otrzymanie rzeczywistego sygnału analitu na skutek porównania sygnału analitu w roztworze próbki oraz sygnału interferentu. W metodzie tej wymagana jest liniowa zależność sygnału

interferującego jonu od stężenia interferentu w badanej próbce. Korekcję interferencji metodą matematyczną można również przeprowadzić poprzez dodatek do próbki znanych ilości interferentu.

Należy wspomnieć, że wszystkie przedstawione rozwiązania aparaturowe są zwykle rozwiązaniami drogimi, niedostępnymi w laboratoriach badawczych. Z tego względu częściej stosuje się oddzielenie analitu od matrycy próbki.

Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA) polega na bombardowaniu próbki neutronami, w wyniku czego z jądra trwałego powstają jądra radioaktywne emitujące promieniowanie proporcjonalne do stężenia analitu w próbce. Stosowanymi źródłami neutronów w NAA są reaktory jądrowe, izotopowe źródła neutronów oraz akceleratory. Technika NAA może być stosowana w wersji instrumentalnej (INAA) lub radiochemicznej (RNAA).

INAA jest bardzo czułą, wielopierwiastkową techniką niedestrukcyjną o niskim poziomie ślepej próby. Przygotowanie próbki do analizy tą techniką ogranicza się jedynie do odważenia odpowiedniej ilości próbki. Technika tą oznacza się metale szlachetne głównie w próbkach geologicznych i środowiskowych. Obok metali szlachetnych oznacza się również inne pierwiastki (160), (161).

RNAA stosuje się, gdy bezpośredni pomiar oznaczanego radionuklidu jest utrudniony lub niemożliwy z powodu dużej aktywności głównych składników próbki.

Techniki neutronowej analizy aktywacyjnej nie są jednak wolne od interferencji spektralnych i jądrowych. Interferencje spektralne to takie, kiedy składniki matrycy emitują promieniowanie gamma o zbliżonej lub tej samej energii co analit. Oznaczanie Ru ( $^{103}\text{Ru}$  497,1 keV) w obecności Ba ( $^{131}\text{Ba}$  496,3 keV) nie jest jednak obarczone błędem, ponieważ izotopy te znacznie różnią się czasem połowicznego rozpadu (162). W próbkach o dużej zawartości wapnia zachodzi reakcja  $^{46}\text{Ca}(n, \gamma)^{47}\text{Ca} \xrightarrow{\beta^-} ^{47}\text{Sc}$  (163). Z tego powodu oznaczanie Au ( $^{199}\text{Au}$  158,3 keV) może być utrudnione w wyniku powstającego radionuklidu Sc ( $^{47}\text{Sc}$  159,3 keV). Interferencje jądrowe występują wtedy, gdy dany radionuklid powstaje w kilku reakcjach jądrowych. Oznaczanie rutenu w obecności uranu może powodować błędy pomiarowe, ponieważ radionuklid  $^{103}\text{Ru}$  powstaje z  $^{102}\text{Ru}$  oraz z  $^{235}\text{U}$ .

Metodę NAA zastosowano do oznaczania metali szlachetnych w próbkach geologicznych (161), (164), próbkach przemysłowych (165) oraz próbkach biologicznych takich jak tkanki i płyny ustrojowe (166), (167). Ponieważ NAA jest metodą, która nie wymaga zbyt wielu operacji chemicznych związanych z przygotowaniem próbki, jest ona bardzo często stosowana jako metoda referencyjna w certyfikacji nowych materiałów odniesienia.

Figueiredo i wsp. porównywali metodę NAA oraz ICP MS z laserowym odparowaniem poprzez oznaczanie metali szlachetnych w geologicznych próbkach pięciu certyfikowanych materiałów odniesienia. W przypadku Pd i Os niższe granice wykrywalności uzyskano stosując technikę ICP MS, natomiast dla Au, Ru i Ir niższe wartości uzyskano stosując NAA. Dla Pt i Rh uzyskano takie same wartości granic wykrywalności. Metodą NAA uzyskano nieznacznie niższe wyniki od wartości certyfikowanych. Autorzy pracy tłumaczyli to stratami oznaczanych pierwiastków w wyniku rozpuszczania kolektora NiS w stężonym roztworze HCl.

Bez wątplenia należy podkreślić fakt, iż technika NAA pozwala oznaczyć metale szlachetne – pierwiastki o podobnych właściwościach chemicznych w jednym cyklu pomiarowym oraz pozwala uzyskać bardzo niskie granice wykrywalności (rzędu pikogramów). Jednak aparatura jest wciąż bardzo kosztowna, dlatego też praktycznie niespotykana w laboratoriach badawczych.

Najczęściej stosowaną techniką elektrochemicznego oznaczania metali szlachetnych jest adsorpcyjna woltamperometria strippingowa (AdSV). AdSV polega na tworzeniu kompleksów metali z ligandami i ich adsorpcyjnym nagromadzeniu na powierzchni wiszącej elektrody rtęciowej przy odpowiednim potencjale. Zmiana potencjału w kierunku katodowym powoduje redukcję zaadsorbowanego kompleksu. Rejestrowane natężenie prądu jest proporcjonalne do stężenia metalu szlachetnego w roztworze. Ligand stosowany w pomiarach AdSV powinien być selektywny w stosunku do oznaczanego jonu metalu oraz dobrze adsorbować się na powierzchni elektrody. W przypadku oznaczania Pt najczęściej stosowany jest kompleks jonów Pt(II) z formazonem, natomiast oznaczanie Pd i Rh przeprowadza się w obecności dimetylogliksymu (168). Oznaczanie rutenu przeprowadzono tworząc kompleks z 1-2-pirydylazo-2-naftolem (169).

Podobne potencjały redukcji metali bardzo często uniemożliwiają jednoczesne oznaczanie metali szlachetnych. W przypadku dużego nadmiaru jednego z metali obserwuje się nakładanie na siebie sygnałów metali o zbliżonych wartościach potencjałów. Podejmowano próby jednoczesnego oznaczania w próbkach środowiskowych Pt i Rh w obecności hydroksyloaminy, formaldehydu (170) i heksametylenotetraaminy (171). Locatelli zaproponował stosowanie metody dodatku wzorca (172) (173) w celu wyeliminowania wzajemnych interferencji. Opracował również metody sekwencyjnego oznaczania Pt, Pd i Rh z hydroksyloaminą i formaldehydem (136), (174), (175), (176) oraz Ru i Os w obecności bromianów w środowisku buforu octanowego (pH=4,9) (177). Zaproponowane metody charakteryzują się granicami wykrywalności umożliwiającymi oznaczanie tych metali w próbkach żywności i środowiskowych.

Metody elektrochemiczne są również bardzo czułe na matrycę organiczną (w szczególności na środki powierzchniowo aktywne), która może powodować silne interferencje. Z tego powodu niezwykle istotne jest usunięcie węgla do zawartości poniżej 0,1% (178). W tym celu najczęściej stosuje się spopielenie w piecu muflowym i pod wysokim ciśnieniem. W technice AdSV interferencje są również wynikiem adsorpcji kompleksów tworzonych przez inne metale oraz kompleksowania oznaczanego metalu przez inne ligandy znajdujące się w roztworze. Technika AdSV można oznaczać metale szlachetne na poziomie ng/L. Przeglądając literaturę fachową można zauważyć przeważającą ilość publikacji dotyczących oznaczania metali szlachetnych metodą AdSV w próbkach środowiskowych. Niewiele jest publikacji dotyczących oznaczania metali szlachetnych tą techniką w próbkach zawierających matrycę organiczno-biologiczną, czyli w próbkach żywności, krwi, osoczu oraz moczu (179).

Metody chemiluminescencyjne, choć nie są tak rozpowszechnione jak pozostałe opisane techniki, zasługują na wzmiankę w niniejszej pracy, głównie z uwagi na fakt, iż stosowane są one przez polską grupę badawczą z Białegostoku. Metody chemiluminescencyjne opierają się na zjawisku chemiluminescencji (CL), która różni się od fluorescencji i fosforescencji sposobem tworzenia cząsteczek wzbudzonych. Wzbudzenie następuje dzięki energii rzędu 170-300 kJ/mol, pochodzącej z reakcji chemicznych. Wzbudzone cząsteczki jednego z produktów pośrednich lub końcowych reakcji są emiterami promieniowania. Parametrem, który charakteryzuje zjawisko chemiluminescencji jest natężenie emitowanego promieniowania. Jest ono związane z liczbą fotonów wyemitowanych w danym czasie. Natężenie świecenia w czasie reakcji zależy od pH, temperatury, rodzaju chemiluminoforu, stężenia reagentów, obecności katalizatorów, inhibitorów, polarności stosowanego rozpuszczalnika. Czas trwania świecenia zależy od stężeń reagentów i rodzaju reakcji. Istnieją reakcje, którym towarzyszy krótki błysk oraz reakcje trwające ponad jeden dzień.

Układy do pomiarów chemiluminescencji można podzielić na statyczne i dynamiczne. Statyczne można zastosować jedynie dla reakcji, które dają duże natężenie chemiluminescencji w długim czasie. Dla krótkich reakcji lepiej zastosować system przepływowy, który zapewnia lepszą powtarzalność wyników.

W literaturze odnotowano kilka prac dotyczących chemiluminescencyjnego oznaczania Pt, jednak zaproponowane metody nie zostały zastosowane do jej oznaczania w próbkach rzeczywistych. Ponadto, można odnaleźć prace dotyczące oznaczania Pt (180), (181), (182), (183) i Au (184), ale po wcześniejszym wzbogaceniu/oddzieleniu analitu od matrycy z uwagi na występujące interferencje matrycowe.



## 2.2 Wydzielanie i wzbogacanie metali szlachetnych

Dostępne obecnie techniki analityczne dzięki nowoczesnym rozwiązaniom aparaturowym umożliwiają oznaczanie metali szlachetnych na poziomie śladowym lub ultraśladowym. Jednak obecność skomplikowanej matrycy w dużym nadmiarze w stosunku do analitu oraz bardzo niskie jego zawartości nastrożają analitykom wielu problemów. Z tego powodu bardzo często wprowadza się do procedury analitycznej etap wzbogacania i/lub wydzielenia analitu (185), które polegają na przeprowadzeniu analitu lub składników matrycy do innej, nie powodującej interferencji fazy. Wzbogacanie pozwala dodatkowo w sposób pośredni zwiększyć stężenie/zawartość oznaczanego analitu w próbce o kilka rzędów wielkości w stosunku do jego stężenia/zawartości w matrycy pierwotnej. Najstarszymi metodami wzbogacania i/lub oddzielenia analitu są metody strąceniowe, w których wykorzystuje się zjawisko wytrącania trudno rozpuszczalnych soli, reakcje hydrolizy oraz redukcji do postaci metalicznej. Jako odczynniki redukujące stosuje się najczęściej chlorek cyny(II) oraz kwas mrówkowy. Procesy strącania prowadzone są bardzo często w obecności kolektora (nośnika) w postaci soli telluru, selenu, arsenu lub miedzi. Ze strąconego z tellurem osadu po stopieniu na kolektorze niklowym można w prosty sposób wydzielić Pt, Pd, Au i Ru dzięki wspomaganej ultradźwiękami ekstrakcji wodą królewską (186).

Dość istotnymi z punktu widzenia technik spektroskopowych są metody elektrochemicznego wzbogacania analitów, w których wykorzystuje się wydzielenie metalu na katodzie. Efektywność takiego wzbogacania zależy od czasu trwania elektrolizy, powierzchni elektrody, natężenia prądu powodującego redukcję oraz od grubości warstwy roztworu. Volland i wsp. opracowali metodę wzbogacania analitów *in situ* w kuwecie grafitowej w atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie mikrofalowej (MIP OES) (187). Komarek i wsp. oznaczali Au techniką GF AAS w wodach rzecznych po wcześniejszym wzbogaceniu analitu na wewnętrznej powierzchni rurki grafitowej pokrytej metalicznym Pd lub Pd i Re (188) (189). Matusiewicz i wsp. zastosowali wzbogacanie elektrochemiczne Pt, Pd i Ru na elektrodzie grafitowej w układzie przepływowym przed oznaczaniem technikami GF AAS (190) i ICP OES (191).

Obecnie najczęściej stosowanymi technikami wzbogacania i/lub oddzielenia analitów są ekstrakcja do fazy stałej (SPE), ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE), ekstrakcja micelarna w punkcie zmętnienia (CPE) oraz ekstrakcja membranowa, które zostaną opisane w niniejszym rozdziale bardziej szczegółowo.

### 2.2.1 Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)

Metale szlachetne w środowisku kwasu chlorowodorowego tworzą trwałe, elektroujemne kompleksy chlorkowe, natomiast jony metali przejściowych w takim środowisku występują jako kationy. Tworzenie związków kompleksowych przez metale szlachetne jest wykorzystywane do wzbogacania i/lub oddzielania tych metali techniką ekstrakcji do fazy stałej (SPE).

Wzbogacanie jonów metali techniką SPE polega na przeniesieniu jonów z próbki ciekłej do stałego adsorbentu, który powinien charakteryzować się dużą pojemnością adsorpcyjną oraz selektywnością. Technika ta posiada wiele zalet, tj. wysokie współczynniki wzbogacenia, prostota wykonania, niskie koszty oraz niewielkie zużycie rozpuszczalników organicznych. Adsorpcję można prowadzić zarówno w systemie dynamicznym (na kolumnie), jak i statycznym (wyrząsanie mechaniczne), dzięki czemu technikę tą można łączyć z różnymi technikami oznaczania w trybie on-line lub off-line. Główną zaletą trybu on-line jest możliwość automatyzacji procesu, natomiast stosując tryb off-line można uzyskać wysokie współczynniki wzbogacenia oraz stosować duże objętości próbek o niskiej zawartości analitu.

Na przebieg procesu SPE ma wpływ szereg różnych czynników, m.in. rodzaj adsorbenta, rodzaj i forma chemiczna adsorbowanego jonu, obecność innych w roztworze, pH i moc jonowa roztworu oraz czas kontaktu obu faz.

Do wzbogacania jonów Pt, Pd, Au i Ru techniką SPE stosuje się następujące adsorbenty:

- ✓ adsorbenty węglowe (węgle aktywne, mezoporowate materiały węglowe, nanorurki węglowe (CNTs), sadza, magnetyczne nanokapsułki węglowe, fulereny)
- ✓ adsorbenty polimerowe (wymieniacze jonowe i chelatujące, polimery z odwzorowaniem jonowym (IIPs), poliureatanowe pianki (PUF))
- ✓ adsorbenty krzemionkowe (żele krzemionkowe, MCM (*Mobil Composition of Matter*), SBA (*Santa Barbara Amorphous*))
- ✓ biosorbenty

Najpopularniejszym adsorbentem węglowym jest węgiel aktywny. Jest on stosowany w technice SPE do wzbogacania/oddzielania jonów metali głównie z wód i ścieków. Struktura powierzchni węgla aktywnego jest bardzo skomplikowana i w głównej mierze zależy od surowca stosowanego do jego wytworzenia. Za adsorpcję substancji jonowych na węglu aktywnym odpowiedzialne są w głównej mierze wymiana jonowa, sorpcja niespecyficzna oraz tworzenie powierzchniowych związków typu chelatów. Dowiedziono również, że adsorpcja jonów metali szlachetnych na adsorbentach węglowych może być wynikiem reakcji utleniania i redukcji zachodzących na powierzchni tych materiałów (192), (193), (194). Na właściwości

adsorpcyjne materiałów węglowych mają również wpływ heteroatomy wprowadzone na ich powierzchnię podczas modyfikacji.

Wartość pH roztworu odgrywa istotną rolę podczas adsorpcji jonów metali szlachetnych na materiałach węglowych. Charakterystyczna jest wartość pH punktu ładunku zerowego ( $pH_{pzc}$ ), przy której ładunek powierzchniowy adsorbentu węglowego wynosi 0. Dla  $pH > pH_{pzc}$  powierzchnia jest ujemnie naładowana, w wyniku czego adsorbują się kationy metali. Ponieważ jony metali szlachetnych występują w roztworach wodnych w postaci anionowych chlorokompleksów ( $PtCl_6^{2-}$ ,  $PdCl_4^{2-}$ ,  $RuCl_6^{2-}$ ,  $AuCl_4^-$ ) lub hydroksokompleksów, więc adsorbują się one lepiej dla  $pH < pH_{pzc}$ . W takich warunkach na powierzchni materiałów węglowych występują sprotonowane grupy funkcyjne, dzięki czemu adsorbują się ujemnie naładowane kompleksy metali szlachetnych.

W pracy (211) opisano adsorpcję jonów  $AuCl_4^-$  na czterech rodzajach materiałów węglowych (węglu aktywnym, sadzy technicznej, nanorurkach węglowych oraz magnetycznych nanokapsułkach węglowych). Gdy stosowano adsorbenty nieutlenione, największą adsorpcję jonów Au(III) stwierdzono dla materiałów węglowych o dużej porowatości i małym stopniu grafityzacji. Dla badanych układów adsorpcyjnych największą adsorpcję  $AuCl_4^-$  (74%) odnotowano dla węgla aktywnego, podczas gdy dla pozostałych materiałów uzyskano adsorpcję w granicy 42-45%. Utlenianie materiałów węglowych kwasem azotowym(V) przyczyniło się do wzrostu wydajności ekstrakcji Au(III). Wzrost efektywności sorpcji był spowodowany obecnością powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych, ponieważ struktura porowata materiałów nie uległa zmianie. W trakcie adsorpcji zachodziła reakcja:  $|COOH + AuCl_4^- \rightarrow |Au^0 + 4Cl^- + CO_2 \downarrow$ , gdzie  $|COOH$  oznacza grupy karboksylowe przyłączone kowalencyjnie do powierzchni materiału węglowego. Zaproponowany mechanizm świadczy o redukcji złota na powierzchni badanych materiałów. W literaturze można odnaleźć wiele innych prac potwierdzających redukcyjny mechanizm adsorpcji jonów Pt, Pd i Au na węglach aktywnych (192) (193) (194) (195).

Z uwagi na redukcyjny mechanizm adsorpcji jonów metali szlachetnych na powierzchni tych materiałów, desorpcja analitów jest bardzo często trudnym etapem procesu wzbogacania/oddzielania. Zastosowanie nawet bardzo mocnych utleniaczy bardzo często nie powoduje całkowitej desorpcji analitów. Aby uniknąć tego problemu, metale szlachetne można oznaczać z materiału węglowego bezpośrednio po ich adsorpcji, wprowadzając adsorbent do kuwety grafitowej spektrometru AAS lub do plazmy (211), (212) (195) (193) (194). Hassan i wsp. (196) wzbogacali jony Au(III) z roztworów wodnych na ziarnistym węglu aktywnym i oznaczali złoto techniką GF AAS. Autorzy pracy zaproponowali oznaczanie złota bezpośrednio z węgla aktywnego, który umieszczali we wnętrzu kuwety grafitowej.

W Tab. 9 zestawiono zastosowanie materiałów węglowych do wzbogacania jonów Au(III), Pt(IV), Pd(II) i Ru(III).

Dobrowolski i wsp. badali wpływ modyfikacji węgla aktywnego na wzbogacanie jonów Pt(IV) (194), Au(III) (193) i Pd(II) (195). Najlepsze właściwości adsorpcyjne względem tych jonów wykazywał węgiel odmyty roztworem HCl i HF. Autorzy po etapie wzbogacenia oznaczali metale techniką dozowania zawiesiny węgla aktywnego do atomizera elektrotermicznego spektrometru AAS. W tym celu przygotowywali 10% zawiesinę węgla aktywnego z zaadsorbowanymi jonami w 5% roztworze HNO<sub>3</sub>. Opracowana procedura została zwalidowana z zastosowaniem certyfikowanych materiałów odniesienia oraz zastosowana do oznaczania Pt, Au i Pd w próbkach skał magmowych. Uzyskano dobrą zgodność wyników z wartościami certyfikowanymi.

Do wzbogacania jonów Au(III) zastosowano również węgiel aktywny modyfikowany 1-amino-2-naphthol-4-sulfonate (197). Jony Au(III), Pd(II) i Pt(IV) wzbogacano na węglu aktywnym modyfikowanym (ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoate) (198), i 2,6-diaminopyridine (199), co pozwoliło na ich oznaczenie techniką ICP OES uzyskując niskie granice wykrywalności (ng/L). Obie procedury charakteryzują się dużą odpornością na wpływ wielu jonów (K(I), Na(I), Mg(II), Ca(II), Fe(III), Cr(III), Ru(IV), Rh(III) i Ir(IV)) będących składnikami matrycy próbek poddawanych analizie.

Do adsorpcji jonów Ru(III) zastosowano węgiel aktywny impregnowany roztworem TPTZ, a następnie oznaczano ruten techniką dozowania zawiesiny GF AAS (200). Adsorpcję prowadzono w systemie statycznym wytrząsając przez 10 minut roztwór jonów Ru(III) o pH=7 z modyfikowanym węglem aktywnym. Następnie oddzielano węgiel aktywny od roztworu. Z węgla aktywnego sporządzano zawiesinę w wodzie i pobierano 10 µL tak otrzymanej zawiesiny i wprowadzano do kuwety grafitowej spektrometru AAS. Nie odnotowano interferencji pochodzących od Ni(II) i Cu(II), a interferencje pochodzące od Fe(III) maskowano dodając tiomocznika, 1,10-fenantroliny i fluorku amonu.

Nanorurki węglowe jako adsorbenty węglowe nowej generacji mają bardzo duży potencjał analityczny w technice SPE. Ich wyjątkowa struktura oraz właściwości elektronowe umożliwiają tworzenie oddziaływań hydrofobowych,  $\pi$ - $\pi$ , elektrostatycznych oraz wiązań wodorowych i van der Waalsa z analitami (201).

Najczęściej stosowane są MWCNTs, które modyfikowane są różnymi odczynnikami chemicznymi. Nie odnaleziono żadnej pracy dotyczącej wzbogacania/oddzielania jonów metali szlachetnych na SWCNTs.

Jony Au(III) adsorbowano na DWCNTs (202), niemodyfikowanych MWCNTs (203), utlenionych stężonym roztworem HNO<sub>3</sub> (204) oraz modyfikowanych DMAB-rodaminą (205)

i 5-Bromo-PADAP (206). Najniższą granicę wykrywalności (0,031 µg/L) oraz najwyższy współczynnik wzbogacenia (200) uzyskano stosując modyfikację 5-Bromo-PADAP.

Niemodyfikowane MWCNTs zastosowano również do wzbogacania jonów Pt(IV) w formie kompleksu z HOSO w środowisku kwasu chlorowodorowego (4-6 mol/L) przed ich oznaczaniem techniką GF AAS. Parę jonową  $[(\text{HOSO})_2 \cdot \text{H}_3\text{O}^+]_2 \text{PtCl}_6^{2-}$  ekstrahowano ze złoża adsorbentu za pomocą wody. Uzyskano niską granicę wykrywalności wynoszącą 60 ng/L. Zaletą zaproponowanej metody wzbogacania jest możliwość wielokrotnego (około 60 razy) zastosowania tej samej fazy stałej (207).

Do wzbogacania jonów Pd(II) stosowano MWCNTs utlenione stężonym roztworem  $\text{HNO}_3$  (203) oraz modyfikowane roztworami NBHAE – uzyskano najwyższy współczynnik wzbogacenia (WW=600) (208), TMK (209), [BMIM]PF<sub>6</sub> (210), DMAB-rodaminą (211) oraz 2-amino-1-fenyletanołem – uzyskano najniższą granicę wykrywalności (LOD=0,09 µg/L) oraz największą pojemność adsorpcyjną (101,5 mg/g) (212).

Jony Pd(II) adsorbowano również na fullerenie C<sub>60</sub> w obecności różnych odczynników kompleksujących (213). Najlepszą efektywność ekstrakcji jonów Pd(II) stwierdzono w obecności ditiokarbaminianów oraz amoniaku, jednak ekstrakcja ta nie była ilościowa. W celu poprawy wydajności ekstrakcji zaproponowano modyfikację powierzchni fullerenu roztworem APDC. Zastosowanie tej metody dla próbek rzeczywistych ograniczone było interferencjami pochodzącymi od jonów Fe(III), Ni(II), Cu(II) i Pb(II). Aby wyeliminować te interferencje, zastosowano wstępne oddzielenie przeszkadzających kationów na kationicie Dowex 50Wx8.

Badano również efektywność ekstrakcji jonów Pd(II) w postaci kompleksów z DDTC na różnych materiałach węglowych (węglu aktywnym i ekspandowanym, fullerenach i nanorurkach węglowych) (214). Największą efektywność adsorpcji stwierdzono dla grafitu ekspandowanego.

MWCNTs modyfikowane POPAM zostały zastosowane do jednoczesnego wzbogacania jonów Au(III) i Pd(II) przed ich oznaczaniem techniką GF AAS w próbkach środowiskowych i żywności (215). Opracowana procedura analityczna charakteryzuje się niskimi granicami wykrywalności (0,08 i 0,12 µg/L odpowiednio dla Au i Pd) oraz odpornością na wiele potencjalnych interferentów.

Tab. 9. Przykłady zastosowania materiałów węglowych w technice SPE do wzbogacania Pt, Pd, Ru i Au.

Ana-lit	Próbka	Rodzaj sorbentu	Technika pomiarowa	LOD [ $\mu\text{g/L}$ ]	EF	pH	Eluent	AC [mg/g]	Uwagi	Lit.
Au	Woda wodociągowa, ścieki, rudy żelaza i platyny	Węgiel aktywny	GF AAS (ciało stałe)	0,007 0,9 ng/g	50	0,3	-	16,5	RSD<4%, odzysk 82–106%,	(196)
Au	Próbki skał magmowych	Węgiel aktywny odmyty HCl i HF	GF AAS (zawiesina)	0,004	25	1,5			RSD<10%	(193)
Au	Woda wodociągowa, rzeczna, ścieki	Węgiel aktywny modyfikowany 1-amino-2-naftolo-4-sulfonianem	ICP OES	0,26	200	3	2% tiomocznik w 1 mol/L HCl	32	RSD<3,1%, odzysk 100–103%, wyniki oznaczeń porównywano z oznaczeniem ICP MS	(197)
Pt	Próbki skał magmowych	Węgiel aktywny odmyty HCl i HF	GF AAS (zawiesina)	0,96	50	1,5			RSD<10%	(194)
Pd	Próbki skał magmowych	Węgiel aktywny odmyty HCl i HF	GF AAS (zawiesina)			1,5				(195)
Ru	Woda rzeczna, morska i ścieki	Węgiel aktywny modyfikowany pochodną triazyny	GF AAS (zawiesina)	0,8	-	7	-	-	Odzysk 95–100%	(200)
Au Pd	Rudy	Węgiel aktywny	F AAS	100	-	1	Stężony HNO <sub>3</sub>	-	RSD<10%	(216)
Au Pd Pt	Próbki z huty (Smelter sample), pył drogowy	Węgiel aktywny modyfikowany estrem	ICP OES	0,005 0,0011 0,009	125	1	4% tiomocznik w 0,1 mol/L HCl	305 92 126	RSD<3,0%, odzysk 76–102%	(198)
Au Pd Pt	Rudy i skały	Węgiel aktywny modyfikowany 2,6-diamonopirydyną	ICP OES	0,00016 0,00033 0,00029	75	1	5% tiomocznik w 0,05 mol/L HCl	203 38,5 30,1	RSD<3%	(199)
Au	Woda wodociągowa, gleby, próbki pochodzące z kopalni (mine)	DWCNTs	GF AAS	1,5	150	6	1 mol/L HNO <sub>3</sub> w acetonie	10	Odzysk 94–100%	(202)
Au	Woda wodociągowa, morska, próbki z kopalni (mine), gleba, szlam anodowy	MWCNTs	F AAS	1,71	150	3	1 mol/L HNO <sub>3</sub> w acetonie	-	Odzysk 96-101%	(217)
Au	Woda z jeziora, morska, ruda	MWCNTs utlenione	F AAS	0,15	75	2	3% tiomocznik	14,8	Odzysk 95–103%	(204)

Au	Woda wodociągowa, woda ze studni, woda rzeczna, ścieki	stężonym HNO <sub>3</sub> MWCNTs modyfikowane DMAB-rodamina	GF AAS	0,15	94	2,5	w 1 mol/L HCl	7,3	RSD=1,1%	(205)
Au	Ścieki, woda wodociągowa, woda ze studni, ludzkie włosy, mocz,	MWCNTs modyfikowane 5-Bromo-PADAP	GF AAS	0,031	200	6	2 mol/L HCl, następnie 1 mol/L tiomocznik	4,15	Odzysk 97–104%	(206)
Pt	Woda wodociągowa, rzeczna, soczewica, salata, groszek, rudy	MWCNTs (Pt sorbowana w postaci kompleksu z HOSO)	GF AAS	0,06	50	-	H <sub>2</sub> O	9,5	RSD=4,5%, odzysk 96–103%	(207)
Pd	Woda rzeczna, ścieki, pył drogowy	MWCNTs utlenione stężonym HNO <sub>3</sub>	F AAS	0,3	165	6	3 mol/L HNO <sub>3</sub>	15,7	RSD=5,3%, odzysk 81–91%,	(203)
Pd	Woda ze studni, woda wodociągowa	MWCNTs modyfikowane NBHAE	F AAS	6,0	600	2	0,3 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	98	Odzysk 96–102%,	(208)
Pd	Woda deszczowa, krew, herbata, pył drogowy	MWCNTs modyfikowane TMK	F AAS	0,4	200	5	3% tiomocznik w 1 mol/L HCl	19,8	RSD<3,7%,	(209)
Pd	Woda wodociągowa, ścieki, gleba	MWCNTs modyfikowane cieczą jonową	GF AAS	0,41	125	1,5	0,6 mol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,4 mol/L amoniak	-	-	(210)
Pd	Ścieki, pył drogowy	MWCNTs modyfikowane DMAB-rodamina	F AAS	0,3	200	2,5	0,4% tiomocznik	2,34	RSD=2,73%,	(211)
Pd	Woda wodociągowa, rzeczna, źródłana, morska, z jeziora, gleba, minerały	MWCNTs modyfikowane 2-amino-1-fenylotanołem	F AAS	0,09	150	4	0,2 mol/L tiomocznik w 2 mol/L HCl	102	RSD=2,8%, odzysk 94,8–99,6%	(212)
Pd	Woda wodociągowa, gruntowa, mineralna i ścieki	MWCNTs modyfikowane 8-aminochinolina	ICP OES	10	-	3	bez desorpcji	7,1	odzysk 87,2–100%	(218)
Au Pd	Ryby, krewetki, wody i gleby	MWCNTs modyfikowane POPAM	F AAS	0,08 0,12	360	3	0,4 mol/L tiomocznik w 1 mol/L HCl	92 74	RSD<4%, odzysk 98–102%,	(215)
Pd	Pył drogowy	Fullereny C <sub>60</sub> modyfikowane APDC	GF AAS	0,044	6,6	0,9	Etanol (2 razy eleucja)	-	Odzysk 104–109%	(213)
Au Pd	Skąły głębinowe	Nanowłókna węglowe	ICP MS	0,16 0,02	100	2,0	3% tiomocznik w 0,1 mol/L HNO <sub>3</sub>	11,5 11,1	RSD<8,5%	(219)
Pd	Woda wodociągowa, herbata, soczewica, wątroba wołowa	Arkusze grafenu	F AAS	2,1	100	3	1,5 mol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,66	RSD=1,1%, odzysk 94–98%	(220)

EF – współczynnik wzbogacenia, AC – pojemność adsorpcyjna, DMAB-rodamina – 5-(4-dimetylo-aminobenzylideno-rodamina, POPAM – dendrymery polipropylenoaminowe, APDC – pirolidynoditiokarbaminian amonu, NBHAE – N, N'-bis(2-hydroksybenzyliden)-2,2 (aminofenylotio)etan, TMK – 4,4-bis(dimetylamino)tiobenzofenon

Szczególną grupą adsorbentów stosowanych w technice SPE są adsorbenty polimerowe, do których można zaliczyć bardzo dobrze znane wymiennicze jonowe oraz nową grupę adsorbentów nazywanych polimerami z odwzorowaniem jonowym (IIPs).

Ponieważ metale szlachetne w roztworach wodnych występują w postaci anionowych kompleksów chlorkowych, najczęściej stosuje się anionity i jonity amfoteryczne do ich wzbogacania i/lub oddzielania. Jak już wspomniano wcześniej, kationity mogą być stosowane do oddzielania jonów metali szlachetnych od kationów metali nieszlachetnych występujących w roztworze próbki (213). Niestety, w celu efektywnego oddzielenia wszystkich kationów, stosuje się bardzo małe objętości próbek, co jest dużą wadą tej techniki. Ponadto, proces oczyszczania kationitu z dużej ilości zaadsorbowanych jonów jest bardzo pracochłonny.

Efektywność procesu adsorpcji jonów metali szlachetnych zależy od matrycy i struktury szkieletu anionitu oraz od zasadowości grup funkcyjnych. Zastosowanie anionitów silnie zasadowych może powodować problemy z elucją metali szlachetnych. Jest to spowodowane tworzeniem stabilnych par jonowych pomiędzy grupami funkcyjnymi analitu, a anionowymi kompleksami metali szlachetnych. Ponadto, w fazie jonitu może zachodzić również redukcja jonów metali szlachetnych, co również utrudnia całkowitą elucję.

Jarvis i wsp. zastosowali silnie zasadowy wymiennicze jonowy Dowex 1-X8 do wzbogacania/oddzielania jonów Pt, Pd, Au, Ru, Rh i Ir (221). Dla próbek wzbogaconych w 1 µg jonów metali szlachetnych uzyskano 99,9% (dla Pt, Pd, Au i Ir), 99,2% (dla Rh) oraz 90% efektywność adsorpcji (dla Ru). Zaproponowano dwuetapową elucję: najpierw 0,3 mol/L tiomocznikiem w 0,1 mol/L HCl aby zdesorbować Pt, Pd, Au, Ru i częściowo Rh, a następnie 12 mol/L HCl aby zdesorbować resztę Rh i cały Ir. Autorom nie udało się oznaczyć Pt, Pd, Au, Ru i Rh techniką ICP MS z uwagi na wysoki poziom substancji rozpuszczonych w tiomoczniku. Próbowano rozwiązać ten problem poprzez rozkład tiomocznika roztworem kwasu azotowego(V), a następnie maskowaniem powstałych siarczanów jonami Ba(II). Powodowało to jednak błędne wyniki. Ostatecznie autorzy zaproponowali oznaczanie Ir techniką ICP MS z uwagi na fakt, iż jest on desorbowany 12 mol/L roztworem HCl. Do oznaczeń pozostałych metali w fazie tiomocznika zaproponowano zastosowanie techniki ETV ICP MS lub FI ICP MS.

Polimery z odwzorowaniem jonowym są nową grupą adsorbentów, których najważniejszymi zaletami jest wysoka selektywność oraz bardzo duże powinowactwo w stosunku do określonego jonu. Cechy te są uzyskiwane na drodze ich syntezy, która polega na (222):

- ✓ formowania kompleksu matrycy z wybranymi monomerami funkcyjnymi,
- ✓ równomiernym wbudowaniu szablonu w strukturę otrzymywanego materiału (polimeryzacja połączona z sieciowaniem),



- ✓ usunięciu jonów szablonu po zakończeniu syntezy (ekstrakcja matrycy).

Matrycę stanowi odwzorowany jon, natomiast monomery funkcyjne to związki zdolne do tworzenia sieci polimerowej oraz zawierające grupy (zawierające donorowe atomy, np. azotu, tlenu) tworzące wiązania z odwzorowanym jonem. Najczęściej stosowanymi monomerami funkcyjnymi są: styren, kwas metakrylowy, kwas akrylowy, 4-winylopirydyna, 2-winylopirydyna oraz metakrylan 2-(dietyloamino)etylu. W procesie syntezy IIPs stosuje się również polimery sieciujące, które mają za zadanie łączenie makrocząsteczek w sztywną, trójwymiarową sieć o charakterystycznej porowatej strukturze. Wybierając odpowiedni monomer sieciujący należy zwrócić uwagę na rodzaj stosowanego monomeru funkcyjnego. Zazwyczaj do sieciowania kwasu akrylowego i metakrylowego wykorzystywany jest dimetakrylan glikolu etylenowego natomiast do styrenu diwinylobenzen. Na skutek takiej syntezy, gdzie stosuje się tzw. odcisk jonowy, w strukturze IIPs zostają wolne miejsca, które są dostosowane do kształtu, rozmiaru oraz rodzaju grup funkcyjnych występujących w odwzorowanym jonie. Z tego powodu adsorbenty te charakteryzują się bardzo dużą selektywnością w stosunku do wybranego jonu.

Tematyką wzbogacania i/lub oddzielania jonów metali szlachetnych na IIPs zajmuje się polska grupa badawcza z Wydziału Chemii Uniwersytetu w Białymstoku. Opublikowali oni wiele prac naukowych dotyczących wzbogacania Pt, Pd i Ru na IIPs przed oznaczaniem technikami F AAS lub GF AAS.

Zaprojektowano IIPs bazujące na kompleksach Pd z tetrametyleno-N-karboditionianem (PDC), dimetyloglioksymem (DMG) i N,N'-dietylotiomocznikiem (DET) jako szablonów odcisku jonowego oraz 4-winylopirydynie lub styrenie jako monomeru funkcyjnego. Stwierdzono, że wpływ jonów Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pt(IV) był znikomy na adsorbencie IIPs/Pd-DMG uzyskiwanym w środowisku chloroformu jako rozpuszczalnika (223). Z tego powodu ten właśnie sorbent wybrano do wzbogacania i/lub oddzielania Pd przed oznaczaniem techniką F AAS. Granicę wykrywalności Pd techniką F AAS wynoszącą 0,59 mg/L udało się obniżyć po etapie wzbogacania do wartości 5 µg/L. Ponieważ w pracy uzyskano odzyski na poziomie 92–96% oraz wartość pH, przy której był prowadzony proces wzbogacania była wysoka (pH=5–6), w kolejnej pracy zaproponowano zastosowanie niższego pH adsorpcji (0,5–1) oraz innego eluenta (224). Dodatkowo zaproponowano zastosowanie techniki GF AAS, aby uzyskać jeszcze lepszą granicę wykrywalności. Zastosowanie sorbentu IIPs/Pd-DET pozwoliło uzyskać dobrą selektywność, odzysk, powtarzalność wyników oraz obniżyć granicę wykrywalności Pd do 0,012 µg/L.

Polimery na bazie kompleksów z tiosemikarbazonem acetaldehydu (IIPs/Pt-AcTsn) oraz tiosemikarbazonem benzaldehydu (IIPs/Pt-BnTsn) zastosowano do wydzielania/wzbogacania

jonów Pt(II) i Pt(IV) (225). Stwierdzono, że adsorpcja tych jonów była efektywna w szerokim zakresie pH, jednak bardziej efektywna na adsorbencie IIPs/Pt-AcTsn. Zastosowanie 0,3 mol/L roztworu tiomocznika w 0,3 mol/L HCl umożliwiło uzyskać odzysk platyny na poziomie 90–97 % z tego polimeru. Adsorbent ten zastosowano w etapie wydzielania/wzbogacania przed oznaczaniem platyny w wodzie wodociągowej, pyłe tunelowym i szlamie anodowym.

Do wydzielania/wzbogacania rutenu zastosowano adsorbenty na bazie jego kompleksów z tiosemikarbazydem (IIPs/Ru-Tsd) (226), tiosemikarbazonem acetaldehydu (IIPs/Ru-AcTsn) (226), acetylooctanem allilu (IIPs/Ru-AAA) (227), tiosemikarbazonem benzaldehydu (IIPs/Ru-BnTsn) (228) oraz kwasem 2-tiobarbiturowym (IIPs/Ru-TBA) (229). Wykazano, że ilościowe zatrzymywanie rutenu na tych adsorbentach zachodzi przy wysokim pH. IIPs/Ru-AAA oraz IIPs/Ru-TBA charakteryzują się najlepszą efektywnością i powtarzalnością procesu wydzielania rutenu oraz lepszymi współczynnikami selektywności w obecności możliwych jonów interferujących. IIPs/Ru-TBA z uwagi na wysoką selektywność oraz możliwość wydzielania jonów Ru(III) z roztworów próbek o niższym pH zastosowano do oznaczania rutenu w próbkach pyłu tunelowego.

IIPs charakteryzują się wysoką selektywnością w stosunku do odwzorowanych jonów, jednak należy zaznaczyć fakt, iż cechuje je mniejsza pojemność adsorpcyjna, zwłaszcza w porównaniu z pozostałymi adsorbentami polimerowymi – wymiennicami jonowymi.

W Tab. 10 zestawiono zastosowanie adsorbentów polimerów do wzbogacania i/lub wydzielania jonów Pt, Pd, Ru i Au.

Tab. 10. Przykłady zastosowania adsorbentów polimerowych w technice SPE do wzbogacania Pt, Pd, Ru i Au.

Analit	Próbka	Rodzaj sorbentu	Technika pomiarowa	LOD [µg/L]	EF	pH procesu SPE/ środowisko	Eluent	AC [mg/g]	Uwagi	Lit.
Au	Woda morską, wodociągowa, woda ze studni, gleba, sediment, próbka z kopalni (mine)	Wymieniacz jonowy Dowex M 4195	F AAS	1,61	31	4	2 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4 mol/L NH <sub>3</sub>	8,1	RSD<5%	(230)
Au	Woda wodociągowa, mineralna, ruda złota	Amberlite XAD-2000	F AAS	16,6	200	2 mol/L HNO <sub>3</sub>	1 mol/L HNO <sub>3</sub> w acetonie	12,3	RSD<6%, złoto sorbowane w postaci kompleksu DDTC	(231)
Pt	Pył drogowy	Żywica Cellex T	ICP MS	-	-	1	0,1 mol/L tiomocznik w 1 mol/L HCl	-	Nieudana próba oznaczenia Pd zaproponowaną procedurą (nieznane interferencje)	(232)
Pt	Próbki geologiczne	Wymieniacz chelatujący Purolite S-920	SS GF AAS	0,81	-	1	-	220	RSD<7%	(233)
Pt	Próbki geologiczne	Wymieniacz chelatujący Purolite S-920	SS HR CS GF AAS	8,7 pg/g	-	1	-	220	RSD<6,6%	(233)
Pd	Woda morską, gleba, ruda, pył tunelowy, szlam anodowy, odpady elektroniczne	Amberlite XAD-2010	F AAS	0,6	375	1	1 mol/L HCl w acetonie	12,8	RSD=6,2%, Pallad sorbowany w postaci kompleksu z pochodną 1,2,4-triazolu	(234)
Pt	Próbki geologiczne	Wymieniacz jonowy Dowex 1-X8	ICP MS	0,11 0,17 0,06 0,22	-	-	0,3 mol/L tiomocznik w 0,1 mol/L HCl	-	RSD=17-58%	(222)
Au Ru Pd	Próbki z huty (metal smelter)	Żywica epoksydowa	ICP OES	10-100	-	4	1,25% tiomocznik w 6 mol/L HCl	81,6 64,7 97,4	RSD<5,0%, odzysk 96-100%	(235)
Pt Pd	Woda wodociągowa, katalizator samochodowy	Żywica Cellex T	F AAS / GF AAS	0,68 i 0,05 mg/g	-	4	0,01 mol/L glicyna 1,2 mol/L tiomocznik	-	-	(145)

Pt	Woda wodociągowa, pył tunelowy, szlam anodowy	IIPs / Pt-ActSn	GF AAS	0,16	2,5	0,5-1	0,3 mol/L tiomocznik w 0,3 mol/L HCl	4,56 µg/g	RSD<2,4%, odzysk 90–97%,	(225)
Pd	Próbki wód	IIPs / Pd-DMG IIPs / Pd-DET IIPs / Pd-PDC	F AAS	5,0	33	5-6	0,3 mol/L tiomocznik w 1 mol/L HCl	9,3	Odzysk 92–96%	(223)
Pd	Woda wodociągowa, rzeczna, trawa, próbki geologiczne	IIPs / Pd-DET IIPs / Pd-DMG IIPs / Pd-PDC	GF AAS	0,012	25	0,5	0,5 mol/L tiomocznik w 0,5 mol/L HCl	2,4 µg/g	RSD=4,3%	(224)
Ru	Woda wodociągowa, rzeczna, ścieki miejskie, trawa, włosy	IIPs / Ru-TSd, IIPs / Ru-ActSn	GF AAS	0,16 0,25	-	7,5	0,2 mol/L tiomocznik w 0,2 mol/L HCl	150 µg/g 81 µg/g	RSD<7%, lepsze odzyski uzyskano dla IIPs / Ru-TSd: 83–101%	(226)
Ru	Woda wodociągowa, rzeczna, ścieki drogowe, trawa	IIPs / Ru-AAA	GF AAS	0,32	20	6,5	0,3 mol/L tiomocznik w 0,1 mol/L HCl	2,25 µg/g	RSD<4,9%,	(227)
Ru	Woda wodociągowa, rzeczna, ścieki miejskie i drogowe, trawa	IIPs / Ru-BnTSn	GF AAS	0,26	-	8	0,3 mol/L tiomocznik w 0,3 mol/L HCl	237,4 µg/g	RSD<6,6%, odzysk 91–113%	(228)
Ru	Woda wodociągowa, rzeczna, ścieki, pył tunelowy	IIPs / Ru-TBA	GF AAS	0,21	3,3	4,1	4 mol/L amoniak	36,6 µg/g	RSD<6,4%, odzysk 81–99%	(229)
Au	Rudy	PUF	XRF	1,36 µg/g	25	-	-	64	RSD=6%,	(236)

**EF** – współczynnik wzbogacenia, **AC** – pojemność adsorpcyjna, **DMG** – dimetylogliksym, **DET** – N,N'-dietylotiomocznik, **PDC** – tetrametyleno-N-karbohidroksym, **AAA** – acetylooctan aliliu, **ActSn** – tiosemikarbazon acetaldehydu, **BnTSn** – tiosemikarbazon benzaldehydu, **TSd** – tiosemikarbazyl, **TBA** – kwas 2-tiobarbiturowy, **PUF** – pianka poliuretanowa, **SS GF AAS** – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym i dozowaniem ciała stałego

Do wzbogacania i/lub oddzielania jonów metali szlachetnych można zastosować również adsorbenty krzemionkowe takie jak tlenek krzemu(IV), żel krzemionkowy oraz uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe (OMS – *Ordered Mesoporous Silica*), do których można zaliczyć adsorbenty typu MCM (MCM–41, MCM–48, MCM–50) czy SBA–15. OMS świetnie sprawdzają się w roli adsorbentów, ponieważ charakteryzują się wysokim stopniem uporządkowania oraz dużymi możliwościami modyfikacji powierzchni. Właściwości końcowe OMS takie jak powierzchnia właściwa, rozmiar porów i ich uporządkowanie mogą być regulowane już w trakcie syntezy, co jest niewątpliwie bardzo dużą zaletą tych adsorbentów.

Kondo i wsp. przeprowadzili eksperyment, w którym porównywali adsorpcję Pt(IV), Pd(II) i Au(III) na żelu krzemionkowym niemodyfikowanym, modyfikowanym roztworem TritonuX-100 (T100S) oraz roztworem TritonuX-100 zawierającego PAN jako odczynnik kompleksujący (PT100S) (237). Stwierdzili oni, że na żelu krzemionkowym niemodyfikowanym nie adsorbują się żadne z wymienionych jonów, na T100S adsorbują się jony Au(III), natomiast na PT100S adsorbują się jony Au(III) i Pt(IV). Fakt ten wykorzystali do rozdzielania jonów tych metali z zastosowaniem kolumny wypełnionej adsorbentem PT100S. Pd(II) i Au(III) w przeciwieństwie do Pt(IV) adsorbują się ilościowo na PT100S, dzięki czemu uzyskuje się wydzielenie jonów Pt(IV). Oddzielenie Au(III) od Pd(II) jest możliwe z wykorzystaniem 200 mL wody w etapie elucji, w wyniku czego desorbuje się Au(III). Aby zdesorbować Pd(II) należy zastosować 0,01 mol/L roztwór tiomocznika. Autorzy pracy nie zastosowali jednak zaproponowanej metody rozdzielania tych jonów w procedurze analitycznej oznaczania Pt, Pd i Au w próbkach rzeczywistych.

Żel krzemionkowy niemodyfikowany został zastosowany do wzbogacania jonów Au(III) (238) i Pd(II) (239), ale w postaci ich kompleksów odpowiednio z kwasem rubeanowym i dimetyloglioksymem. Uzyskane pojemności adsorpcyjne są niewielkie i wynoszą kilka miligramów na gram adsorbenta. Modyfikacja żelu krzemionkowego grupami funkcyjnymi pozwala uzyskać dużo wyższe pojemności adsorpcyjne.

Do wzbogacania Au(III) i Pd(II) z próbek wód wzbogaconych w znane ilości tych metali zastosowano MCM–41, MCM–48 i SBA–15 (240), (241) (242) (243) (244) (245). Optymalne pH procesu adsorpcji Au(III) i Pd(II) na tych materiałach jest dość wysokie (w zakresie 3–7 jednostek). Dla adsorbentów modyfikowanych pirydynami tłumaczono to obecnością wolnej pary elektronowej na atomie azotu dla pH=7. Wolna para elektronowa staje się donorem w wiązaniu koordynacyjnym jonów Pd(II) (242) (243).

Jony Pt(IV) z próbek geologicznych wzbogacano na SBA–15 modyfikowanym grupami tiolowymi. Autorom pracy nie udało się uzyskać 100 procentowej desorpcji, więc

zapropowowali oznaczanie Pt poprzez wprowadzenie zawiesiny adsorbentu z zaadsorbowanymi jonami do spektrometru AAS (246).

W Tab. 11 zestawiono zastosowanie krzemionkowych adsorbentów do wzbogacania i/lub wydzielania jonów Pt, Pd, Ru i Au.

Tab. 11. Przykłady zastosowania adsorbentów krzemionkowych w technice SPE do wzbogacania Pt, Pd, Ru i Au.

Analit	Próbka	Rodzaj sorbentu	Technika pomiarowa	LOD [ $\mu\text{g/L}$ ]	EF	pH	Eluent	AC [mg/g]	Uwagi	Lit.
Au	Woda wodociągowa, rzeczna, morska, źródłana	Żel krzemionkowy	F AAS	0,8	100	3,5	0,5 mol/L tiomocznik + 1 mol/L HNO <sub>3</sub>	7,5	Au adsorbowane w postaci kompleksu z kwasem rubeanowym, odzysk 97-102%, RSD=1,7%	(238)
Pd	Pył drogowy, szlam anodowy, katalizatory, skały	Żel krzemionkowy	F AAS GF AAS	1,2 0,4	75 25	4	1 mol/L HCl w acetonie	4,06	Pd adsorbowany w postaci kompleksu z DMG, odzysk 95-100%	(239)
Au Pt Pd	Woda rzeczna, morska	Żel krzemionkowy modyfikowany cysteiną	ICP OES	0,006 0,06 0,03	100	-	0,1 mol/L tiomocznik w 0,1 mol/L HCl	152 146 86	Odzysk 97-105%	(247)
Au Pd	Ruda miedzi, koncentrat miedzi	Żel krzemionkowy modyfikowany cysteiną	ICP OES	0,006 ug/g	-	-	0,1 mol/L tiomocznik w 0,1 mol/L HCl	152 86	RSD 5-13%	(247)
Pt	Opad atmosferyczny (ATMOSPHERIC PRECIPITATION), odpływ drogowy (ROAD RUNOFF)	Żel krzemionkowy modyfikowany grupami aminowymi	ICP MS	0,001	50	2-4	1 mol/L tiomocznik w HCl	-	RSD=5,0%, odzysk 80-95%	(248)
Au	Woda wodociągowa, ścieki, woda morska, próbki kamieni kopalnych	MCM-41 MCM-48 SBA-15 modyfikowane pirydyną	F AAS	0,039 0,036 0,045	580 867 800	3	1 mol/L tiomocznik w 3 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	285 290 275	Odzysk 95-102%, RSD<7,7%	(240)
Au	Woda wodociągowa, ścieki, gleba	MCM-41 MCM-48 modyfikowane APTES	F AAS	0,056 0,045	833 842	7	0,1 mol/L tiomocznik w 3 mol/L HCl	285 305	Odzysk 98-102%, RSD<1%	(241)
Pd	Woda wodociągowa, ścieki, woda morska, rzeczna, próbki kamieni kopalnych	MCM-41 SBA-15 modyfikowane pirydyną	F AAS	0,15 0,17	188 193	7	0,2 mol/L tiomocznik w 2 mol/L HCl	195 170	Odzysk 90-98%, RSD<4,0%	(242)
Pd	Woda wodociągowa, ścieki, woda morska, rzeczna, próbki kamieni	MCM-48 SBA-15 modyfikowane	ICP OES	0,08 0,11	725 550	7	0,1 mol/L tiomocznik	98 78	Odzysk 90-98%	(243)

	kopalnych	dipirydyna																
Pd	Woda wodociągowa, ścieki, gleba	MCM-41 MCM-48 modyfikowane APTES	F AAS	0,095 0,086	417 438	7	0,1 mol/L tiomocznik w 3 mol/L HCl	145 154	Odzysk 94-102%, RSD<1%	(241)								
Pd	Woda morska, rzeczna	MCM-41 modyfikowany MPTMS	ICP MS	0,0002	30	2	0,1 mol/L tiomocznik w w 1 mol/L HCl	14	Odzysk 98-99,7%, RSD=5,3%	(244)								
Au Pd	Woda wodociągowa, morska, rzeczna, ścieki, gleba	MCM-41 modyfikowany aldehydem 3,4- dihydroksybenzo- esowym	F AAS	Au 0,09 Pd 0,08	567	5	0,5 mol/L tiomocznik w 2 mol/L HCl	Au 290 Pd 155	Odzysk 97-101%	(245)								
Pt	Próbki geologiczne	SBA-15 modyfikowany MPTMS	GF AAS	-	-	2	-	222	Oznaczenia prowadzono przez wprowadzenie zawiesiny adsorbentu do spektrometru AAS, RSD<6%	(246)								
Au	Woda wodociągowa, rzeczna	Pałygorskit	ICP OES	0,32	150	3	2 % tiomocznik w 1 mol/L HCl	66,7	RSD=3,3%,	(249)								
Pd	Woda rzeczna, ścieki, woda ze stawu	Nanocząstki SiO <sub>2</sub> modyfikowane APTES	FAAS	2,48	45	5	9 % KSCN	-	Odzysk 95-100%, RSD=1,8%	(250)								

**EF** – współczynnik wzbogacenia, **AC** – pojemność adsorpcyjna, **APTES** – 3-aminopropyltrietoksyilan, **MPTMS** – 3-merkaptopropylotrimetoksyilan



Biosorbenty to nowa grupa adsorbentów, która z uwagi na biodegradowalność są coraz częściej stosowane do odzysku metali. Do biosorbentów można zaliczyć mikroorganizmy takie jak bakterie, glony, drożdże, grzyby oraz algi. Mikroorganizmy w procesie adsorpcji jonów metali wykorzystują grupy funkcyjne obecne w ścianie komórkowej. Zdolności adsorpcyjne biosorbentów uzależnione są więc od budowy chemicznej ściany komórkowej, m.in. od obecności w jej strukturze grup funkcyjnych oraz ich powinowactwa do jonów metali. Do adsorpcji jonów metali można zastosować komórki żywe i martwe oraz mogą to być komórki swobodnie zawieszane w roztworze, jak i unieruchomione na stałych nośnikach. Unieruchamianie mikroorganizmów na stałych nośnikach umożliwia prowadzenie procesu biosorpcji techniką przepływową (131). Stwierdzono również, że sieciowanie, będące unieruchamianiem mikroorganizmów bez nośnika, zwiększa efektywność adsorpcji jonów platynowców (131).

Proces adsorpcji jonów metali na biosorbentach może zachodzić według różnych mechanizmów (wymiana jonowa, reakcje kompleksowania, oddziaływania elektrostatyczne, siły van der Waalsa lub strącanie) (251). Oddziaływanie metalu z mikroorganizmem można rozpatrywać w aspekcie teorii twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona. Według tej teorii miękkie kwasy, którymi są jony Pt(II), Pt(IV), Au(III) i Pd(II) wykazują tendencję do tworzenia wiązań kowalencyjnych i są wiązane przez miękkie zasady (ligandy zawierające siarkę lub azot).

Drożdże *Saccharomyces Cerevisiae* immobilizowane na alginianie wapnia zastosowano do wzbogacania i/lub oddzielania Pt i Pd z próbek środowiskowych. Ilościowa biosorpcja Pt(IV) zachodziła w szerokim zakresie pH (1,5–6,5), natomiast w przypadku Pd(II) obserwowano znaczny wpływ pH na efektywność biosorpcji. Dla pH>1,5 obserwowano znaczny spadek adsorpcji Pd(II).

Oznaczanie Pt techniką przepływową GF AAS po adsorpcji na algach *Chlorella vulgaris* immobilizowanych na żelu krzemionkowym przyczyniło się nie tylko do skrócenia czasu analizy, ale również do zwiększenia powtarzalności procesu (RSD<2%) oraz poprawy efektywności adsorpcji jonów Pt(IV) (252). Zastosowanie etapu wzbogacania analitów na algach unieruchomionych na żelu krzemionkowym przyczyniło się do osiągnięcia większej czułości metody, a także lepszych granic wykrywalności Pt i Pd (odpowiednio 0,4 i 0,8 µg/L) w stosunku do uzyskanych podczas bezpośredniego wprowadzania analitów do kuwety grafitowej spektrometru. Granice wykrywalności Pt i Pd uzyskane w metodzie ze wstępnym wzbogacaniem analitów na algach *Chlorella vulgaris* unieruchomionych na żywicy Cellex-T były jeszcze niższe (253) a najniższe uzyskano dla procedury ze wzbogacaniem na grzybach *Aspergillus sp* immobilizowanych na żywicy Cellex T. Grzyby te charakteryzowały się

najwyższymi pojemnościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonów Pt i Pd, a zastosowana procedura SPE pozwoliła uzyskać wysokie współczynniki wzbogacenia (254).

W większości przypadków jako eluent zastosowano roztwór tiomocznika w kwasie chlorowodorowym. Jednak dla oznaczeń prowadzonych techniką CL zastosowanie tiomocznika jest niemożliwe, ponieważ podczas oznaczeń Pt powoduje on tłumienie intensywności sygnału. Z tego powodu jako eluent stosowano roztwór NaCl.

W Tab. 12 przedstawiono zastosowanie mikroorganizmów do wzbogacania jonów metali szlachetnych.

Tab. 12. Przykłady zastosowania mikroorganizmów w technice SPE do wzbogacania jonów metali szlachetnych.

Analit	Próbka	Rodzaj sorbentu	Technika pomiarowa	LOD [ $\mu\text{g/L}$ ]	EF	pH	Eluent	AC [ $\mu\text{g/g}$ ]	Uwagi	Lit.
Pt Pd	Woda wodociągowa, ścieki	Algi <i>Chlorella vulgaris</i>	GF AAS	-	-	1,5 1,8	0,3 mol/L tiomocznik w 1 mol/L HCl	6,7	Efektywność biosorpcji Pt wynosi 71%, RSD<4,6%, odzysk 63-101%	(252)
Pt Pd	Woda wodociągowa, ścieki	Algi <i>Chlorella vulgaris</i> immobilizowane na żelu krzemionkowym	GF AAS	0,4 0,8	1,8 2,6	1,6	0,3 mol/L tiomocznik w 1 mol/L HCl	-	Efektywność biosorpcji Pt wynosi 95%, RSD<2%	(252)
Pt Pd	Woda wodociągowa, ścieki, korzenie traw	Algi <i>Chlorella vulgaris</i> immobilizowane na Cellex T	GF AAS	0,2 0,096	-	1,6	0,3 mol/L tiomocznik w 1 mol/L HCl	25 13,3	Efektywność biosorpcji Pt wynosi 93%, odzysk 60-106%, niskie odzyski dla Pt z próbek trawy	(253)
Pt	Woda źródłana, rzeczna	Algi <i>Chlorella vulgaris</i> immobilizowane na Cellex T	CL-FIA	0,057	5	1,5-1,8	3 mol/L NaCl	-	RSD=2,6%, odzysk 96-100%	(180)
Pt	Woda rzeczna, pył drogowy, pył tunelowy	Algi <i>Chlorella vulgaris</i> immobilizowane na Cellex T	CL-FIA	0,1	-	1,5-1,8	0,75 mol/L NaCl	-	RSD<3%, odzysk 94-104%	(182)
Pt Pd	Woda wodociągowa, ścieki	Drożdże <i>Saccharomyces Cerevisiae</i>	GF AAS	-	-	1,8-2,2 1,4-1,6	0,3 mol/L tiomocznik w 1 mol/L HCl	0,8 12	Efektywność biosorpcji Pt wynosi 78%	(252)
Pt	Woda rzeczna, trawa, pył drogowy, ruda	Drożdże <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> immobilizowane na alginianie wapnia	GF AAS	6	-	1,8	0,2 mol/L tiomocznik w 0,25 mol/L HCl	24	Odzysk 77-114%	(181)
Pt	Woda rzeczna	Drożdże <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> immobilizowane na alginianie wapnia	CL-FIA	0,15	-	1,8	3 mol/L NaCl	24	Odzysk 102-103%	(181)
Pd	Pył drogowy	Drożdże <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> immobilizowane na alginianie wapnia	GF AAS	7 ng/g	2- 2000	1,0	0,3 mol/L tiomocznik w 0,25 mol/L HCl	10	-	(255)
Pt Pd	Pył drogowy, pył tunelowy, szlam anodowy, ruda	Grzyby <i>Aspergillus sp</i> immobilizowane na Cellex T	GF AAS	0,02 0,012	9,7 11,5	1	0,25 mol/L tiomocznik w 0,3 mol/L HCl	0,47 mg/g 1,24 mg/g	Odzysk 73-99%	(254)
Pt	Woda rzeczna ścieki	Grzyby <i>Aspergillus sp</i> immobilizowane na Cellex T	CL-FIA	0,02	2	1	5 mol/L NaCl	-	RSD=2,6%, odzysk 96-108%	(183)

EF – współczynnik wzbogacenia, AC – pojemność adsorpcyjna

### 2.2.2 Mikroekstrakcja w układzie ciecz – ciecz (DLLME)

W latach 90-tych ubiegłego wieku wprowadzono nową metodę mikroekstrakcji w układzie ciecz – ciecz (LLME), która w porównaniu do klasycznej ekstrakcji ciecz – ciecz (LLE) znacznie skraca czas ekstrakcji analitów oraz zmniejsza zużycie rozpuszczalników. Wśród metody tej można wyróżnić trzy techniki ekstrakcji:

- ✓ SDME (mikroekstrakcja do pojedynczej kropli rozpuszczalnika),
- ✓ HF-LPME (mikroekstrakcja w układzie ciecz – ciecz z wykorzystaniem membrany),
- ✓ DLLME (dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz – ciecz).

Z pośród wymienionych wyżej technik najczęściej stosowaną do wzbogacania jonów metali szlachetnych jest technika DLLME, która została po raz pierwszy zaproponowana w 2006 roku do wzbogacania związków organicznych przed ich oznaczeniem techniką chromatografii gazowej (256). Połączenie DLLME ze spektroskopowymi technikami oznaczania metali odnotowano po raz pierwszy w 2007 (F AAS) (257), (258) i 2008 roku (GF AAS) (259). W technice DLLME najpierw do wodnego roztworu próbki wstrzykuje się 2 rozpuszczalniki: ekstrakcyjny i dyspersyjny, a następnie odwirowuje się mętny roztwór. Zastosowanie dwóch rozpuszczalników powoduje powstawanie mikrokropelek ekstrahenta, co zwiększa powierzchnię jego kontaktu z próbką, a w konsekwencji znacznie skraca czas ekstrakcji. Wybór odpowiedniego odczynnika ekstrahującego jest jednym z głównych zadań w technice DLLME. Odczynnik ten powinien przede wszystkim ilościowo ekstrahować analit, posiadać gęstość większą od gęstości wody (aby łatwo można było rozdzielić fazy przez odwirowanie) oraz umożliwiać pomiar daną techniką analityczną. Tak naprawdę niewielka liczba odczynników spełnia te kryteria (260). Najczęściej stosowanymi odczynnikami ekstrahującymi metale szlachetne są chlorowcopochodne węglowodorów (chloroform, tetrachlorek węgla i chlorobenzen). Technika DLLME zapewnia wysokie współczynniki wzbogacenia, jest prosta w wykonaniu i tania oraz zużywa małe objętości organicznych rozpuszczalników.

W ostatnich latach zmodyfikowano technikę DLLME poprzez wprowadzenie cieczy jonowych jako odczynników ekstrahujących (IL-DLLME – *Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) eliminując zastosowanie toksycznych rozpuszczalników organicznych takich jak chlorowane węglowodory. Ciecz jonową tworzą duże kationy organiczne i mniejsze aniony (najczęściej nieorganiczne), które można dowolnie projektować, a w ten sposób uzyskać ciecz jonową o pożądanych właściwościach. Takie rozwiązanie znacznie poprawia selektywność i wydajność ekstrakcji (261). Należy jednak zaznaczyć fakt, iż wydajność IL-DLLME zmniejsza się, gdy ekstrakcję prowadzi się z roztworów o dużym stężeniu soli. W takich roztworach rośnie

siła jonowa, a tym samym rozpuszczalność cieczy jonowych również rośnie, aż w końcu rozpuszczają się całkowicie nie tworząc mętnego roztworu (262).

Kolejnym sposobem modyfikacji DLLME jest dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz – ciecz z wykorzystaniem procesu zestalania pływającej kropli rozpuszczalnika (DLME–SFO – *Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Based On Solidification of Floating Organic Drop*) zaproponowana po raz pierwszy w 2008 roku (263). W technice tej stosuje się ekstrahent o gęstości mniejszej od gęstości wody (co znacznie ułatwia odnalezienie takiego rodzaju rozpuszczalnika) oraz o temperaturze krzepnięcia bliskiej temperatury pokojowej (w granicach 10–30 °C), aby można go było szybko zestalić. Odczynnik ekstrahujący po odwirowaniu i umieszczeniu w łaźni wodnej krzepnie, a następnie zbiera się go i po roztopieniu poddaje analizie.

W Tab. 13 zestawiono zastosowanie techniki DLLME (klasycznej i jej modyfikacji) do wzbogacania Pt, Pd i Au. Nie odnaleziono w literaturze zastosowania tej techniki do wzbogacania Ru. Niewiele jest również prac dotyczących wzbogacania Au tą techniką, a prac dotyczących wzbogacania Pt udało się odnaleźć tylko dwie, z czego jedna dotyczy oznaczania Pt techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Warte uwagi jest również to, że najczęściej stosowanymi spektroskopowymi technikami oznaczeń tych metali po wzbogaceniu DLLME są techniki F AAS i GF AAS. Połączeń DLLME z technikami oznaczeń metali bazujących na plazmie indukcyjnie sprzężonej jest znacznie mniej. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, iż odczynniki ekstrahujące mają gęstość większą od gęstości wody, co znacznie utrudnia ich wprowadzenie do plazmy. Połączenie tych dwóch technik wymagałoby odparowania odczynnika ekstrahującego przed oznaczeniami ICP MS i ICP OES.

Tab. 13. Przykłady zastosowania techniki DLLME w analityce Pt, Pd, Ru i Au.

Analit	Próbka	Odczynnik kompleksujący / dyspergujący / ekstrahujący	Technik a pomiarowa	LOD [µg/L]	EF	Uwagi	Lit.
<b>DLLME</b>							
Pd	Próbki wód oraz gleba	ACDA / aceton / tetrachlorek węgla	GF AAS	0,007	350	RSD=4,2%, odzysk 96–101%	(264)
Au	Ruda krzemionkowa, woda wodociągowa	Barwnik Victoria blue / aceton / chlorobenzen	GF AAS	0,005	388	RSD=4,2%, odzysk 95–102%	(265)
Pd	Woda rzeczna	tiorydazyna / etanol / chloroform	F AAS	90	46	Odzysk 108–125%	(266)
Pd	Woda wodociągowa, rzeczna i jeziorna	DDTC / etanol / tetrachlorek węgla	GF AAS	0,0024	156	Odzysk 98–102%, RSD<4,3%	(267)
Au Pd	Rudy, szlam anodowy,	Acetazolamid / aceton / chloroform	F AAS	Au 0,4 Pd 0,6	Au 94 Pd 113	RSD<2,4%, odzysk 94–	(268)

## Metale szlachetne

	katalizatory					98%	
Pd	Woda wodociągowa, mineralna, ze studni oraz rzeczna	Eter koronowy / acetonitryl / chloroform	F AAS	16	138	RSD<3,0%, Odzysk 96–101%,	(269)
Au	Ścieki, platyna metaliczna, stop platyny	DCHA / aceton / chloroform	GF AAS	0,002	60	Odzysk 96–104%	(270)
Pt Pd	Woda z jeziora, ścieki szpitalne	KF w HCl / metanol / Aliquat 336 w chloroformie	ICP MS	0,0004 0,0005	75 51	RSD<4,5%	(271)
Pd Au	Woda morską, gleby, osady, odpady elektroniczne	Pochodna tiomocznika / metanol-etanol / tetrachlorek węgla	F AAS	1,65 1,75	20	RSD<2,7%	(272)
<b>IL-DLLME</b>							
Au	Woda wodociągowa, źródłana, woda z zapory, ludzkie włosy	Pochodna tiomocznika / [Hmim][PF6]	GF AAS	0,0048	49	RSD=4,1%, odzysk 96–102%	(273)
Pd	Woda wodociągowa, gleba, warzywa	PAN / etanol / [Hmim][PF6]	F AAS	3,2	16,2	RSD<1,2%, odzysk 95–101%	(274)
Pd	Próbki wody	PTC / [Hmim][Tf2N]	F AAS	11	52	RSD<3,1%	(275)
Au	Woda	TBAB / aceton / chlorobenzen	GF AAS	1,5 ng/g	-	RSD<9,7%	(276)
<b>DLLME-SFO</b>							
Pd	Woda z rzeki, woda źródłana	Pochodna diaminy / eter difenylowy	GF AAS	0,047	83,3	RSD<3,2%, odzysk 99–103%	(277)
Pd	Woda wodociągowa, rzeczna oraz ścieki	APDC / 1-undekanol	F AAS	0,60	50	RSD<3,0%, Odzysk 97–105%,	(278)

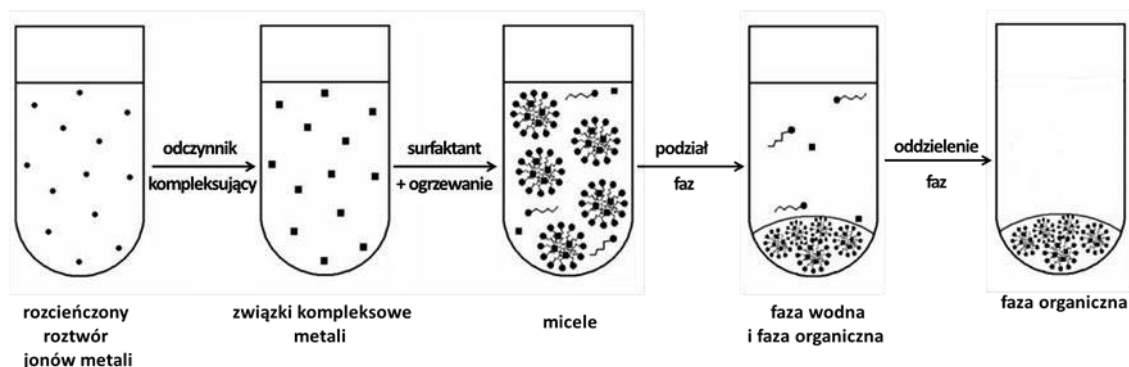
**EF** – współczynnik wzbogacenia, **ACDA** – kwas 2-amino-1-cykloheksylo-1-ditiolokarboksylowy, **DDTC** – dietyloditiokarbaminian, **DCHA** – dicykloheksyloamina, **PAN** – 1-(2-pirydylo)-2-naftol, **PTC** – 1-fenylotiosemikarbazyd, **TBAB** – bromek tetrabutylamonowy, **APDC** – pirolidynoditiokarbaminian amonu, **[Hmim][PF6]** – heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, **[Hmim][Tf2N]** – bis(trifluorometylosulfonyl)imid 1-heksylo-3-metyloimidazolinowy

### 2.2.3 Ekstrakcja micelarna w punkcie zmętnienia (CPE)

Ekstrakcja micelarna w punkcie zmętnienia (CPE) jest techniką ekstrakcji dosyć prostą (Rys. 12). Jako medium ekstrahujące stosuje się związki powierzchniowo czynne w postaci niejonowych lub amfoterycznych surfaktantów, najczęściej Triton X-100 oraz Triton X-114. Środki powierzchniowo czynne powyżej krytycznego stężenia micelnego (CMC) ulegają agregacji w roztworach wodnych i tworzą wielocząsteczkowe agregaty tzw. micelle. Bardzo często przed dodaniem surfaktantu dodaje się odczynnik kompleksujący jony metali. Następnie taki roztwór ogrzewa się do temperatury wyższej od temperatury punktu zmętnienia, w trakcie którego następuje związanie analitów z agregatami surfaktanta. Rozdzielenie fazy organicznej, bogatej w surfaktant od fazy wodnej następuje po samoczynnym

## Metale szlachetne

grawitacyjnym osadzaniu cząstek cięższych, po wirowaniu lub po zastosowaniu kąpeli lodowej, po której lepkość fazy bogatej w środek powierzchniowo czynny zwiększa się. Oddzielenie fazy wodnej możliwe jest przez odpipetowanie, odpompowanie lub proste odwrócenie naczynia. W konsekwencji, anality rozpuszczone wewnątrz lub związane z agregatami surfaktanta, mogą być oddzielone i/lub wzbogacone w fazie bogatej w surfaktant w sposób analogiczny jak w przypadku ekstrakcji LLE.



Rys. 12. Schemat CPE.

Należy jednak zaznaczyć, że faza organiczna ma dużą gęstość, a w konsekwencji dużą niehomogeniczność. Dalsze postępowanie z roztworem fazy organicznej, np. zmniejszenie jej lepkości, zależne jest od wymagań związanych z wprowadzaniem próbki do aparatury pomiarowej. Z tego powodu przed wieloma pomiarami instrumentalnymi należy ją rozcieńczyć przez dodatek niewielkich ilości alkoholu, acetonitrylu lub kwasów nieorganicznych. W przypadku, gdy lepkość roztworów wzorcowych stosowanych do kalibracji oraz lepkość próbki różnią się, może to być powodem interferencji fizycznych (obniżenie szybkości wprowadzania roztworu oraz zmiana rozkładu rozmiaru kropeł w aerozolu) i w konsekwencji uzyskania błędnych wyników analitycznych. W przypadku oznaczeń technikami ICP OES i ICP MS zbyt duża ilość związku powierzchniowo czynnego może zmienić charakterystykę plazmy (temperaturę, warunki wzbudzenia, stabilność i gęstość elektronową). Dodatek rozpuszczalnika organicznego może poprawić sygnał analityczny analitu. Ilość dodanego rozpuszczalnika powinna być kompromisem pomiędzy odpowiednią lepkością, stężeniem analitu oraz dopuszczalnym dla danej techniki stężeniem rozpuszczalnika organicznego. W przypadku oznaczania metali techniką GF AAS zarówno rozpuszczalniki organiczne, jak i surfaktanty zostają usunięte w etapie pirolizy, czyli przed etapem atomizacji analitu, więc technika ta może być zastosowana do bezpośredniego oznaczania metali po CPE, bez

## Metale szlachetne

wcześniejszego rozcieńczania próbki, jeśli nie występują problemy z nieilościowym dozowaniem małej objętości próbki do kuwety grafitowej.

Biorąc pod uwagę zasady zielonej chemii, zaletą tej techniki jest stosowanie wody jako rozpuszczalnika w roztworze micelarnym oraz stosowanie bardzo małych ilości w przeliczeniu na jedną próbkę bezpiecznych (niełotnych i niepalnych) związków powierzchniowo czynnych. Jeśli weźmiemy pod uwagę aspekty analityczne, techniką tą możemy uzyskać bardzo duże współczynniki wzbogacenia analitów w porównaniu do klasycznej LLE. Ponadto, technika ta nie wymaga stosowania specjalnego sprzętu laboratoryjnego, ekstrakcję przeprowadza się w naczyniach umożliwiającym późniejszą separację faz, Podczas prowadzenia ekstrakcji należy uwzględnić szereg parametrów takich jak:

- ✓ pH – efektywność ekstrakcji jonów metali będących w formie kompleksów (nienaładowanych) zależy od pH w niewielkim stopniu. Jeżeli jednak reakcja kompleksowania analitu jest zależna od pH, należy kontrolować warunki reakcji
- ✓ czas – nie przekracza zwykle kilkudziesięciu minut,
- ✓ temperatura – korzystnie wpływa na kinetykę procesu ekstrakcji,
- ✓ ciśnienie,
- ✓ stężenie surfaktanta – przedział stężenia związku powierzchniowo czynnego, w którym obserwuje się maksimum natężenia sygnału i wydajności ekstrakcji przy równoczesnym łatwym rozdzieleniu faz, jest stosunkowo wąski
- ✓ rodzaj odczynnika kompleksującego – o jego wyborze decyduje stała trwałości, hydrofobowość, szybkość tworzenia kompleksu oraz jego przechodzenia do fazy micelarnej, najczęściej stosowanymi odczynnikiem kompleksującymi są pochodne karbaminianów, pirydyzoli, chinoliny i naftoli.
- ✓ obecność soli w roztworze, ponieważ wpływają one w istotny sposób na odzysk analitów.

W Tab. 14 przedstawiono skrócony przegląd opisanych w literaturze procedur wzbogacania Pt, Pd, Au i Ru techniką CPE przed ich dalszym oznaczaniem.

Tab. 14. Przykłady zastosowania techniki CPE w analityce Pt, Pd, Ru i Au.

Analit	Próbka	Odczynnik kompleksujący + system micelarny	Technika pomiarowa	LOD [ $\mu\text{g/L}$ ]	EF	Uwagi	Lit.
Pd Au	Minerały	1,8-diaminohydrochinon + Triton X-114	ICP OES	0,5 0,3	8,6 20,2	RSD<5,0%, odzysk 90–112%,	(279)
Pt Pd Au	Pył drogowy, gleba	Pochodna tiomocznika+ Triton X-114	ICP MS	3,4 pg/g 4,4 pg/g 44 pg/g	100	Odzysk 95–103%,	(280)
Pd Pt	Farmaceutyki	2-MBT + Triton X-100	ICP MS	0,5 ng/g 0,6 ng/g	8	Odzysk 96–100%,	(281)
Pd	Warzywa, krew,	Pochodna	F AAS	1,6	30	RSD<2,7%,	(282)



## Metale szlachetne

	mocz, odpady radiologiczne	benzoimidazolu + Triton X-114				odzysk 96–103%,	
Au	Skąły	zieleń brylantowa + Triton X-114 + HCl	F AAS	1,5	31	RSD<4,4%	(283)
Pt	Pył tunelowy, koncentrat siarczku niklu i miedzi	CTAB + Triton X-100	ICP MS	10 pg/g	13	RSD<3,5%, odzysk 92–99%,	(284)
Pt	Materiały z oddziału nowotworowego	DDTC + Triton X-114	GF AAS	0,2	29	RSD<3,1%, odzysk 95–99%,	(285)
Pd	Ścieki, gleba, katalizatory	Pochodna benzoimidazolu + Triton X-114	F AAS	25	28	RSD<2,7%, odzysk 97–103%	(286)
Pd Au	Minerały, skały	Pochodna benzopironu + eter poliglikolowy	F AAS	1,8 3,8	16 17	RSD<1,4%, odzysk 89–105%	(287)
Au Pd Pt	Gleby	APDC + Tergitol TMN-6	F AAS	1,2 1,4 2,8	24 21 12	RSD<1,0%, odzysk 95–98%	(288)
Pd	Pył drogowy, gleby, odpady radiologiczne, katalizatory, pył atmosferyczny	DMG + Triton X-114	F AAS	1,0	51	RSD<0,5%	(289)
Au	Rudy krzemionkowe, ścieki,	KI + Triton X-114 + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	F AAS	1,3	-	RSD<1,9%	(290)
Au Pd	Woda wodociągowa, rzeczna i morska, pył drogowy i skały	Pochodna tiosemikarbazidu + Triton X-114	GF AAS	0,30 0,12	56 52	RSD<3,4%	(291)
Pd Pt Rh Ru	Katalizatory samocho-dowe	2-MBT + Triton X-100	ICP OES	-	-	RSD<11%	(292)

**2-MBT** – 2-merkaptobenzotiazol, **CTAB** – bromek cetylotrimetyloamoniowy, **DDTC** – dietylotiotiokarbaminian, **APDC** – pirolidynodiotiokarbaminian amonu, **DMG** – dimetyloglioksym

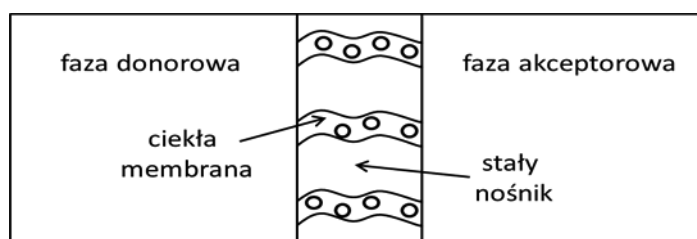
### 2.2.4 Ciekłe membrany (LM)

Ciekłe membrany składają się głównie z cienkiej warstwy (membrany) zawierającej fazę organiczną oddzielającej dwie fazy wodne. Transport składników próbki oparty jest na ekstrakcji ciecz-ciecz pod wpływem różnicy stężeń tych składników w roztworach oddzielonych membraną oraz różnicy w szybkości ich dyfuzji z fazy donorowej (próbki) do fazy akceptorowej (odbieralnik). Jony metali dyfundują przez membranę z roztworu o dużej objętości do znacznie mniejszej objętości odbieralnika, na skutek czego następuje proces wzbogacania z jednoczesnym oddzieleniem analitu. Ekstrakcję membranową można prowadzić z zastosowaniem różnego rodzajach membran:

- ✓ ciekłe membrany osadzone na nośniku (SLM),
- ✓ ciekłe membrany grubowarstwowe (BLM),
- ✓ ciekłe membrany emulsyjne (ELM).

W przypadku SLM rozpuszczalnik organiczny zwany również nośnikiem unieruchamiany jest za pomocą sił kapilarnych na porowatej stałej membranie polimerowej

lub celulozowej, która oddziela dwie fazy wodne: donorową i akceptorową oraz umożliwia transport jonów pomiędzy nimi (Rys. 13) (293). Można więc powiedzieć, że membrana stała nie odgrywa aktywnej roli w rozdzielaniu składników, niemniej jednak pełni inną, bardzo ważną rolę nośnika stałego dla membrany ciekłej (294). Aby poprawić współczynniki selektywności i rozdzielania bardzo często dodaje się odczynniki kompleksujące jony metali (wielkocząsteczkowe aminy, etery koronowe, diketony, mieszaniny oksymów oraz alkilowe pochodne kwasu fosforowego i fosfonowego) do roztworów po obu stronach membrany lub modyfikuje się powierzchnię membrany (295).



Rys. 13. Schemat SLM.

Alguacil i wsp. (296) badali odzysk jonów Au(I) z roztworów cyjankowych oraz Au(III) z roztworów chlorkowych stosując membranę ciekłą w postaci PVDF jako nośnika stałego oraz Cyanex 921 w ksylenie jako nośnika jonów. Ekstrakcję jonów Au(I) prowadzono z roztworów o pH zasadowym i zaproponowano następujący mechanizm ekstrakcji:  $M^+Au(CN)_2^-_{(aq)} + 3L_{(org)} \rightleftharpoons M^+Au(CN)_2^- \cdot 3L_{(org)}$  gdzie (aq) oraz (org) oznaczają formy odpowiednio w fazie wodnej i organicznej, L oznacza aktywną substancję ekstrahenta, a  $M^+$  oznacza kation metalu, np.  $Na^+$ ,  $K^+$  lub  $Li^+$ . Dla ekstrakcji jonów Au(III) z roztworów chlorkowych zaproponowano nieco inny mechanizm:  $H^+_{(aq)} + AuCl_4^-_{(aq)} + nL_{(org)} \rightleftharpoons HAuCl_4 \cdot L_{n(org)}$  gdzie n oznacza współczynnik stechiometryczny. W pracy badano również wpływ jonów Ni(II) oraz Cu(II) na odzysk jonów Au(I) oraz Au(III) i stwierdzono, że metale te nie mają wpływu na współczynnik przenikania jonów złota. Jako fazę odbierającą zastosowano wodę destylowaną.

Bhandare i Argekar (297) uzyskali selektywną ekstrakcję jonów Pt(IV) i Rh(III) z próbek odpadów przemysłowych takich jak katalizatory lub szlam anodowy. Do tego celu zastosowali ciekłą membranę z PVDF oraz HDEHP w nafcie. Stwierdzono 100% odzysk Pt(IV) i Rh(III) dla układu zawierającego 50  $\mu g$  Pt(IV), 25  $\mu g$  Rh(III) oraz 100  $\mu g$  interferenta (Au(III), Pd(II), Ir(IV), Ru(III), Pb(II), Bi(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Se(IV)). Autorzy tłumaczyli to tworzeniem w fazie zasilającej nieekstrahowalnych kompleksów przez interferenty. Co ciekawe, autorzy zaobserwowali również, że zmniejszając stężenie HDEHP z 2 mol/L do 0,003 mol/L można uzyskać selektywne oddzielenie jonów Pt(IV) od jonów Rh(III). Dla stężenia

0,003 mol/L można uzyskać 100% ekstrakcję jonów Pt(IV) przy zatrzymanym transporcie jonów Rh(III). Aby ekstrahować jony Rh(III) należy zastosować jako nośnik 2 mol/L HDEHP.

W pracy (298) badano odzysk jonów Pd(II) z roztworów 0,1 mol/L HCl. Do tego celu zastosowano membranę z trioctanu celulozy (CTA) jako nośnika stałego, ONPOE w dichlorometanie jako plastyfikatora oraz Cyanex 471X jako nośnika jonów. Jako odczynnik reekstrahujący zastosowano 0,5 mol/L roztwór KSCN. Sprawdzano wpływ składu ilościowego membrany na efektywność transportu jonów Pd(II) i stwierdzono, że przy zastosowaniu 19,9% wag. CTA, 24,9% wag. Cyanex 471X i 55,2% wag. ONPOE oraz membrany o grubości 68  $\mu\text{m}$  uzyskuje się najlepsze wyniki współczynnika przepuszczalności membrany. Można w ten sposób uzyskać wysoki procent ekstrakcji (sięgający 87%) w czasie 8 godzin.

Grupa badawcza Ruhela podjęła się próby odzysku jonów Pd(II) z odpadów nuklearnych. Ponieważ odpady takie zawierają duże stężenia kwasu azotowego(V), ekstrakcję jonów Pd(II) prowadzono z roztworów  $\text{HNO}_3$  przez ciekłe membrany zawierające jako nośniki stałe PTFE, a jako nośniki jonów tiodiglikole (T(2EH)TDGA oraz DTDGA) (299) (300). W pierwszej z prac (299) uzyskali prawie 100% transport jonów Pd(II) w czasie 2 godzin z 3 mol/L  $\text{HNO}_3$  stosując 0,05 mol/L T(2EH)TDGA w dodekanie jako nośnik oraz 0,01 mol/L tiomocznik w 0,2 mol/L  $\text{HNO}_3$  jako odczynnik reekstrahujący. Autorzy zaproponowali następujący mechanizm ekstrakcji:



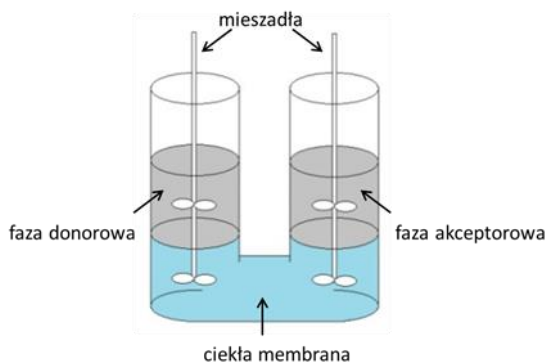
gdzie indeksy (aq) oraz (o) oznaczają odpowiednio formy obecne w fazie wodnej i organicznej.

W kolejnej pracy (300) autorzy uzyskali podobne wyniki do poprzednich, czyli praktycznie 100% ekstrakcję jonów Pd(II) z 4 mol/L  $\text{HNO}_3$  przy zastosowaniu nowego nośnika DTDGA oraz mniejszego jego stężenia (0,025 mol/L). W obu pracach autorzy badali wpływ wielkości porów oraz grubości membrany na efektywność transportu jonów Pd(II). Stwierdzili oni, że współczynnik przepuszczalności, a w konsekwencji efektywność transportu jonów Pd(II) zmniejsza się, gdy stosuje się membrany grubsze oraz o większych porach.

Technika SLM posiada wiele zalet. Najważniejszą z nich w porównaniu do innych technik bazujących na rozpuszczalnikach jest ograniczenie ich zużycia w toku postępowania analitycznego. Ponadto, technika ta umożliwia analizę próbek o bardzo skomplikowanej matrycy poprzez uzyskanie bardzo wysokich współczynników selektywności. Można ją zastosować zarówno do wzbogacania ultraśladowych ilości jonów metali, jak również do usuwania matrycy próbki. Jediną wadą tej techniki jest problem ze stabilnością membrany, który jest konsekwencją dużą wrażliwością na zanieczyszczenia stałe zatykające pory membrany.

## Metale szlachetne

Transport składników przez ciekłe membrany grubowarstwowe (BLM) prowadzony jest w układzie, w którym przez odpowiedni kształt naczyń (najczęściej u-rurki) zapewnia się rozdzielenie obu faz wodnych, jednocześnie zapewniając kontakt pomiędzy nimi poprzez fazę organiczną (Rys. 14). W zależności od tego, czy zastosuje się rozpuszczalnik organiczny o gęstości mniejszej lub większej od fazy wodnej, faza organiczna znajduje się nad lub pod obydwoma fazami wodnymi. Ten rodzaj ciekłych membran stosuje się głównie do celów badawczych ze względu na niewielką szybkość transportu jonów metali przez warstwę organiczną.

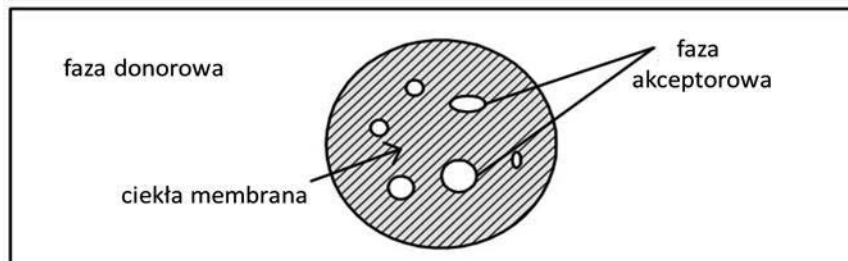


Rys. 14. Schemat BLM.

Grupa badawcza Reddy (301) zaproponowała procedurę oznaczania Pt i Pd w rudach miedzi, niklu oraz w katalizatorach z zastosowaniem BLM jako techniki ekstrakcji analitów. Do zmineralizowanych próbek dodawano roztwory KI, HCl, HNO<sub>3</sub> oraz Tritonu X-100 tak, aby ich stężenie wynosiło odpowiednio: 0,4%, 5,0%, 2,5%, oraz 0,25%. 5–10 mL tak przygotowanej próbki zastosowano jako fazę zasilającą, a jako fazę odbierającą 5% roztwór tiomocznika. Obie fazy zostały rozdzielone ciekłą membraną zawierającą nośnik jonów w postaci 0,05% TOAC w 20 mL trichloroetylenu. Oznaczenia Pt i Pd w obu fazach przeprowadzono za pomocą techniki ICP OES. Autorzy uzyskali odzyski metali w zakresie 95–103% oraz RSD poniżej 3%. Współczynnik wzbogacenia zdefiniowany jako stosunek stężeń analitu w fazie odbierającej do stężenia analitu w fazie zasilającej wynosił 10. Stwierdzono, że jony Na<sup>+</sup>, Si<sup>4+</sup> i Al<sup>3+</sup> w stężeniach do 2 g/L, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> i Co<sup>2+</sup> w stężeniach do 1 g/L, Bi<sup>3+</sup> w stężeniu do 0,5 g/L oraz F<sup>-</sup> i PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> w stężeniach do 0,02 g/L nie powodują interferencji w trakcie ekstrakcji.

Membrany emulsyjne otrzymuje się przez rozproszenie w wodnej fazie donorowej emulsji wytworzonej z fazy organicznej i wodnej fazy akceptorowej (Rys. 15). W ten sposób wodne roztwory obu faz nie mieszają się ze sobą. Emulsja musi być stabilizowana przez odpowiednie związki powierzchniowo czynne, tzw. emulgatory. Główną zaletą ELM jest duża szybkość transportu składników przez zwiększenie powierzchni styku membrana – roztwory

donorowy i akceptorowy, z jednoczesnym zmniejszeniem dróg dyfuzji. Do wad ELM należy niestabilność związana z pęcznieniem i pękaniem, możliwość częściowego rozpuszczania membrany ciekłej w fazie wodnej oraz trudności z wydzieleniem analitu z emulsji.



Rys. 15. Schemat ELM.

Prac naukowych dotyczących zastosowania ELM w analityce Pt, Pd, Au i Ru jest niewiele. Duche i Dhadke (302) zaproponowali metodę ekstrakcji jonów Pt(IV) z roztworów bromkowych zawierających 0,005 mol/L  $\text{SnCl}_2$  do kwasu chlorowego(VII) przez ciekłą membranę emulsyjną, która składała się z fazy organicznej zawierającej 12% niejonowego surfaktantu Span 80, 7% oktanolu i 0,8% Cyanex-923 w ksylenie.

Jony Ru(III) ekstrahowano z zastosowaniem fazy organicznej zawierającej 12% niejonowego surfaktantu Monemul 80, 2% nośnika oraz 10% oktanolu w ciekłej parafinie (303). Jako fazę odbierającą testowano kwas chlorowy(VII), kwas azotowy(V), kwas chlorowodorowy oraz kwas metanosulfonowy. Najlepsze wyniki uzyskano dla 2 mol/L kwasu chlorowego(VII). Uzyskano współczynnik wzbogacenia równy 10.

Podsumowując powyższy rozdział można stwierdzić, że technika SPE jest co raz częściej wybieraną techniką wzbogacania jonów metali szlachetnych, a pozyskiwanie nowych, efektywnych adsorbentów w tej technice jest bardzo ważne, aby zapewnić optymalne warunki wzbogacenia oraz selektywność. Najczęściej stosowanymi technikami oznaczania metali szlachetnych są techniki F AAS, GF AAS oraz ICP OES. W literaturze odnotowano kilka prac, w których do oznaczania zastosowano technikę dozowania zawiesiny do spektrometru AAS lub bezpośrednie oznaczanie z ciała stałego. Nie odnaleziono żadnej pracy dotyczącej wzbogacania metali szlachetnych metodą SPE i ich oznaczania techniką HR CS GF AAS.

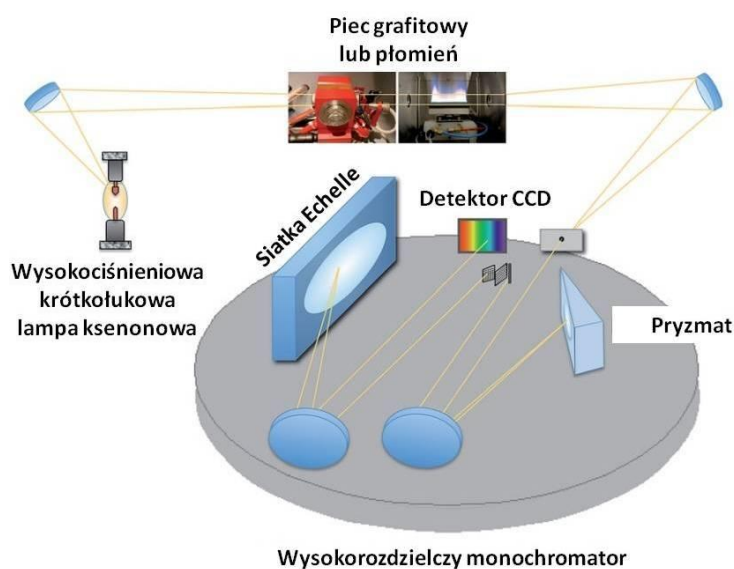
Należy również podkreślić fakt, iż niewiele jest prac dotyczących wzbogacania i/lub wydzielania jonów Ru(III) na stałych adsorbentach. Główne z nich tak jak zostało wspomniane są prowadzone przez polską grupę badawczą i dotyczą polimerów z odwzorowaniem jonowym.

### 3. Analiza próbek stałych techniką HR CS GF AAS

Biorąc pod uwagę analizę elementarną, dostępnych jest wiele technik umożliwiających oznaczanie analitów bezpośrednio z próbek stałych, m.in. fluorescencja rentgenowska (XRF), spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (LA ICP MS) lub elektrodparowaniem (ETV ICP MS), spektrometria mas z jonizacją za pomocą wyładowań jarzeniowych (GD MS), emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem jarzeniowym (GD OES) lub mikrofalowym (MIP OES) oraz neutronowa analiza aktywacyjna (NAA) (304).

Wynalezienie i rozpowszechnienie w latach 60. XX wieku kuwety grafitowej jako źródła atomizacji było „milowym krokiem” w rozwoju bezpośredniej analizy próbek stałych metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym. Bezpośrednia analiza ciała stałego techniką GF AAS posiada szereg zalet w porównaniu do pozostałych wymienionych technik. Pierwszym ważnym aspektem jest możliwość przeprowadzenia kalibracji w oparciu o roztwory wodne, co w przypadku pozostałych technik jest niemożliwe. Kolejnym atutem jest dość niski koszt aparatury, zwłaszcza w porównaniu z NAA. Ponadto, technika GF AAS charakteryzuje się niskimi granicami wykrywalności, a zastosowanie wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej z ciągłym źródłem promieniowania (HR CS AAS) stwarza jeszcze większe możliwości w bezpośredniej analizie ciał stałych.

Aparatura HR CS AAS oprócz źródła atomizacji (pieca grafitowego lub płomienia) składa się z wysokociśnieniowej krótkoślukowej lampy ksenonowej zapewniającej dużą intensywność w zakresie UV i VIS, systemu optycznego (pryzmatu i siatki dyfrakcyjnej typu Echelle) oraz detektora CCD. Konfiguracja takiego urządzenia przedstawiona jest na Rys. 16.



Rys. 16. Schemat spektrometru HR CS GF AAS.

Zastosowanie ciągłego źródła światła w porównaniu z zastosowaniem źródła światła liniowego otworzyło nowe możliwości w tej dziedzinie, w szczególności możliwość wykrywania i eliminowania interferencji spektralnych. Daje to możliwość analizowania próbek o skomplikowanej matrycy.

Bezpośrednia analiza próbek stałych techniką HR CS GF AAS posiada niewątpliwie szereg zalet:

- ✓ brak etapu mineralizacji próbek,
- ✓ mniejsze ryzyko zanieczyszczenia próbek oraz strat analitu,
- ✓ większa czułość oznaczeń,
- ✓ mała ilość próbki niezbędna do oznaczeń,
- ✓ wyeliminowanie lub zminimalizowanie stosowania rozpuszczalników,
- ✓ szybki czas prowadzenia analizy analitycznej,
- ✓ możliwość prowadzenia analizy wielopierwiastkowej.

Technika ta nie pozostaje jednak bez wad. Główne z nich to trudności z wprowadzeniem małej ilości próbki stałej do pieca grafitowego. Dotyczy to głównie tradycyjnych spektrometrów GF AAS, które są zaprojektowane do pracy z roztworami lub zawiesinami. Obecnie dostępne są już komercyjne oprzyrządowania, które umożliwiają odważenie umieszczonej na platformie małej ilości próbki (z dokładnością do 1 µg) oraz wprowadzenie jej do atomizera. Dostępne są wersje ręczne i w pełni zautomatyzowane, które umożliwiają nawet dozowanie płynu na platformę (np. roztworu modyfikatora).

Zastosowanie tej techniki do oznaczeń pierwiastków bezpośrednio z próbek stałych związane jest z przeprowadzeniem kilku etapów:

- ✓ wstępne przygotowanie próbki do pomiarów (suszenie, mielenie lub rozdrabnianie),
- ✓ dobór masy próbki,
- ✓ dobór parametrów urządzenia pomiarowego,
- ✓ optymalizacja programu temperaturowego,
- ✓ identyfikacja i eliminacja interferencji,
- ✓ kalibracja,
- ✓ obróbka uzyskanych wyników.

### **3.1 Dobór masy próbki**

Dobór masy próbki jest dość istotnym zagadnieniem, ponieważ jak wiadomo im więcej próbki użyjemy do oznaczeń, tym większy sygnał analityczny uzyskamy, a w konsekwencji lepszą czułość. Z drugiej strony, większa ilość próbki oznacza również więcej składników matrycy, a więc większe interferencje i trudności w ich usunięciu w trakcie etapu pirolizy (305).

Zmozinski i wsp. dowiedli, że zastosowanie odważki w granicy 0,01–3 mg powoduje uzyskanie liniowej zależności absorbancji od masy próbki (306) (307). Zastosowanie większej masy odważki przyczynia się do nieliniowości tej zależności. Z kolei za mała ilość próbki może negatywnie wpływać na precyzję, która jest w tym przypadku ściśle związana z niehomogenicznością próbki i jej reprezentatywnością w przypadku bardzo małych odważek. Sprawdzano wpływ masy próbki na precyzję oznaczeń Cd w próbkach węgla (305). Do tego celu wybrano dwa CRM (NIST 1630a i SARM 20). Stwierdzono, że dla odważek mniejszych niż 0,6 mg precyzja wyrażona jako względne odchylenie standardowe mieści się w granicy 15–35%, co wskazuje na niehomogeniczność badanych materiałów. W przypadku CRM NIST 1630a i odważek większych niż 1,2 mg również obserwowano pogorszenie precyzji, co prawdopodobnie związane było z nakładaniem się tła strukturalnego na sygnał analityczny Cd. Do dalszych badań stosowano odważki w zakresie 0,6–1,2 mg, dla których uzyskiwano dobrą precyzję oznaczeń ( $RSD < 10\%$ ) oraz usunięcie matrycy w etapie pirolizy.

Niehomogeniczność próbek w przypadku rutynowych analiz laboratoryjnych może stanowić problem, jednak z drugiej strony w ten sposób można charakteryzować stopień jednorodności materiałów, np. certyfikowanych materiałów odniesienia. Stosowanie zbyt dużych mas próbek może powodować niszczenie kuwety grafitowej na skutek oddziaływania składników próbek z powierzchnią grafitu. Oznaczanie pierwiastków w materiałach krzemionkowych prowadzi do powstawania węgla krzemu, w wyniku czego kuweta szybciej ulega zużyciu. W celu ochrony powierzchni platformy często stosowany jest dodatek proszku grafitowego na jej powierzchnię. Zbyt duża ilość próbki może również powodować nieliniowość krzywej kalibracyjnej z uwagi na niecałkowitą atomizację analitu (308). Optymalna masa próbki dla oznaczeń powinna wynosić kilka mg (najczęściej 0,1–5 mg). Ponieważ nie jest możliwe odważenie za każdym razem takiej samej ilości próbki, dla różnych mas otrzymana absorbancja integralna jest normalizowana do określonej masy próbki w celu możliwości porównywania wyników (309).

### **3.2 Dobór parametrów urządzenia pomiarowego**

Optymalizacja parametrów urządzenia pomiarowego polega na wybraniu odpowiedniej długości fali, dobraniu prędkości przepływu argonu oraz doborze liczby pikseli, z których będziemy odczytywać sygnał analityczny.

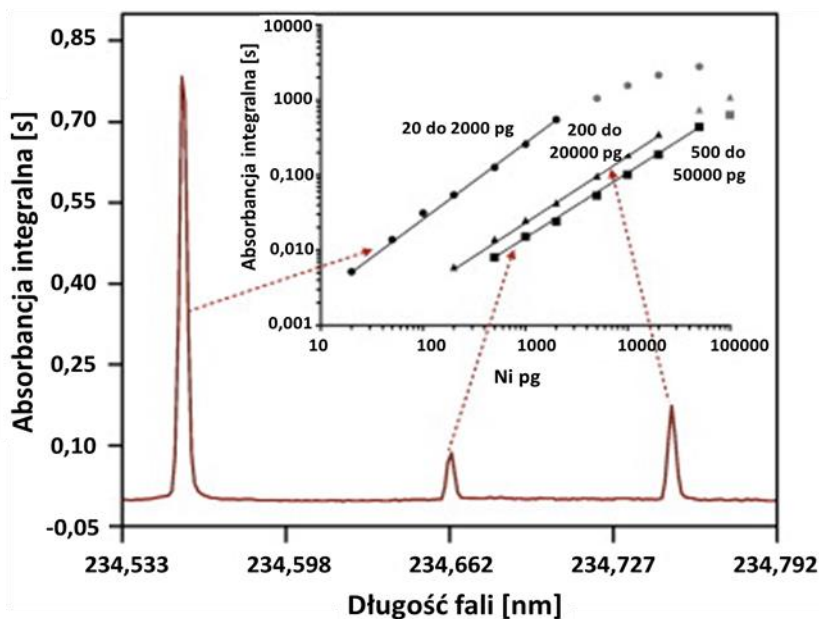
Wybór innej niż najbardziej czuła długość fali ma znaczenie w przypadku, gdy uzyskujemy sygnał znajdujący się poza zakresem liniowości. Dla próbek stałych rozcieńczenie próbki jest bardzo trudne, jednak nie jest niemożliwe. Obecnie stosuje się rozcieńczanie próbek stałych poprzez zmieszanie ich ze sproszkowanym grafitem. Jednak jest to dodatkowy



etap w procedurze, który może powodować błędy w analizie. Łatwiej więc jest dobrać inną, mniej czułą linię analityczną dla danego pierwiastka. Zwłaszcza, że aparatura wysokorozdzielcza stwarza dużo większe możliwości pod względem zastosowania mniej czułych linii atomowych analitu. Wynika to głównie z użycia ciągłego źródła promieniowania o dużej intensywności (kilka rzędu wyższa niż źródła liniowe). Aby zmniejszyć czułość oznaczeń można również zastosować przepływ argonu w trakcie procesu atomizacji, co może również minimalizować interferencje w fazie gazowej. Podejście takie zastosowano w trakcie oznaczania nanocząstek złota (AuNP) w tkankach mysz (310). Dla większości próbek stosowano najbardziej czułą linię analityczną (242,795 nm) i zatrzymanie przepływu gazu w trakcie atomizacji. Dla próbek wątroby i nerek, w przypadku których złoto akumuluje się intensywniej, stosowano mniej czułą linię atomową (267,595 nm) oraz utrzymywano przepływ gazu w trakcie atomizacji, co skutkowało około 10-krotnym spadkiem czułości oznaczeń. Przepływ gazu w trakcie etapu atomizacji zastosowano również w innych pracach (311), (312), (313).

Stosowanie mniej czułych linii ma również duże znaczenie w przypadku analizy wielopierwiastkowej, gdy chcemy oznaczać anality na różnych poziomach zawartości. Resano i wsp. oznaczali bezpośrednio Co, Fe, Ni (na poziomie mg/g) oraz Pb (na poziomie µg/g) w nanorurkach węglowych (314). Dla Pb rozważano wybór z spośród dwóch najbardziej czułych linii atomowych (217,001 nm i 283,306 nm). Stosowanie linii 217,001 nie jest polecane z uwagi na nieliniowość oraz niski stosunek sygnału do szumu. Oczywiście zastosowanie techniki HR CS GF AAS znacznie poprawia warunki pomiarowe ze względu na wysoką intensywność promieniowania, jednak intensywność ta jest także mniejsza i w tym przypadku, zwłaszcza gdy zbliżamy się do granicy 200 nm (przy 217,001 nm powstaje około 30% mniej energii niż przy 283,306 nm).

Oznaczanie żelaza i niklu bezpośrednio w węglu drzewnym i sadzy okazało się dużym wyzwaniem z uwagi na wysokie zawartości tych pierwiastków w próbkach. Lepri i wsp. monitorowali jednocześnie linie 344,099 nm i 344,388 nm dla Fe, oraz linie 232,003 nm i 232,138 nm dla Ni w celu rozszerzenia zakresów liniowości krzywych kalibracyjnych (315). Resano i wsp. monitorowali jednocześnie aż trzy linie analityczne dla Ni (234,554/234,663/234,751 nm) (Rys. 17) rozszerzając liniowość krzywych kalibracyjnych do zakresu 20–50000 pg (316).



Rys. 17. Triplet Mn uzyskany techniką HR CS GF AAS z roztworu wodnego zawierającego 10 ng Ni z zaznaczonymi zakresami liniowymi dla każdej linii atomowej (316).

Wykazano również, że monitorowanie kilku linii i sumowanie wyników dla nich uzyskanych przyczynia się do zwiększenia czułości, a w konsekwencji do obniżenia LOD. Heitmann i wsp. sumowali wyniki uzyskane dla tripletu Mn (279,482/279,827/280,108 nm) oraz dla V (318,341/318,397/318,538 nm) (317).

Spektrometry wysokorozdzielcze w przeciwieństwie do klasycznych spektrometrów umożliwiają pomiar każdej linii multipletu oddzielnie. W ten sposób, jeśli poszczególne linie multipletu wykazują inną czułość, możliwe jest rozszerzenie zakresu liniowego. W rzeczywistości analityk może wybrać linię najbardziej odpowiednią dla danej próbki, i może to być zrobione w trakcie przetwarzania danych, bez konieczności wykonywania kolejnych pomiarów.

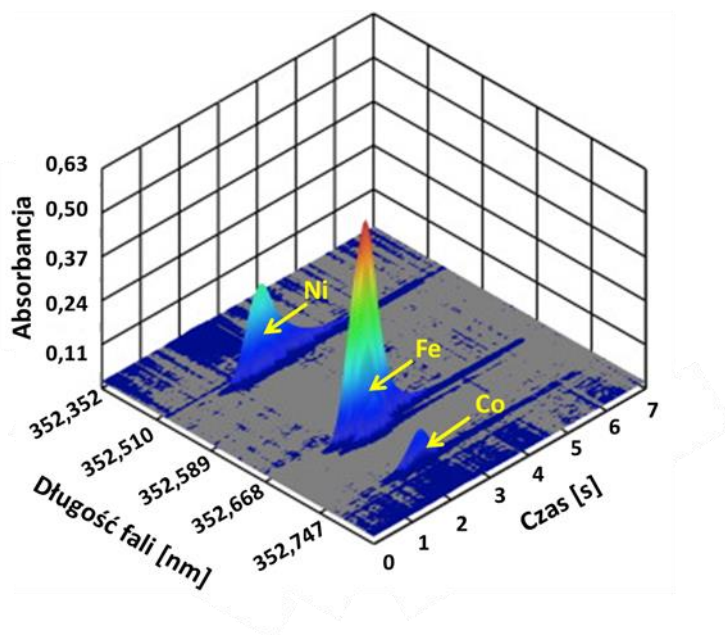
Linia atomowa reprezentowana jest zwykle przez 7–9 pikseli. Istnieje jednak możliwość samodzielnego doboru odpowiednich pikseli. Gdy chcemy obniżyć granicę wykrywalności do akwizycji sygnału użyjemy piksele centralne (CP), najbardziej intensywne. Chcąc zwiększyć zakres liniowości do reprezentacji sygnału można użyć dodatkowo pikseli sąsiadujących z centralnym (317).

Kluczowym aspektem techniki HR CS AAS jest możliwość zapewnienia ciągłego i intensywnego promieniowania w szerokim zakresie spektralnym (190–900 nm), co pozwala na monitorowanie sygnałów absorpcji atomowej z wysoką rozdzielczością spektralną (kilka pikometrów). Jednak zakres długości fali, jaki możemy jednocześnie „obserwować” jest dosyć wąski i zwykle wynosi:

- ✓ dla zakresu UV 0,2–0,3 nm,
- ✓ dla zakresu światła widzialnego do 0,5 nm (314).

Z tego powodu jednoczesne oznaczanie kilku pierwiastków w próbce możliwe jest dzięki wybraniu odpowiedniego zakresu spektralnego podczas oznaczeń. Istotne jest, aby znaleźć linie oznaczanych pierwiastków, które leżą bardzo blisko siebie. Wiele pierwiastków wykazuje absorpcję przy kilkudziesięciu (a nawet kilkuset) długościach fal światła w zakresie UV–VIS, co ułatwia dobór linii, które mogą być rejestrowane jednocześnie. Oczywiście jest również, że czułości wybranych linii absorpcyjnych muszą być dopasowane do zawartości pierwiastków w próbce.

Z uwagi na fakt, iż Co, Fe i Ni są trudno lotne oraz posiadają bardzo wiele linii atomowych (z których można wybrać leżące blisko siebie), Resano i wsp. podjęli próbę jednoczesnego ich oznaczania w ostrygach stosując takie same temperatury pirolizy (1000 °C) i atomizacji (2500 °C) dla wszystkich pierwiastków (316). Uzyskano w ten sposób sygnały dla poszczególnych analitów rozdzielone względem długości fali (Rys. 18). Sygnały te były podobne kształtem i polem powierzchni do sygnałów uzyskanych dla roztworów wodnych.



Rys. 18. Widmo uzyskane dla 2,795 mg CRM (NIST SRM 1566a) (316).

Bardziej skomplikowana sytuacja występuje wtedy, gdy oznaczane pierwiastki różnią się lotnością. Należy wtedy wybrać temperaturę atomizacji, która będzie kompromisem pomiędzy oznaczanymi pierwiastkami lub zastosować dwuetapową, sekwencyjną atomizację. Aspekt ten będzie omówiony szerzej w kolejnym podrozdziale, ponieważ jest ściśle związany z optymalizacją programu temperaturowego.

### 3.3 Optymalizacja programu temperaturowego

Optymalizacja programu temperaturowego jest kluczową kwestią w przypadku analiz techniką GF AAS, a zwłaszcza w przypadku bezpośredniej analizy ciał stałych z uwagi na trudności atomizacji pierwiastków z takich próbek. Bardzo często niezbędne jest zastosowanie wysokich temperatur oraz długich czasów atomizacji, aby ilościowo przeprowadzić analizy w stan wolnych atomów.

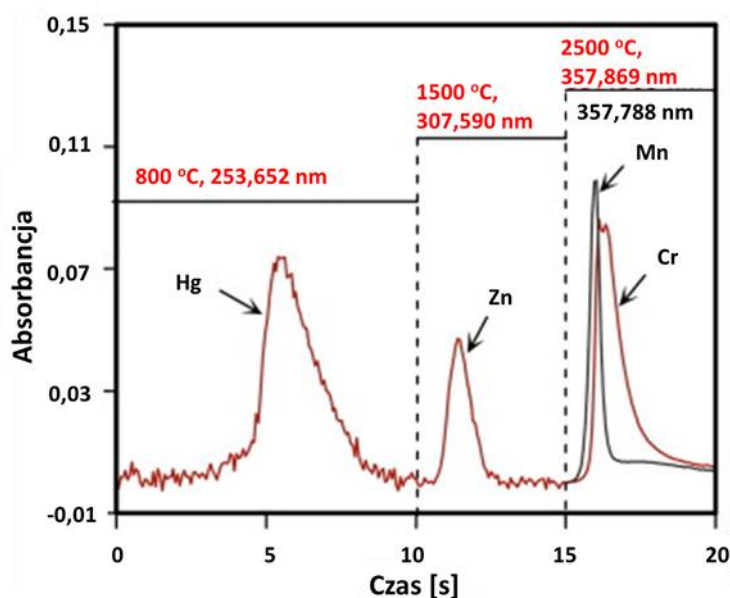
Dodatkową trudnością w doborze odpowiedniego programu jest prowadzenie analizy wielopierwiastkowej. Jeśli oznaczane pierwiastki wykazują podobne właściwości termochemiczne, opracowanie programu temperaturowego może okazać się prostym zadaniem. Jednakże, gdy chcemy oznaczać jednocześnie pierwiastki łatwo i trudno lotne, stosowany program temperaturowy musi być kompromisem pomiędzy oznaczanymi pierwiastkami. Takie metody wymagają zastosowania:

- ✓ modyfikatorów chemicznych, które będą stabilizowały analizy lotne, nie stabilizując przy tym analitów trudno lotnych,
- ✓ temperatur pirolizy na tyle niskich, aby nie powodować odparowania analitów łatwo lotnych i na tyle wysokich, aby odparować matrycę,
- ✓ temperatur atomizacji na tyle wysokich, aby odparować analizy trudno lotne nie powodując zmniejszenia sygnałów analitów łatwo lotnych (318).

Jednoczesne oznaczanie 4 pierwiastków takich jak Co, Fe, Ni i Pb w CNTs wymagało opracowania takiego programu temperaturowego, aby nie powodować strat lotnego ołowiu w trakcie pomiarów (314). W przypadku Co, Fe i Ni nie obserwowano obniżenia sygnałów analitycznych ani dla roztworów wodnych, ani dla CNTs poniżej temperatury 1400 °C bez stosowania żadnego modyfikatora chemicznego. Okazało się jednak, że zarówno dla roztworów wodnych, jak i CNTs, straty ołowiu obserwuje się już dla temperatury 700 °C. Zastosowanie 100 ng Pd jako modyfikatora umożliwiło zastosowanie temperatury pirolizy 1000 °C. Temperatura atomizacji 2500 °C okazała się odpowiednia dla Co, Fe i Ni, jednak okazała się zbyt wysoka w przypadku Pb, dla którego obserwowano 30% spadek sygnału. Stwierdzono jednak, że jest to minimalna „cena”, jaką trzeba „zapłacić” za możliwość przeprowadzenia jednoczesnej analizy wielopierwiastkowej.

Grupa badawcza Welz i dos Santos zaproponowała inne rozwiązanie, aby jednocześnie oznaczać Cd i Fe w produktach zbożowych (319), fasoli i glebie (320). Wybrali oni długości fali leżące bardzo blisko siebie (228,802 i 228,726 nm odpowiednio dla Cd i Fe) i zastosowali w jednym cyklu pomiarowym dwie temperatury atomizacji: 1700 °C dla Cd i 2600 °C dla Fe.

Resano i wsp. (316) stwierdzili, że jeśli stosuje się dwie różne temperatury atomizacji, to nie ma potrzeby monitorowania tego samego obszaru spektralnego przez cały czas. Przedstawili oni sposób, w jaki można w jednym cyklu pomiarowym oznaczać trzy pierwiastki wykazujące różną lotność (Hg, Zn i Cr) z zastosowaniem linii analitycznych nie leżących blisko siebie oraz programu temperaturowego z trzyetapową atomizacją. Na Rys. 19 przedstawiono przykład takiego postępowania z otrzymanymi sygnałami i zaznaczonymi warunkami oznaczania. Na przedstawionym widmie możemy zauważyć dobrze oddzielone względem czasu sygnały Hg, Zn i Cr. Widoczny jest również dodatkowy, nakładający się sygnał Mn. Pochodzi on od zastosowanego do oznaczeń Hg modyfikatora w postaci jonów manganianowych(VII).



Rys. 19. Sekwencyjna atomizacja Hg, Zn i Cr (316).

W pracy tej porównywano również wyniki oznaczeń Cd i Ni w CRM uzyskane dwoma sposobami:

- 1) jednoczesne oznaczanie stosując bardzo blisko leżące linie analityczne: 228,802 nm dla Cd i 228,998 nm dla Ni oraz program temperaturowy zoptymalizowany dla obu analitów (piroliza w 800 °C, atomizacja w 2300 °C),
- 2) jednoczesne oznaczanie z zastosowaniem sekwencyjnej atomizacji Cd (1300 °C) i Ni (2500 °C).

Wyniki uzyskane oba sposobami są poprawne, jednak w drugim przypadku można zastosować nie tylko optymalną temperaturę atomizacji, ale również optymalną długość fali, ponieważ różne długości fal mogą być stosowane w trakcie każdego etapu atomizacji (228,802 nm dla Cd i 234,554 nm dla Ni).

Duarte i wsp. (309) również zastosowali takie podejście dla oznaczania Cd i Cr w próbkach biomasy. Stwierdzono bowiem, że dla Cd optymalna temperatura pirolizy może wynosić maksymalnie 400 °C, natomiast Cr nawet 1500 °C. Krzywe atomizacji wskazują natomiast, że optymalna temperatura dla Cd mieści się w zakresie 1100–1500 °C, a Cr w zakresie 2400–2600 °C. Z tego powodu zastosowano sekwencyjną atomizację. Zastosowany przez autorów program temperaturowy przedstawiono w Tab. 15. Po etapie atomizacji dla Cd (monitorowana linia 228,802 nm) następuje chłodzenie i zmiana długości fali, a następnie piroliza i atomizacja dla Cr (monitorowana linia w zależności od zawartości analitu 357,869 lub 428,972 nm). Należy zaznaczyć fakt, iż temperatura pirolizy dla Cr jest taka sama jak temperatura atomizacji dla Cd. Z tego powodu, biorąc pod uwagę aspekt analityczny, etap pirolizy dla Cr mógłby zostać pominięty (temperatura taka sama jak atomizacja dla Cd), jednak jest konieczny ze względu na konfigurację oprogramowania przyrządu pomiarowego. Stosując takie parametry programu temperaturowego uzyskano sygnały analityczne bez występowania tła strukturalnego, nawet w przypadku Cd, dla którego temperatura pirolizy wynosi zaledwie 400 °C. Podobny program temperaturowy bazujący na sekwencyjnej atomizacji zastosowano do oznaczania Cd i Cr także w próbkach garbników (307).

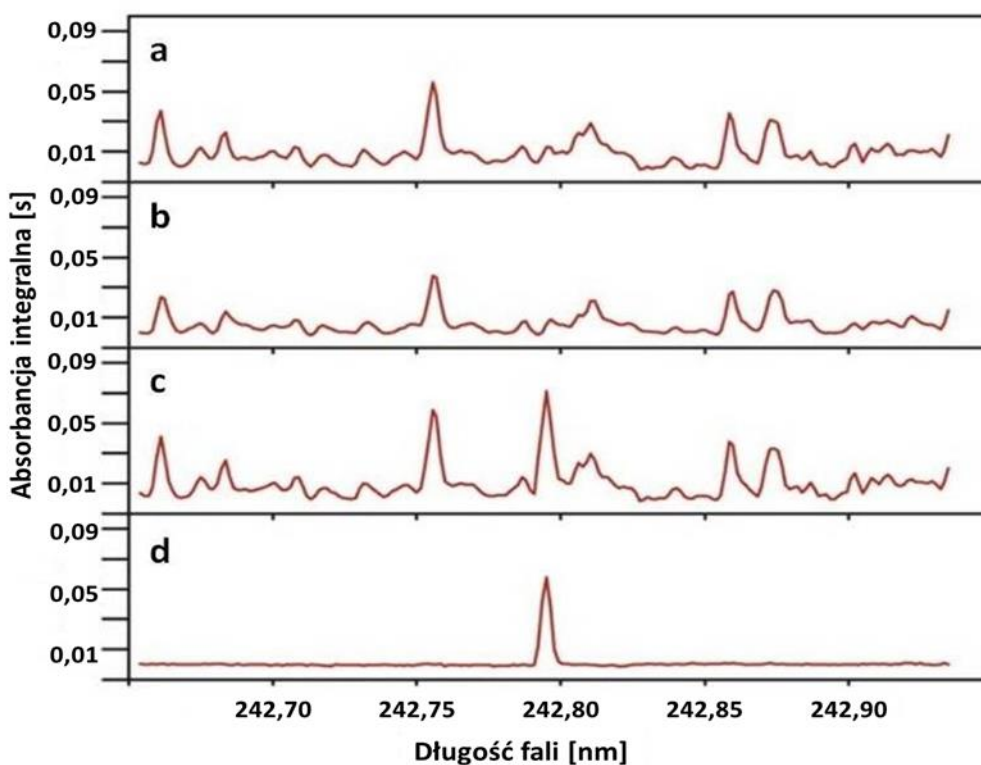
Tab. 15. Program temperaturowy sekwencyjnego oznaczania Cd i Cr w próbkach biomasy techniką SS HR CS GF AAS (309).

Etap	Temperatura [°C]	Narost [°C/s]	Utrzymanie [s]	Przepływ gazu [L/min]
Suszenie 1	90	5	10	2
Suszenie 2	110	10	10	2
Suszenie 3	150	10	20	2
Piroliza	4002	100	30	2
Atomizacja	1500	3000	6	0
Chłodzenie i zmiana długości fali				
Piroliza	1500	1000	1	2
Atomizacja	2600	3000	6	0,1
Czyszczenie	2600	0	8	2

### 3.4 Identyfikacja i eliminacja interferencji

Dzięki zastosowaniu lampy o ciągłym źródle promieniowania uzyskujemy sygnał trójwymiarowy, tzn. zależność absorbancji od czasu i od długości fali. Z tego powodu z łatwością możemy obserwować otoczenie spektralne linii analitycznej. Dzięki temu można zidentyfikować i wyeliminować interferencje spektralne. Optymalizując program temperaturowy (zwłaszcza etap atomizacji) i obserwując tło strukturalne możemy dobrać taką temperaturę, w której sygnał analityczny jest rozdzielony (względem czasu i/lub długości fali) od tła strukturalnego (314). Dwuatomowe cząsteczki (PO, CS, SiO, NO) tworzące się w piecu

grafitowym mają zdolność do absorpcji zwykle w szerokim zakresie spektralnym. Możliwe jest więc nakładanie się pasm tych molekuł na linie oznaczanych pierwiastków, przez co niemożliwe jest rozdzielenie tła od sygnału analitycznego. Należy wtedy zidentyfikować interferenta, uzyskać dla niego widmo referencyjne, a następnie odjąć od widma próbki widmo referencyjne. Niezbędne w tym przypadku jest użycie algorytmu korekcji tła opartego na metodzie najmniejszych kwadratów (LSBC). W literaturze można odnaleźć wiele przykładów zastosowania korekcji tła opartej na metodzie LSBC (306), (310), (321), (322), (323). Jednym z nich jest procedura oznaczania AuNP w próbkach tkanek mysz (310). Na Rys. 20a przedstawiono widmo uzyskane dla próbki mózgu myszy nie narażonej na ekspozycję złotem. Na uzyskanym widmie można zaobserwować bardzo wiele silnych pasm absorpcyjnych, pochodzących od jednej lub kilku cząsteczek dwuatomowych, które mogą nakładać się na widmo analitu. Ponieważ w tym zakresie spektralnym może absorbować cząsteczka PO, wykonano dla niej widmo referencyjne (Rys. 20b) z 1% roztworu  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Jak można zauważyć, oba widma wykazują bardzo duże podobieństwo. Widmo mózgu myszy narażonej na ekspozycję złotem przedstawiono na Rys. 20c. Widoczna jest na nim linia złota (242,795 nm) oraz pasma molekularne PO. Odjęcie widma referencyjnego (a) od pierwotnego widma próbki (c) z użyciem LSBC pozwala na usunięcie tła strukturalnego (Rys. 20d) oraz uzyskanie miarodajnych wyników analitycznych.



Rys. 20. Porównanie widm uzyskanych dla: a) próbki mózgu (bez AuNP), b) 1% roztworu  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , c) próbka mózgu (z AuNP), d) sygnał Au (odjęto widmo a od widma c) (310).

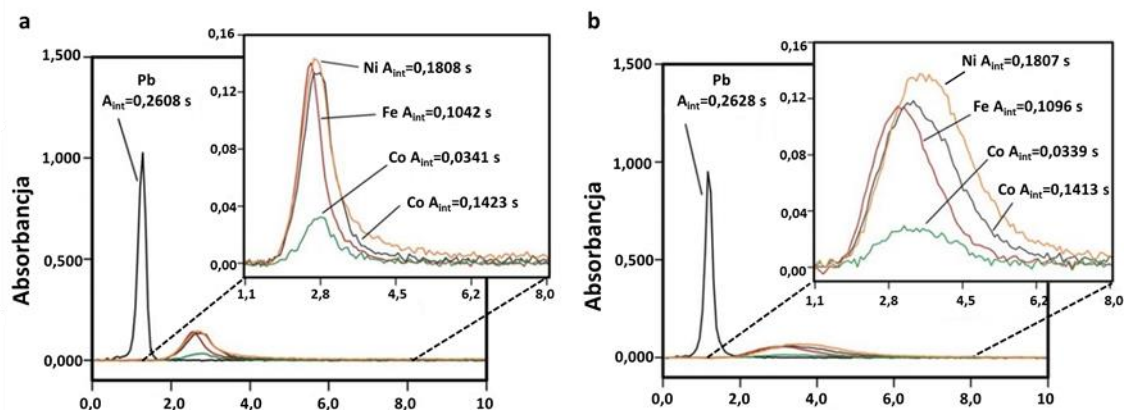
### 3.5 Kalibracja

Oznaczając pierwiastki bezpośrednio z ciał stałych należy sobie zadać pytanie: W jaki sposób przeprowadzić kalibrację?. Trudno jest bowiem znaleźć takie wzorce, które mają matrycę zbliżoną do matrycy próbek stałych. Ponadto utworzenie krzywej kalibracyjnej w oparciu o stałe wzorce jest dosyć trudne. Do przeprowadzenia kalibracji można zastosować odpowiednie certyfikowane materiały odniesienia o określonej zawartości analizowanego pierwiastka. Niestety CRMs nie są dostępne dla wszystkich rodzajów próbek. Najczęściej dostępne są materiały odniesienia próbek metalicznych. Gdy CRMs nie są dostępne, istnieje również możliwość samodzielnego przygotowania wzorca stałego o określonej zawartości analitu. Do kalibracji można również stosować metodę dodatku wzorca. Najczęściej stosuje się następujące warianty tej metody:

- ✓ dodawanie wzrastających ilości analitu do próbek o jednakowej masie,
- ✓ dodawanie tej samej ilości analitu do próbek o wzrastającej masie,
- ✓ dodatek wzrastającej ilości analitu do próbek o wzrastającej masie.

Z uwagi na trudności prowadzenia kalibracji w oparciu o wzorce stałe, bardzo często podejmowane są próby zastosowania do takich oznaczeń wodnych roztworów wzorcowych. Podejście takie stosowano również dla tradycyjnych spektrometrów GF AAS wyposażonych w liniowe źródło promieniowania (304), (324). Należy jednak pamiętać o tym, że kształt sygnału analitu znajdującego się w roztworze wodnym może być inny od kształtu sygnału uzyskanego z ciała stałego. Na Rys. 21a przedstawiono sygnały Fe, Ni, Co i Pb uzyskane z roztworów wodnych, natomiast na Rys. 21b bezpośrednio z nanorurek węglowych (314). W przypadku Pb uzyskano podobne sygnały analityczne, natomiast w przypadku Fe, Ni i Co dla roztworów wodnych sygnały są wysokie i wąskie, natomiast dla ciał stałych niższe, poszerzone oraz opóźnione w czasie. Wynika to z różnej szybkości odparowania analitu w trakcie procesu atomizacji. Istotne jest jednak, aby wartości absorbancji integralnych, czyli pola powierzchni pod pikami były zbliżone dla takich samych wprowadzonych do pieca grafitowego ilości analitu. Przy prowadzeniu kalibracji w oparciu o wodne roztwory wzorcowe należy zoptymalizować program temperaturowy, który będzie kompromisem dla próbek ciekłych i stałych.





Rys. 21. Sygnały dla 1 ng Pb, 0,4  $\mu$ g Ni, 2,7  $\mu$ g Fe i 2,7  $\mu$ g Co uzyskane z a) roztworów wodnych, b) bezpośrednio z nanorurek węglowych.

### 3.6 Zastosowanie

Pierwsze prace dotyczące oznaczania metali techniką SS HR CS GF AAS były prowadzone przez grupę badawczą Welza. Ponieważ nie było wtedy komercyjnie dostępnego sprzętu tego typu, stosowali oni prototyp spektrometru wysokorozdzielczego. Prototyp ten został zaprojektowany i wykonany na spektrometrze GF AAS Analytik Jena AG – AAS vario® 6, w którym całą optykę zamieniono na podwójny monochromator typu Echelle (DEMON), składający się z pryzmatu oraz siatki dyfrakcyjnej typu Echelle, uzyskując rozdzielczość na poziomie  $\lambda/\Delta\lambda \approx 140\ 000$ . Krótkoświetłowa lampa ksenonowa, pracująca w trybie „hot – spot”, została zastosowana jako źródło promieniowania ciągłego. Jako detektor zastosowano liniową matrycę diodową CCD.

Technika HR CS GF AAS jest stosowana do oznaczania metali w różnego rodzaju próbkach środowiskowych, żywności, węglowych, ropie naftowej, nawozach sztucznych oraz farmaceutykach. Poniżej przedstawiono krótki przegląd literaturowy opracowanych procedur z zestawieniem najważniejszych informacji w Tab. 16.

#### Próbki środowiskowe:

Techniką HR CS GF AAS oznaczano Ag (325), Hg (326), Sb (327) (328) oraz Cu i Mo (328) w cząstkach stałych powietrza, które zbierano na filtrach z włókna szklanego. Filtry przed zastosowaniem ogrzewano w suszarce próżniowej w temperaturze 110–120 °C przez 2 godziny. Aby uzyskać masę netto cząstek stałych powietrza ważono je przed i po pobraniu próbki. Następnie ponownie ogrzewano w temperaturze 50–60 °C przez 2 godziny. W celu określenia homogeniczności osadzania cząstek stałych, filtry cięto na podobnej wielkości kawałki i mielono w młynku kriogenicznym. Kalibrację oznaczeń przeprowadzono

z zastosowaniem wodnych roztworów wzorcowych, a walidację opracowanych procedur w oparciu o CRM NIST 1648.

W przypadku oznaczeń Ag i Sb stosowano mniej czułe linie analityczne, aby dopasować ich czułość do zawartości analitów w próbce i uzyskać lepszą precyzję oznaczeń poprzez zastosowanie większych mas próbek. Do oznaczeń Cu, w zależności od zawartości w próbkach stosowano dwie linie analityczne: pierwszą – najbardziej czułą i drugą – mniej czułą. Oznaczenia Hg prowadzono dla najbardziej czułej linii analitycznej. Ponieważ w trakcie oznaczeń Hg nie odnotowano żadnych interferencji i występowania tła strukturalnego, autorzy zasugerowali możliwość prowadzenia oznaczeń z zastosowaniem tradycyjnego spektrometru GF AAS. W przypadku oznaczeń Sb okazało się to niemożliwe. Dla najbardziej czułej linii analitycznej uzyskiwano zbyt duże sygnały, natomiast zastosowanie mniej czułej linii analitycznej powodowało powstanie mało intensywnego promieniowania z lampy z katodą wnątkową.

Mo i Sb oznaczano również w pyłach drogowych zbieranych z liści drzew (*Fargesia nitida*) powszechnie występujących na terenach aglomeracji Kairu (329). Próbki pobierano z terenów miejskich, wiejskich oraz przemysłowych. Temperaturę pirolizy i atomizacji optymalizowano dla roztworów wodnych oraz ciał stałych. Z uwagi na większą lotność Sb, w oznaczeniach stosowano Ru jako permanentny modyfikator kuwety grafitowej. Do oznaczeń wybrano najbardziej czułe linie analityczne (313,259 nm dla Mo i 217,582 nm dla Sb), stosowano wodne roztwory wzorcowe do sporządzenia krzywej kalibracyjnej, a w trakcie oznaczeń nie odnotowano żadnych inetrferencji. Na podstawie prowadzonych badań wykazano, że poziom tych pierwiastków wielokrotnie przekracza ich normy w powietrzu.

Ag oznaczano również w geologicznych CRMs takich jak: gleby, skały, rudy oraz osady denne (330). Zoptymalizowano program temperaturowy dla roztworów wodnych oraz dla CRMs. W przypadku skał i rud, które zawierają dużą ilość siarki i fosforu stwierdzono większą stabilność termiczną srebra. Tłumaczono to występowaniem Ag w tego rodzaju próbkach w postaci argentytu ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), bardzo trwałego termicznie związku chemicznego. Z tego powodu dla roztworów wodnych, próbek gleb i osadów dennych stosowano temperatury pirolizy i atomizacji wynoszące odpowiednio 800 °C i 1900 °C, a dla próbek skał i rud temperatury odpowiednio 1000 °C i 2300 °C. Ponieważ powyżej 2000 °C oraz w sąsiedztwie linii 328,068 nm występuje silne tło strukturalne na skutek wzbudzenia elektronów cząsteczek dwuatomowych, w oznaczeniach stosowano również matematyczną korekcję tła LSBC. Do otrzymania widma interferenta zastosowano roztwór  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  z dodatkiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jako katalizatora. Dla próbek gleb i osadów do kalibracji stosowano krzywą kalibracyjną opartą na wodnych roztworach wzorcowych. W przypadku próbek skał i rud, dla których stosowano temperaturę atomizacji

wynoszącą 2300 °C z uwagi na wolną kinetykę odparowania analitu, krzywą kalibracyjną sporządzono na podstawie CRM (WPR-1). Stosowanie roztworów wodnych w takich warunkach powodowało zmniejszenie sygnałów o 40%.

W glebach oznaczano również Se (321). Sprawdzano działanie różnych modyfikatorów (roztwór Pd+Mg, permanentny Ru, Ir, Zr) na zachowanie analitu w trakcie oznaczeń. Dla roztworów wodnych najlepsze wyniki osiągnięto w przypadku stosowania Pd+Mg oraz permanentnego Ru i Ir. Zastosowanie tych modyfikatorów dla ciał stałych zakończyło się niepowodzeniem. Aby rozwiązać problem, zastosowano Ru jako modyfikator permanentny oraz dodawany do roztworu. Wyniki uzyskane dla 10 próbek gleb oraz 3 CRMs porównywano z wynikami uzyskanymi techniką HG GF AAS. Odnotowano porównywalne wyniki oraz stwierdzono, że precyzja oznaczeń techniką SS HR CS GF AAS (RSD<10%) nie jest gorsza od precyzji oznaczeń techniką HG GF AAS oraz jest akceptowalna dla tej techniki biorąc pod uwagę niehomogeniczność próbek oraz małą ich odważkę stosowaną do oznaczeń.

Kolejne ciekawe badania przeprowadzili Duarte i wsp., którzy oznaczali Cd i Cr w biomacie i popiołach (309) oraz Pb w biomacie i produktach pirolizy biomasy (331). Tak jak pisano już wcześniej, do oznaczeń Cd i Cr zastosowano sekwencyjną atomizację. Zaproponowaną procedurę walidowano poprzez zastosowanie dwóch CRMs: NCS ZC 73012 Tea (herbata), który miał „symulować” biomasę oraz CRM-SA-A Sandy Soil A (piaszczysta gleba), który symulował popiół. Nie stosowano CRM w postaci popiołów, ponieważ zawartość Cd i Cr w nich jest znacznie wyższa niż w analizowanych próbkach. Porównując wyniki uzyskane dla poszczególnych próbek biomas i ich popiołów oraz uwzględniając temperatury odparowania Cd i Cr wysnuto wniosek, że cały Cd zawarty w biomacie w trakcie etapu pirolizy (700 °C) ulotnił się. W przypadku Cr, którego w popiołach były również śladowe ilości założono, że przedostał się on do biopaliwa, ponieważ mało prawdopodobne jest jego odparowanie w 700 °C.

W kolejnej pracy dotyczącej oznaczania Pb stwierdzono ubytek Pb w popiołach i produktach pirolizy w porównaniu z próbkami biomas, co oznaczało że pierwiastek ten ulatnia się do atmosfery w trakcie pirolizy biomasy. Było to zaskakujące dla autorów, ponieważ temperatura tego procesu jest niższa (700 °C) od temperatury odparowania Pb (800 °C). Jedynym wytłumaczeniem jest możliwość tworzenia się łatwo lotnych związków organicznych ołowiu w trakcie długiego etapu pirolizy biomasy.

Boschetti i wsp. oznaczali Si w próbkach roślin. W trakcie oznaczeń stosowano Rh jako modyfikator permanentny zapobiegający tworzeniu się SiC<sub>2</sub> oraz mieszaninę Pd i Mg z dodatkiem Tritonu X-100 jako modyfikator zmniejszający lotność analitu. Zastosowanie wyłącznie modyfikatora permanentnego powodowało niepowtarzalne wyniki oraz uzyskiwanie

sygnału w postaci pików podwójnego. Aby zmniejszyć czułość oznaczeń zastosowano mniej czułą linię analityczną (221,174 nm) oraz przepływ gazu (0,1 L/min) w trakcie etapu atomizacji.

#### **Żywność:**

Wybrane metale ciężkie (Cd, Fe, Ni, Co, V) z zastosowaniem techniki SS HR CS GF AAS oznaczano w produktach zbożowych, fasoli, białej kapuście, przyprawach oraz ostrygach. Większość z tych prac dotyczy równoczesnego oznaczania dwóch (Cd i Fe oraz Cd i Ni) (320) (319) (316) lub trzech (Co, Fe i Ni) (316) pierwiastków jednym cyklem pomiarowym z zastosowaniem blisko leżących linii analitycznych.

Virgilio i wsp. oznaczali Cd, Ni i V w przyprawach (papryce, gałce muskatołowej, imbirze, czosnku, wasabi, szafranie i cynamonie) technikami SS HR CS GF AAS oraz ICP MS po mineralizacji próbek (332). W większości oznaczeń uzyskano dobrą zgodność wyników, a dla techniki SS HR CS GF AAS uzyskano dobrą precyzję pomiarów (RSD<12%). Warte zaznaczenia jest to, że w trakcie oznaczeń techniką HR CS GF AAS zastosowano dodatkowy etap (przed pirolizą) w programie temperaturowym, który polegał na ogrzewaniu próbki w temperaturze 600 °C przez 30 s w atmosferze powietrza co zapewniało lepszy rozkład matrycy oraz pozbycie się węglowych resztek po cyklu pomiarowym.

Bardzo ciekawa praca dotycząca oznaczania As w rybach i owocach morza została opublikowana przez grupę badawczą Welza w 2015 roku (306). Stosując technikę SS HR CS GF AAS uzyskano wyniki o około 50% niższe od wartości certyfikowanych. Przypuszczano, że odpowiedzialne za to mogą być interferencje pochodzące od pasm molekularnych PO, jednak po zastosowaniu korekcji tła metodą LSBC uzyskano bardzo podobne wyniki jak bez korekcji. Podjęto kolejne próby wytłumaczenia otrzymanych zaniżonych wyników. Przeprowadzono oznaczenia technikami ICP MS i GF AAS po mineralizacji próbek. Jedynie wyniki uzyskane techniką ICP MS były zgodne z wartościami certyfikowanymi. Stwierdzono, że za błędne wyniki odpowiedzialne są organiczne związki arsenu (głównie arsenobetaina). Wykonano oznaczenia arsenobetainy techniką HP LC ICP MS po jej ekstrakcji. Dopiero zsumowanie wyników uzyskanych techniką SS HR CS GF AAS/GF AAS i techniką HP LC ICP MS dało wartości zgodne z certyfikowanymi. W ten sposób dowiedziono, że technika HR CS GF AAS może służyć jedynie do oznaczania nieorganicznych form arsenu obecnych w tego rodzaju próbkach.

#### **Próbki węglowe, nawozy, ropa naftowa:**

Pierwsze prace oznaczania metali w węglach prowadzone były z zastosowaniem prototypu spektrometru HR CS GF AAS. Oznaczano w ten sposób Cd (305), Pb (333), Tl (334) w węglowych CRMach oraz Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni i V w próbkach węgla aktywnego i sadzy (315). W przypadku Cr, Mn i V, na skutek występujących interferencji niespektralnych, oznaczenia prowadzono na podstawie krzywej kalibracyjnej sporządzonej w oparciu o CRM NIST SRM

1635. Interferencje te tłumaczono tworzeniem przez V i Cr węglików, które utrudniały odparowanie analitów z węglowej matrycy.

W 2013 roku opublikowano pracę dotyczącą równoczesnego oznaczania w jednym cyklu pomiarowym aż 4 pierwiastków (Co, Fe, Ni i Pb) w nanorurkach węglowych (314). Metoda opierała się na:

- ✓ monitorowaniu zakresu od 283,168 do 283,481 nm, w którym znajdują się linie atomowe oznaczanych pierwiastków,
- ✓ zastosowaniu temperatur pirolizy i atomizacji będących kompromisem pomiędzy oznaczanymi pierwiastkami,
- ✓ zastosowaniu roztworu Pd jako modyfikatora,
- ✓ prowadzeniu kalibracji w oparciu o wodne roztwory wzorcowe,
- ✓ wybraniu odpowiednich pikseli, aby rozszerzyć zakres liniowości krzywej kalibracyjnej tam, gdzie jest to niezbędne.

W ten sposób udało się uzyskać wiarygodne, zgodne z wartościami odniesienia wyniki analityczne. Precyzja oznaczeń wyrażona jako RSD zawierała się w przedziale 7–15% dla Co, Fe i Ni oraz w przedziale 13–18% dla Pb.

Cr i Fe oraz Co i V oznaczano również w ropie naftowej. Próbki przed oznaczeniami homogenizowano w łaźni ultradźwiękowej, a następnie odpowiednią ilość odważano i umieszczano na łódeczkach grafitowych. Dla oznaczeń Co i V stosowano modyfikator chemiczny w postaci roztworu Pd. W trakcie pomiarów stosowano równoczesne oznaczanie dwóch pierwiastków oraz wodne roztwory wzorcowe do kalibracji. Oznaczenia wolne były od interferencji.

Oznaczano również Cr i Sb w polimerach z urządzeń elektronicznych (313) oraz Cr, Tl (312), Cu i Hg (335) w nawozach sztucznych.

Zastosowaniu techniki SS HR CS GF AAS do oznaczania metali z grupy platynowców poświęcono jak dotąd jedną pracę. Resano i wsp. (336) wykorzystali tą technikę do bezpośredniego oznaczania Pt, Pd i Rh w katalizatorach samochodowych i farmaceutykach. Okazało się, że oznaczanie tych metali w farmaceutykach jest dość prostym zadaniem analitycznym, natomiast analiza katalizatorów samochodowych jest bardziej skomplikowana. Próbki katalizatorów przed oznaczeniami zmielono do rozmiaru cząstek poniżej 125  $\mu\text{m}$ . Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej stosowano stały CRM ERM-EB504. Ponieważ w tego rodzaju próbkach znajdują się duże (od 100 do tysięcy  $\mu\text{g/g}$ ) ilości platynowców, do oznaczeń wybrano drugie, mniej czułe linie analityczne. Podobne właściwości termiczne Pt i Rh oraz bliskie sąsiedztwo linii analitycznych (244,006 i 244,034) umożliwiły jednoczesne ich oznaczanie. Pallad oznaczano w odrębnym cyklu pomiarowym stosując łagodniejsze parametry programu

temperaturowego (krótsza atomizacja). Otrzymywane sygnały dla ciał stałych charakteryzowały się bardzo długim ogonem, który nie schodził do linii bazowej nawet przy zastosowaniu wysokich temperatur (2600 °C) oraz długich czasów (20 s) atomizacji. Sprawdzono działanie różnych modyfikatorów (HNO<sub>3</sub>, HCl, NH<sub>4</sub>F·HF) oraz mikrostopianie z Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) i odnotowano najlepsze wyniki dla NH<sub>4</sub>F·HF. Otrzymany sygnał dla Pd był symetryczny i schodził do linii bazowej w czasie krótszym niż 10 s. Ponadto, absorpcja integralna była wyższa niż przy zastosowaniu innych modyfikatorów.

W przypadku analizy farmaceutyków do przeprowadzenia kalibracji stosowano wodne roztwory wzorcowe oraz zmieniono linię analityczną Pd na 360,955 nm, aby możliwe było jednoczesne oznaczanie Pd i Rh (361,247 nm) oraz tak jak poprzednio Pt (244,006 nm) i Rh (244,034 nm). Ponieważ farmaceutyki zawierają niższe zawartości platynowców niż katalizatory samochodowe, a w trakcie ich oznaczeń nie obserwowano efektów matrycowych, autorzy zastosowali w ich przypadku większe odważki próbek (wynoszące nawet 5 mg) w przeciwieństwie do katalizatorów samochodowych, dla których maksymalna masa próbki wynosiła 0,2 mg. Wyniki analiz techniką SS HR CS GF AAS katalizatorów samochodowych i farmaceutyków porównywano z oznaczeniami wykonanymi technikami ICP OES lub ICP MS po mineralizacji próbek. Uzyskano dobrą zgodność wyników analitycznych, a precyzja wyników wyrażona jako względne odchylenie standardowe wynosiła 10 %.

Złoto techniką SS HR CS GF AAS oznaczano w tkankach mysz, które zostały wcześniej poddane ekspozycji na AuNPs (310). Stosowano dwie linie analityczne (242,795 i 267,595 nm) w zależności od zawartości analitu w próbce. Dla linii 267,595 nm stosowano dodatkowo przepływ argonu w trakcie atomizacji, aby zmniejszyć czułość oznaczeń. Zastosowano korekcję tła LSBC do eliminacji interferencji molekularnych PO oraz wodne roztwory wzorcowe do przeprowadzenia kalibracji. Wyniki uzyskane zaproponowaną procedurą są zgodne z wynikami uzyskanymi techniką ICP MS po mineralizacji próbek. Opracowaną procedurę zastosowano do zbadania rozkładu i akumulacji AuNPs w tkankach mysz.

Tab. 16. Przykłady zastosowania techniki SS HR CS GF AAS.

Ana-lit	Długość fali [nm]	Próbka	Modyfikator	Kalibracja	LOD [ $\mu\text{g/g}$ ]	Uwagi	Lit
Ag	328,068	CRM geologiczne	Brak	WRW dla gleb i osadów; CRM (WPR-1) dla skał i rud	-	Masy próbek 0,1–2,0 mg, prototyp spektrometru HR CS GF AAS, korekcja tła LSBC	(330)
Ag	338,289	Cząstki powietrza	Ru (permanentny)	WRW	0,5 $\mu\text{g/g}$	Masy próbek 0,06–0,36 mg, prototyp spektrometru HR CS GF AAS, kalibrację dla wodnych roztworów wzorcowych porównywano z kalibracją dla CRM (NIST SRM 1648)	(325)
As	193,696	Ryby, owoce morza	Pd + Mg	WRW	0,05 $\mu\text{g/g}$	Masy próbek 0,01–0,25 mg, wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi techniką ICP MS, techniką SS HR CS GF AAS można oznaczyć jedynie nieorganiczne formy arsenu	(306)
Au	242,795 267,595	Tkanki mysz	Pd	WRW	2 ng/g	Masy próbek 0,3–1,0 mg (tylko dla mózgu masa 3 mg), interferencje od fosforu (PO), korekcja tła LSBC, mniej czuła linia (267,595) oraz utrzymany przepływ gazu w trakcie atomizacji dla próbek wątroby i nerek	(310)
Cd	228,802	Węgiel	Ir (permanentny)	WRW	2 ng/g	Masy próbek 0,6–1,2 mg, prototyp spektrometru HR CS GF AAS, wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi technikami ETV ICP MS lub GF AAS po mineralizacji próbek	(305)
Co	240,725	Próbki biologiczne	Brak	WRW	5 ng/g	Prototyp spektrometru HR CS GF AAS	(337)
Cr	357,868	Rośliny lecznicze	Brak	WRW	3,3 ng/g	-	(338)
Cr	357,868	Farmaceutyki	Brak	WRW	2,9 ng/g	Masy próbek 0,2–7,5 mg,	(339)
Hg	253,652	Cząstki powietrza	Brak	WRW stabilizowane $\text{KMnO}_4$	40 ng/g	-	(326)
Hg	253,652	Polimery	$\text{KMnO}_4$	WRW	1,3 $\mu\text{g/g}$	Masy próbek 0,75–3,6 mg, prototyp spektrometru HR CS GF AAS	(340)
Pb	217,001	Materiały biologiczne	Ru (permanentny)	WRW	10 ng/g	Prototyp spektrometru HR CS GF AAS, porównanie kalibracji z CRM, korekcja tła LSBC	(341)
Pb	217,001	Węgiel	Brak	WRW	8 ng/g	Prototyp spektrometru HR CS GF AAS	(333)
Pb	283,306	Rośliny lecznicze	Pd	WRW	7,3 pg	Masy próbek około 0,5 mg, wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi techniką dozowania zawiesiny do spektrometru GF AAS	(342)
Pb	283,306	Próbki kosmetyczne (cienie do powiek, róż do policzków)	Pd/Mg	WRW	6 ng/g	Masy próbek 0,2–0,3 mg, korekcja tła LSBC, wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi techniką GF AAS po mineralizacji próbek	(322)

Pb	283,306 205,328	Próbki szkła	Pd/Mg	WRW	1,1,2 pg 201,6 pg	Masy próbek 0,03–0,6 mg	(343)
Pb	217,001	Produkty pirolizy biomasy	Brak	WRW	0,5 ng/g	Masy próbek 5–10 mg	(331)
Pb	283,306	Biomasa	Brak	WRW	6 ng/g	Masy próbek 0,05–1,5 mg	(331)
Sb	212,739	Cząstki powietrza	Ru (permanentny)	WRW	15 µg/g	Masy próbek 0,05–0,2 mg, prototyp spektrometru HR CS GF AAS	(327)
Se	196,026	Gleby	Ru (permanentny i roztwór)	WRW	30 ng/g	Korekcja tła LSB, wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi techniką HG GF AAS po mineralizacji próbek	(321)
Si	221,174	Próbki roślin	Rh (permanentny) + Pd + Mg	WRW	5,0 µg/g	Masy próbek 0,03–0,5 mg	(311)
Tl	276,787	Węgiel i CRM węglowy	Brak	WRW	10 ng/g	Prototyp spektrometru HR CS GF AAS, takie same wyniki z i bez rutenu lub palladu jako modyfikatora	(334)
Cd	228,802	Biomasa	Brak	–	1,1 ng/g 21 ng/g	Masy próbek 0,08–0,15 mg, sekwenyjna atomizacja (1500 i 2500 °C)	(344)
Cr	357,896	Garbniki	Brak	WRW	0,5 ng/g 0,17 ng/g	Maksymalna masa próbek 0,25 mg, sekwenyjna atomizacja (1500 i 2600 °C)	(307)
Cd	228,802	Produkty zbożowe	W–Ir	WRW	0,6 ng/g 0,5 µg/g	Równoczesne oznaczenie	(319)
Fe	228,726	Fasola, gleba	–	WRW	2 ng/g 4,5 µg/g	Równoczesne oznaczenie	(320)
Cd	228,802	Biała kapusta	–	–	–	Równoczesne oznaczenie	(316)
Ni	228,998	Biała kapusta	–	–	–	Równoczesne oznaczenie	(316)
Cd	228,802	Przyprawy	Pd + Mg dla Cd	WRW	0,2 ng/g 18 ng/g 7 ng/g	Masy próbek około 0,5 mg, wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi techniką ICP MS po mineralizacji próbek, dodatek powietrza w etapie pirolizy	(332)
Ni	232,003	Ropa naftowa	Pd	WRW	8 ng/g 1,2 µg/g	Masy próbek 0,6–8 mg, prototyp spektrometru HR CS GF AAS, równoczesne oznaczenie (piroliza 1300 °C, atomizacja 2650 °C)	(345)
V	318,540	Ostrygi	Pd	–	–	Równoczesne oznaczenie	(316)
Co	240,725	Nanourunki węglowe	–	–	86 ng Co 6 ng Fe 65 ng Ni	Masy próbek 0,1–0,5 mg, równoczesne oznaczenie	(314)
V	240,674						
Co	352,685						
Fe	352,604						
Ni	352,617						
Ni	352,454						
Co	283,393						
Fe	383,443						
Fe	383,245						



Ni	383,455					23 µg Pb			
Pb	383,306	Ropa naftowa	Brak		WRW	1 ng/g 0,6 µg/g		Masy próbek 0,1–4 mg, prototyp spektrometru HR CS GF AAS, równoczesne oznaczenie (piroliza 1400°C, atomizacja 2500 °C)	(346)
Cr	357,868	Polimery z urządzeń elektronicznych	Pd + Mg		WRW	0,060 µg/g 0,060 µg/g		Masy próbek 0,03–2,0 mg dla Cr i 0,03–1,5 mg dla Sb,	(313)
Fe	358,120				WRW	60 ng/g 3 ng/g		Masy próbek 0,05–0,50 mg, wyniki porównywano z GF AAS (bezpośrednio z ciał stałych)	(312)
Cr	427,480	Nawozy	Mg dla Cr		WRW	50 ng/g 30 ng/g 900 ng/g			
Tl	276,786				WRW	n.w			
Cr	357,869				WRW dla Cu, Fe, Mo i Ni;	30 ng/g 40 ng/g 6 ng/g 10 ng/g			
Cu	324,754				CRM (NIST SRM 1635) dla Cr, Mn i V			Prototyp spektrometru HR CS GF AAS, korekcja tła LSBC	(315)
Fe	344,099								
Mn	344,388								
Mo	403,076	Węgiel aktywny i sadza	–						
Ni	313,259								
Ni	232,003								
Ni	232,138								
V	318,540								
Cu	327,3960	Nawozy	KMnO <sub>4</sub> dla Hg		WRW	0,4 µg/g 19 µg/g 1,4 ng/g		Masy próbek 0,1–1,0 mg	(335)
Hg	249,2146								
Hg	253,6521								
Cu	217,894	Mąka	Brak		WRW	0,03 µg/g 0,11 µg/g		Masy próbek 0,1–1,5 mg, równoczesne oznaczenie (piroliza 1400°C, atomizacja 2400 °C)	(347)
Fe	217,812								
Cu	324,754								
Mo	216,509	Cząstki powietrza	Ru (permanentny) dla Sb		WRW	15 µg/g		Wyniki porównano z wynikami uzyskanymi techniką GF AAS po mineralizacji próbek	(328)
Sb	313,259								
Sb	212,739								
Fe	232,036	Polimery	Pd i H <sub>2</sub> (podczas pirolizy)		WRW	221 ng/g 9,6 ng/g		Masy próbek 1–10 mg, równoczesne oznaczenie (piroliza 800°C, atomizacja 2300 °C), wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi technikami ICP OES i ICP MS po mineralizacji próbek	(348)
Ni	232,003								
Fe	232,036	Rośliny i porosty	Brak		WRW	400 25		Masy próbek 0,1–0,5 mg, równoczesne oznaczenie (piroliza 1200°C, atomizacja 2600 °C), wyniki porównywano z F AAS (dla Fe) i GF AAS (dla Ni) po mineralizacji próbek, korekcja LSBC	(323)
Ni	232,003								
Mo	319,397	Mocznik na bibule filtracyjnej	Pt		Roztwory moczu ze znaną ilością analitów	1,5 µg/L 6,5 µg/L		Równoczesne oznaczenie	(349)
Ti	319,200								
Mo	313,259	Gleby	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dla Ni		WRW i CRM	0,0082 ng		Masy próbek 0,1–0,2 mg, równoczesne oznaczenie co i V (piroliza 1500°C,	(350)

Ni	341,477 341,347 304,400 304,355 304,494		i NH <sub>4</sub> F dla Co i V	dla Co	0,021 ng 1,8 ng 0,044 ng 0,43 ng 0,59 ng	atomizacja 2650 °C)	
Mn	403,076	Mięso ryb, ostrygi i wątroba bydła	-	WRW i CRM NIST 1566b	0,005 0,002 0,1	Masy próbek 0,08–0,7 mg, WRW dla Mn, CRM dla Ni i Rb, dla oznaczeń Ni stosowano korekcję LSBC	(351)
Ni	231,096						
Rb	420,018						
Pd	351,694	Katalizatory samochodowe	NH <sub>4</sub> F·HF	CRM ERM®- EB504	6,5 µg/g 8,3 µg/g 9,3 µg/g	Masy próbek 0,05–0,20 mg, równoczesne oznaczanie Pt i Rh, wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi techniką ICP OES po mineralizacji próbek	(336)
Pt	244,006						
Rh	244,034						
Pd	360,955						
Rh	361,247	Aktywne składniki farmaceutyczne	-	WRW	80 ng/g 150 ng/g 100 ng/g	Masy próbek 1–5 mg, równoczesne oznaczanie Pt i Rh oraz Pd i Rh, wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi techniką ICP MS po mineralizacji próbek	(336)
Pt	244,006						
Rh	244,034						
Sb	217,582	Pył drogowy	Ru (permanentny) dla Sb	WRW	15 µg/g 0,05 µg/g	Masy próbek około 0,2 mg	(329)
Mo	313,259						

WRW – wodne roztwory wzorcowe, n.w – nie wykryto

**Część**

**doświadczalna**

## 4. Stosowana aparatura, odczynniki oraz próbki rzeczywiste

### 4.1 Aparatura

- ✓ Wysokorozdzielczy spektrometr absorpcji atomowej ContrAA 700, firmy Analytik Jena AG (Jena, Niemcy). Przyrząd ten wyposażony jest w źródło promieniowania ciągłego – krótkoświetlową lampę ksenonową, która pracuje w trybie „hot – spot”. Układ optyczny stanowi podwójny monochromator typu Echelle (DEMON), składający się z pryzmatu oraz siatki dyfrakcyjnej typu Echelle. Układ detekcji stanowi liniowa matryca diodowa CCD. Spektrometr wyposażony jest również w automatyczny podajnik do bezpośredniej analizy próbek stałych z wbudowaną mikrowagą i modułem dozującym ciecze.
- ✓ Spektrometr absorpcji atomowej SpectrAA 880Z (Varian) z przystawką do atomizacji elektrotermicznej (GTA) oraz automatycznym dozownikiem próbek; korekcja tła z wykorzystaniem efektu Zeemana
- ✓ Spektrometr absorpcji atomowej SpectrAA 880Z (Varian) z atomizerem płomieniowym; korekcja tła z wykorzystaniem lampy deuterowej
- ✓ Lampy z katodą wnątkową (HCL) do oznaczania platyny, palladu, złota i rutenu (Varian)
- ✓ Kuwety grafitowe (Varian lub Perkin Elmer)
- ✓ Wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy Quanta 3D FEG firmy FEI z detektorem EDS (Bruker AXS)
- ✓ 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)
- ✓ Spektrometr FTIR Nicolet 8700A (Thermo Scientific)
- ✓ Mikroskop ramanowski inVia Reflex (Renishaw)
- ✓ Analizator CHN 2400 (Perkin Elmer)
- ✓ Analizator ASAP 2405 (Micromeritics)
- ✓ Mikroskop elektronowy LEO SEM 1430 V
- ✓ Mineralizator Mars 5 (CEM)
- ✓ pH-metr CP-401 (ELMETRON)
- ✓ Waga laboratoryjna (Sartorius)
- ✓ Wytrząsarka mechaniczna termostatowana (Elpan)
- ✓ Suszarka laboratoryjna (Zelmer)
- ✓ Mieszadła magnetyczne

- ✓ Wirówka MPW – 50 (Mechanika Precyzyjna)
- ✓ Elektroniczne pipety o zmiennej pojemności TransferPette (Brand)
- ✓ System do oczyszczania wody Milli-Q (Millipore)
- ✓ Szklany, plastikowy i metalowy sprzęt laboratoryjny

## 4.2 Odczynniki i materiały

- ✓ Wielościenne nanorurki węglowe SigmaAldrich
- ✓ Roztwory wzorcowe:
  - wzorzec platyny 1000 mg/L SCP Science
  - wzorzec palladu 1000 mg/L SCP Science
  - wzorzec rutenu 1000 mg/L SCP Science
  - wzorzec złota 1000 mg/L SCP Science
- ✓ Odczynniki do modyfikacji CNTs:
  - etylenodiamina (EDA) POCh
  - (3-aminopropyl)trietoksysilan (APTES) ABCR
  - N-[3 (trimetoksysililo)propyl]etylenodiamina (TMPED) ABCR
  - N-[3-(trimetoksysililo)propyl]dietylenotriamina (TMPDET) ABCR
  - (3-mercaptopropyl)trimetoksysilan (MPTMS) ABCR
- ✓ Inne odczynniki:
  - tetrachloroplatynian(II) potasu (cz.d.a.) (Sigma-Aldrich)
  - kwas azotowy(V) 65% Suprapur Merck
  - kwas chlorowodorowy 36% Suprapur Merck
  - wodorotlenek sodu (cz.d.a.) (Merck)
  - chlorek sodu (cz.d.a.) ACROS Organics
  - azotan(V) potasu (cz.d.a.) POCh
  - toluen POCh
  - etanol 99,8% POCh
  - N,N'-dicykloheksylokarbodiimid (DCC) Acros Organics
  - dimetyloformamid (DMF) POCh
  - butyloamina POCh
  - tiomocznik (cz.d.a.) POCh
  - argon (5N) AirProducts
- ✓ Próbkki materiałów geologicznych POLK-1 (szare łupki ilaste) i POLK-2 (czerwone łupki dolomityczne) pozyskane z Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie

## Część doświadczalna

✓ Certyfikowane materiały odniesienia:

- SARM-7

Mintek

- BCR-723

IRMM

- UMT-1

CANMET-MMSL

- WPR-1

CANMET- MMSL

## 5. Stosowane procedury

### 5.1 Modyfikacja chemiczna nanorurek węglowych

W badaniach adsorpcji oraz wzbogacenia jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) oraz Au(III) z zastosowaniem modyfikowanych nanorurek węglowych zastosowano handlowo dostępne wielościennie nanorurki węglowe o zawartości węgla > 95 %, średnicy zewnętrznej 6–9 nm i długości 5µm. Ponieważ niemodyfikowane nanorurki węglowe wykazują silnie hydrofobowy charakter oraz niewielką reaktywność, w celu ich zastosowania do celów analitycznych, zostały one utlenione i poddane modyfikacji chemicznej.

Utlenianie CNTs przeprowadzono:

- ✓ 8 mol/L kwasem azotowym(V) – odważono 2 g CNTs i zalano 50 mL 8 mol/L roztworu HNO<sub>3</sub>, otrzymaną zawiesinę wytrząsano w temperaturze 25 °C przez 12 godzin,
- ✓ 14,5 mol/L kwasem azotowym(V) – odważono 1 g CNTs i zalano 50 mL 14,5 mol/L roztworu HNO<sub>3</sub>, zawiesinę ogrzewano w temperaturze wrzenia kwasu azotowego(V) przez 2 godziny.

Następnie zawiesiny odsączono, ciało stałe przemyto wodą destylowaną do momentu uzyskania obojętnego odczynu przesącza i wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80 °C do stałej masy.

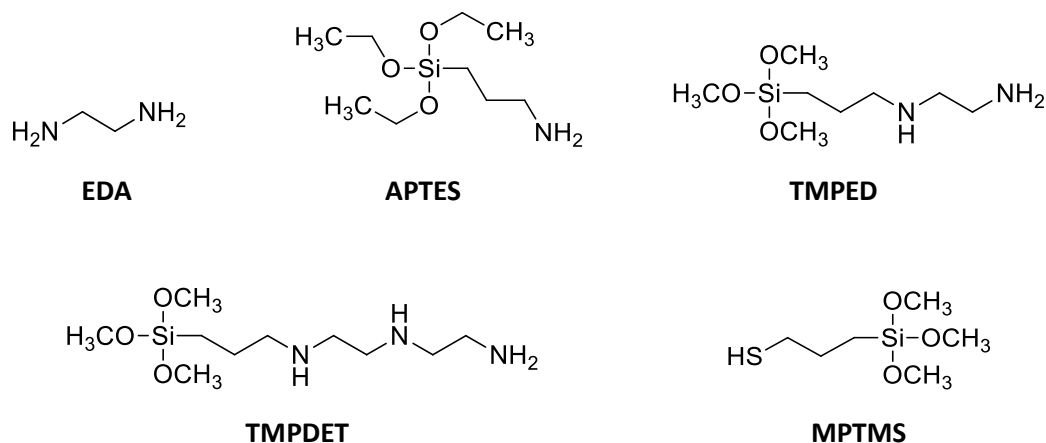
Utlenione 14,5 mol/L roztworem kwasu azotowego(V) nanorurki węglowe poddano modyfikacji chemicznej polegającej na wprowadzeniu na ich powierzchnię grup funkcyjnych aminowych i tiolowych. Do tego celu zastosowano następujące odczynniki:

- ✓ etylenodiamina (EDA),
- ✓ 3-aminopropylotrietoksylan (APTES),
- ✓ N-[3 (trimetoksylilo)propylo]etylenodiamina (TMPED),
- ✓ N-[3-(trimetoksylilo)propylo]dietylenotriamina (TMPDET),
- ✓ 3-mercaptopropylotrimetoksylan (MPTMS).

Wzory powyższych związków chemicznych przedstawiono na Rys. 22.

W celu przeprowadzenia procesu modyfikacji etylenodiaminą odważono 3 g utlenionych 14,5 mol/L roztworem kwasu azotowego(V) nanorurek węglowych i dodano do nich 0,4 g DCC, 90 mL DMF oraz 0,02 mol etylenodiaminy. DMF pełnił rolę rozpuszczalnika, a DCC zapewniał bezwodne środowisko reakcji. Tak przygotowaną zawiesinę ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze 50 °C przez 24 h, a następnie przemyto rozpuszczalnikiem i wysuszono do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80 °C. W celu przeprowadzenia modyfikacji pozostałymi odczynnikiemami, na każde 1,5 g utlenionych wcześniej

CNTs dodano 90 mL toluenu, 0,01 mola odczynnika modyfikującego oraz 0,15 mL butyloaminy jako katalizatora. Powstałą zawiesinę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 2,5 godziny, sączono, a uzyskane ciało stałe przemywano toluenem i alkoholem etylowym. Następnie materiały suszono do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80 °C.



Rys. 22. Wzory chemiczne związków stosowanych do modyfikacji CNTs.

W celu uproszczenia nazewnictwa, w dalszej części pracy, przyjęto następujące oznaczenia modyfikowanych nanorurek węglowych:

- ✓ nanorurki modyfikowane 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  – CNTs-8;
- ✓ nanorurki modyfikowane 14,5 mol/L  $\text{HNO}_3$  – CNTs-14,5;
- ✓ nanorurki modyfikowane 14,5 mol/L  $\text{HNO}_3$  i EDA – CNTs-EDA;
- ✓ nanorurki modyfikowane 14,5 mol/L  $\text{HNO}_3$  i APTES – CNTs-APTES;
- ✓ nanorurki modyfikowane 14,5 mol/L  $\text{HNO}_3$  i TMPED – CNTs-TMPED;
- ✓ nanorurki modyfikowane 14,5 mol/L  $\text{HNO}_3$  i TMPDET – CNTs-TMPDET;
- ✓ nanorurki modyfikowane 14,5 mol/L  $\text{HNO}_3$  i MPTMS – CNTs-MPTMS.

## 5.2 Oznaczanie Pt, Pd, Ru i Au techniką GF AAS

### 5.2.1 Warunki aparaturowe

Oznaczanie Pt, Pd, Ru i Au w roztworach wyjściowych stosowanych do sporządzania układów adsorpcyjnych oraz w roztworach uzyskanych po przeprowadzeniu procesu adsorpcji prowadzono technikami GF AAS i F AAS. Technikę F AAS stosowano w celu uniknięcia konieczności wykonywania wielokrotnych rozcieńczeń, w przypadku roztworów zawierających duże stężenia badanych pierwiastków. Oznaczenia z wykorzystaniem techniki GF AAS prowadzono z zastosowaniem spektrometru absorpcji atomowej SpectrAA 880Z z atomizacją w piecu grafitowym i korekcją tła z wykorzystaniem efektu Zeemana. Atomizację prowadzono



## Część doświadczalna

z powierzchni kuwety grafitowej pokrytej warstwą grafitu pirolitycznego. Zastosowano czas integracji sygnału wynoszący 3 sekundy. Do kuwety grafitowej dozowano każdorazowo 10  $\mu\text{L}$  próbki. Oznaczenia techniką F AAS prowadzono z zastosowaniem spektrometru absorpcji atomowej SpectrAA 880Z wyposażonego w palnik powietrze-acetylen. W Tab. 17 zebrano parametry pracy spektrometru SpectrAA 880Z stosowane w trakcie oznaczania platyny, palladu, rutenu i złota techniką GF AAS. Programy temperaturowe stosowane w technice GF AAS do oznaczania tych pierwiastków przedstawiono w Tab. 18.

Tab. 17. Parametry aparaturowe stosowane w oznaczeniach techniką GF AAS przy użyciu spektrometru Varian SpectrAA 880Z.

Pierwiastek	Długość fali [nm]	Szczelina [nm]	Prąd lampy [mA]
Platyna	265,9	0,5	10,0
Pallad	244,8	0,2	5,0
Ruten	349,9	0,2	8
Złoto	242,8	0,2	8

Część doświadczalna

Tab. 18. Programy temperaturowe stosowane w oznaczeniach techniką GF AAS przy użyciu spektrometru Varian SpectraAA 880Z.

Etap	Temperatura [°C]	Czas utrzymania temp. końcowej etapu [s]	Przepływ Ar [L/min]
<b>Pt</b>			
Suszenie	85	5	3
	95	40	3
	120	10	3
Spopielanie	1 200	5	3
	1 200	1	3
	1 200	2	0
Atomizacja	2 700	1,3	0
	2 700	2	0
Czyszczenie	2 700	2	3
<b>Pd</b>			
Suszenie	85	5	3
	95	40	3
	120	10	3
Spopielanie	1 000	5	3
	1 000	1,4	3
	1 000	2	0
Atomizacja	2 650	1,3	0
	2 650	2	0
Czyszczenie	2 650	2	3
<b>Ru</b>			
Suszenie	85	5	3
	95	40	3
	120	10	3
Piroliza	1200	5	3
	1200	1	3
	1200	2	0
Atomizacja	2600	1,2	0
	2600	2	0
Czyszczenie	2600	2	3
<b>Au</b>			
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

### 5.2.2 Parametry analityczne

Oznaczanie Pt, Pd, Ru i Au w roztworach wyjściowych stosowanych do sporządzania układów adsorpcyjnych oraz w roztworach uzyskanych po przeprowadzeniu procesu adsorpcji

przeprowadzono głównie z zastosowaniem techniki GF AAS. W związku z różnicami w czułości tej techniki pomiarowej w stosunku do oznaczanych metali, wyznaczono jej podstawowe parametry analityczne, tj. zakresy robocze krzywych kalibracyjnych, granice wykrywalności (LOD), granice oznaczalności (LOQ) oraz czułości (masy charakterystyczne) dla każdego oznaczanego pierwiastka. Dla każdego roztworu wzorcowego pomiary prowadzono w pięciu powtórzeniach. Dla techniki GF AAS, pomimo możliwości uzyskania bardziej korzystnych parametrów analitycznych w przypadku pomiaru absorbancji maksymalnej (wysokości piku), do pomiarów stosowano absorbancję integralną (pole powierzchni pod pikiem). Wartość absorbancji maksymalnej zależy od składników matrycy próbki, które mogą wpływać na szybkość powstawania i dyfuzji wolnych atomów. Mając na uwadze możliwość oznaczenia Pt, Pd, Ru i Au w próbkach środowiskowych po etapie wzbogacenia z zastosowaniem modyfikowanych CNTs techniką GF AAS, jako sposób integracji sygnału analitycznego wybrano absorbancję integralną. Pomiar absorbancji integralnej zależy głównie od efektywności procesu atomizacji, a w mniejszym stopniu od składu matrycowego.

Wartości LOD i LOQ wyznaczono na podstawie odchylenia standardowego pomiaru absorbancji ślepej próby dla pięciu pomiarów i kąta nachylenia prostoliniowego odcinka krzywej kalibracyjnej, stosując następujące zależności (352):

$$LOD = \frac{Y_{\text{śl}} + 3SD}{a}$$

$$LOQ = \frac{Y_{\text{śl}} + 10SD}{a}$$

gdzie:  $SD$  – odchylenie standardowe wyników dla serii ślepych prób,  $a$  – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej,  $Y_{\text{śl}}$  – wartość średnia absorbancji dla ślepej próbki.

Masę charakterystyczną, czyli masę analitu, wyrażoną w pg, dla której mierzona absorbancja wynosi 0,0044 jednostek, wyliczono stosując następującą zależność:

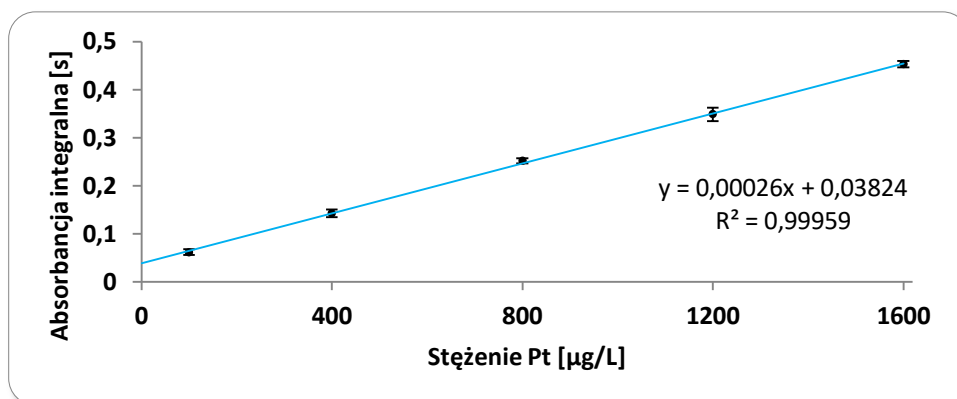
$$m_0 = \frac{C_{\text{wzorca}} \cdot V_{\text{wzorca}} \cdot 0,0044}{A_{\text{wzorca}}}$$

gdzie:  $m_0$  – masa charakterystyczna [pg],  $C_{\text{wzorca}}$  – stężenie wzorca [ $\mu\text{g/L}$ ],  $V_{\text{wzorca}}$  – objętość wzorca [ $\mu\text{L}$ ],  $A_{\text{wzorca}}$  – wartość średnia absorbancji dla wzorca.

Uzyskane prostoliniowe zakresy krzywych kalibracyjnych oraz podstawowe parametry stosowanej techniki pomiarowej dla Pt, Pd, Ru i Au przedstawiono na Rys. 23–26 oraz w Tab. 19–23.

## Część doświadczalna

### Platyna

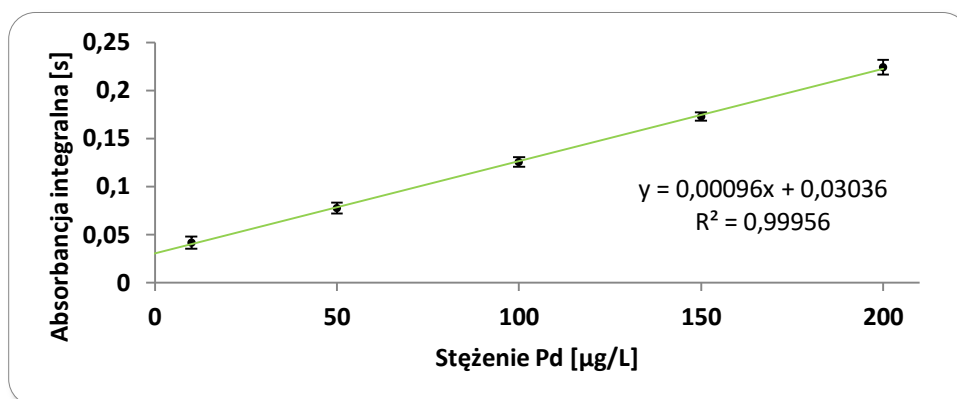


Rys. 23. Prostoliniowy zakres krzywej kalibracyjnej dla Pt uzyskany techniką GF AAS.

Tab. 19. Parametry analityczne uzyskane podczas oznaczania Pt techniką GF AAS.

Parametr	
Równanie prostej	$y = 0,00026x + 0,04180$
Współczynnik $R^2$	0,99959
Granica wykrywalności [µg/L]	30,0
Granica oznaczalności [µg/L]	44,7
Masa charakterystyczna [pg]	155
Zakres roboczy [µg/L]	100–1600

### Pallad



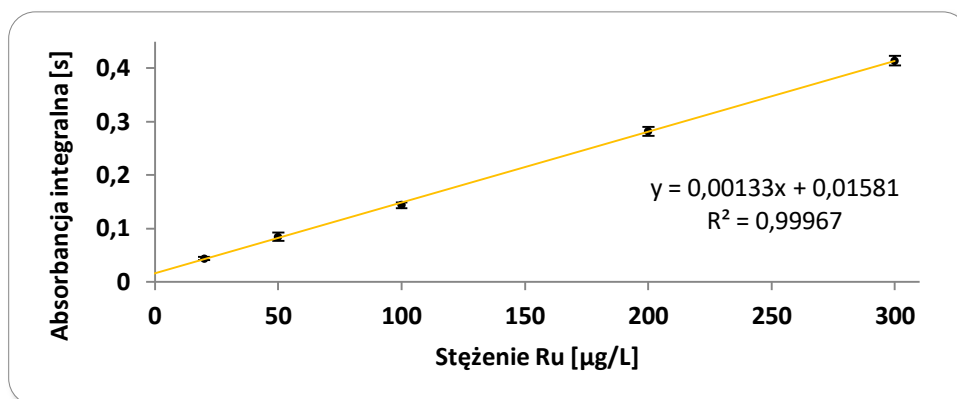
Rys. 24. Prostoliniowy zakres krzywej kalibracyjnej dla Pd uzyskany techniką GF AAS.

Tab. 20. Parametry analityczne uzyskane podczas oznaczania Pd techniką GF AAS.

Parametr	
Równanie prostej	$y = 0,00096x + 0,03036$
Współczynnik $R^2$	0,99956
Granica wykrywalności [µg/L]	3,72
Granica oznaczalności [µg/L]	6,24
Masa charakterystyczna [pg]	40,0
Zakres roboczy [µg/L]	10–200

## Część doświadczalna

### Ruten

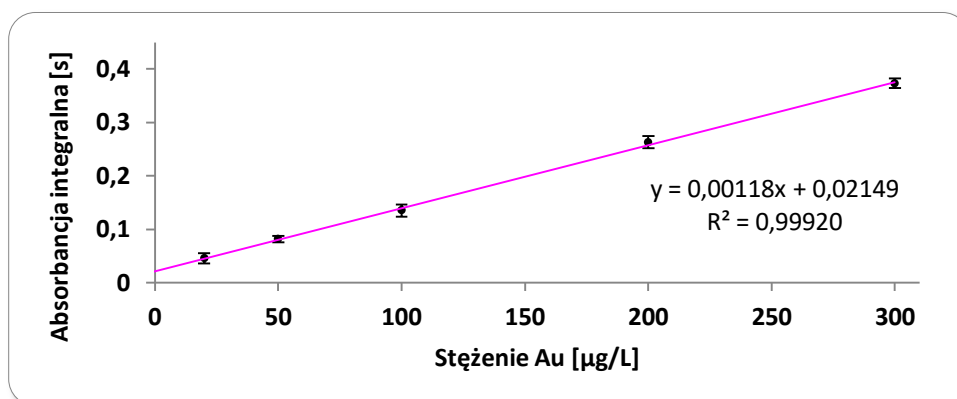


Rys. 25. Prostoliniowy zakres krzywej kalibracyjnej dla Ru uzyskany techniką GF AAS.

Tab. 21. Parametry analityczne uzyskane podczas oznaczania Ru techniką GF AAS.

Parametr	
Równanie prostej	$y = 0,00133x + 0,01581$
Współczynnik $R^2$	0,99967
Granica wykrywalności [ $\mu\text{g/L}$ ]	5,59
Granica oznaczalności [ $\mu\text{g/L}$ ]	7,27
Masa charakterystyczna [ $\text{pg}$ ]	31,5
Zakres roboczy [ $\mu\text{g/L}$ ]	20–300

### Złoto



Rys. 26. Prostoliniowy zakres krzywej kalibracyjnej dla Au uzyskany techniką GF AAS.

Tab. 22. Parametry analityczne uzyskane podczas oznaczania Au techniką GF AAS.

Parametr	
Równanie prostej	$y = 0,00118x + 0,002052$
Współczynnik $R^2$	0,9998
Granica wykrywalności [ $\mu\text{g/L}$ ]	5,38
Granica oznaczalności [ $\mu\text{g/L}$ ]	8,70
Masa charakterystyczna [ $\text{pg}$ ]	35,1
Zakres roboczy [ $\mu\text{g/L}$ ]	20–300

### **5.3 Przygotowywanie i przechowywanie roboczych roztworów pierwiastków śladowych oraz czyszczenie naczyń laboratoryjnych**

Robocze roztwory wzorcowe jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) przygotowywano poprzez odpowiednie rozcieńczenie handlowo dostępnych roztworów wzorcowych i przechowywano je w naczyniach szklanych ze względu na możliwość adsorpcji tych jonów na powierzchni tworzywa sztucznego. Rozcieńczenia prowadzono kilkakrotnie, aż do osiągnięcia stężeń z zakresu prostoliniowego przebiegu krzywych kalibracyjnych. Do sporządzania roboczych roztworów wzorcowych wykorzystywano 5% kwas chlorowodorowy wysokiej czystości (Suprapur, Merck). Roztwory o stężeniu powyżej 10 mg/L przechowywano maksymalnie przez 30 dni ze względu na ich ograniczoną trwałość, a roztwory o niższych stężeniach przygotowywano w dniu pomiarów.

Roztwory robocze jonów Pt(IV), Pd(II), Ru(III) i Au(III) stosowane do badania procesów adsorpcji sporządzano poprzez etapowe rozcieńczanie wodą destylowaną handlowo dostępnych roztworów wzorcowych. Roztwory robocze jonów Pt(II) sporządzano przez rozpuszczanie handlowo dostępnego tetrachloroplatynianu(II) sodu w 0,1 mol/L roztworze HCl. Wszystkie roztwory przeznaczone do optymalizacji procesu adsorpcji sporządzano w naczyniach szklanych, bezpośrednio przed ich wykorzystaniem z uwagi na bardzo małą trwałość wynikającą z ich względnie wysokiego pH.

W trakcie oznaczeń stosowano jednorazowe, polietylenowe naczynia Eppendorfa. W celu zminimalizowania efektu pamięci, który wynika z możliwości adsorpcji jonów oznaczanych pierwiastków na ścianach kapilary automatycznego dozownika próbek do kuwety grafitowej, oznaczenia wykonywano w sposób pozwalający na uniknięcie długotrwałego przebywania roztworów w kapilarze dozującej, a w pierwszej kolejności oznaczano roztwory o niskiej zawartości analitu, stopniowo zwiększając jego stężenie. W przypadku konieczności oznaczenia mniejszego stężenia analitu po zadozowaniu próbki lub wzorca o jego wyższej zawartości stosowano dodatkowy etap płukania kapilary dozującej.

Naczynia szklane czyszczono wodą destylowaną, a następnie moczo w 5 mol/L roztworze kwasu azotowego(V) przez 24 godziny, wielokrotnie płukano wodą destylowaną i suszono. Naczynia teflonowe stosowane do mineralizacji czyszczono 7 mol/L roztworem kwasu azotowego(V) przez ogrzewanie z zastosowaniem pieca mikrofalowego według programu zalecanego przez producenta aparatu. Następnie płukano je wielokrotnie wodą destylowaną i suszono.

Naczynia kwarcowe stosowane do odparowywania roztworów próbek rzeczywistych z kwasem chlorowodorowym oczyszczano poprzez 30–minutowe gotowanie w wodzie królewskiej. Następnie naczynia wielokrotnie płukano wodą destylowaną i suszono.

#### 5.4 Procedury roztwarzania próbek

Wybrane próbki rzeczywiste oraz certyfikowane materiały odniesienia: SARM-7 (materiał geologiczny), BCR-723 (pył drogowy), WPR-1 (materiał geologiczny), UMT-1 (materiał geologiczny) oraz rzeczywiste próbki geologiczne zmineralizowano w układzie zamkniętym wspomaganym energią mikrofalową z zastosowaniem mineralizatora mikrofalowego MARS 5 firmy CEM (USA).

W naczyniach teflonowych mineralizatora odważano po około 0,5 g próbek z dokładnością do 0,00001 g z zastosowaniem wagi analitycznej firmy Sartorius (Niemcy) i następnie dodano po 7 mL wody królewskiej. Równolegle przygotowano roztwory ślepej próby. Naczynia pozostawiano na noc w celu przeprowadzenia wstępnego utleniania substancji organicznej, następnie zamykano i umieszczano w piecu mikrofalowym. Mineralizację prowadzono trzykrotnie (w celu zapewnienia ilościowej ekstrakcji analitów do fazy ciekłej) według programu przedstawionego w Tab. 23. Po zakończeniu procesu mineralizacji, naczynia zostały ochłodzone w celu osiągnięcia wartości temperatury i ciśnienia umożliwiających ich bezpieczne otwarcie.

Tab. 23. Warunki mineralizacji wspomaganej energią mikrofalową CRMs i próbek geologicznych.

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

## 6. Charakterystyka modyfikowanych nanorurek węglowych

### 6.1 Analiza elementarna

W celu określenia efektywności procesu utleniania i modyfikacji nanorurek węglowych związkami zawierającymi grupy aminowe, wykonano analizę elementarną. Analiza została przeprowadzona na analizatorze CHN 2400 firmy Perkin-Elmer. Za jego pomocą, dzięki wysokotemperaturowemu spalaniu próbek, oznaczono procentową zawartość węgla, wodoru i azotu. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 24. Dla utlenionych nanorurek węglowych podano również zawartość procentową tlenu jako różnicę pomiędzy 100% a zawartością pozostałych składników. Z przedstawionych danych można wywnioskować, że bardziej efektywne jest utlenianie nanorurek węglowych za pomocą 14,5 mol/L kwasu azotowego(V), niżeli 8 mol/L kwasu azotowego(V). Modyfikowanie nanorurek węglowych monomerami zawierającymi różne ilości grup aminowych przyczynia się do zróżnicowanej procentowej zawartości azotu. Można zauważyć prawidłową zależność – wraz ze wzrostem ilości grup aminowych w monomerze modyfikującym, wzrasta zawartość azotu w modyfikowanych nanorurkach węglowych.

Tab. 24. Procentowa z zawartość pierwiastków w modyfikowanych CNTs oznaczona metodą CHN.

Symbol materiału	%C	%H	%N	%O
CNTs-8	95,19	0,08	0,53	4,2
CNTs-14,5	87,79	0,22	0,48	11,51
CNTs-EDA	86,76	0,98	3,42	-
CNTs-APTES	72,50	1,87	2,66	-
CNTs-TMPED	69,78	2,81	5,95	-
CNTs-TMPDET	70,95	2,82	6,56	-

### 6.2 Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu

W Tab. 25 zestawiono parametry struktury porowatej badanych nanorurek węglowych, uzyskane w wyniku analizy izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (Rys. 27). Pomiary wykonano, stosując analizator ASAP 2405 firmy Micromeritics. Powierzchnię właściwą ( $S_{\text{BET}}$ ) wyznaczono na podstawie równania BET, średni rozmiar porów ( $d_{\text{BJH}}$ ) obliczono z wykorzystaniem metody BJH, zaś całkowitą objętość porów ( $V_p$ ) określono, przeliczając ilość adsorbentu zaadsorbowanego przy względnym ciśnieniu 0,99 na objętość ciekłego adsorbentu. Z przedstawionych wyników można wywnioskować, że proces utleniania nanorurek węglowych nie wpływa znacząco na ich powierzchnię właściwą. Ponadto, utlenianie



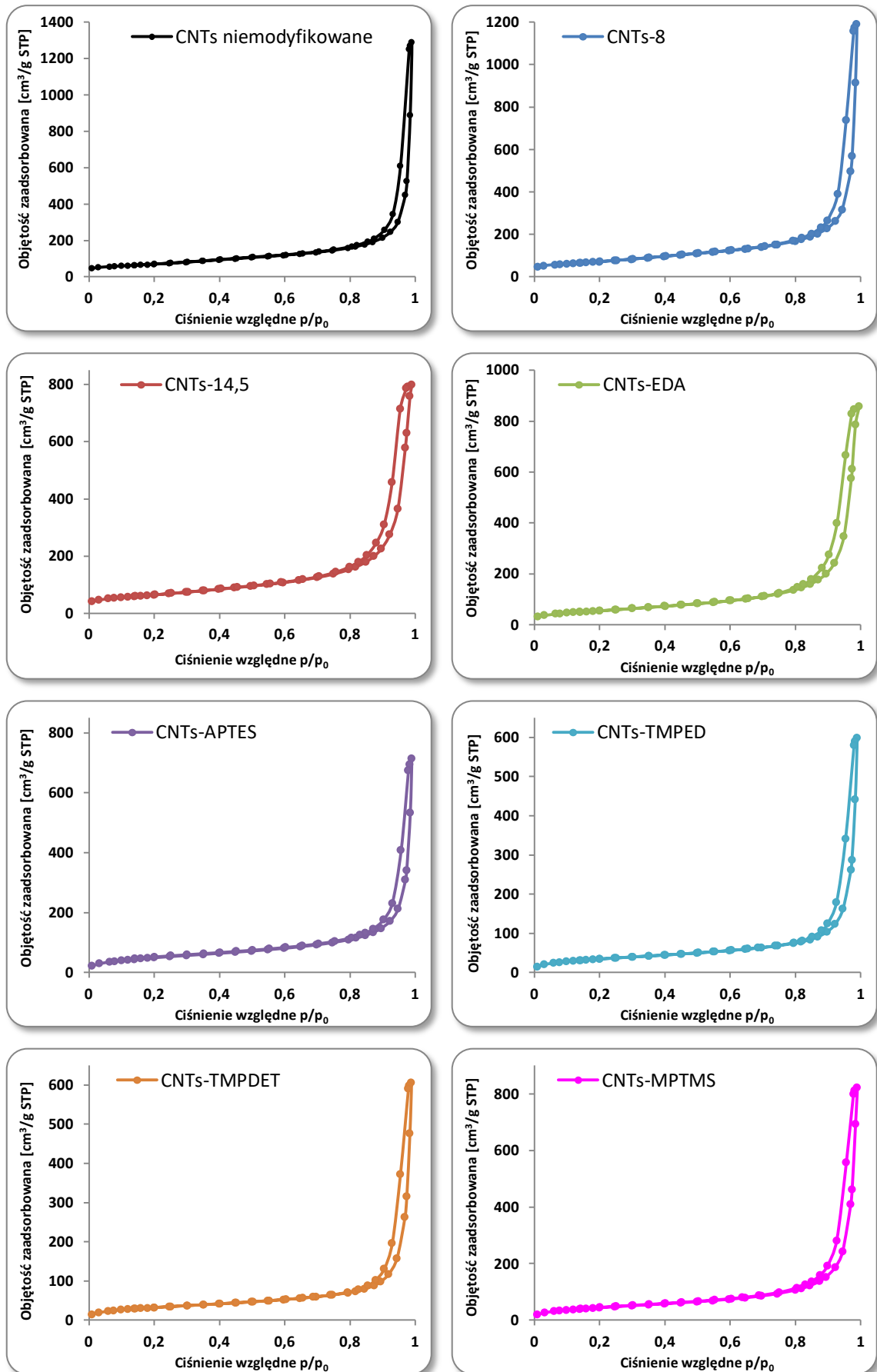
nanorurek węglowych kwasem azotowym(V) przyczynia się do zmniejszenia objętości i średnicy porów. Zmiany te prawdopodobnie są wynikiem częściowego zablokowania mezoporów przez wprowadzone powierzchniowe grupy tlenowe, a także innego wzajemnego rozmieszczenia nanorurek węglowych względem siebie, wynikającego z utworzenia między nimi wiązań wodorowych. Modyfikacja już utlenionych nanorurek węglowych powoduje zauważalny spadek powierzchni właściwej (232 m<sup>2</sup>/g dla CNTs-14,5 oraz 120 m<sup>2</sup>/g dla CNTs-TMPDET) i całkowitej objętości porów (1,23 cm<sup>3</sup>/g dla CNTs-14,5 oraz 0,94 cm<sup>3</sup>/g dla CNTs-TMPDET) oraz zwiększenie średnicy porów (21,3 nm dla CNTs-14,5 oraz 31,8 nm dla CNTs-TMPDET). Jednoczesny spadek powierzchni właściwej i objętości porów dla utlenionych nanorurek węglowych poddanych dalszej modyfikacji może być związany z wypełnieniem mikroporów przez wprowadzone powierzchniowe grupy funkcyjne. Z kolei wzrost średnicy porów otrzymanych materiałów węglowych prawdopodobnie wynika z ekspansji mezoporów przez powierzchniowe grupy funkcyjne o dużych rozmiarach. Poza tym zaobserwowano, że wzrost liczby grup aminowych w odczynniku modyfikującym indukował większe zmiany w porowatości badanych materiałów.

Tab. 25. Parametry struktury porowatej nanorurek węglowych.

	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	d <sub>BJH</sub> [nm]
CNTs	248	2,00	31,2
CNTs-8	256	1,85	27,4
CNTs-14,5	232	1,23	21,3
CNTs-EDA	203	1,33	24,8
CNTs-APTES	185	1,10	25,3
CNTs-TMPED	129	0,92	30,1
CNTs-TMPDET	120	0,94	31,8
CNTs-MPTMS	165	1,27	29,3

Na Rys. 27 przedstawiono izotermy adsorpcji/desorpcji azotu uzyskane dla badanych nanorurek węglowych. Analiza kształtu izoterm umożliwia opisanie struktury uzyskanych materiałów węglowych. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC, każdą z przedstawionych poniżej zależności sklasyfikowano jako izotermę typu IVa z pętlą histerezy typu H1. (353). Typ IVa izotermy jest charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych. Mała wartość adsorpcji przy niskich wartościach ciśnień względnych oraz ostry skok wielkości adsorpcji dla p/p<sub>0</sub> równego około 0,9 potwierdzają występowanie mezoporów o dużej średnicy, co jest zgodne z danymi przedstawionymi w Tab. 26.

Część doświadczalna

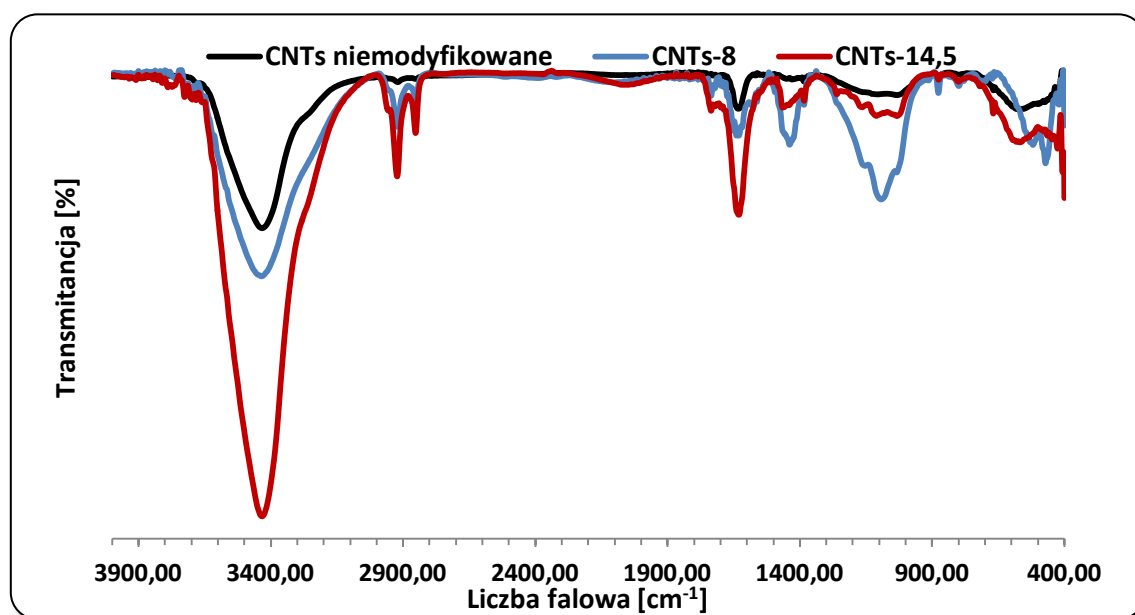


Rys. 27. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla CNTs.

### 6.3 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

W celu określenia rodzaju grup funkcyjnych obecnych w strukturze modyfikowanych CNTs wykonano badania z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni. Widma transmisyjne FTIR modyfikowanych CNTs uzyskano przy użyciu spektrometru FTIR Nicolet 8700A w zakresie  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  przy rozdzielczości  $4\text{ cm}^{-1}$ . Mieszaninę złożoną z bromku potasu i próbek CNTs rozcierano w moździerzu agatowym, a następnie formowano z niej pastylki w prasie hydraulicznej. Tło eliminowano automatycznie. Na Rys. 28 przedstawiono widma transmisyjne nanorurek niemodyfikowanych i utlenionych, a na Rys. 29 widma transmisyjne nanorurek modyfikowanych grupami aminowymi i tiolowymi.

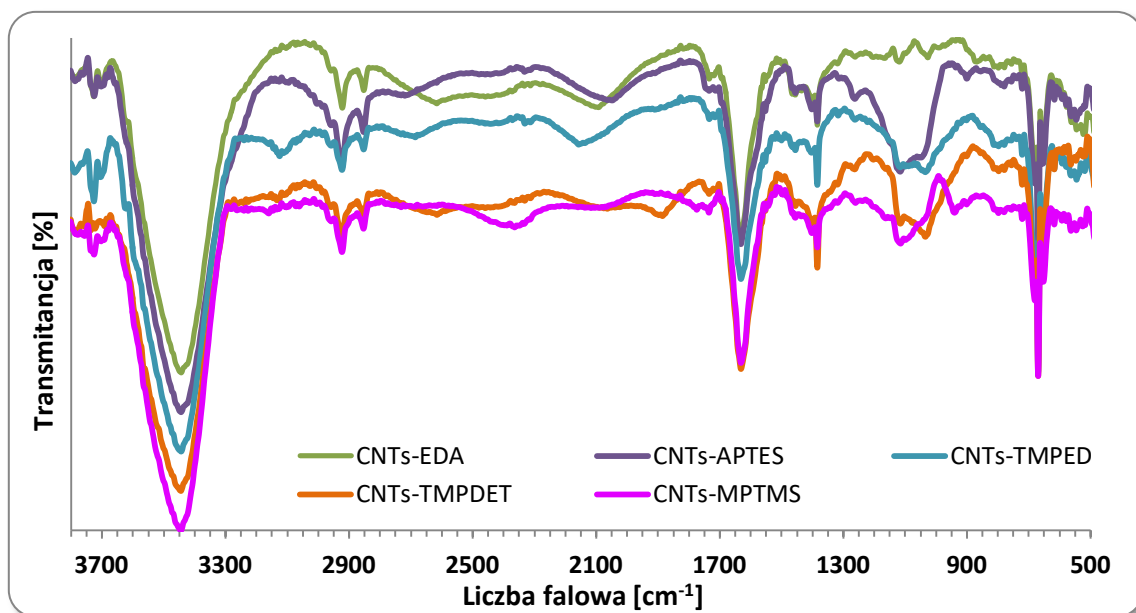
Na podstawie analizy widm przedstawionych na Rys. 28 stwierdzono dla wszystkich rodzajów CNTs obecność pasm w zakresie liczb falowych  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ , będących wynikiem drgań rozciągających grup O–H, pochodzących od grup hydroksylowych występujących na powierzchni CNTs lub chemisorbowanej wody. Obecność pasm przy liczbach falowych  $2922\text{ cm}^{-1}$  i  $2816\text{ cm}^{-1}$  potwierdza obecność drgań odpowiednio symetrycznych i asymetrycznych grup metylenowych ( $-\text{CH}_2-$ ). Pasma mające maksima przy liczbach falowych  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$  i  $1090\text{ cm}^{-1}$  są przypisane odpowiednio do drgań rozciągających pierścieni aromatycznych (C=C), drgań zginających grup C–O–H oraz drgań rozciągających C–O w alkoholach (354). Na widmie zarejestrowanym dla utlenionych CNTs przy liczbie falowej  $1737\text{ cm}^{-1}$  widoczne są pasma, które mogą być skutkiem drgań rozciągających grup C=O w ugrupowaniach karboksylowych (355).



Rys. 28. Widma FTIR niemodyfikowanych i utlenionych CNTs.

Na podstawie analizy widm przedstawionych na Rys. 29, dla CNTs modyfikowanych grupami aminowymi stwierdzono obecność tzw. dwóch pasm amidowych charakterystycznych dla amidów: pierwszego charakterystycznego dla drgań rozciągających C=O ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) oraz drugiego, charakterystycznego dla drgań zginających płaskich N–H ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ). Obecność amidów jest potwierdzeniem utworzenia wiązania peptydowego pomiędzy grupami kwasowymi CNTs i grupami aminowymi odczynnika modyfikującego (356).

W zakresie liczb falowych  $2500\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$  problemy z identyfikacją pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających N–H i S–H wynikały z obecności intensywnych pasm będących wynikiem drgań rozciągających grup O–H. Występujące dla wszystkich przedstawionych na Rys. 29 widmach pasma w obszarze  $1100\text{ cm}^{-1}$  jest trudne do jednoznacznego zidentyfikowania. Zgodnie z literaturą może być ono wynikiem drgań rozciągających C–N, drgań rozciągających C–O, oraz drgań rozciągających asymetrycznych Si–O–Si. Na widmach CNTs-APTES oraz CNTs-MPTMS widoczne są pasma o długości fali  $1334\text{ cm}^{-1}$  i  $780\text{ cm}^{-1}$  odpowiedzialne za drgania rozciągające Si–C–H oraz drgania symetryczne Si–O–Si. Pik przy długości fali  $2370\text{ cm}^{-1}$  wynika z obecności jonów amoniowych (357).

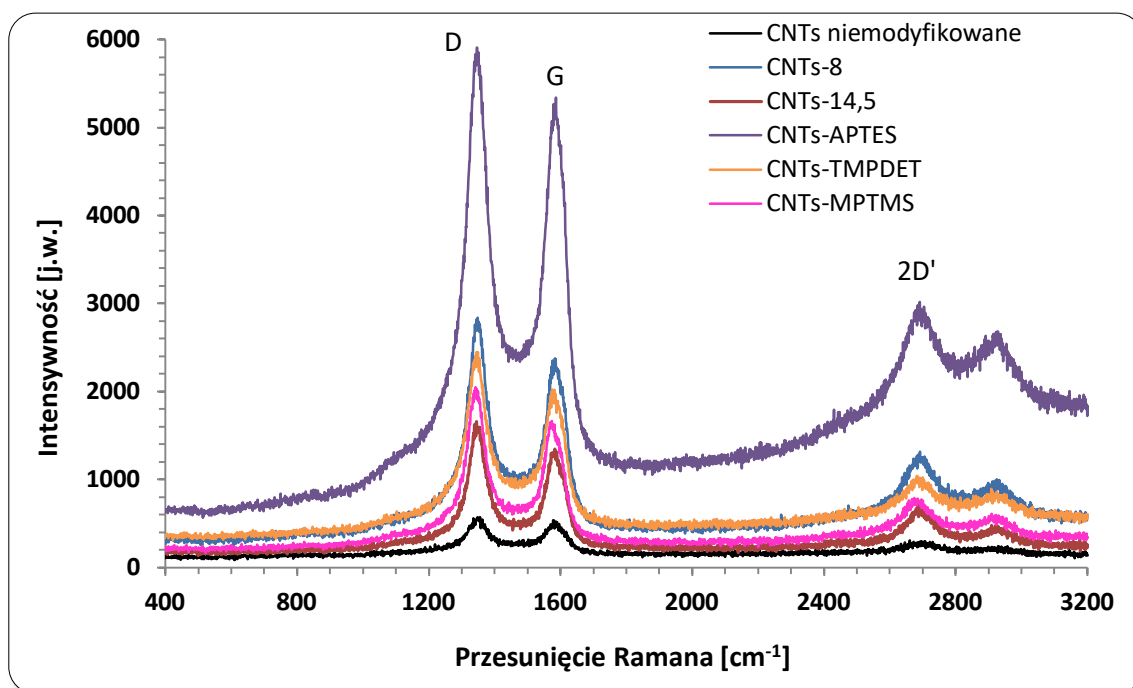


Rys. 29. Widma FTIR modyfikowanych CNTs.

#### 6.4 Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana jest źródłem informacji o rodzaju nanorurek węglowych (jednościenne CNTs, wielościenne CNTs), ich geometrii (chiralności i średnic) oraz jakości i czystości (obecności węgla amorficznego i defektów w sieci CNTs).

Na Rys. 30 przedstawiono widma Ramana wybranych nanorurek węglowych uzyskane za pomocą mikroskopu inVia Reflex (Renishaw, Wielka Brytania) z zastosowaniem lasera o długości fali 514 nm. Na widmach tych widoczne są pasma typowe dla wielościennych nanorurek węglowych, tj. pasmo D ( $1345\text{ cm}^{-1}$ ), pasmo G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $2D'$  ( $2680\text{ cm}^{-1}$ ). Otrzymane widma zostały znormalizowane do pików G. Intensywność pików D jest wyznacznikiem defektów w strukturze grafenowej oraz stopnia funkcjonalizacji nanorurek węglowych, natomiast intensywność pików G jest wyznacznikiem uporządkowania struktury grafenowej.



Rys. 30. Widma Ramana nanorurek węglowych.

W celu wyznaczenia stopnia zdefektowania struktury nanorurek węglowych, dla poszczególnych adsorbentów został wyznaczony stosunek intensywności pików D do G ( $I_D/I_G$ ), który przedstawiono w Tab. 26. Z przedstawionych zależności można zauważyć, że utlenienie stężonym kwasem azotowym(V) powoduje zwiększenie stosunku  $I_D/I_G$ , co jest jednoznaczne z powstawaniem defektów w strukturze nanorurek węglowych. Dalsza modyfikacja nie wpływa na zmianę stosunku  $I_D/I_G$ , co można wytłumaczyć tworzeniem wiązań pomiędzy już utworzonymi na powierzchni grupami kwasowymi, a grupami odczynnika modyfikującego.

Tab. 26. Porównanie stosunków  $I_G/I_D$  poszczególnych próbek nanorurek węglowych.

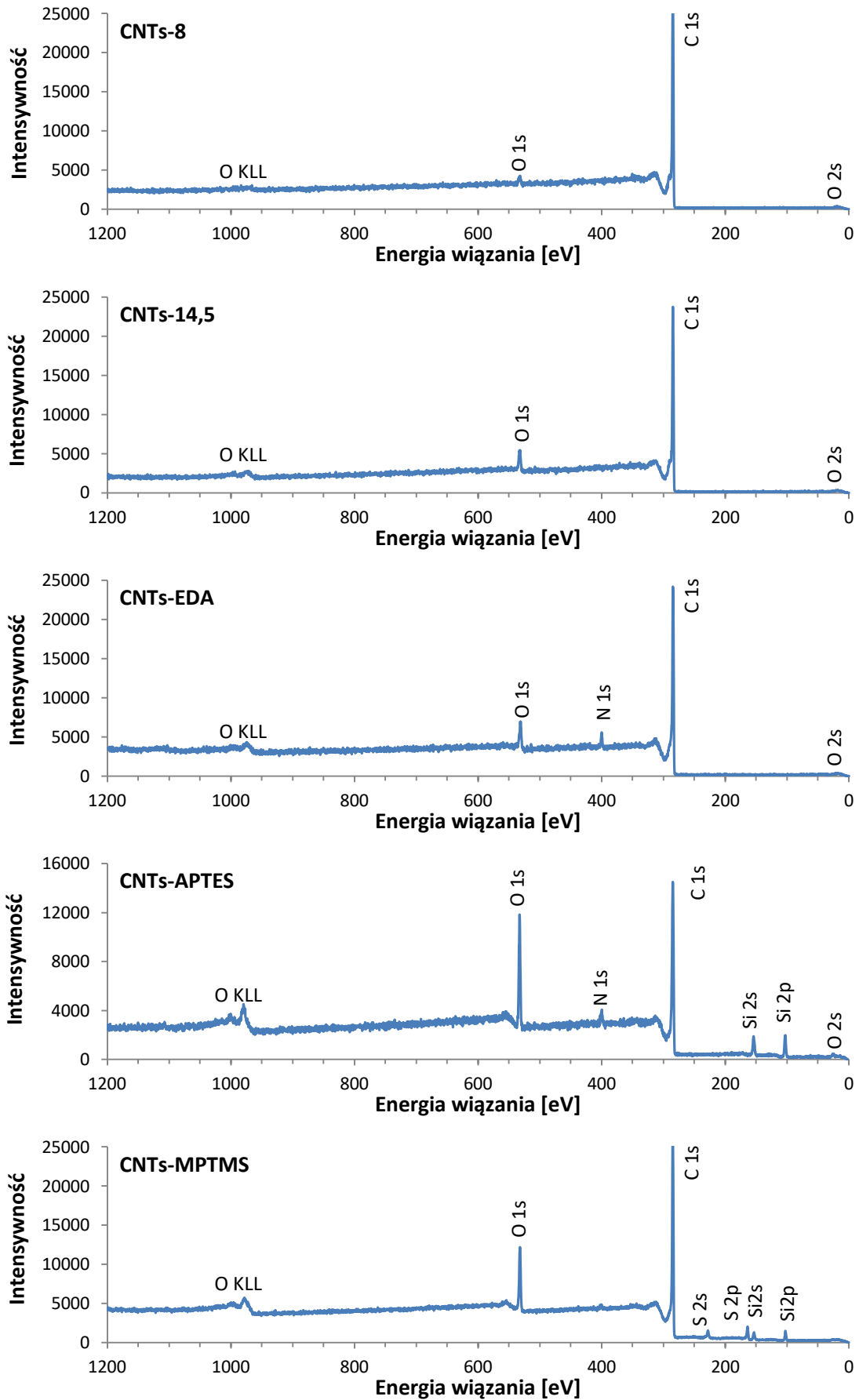
	$I_D/I_G$
CNTs	1,09
CNTs-8	1,25
CNTs-14,5	1,29
CNTs-APTES	1,15
CNTs-TMPDET	1,29
CNTs-MPTMS	1,28

## 6.5 Spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X (XPS)

Badania XPS modyfikowanych CNTs prowadzono za pomocą wielokomorowego systemu analitycznego UHV (Prevac, Polska), który wyposażony jest w źródło monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego  $K_{\alpha}$ -Al (1486,6 eV) i pracuje przy napięciu 15 kV i prądzie żarzenia 30 mA. Pomiary prowadzono w próżni ( $p < 1,5 \cdot 10^{-7}$  Pa). Kalibracji wartości energii wiązania dokonano poprzez ustalenie energii wiązania elektronu C1s węgla na wartość 284,7 eV. Dekonwolucje widm wykonano przy użyciu programu Casa XPS. Identyfikację stanów chemicznych reprezentowanych przez poszczególne piki przeprowadzono w oparciu o dane pochodzące z bazy NIST oraz ze strony internetowej <http://www.xpsfitting.com>. Widmo przeglądowe rejestrowano w zakresie 0–1200 eV, stosując energię 200 eV, natomiast widma szczegółowe w interesujących zakresach stosując energię 50 eV.

Na Rys. 31 przedstawiono widma przeglądowe modyfikowanych CNTs. Na zarejestrowanych widmach przeglądowych XPS dla utlenionych CNTs obserwuje się występowanie pasm reprezentowanych przez poziomy energetyczne węgla (C1s: 282–294 eV) i tlenu (O1s: 528–537 eV). Na widmach przeglądowych XPS dla CNTs modyfikowanych grupami aminowymi i tiolowymi oprócz sygnałów pochodzących od węgla i tlenu, obserwuje się występowanie sygnału reprezentowanego przez stany chemiczne azotu (N1s: 396–405 eV) lub siarki (S2p: 160–173 eV). Na widmach XPS dla CNTs-APTES i CNTs-MPTMS dodatkowo obserwuje się pik reprezentowany przez stany energetyczne krzemu (Si2p: 98–108 eV).

Część doświadczalna



Rys. 31. Widma przeglądowe XPS dla modyfikowanych CNTs.

## Część doświadczalna

Zawartość procentową tych pierwiastków, oszacowaną na podstawie intensywności odpowiadających im sygnałów umieszczono w Tab. 27. Przedstawione wyniki potwierdzają efektywność modyfikacji CNTs grupami aminowymi oraz tiolowymi oraz efektywniejsze utlenianie z zastosowaniem 14,5 mol/L roztworu kwasu azotowego(V) niż za pomocą 8 mol/L roztworu tego kwasu.

Tab. 27. Procentowa zawartość pierwiastków w modyfikowanych CNTs oznaczona metodą XPS.

Symbol materiału	%C	%N	%S	%O	% Si
CNTs-8	97,77	-	-	2,23	-
CNTs-14,5	94,16	-	-	5,84	-
CNTs-EDA	89,88	3,33	-	6,78	-
CNTs-APTES	60,73	3,00	-	15,87	20,39
CNTs-MPTMS	71,58	0,97	7,48	11,39	8,58

Analiza widm szczegółowych pasm  $C1s$  i  $O1s$  potwierdziła obecność różnych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni otrzymanych nanorurek węglowych. Dekonwolucja pasma podstawowego  $C1s$  dla utlenionych nanorurek węglowych pozwala zaobserwować sygnały pochodzące od atomów węgla obecnych w pierścieniach aromatycznych (pasma o największej intensywności) (284,7 eV). Ponadto, stwierdzono również obecność sygnałów charakterystycznych dla połączeń atomów węgla z atomami tlenu, np. C–O (grupy hydroksylowe w alkoholach i fenolach) (286,4 eV), C=O (grupy karbonylowe) (287,6 eV), (C=O)–O (grupy karboksylowe) (289,0 eV). Z kolei po dekonwolucji pasma podstawowego  $O1s$  uzyskano 5 sygnałów położonych przy energii wiązania 530,6 eV (O=C w grupie karbonylowej), 531,8 eV (O=C w grupie karboksylowej), 532,4 eV (O–C w alkoholach i kwasach), 534,0 eV (O=C–O) oraz 536,5 eV dla tlenu obecnego w cząsteczkach wody. Porównując zależności pomiędzy poszczególnymi sygnałami dla utlenionych CNTs, na widmach  $C1s$  i  $O1s$  dla CNTs-14,5 można zauważyć wzrost intensywności pasm pochodzących od wiązań C–OH w alkoholach i kwasach, co jest potwierdzeniem efektywniejszego procesu utleniania.

Analiza widm szczegółowych  $N1s$  dla CNTs-APTES i CNTs-EDA potwierdziła obecność ugrupowań C=N (398,9 eV), C–N (400,3 eV) oraz sprotonowanych grup aminowych  $-NH^+$ – i  $-NH_2^+$  (402,2 eV). Na widmie szczegółowym  $C1s$  dla CNTs-EDA zaobserwowano wzrost intensywności pasma o energii wiązania 286,3 eV, co może świadczyć o powstawaniu wiązań C–N w miejsca wiązań C–O (w alkoholach i fenolach). Co więcej, na widmie szczegółowym  $O1s$  dla tego materiału zmalała intensywność sygnału pochodzącego od ugrupowania O–C, co jest również potwierdzeniem tworzenia wiązań C–N. Na widmach szczegółowych  $C1s$  oraz  $O1s$  dla

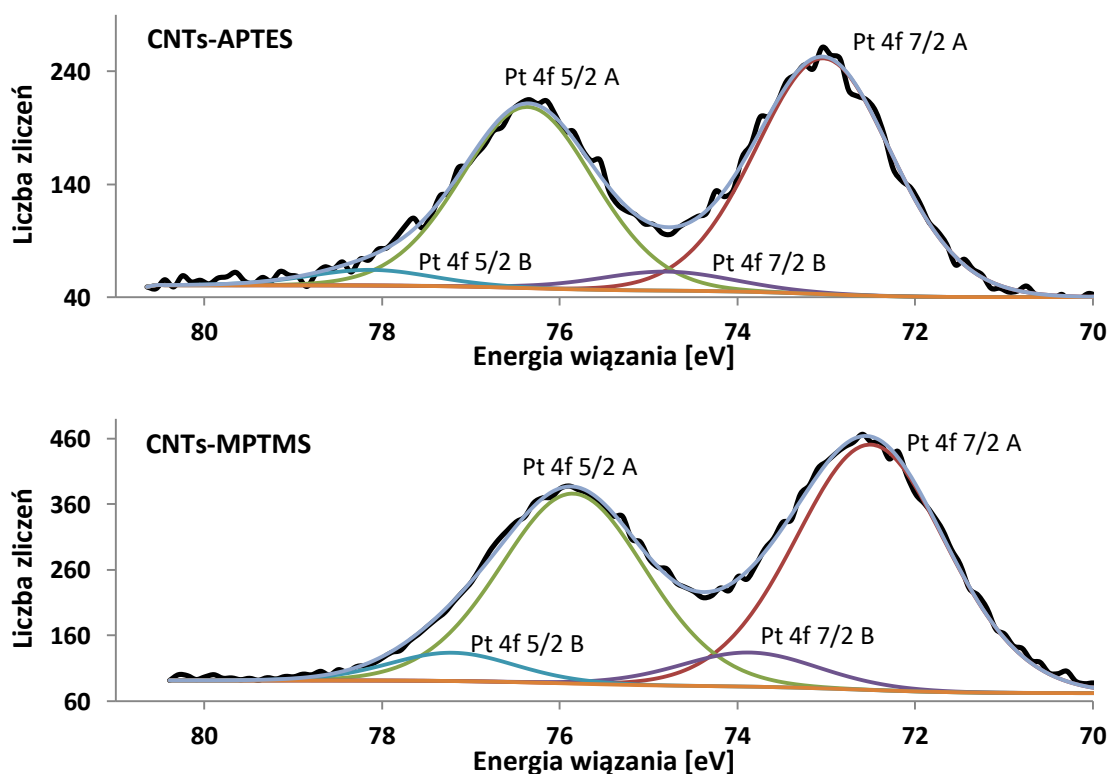


CNTs-APTES zaobserwowano zmniejszenie intensywności sygnałów pochodzących od grup karboksylowych, prawdopodobnie na skutek utworzenia się wiązań peptydowych.

W wyniku analizy widma szczegółowego S2*p* dla CNTs-MPTMS wykazano, że ponad 80 % siarki obecnej na powierzchni tego materiału węglowego jest w postaci grup tiolowych C–S–H (163,8 eV). Pozostałą część stanowią grupy S=O i –SO<sub>2</sub>OH (165,8 eV i 168,4 eV). Na podstawie analizy widm szczegółowych Si2*p* dla CNTs-APTES i CNTs-MPTMS potwierdzono obecność ugrupowań Si–O (103,3 eV), a dla CNTs-MPTMS dodatkowo jeszcze ugrupowań O–Si–O (102,5 eV).

W celu zbadania mechanizmów rządzących procesami adsorpcji jonów metali na powierzchni modyfikowanych CNTs, zarejestrowano widma XPS dla CNTs po adsorpcji wybranych jonów pierwiastków. Analiza widm szczegółowych XPS dla adsorbowanych pierwiastków stworzyła możliwość wstępnego opisu procesów odpowiedzialnych za adsorpcję wybranych jonów przez modyfikowane CNTs.

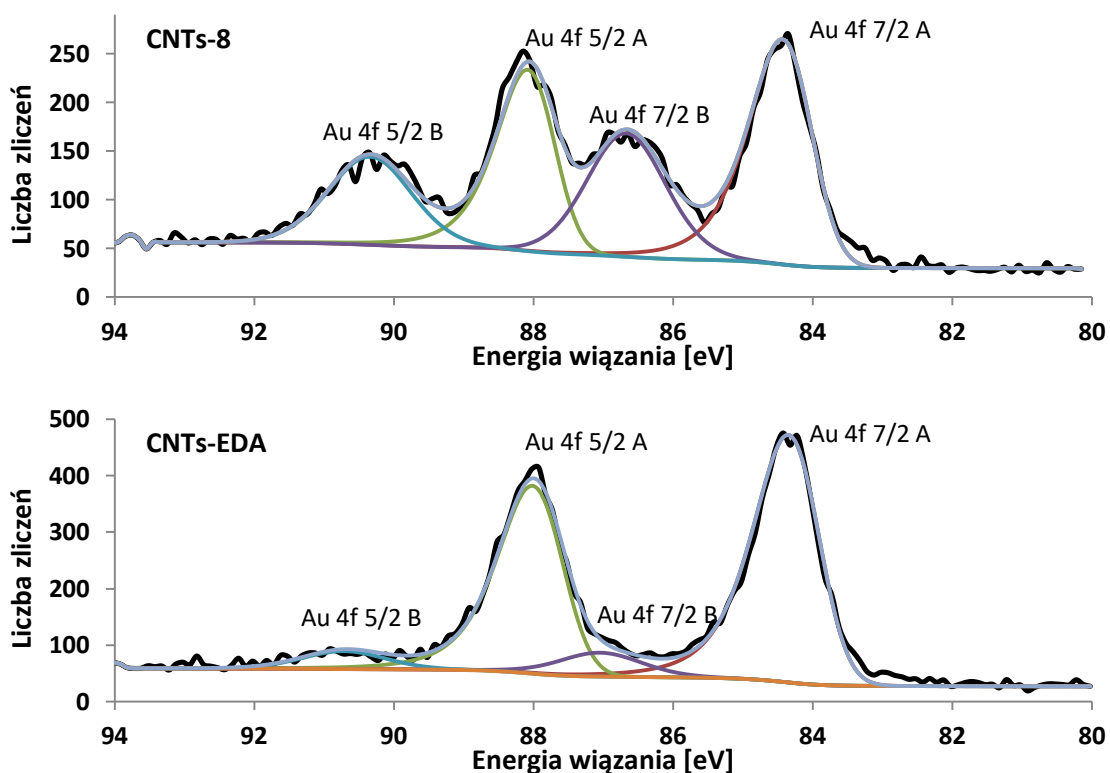
Na Rys. 32 przedstawiono widma szczegółowe XPS dla poziomu Pt4*f* dla CNTs-APTES i CNTs-MPTMS zawierających na swojej powierzchni około 100 mg Pt na 1 g adsorbentu, zaadsorbowanej z roztworu zawierającego jony Pt(IV) w środowisku o pH bliskim 2.



Rys. 32. Szczegółowe widma XPS platyny zaadsorbowanej na powierzchni CNTs-EDA i CNTs-MPTMS.

Na każdym ze wspomnianych widm, przy energiach z zakresu 70–80 eV, widoczne są piki pochodzące od poziomu energetycznego Pt4f. W celu określenia formy występowania platyny na powierzchni CNTs, widma szczegółowe tego pierwiastka poddano dekonwolucji. Na obu widmach widoczne są dublety pików reprezentujące dwie formy platyny. Zdecydowana większość udziałów przypada dla platyny na +II stopniu utlenienia (Pt4f 7/2A i Pt4f 5/2A), dla której procentowy udział w całkowitej zawartości platyny zawiera się w granicy 88,7–92,5 %. Pozostałą ilość stanowi platyna na +IV stopniu utlenienia (Pt4f 7/2B i Pt4f 5/2B). Uwzględniając widmo szczegółowe chloru, z którego wynika że tworzy on głównie wiązania z platyną, można wywnioskować, że proces adsorpcji jonów Pt(IV) związany jest głównie z ich redukcją do jonów Pt(II) występujących w formie  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . Przypuszcza się, że jednocześnie utlenieniu ulegają grupy aminowe znajdujące się w materiale CNTs-APTES (358).

Na Rys. 33 przedstawiono widma XPS dla CNTs-8 i CNTs-EDA zawierających na swojej powierzchni około 100 mg Au na 1 g adsorbentu, zaadsorbowanego z roztworu zawierającego jony Au(III) w środowisku o pH bliskim 2.

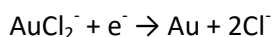
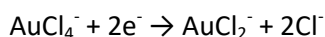
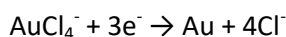


Rys. 33. Szczegółowe widma XPS złota zaadsorbowanego na powierzchni CNTs-8 i CNTs-EDA.

Na każdym ze wspomnianych widm, przy energiach wiązań z zakresu 82–93 eV, wyraźnie widoczne są piki pochodzące od poziomu energetycznego 4f złota. W celu określenia

formy występowania złota na powierzchni CNTs, widma szczegółowe tego pierwiastka poddano dekonwolucji. Na obu widmach widoczne są dublety pików reprezentujące dwie formy złota. Dublet charakteryzujący się pikami o niższych energiach wiązania (oznaczonymi  $Au4f\ 7/2A$  i  $Au4f\ 5/2A$ ) reprezentuje złoto w formie metalicznej. Dla CNTs-8 i CNTs-EDA udział metalicznego złota w całkowitej ilości złota po adsorpcji wynosi odpowiednio 61,0 i 91,0 %. Dublet charakteryzujący się pikami o wyższych energiach wiązania (oznaczonymi  $Au4f\ 7/2B$  i  $Au4f\ 5/2B$ ) reprezentuje złoto w postaci chlorkowej  $AuCl_x$ . Można zauważyć, że dla CNTs-EDA przeważa redukcyjny charakter mechanizmu adsorpcji jonów  $Au(III)$ . Porównując widma szczegółowe  $O1s$  dla CNTs-8 i CNTs-EDA sprzed i po adsorpcji jonów  $Au(III)$  można zaobserwować spadek intensywności pasma pochodzącego od alkoholi i fenoli (C–OH) oraz wzrost intensywności pasma od grup karboksylowych –COOH. Co więcej, na widmie szczegółowym  $N1s$  maleje sygnał od sprotonowanych grup aminowych. Wyniki te są potwierdzeniem redukcyjnego mechanizmu adsorpcji  $Au(III)$  na tych materiałach.

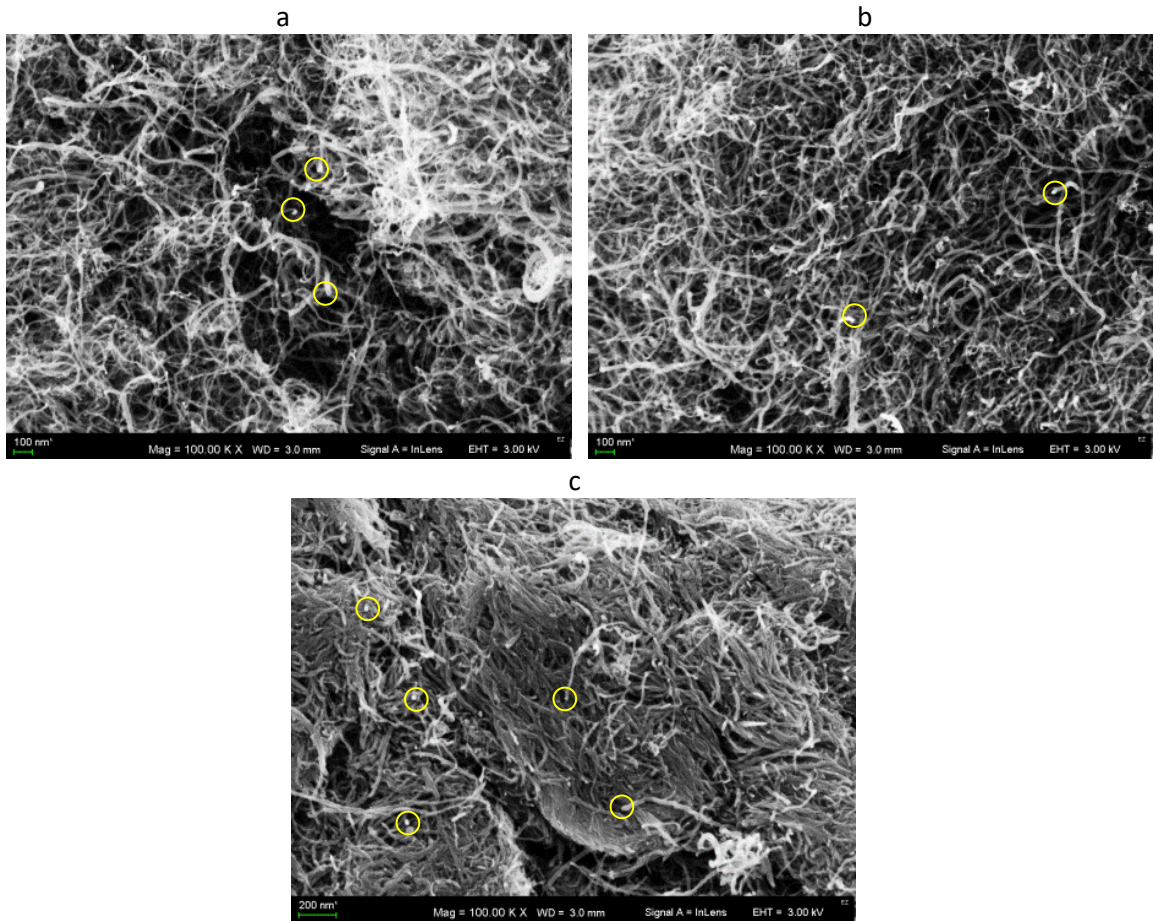
Wnioskuje się zatem, że głównym mechanizmem procesu adsorpcji jonów  $Au(III)$  jest ich redukcja do formy metalicznej. Według tego mechanizmu złoto w postaci  $AuCl_4^-$  jest redukowane do formy metalicznej  $Au$  oraz do formy chlorkowej  $AuCl_2^-$  na powierzchni modyfikowanych CNTs. Forma  $AuCl_2^-$  może być dalej redukowana do formy metalicznej  $Au$ :



## 6.6 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

W celu oceny wpływu modyfikacji na morfologię uzyskanych CNTs, zarejestrowano ich obrazy za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 3D FEG firmy FEI z energodispersyjnym detektorem rentgenowskim EDS (Energy – Dispersive Spectroscopy) (Bruker AXS). Mikroskop ten wykorzystano też do rejestracji obrazów CNTs zawierających na swojej powierzchni zaadsorbowane jony pierwiastków. Dzięki zastosowaniu detektora EDS przeprowadzono półilościową analizę składu chemicznego modyfikowanych CNTs. Analiza z wykorzystaniem techniki SEM EDS wykonywana jest na podstawie kilku punktów lub zaznaczonego, niewielkiego obszaru. Z tego powodu otrzymane wyniki mogą być niereprezentatywne, jednak pozwalają wysunąć wnioski.

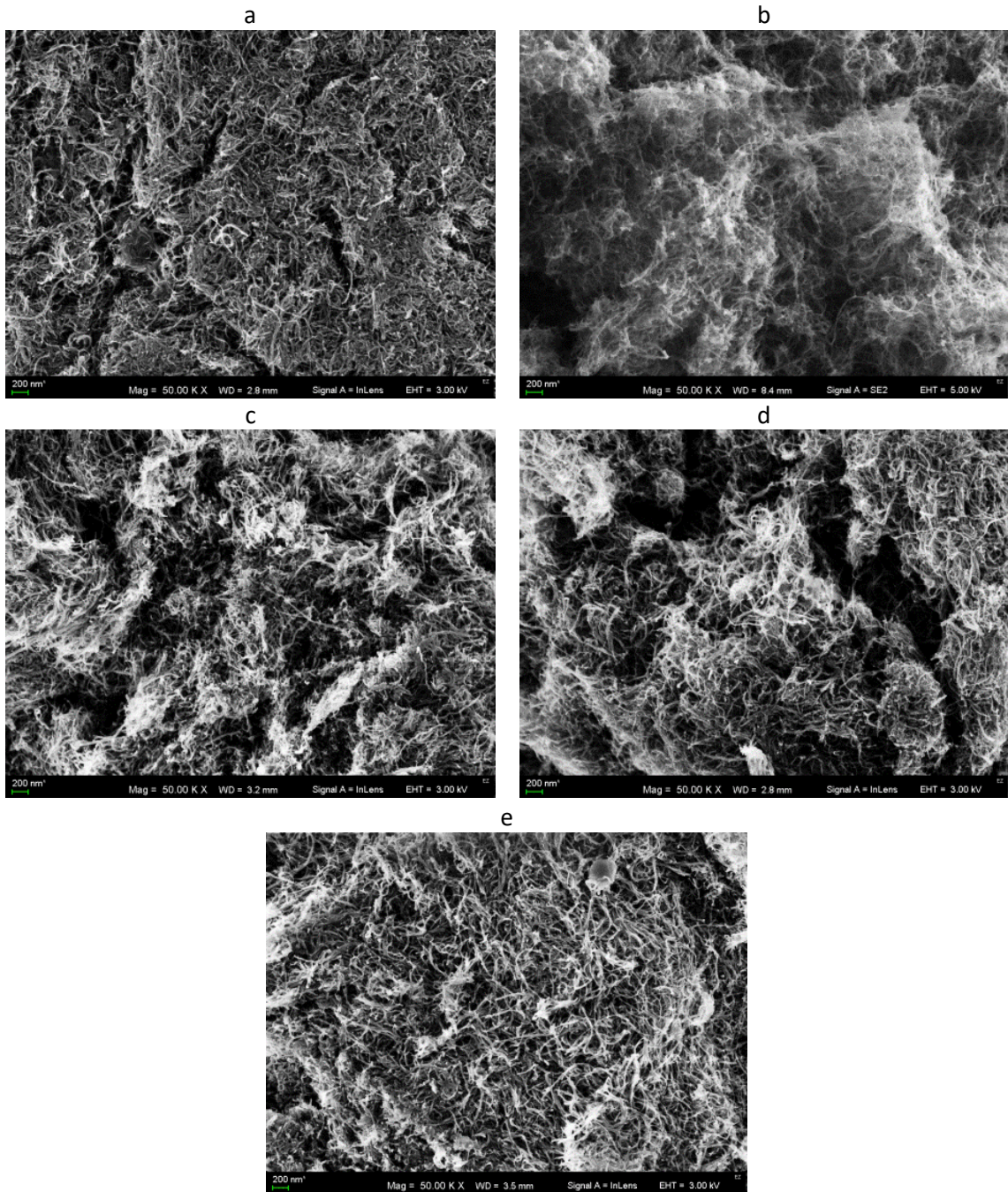
Na Rys. 34 przedstawiono obrazy powierzchni zarejestrowane dla niemodyfikowanych i utlenionych CNTs.



Rys. 34. Obrazy nanorurek węglowych wykonane metodą SEM: a) niemodyfikowane, b) CNTs-8, c) CNTs-14,5 (powiększenie 100000x).

Na podstawie analizy uzyskanych obrazów SEM można wywnioskować, że struktura nanorurek węglowych po przeprowadzeniu procesów utleniania została zachowana w obu przypadkach. Nie odnotowano pocięcia czy skręcania nanorurek węglowych, jedynie dla CNTs-14,5 zaobserwowano sklejanie nanorurek węglowych i zmniejszenie wolnych przestrzeni pomiędzy nimi. Prawdopodobnie jest to spowodowane tworzeniem wiązań wodorowych pomiędzy tlenowymi grupami funkcyjnymi znajdującymi się na powierzchni materiału. Ponadto, na obrazie uzyskanym dla CNTs-14,5 możemy zaobserwować znacznie więcej otwartych końców nanorurek węglowych (zaznaczono kolorem żółtym) w porównaniu do niemodyfikowanych i utlenionych 8 mol/L kwasem azotowym(V), co umożliwi wprowadzenie kolejnych grup funkcyjnych na końcach CNTs.

## Część doświadczalna



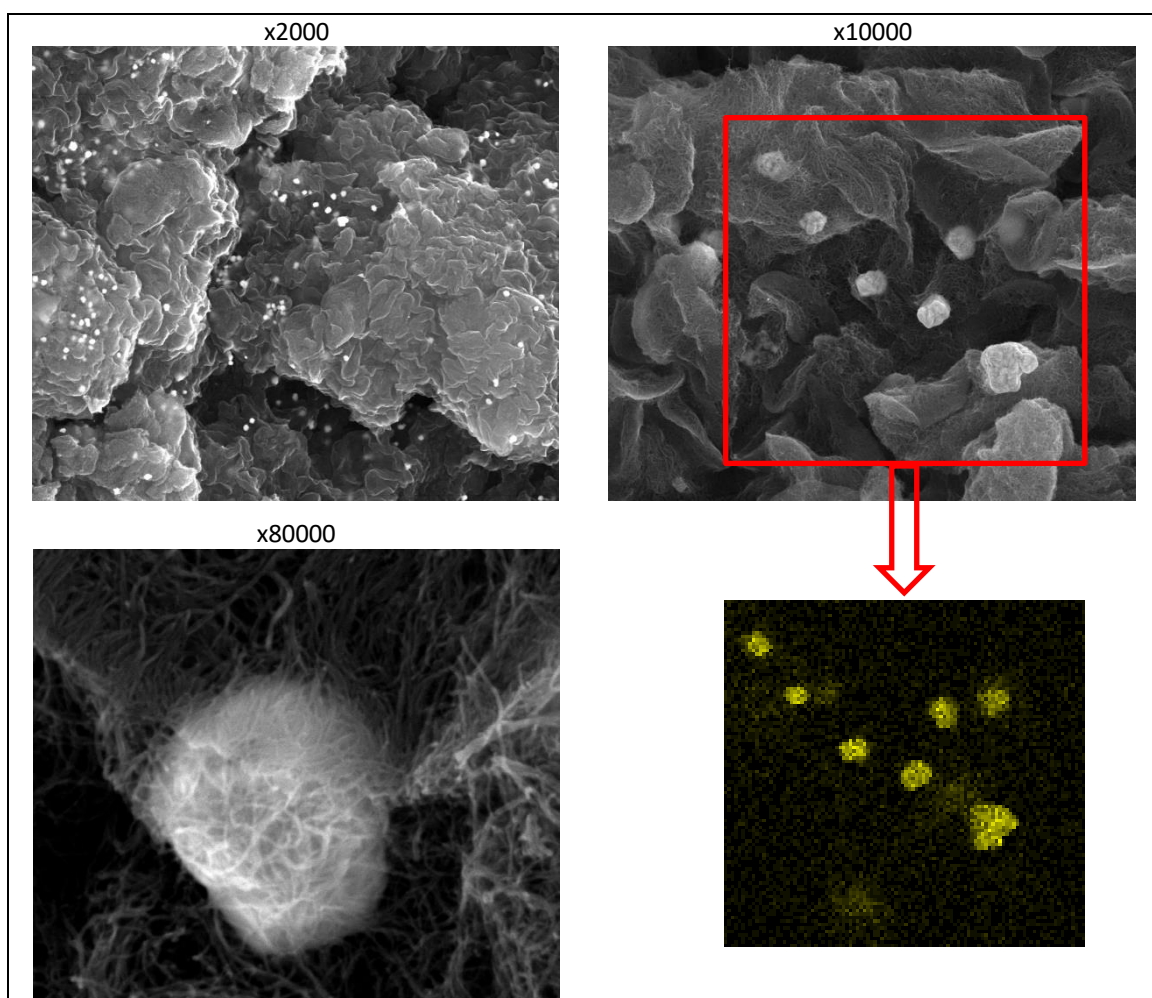
Rys. 35. Obrazy modyfikowanych nanorurek węglowych wykonane metodą SEM: a) CNTs-EDA, b) CNTs-APTES, c) CNTs-TMPED, d) CNTs-TMPDET, e) CNTs-MPTMS (powiększenie 50000x).

Na Rys. 35 przedstawiono obrazy powierzchni zarejestrowane dla modyfikowanych CNTs. Nanorurki węglowe modyfikowane etylenodiaminą są „posklejane” podobnie do nanorurek węglowych utlenionych 14,5 mol/L roztworem  $\text{HNO}_3$ . Nanorurki węglowe modyfikowane APTES przypominają wyglądem watę. W przypadku materiałów CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET i CNTs-MPTMS zaobserwowano wzrost odległości pomiędzy pojedynczymi nanorurkami, co może wynikać z ekspansji mezoporów przez wprowadzone powierzchniowe grupy funkcyjne o dużych rozmiarach.

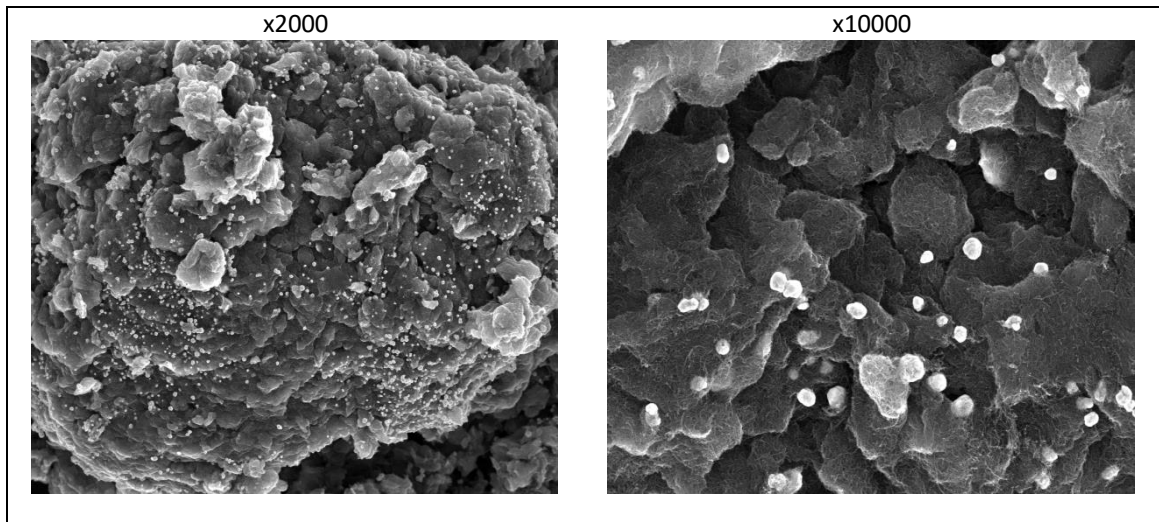
## Część doświadczalna

Na Rys. 36 i Rys. 37 przedstawiono obrazy powierzchni zarejestrowane dla CNTs-8 i CNTs-EDA po adsorpcji jonów Au(III). Na zaprezentowanych obrazach SEM widoczne są kuliste samородki, które rozmieszczone są nierównomiernie na powierzchni CNTs. Ponieważ wcześniejsze badania XPS wykazały, że złoto adsorbuje się w postaci metalicznej na modyfikowanych CNTs, wykonano mikroanalizę EDS, czyli tzw. mapowanie pierwiastków wchodzących w skład próbki, które pozwala na zobrazowanie rozłożenia pierwiastków na badanym obszarze próbki.

Na Rys. 36 czerwonym kolorem zaznaczono obszar, z którego wykonano analizę EDS, a poniżej mapę rozkładu dla złota, na której żółtym kolorem zaznaczone jest złoto. Na uzyskanym obrazie można zaobserwować niehomogeniczny rozkład złota na powierzchni modyfikowanych CNTs oraz tworzenie samородków złota.

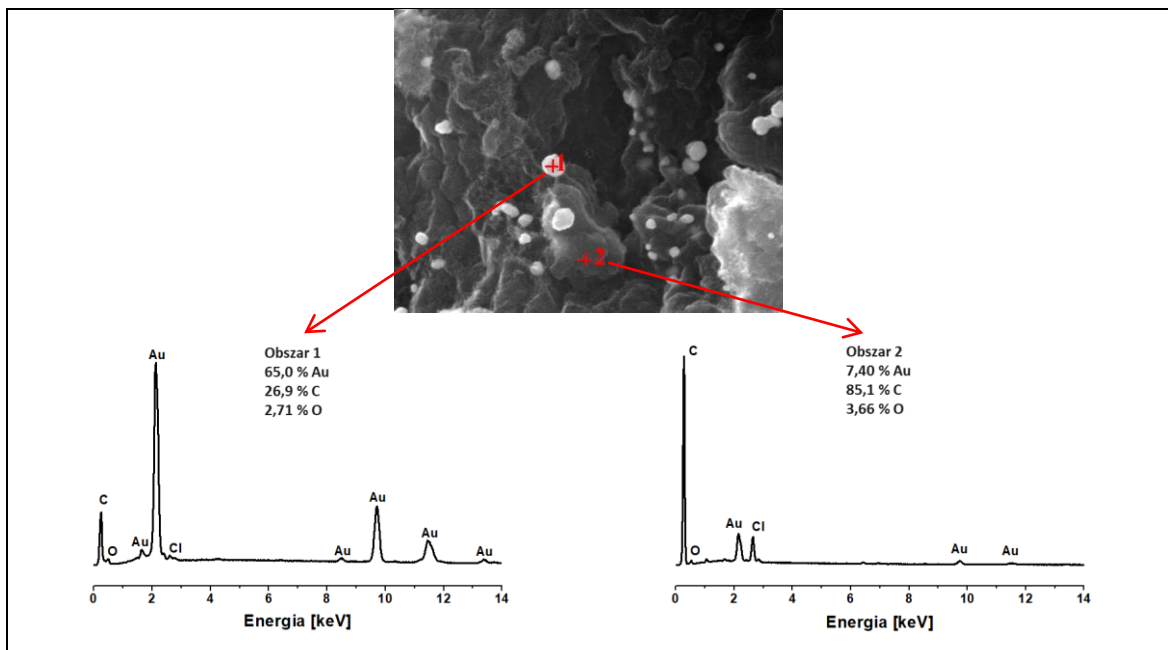


Rys. 36. Obrazy SEM i EDS nanorurek CNTs-8 uzyskanych w wyniku adsorpcji jonów Au(III).



Rys. 37. Obrazy SEM nanorurek CNTs-EDA uzyskanych w wyniku adsorpcji jonów Au(III).

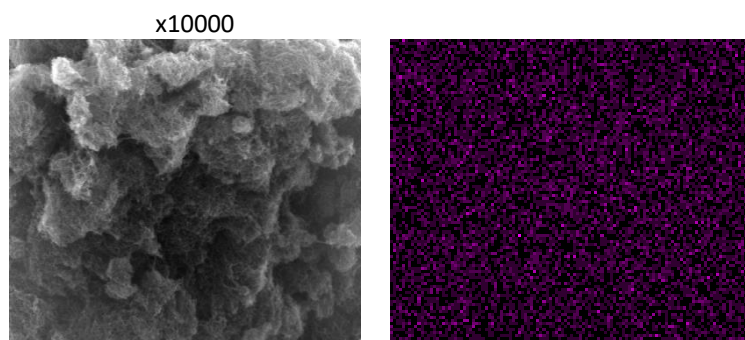
Zarejestrowano również widma EDS z dwóch niewielkich obszarów CNTs-EDA po adsorpcji jonów Au(III). Pierwszy z nich pochodził z obszaru takiego samorodka, natomiast drugi z obszaru, gdzie nie było samorodka (Rys. 38). Na przedstawionych na Rys. 38 widmach EDS widzimy znaczące różnice w procentowej zawartości złota i węgla dla tych dwóch obszarów. Odnotowano, że taki samorodek charakteryzuje się dużą zawartością złota (65%), natomiast na drugim obszarze tego złota jest znacznie mniej (7,40%). To kolejne potwierdzenie braku homogenicznego rozmieszczenia złota na powierzchni CNTs oraz redukcyjnego charakteru mechanizmu adsorpcji jonów Au(III) na modyfikowanych CNTs.



Rys. 38. Obraz SEM nanorurek CNTs-8 uzyskanych w wyniku adsorpcji jonów Au(III) i odpowiadające mu zarejestrowane z dwóch różnych punktów widma EDS.

## Część doświadczalna

Dla porównania na Rys. 39 przedstawiono obraz powierzchni zarejestrowany dla CNTs-APTES po adsorpcji jonów Pt(IV) oraz odpowiadającą mu mapę EDS rozkładu platyny (na fioletowo zaznaczono platynę). Z przedstawionych obrazów można wywnioskować, że jony Pt(IV) w przeciwieństwie do jonów Au(III) adsorbują się w sposób homogeniczny na powierzchni modyfikowanych CNTs i nie tworzą samorodków. Uzyskane wyniki są zgodne z uzyskanymi podczas badań XPS, z których wynika, że jony Pt(IV) adsorbując się na modyfikowanych CNTs redukują się jedynie do platyny na +II stopniu utlenienia, a nie do formy metalicznej.



Rys. 39. Obraz SEM nanorurek CNTs-APTES po adsorpcji jonów Pt(IV) i odpowiadająca mu mapa EDS rozkładu platyny.



## 7. Optymalizacja procesu adsorpcji

Optymalizacja procesu adsorpcji jonów metali szlachetnych z zastosowaniem modyfikowanych nanorurek węglowych polegała na wyznaczeniu najkorzystniejszych warunków procesu adsorpcji tych jonów, tak, aby uzyskać maksymalną ich adsorpcję, zapewniających w dalszym etapie badań ilościowe wydzielenie z roztworów próbek środowiskowych, uzyskanych w wyniku mineralizacji. Ponieważ podczas procesu wstępnego przygotowania układu do wzbogacania platyny możliwa jest redukcja jonów Pt(IV) do Pt(II), optymalizację procesu adsorpcji dla platyny przeprowadzono zarówno dla jonów Pt(IV), jak i dla jonów Pt(II). W dalszej części pracy nie przedstawiono optymalizacji procesu adsorpcji jonów Pt(II) i Pd(II) na CNTs-8 i CNTs-14,5 oraz jonów Ru(III) na modyfikowanych CNTs, ponieważ adsorpcja tych jonów nie zachodziła na wymienionych adsorbentach.

Optymalizację procesu adsorpcji prowadzono w systemie statycznym stosując układ adsorpcyjny złożony z 0,02 g utlenionych CNTs lub 0,01 g modyfikowanych CNTs oraz 0,01 L roztworu zawierającego odpowiednie stężenie wybranych jonów pierwiastków. Proces adsorpcji prowadzono w temperaturze  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , stosując mieszanie mechaniczne. pH początkowe roztworów stosowanych do adsorpcji ustalano poprzez dodatek wodnych roztworów kwasu chlorowodorowego lub wodorotlenku sodu. Wartości pH początkowego oraz równowagowego kontrolowano z zastosowaniem pH-metru wyposażonego w kombinowaną elektrodę szklaną. Poprawność wskazań pomiarowych pH-metru sprawdzano za pomocą roztworów buforowych o znanej wartości pH.

W niniejszej pracy warunki procesu adsorpcji zoptymalizowano poprzez określenie: wpływu pH roztworu na adsorpcję badanych jonów na modyfikowanych CNTs, kinetyki adsorpcji tych jonów oraz wpływu obecności jonów konkurencyjnych w układzie adsorpcyjnym. Wyznaczono również izotermy adsorpcji badanych jonów na modyfikowanych CNTs oraz określono pojemności adsorpcyjne modyfikowanych CNTs względem tych jonów.

Wartość adsorpcji w badanych układach wyznaczono na podstawie zaadsorbowanej ilości jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) na jednostkę masy adsorbentu. Wartość tę obliczano stosując następujące równanie:

$$A = \frac{(C_0 - C_r) \cdot V}{m}$$

gdzie:  $A$  – ilość zaadsorbowana [mg/g];  $C_0$  – stężenie początkowe [mg/L];  $C_r$  – stężenie w stanie równowagi [mg/L];  $V$  – objętość fazy ciekłej układu adsorpcyjnego [L];  $m$  – masa CNTs w układzie adsorpcyjnym [g].

Wartości stężeń  $C_r$  oznaczano stosując technikę GF AAS lub F AAS. Kontrolowano również stężenie początkowe, czyli wartość stężenia jonów przed adsorpcją na modyfikowanych CNTs. W przypadku zastosowania różnych stężeń początkowych poszczególnych pierwiastków śladowych, w celu zachowania przejrzystości przedstawianych wyników, na wykresach stosowano wartość adsorpcji względnej. Za wartość adsorpcji równej 100% przyjmowano przypadek, w którym dla badanego układu adsorpcyjnego osiągnęto maksymalną (niekoniecznie całkowitą) ilość jonów zaadsorbowanych na danym adsorbencie.

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

Wpływ wartości pH na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) na modyfikowanych CNTs badano przy wykorzystaniu roztworów o pH początkowym z zakresu 0,5/1–4 przy jednoczesnym zachowaniu stałych wartości masy adsorbentu, objętości roztworu, stężenia jonów w roztworze, czasu kontaktu faz oraz temperatury. Zastosowanie różnych stężeń początkowych roztworów jonów badanych pierwiastków wynika z różnych pojemności adsorpcyjnych nanorurek węglowych oraz różnic w czułości techniki GF AAS w stosunku do badanych pierwiastków.

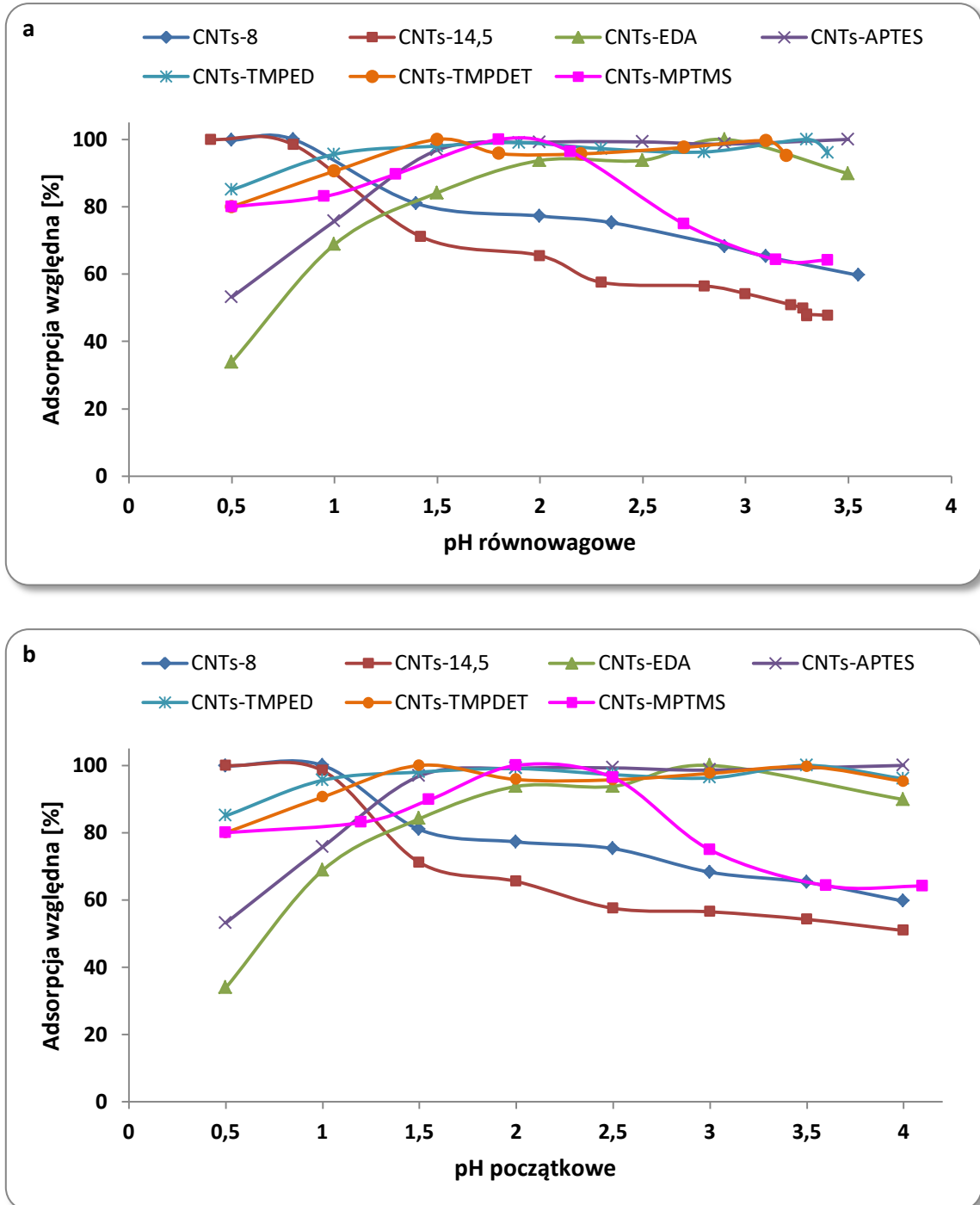
#### Pt(IV)

Na Rys. 40 przedstawiono wpływ pH w stanie równowagi oraz pH początkowego na adsorpcję jonów Pt(IV) z roztworów wodnych na modyfikowanych CNTs. Z przedstawionych na Rys. 40b zależności wynika, że adsorpcja jonów Pt(IV) na utlenionych CNTs zachodzi jedynie z roztworów o bardzo niskim pH początkowym ( $\text{pH} < 1$ ). Świadczy to o dużym powinowactwie utlenionych CNTs do jonów  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , w której to formie Pt(IV) obecna jest w środowisku silnie kwaśnym. W przypadku CNTs modyfikowanych grupami aminowymi maksymalną adsorpcję jonów Pt(IV) obserwuje się z roztworów o pH początkowym większym od 2, a więc adsorpcji ulega platyna występująca w roztworze w formie hydroksy- i akwakompleksów np.:  $\text{PtCl}_5(\text{OH})^-$ ,  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^-$  i  $\text{PtCl}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})^-$  (359).

Porównanie przebiegu zależności  $\text{pH}_{\text{równowagowego}}$  roztworu od  $\text{pH}_{\text{początkowego}}$  (Rys. 41) pozwala zauważyć zjawisko buforowania roztworów do wartości pH około 3,2. Wskazuje to na towarzyszący adsorpcji jonów Pt(IV) proces uwalniania do roztworu jonów wodorowych z powierzchni materiałów. W przypadku utlenionych CNTs zmiana ta jest prawdopodobnie wywołana dysocjacją grup powierzchniowych, głównie karboksylowych, powstających podczas utlenienia powierzchni CNTs za pomocą kwasu azotowego(V) (360). Natomiast dla CNTs modyfikowanych monomerami azotu i siarki przesunięcie wartości pH w stanie równowagi

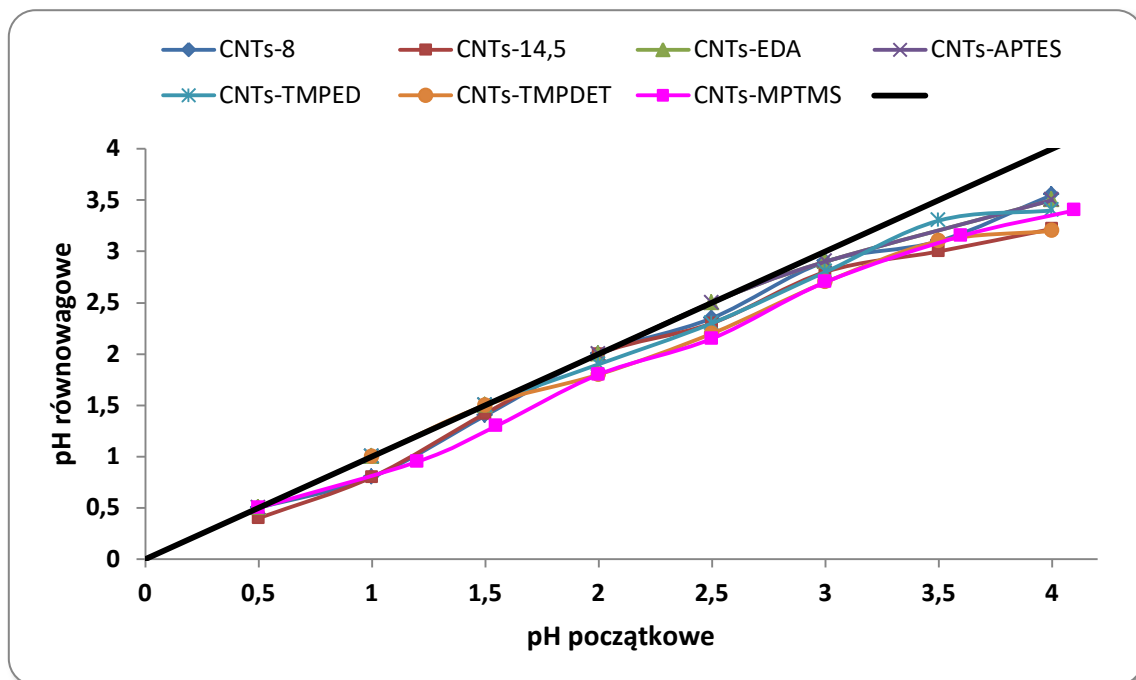
## Część doświadczalna

w stosunku do pH początkowego może być związane z obecnością na powierzchni adsorbentów sprotonowanych grup funkcyjnych, które w wyniku procesu adsorpcji jonów Pt(IV) uwalniają do roztworu jony wodorowe.



Rys. 40. Zależność adsorpcji względnej jonów Pt(IV) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorbencyjnych;  $C_{\text{CNTs-8}}=4$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-14,5}}=4$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-EDA}}=80$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=80$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPED}}=125$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=125$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=50$  mg/L,  $t=48$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Dla CNTs modyfikowanych monomerami zawierającymi azot obserwuje się następującą kolejność buforowania: CNTs-APTES > CNTs-EDA > CNTs-TMPED > CNTs-TMPDET, co świadczy o związku z ilością obecnych w adsorbentach sprotonowanych I- i II- rzędowych grup aminowych.

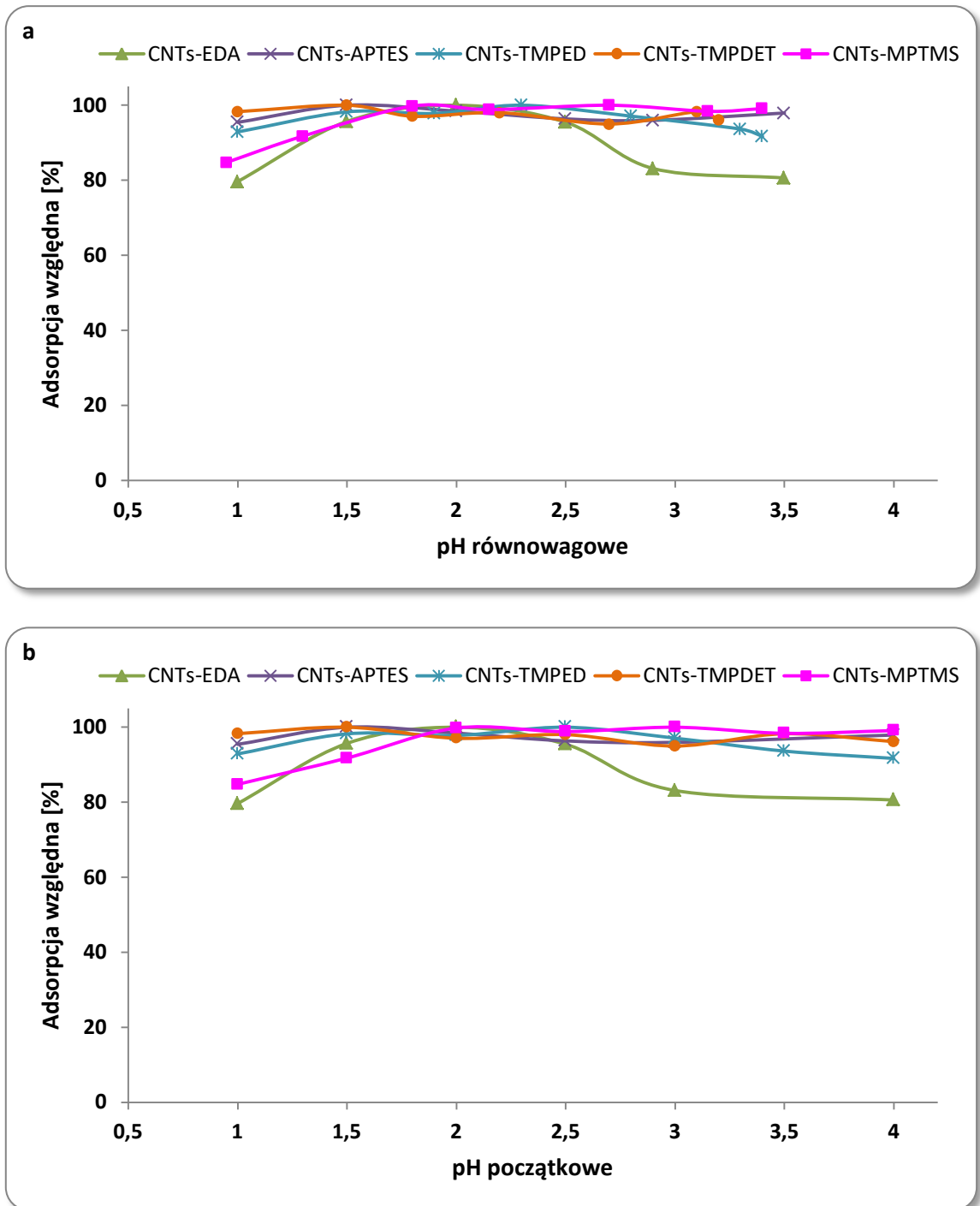


Rys. 41. Zależność wartości pH równowagowego od pH początkowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Pt(IV) (linia czarna – brak zmiany wartości pH).

### Pt(II)

Na Rys. 42 przedstawiono wpływ pH w stanie równowagi oraz pH początkowego na adsorpcję jonów Pt(II) z roztworów wodnych na modyfikowanych CNTs. Z przedstawionych na Rys. 42b zależności wynika, że adsorpcja jonów Pt(II) na CNTs-APTES, CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET zachodzi z roztworów o pH początkowym z zakresu 1,5–4. Dla CNTs-MPTMS maksymalną adsorpcję osiąga się dla  $\text{pH} > 2$ . W przypadku CNTs-EDA maksimum adsorpcji jonów Pt(II) obserwuje się dla węższego zakresu pH (1,5–2,5) niż w przypadku pozostałych adsorbentów. Podobnie jak w przypadku jonów Pt(IV) obserwuje się buforowanie roztworów początkowych do wartości pH około 3,2.

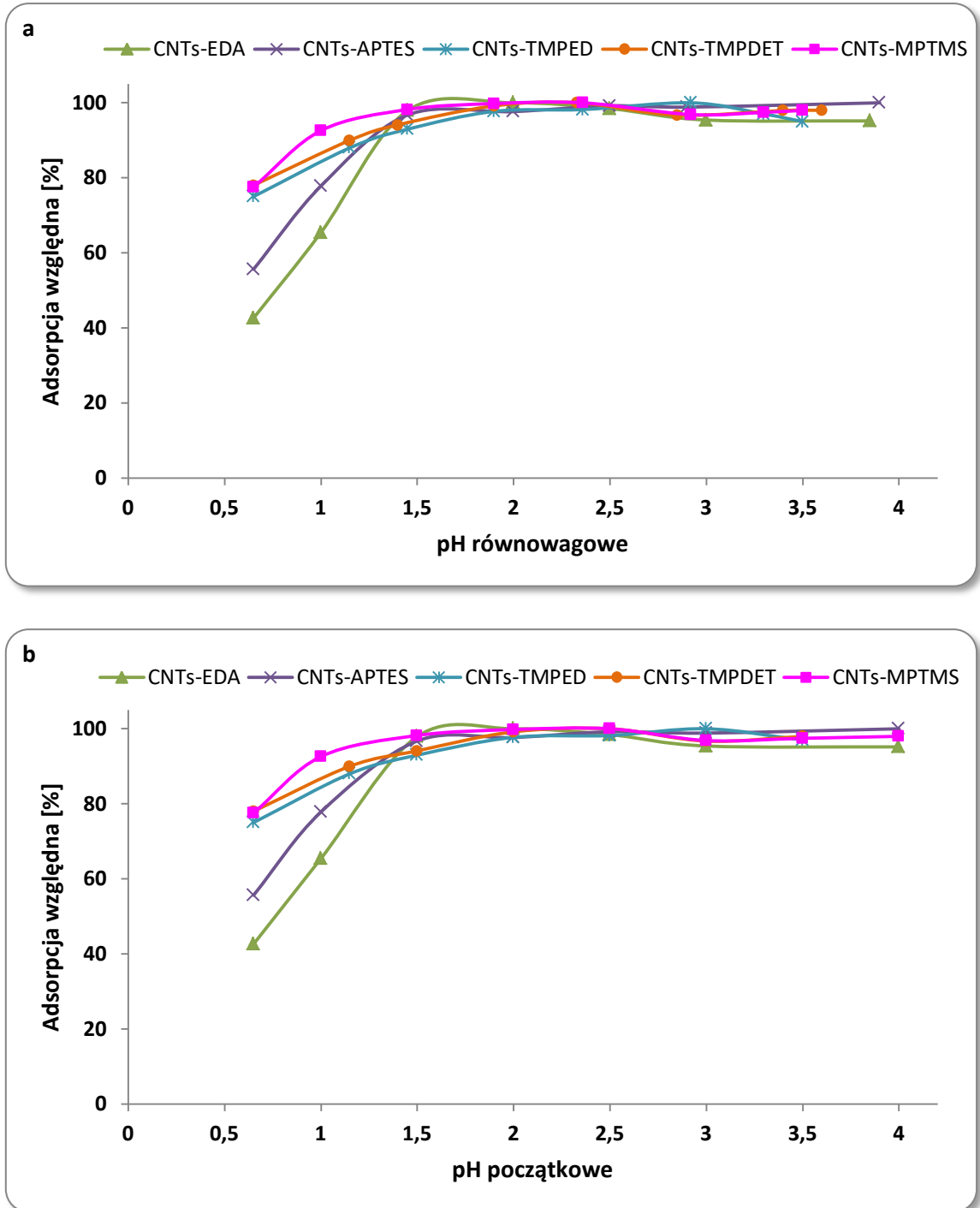
Część doświadczalna



Rys. 42. Zależność adsorpcji względnej jonów Pt(II) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych;  $C_{\text{CNTs-EDA}}=20 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=20 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-TMPED}}=125 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=125 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=50 \text{ mg/L}$ ,  $t=48 \text{ godz.}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

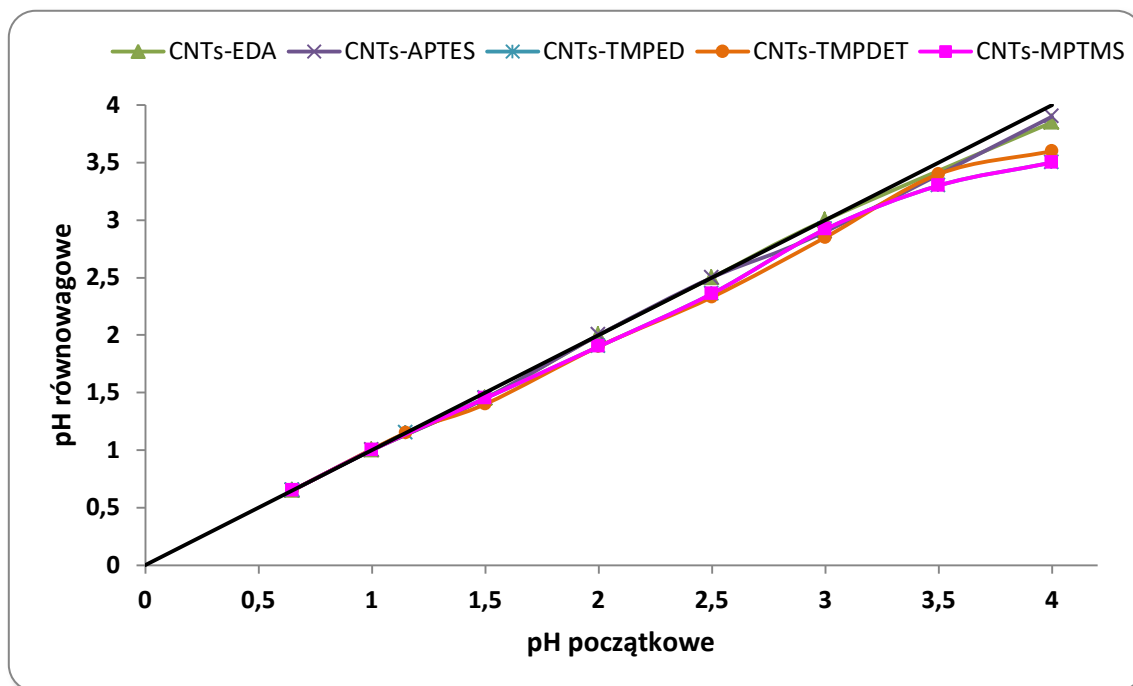
**Pd(II)**

Na Rys. 43 przedstawiono wpływ pH w stanie równowagi oraz pH początkowego na adsorpcję jonów Pd(II) z roztworów wodnych na modyfikowanych CNTs.



Rys. 43. Zależność adsorpcji względnej jonów Pd(II) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych;  $C_{\text{CNTs-EDA}}=20$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=20$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPED}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=50$  mg/L,  $t=48$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

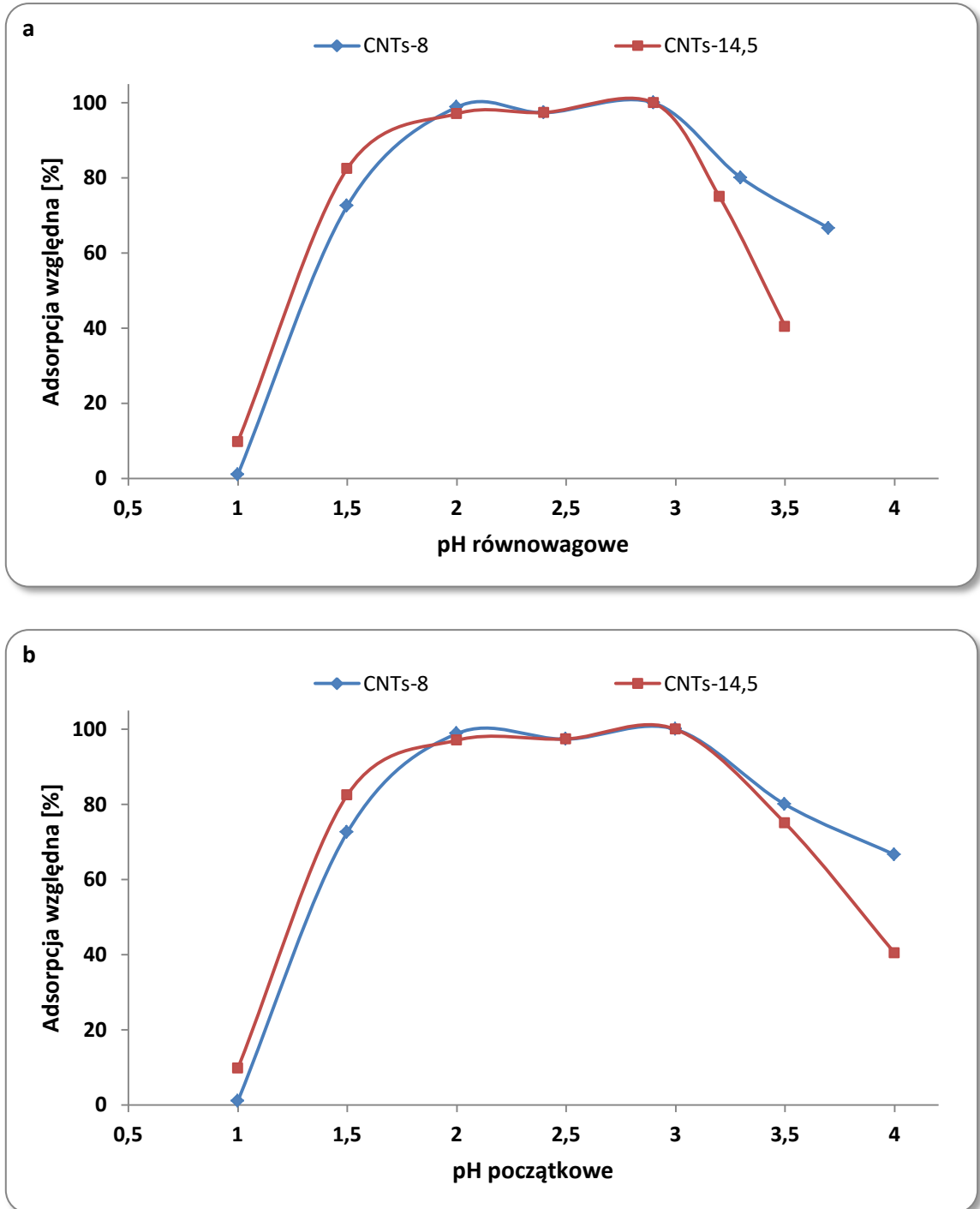
Z przedstawionych na Rys. 43b zależności wynika, że ilościowa adsorpcja jonów Pd(II) na modyfikowanych CNTs zachodzi dla roztworów o pH początkowym z zakresu 1,5–4 jednostek. W takich roztworach, w obecności jonów chlorkowych, pallad występuje głównie w formie  $\text{PdCl}_3^-$  oraz  $\text{PdCl}_4^{2-}$ . W przedstawionych badaniach wpływu pH na adsorpcję jonów Pd(II) na CNTs zaobserwowano wytrącający się  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  dla  $\text{pH} > 4$ . Dla wartości  $\text{pH} < 1,5$  zaobserwowano spadek adsorpcji omawianych jonów na modyfikowanych CNTs. Jest to prawdopodobnie związane z konkurencyjną adsorpcją jonów chlorkowych wprowadzonych do układu adsorpcyjnego z kwasem chlorowodorowym będącym substancją stosowaną do ustalenia wartości pH w badanych układach adsorpcyjnych. Na Rys. 44 można zauważyć nieznaczne zjawisko buforowania roztworów. Wskazuje to na towarzyszący adsorpcji jonów Pd(II) proces uwalniania do roztworu jonów wodorowych z powierzchni modyfikowanych CNTs lub na wiązanie obecnych w roztworze jonów  $\text{OH}^-$  przez ulegające adsorpcji jony Pd(II).



Rys. 44. Zależność wartości pH równowagowego od pH początkowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Pd(II) (linia czarna – brak zmiany wartości pH).

**Ru(III)**

Na Rys. 45 przedstawiono wpływ pH w stanie równowagi oraz pH początkowego na adsorpcję jonów Ru(III) z roztworów wodnych na utlenionych CNTs.

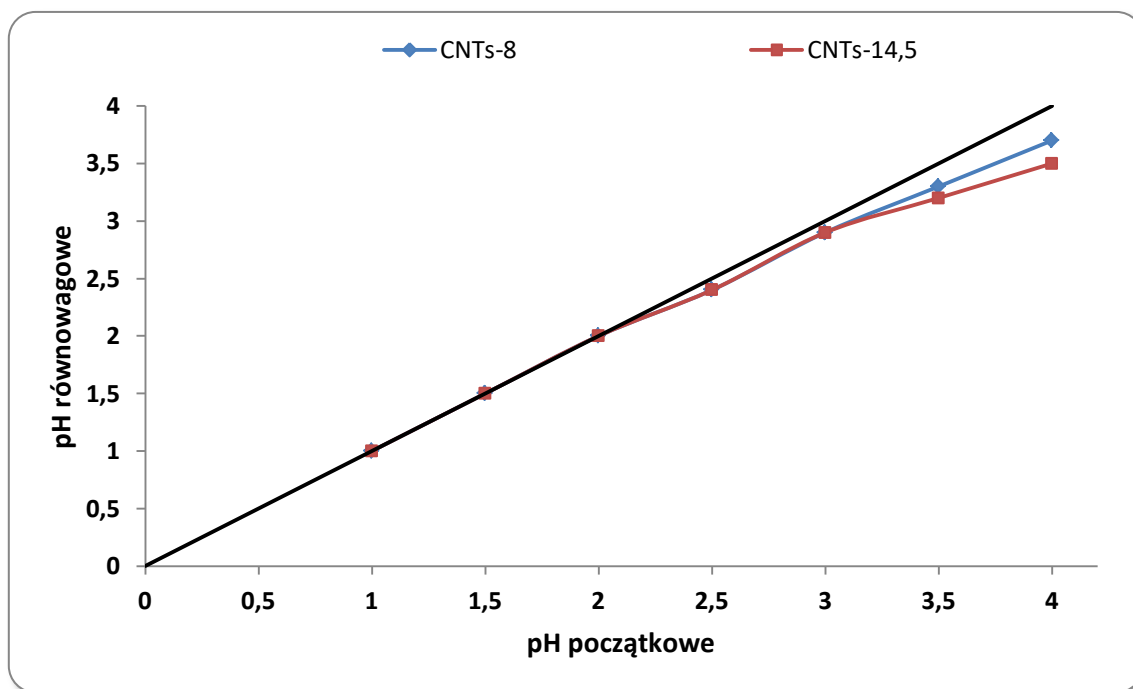


Rys. 45. Zależność adsorpcji względnej jonów Ru(III) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych;  $C_{\text{CNTs-8}}=2 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-14,5}}=2 \text{ mg/L}$ ,  $t=48 \text{ godz.}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .



Z przedstawionych na Rys. 45 zależności wynika, że ilościowa adsorpcja jonów Ru(III) na utlenionych CNTs zachodzi dla roztworów o pH początkowym z zakresu 2-3 jednostek. Warto wspomnieć, że dostępny handlowo  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  zawiera nie tylko kompleksy Ru na +III stopniu utlenienia, lecz także pewną liczbę wielordzeniowych kompleksów Ru na +IV stopniu utlenienia.

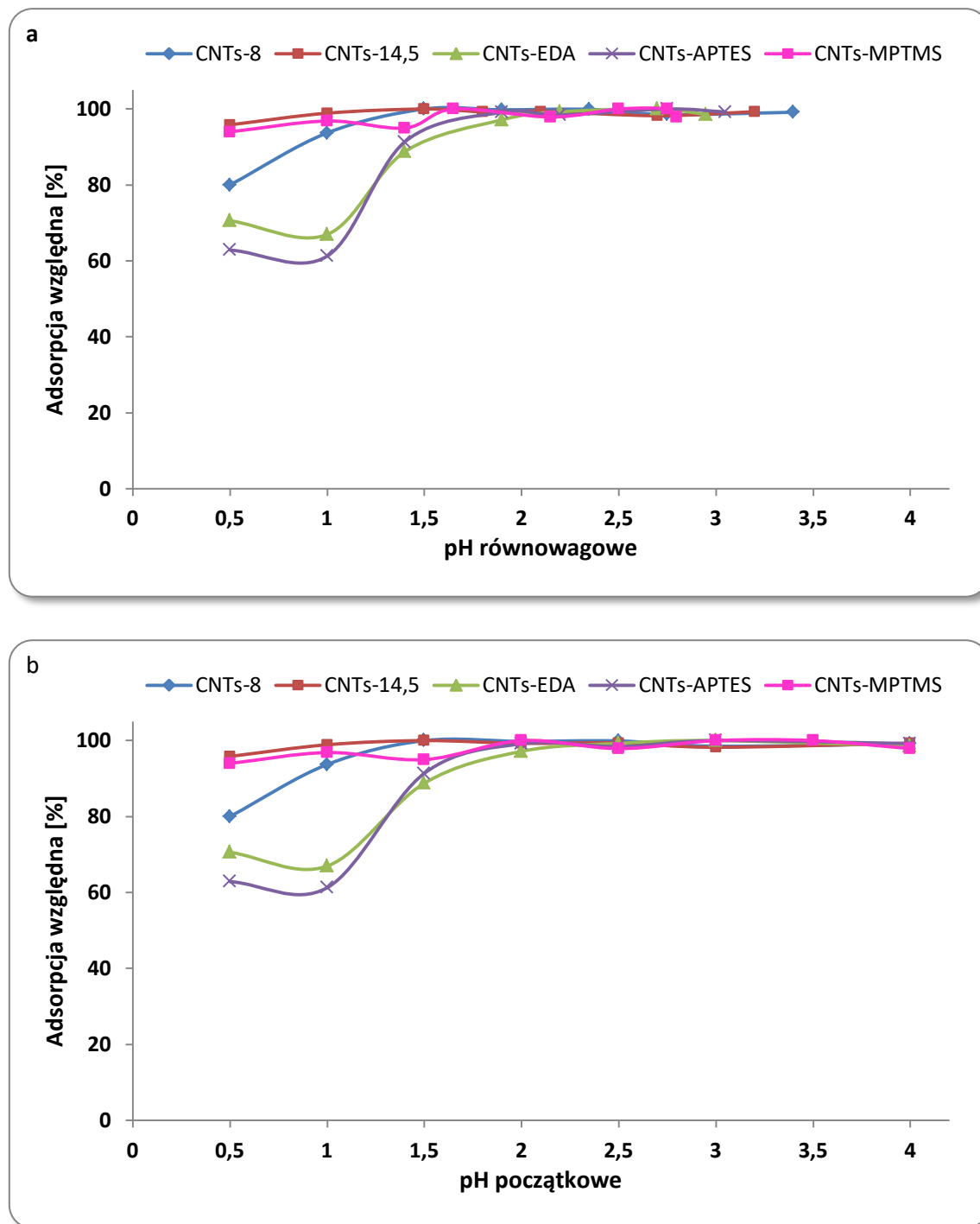
Ruten w postaci prostego kompleksu  $\text{RuCl}_6^{2-}$  występuje jedynie w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu powyżej 6 mol/L. W rozcieńczonym roztworze kwasu chlorowodorowego dochodzi do utworzenia chloroakwakompleksów rutenu:  $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , które przechodzą w hydroksokompleksy  $[\text{RuCl}_5(\text{OH})]^{2-}$  i  $[\text{RuCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$  ulegające dimeryzacji do  $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$  i  $[\text{Ru}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{4-}$  (131). To właśnie te formy dominujące w roztworze o małej kwasowości są najlepiej adsorbowane na utlenionych CNTs. Wraz ze wzrostem pH, w wyniku wymiany jonów chlorkowych na jony  $\text{OH}^-$ , powstają kationowe hydroksykompleksy rutenu:  $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , które są słabiej adsorbowane na utlenionych CNTs. W przedstawionych badaniach wpływu pH na adsorpcję jonów Ru(III) na CNTs zaobserwowano wytrącający się wodorotlenek rutenu  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  dla  $\text{pH} > 4$ .



Rys. 46. Zależność wartości pH równowagowego od pH początkowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Ru(III) (linia czarna – brak zmiany wartości pH).

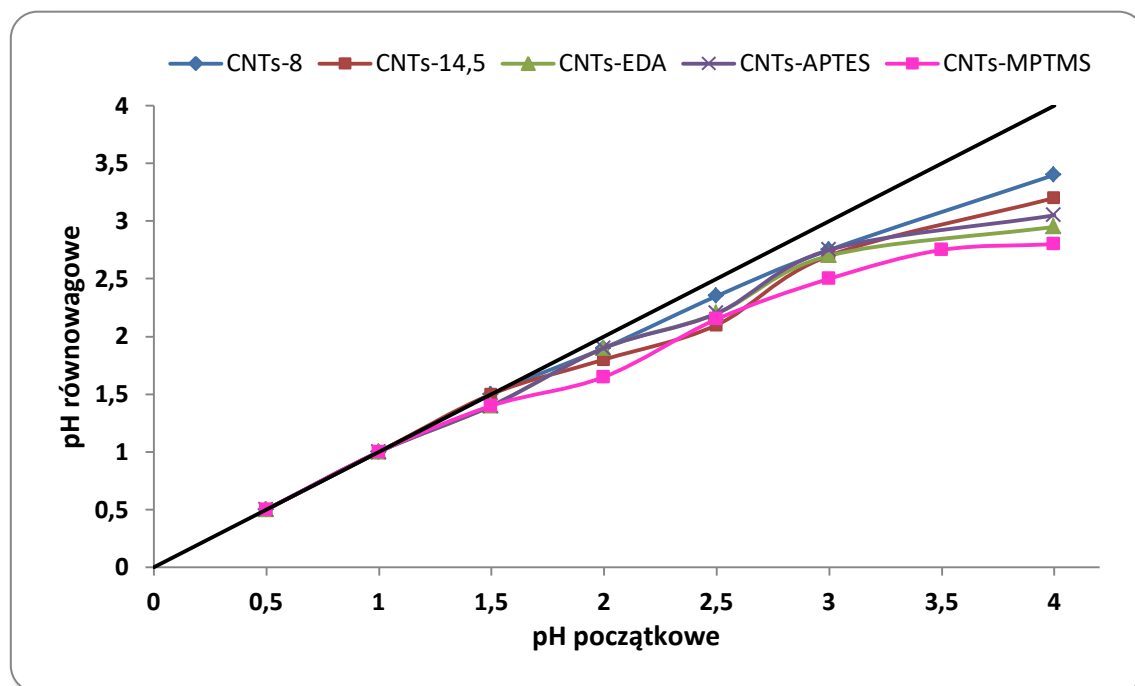
**Au(III)**

Na Rys. 47 przedstawiono wpływ pH w stanie równowagi oraz pH początkowego na adsorpcję jonów Au(III) z roztworów wodnych na modyfikowanych CNTs.



Rys. 47. Zależność adsorpcji względnej jonów Au(III) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych;  $C_{\text{CNTs-8}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-14,5}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-EDA}}=150$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=150$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=100$  mg/L,  $t=48$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Z przedstawionych na Rys. 47b zależności wynika, że ilościowa adsorpcja jonów Au(III) na modyfikowanych CNTs zachodzi dla roztworów o pH początkowym z zakresu 2–4 jednostek. W takich roztworach, w obecności jonów chlorkowych, złoto występuje głównie w formie  $\text{AuCl}_4^-$ . Zmniejszona adsorpcja dla wartości  $\text{pH} < 2$  może wynikać z tworzenia w tych warunkach niezdysocjowanych cząsteczek kwasu tetrachlorozłotowego(III)  $\text{HAuCl}_4$  (361). Prawdopodobne jest również blokowanie dodatnio naładowanej powierzchni modyfikowanych CNTs przez ujemnie naładowane jony chlorkowe, które uniemożliwiają oddziaływanie jonom kompleksowym złota z powierzchnią CNTs. Rys. 48 pozwala zauważyć zjawisko buforowania roztworów, z czego największe obserwuje się dla CNTs-MPTMS. Wskazuje to na towarzyszący adsorpcji jonów Au(III) proces uwalniania do roztworu jonów wodorowych z powierzchni modyfikowanych CNTs lub na wiązanie obecnych w roztworze jonów  $\text{OH}^-$  przez ulegające adsorpcji jony Au(III).



Rys. 48. Zależność wartości pH równowagowego od pH początkowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Au(III) (linia czarna – brak zmiany wartości pH).

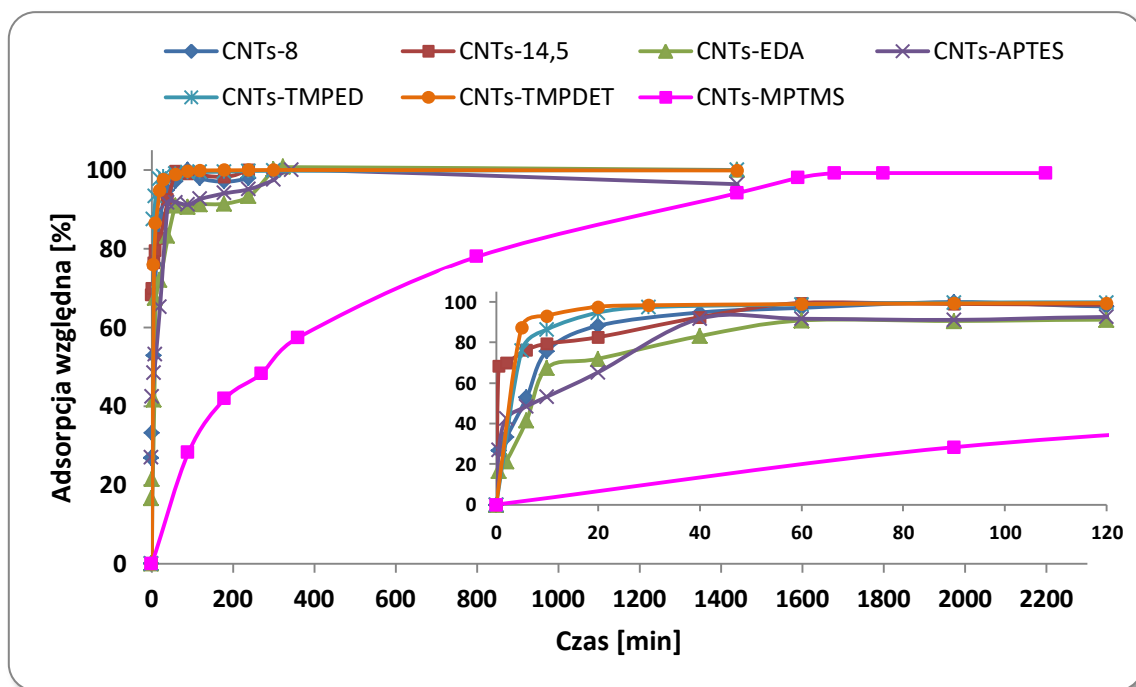
Podsumowując uzyskane wyniki wpływu pH na adsorpcję omawianych jonów metali na modyfikowanych CNTs można stwierdzić, że optymalna wartość pH, dla którego otrzymuje się największą adsorpcję z roztworów wodnych zależy od sposobu modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych oraz od form chemicznych, w jakich występują jony w roztworze.

## 7.2 Wpływ czasu na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) z roztworów wodnych na modyfikowanych CNTs

Badania dotyczące kinetyki adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) na modyfikowanych CNTs prowadzono dla różnych czasów kontaktu fazy ciekłej i stałej układu adsorpcyjnego. Eksperymenty wykonywano z zachowaniem stałej masy CNTs, objętości roztworu, stężenia jonów w roztworze, pH początkowego roztworu oraz temperatury. Zastosowanie różnych stężeń początkowych roztworów jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) w zależności od układu adsorpcyjnego było spowodowane różnymi pojemnościami adsorpcyjnymi stosowanych CNTs oraz różnicami w czułości techniki pomiarowej (GF AAS). Jako początek procesu adsorpcji przyjęto moment dodania odważki CNTs do roztworu. Po upływie określonego czasu pobierano część zawiesiny i natychmiast odwirowywano w celu oddzielenia faz. Roztwór z nad fazy stałej przenoszono za pomocą mikropipety do naczynia Eppendorfa i wykonywano oznaczenie techniką GF AAS. Uzyskane zależności adsorpcji względnej w funkcji czasu dla badanych układów adsorpcyjnych przedstawiono na Rys. 49–53.

### **Pt(IV)**

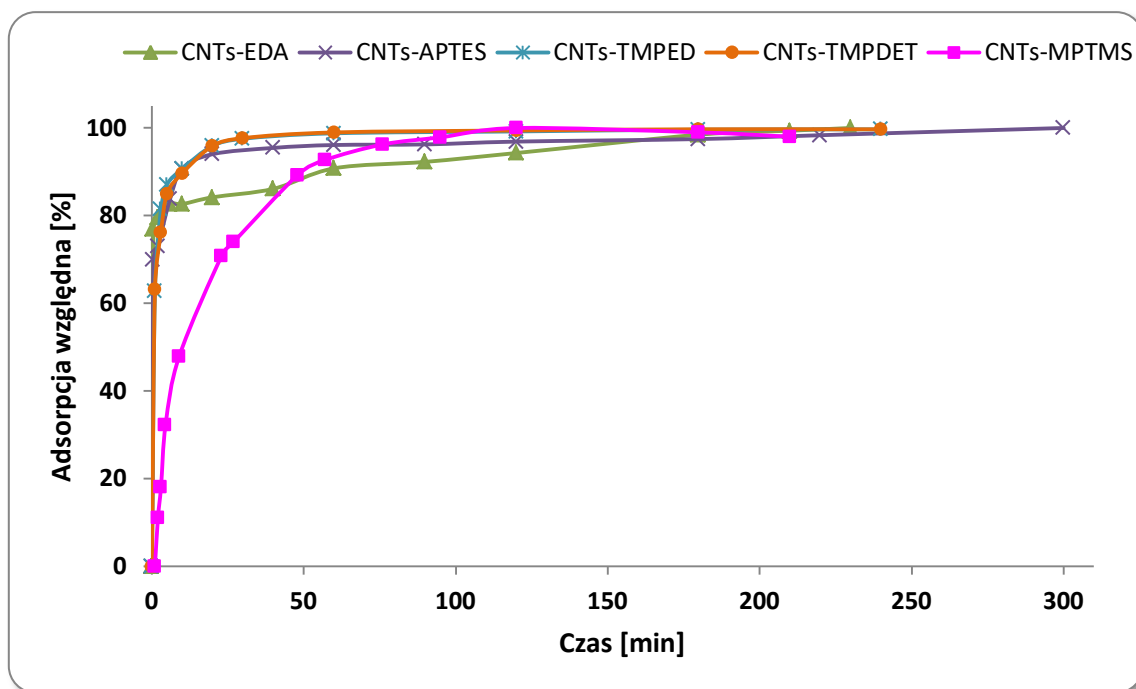
Na Rys. 49 przedstawiono zależność adsorpcji względnej jonów Pt(IV) w funkcji czasu dla badanych układów adsorpcyjnych. Z przedstawionych zależności wynika, że adsorpcja jonów Pt(IV) na utlenionych i modyfikowanych CNTs jest procesem stosunkowo szybkim, jednakże zależnym od sposobu modyfikacji CNTs. W przypadku utlenionych CNTs równowaga adsorpcyjna ustala się po około 60 minutach od momentu wprowadzenia CNTs do układu. Tak krótki czas adsorpcji jonów Pt(IV) na utlenionych CNTs ma prawdopodobnie związek z optymalnym pH roztworu, a w konsekwencji z formą platyny w jakiej występuje w takim roztworze:  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . Takie kompleksy platyny, w przeciwieństwie do jej hydroksy- i akwakompleksów są znacznie mniejsze, przez co mają ułatwiony dostęp do powierzchni CNTs. Natomiast w przypadku CNTs modyfikowanych grupami aminowymi czas ustalenia się równowagi adsorpcyjnej jest zależny od ilości grup aminowych wprowadzonych na powierzchnię adsorbentu. Dla CNTs modyfikowanych EDA i APTES równowaga adsorpcyjna ustala się po 5 godzinach, a dla TMPED i TMPDET już po 30 min. W przypadku adsorbentu CNTs-MPTMS czas wymagany do osiągnięcia stanu równowagi jest bardzo długi i wynosi około 28 godzin. W dalszych badaniach eksperymentalnych zastosowano wyżej wymienione optymalne czasy kontaktu obu faz.



Rys. 49. Adsorpcja względna jonów Pt(IV) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs;  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_r=0,05$  L,  $C_{\text{CNTs-8}}=4$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-14,5}}=4$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-EDA}}=80$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=80$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPED}}=80$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=80$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=50$  mg/L,  $\text{pH}_{\text{CNTutleniających}}=0,8$ ,  $\text{pH}_{\text{CNTmodyfikowanych}}=2$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Pt(II)

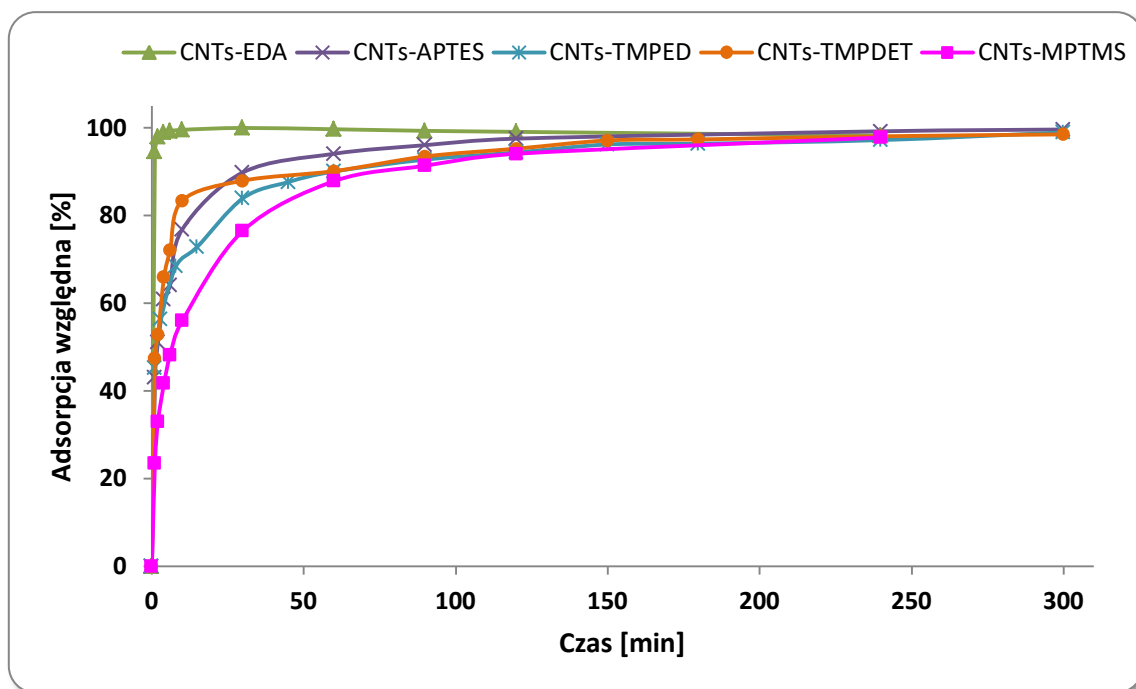
Na Rys. 50 przedstawiono zależność adsorpcji względnej jonów Pt(II) w funkcji czasu dla badanych układów adsorpcyjnych. Z przedstawionych zależności wynika, że adsorpcja jonów Pt(II) na CNTs-APTES, CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET jest procesem stosunkowo szybkim, a czas potrzebny na osiągnięcie stanu równowagi adsorpcyjnej wynosi odpowiednio 60, 30 i 30 minut. W przypadku CNTs-EDA obserwuje się początkowo gwałtowną adsorpcję jonów Pt(II), jednak stan równowagi ustala się wolno, bo aż około 180 minut. W przypadku adsorbentu CNTs-MPTMS, podobnie jak dla jonów Pt(IV), dynamika procesu adsorpcji jonów Pt(II) jest bardzo wolna, jednak czas potrzebny na osiągnięcie równowagi adsorpcyjnej wynosi w tym przypadku mniej, bo 120 minut. W dalszych badaniach eksperymentalnych zastosowano wyżej wymienione optymalne czasy kontaktu obu faz.



Rys. 50. Adsorpcja względna jonów Pt(II) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs;  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_f=0,05$  L,  $C_{\text{CNTs-EDA}}=20$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=20$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPED}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=100$  mg/L, pH=2,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### **Pd(II)**

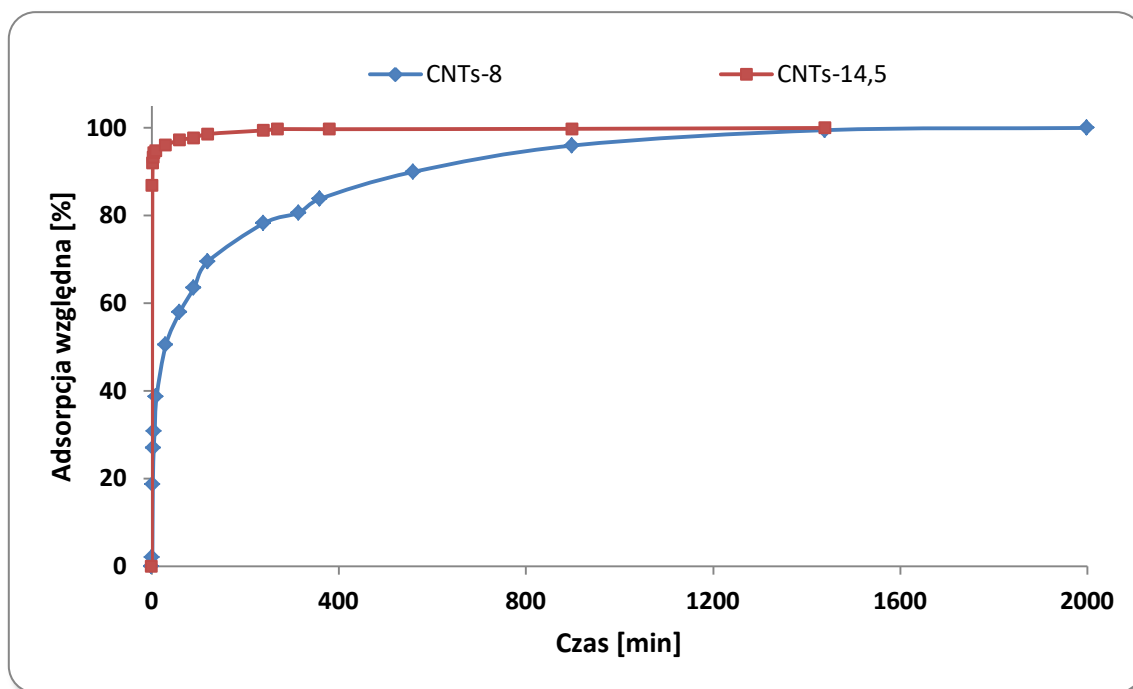
Na Rys. 51 przedstawiono zależność adsorpcji względnej jonów Pd(II) w funkcji czasu dla badanych układów adsorpcyjnych. Z przedstawionych zależności wynika, że adsorpcja jonów Pd(II) na CNTs-EDA jest procesem bardzo szybkim, ponieważ już po 4 minutach osiągnięta jest maksymalna adsorpcja tych jonów. Dla pozostałych CNTs modyfikowanych grupami aminowymi równowaga adsorpcyjna ustala się wolniej, a czas potrzebny do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej wynosi 180 minut. W przypadku adsorbentu CNTs-MPTMS czas wymagany do osiągnięcia stanu równowagi jest najdłuższy i wynosi około 240 minut. W dalszych badaniach eksperymentalnych zastosowano wyżej wymienione optymalne czasy kontaktu obu faz.



Rys. 51. Adsorpcja względna jonów Pd(II) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs;  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_r=0,05$  L,  $C_{\text{CNTs-EDA}}=20$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=20$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPED}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=80$  mg/L, pH=2,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### **Ru(III)**

Na Rys. 52 przedstawiono zależność adsorpcji względnej jonów Ru(III) w funkcji czasu dla badanych układów adsorpcyjnych. Z przedstawionych zależności wynika, że kinetyka adsorpcji jonów Ru(III) na utlenionych CNTs jest zależna od sposobu utleniania CNTs. W porównaniu do CNTs utlenionych 8 mol/L roztworem  $\text{HNO}_3$ , dla CNTs utlenionych stężonym  $\text{HNO}_3$  równowaga adsorpcyjna ustala się bardzo szybko. Już po 30 minutach zaadsorbowaniu ulega ponad 96 % jonów Ru(III). Dla CNTs-8 czas potrzebny do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej wynosi 24 godziny. Tak duża różnica wynika prawdopodobnie z ilości tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni utlenionych CNTs. W dalszych badaniach eksperymentalnych dla CNTs-8 i CNTs-14,5 zastosowano odpowiednio 1 i 24 godzinny czas kontaktu obu faz.

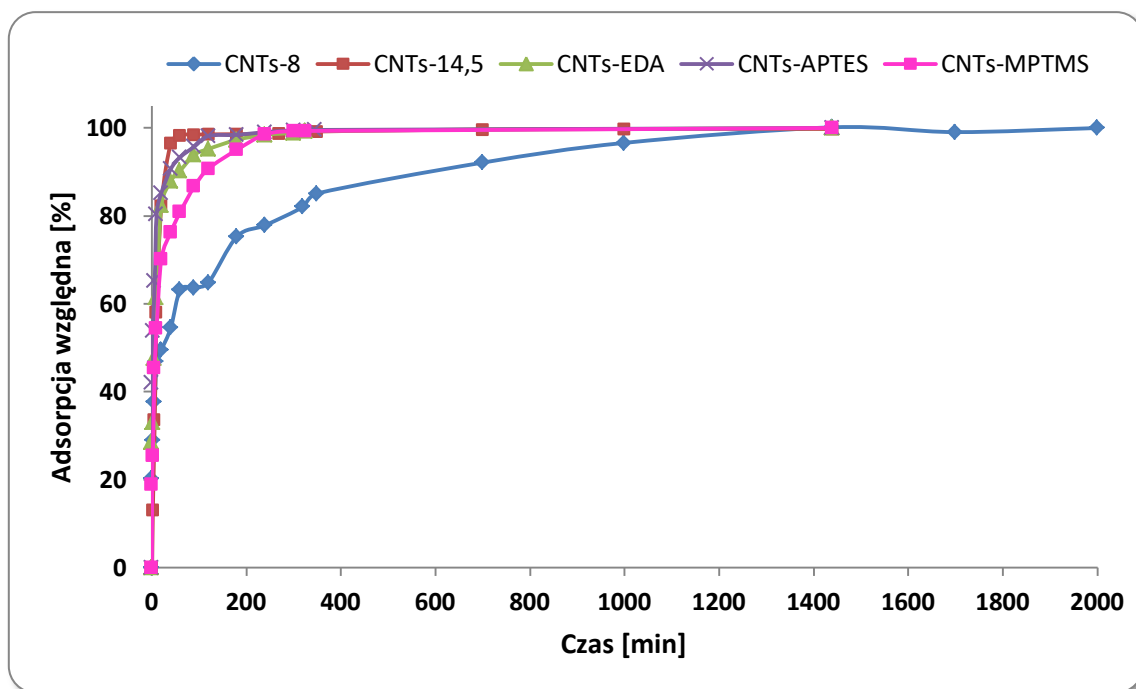


Rys. 52. Adsorpcja względna jonów Ru(III) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs;  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_r=0,05$  L,  $C=30$  mg/L,  $\text{pH}=2$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### **Au(III)**

Na Rys. 53 przedstawiono zależność adsorpcji względnej jonów Au(III) w funkcji czasu dla badanych układów adsorpcyjnych. Z przedstawionych zależności wynika, że adsorpcja jonów Au(III) na CNTs modyfikowanych grupami aminowymi i tiolowymi jest procesem stosunkowo szybkim. Czas potrzebny na osiągnięcie stanu równowagi adsorpcyjnej wynosi 2, 3 i 4 godziny odpowiednio dla CNTs-APTES, CNTs-EDA i CNTs-MPTMS. Dla utlenionych CNTs przebieg zależności adsorpcji względnej w funkcji czasu jest podobny jak w przypadku jonów Ru(III) – adsorpcja jonów Au(III) na CNTs-14,5, w przeciwieństwie do adsorpcji na CNTs-8, jest bardzo dynamiczna, a czas równowagi adsorpcyjnej ustala się już po 30 minutach. Dla CNTs-8 czas potrzebny do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej wynosi 24 godziny.





Rys. 53. Adsorpcja względna jonów Au(III) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs;  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_f=0,05$  L,  $C_{\text{CNTs-8}}=10$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-14,5}}=10$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-EDA}}=200$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=200$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=200$  mg/L, pH=2,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### 7.3 Wpływ jonów konkurencyjnych na zdolność adsorpcyjną modyfikowanych CNTs w stosunku do jonów metali szlachetnych

Mineralizacja próbek środowiskowych bardzo często prowadzona jest z zastosowaniem wody królewskiej (mieszanka stężonego kwasu azotowego(V) i stężonego kwasu chlorowodorowego w stosunku objętościowym 1:3), w wyniku czego w uzyskiwanym roztworze po mineralizacji, obok składników wchodzących w skład poddawanej analizie próbki, obecne są w dużej ilości jony azotanowe(V) i chlorkowe. Duży nadmiar tych jonów w układzie adsorpcyjnym może wywierać wpływ na zdolność adsorpcji modyfikowanych CNTs względem jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III). Z tego powodu przeprowadzono badania, które pozwoliły określić wpływ stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) na modyfikowanych CNTs. Badania te prowadzono dla układów adsorpcyjnych zawierających różne stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V), przy jednoczesnym zachowaniu stałych wartości stężenia jonów metali szlachetnych, masy adsorbentu, objętości fazy ciekłej, pH początkowego stosowanych roztworów, temperatury i czasu mieszania mechanicznego. Oznaczenie stężenia jonów metali szlachetnych w roztworach przed i po adsorpcji na CNTs wykonywano techniką GF AAS. Z uwagi na obecność w poddawanych analizie roztworach znacznych ilości jonów azotanowych(V) i chlorkowych, mogących stanowić źródło interferencji podczas oznaczeń, adsorpcja jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II),

Ru(III) i Au(III) prowadzona była z roztworów o dużym ich stężeniu, umożliwiającym prowadzenie oznaczeń przy maksymalnie dużym rozcieńczeniu roztworów, a w konsekwencji rozcieńczeniu towarzyszących anionów.

Jony chlorkowe wprowadzono w postaci NaCl, a ich stężenia w stosowanych układach adsorpcyjnych mieściły się w zakresie od 0,001 do 2 mol/L. Jony azotanowe(V) wprowadzono w postaci KNO<sub>3</sub>, a ich stężenia w stosowanych układach adsorpcyjnych mieściły się w zakresie od 0,001 do 1 mol/L. Podane wartości stężeń jonów chlorkowych w układzie adsorpcyjnym nie uwzględniają jonów wprowadzonych do roztworu w wyniku ustalenia początkowych wartości pH. Maksymalne wartości stężeń jonów azotanowych(V) i chlorkowych, dla których badano wpływ na adsorpcję Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) ustalono tak, aby odpowiadały one stężeniom tych jonów w roztworach uzyskanych po mineralizacji próbek. Założono przy tym, że mineralizacja próbek wykonywana będzie przy zastosowaniu 7 mL wody królewskiej, a uzyskany mineralizat zostanie ilościowo przeniesiony do kolby miarowej o pojemności 50 mL.

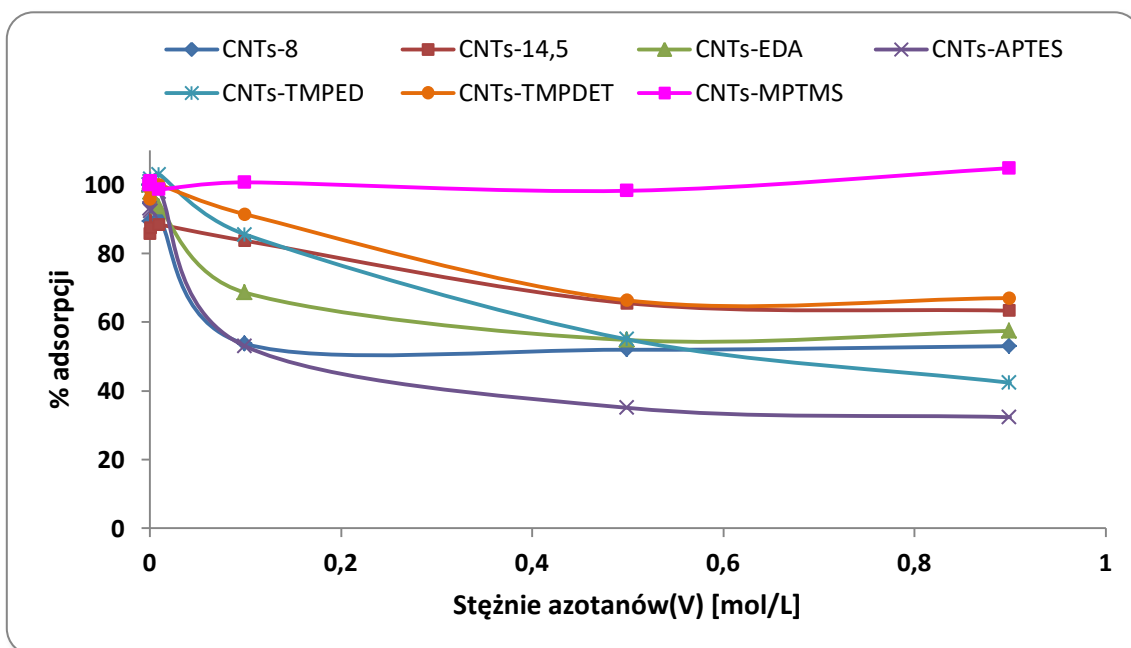
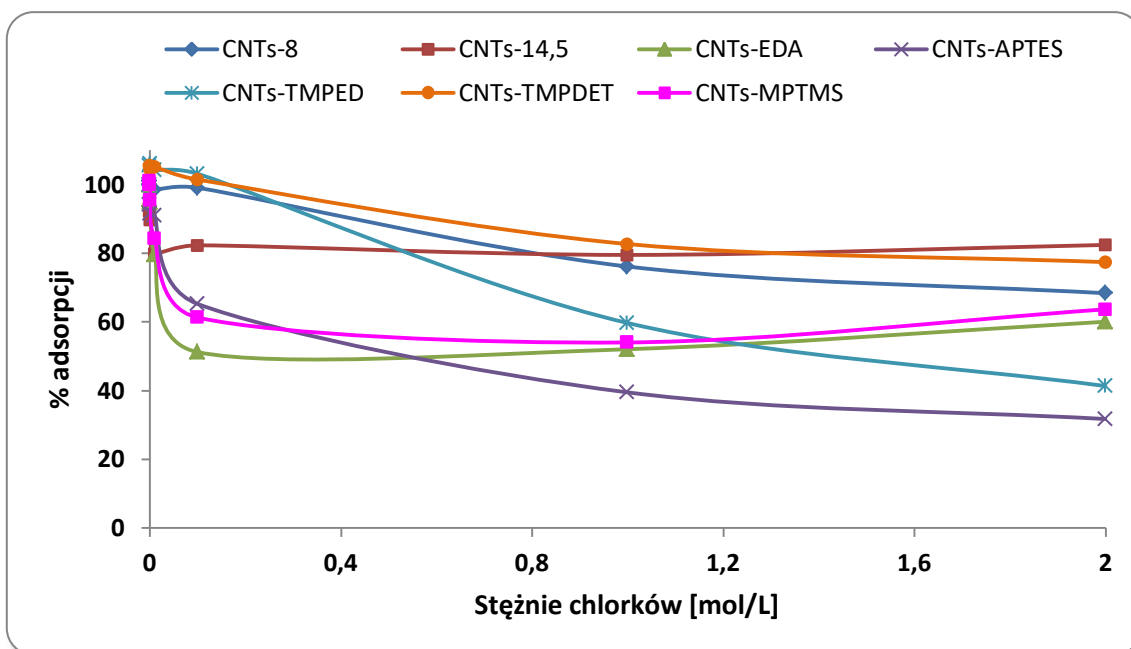
Uzyskane zależności wpływu jonów chlorkowych i azotanowych(V) na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) na modyfikowanych CNTs przedstawiono na Rys. 54–58, na których wielkość adsorpcji wyrażono jako % adsorpcji, gdzie wartość 100% należy rozumieć jako wartość adsorpcji uzyskiwaną dla układów adsorpcyjnych niezawierających dodatku jonów chlorkowych lub jonów azotanowych(V).

#### **Pt(IV)**

Na Rys. 54 przedstawiono zależność wpływu jonów chlorkowych i azotanowych(V) na adsorpcję jonów Pt(IV) na modyfikowanych CNTs. Z przedstawionych zależności wynika, że obecność jonów chlorkowych i azotanowych(V) w omawianych układach adsorpcyjnych wpływa na wartość adsorpcji jonów Pt(IV), z wyjątkiem układu zawierającego CNTs-MPTMS i jony azotanowe(V).

Najmniejszy wpływ jonów chlorkowych (zwłaszcza w przypadku dużych stężeń tych jonów) na adsorpcję jonów Pt(IV) na modyfikowanych CNTs stwierdzono dla układów zawierających utlenione CNTs oraz CNTs-TMPDET. Stwierdzono również, że dla wszystkich układów adsorpcja jonów Pt(IV) maleje maksymalnie o 20 % jeśli stężenie jonów chlorkowych wynosi maksymalnie 0,01 mol/L. Dla układów zawierających CNTs-8, CNTs-TMPED oraz CNTs-TMPDET spadek adsorpcji jonów Pt(IV) stwierdzono dopiero dla stężeń jonów chlorkowych większych od 0,1 mol/L.

Część doświadczalna



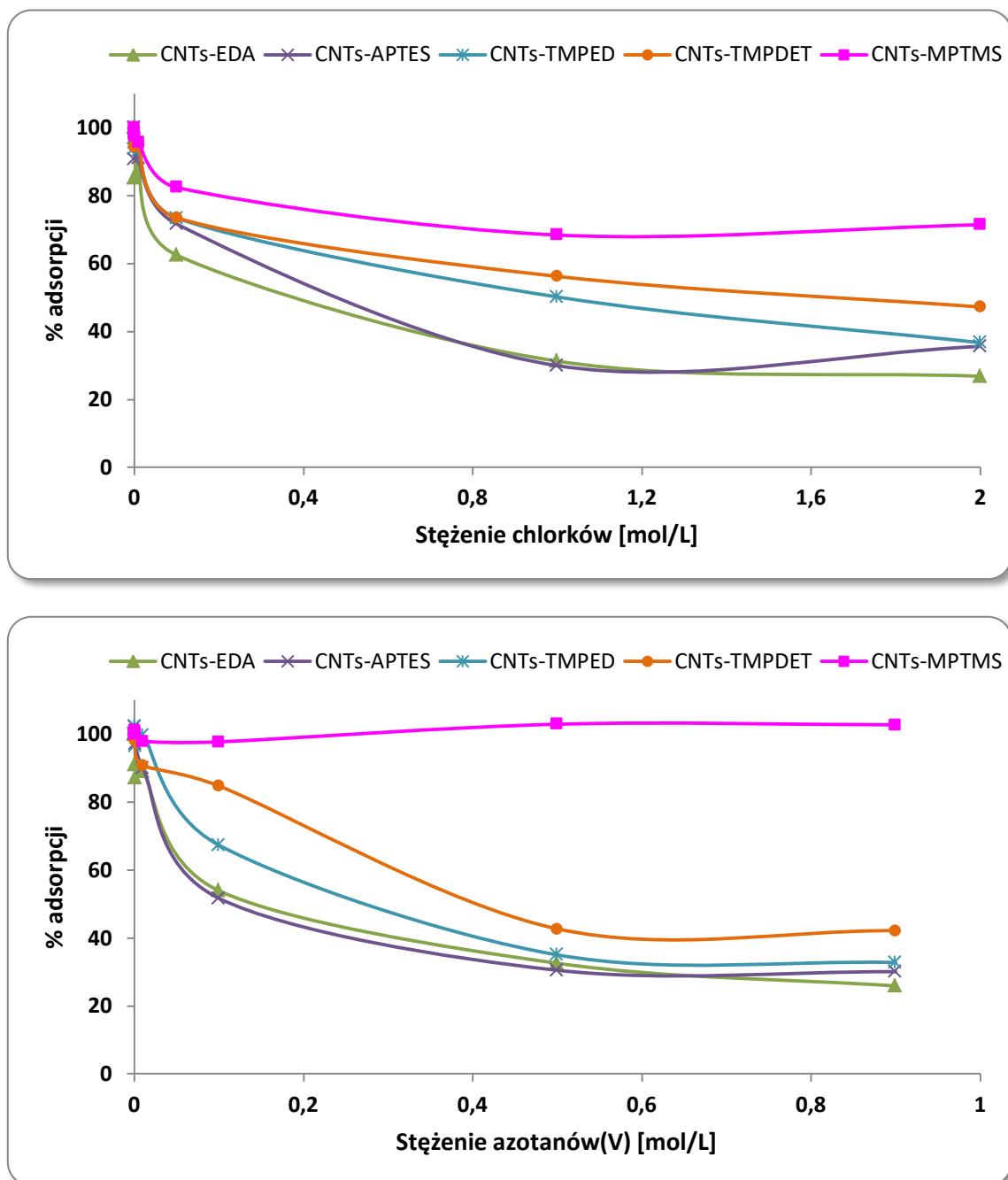
Rys. 54. Zależność adsorpcji jonów Pt(IV) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych;  $C_{\text{CNTs-8}}=70 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-14,5}}=70 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-EDA}}=100 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=100 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-TMPED}}=250 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=250 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=80 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}_{\text{CNTutleniaonych}}=0,8$ ,  $\text{pH}_{\text{CNTmodyfikowanych}}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Obecność jonów azotanowych(V) w układach adsorpcyjnych w stężeniach do 0,001 mol/L przyczynia się do spadku adsorpcji jonów Pt(IV) maksymalnie o około 15 %. Największy wpływ jonów azotanowych(V) obserwuje się w przypadku układów zawierających CNTs-APTES. Dla CNTs-MPTMS nie obserwuje się wpływu tych jonów na adsorpcję jonów Pt(IV). Ciekawą zależnością, którą należy podkreślić jest to, że w przypadku CNTs

modyfikowanych monomerami zawierającymi grupy aminowe, selektywność w stosunku do jonów Pt(IV) maleje w kolejności: CNTs-TMPDET > CNTs-TMPED > CNTs-APTES.

### Pt(II)

Na Rys. 55 przedstawiono zależność wpływu jonów chlorkowych i azotanowych(V) na adsorpcję jonów Pt(II) na modyfikowanych CNTs.



Rys. 55. Zależność adsorpcji jonów Pt(II) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych;  $C_{\text{CNTs-EDA}}=150$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=150$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPED}}=200$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=200$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=100$  mg/L,  $\text{pH}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Z przedstawionych zależności wynika, że obecność jonów chlorkowych i azotanowych(V) w omawianych układach adsorpcyjnych wpływa na wartość adsorpcji jonów Pt(II), z wyjątkiem układu zawierającego CNTs-MPTMS i jony azotanowe(V).

Najmniejszy wpływ jonów chlorkowych (zwłaszcza w przypadku dużych stężeń tych jonów) na adsorpcję jonów Pt(II) na modyfikowanych CNTs stwierdzono dla układów zawierających CNTs-MPTMS. Stwierdzono również, że dla wszystkich układów adsorpcja jonów Pt(II) maleje maksymalnie o 15 % jeśli stężenie jonów chlorkowych wynosi maksymalnie 0,01 mol/L.

Obecność jonów azotanowych(V) w układach adsorpcyjnych w stężeniach do 0,01 mol/L przyczynia się do spadku adsorpcji jonów Pt(II) maksymalnie o około 20 %. Największy wpływ jonów azotanowych(V) obserwuje się w przypadku układów zawierających CNTs-APTES i CNTs-EDA. Dla CNTs-MPTMS nie obserwuje się wpływu tych jonów na adsorpcję jonów Pt(II).

Podobnie jak dla jonów Pt(IV), w przypadku CNTs modyfikowanych monomerami zawierającymi grupy aminowe, selektywność w stosunku do jonów Pt(II) maleje w kolejności: CNTs-TMPDET > CNTs-TMPED > CNTs-APTES.

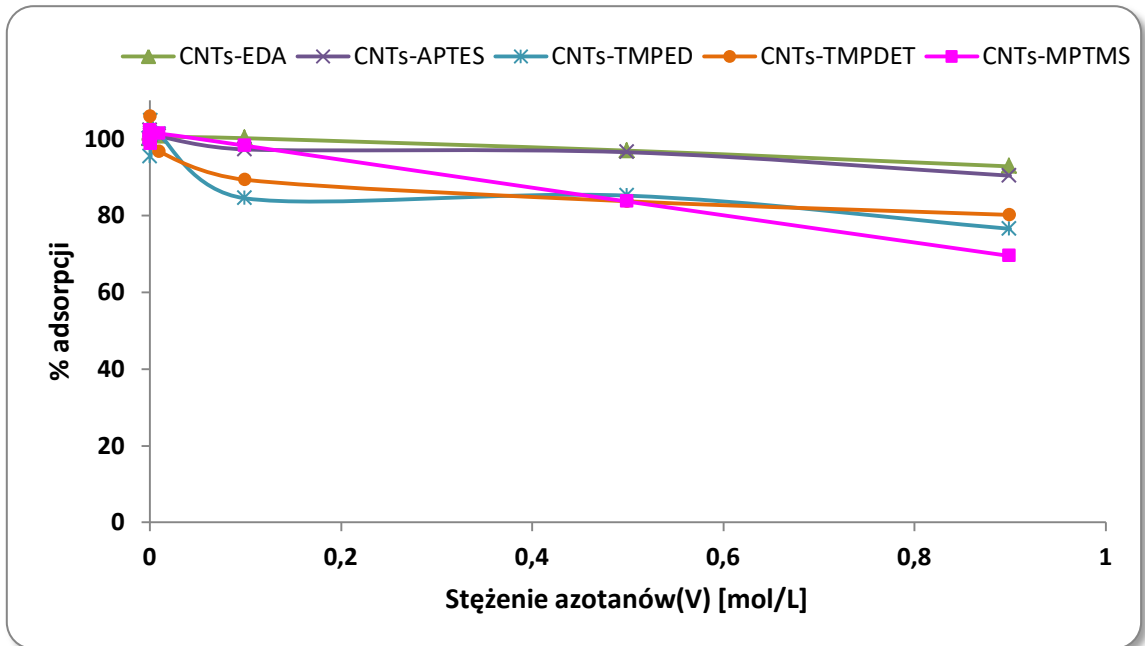
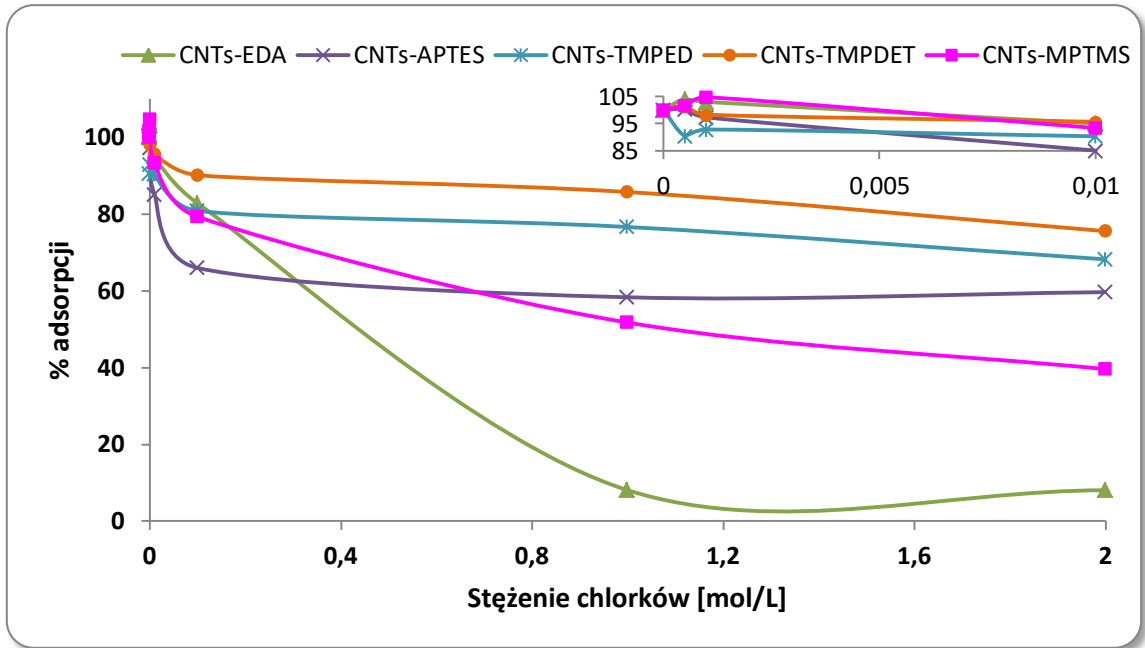
### **Pd(II)**

Na Rys. 56 przedstawiono zależność wpływu jonów chlorkowych i azotanowych(V) na adsorpcję jonów Pd(II) na modyfikowanych CNTs. Z przedstawionych zależności wynika, że obecność jonów chlorkowych i azotanowych(V) w omawianych układach adsorpcyjnych wpływa na wartość adsorpcji jonów Pd(II).

Najmniejszy wpływ jonów chlorkowych (zwłaszcza w przypadku dużych stężeń tych jonów) na adsorpcję jonów Pd(II) na modyfikowanych CNTs stwierdzono dla układów zawierających CNTs-TMPDET. Stwierdzono również, że dla wszystkich układów adsorpcja jonów Pd(II) maleje maksymalnie o 15 % jeśli stężenie jonów chlorkowych wynosi maksymalnie 0,01 mol/L. Wzrost stężenia jonów chlorkowych do 0,9–2 mol/L w układzie zawierającym CNTs-EDA sprawia, że adsorpcja jonów Pd(II) utrzymuje się na poziomie 10% wartości maksymalnej.

Obecność jonów azotanowych(V) w układach adsorpcyjnych w dużych stężeniach przyczynia się do spadku adsorpcji jonów Pd(II) o maksymalnie 10 % dla CNTs-EDA i CNTs-APTES, 20 % dla CNTs-TMPED i CNTs-TMPDET lub 30 % dla CNTs-MPTMS.

Część doświadczalna



Rys. 56. Zależność adsorpcji jonów Pd(II) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych;  $C_{\text{CNTs-EDA}}=80 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=80 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-TMPED}}=180 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=180 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

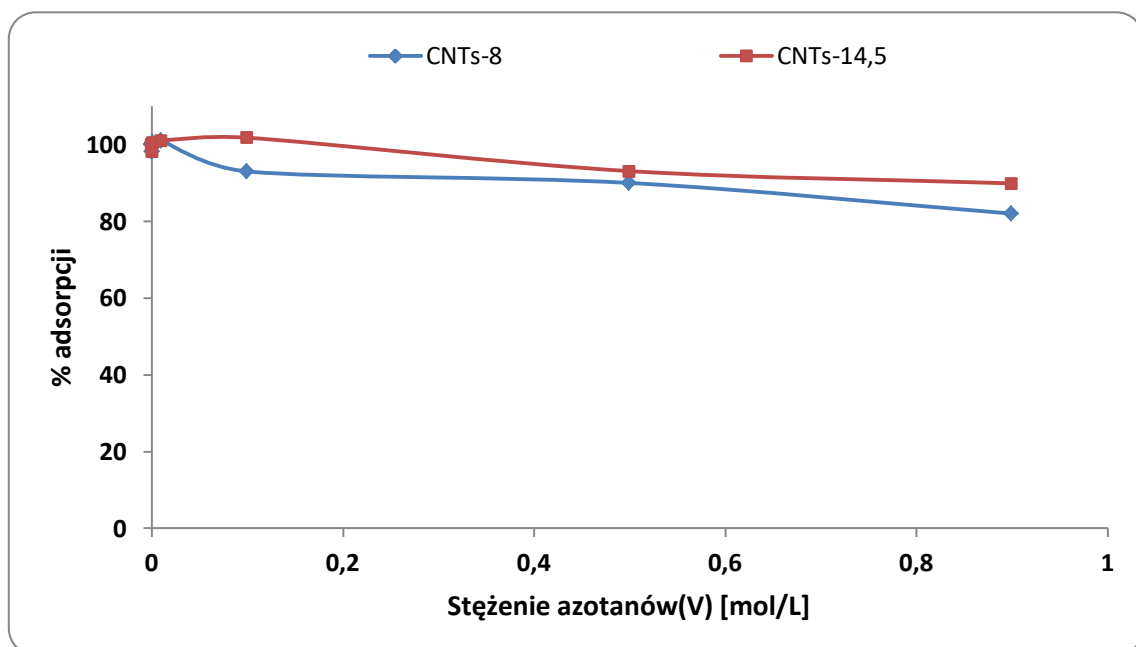
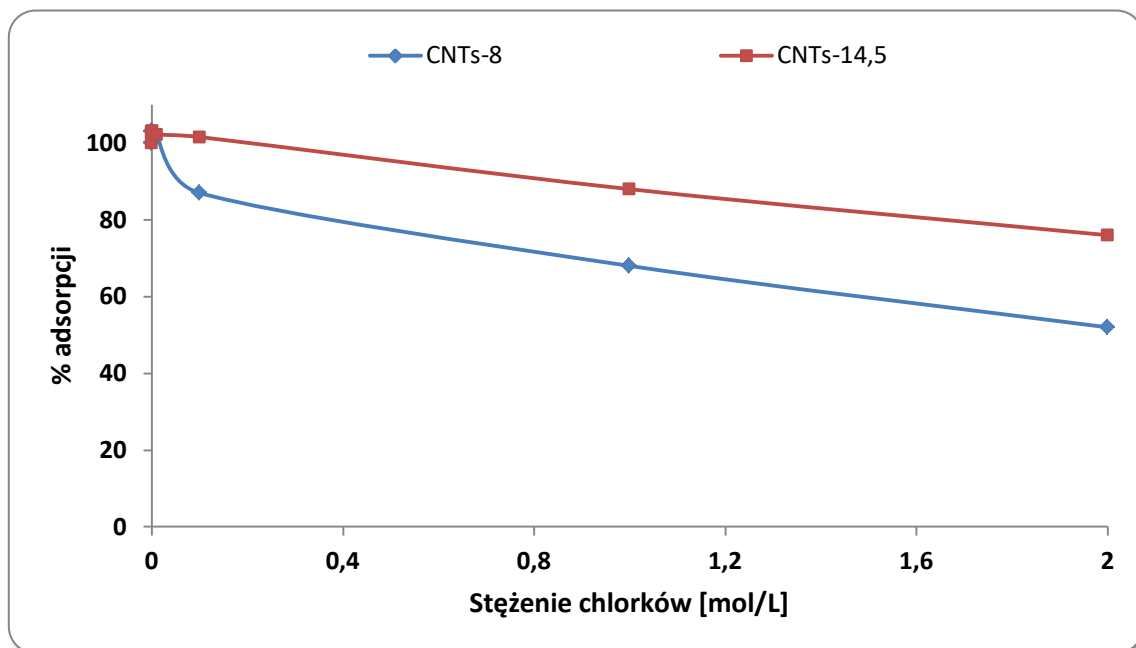
**Ru(III)**

Na Rys. 57 przedstawiono zależność wpływu jonów chlorkowych i azotanowych(V) na adsorpcję jonów Ru(III) na utlenionych CNTs. Zarówno w przypadku jonów chlorkowych, jak i azotanowych(V) większy wpływ tych jonów na adsorpcję jonów Ru(III) obserwuje się dla układów zawierających CNTs-8.

### Część doświadczalna

Stwierdzono, że jony chlorkowe w stężeniach do 0,001 i 0,1 mol/L nie wpływają na adsorpcję jonów Ru(III) odpowiednio na CNTs-8 i CNTs-14,5. Jony chlorkowe o stężeniu 2 mol/L obniżają adsorpcję jonów Ru(III) w badanych układach maksymalnie o 25 i 50 %.

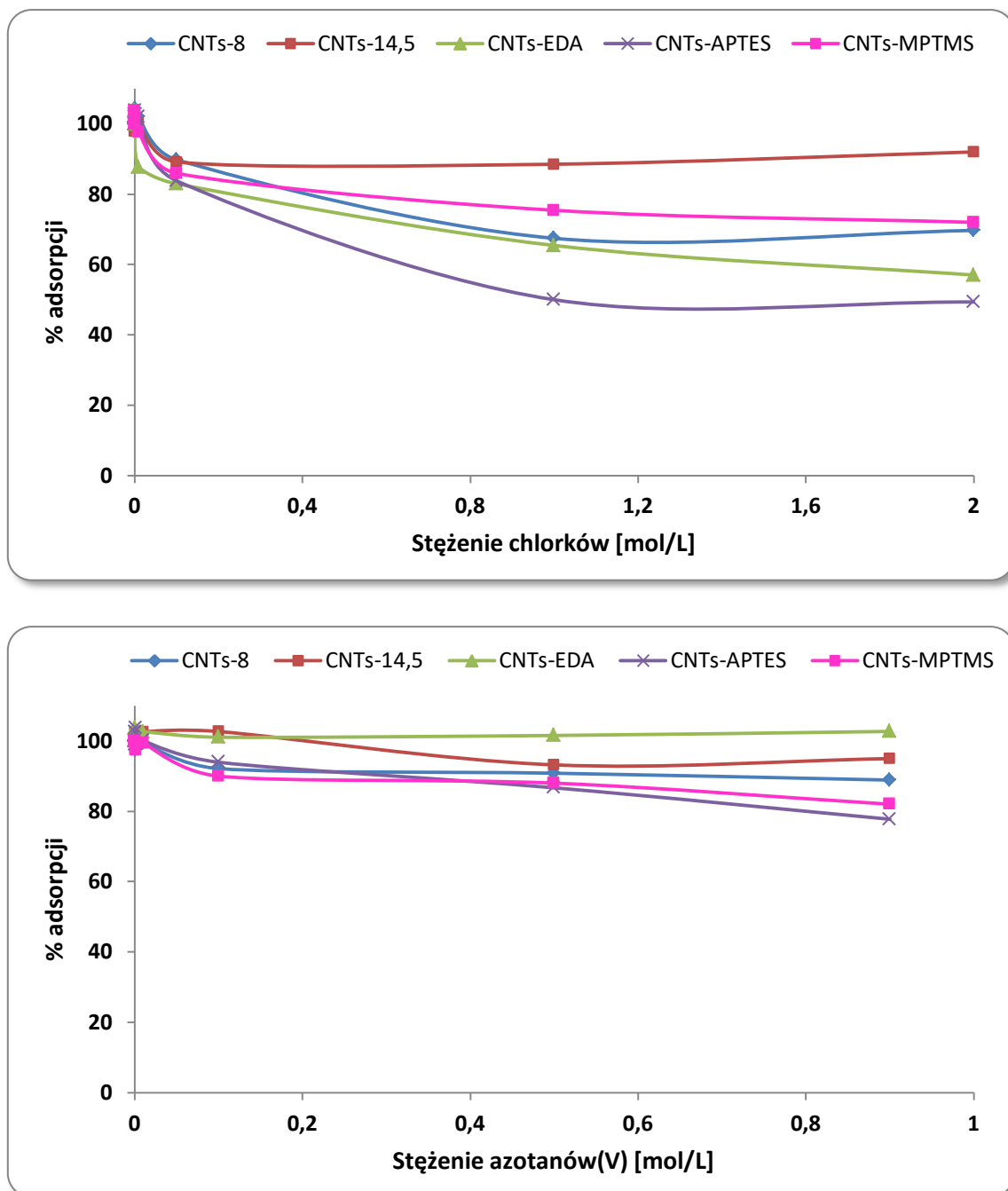
Obecność jonów azotanowych(V) nawet w dużych stężeniach wywołuje nieznaczny spadek adsorpcji jonów Ru(III) – odpowiednio o 10 i 20 % dla CNTs-14,5 i CNTs-8.



Rys. 57. Zależność adsorpcji jonów Ru(III) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych;  $C_{\text{CNTs-8}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-14,5}}=100$  mg/L,  $\text{pH}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

**Au(III)**

Na Rys. 58 przedstawiono zależność wpływu jonów chlorkowych i azotanowych(V) na adsorpcję jonów Au(III) na modyfikowanych CNTs.



Rys. 58. Zależność adsorpcji jonów Au(III) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych;  $C_{\text{CNTs-8}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-14,5}}=100$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-EDA}}=200$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-APTES}}=200$  mg/L,  $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=250$  mg/L,  $\text{pH}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .



Z przedstawionych zależności wynika, że obecność jonów chlorkowych i azotanowych(V) w omawianych układach adsorpcyjnych wpływa na wartość adsorpcji jonów Au(III), z wyjątkiem układu zawierającego CNTs-EDA i jony azotanowe(V).

Najmniejszy wpływ jonów chlorkowych (zwłaszcza w przypadku dużych stężeń tych jonów) na adsorpcję jonów Au(III) na modyfikowanych CNTs stwierdzono dla układów zawierających nanorurki utlenione i modyfikowane monomerem zawierającym grupy tiolowe. Stwierdzono również, że dla wszystkich układów adsorpcja jonów Au(III) maleje maksymalnie o 20 % jeśli stężenie jonów chlorkowych wynosi maksymalnie 0,1 mol/L.

Obecność jonów azotanowych(V) w układach adsorpcyjnych w dużych stężeniach przyczynia się do spadku adsorpcji jonów Au(III) o około 5, 10, 18 i 23 % dla CNTs-14,5, CNTs-8, CNTs-MPTMS i CNTs-APTES. W przypadku CNTs-EDA nie obserwuje się konkurencyjności jonów azotanowych(V) w stosunku do jonów Au(III).

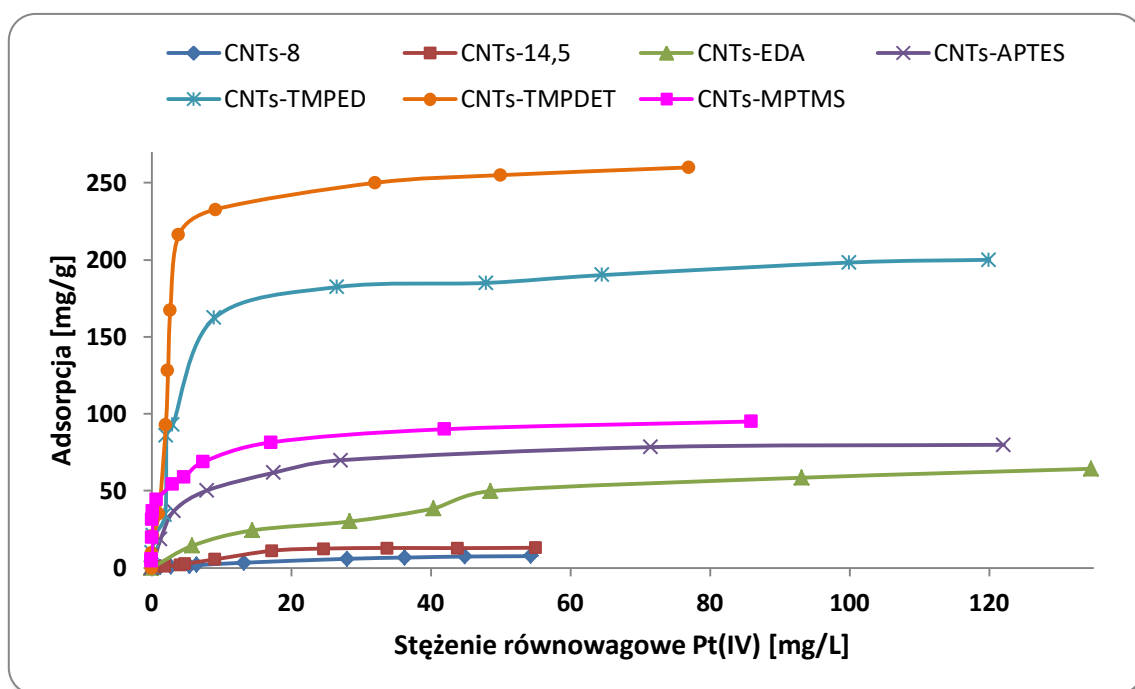
Reasumując powyższe wyniki badań można stwierdzić, że jony chlorkowe w większym stopniu wywołują spadek adsorpcji jonów Pd(II), Ru(III) i Au(III) niż jony azotanowe(V), a selektywność modyfikowanych CNTs jest bardzo ważnym parametrem decydującym o właściwościach i możliwości ich zastosowania jako adsorbentów w procedurze analitycznej oznaczania Pt, Pd, Ru i Au. Z tego powodu, w przypadku braku selektywności modyfikowanych CNTs w stosunku do oznaczanego metalu, należy usunąć nadmiar jonów konkurencyjnych z mineralizatów uzyskanych w wyniku roztworzenia próbek stałych za pomocą wody królewskiej.

#### **7.4 Wpływ modyfikacji powierzchni CNTs na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) z roztworów wodnych**

Modyfikacja chemiczna nanorurek węglowych, na skutek zmiany chemicznej budowy i/lub struktury ich powierzchni, w istotny sposób wpływa na ich zdolności adsorpcyjne w stosunku do jonów metali. W związku z tym określono wpływ zastosowanych sposobów modyfikacji powierzchni CNTs na adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) poprzez wyznaczenie przebiegów izoterm ich adsorpcji. Badanie to przeprowadzono stosując roztwory zawierające badane jony o różnych, wzrastających stężeniach początkowych zachowując pozostałe parametry charakteryzujące układ adsorpcyjny (masa adsorbentu, objętości fazy ciekłej, pH początkowe stosowanych roztworów, temperatura i czasu mieszania mechanicznego) jako stałe.

**Pt(IV)**

Na Rys. 59 przedstawiono przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pt(IV) na modyfikowanych CNTs. Z przedstawionych zależności wynika, że modyfikowane CNTs wykazują bardzo duże powinowactwo w stosunku do jonów Pt(IV). Najmniejsze pojemności adsorpcyjne względem jonów Pt(IV) uzyskano dla utlenionych CNTs i wynoszą one odpowiednio 7,5 i 13 mg/g dla CNTs-8 i CNTs-14,5. Maksymalne pojemności adsorpcyjne osiągnięte dla CNTs-EDA, CNTs-APTES, CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET i CNTs-MPTMS wynoszą odpowiednio 65, 80, 200, 260 i 80 mg/g. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że maksymalna pojemność adsorpcyjna modyfikowanych CNTs w stosunku do jonów Pt(IV) związana jest z ilością grup aminowych obecnych w strukturze sorbentów, a najwyższą pojemnością adsorpcyjną charakteryzuje się materiał CNTs-TMPDET.



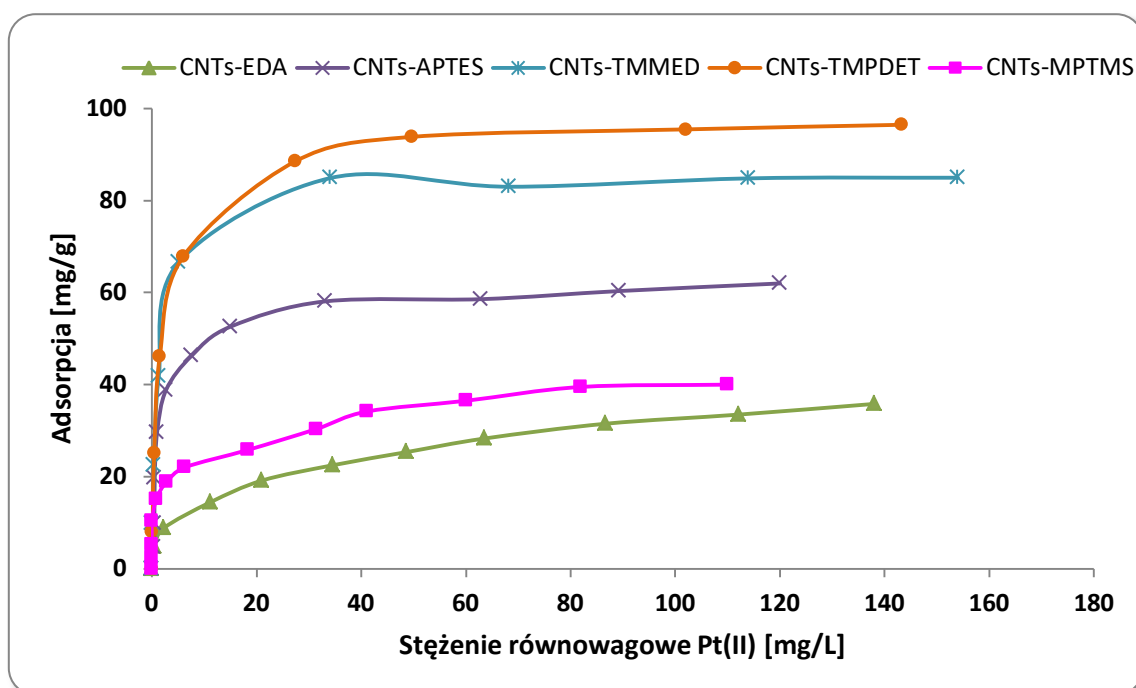
Rys. 59. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pt(IV) na modyfikowanych CNTs;  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_r=0,05$  L,  $\text{pH}_{\text{CNTutlenionych}}=0,8$ ,  $\text{pH}_{\text{CNTmodyfikowanych}}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Brak możliwości oznaczenia czy choćby wykrycia platyny w roztworach równowagowych uzyskanych z układów adsorpcyjnych złożonych z CNTs-MPTMS i roztworów o początkowym stężeniu jonów Pt(IV) wynoszącym maksymalnie 20 mg/L dowodzi, że CNTs-MPTMS z powodzeniem mogą być zastosowane do ilościowego wydzielenia tych jonów z próbek rzeczywistych. Dla CNTs-TMPED i CNTs-TMPDET również nie obserwuje się w roztworach równowagowych istotnego stężenia jonów Pt(IV) aż do początkowego stężenia tych jonów wynoszącego 100 mg/L.

**Pt(II)**

Na Rys. 60 przedstawiono przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pt(II) na modyfikowanych CNTs.

Z przedstawionych zależności wynika, że modyfikowane CNTs wykazują bardzo duże powinowactwo również w stosunku do jonów Pt(II). Maksymalne pojemności adsorpcyjne jonów Pt(II) osiągnięte dla CNTs-EDA, CNTs-APTES, CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET i CNTs-MPTMS wynoszą odpowiednio 36, 62, 85, 96 i 40 mg/g. Podobnie jak dla jonów Pt(IV), maksymalna pojemność adsorpcyjna modyfikowanych CNTs w stosunku do jonów Pt(II) związana jest z ilością grup aminowych obecnych w strukturze adsorbentów, a najwyższą pojemnością adsorpcyjną charakteryzują się CNTs-TMPDET.



Rys. 60. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pt(II) na modyfikowanych CNTs;  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_r=0,05$  L,  $\text{pH}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

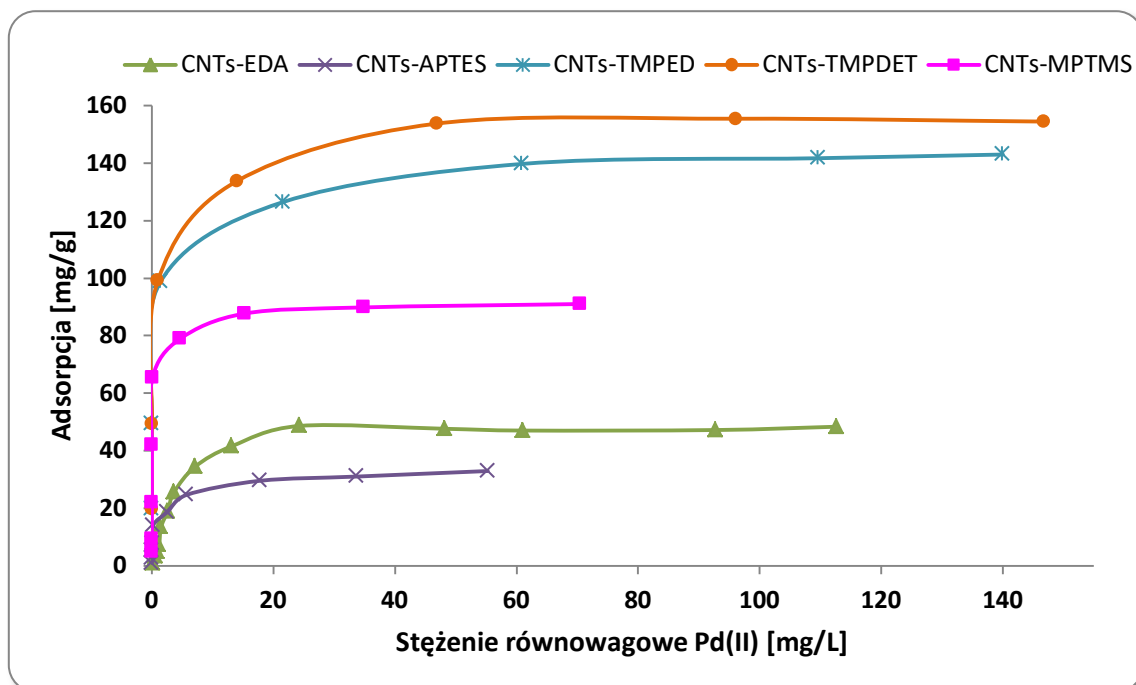
Brak możliwości oznaczenia czy choćby wykrycia platyny w roztworach równowagowych uzyskanych z układów adsorpcyjnych złożonych z CNTs-MPTMS, CNTs-TMPED lub CNTs-TMPDET i roztworów o początkowym stężeniu jonów Pt(II) wynoszącym maksymalnie 20 mg/L dowodzi, że adsorbenty te z powodzeniem mogą być zastosowane do ilościowego wydzielania tych jonów z próbek rzeczywistych.

Porównanie maksymalnych pojemności adsorpcyjnych dla CNTs modyfikowanych grupami aminowymi pozwala wysunąć wniosek, że za adsorpcję jonów Pt(IV) i jonów Pt(II) na tych adsorbentach odpowiadają zarówno I- jak i II- rzędowe grupy aminowe.

**Pd(II)**

Na Rys. 61 przedstawiono przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pd(II) na modyfikowanych CNTs.

Przedstawione zależności charakteryzują się bardzo gwałtownym wzrostem adsorpcji jonów Pd(II) dla niskich wartości stężeń równowagowych. Modyfikowane CNTs wykazują bardzo duże powinowactwo również w stosunku do jonów Pd(II), a maksymalne pojemności adsorpcyjne osiągnięte dla CNTs-EDA, CNTs-APTES, CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET i CNTs-MPTMS wynoszą odpowiednio 48, 33, 143, 154 i 91 mg/g, a więc Podobnie jak dla jonów Pt(IV) i Pt(II), maksymalna pojemność adsorpcyjna modyfikowanych CNTs w stosunku do jonów Pd(II) związana jest z ilością grup aminowych obecnych w strukturze adsorbentów, a najwyższą pojemnością adsorpcyjną charakteryzują się CNTs-TMPDET.



Rys. 61. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pd(II) na modyfikowanych CNTs;  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_r=0,05$  L,  $\text{pH}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

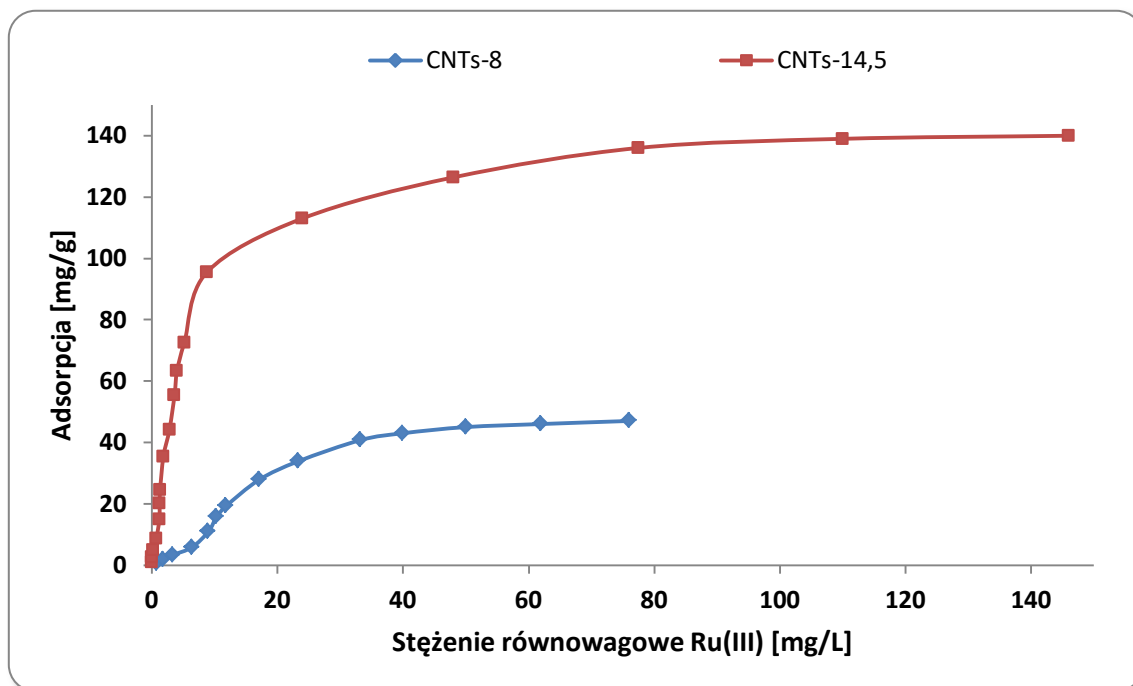
Brak możliwości oznaczenia czy choćby wykrycia palladu w roztworach równowagowych uzyskanych z układów adsorpcyjnych złożonych z CNTs-APTES, CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET lub CNTs-MPTMS i roztworów o początkowym stężeniu jonów Pd(II) wynoszącym maksymalnie 20 mg/L dowodzi, że adsorbenty te z powodzeniem mogą być zastosowane do ilościowego wydzielania tych jonów z próbek rzeczywistych.

**Ru(III)**

Na Rys. 62 przedstawiono przebiegi izoterm adsorpcji jonów Ru(III) na utlenionych CNTs.

Maksymalne pojemności adsorpcyjne jonów Ru(III) osiągnięte dla CNTs-8 i CNTs-14,5 wynoszą odpowiednio 47 i 140 mg/g. Podobnie jak dla jonów Pt(IV), nanorurki utlenione stężonym kwasem azotowym(V) wykazują większą pojemność adsorpcyjną w stosunku do jonów Ru(III).

Brak możliwości oznaczenia czy choćby wykrycia rutenu w roztworach równowagowych uzyskanych z układów adsorpcyjnych złożonych z CNTs-14,5 i roztworów o początkowym stężeniu jonów Ru(III) wynoszącym maksymalnie 5 mg/L dowodzi, że adsorbenty te z powodzeniem mogą być zastosowane do ilościowego wydzielenia tych jonów z próbek rzeczywistych.



Rys. 62. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Ru(III) na utlenionych CNTs;  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_r=0,05$  L,  $\text{pH}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

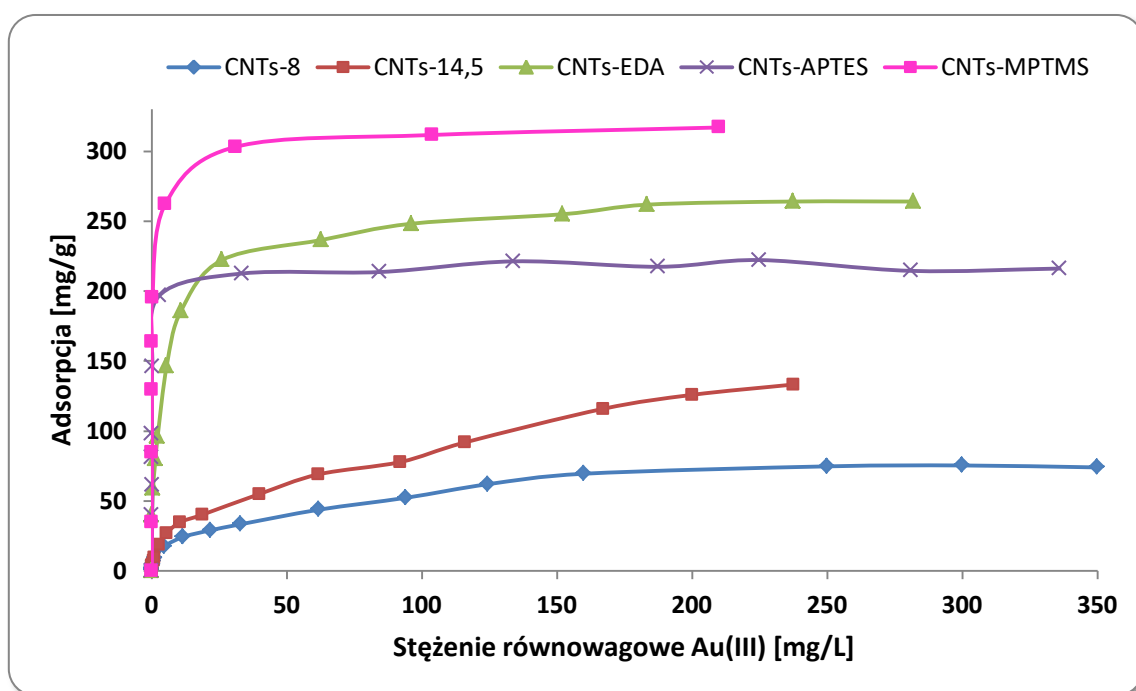
**Au(III)**

Na Rys. 63 przedstawiono przebiegi izoterm adsorpcji jonów Au(III) na modyfikowanych CNTs.

Zależności uzyskane dla CNTs-EDA i CNTs-MPTMS charakteryzują się bardzo gwałtownym wzrostem adsorpcji jonów Au(III) dla niskich wartości stężeń równowagowych.

Maksymalne pojemności adsorpcyjne jonów Au(III) osiągnięte dla CNTs-8, CNTs-14,5, CNTs-EDA, CNTs-APTES, i CNTs-MPTMS wynoszą odpowiednio 74, 136, 264, 216 i 317 mg/g.

Brak możliwości oznaczenia czy choćby wykrycia złota w roztworach równowagowych uzyskanych z układów adsorpcyjnych złożonych z CNTs-EDA i CNTs-MPTMS i roztworów o początkowym stężeniu jonów Au(III) wynoszącym odpowiednio 20 i 100 mg/L dowodzi, że adsorbenty te z powodzeniem mogą być zastosowane do ilościowego wydzielenia tych jonów z próbek rzeczywistych.



Rys. 63. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Au(III) na modyfikowanych CNTs,  $m_{\text{CNTs}}=0,05$  g,  $V_r=0,05$  L,  $\text{pH}=2$ ,  $t_{\text{opt}}$ ,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Z przedstawionych w niniejszym podrozdziale zależności wynika, że jony Ru(III) i Au(III) wykazują dużo większe powinowactwo do utlenionych CNTs niż jony Pt(IV) (dla których powinowactwo jest znacznie mniejsze) lub jony Pt(II) i Pd(II) (dla których tego powinowactwa brak i adsorpcja nie zachodzi). W celu przeprowadzenia procesu wydzielenia platyny i palladu z próbek rzeczywistych niezbędna jest dalsza modyfikacja utlenionych CNTs. Dopiero wprowadzenie na powierzchnię CNTs grup aminowych lub tiolowych pozwala uzyskać efektywną adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II) i Pd(II).

## **8. Opracowanie procedury oznaczania Pt, Pd, Ru i Au po ich wzbogaceniu z zastosowaniem modyfikowanych CNTs**

### **8.1 Badanie desorpcji Pt, Pd, Ru i Au z modyfikowanych CNTs**

Celem badań dotyczących desorpcji platyny, palladu, rutenu i złota z modyfikowanych CNTs było określenie wydajności tego procesu, a w konsekwencji możliwości oznaczenia tych pierwiastków techniką GF AAS w roztworach uzyskanych po ilościowej ich desorpcji z powierzchni CNTs.

Badania desorpcji platyny, palladu, rutenu i złota z modyfikowanych CNTs o znanej zawartości zaadsorbowanych jonów metali prowadzono w sposób statyczny przy użyciu roztworów kwasu chlorowodorowego, kwasu azotowego(V) lub roztworu tiomocznika sporządzonego w 5 % HCl. Badania te prowadzono dla układów składających się z 0,001 g modyfikowanych CNTs (odważone z dokładnością do 0,00001 g) zawierających znaną ilość zaadsorbowanych jonów metali oraz 1 mL roztworu odczynnika desorbującego o różnych stężeniach. Czas wytrząsania obu faz wynosił 24 godziny.

Nanorurki węglowe o znanej zawartości platyny, palladu, rutenu i złota przygotowano w układzie adsorpcyjnym opisanym w Rozdziale 7. (str. 137), zachowując optymalne warunki ich adsorpcji (pH początkowe roztworu, temperatura i czasu kontaktu obu faz). Otrzymane zawiesiny przesączono z wykorzystaniem twardego sączka, a pozostałe na sączku osady CNTs wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80°C do uzyskania stałej masy. W przygotowanych układach adsorpcyjnych zastosowano roztwory o odpowiednio dużych początkowych stężeniach jonów metali, aby po procesie desorpcji zapewnić co najmniej 20-krotne ich rozcieńczenie, aby uniknąć możliwość wystąpienia interferencji w trakcie oznaczeń oraz wyeliminować niekorzystny wpływ kwasów i tiomocznika na powierzchnię kuwety grafitowej.

Za 100% wydajność desorpcji przyjęto przypadek, który odpowiada całkowitej desorpcji metalu z powierzchni modyfikowanych CNTs (dla założonej precyzji oznaczeń wynoszącej około 5%).

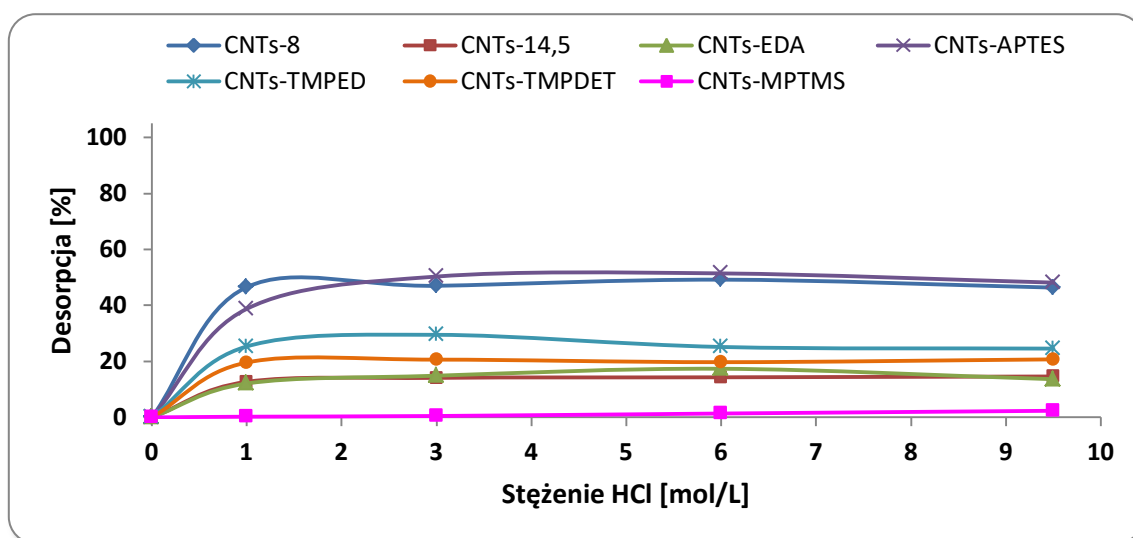
#### **8.1.1 Badanie desorpcji do roztworu kwasu chlorowodorowego**

##### ***Pt(IV)***

Na Rys. 64 przedstawiono zależność wydajności desorpcji platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(IV)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego zastosowanego do desorpcji.

## Część doświadczalna

Na zamieszczonym wykresie można zaobserwować, że kwas chlorowodorowy nie powoduje całkowitej desorpcji platyny z żadnych z omawianych adsorbentów, a stężenie roztworu kwasu chlorowodorowego nie wpływa na desorpcję platyny z modyfikowanych CNTs. Zaobserwowano również, że sposób modyfikacji CNTs wpływa na wydajność desorpcji platyny do roztworu kwasu chlorowodorowego. Porównanie wydajności desorpcji uzyskanych dla CNTs modyfikowanych monomerami zawierającymi grupy aminowe pozwala stwierdzić, że siła wiązania jonów Pt(IV) z powierzchnią adsorbentów zależy od ilości i rodzaju grup aminowych. Powinowactwo CNTs w stosunku do platyny rośnie wraz ze wzrostem ilości grup funkcyjnych w materiale. Co więcej, niezależnie od stężenia, kwas chlorowodorowy praktycznie nie powoduje desorpcji platyny z CNTs-MPTMS.



Rys. 64. Desorpcja platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(IV)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-8}}=8,04$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-14,5}}=5,37$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=45,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=62,5$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPED}}=77,1$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=81,6$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=48,9$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

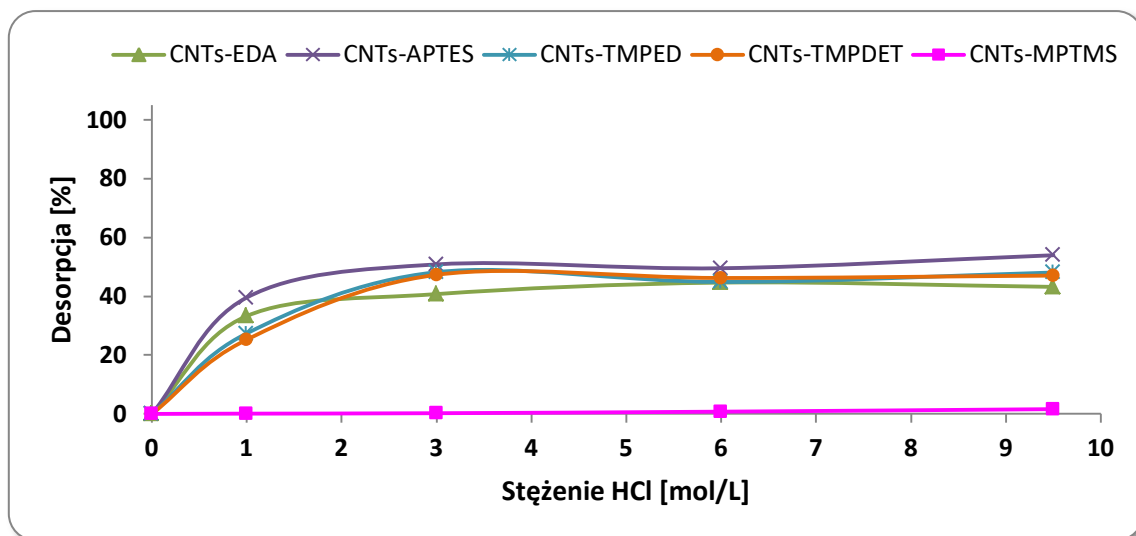
### Pt(II)

Na Rys. 66 przedstawiono zależność wydajności desorpcji platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego zastosowanego do desorpcji.

Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że kwas chlorowodorowy nie powoduje całkowitej desorpcji platyny z żadnych z omawianych adsorbentów. Co więcej, efektywność desorpcji platyny zaadsorbowanej w formie Pt(II) na CNTs modyfikowanych monomerami zawierającymi grupy aminowe nie zależy od ilości i rodzaju grup aminowych, a dla stężenia kwasu chlorowodorowego większego niż 3 mol/L



desorpcja platyny z tych adsorbentów utrzymuje się na poziomie 40–50 %. Podobnie jak dla jonów Pt(IV), tak i tutaj, niezależnie od stężenia, kwas chlorowodorowy praktycznie nie powoduje desorpcji platyny z CNTs-MPTMS.



Rys. 65. Desorpcja platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=24,6$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=17,1$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPED}}=87,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=93,0$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=45,5$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

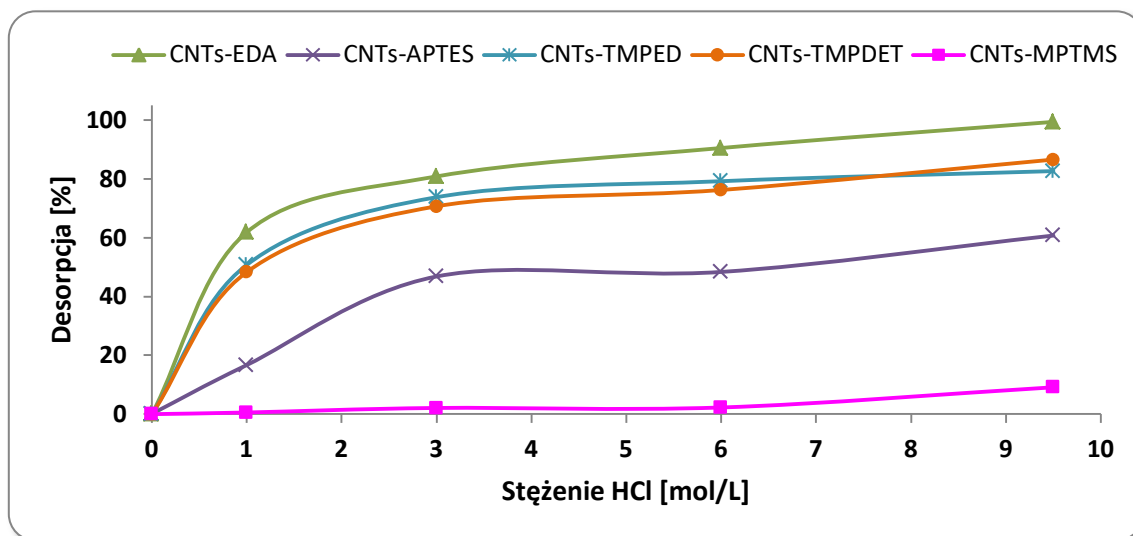
Brak możliwości usunięcia platyny (zaadsorbowanej w postaci Pt(IV) i Pt(II)) z materiału CNTs-MPTMS przy zastosowaniu roztworu kwasu chlorowodorowego wskazuje na fakt, że CNTs zawierające grupy tiolowe wykazują bardzo silne powinowactwo do platyny.

### **Pd(II)**

Na Rys. 66 przedstawiono zależność wydajności desorpcji palladu z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego zastosowanego do desorpcji.

Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że sposób modyfikacji CNTs wpływa na wydajność desorpcji palladu do roztworu kwasu chlorowodorowego, jednakże całkowita desorpcja palladu możliwa jest tylko w przypadku działania 10 mol/L kwasem chlorowodorowym na materiał CNTs-EDA. Dla pozostałych układów nie uzyskano ilościowej desorpcji palladu. Zaobserwowano również, że wzrost stężenia kwasu chlorowodorowego powoduje zwiększenie efektywności desorpcji palladu z powierzchni modyfikowanych CNTs. W przypadku układu zawierającego CNTs-MPTMS, stężony kwas chlorowodorowy pozwala na desorpcję jedynie około 10 % związanego z sorbentem palladu. Brak możliwości usunięcia palladu z tego materiału przy zastosowaniu roztworu kwasu

chlorowodorowego wskazuje na fakt, że CNTs zawierające grupy tiolowe wykazują bardzo silne powinowactwo do jonów Pd(II).

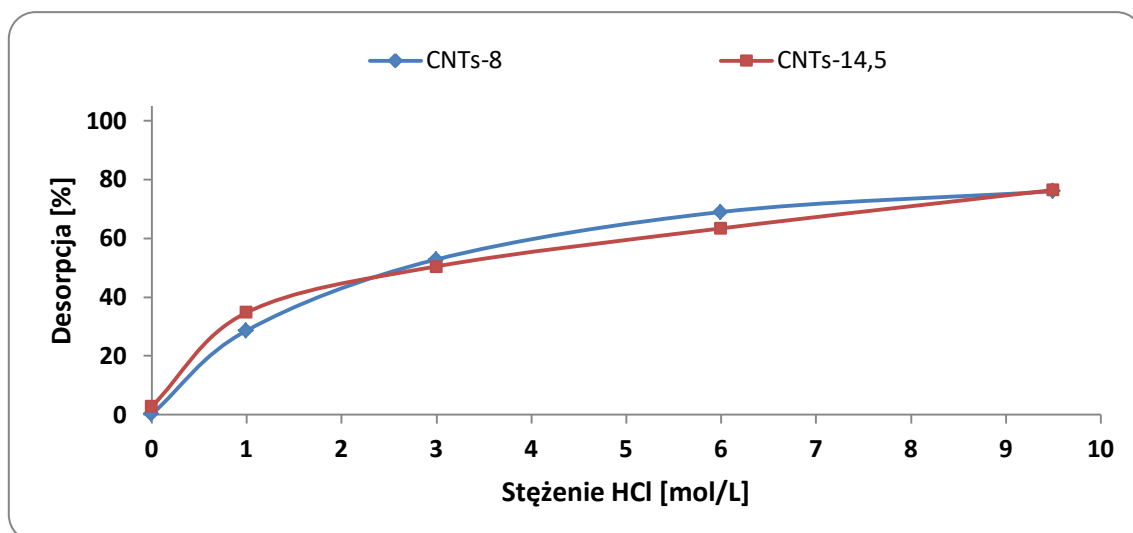


Rys. 66. Desorpcja palladu (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Pd(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=23,5$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=24,0$ ,  $A_{\text{CNTs-TMPED}}=87,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=87,9$  mg/g, mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=91,6$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### **Ru(III)**

Na Rys. 67 przedstawiono zależność wydajności desorpcji rutenu z utlenionych CNTs w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego zastosowanego do desorpcji.

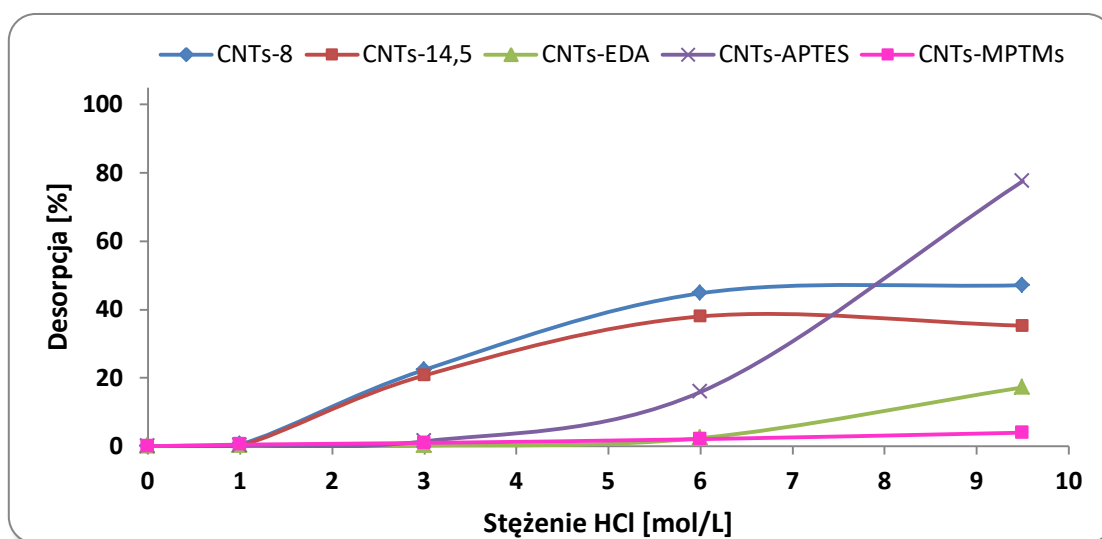
Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że sposób utlenienia CNTs nie wpływa na efektywność desorpcji rutenu do roztworu kwasu chlorowodorowego. Zaobserwowano również, że wzrost stężenia kwasu chlorowodorowego powoduje zwiększenie efektywności desorpcji rutenu z powierzchni utlenionych CNTs, jednakże zastosowanie nawet stężonego kwasu chlorowodorowego nie powoduje całkowitej desorpcji rutenu z powierzchni tych adsorbentów.



Rys. 67. Desorpcja rutenu (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Ru(III) z utlenionych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-8}}=17,0$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-14,5}}=20,4$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Au(III)

Na Rys. 68 przedstawiono zależność wydajności desorpcji złota z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwasu chlorowodorowego zastosowanego do desorpcji.



Rys. 68. Desorpcja złota (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Au(III)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-8}}=4,73$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-14,5}}=4,84$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=49,1$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=49,5$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=72,5$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

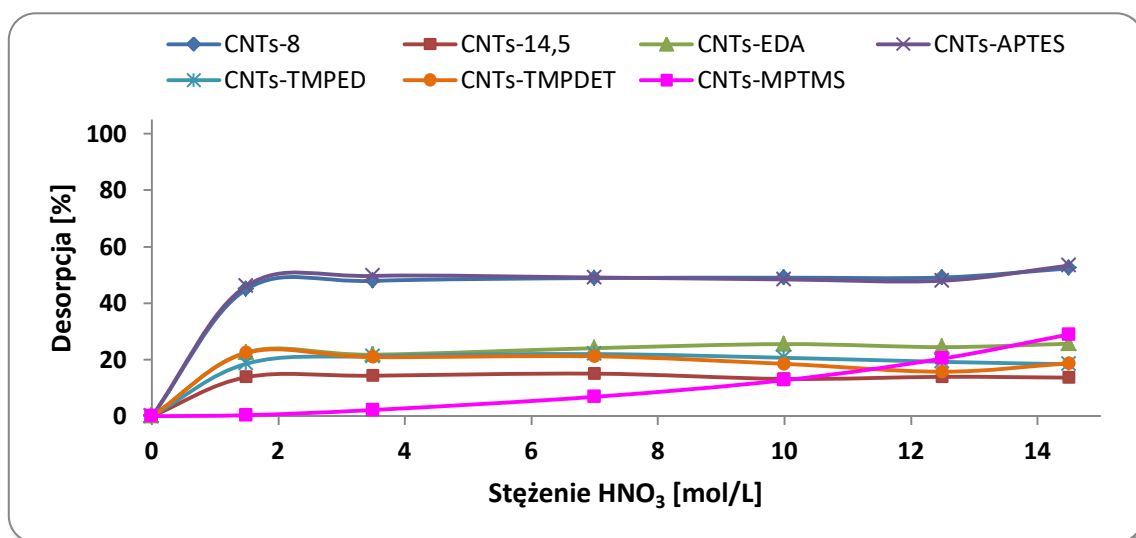
Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że kwas chlorowodorowy nie powoduje całkowitej desorpcji złota z żadnego z omawianych adsorbentów, przy czym dla układu zawierającego CNTs-MPTMS desorpcja złota praktycznie nie zachodzi. Dla utlenionych CNTs zaobserwowano również, że desorpcja złota wzrasta wraz

ze wzrostem stężenia kwasu chlorowodorowego w zakresie od 1 mol/L do 6 mol/L. Dalszy wzrost stężenia tego kwasu nie prowadzi do zwiększenia desorpcji złota. Największą desorpcję, wynoszącą około 80 %, obserwuje się dla układu złożonego z CNTs-APTES i stężonego kwasu chlorowodorowego.

### 8.1.2 Badanie desorpcji do roztworu kwasu azotowego(V)

#### Pt(IV)

Na Rys. 69 przedstawiono zależność wydajności desorpcji platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(IV)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwasu azotowego(V) zastosowanego do desorpcji.



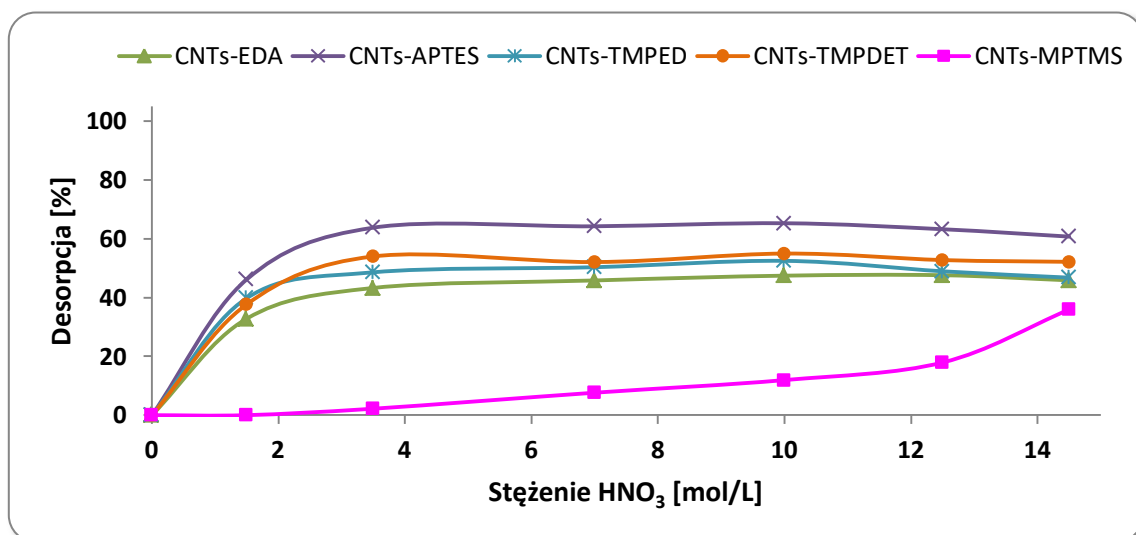
Rys. 69. Desorpcja platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(IV)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HNO<sub>3</sub>;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-8}}=8,04$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-14,5}}=5,37$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=45,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=62,5$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPED}}=77,1$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=81,6$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=48,9$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że kwas azotowy(V) nie powoduje całkowitej desorpcji platyny z żadnego z omawianych adsorbentów, a wzrost stężenia tego kwasu powoduje zwiększenie efektywności desorpcji tego metalu jedynie z CNTs-MPTMS. Dla pozostałych adsorbentów nie obserwuje się wpływu stężenia kwasu azotowego(V) na efektywność desorpcji platyny. Dla CNTs utlenionych i modyfikowanych monomerami zawierającymi azot zależności desorpcji platyny w funkcji stężenia kwasu azotowego(V) oraz uzyskane wartości desorpcji są podobne do przedstawionych na Rys. 64. Jedynie w przypadku układu zawierającego CNTs-MPTMS możemy zaobserwować zwiększenie efektywności desorpcji platyny z zastosowaniem kwasu azotowego(V) w porównaniu do stosowania kwasu chlorowodorowego.

**Pt(II)**

Na Rys. 70 przedstawiono zależność wydajności desorpcji platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwasu azotowego(V) zastosowanego do desorpcji.

Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że kwas azotowy(V) nie powoduje całkowitej desorpcji platyny z żadnego z omawianych adsorbentów, a zastosowanie roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu większym niż 3,5 mol/L nie skutkuje zwiększeniem desorpcji platyny z CNTs modyfikowanych grupami aminowymi. Dla układów zawierających CNTs-MPTMS obserwuje się wzrost efektywności desorpcji wraz ze wzrostem stężenia kwasu azotowego(V). Porównanie wydajności desorpcji uzyskanych dla CNTs modyfikowanych monomerami zawierającymi grupy aminowe pozwala stwierdzić, że siła wiązania jonów Pt(II) z powierzchnią tych adsorbentów w niewielkim stopniu zależy od ilości i rodzaju grup aminowych.



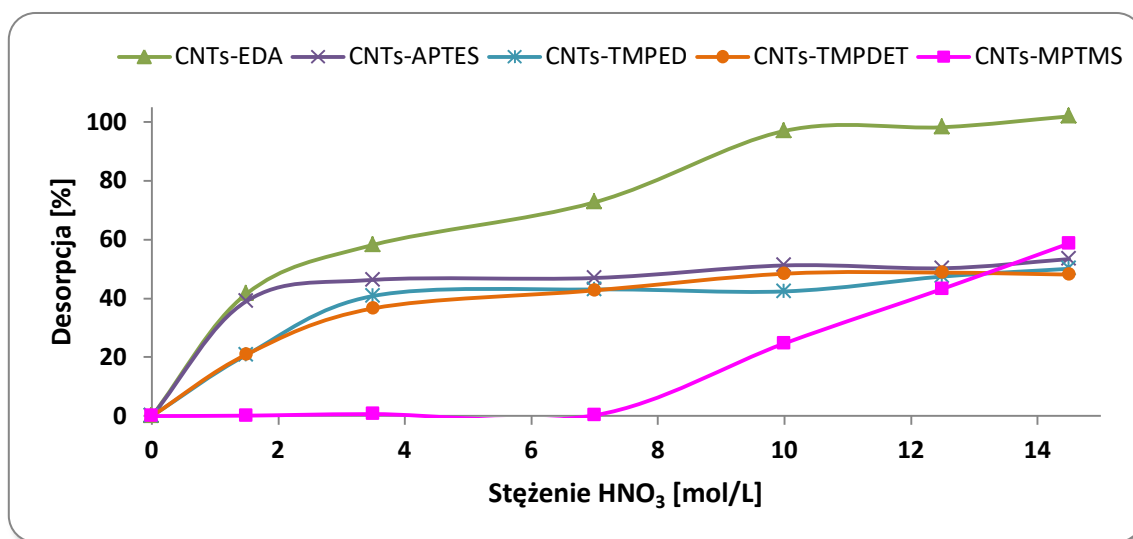
Rys. 70. Desorpcja platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HNO<sub>3</sub>;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=24,6$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=17,1$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPED}}=87,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=93,0$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=45,5$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

**Pd(II)**

Na Rys. 71 przedstawiono zależność wydajności desorpcji palladu z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwasu azotowego(V) zastosowanego do desorpcji.

Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że sposób modyfikacji CNTs wpływa na wydajność desorpcji palladu do roztworu kwasu azotowego(V). Podobnie jak w przypadku zastosowania kwasu chlorowodorowego, całkowita desorpcja

palladu z zastosowaniem kwasu azotowego(V) możliwa jest jedynie z powierzchni CNTs-EDA. Dla pozostałych układów nie odnotowano ilościowej desorpcji palladu. Zaobserwowano również, że stężenie kwasu azotowego(V) większe niż 3,5 mol/L nie powoduje zwiększenia efektywności desorpcji palladu z powierzchni CNTs-APTES, CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET. W przypadku układu zawierającego CNTs-MPTMS, kwas azotowy w stężeniach do 7 mol/L nie powoduje desorpcji palladu. Powyżej tego stężenia następuje liniowy wzrost desorpcji palladu z CNTs-MPTMS aż do wartości 59 %.

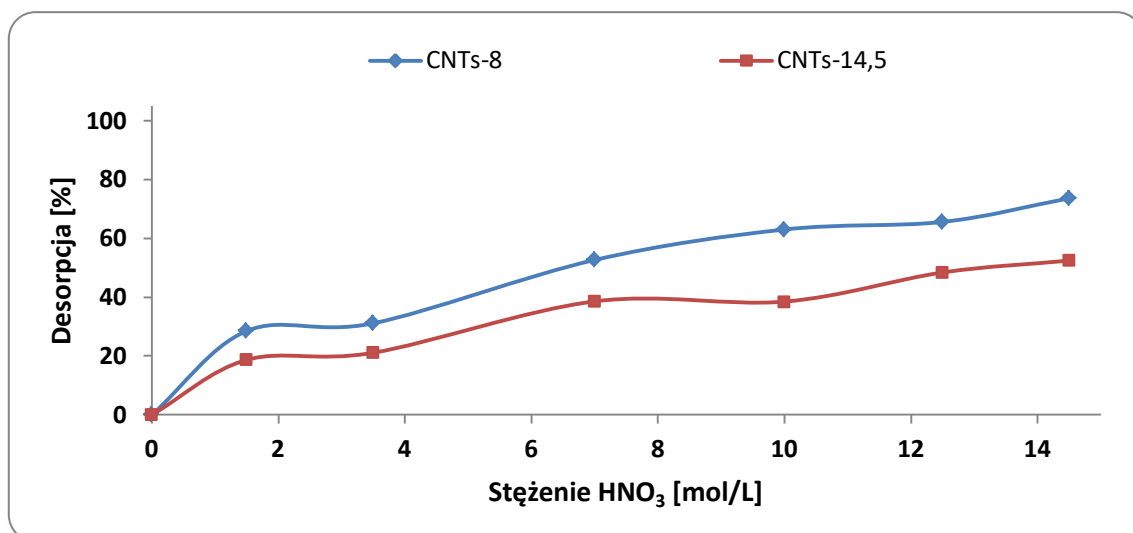


Rys. 71. Desorpcja palladu (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Pd(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HNO<sub>3</sub>;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=23,5$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=24,0$ ,  $A_{\text{CNTs-TMPED}}=87,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=87,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=91,6$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### **Ru(III)**

Na Rys. 72 przedstawiono zależność wydajności desorpcji rutenu z utlenionych CNTs w funkcji stężenia kwasu azotowego(V) zastosowanego do desorpcji.

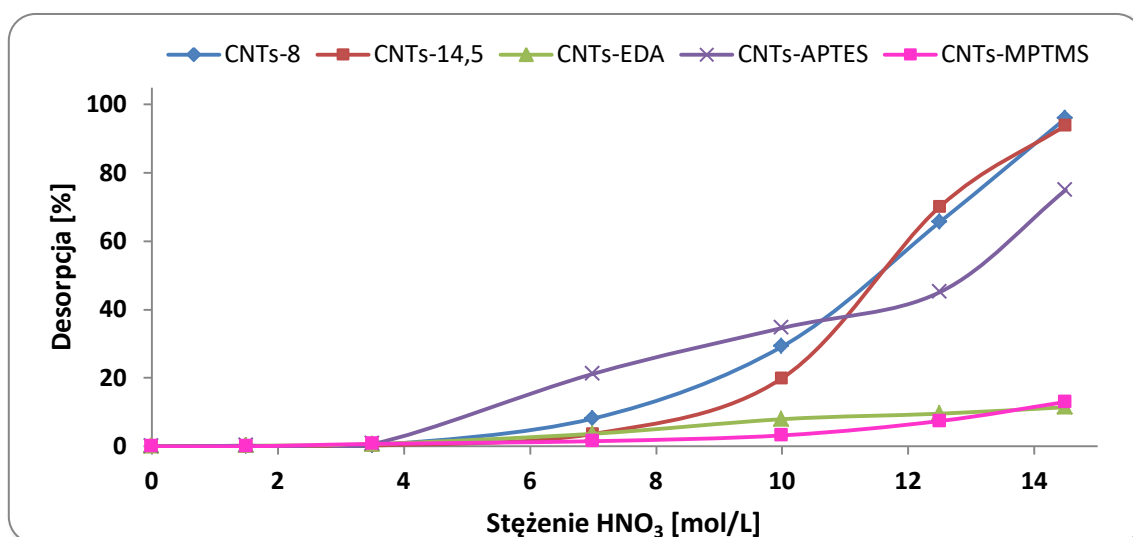
Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że zarówno sposób utlenienia CNTs, jak i stężenie zastosowanego kwasu wpływają na efektywność desorpcji rutenu z powierzchni CNTs, jednakże nie jest możliwe uzyskanie ilościowej desorpcji tego pierwiastka.



Rys. 72. Desorpcja rutenu (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Ru(III)) z utlenionych CNTs w funkcji stężenia roztworu HNO<sub>3</sub>;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-8}}=17,0$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-14,5}}=20,4$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Au(III)

Na Rys. 73 przedstawiono zależność wydajności desorpcji złota z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwasu azotowego(V) zastosowanego do desorpcji.



Rys. 73. Desorpcja złota (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Pd(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HNO<sub>3</sub>;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-8}}=4,73$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-14,5}}=4,84$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=49,1$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=49,5$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=72,5$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

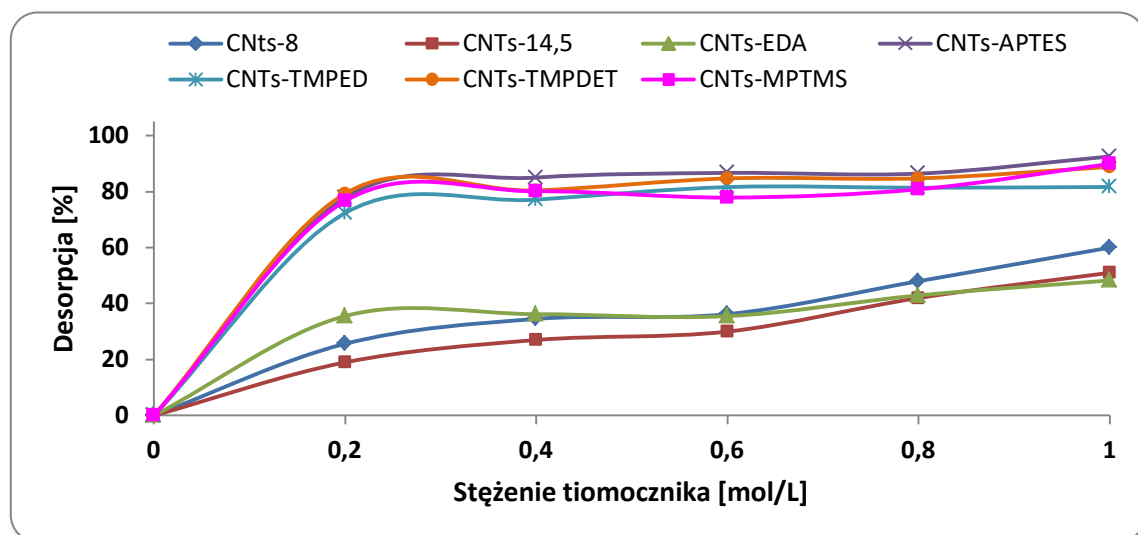
Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że zarówno sposób modyfikacji CNTs, jak i stężenie zastosowanego kwasu wpływają na efektywność desorpcji złota z powierzchni adsorbentów. Zastosowanie roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu złota z powierzchni adsorbentów. Zastosowanie roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu 3,5 mol/L i mniejszym nie powoduje desorpcji złota z badanych materiałów. Dla układów

zawierających utlenione CNTs możliwe jest uzyskanie desorpcji na poziomie 100 % przy zastosowaniu stężonego kwasu azotowego(V), a dla układów zawierających CNTs-EDA lub CNTs-MPTMS desorpcja złota jest bardzo mało efektywna (maksymalnie 13 %) nawet przy zastosowaniu stężonego roztworu kwasu azotowego(V). Trudności z uzyskaniem ilościowej desorpcji dla CNTs-EDA prawdopodobnie mają związek z głównym mechanizmem adsorpcji jonów Au(III) na tym materiale, którym jest powierzchniowa redukcja do formy metalicznej.

### 8.1.3 Badanie desorpcji do roztworu tiomocznika

#### Pt(IV)

Na Rys. 74 przedstawiono zależność wydajności desorpcji platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(IV)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwaśnego roztworu tiomocznika zastosowanego do desorpcji.



Rys. 74. Desorpcja platyny (zaadsorbowana w postaci jonów Pt(IV)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_i=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-8}}=8,04$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-14,5}}=5,37$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=45,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=62,5$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPED}}=77,1$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=81,6$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=48,9$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że kwaśny roztwór tiomocznika nie powoduje całkowitej desorpcji platyny z żadnego z omawianych adsorbentów, jednakże znacząco zwiększa efektywność desorpcji w porównaniu do kwasów HCl i HNO<sub>3</sub>. Efektywność desorpcji z powierzchni CNTs-MPTMS wzrosła aż do 80 %. Zastosowanie roztworu tiomocznika o stężeniu większym niż 0,2 mol/L nie powoduje praktycznie zwiększenia desorpcji platyny z CNTs modyfikowanych grupami aminowymi i tiolowymi. Zaobserwowano również, że dla utlenionych CNTs wraz ze wzrostem stężenia tiomocznika rośnie efektywność desorpcji

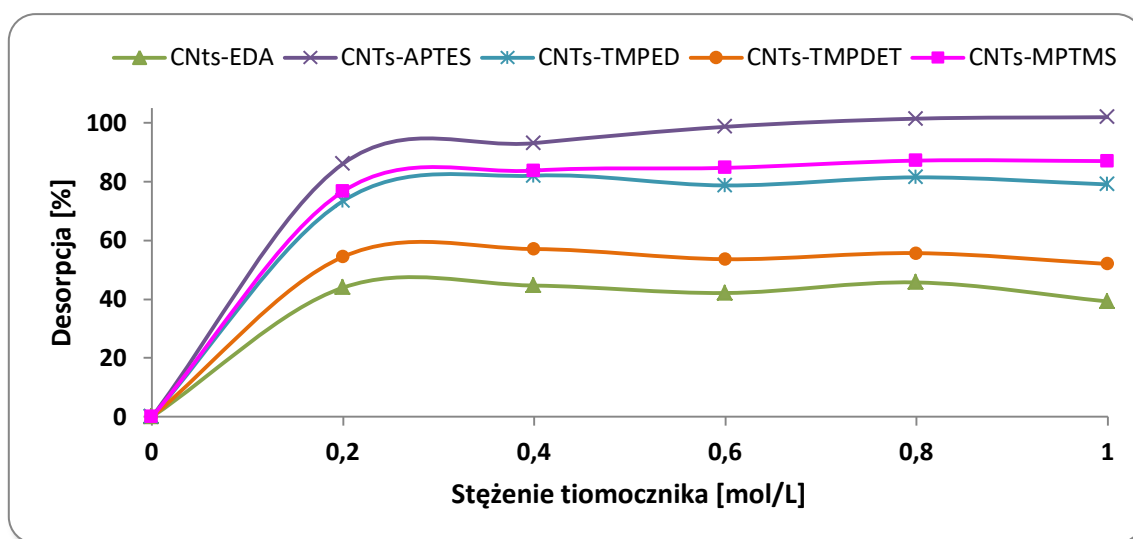


platyny. Maksymalna desorpcja platyny wynosi 80-90 % dla CNTs-APTES, CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET i CNTs-MPTMS.

### Pt(II)

Na Rys. 75 przedstawiono zależność wydajności desorpcji platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwaśnego roztworu tiomocznika zastosowanego do desorpcji.

Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że sposób modyfikacji CNTs ma wpływ na efektywność desorpcji platyny z ich powierzchni. Podobnie jak dla jonów Pt(IV), tak i tutaj, zastosowanie kwaśnego roztworu tiomocznika jako odczynnika desorbującego znacznie poprawiło efektywność desorpcji platyny (do wartości 87 %) z powierzchni CNTs-MPTMS. Całkowita desorpcja platyny (zaadsorbowanej w formie Pt(II)) z zastosowaniem kwaśnego roztworu tiomocznika jest możliwa dla układu zawierającego CNTs-APTES.



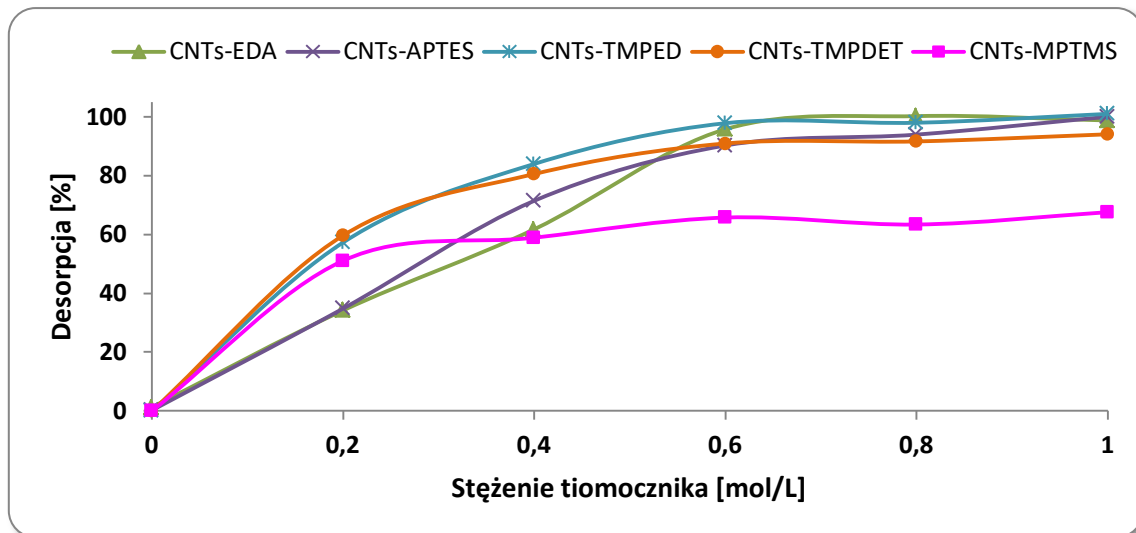
Rys. 75. Desorpcja platyny (zaadsorbowana w postaci jonów Pt(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=24,6$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=17,1$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPED}}=87,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=93,0$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=45,5$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Pd(II)

Na Rys. 76 przedstawiono zależność wydajności desorpcji palladu z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwaśnego roztworu tiomocznika zastosowanego do desorpcji.

Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że dla układów zawierających CNTs modyfikowane monomerami zawierającymi grupy aminowe wraz ze

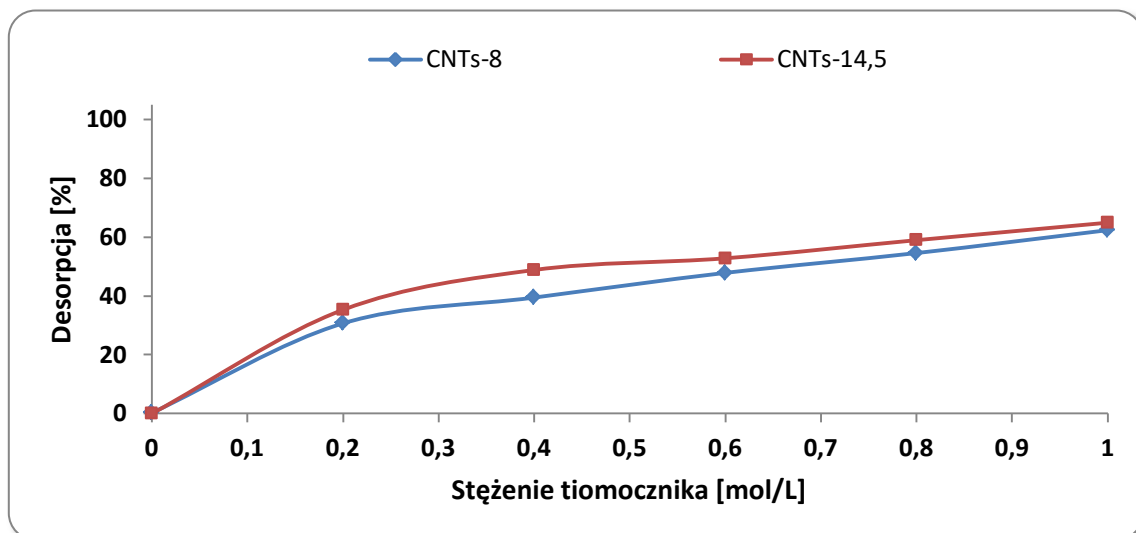
wzrostem stężenia tiomocznika do wartości 0,6 mol/L rośnie efektywność desorpcji palladu, a zastosowanie co najmniej 0,6 mol/L tiomocznika powoduje praktycznie ilościową desorpcję tego metalu z powierzchni tych adsorbentów. Ilościowa desorpcja palladu z powierzchni CNTs-MPTMS nie jest możliwa przy zastosowaniu kwaśnego roztworu tiomocznika.



Rys. 76. Desorpcja palladu z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=23,5$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=24,0$ ,  $A_{\text{CNTs-TMPED}}=87,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=87,9$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=91,6$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### Ru(III)

Na Rys. 77 przedstawiono zależność wydajności desorpcji rutenu z utlenionych CNTs w funkcji stężenia kwaśnego roztworu tiomocznika zastosowanego do desorpcji.

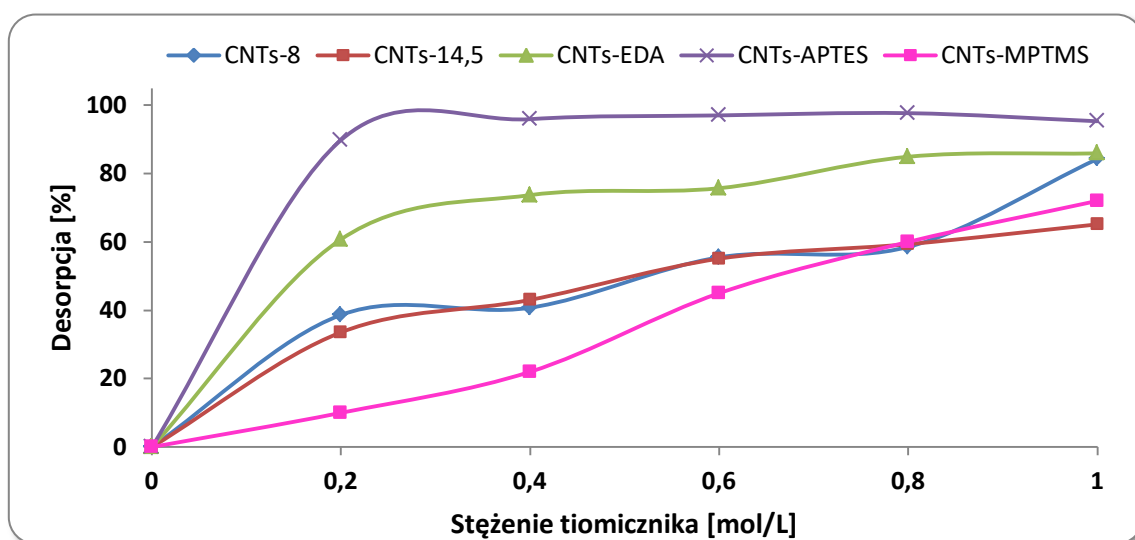


Rys. 77. Desorpcja rutenu z utlenionych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-8}}=17,0$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-14,5}}=20,4$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Na podstawie przedstawionych zależności można wywnioskować, że sposób utlenienia CNTs praktycznie nie wpływa na efektywność desorpcji rutenu do kwaśnego roztworu tiomocznika. Zaobserwowano również, że wzrost stężenia tiomocznika powoduje zwiększenie efektywności desorpcji rutenu z powierzchni utlenionych CNTs, jednakże nie uzyskano całkowitej desorpcji rutenu z powierzchni tych adsorbentów.

### Au(III)

Na Rys. 78 przedstawiono zależność wydajności desorpcji złota z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia kwaśnego roztworu tiomocznika zastosowanego do desorpcji.



Rys. 78. Desorpcja złota z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika;  $m_{\text{CNTs}}=0,001$  g,  $V_r=1$  mL,  $A_{\text{CNTs-8}}=4,73$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-14,5}}=4,84$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-EDA}}=49,1$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-APTES}}=49,5$  mg/g,  $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=72,5$  mg/g,  $t=24$  godz.,  $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Z przedstawionych zależności można wywnioskować, że desorpcja złota zależy od modyfikacji CNTs. Jedynie dla utlenionych CNTs nie obserwuje się zmian przebiegu krzywych desorpcji. Ilościową desorpcję złota z badanych adsorbentów można uzyskać z materiału CNTs-APTES stosując roztwór tiomocznika o stężeniu wyższym niż 0,4 mol/L.

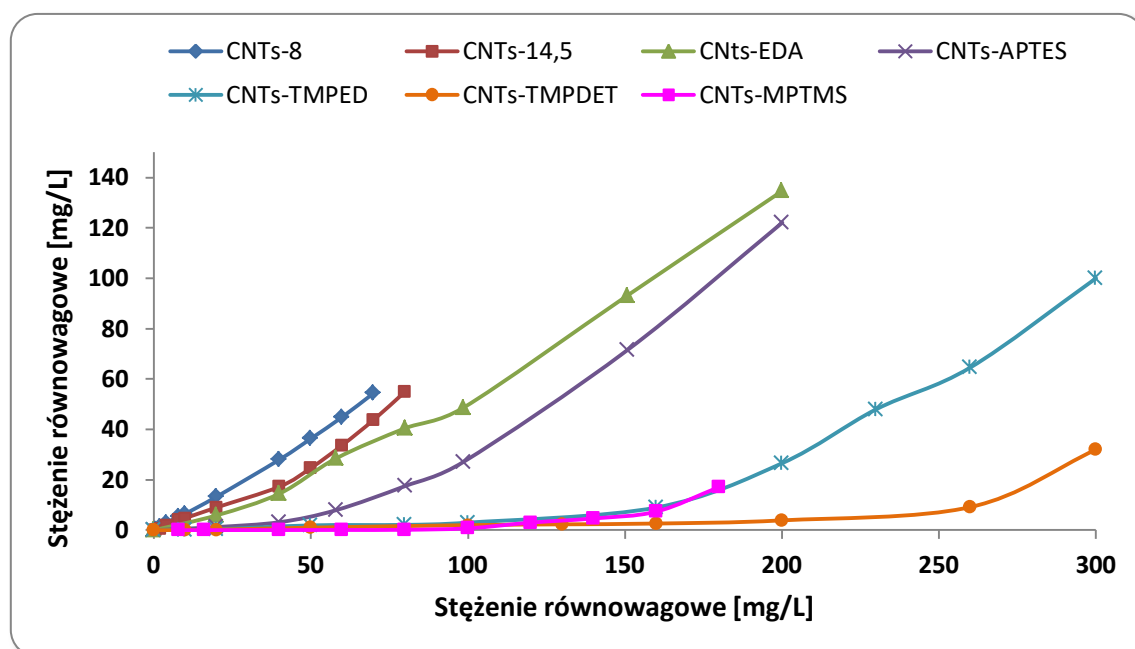
## 8.2 Wybór modyfikowanych CNTs do zastosowań analitycznych

Na podstawie przeprowadzonych i opisanych w poprzednich rozdziałach wyników badań stwierdzono, że sposób modyfikacji CNTs ma istotny wpływ na ich właściwości adsorpcyjne względem jonów: Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III). Co więcej, wielkość adsorpcji zależy od warunków prowadzenia tego procesu, tj. od pH, czasu kontaktu obu faz oraz

obecności jonów towarzyszących. Z analitycznego punktu widzenia, najważniejszymi parametrami brany pod uwagę w trakcie wyboru materiału stosowanego do wzbogacania analitów z próbek rzeczywistych są efektywność adsorpcji w zakresie niskich stężeń oraz selektywność. W dalszej kolejności brano pod uwagę kinetykę procesu adsorpcji oraz możliwość ilościowej desorpcji wzbogaczanych metali. Na Rys. 79–Rys. 83 przedstawiono zależności stężeń równowagowych od stężeń początkowych dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs.

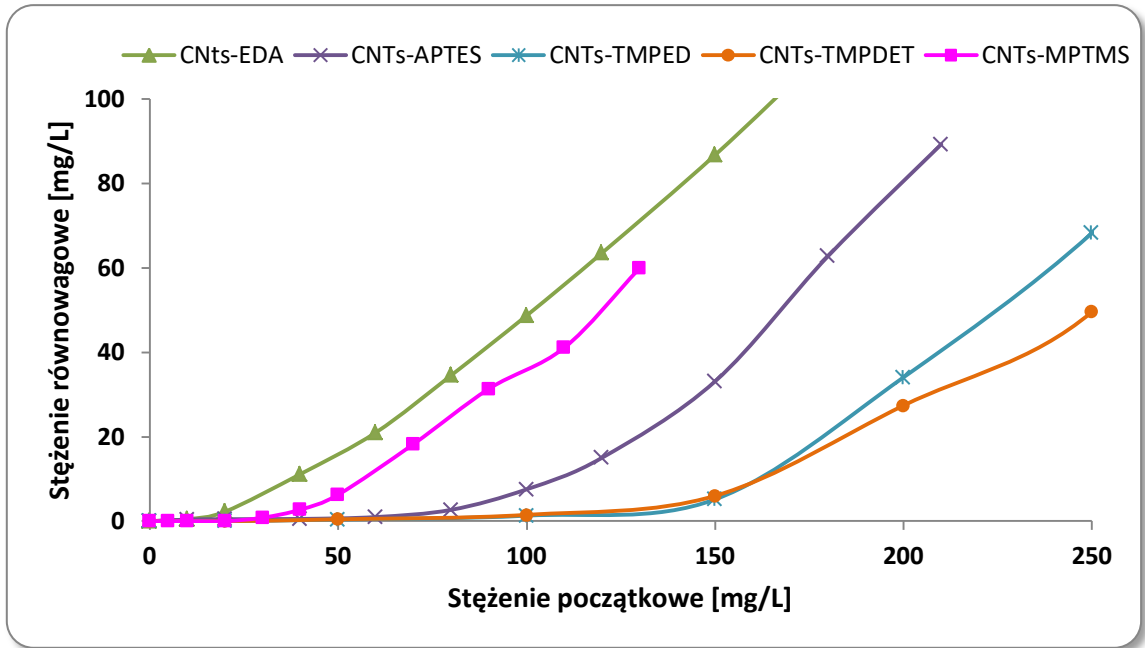
### **Pt(IV) i Pt(II)**

Z przedstawionych na Rys. 79 zależności wynika, że najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonów Pt(IV) charakteryzują się materiały CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET i CNTs-MPTMS. Nie obserwuje się istotnego stężenia jonów Pt(IV) w roztworze w stanie równowagi adsorpcyjnej aż do stężenia początkowego tych jonów wynoszącego około 100 mg/L. Z analizy danych z Rys. 80 wynika, że CNTs modyfikowane grupami aminowymi posiadają lepsze właściwości adsorpcyjne niż CNTs-MPTMS względem jonów Pt(II). Bardzo wysokie powinowactwo materiału CNTs-TMPDET w stosunku do jonów Pt(IV), niskie pH adsorpcji oraz szybka kinetyka procesu adsorpcji sprawiły, że został on wybrany do zastosowań analitycznych wzbogacania platyny z próbek rzeczywistych.



Rys. 79. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Pt(IV) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs.

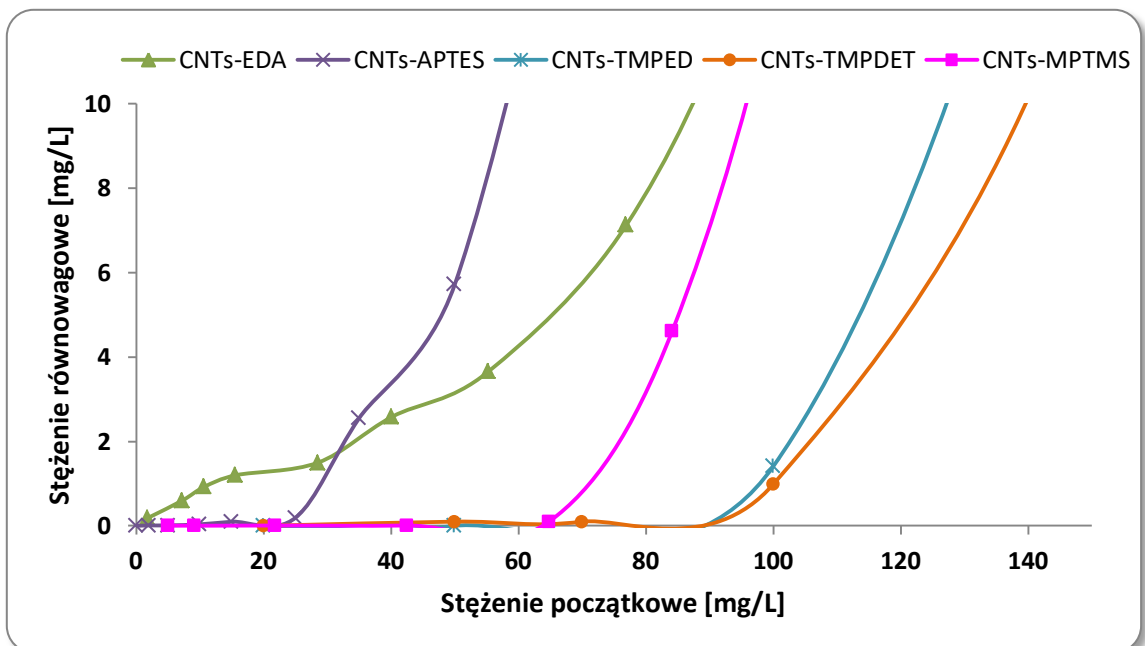
## Część doświadczalna



Rys. 80. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Pt(II) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs.

### Pd(II)

Na podstawie przedstawionych na Rys. 81 zależności stwierdzono, że najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonów Pd(II) charakteryzują się, podobnie jak w przypadku platyny: CNTs-TMPED, CNTs-TMPDET i CNTs-MPTMS.

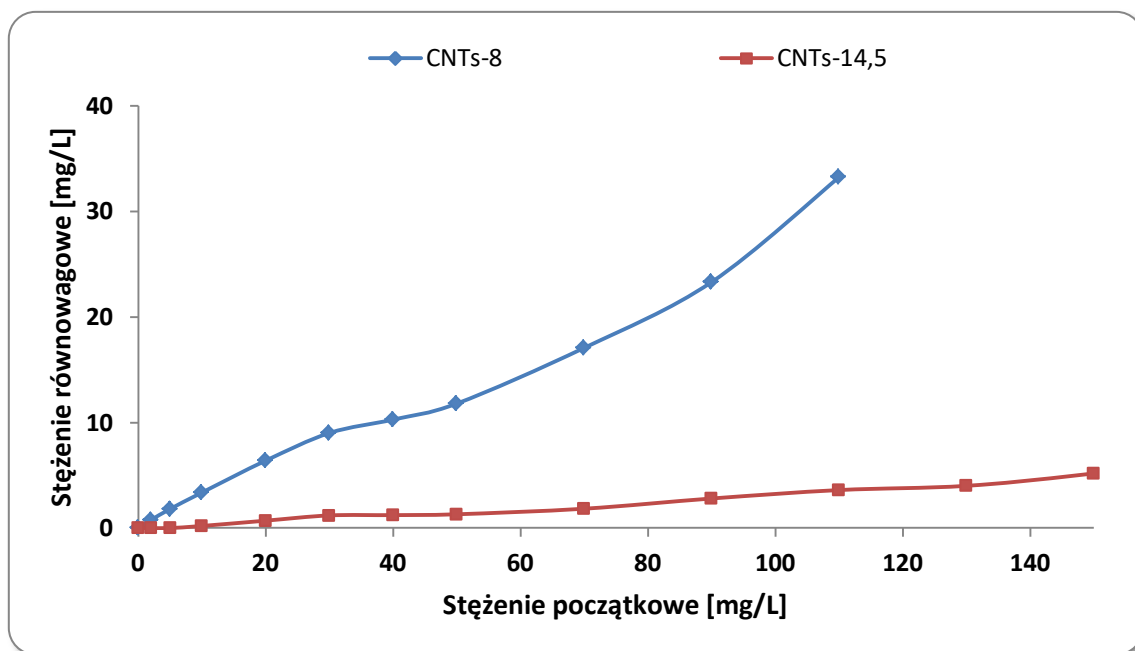


Rys. 81. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Pd(II) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs.

Ich zastosowanie w układzie statycznym złożonym z 50 mg adsorbentu i 50 mL roztworu jonów Pd(II) o wartości stężenia początkowego do 70 mg/L umożliwia praktycznie ilościową adsorpcję tych jonów. Do dalszych zastosowań analitycznych wytypowano adsorbent CNTs-TMPDET. Wybór ten podyktowany był krótszym czasem ustalania się równowagi adsorpcyjnej w układzie zawierającym ten materiał w porównaniu do CNTs-MPTMS oraz niewielkim wpływem obecności jonów chlorkowych i azotanowych(V) na wielkość adsorpcji.

### **Ru(III)**

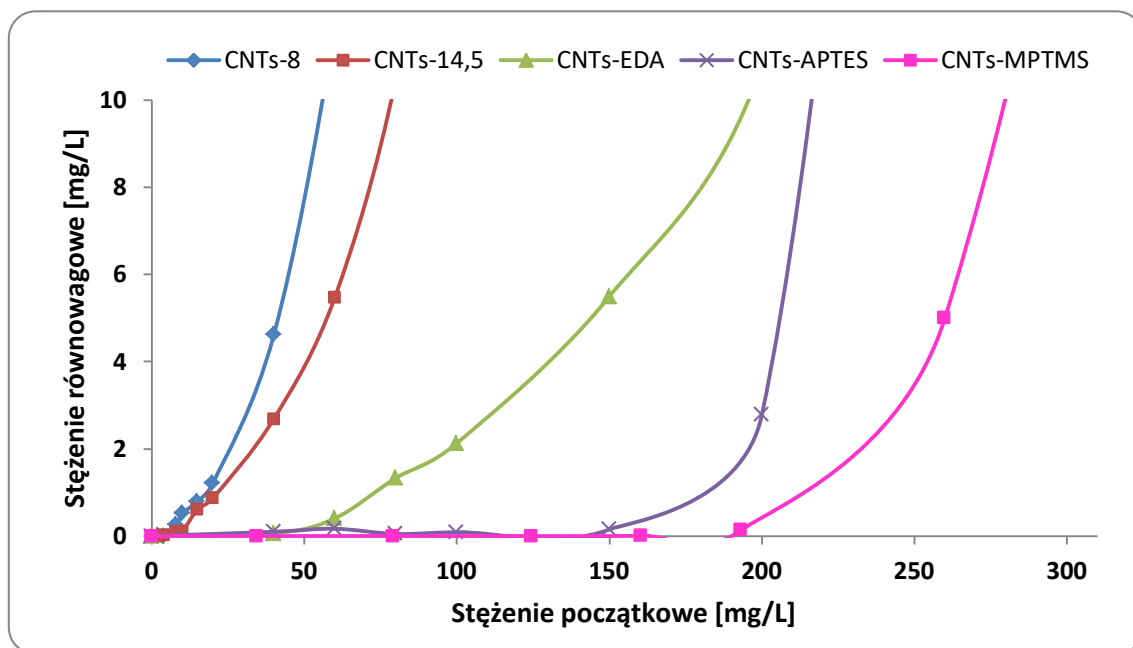
Na podstawie przedstawionych na Rys. 82 zależności stwierdzono, że najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonów Ru(III) charakteryzują się CNTs utlenione stężonym kwasem azotowym(V). Ich zastosowanie w układzie statycznym złożonym z 50 mg adsorbentu i 50 mL roztworu jonów Ru(III) o wartości stężenia początkowego do 10 mg/L umożliwia praktycznie ilościową adsorpcję tych jonów. Co więcej, układ adsorpcyjny zawierający ten adsorbent charakteryzował się krótszym czasem ustalania równowagi adsorpcyjnej oraz mniejszym wpływem obecności jonów chlorkowych i azotanowych(V) na wielkość adsorpcji jonów Ru(III) w porównaniu do układu zawierającego CNTs-8.



Rys. 82. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Ru(III) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających utlenione CNTs.

**Au(III)**

Na podstawie przedstawionych na Rys. 83 zależności stwierdzono, że najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonów Au(III) charakteryzują się CNTs-MPTMS.



Rys. 83. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Au(III) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs.

Ich zastosowanie w układzie statycznym złożonym z 50 mg adsorbentu i 50 mL roztworu jonów Au(III) o wartości stężenia początkowego nawet do około 200 mg/L umożliwia ilościową adsorpcję tych jonów. Co więcej, czas ustalania się równowagi adsorpcyjnej oraz wpływ jonów towarzyszących na adsorpcję są akceptowalne dla projektowanej procedury analitycznej. Z tego powodu CNTs-MPTMS zostały wybrane jako adsorbent w etapie wzbogacania jonów Au(III) z próbek rzeczywistych.

### 8.3 Propozycja toku postępowania analitycznego

Na podstawie przedstawionych dotychczas wyników badań można stwierdzić, że w celu wzbogacenia platyny, palladu, rutenu i złota oraz ich ilościowego oznaczenia w próbkach rzeczywistych należy zastosować układy adsorpcyjne przedstawione sumarycznie w **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania..**

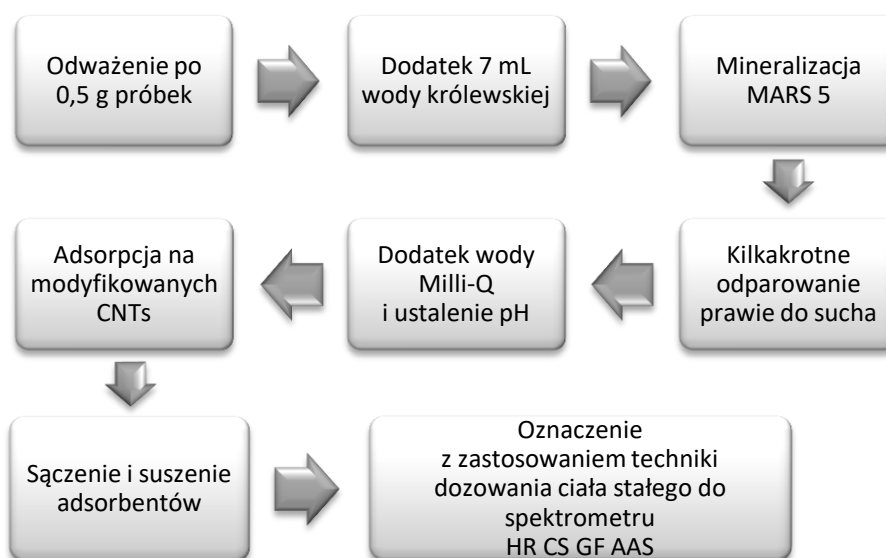
Układy adsorpcyjne składały się z 50 mL roztworu próbki oraz 0,01–0,05 g (odważonych z dokładnością do 0,00001 g) modyfikowanych CNTs, w zależności od zawartości analitu w próbce. Pomimo dość krótkiego czasu wymaganego do osiągnięcia stanu równowagi w modelowych układach adsorpcyjnych, zastosowano czas kontaktu obu faz równy 240 minut

dla wszystkich próbek. W związku z niewielkim wpływem jonów chlorkowych i azotanowych(V) na adsorpcję omawianych jonów metali szlachetnych na modyfikowanych CNTs, zdecydowano o zastosowaniu kilkukrotnego odparowania prawie do sucha roztworów próbek uzyskanych w wyniku mineralizacji wodą królewską.

Tab. 28. Zestawienie adsorbentów, pH początkowego roztworu i czasu adsorpcji zastosowanych do wzbogacania platyny, palladu, rutenu i złota.

	Rodzaj CNTs	pH początkowe	Minimalny czas adsorpcji [min]
Pt	CNTs- TMPDET	2	30
Pd	CNTs-TPMDET	2	180
Ru	CNTs-14,5	2	60
Au	CNTs-MPTMS	2	240

Na podstawie zależności przedstawionych na Rys. 64–Rys. 78 można wywnioskować, że jedynie dla palladu możliwe jest uzyskanie praktycznie 100 % jego desorpcji z powierzchni CNTs-TMPDET za pomocą kwaśnego roztworu tiomocznika. Ilościowa desorpcja platyny, rutenu i złota z powierzchni wybranych do ich wzbogacania adsorbentów nie jest osiągalna z zastosowaniem omawianych odczynników desorbujących. W związku z tym uznano, że najefektywniejszą techniką oznaczania wszystkich omawianych pierwiastków w próbkach środowiskowych po uprzednim ich wzbogaceniu na modyfikowanych CNTs będzie technika dozowania ciała stałego (nanorurek węglowych) do atomizera elektrotermicznego wysokorozdzielczego spektrometru AAS (HR CS GF AAS) Schemat zaproponowanego toku analitycznego przedstawiono na Rys. 84.



Rys. 84. Schemat opracowanej procedury oznaczania śladowych ilości Pt, Pd, Ru i Au z uwzględnieniem etapu wzbogacania na modyfikowanych CNTs.



## **9. Stosowalność procedury oznaczania Pt, Pd, Ru i Au techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS**

Ponieważ oznaczenia wykonywano bezpośrednio z ciała stałego czyli z modyfikowanych nanorurek węglowych po adsorpcji jonów metali, wykonano badania dotyczące optymalizacji pomiarów HR CS GF AAS, m.in. zoptymalizowano programy temperaturowe, sprawdzono potencjalne interferencje i wpływ modyfikowanych CNTs na uzyskiwane sygnały analityczne oraz możliwość zastosowania wodnych roztworów wzorcowych do wykonania krzywych kalibracyjnych. W trakcie wszystkich oznaczeń techniką HR CS GF AAS stosowano następujące linie atomowe: 265,945 nm dla platyny, 242,795 nm dla palladu, 349,895 nm dla rutenu i 244,791 nm dla złota.

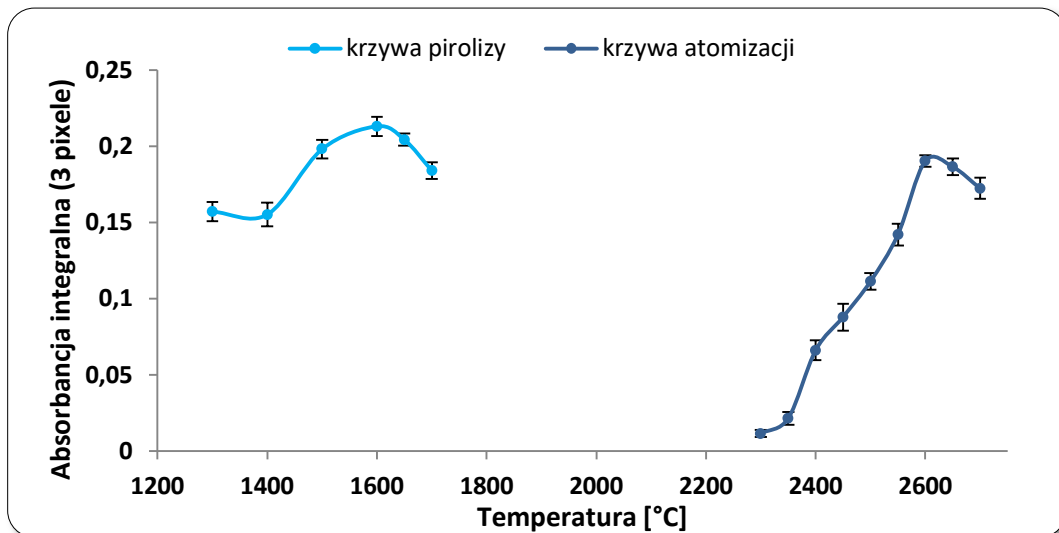
### **9.1 Optymalizacja programu temperaturowego HR CS GF AAS**

Bezpośrednia analiza próbek stałych techniką HR CS GF AAS wymaga bardzo skrupulatnego doboru programu temperaturowego ze względu na utrudnione uwalnianie analitu z matrycy stałej. W tym celu wyznaczano optymalne wartości temperatur pirolizy i atomizacji dla oznaczanych pierwiastków.

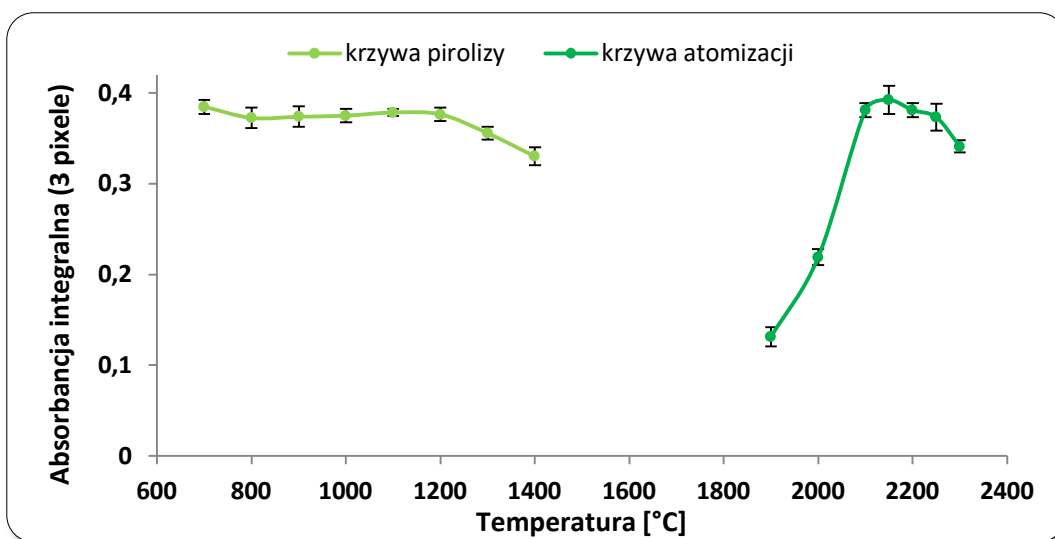
Badania przeprowadzono z zastosowaniem modyfikowanych CNTs o znanej zawartości badanych pierwiastków przygotowanych w układzie adsorpcyjnym zawierającym 0,1 g CNTs (odważone z dokładnością do 0,00001 g) oraz 0,05 L roztworu omawianych jonów o znanym stężeniu (8,0, 4,0, 4,0 i 2,0  $\mu\text{g/L}$  odpowiednio dla Pt, Pd, Ru i Au). Po procesie adsorpcji uzyskane zawiesiny przesączono z zastosowaniem twardego sączka, a pozostałe na sączku osady CNTs wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80°C do uzyskania stałej masy.

Krzywe pirolizy sporządzono przy stałych temperaturach atomizacji: 2600, 2200, 2750 i 2100 °C odpowiednio dla Pt, Pd, Ru i Au. Natomiast krzywe atomizacji wyznaczono przy stałych temperaturach pirolizy, wynoszących odpowiednio: 1600, 1200, 1800 i 1100 °C dla Pt, Pd, Ru i Au. Ponieważ poszczególne odważki CNTs do oznaczeń HR CS GF AAS były różne (z uwagi na niemożność odważenia w każdym pomiarze jednakowej masy), krzywe sporządzono w oparciu o absorbancje znormalizowane do 1 mg materiału stałego. Dla każdej temperatury prowadzono pomiary w trzech powtórzeniach. W przypadku optymalizacji programu temperaturowego dla złota stosowano matematyczną korekcję tła LSBC opisaną w następnym podrozdziale 9.2 (str. 189). Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 85–88.

Optymalne warunki prowadzonych oznaczeń dla wszystkich badanych metali znajdują się w Tab. 29. Temperatury pirolizy i atomizacji Pt, Pd, Ru i Au zostały dobrane jako najwyższe temperatury, które nie powodują znacznego spadku sygnału analitycznego.

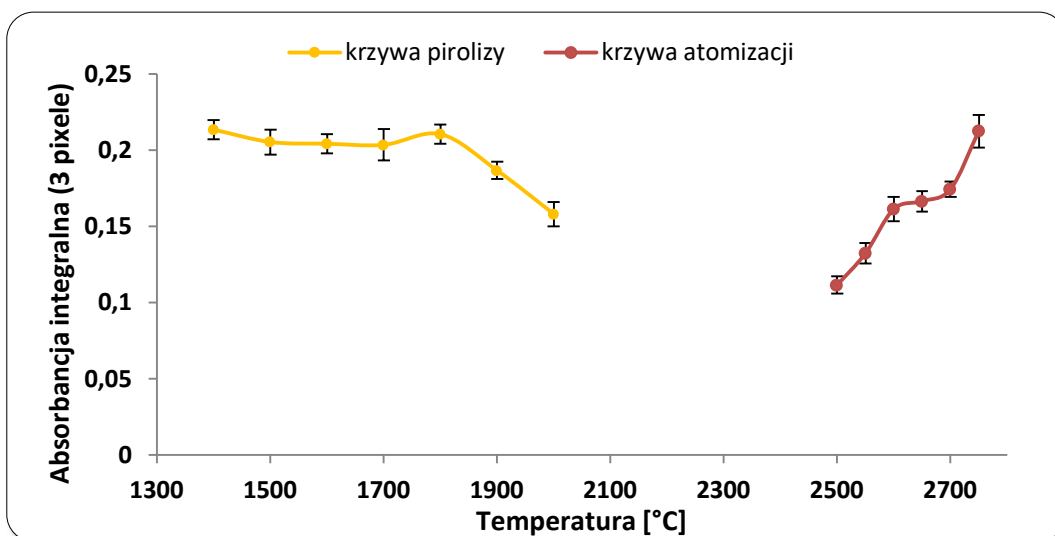


Rys. 85. Krzywe pirolizy ( $T_{\text{atomizacji}}=2600^{\circ}\text{C}$ ) i atomizacji ( $T_{\text{pirolizy}}=1600^{\circ}\text{C}$ ) platyny dla próbki CNTs zawierającej 4  $\mu\text{g/g}$  Pt. Absorbancje zostały znormalizowane do 1 mg CNTs.

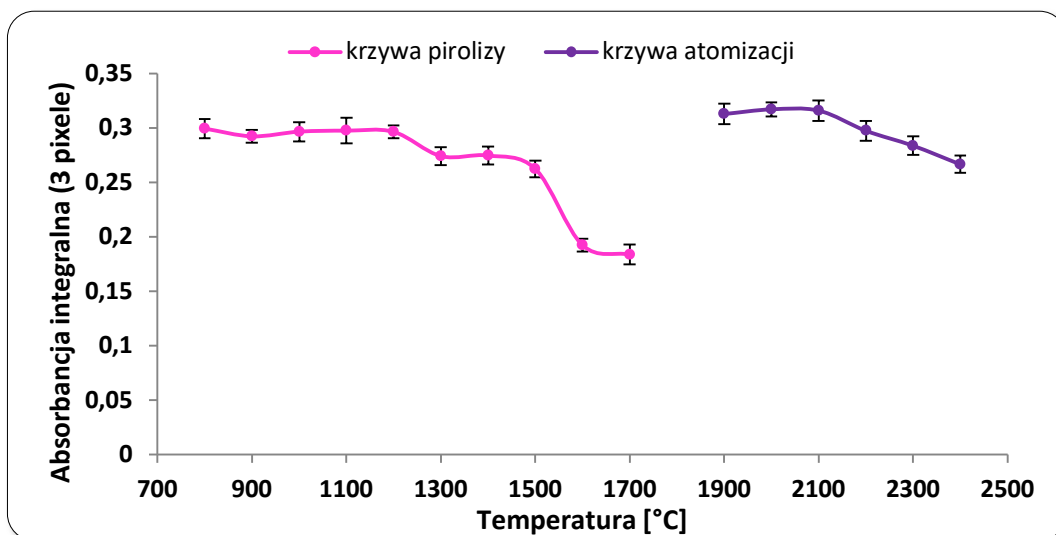


Rys. 86. Krzywe pirolizy ( $T_{\text{atomizacji}}=2200^{\circ}\text{C}$ ) i atomizacji ( $T_{\text{pirolizy}}=1200^{\circ}\text{C}$ ) palladu dla próbki CNTs zawierającej 2  $\mu\text{g/g}$  Pd. Absorbancje zostały znormalizowane do 1 mg CNTs.

## Część doświadczalna



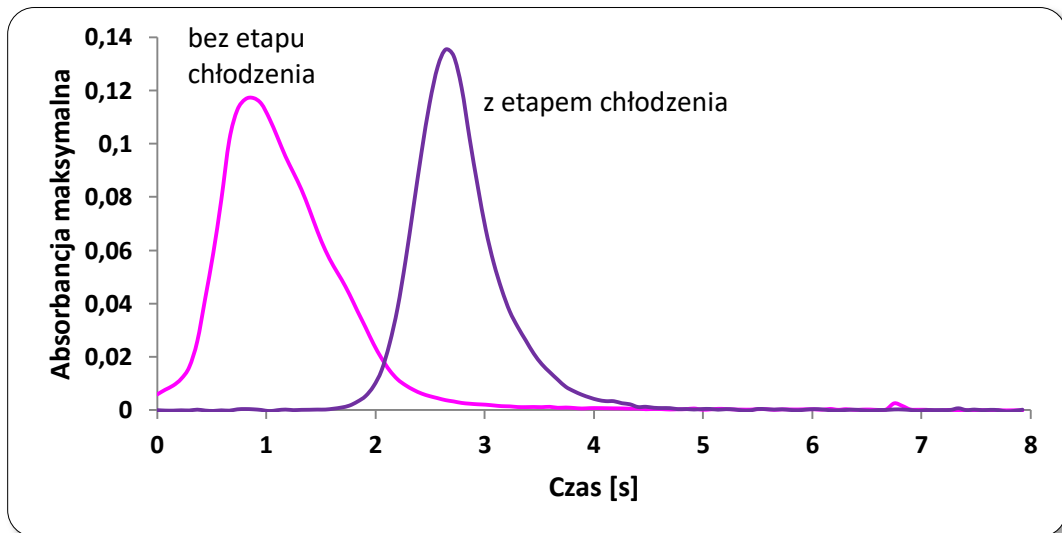
Rys. 87. Krzywe pirolizy ( $T_{\text{atomizacji}}=2750^{\circ}\text{C}$ ) i atomizacji ( $T_{\text{pirolizy}}=1800^{\circ}\text{C}$ ) rutenu dla próbki CNTs zawierającej  $2\ \mu\text{g/g}$  Ru. Absorbancje zostały znormalizowane do  $1\ \text{mg}$  CNTs.



Rys. 88. Krzywe pirolizy ( $T_{\text{atomizacji}}=2100^{\circ}\text{C}$ ) i atomizacji ( $T_{\text{pirolizy}}=1100^{\circ}\text{C}$ ) złota dla próbki CNTs zawierającej  $1\ \mu\text{g/g}$  Au. Absorbancje zostały znormalizowane do  $1\ \text{mg}$  CNTs.

Poprzez obserwację sygnałów analitycznych zoptymalizowano również pozostałe parametry programu temperaturowego. W przypadku Pd, Ru i Au zastosowano dwa etapy suszenia a dla Pt trzy etapy suszenia. Stopniowe i powolne suszenie ma na celu usunięcie pozostałości wody i innych cieczy ze struktury porowatej nanorurek węglowych. Dla Pt, Ru i Au wprowadzono dwuetapową pirolizę, co pozwoliło wydajniej usunąć zanieczyszczenia organiczne oraz przyczyniło się do wcześniejszego pojawienia się sygnałów. Oznaczenia Pd nie wymagały prowadzenia dwuetapowej pirolizy. W programach stosowanych do oznaczania wszystkich badanych metali z ciała stałego czas atomizacji został wydłużony w porównaniu do czasu atomizacji stosowanego w programach wykorzystywanych do oznaczania tych metali

w roztworach wodnych (dla Pt, Pd i Ru nawet do 10 s). W przypadku Ru, dla którego pik miał długi, charakterystyczny „ogon”, wydłużono także czas trwania właściwej pirolizy do 20 s, co pozwoliło na wcześniejsze pojawienie się sygnału analitycznego. Przepływ gazu obojętnego podczas atomizacji był wstrzymany dla wszystkich oznaczanych metali. W pozostałych etapach zastosowano przepływ Ar, wynoszący 2 L/min. Wyjątkiem był przepływ 0,1 L/min. w etapie pirolizy podczas oznaczania Ru. Zoptymalizowane programy temperaturowe sprawdzono w kontekście roztworów wodnych, głównie prowadzenia kalibracji w oparciu o wodne roztwory wzorcowe. Program temperaturowy zoptymalizowany dla próbki stałej zawierającej złoto okazał się nieodpowiedni dla roztworów wodnych zawierających Au(III). Sygnał analityczny Au z roztworów wodnych nie rozpoczynał się od wartości zero, jego początek był „ucinany”. Umieszczenie dodatkowego etapu chłodzenia (do wartości temperatury wynoszącej 200 °C) bezpośrednio przed etapem atomizacji pozwoliło na opóźnienie pojawienia się sygnału w czasie o około 2 s (Rys. 89).



Rys. 89. Porównanie sygnałów dla 0,2 ng Au zawartego w roztworze wodnym,  $T_{\text{pirolizy}}=1100^{\circ}\text{C}$  i  $T_{\text{atomizacji}}=2100^{\circ}\text{C}$ .

## Część doświadczalna

Tab. 29. Programy temperaturowe stosowane w oznaczeniach Pt, Pd, Ru i Au z wykorzystaniem spektrometru HR CS GF AAS.

etap	temperatura [°C]	narost temperatury [°C/s]	czas utrzymywania temperatury [s]	przepływ Ar [L/min.]
<b>Pt</b>				
suszenie 1	80	6	20	2
suszenie 2	90	3	20	2
suszenie 3	110	5	10	2
piroliza 1	350	50	20	2
piroliza 2	1600	300	10	2
auto – zero	1600	0	5	0
atomizacja	2600	1500	10	0
czyszczenie	2650	500	4	0,1
<b>Pd</b>				
suszenie 1	90	3	20	2
suszenie 2	110	5	20	2
piroliza	1200	300	15	2
auto – zero	1200	0	5	0
atomizacja	2200	1500	10	0
czyszczenie	2500	500	4	2
<b>Ru</b>				
suszenie 1	90	3	20	2
suszenie 2	110	5	10	2
piroliza 1	700	50	20	0,1
piroliza 2	1800	300	20	0,1
auto – zero	1800	0	5	0
atomizacja	2750	FP	10	0
czyszczenie	2750	0	3	0,1
<b>Au</b>				
suszenie 1	90	3	10	2
suszenie 2	110	5	20	2
piroliza 1	350	50	20	2
piroliza 2	1100	300	10	2
chłodzenie	200	NP	10	2
auto – zero	200	0	5	0
atomizacja	2100	1500	8	0
czyszczenie	2450	500	4	2

NP (ang. no power) – brak narostu temperatury

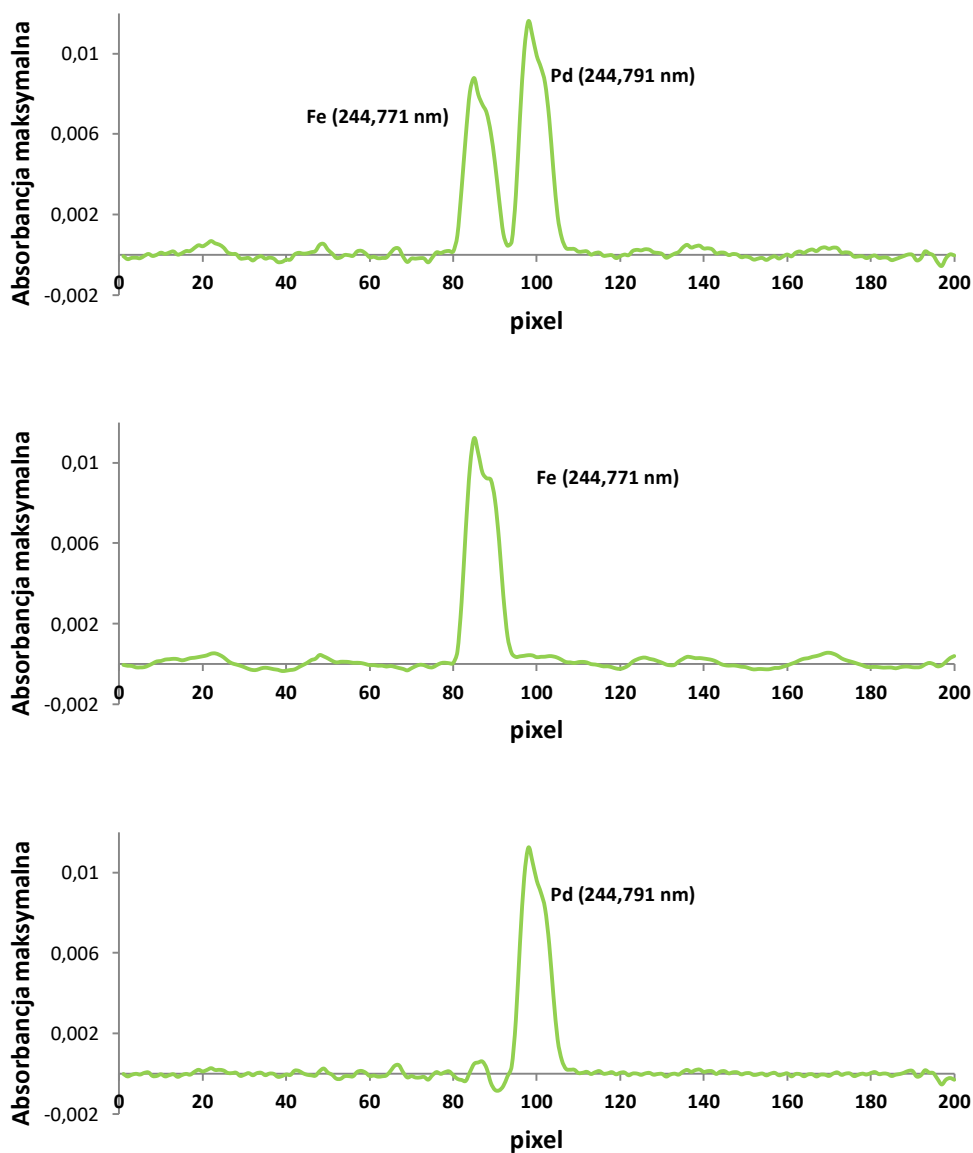
FP (ang. full power) – maksymalny narost temperatury

### 9.2 Identyfikacja i eliminacja interferencji HR CS GF AAS

Kolejnym etapem optymalizacji warunków oznaczeń metali techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS była identyfikacja i eliminacja potencjalnych interferencji. Interferencje we wszystkich przypadkach były monitorowane poprzez obserwację sygnału w funkcji długości fali (pikseli). W najprostszych przypadkach, tam gdzie było to możliwe, dobierano piksele w obszarze nie obejmującym substancji przeszkadzających. W przypadku

oznaczeń platyny, rutenu i złota do oznaczeń wybierano 3 piksele centralne, więc łatwe było w tym przypadku oddzielenie sygnału specyficznego od niespecyficznego. Jednak rozdzielenie sygnału specyficznego od niespecyficznego w domenie czasu nie zawsze było możliwe.

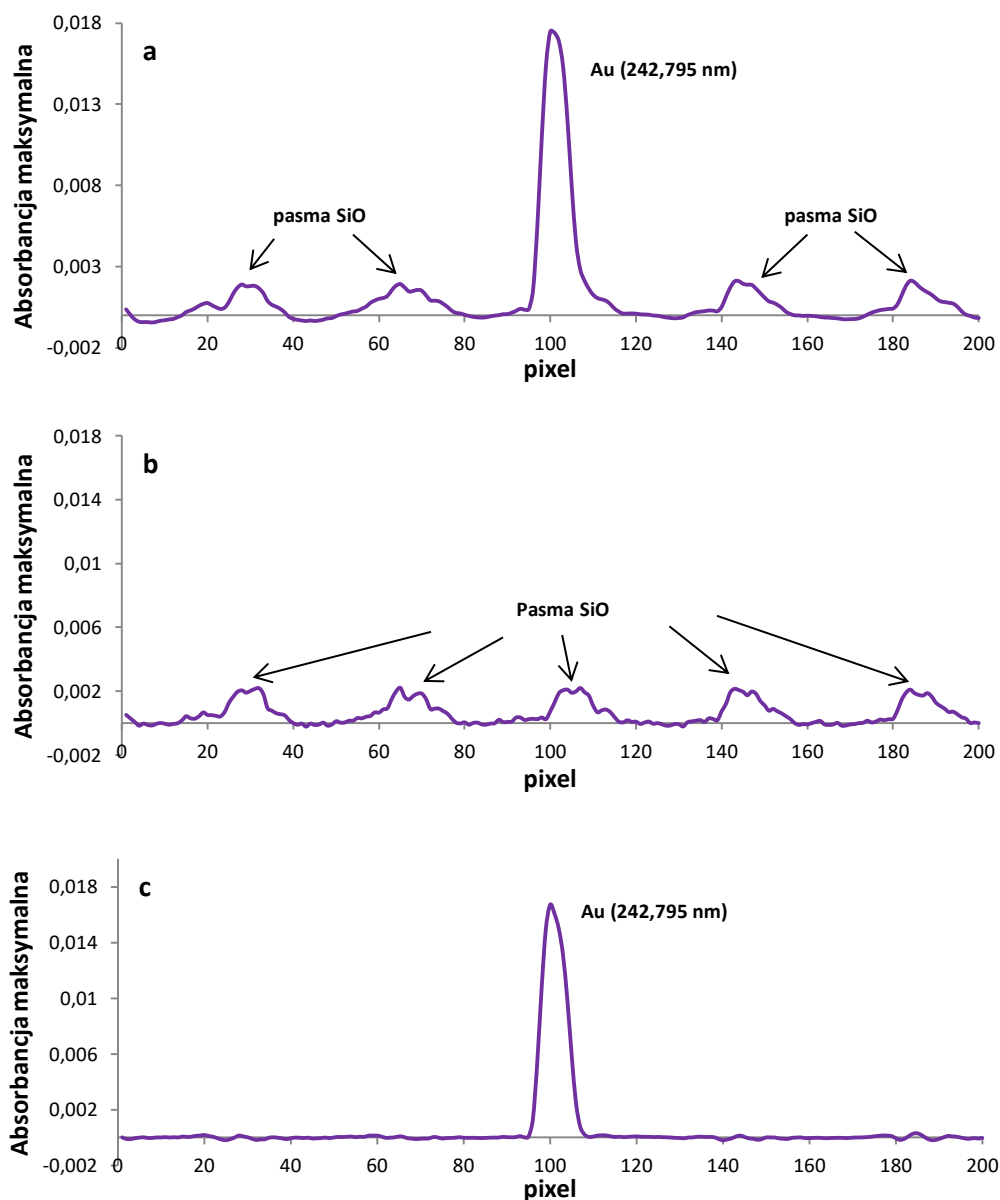
W przypadku oznaczeń palladu (linia 244,791 nm) w próbkach środowiskowych odnotowano interferencje spektralne pochodzące od żelaza (linia 244,771 nm). Sygnał Fe częściowo nachodzi na sygnał Pd (Rys. 90). Z uwagi na to, że do oznaczeń wykorzystywano piksele obejmujące cały sygnał palladu (piksele 94–110), nie była możliwa w tym przypadku separacja sygnałów w czasie i długości fali. Konieczne było zastosowanie matematycznej korekcji tła LSBC. W tym celu od sygnału próbki (Rys. 90a) odejmowano referencyjne widmo żelaza (Rys. 90b) uzyskując wartość netto sygnału palladu (Rys. 90c).



Rys. 90. Widmo próbki CNTs zawierających Pd po odjęciu widma interferenta (Fe).

## Część doświadczalna

Ponieważ do oznaczeń platyny, palladu i złota wybrano adsorbenty, które w swojej strukturze zawierają krzem i grupy funkcyjne mogące powodować silne tło, sprawdzono ich wpływ na sygnały analityczne wymienionych pierwiastków. W trakcie oznaczeń złota (linia 242,795 nm) zaadsorbowanego na CNTs-MPTMS pojawiły się interferencje pochodzące od pasm absorpcyjnych SiO<sub>2</sub>.



Rys. 91. Widmo próbki CNTs zawierającego ok. 1 ng Au po odjęciu widma CNTs bez zaadsorbowanych jonów Au(III) (matrycy).

Odseparowanie sygnału specyficznego od niespecyficznego było niemożliwe ze względu na nakładanie się sygnałów na siebie. Sumaryczny sygnał przedstawia Rys. 91a. Konieczne było w tym przypadku zastosowanie matematycznej korekcji tła z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów (LSBC). W tym celu dokonano pomiaru sygnału dla

CNTs-MPTMS (bez zaadsorbowanego złota) w tym samym zakresie spektralnym, co dla próbki. W wyniku takiego postępowania uzyskano widmo tła czyli pasm absorpcyjnych SiO (Rys. 91b). Uzyskane widmo dla pasm SiO odjęto od całkowitego sygnału, uzyskując odseparowany sygnał pochodzący od złota (Rys. 91c).

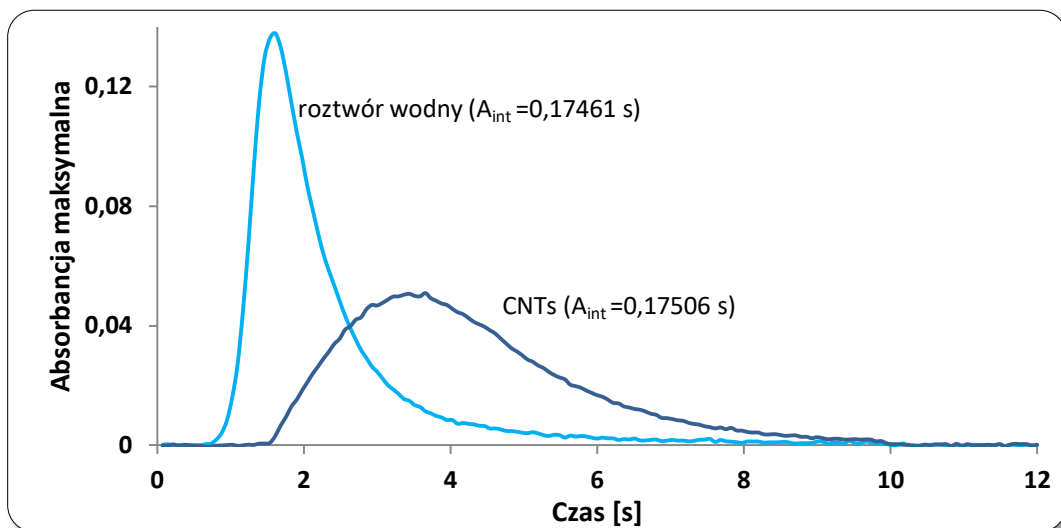
### 9.3 Kalibracja oznaczeń Pt, Pd, Ru i Au techniką ciała stałego HR CS GF AAS

W literaturze opisane są przykłady wpływu nanorurek węglowych na kształt sygnałów analitycznych oznaczanych pierwiastków (314), dlatego w niniejszej pracy, przed omówieniem strategii kalibracji, porównano sygnały analityczne pochodzące od Pt, Pd, Ru i Au zawartych w roztworach wodnych oraz w nanorurkach węglowych. Do wykonania badań zastosowano odpowiednie nanorurki węglowe o znanej zawartości metali, przygotowane tak, jak opisano w podrozdziale 9.1 (str. 185). W badaniach zastosowano programy temperaturowe przedstawione w Tab. 29. Uzyskane sygnały dla Pt, Pd, Ru i Au przedstawiono na Rys. 92–Rys. 95.

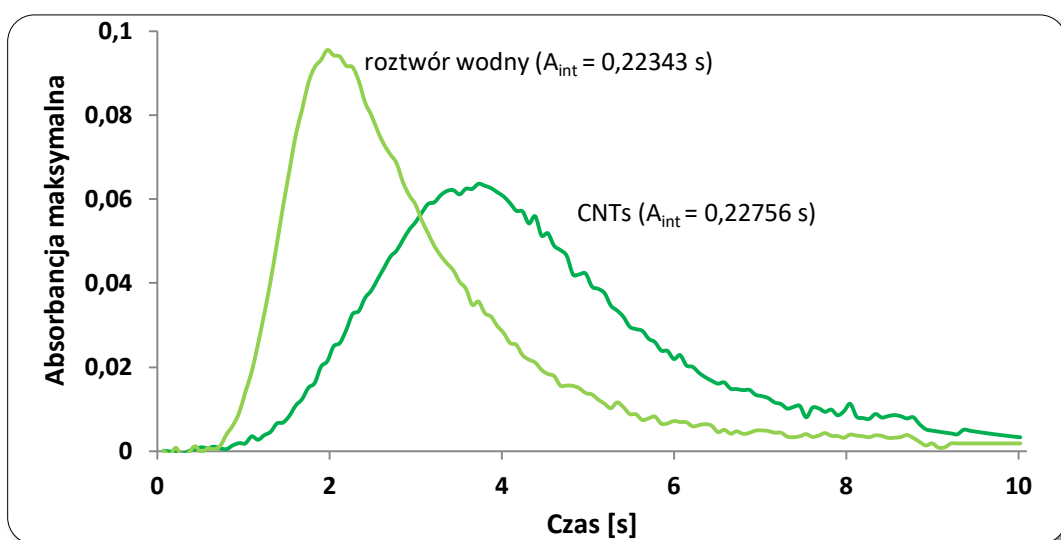
Z przedstawionych wyników można wywnioskować, że dla Pt, Pd i Ru sygnały uzyskane z roztworów wodnych i ciała stałego różnią się mniej lub bardziej kształtem. Największe różnice obserwujemy dla Pt i Pd, dla których sygnały uzyskane z roztworów wodnych są węższe i wyższe w porównaniu do poszerzonych i rozmytych w czasie sygnałów uzyskanych z CNTs. Czasy, w którym zaczynają pojawiać się sygnały analityczne są dłuższe dla ciał stałych niż dla roztworów wodnych. Wydłużeniu ulegają również czasy, po których dla ciała stałego osiągnęte jest maksimum wartości absorbancji oraz czas, po którym sygnał analityczny dla ciała stałego schodzi do linii bazowej. Różnice te wynikają prawdopodobnie ze zmiany kinetyki odparowania metali z powierzchni kuwety grafitowej (w przypadku dozowania roztworów wodnych) oraz ich odparowania z nanorurek węglowych (w przypadku dozowania ciała stałego). Analit zawarty w roztworach wodnych dużo łatwiej ulega odparowaniu. Natomiast w ciele stałym analit jest „uwięziony” w skomplikowanym układzie porów, dlatego jego odparowanie jest wydłużone w czasie. Kształty sygnałów dla roztworów wodnych i ciała stałego w przypadku Au są zbliżone. Można więc wnioskować, że złoto odparowuje z ciał stałych równie łatwo, jak z próbek ciekłych. W przypadku Pd można zaobserwować poszerzenie obydwu sygnałów oraz ich ogonowanie (Rys. 93). Może to wynikać z tworzenia się związków interkalacyjnych Pd z grafitem, co utrudnia odparowanie palladu. We wszystkich przypadkach porównywano sygnały pochodzące od bardzo zbliżonych ilości analitu. Mimo, iż sygnały cieczy i ciał stałych różnią się kształtem, to mają niemal identyczne wartości absorbancji integralnej. Fakt ten jest podstawą możliwości zastosowania wodnych roztworów wzorcowych podczas analizy próbek stałych.



Należy zaznaczyć, że do akwizycji sygnałów analitycznych Pt, Ru i Au zastosowano 3 piksele (100-102). Zastosowanie tych pikseli do akwizycji sygnałów Pd dało różne wyniki absorbancji integralnej dla roztworów wodnych i CNTs (dla podobnej ilości Pd w piecu grafitowym), więc podjęto próbę akwizycji sygnałów z pikseli obejmujących całe pole powierzchni pod pikiem (94-110). Uzyskane w ten sposób wartości absorbancji integralnej dla Pd z roztworów wodnych i z CNTs dla zbliżonej zawartości Pd są zbliżone (Rys. 93).

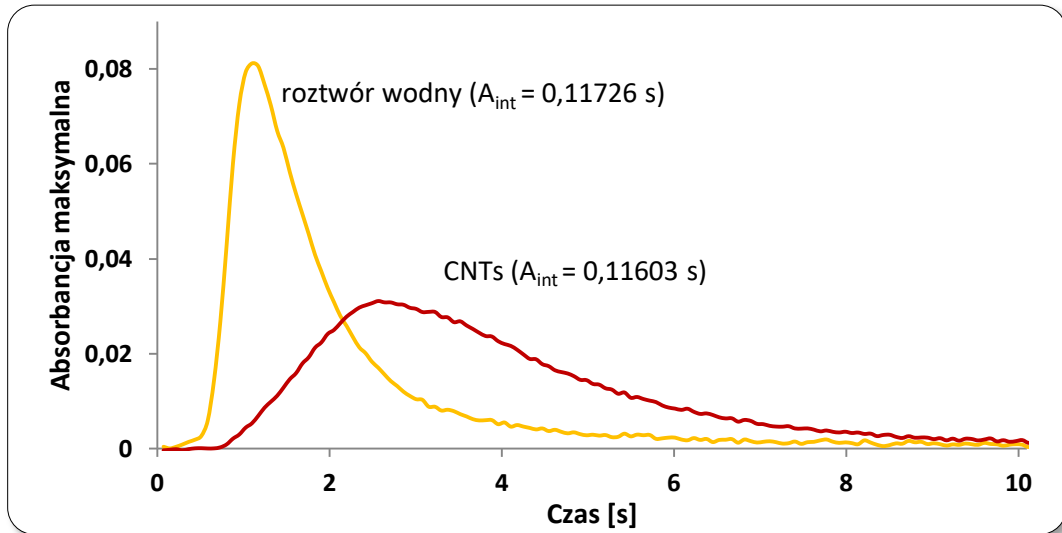


Rys. 92. Porównanie kształtu sygnałów analitycznych Pt zawartej w roztworze wodnym ( $m_{Pt}=4ng$ ) oraz w CNTs ( $m_{Ru}=4,2ng$ );  $T_{spopielania}=1600^{\circ}C$ ,  $T_{atomizacji}=2600^{\circ}C$ . Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102).

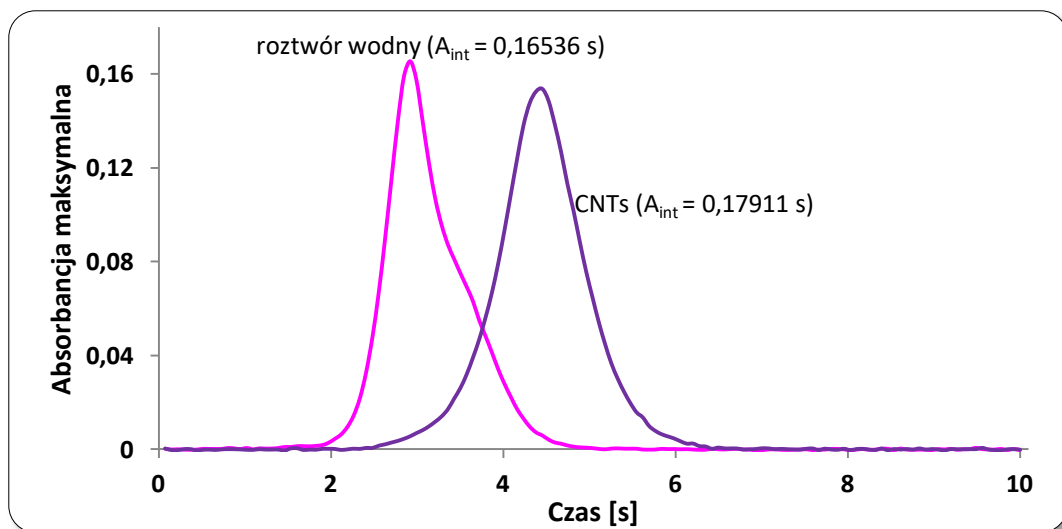


Rys. 93. Porównanie kształtu sygnałów analitycznych Pd zawartego w roztworze wodnym ( $m_{Pd}=0,5ng$ ) oraz w CNTs ( $m_{Pd}=0,5ng$ );  $T_{spopielania}=1200^{\circ}C$ ,  $T_{atomizacji}=2250^{\circ}C$ . Do akwizycji sygnału absorbancji użyto pikseli z zakresu 94–110.

## Część doświadczalna



Rys. 94. Porównanie kształtu sygnałów analitycznych Ru zawartego w roztworze wodnym ( $m_{Ru}=2ng$ ) oraz w CNTs ( $m_{Ru}=2ng$ );  $T_{spopielania}=1800^{\circ}C$ ,  $T_{atomizacji}=2750^{\circ}C$ . Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102).



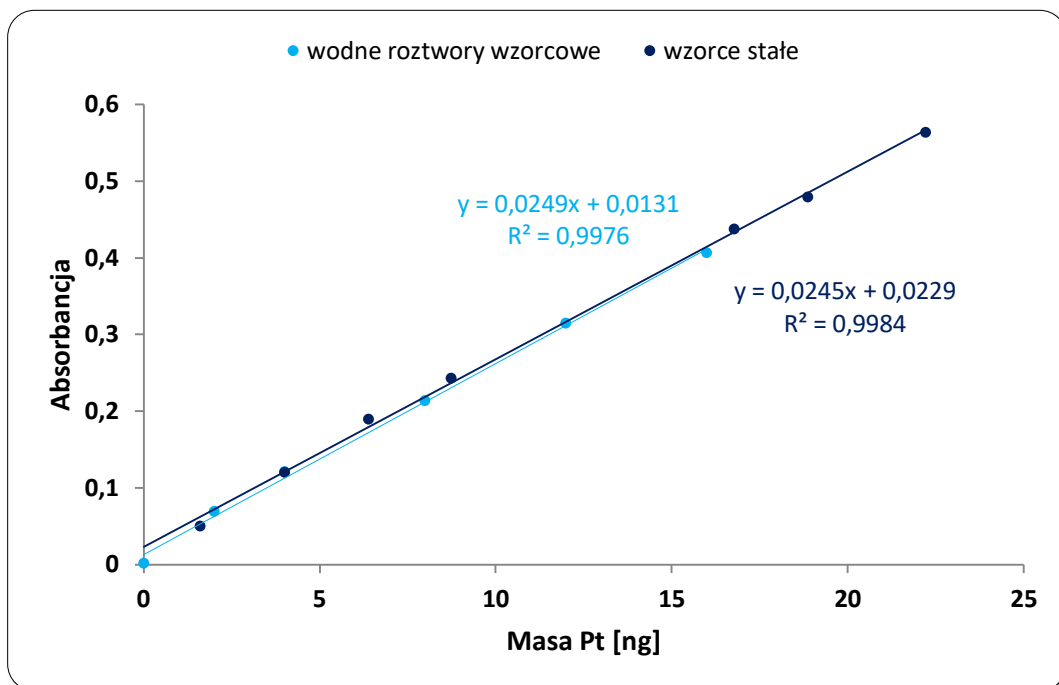
Rys. 95. Porównanie kształtu sygnałów analitycznych Au zawartego w roztworze wodnym ( $m_{Au}=0,4ng$ ) oraz w CNTs ( $m_{Au}=0,42ng$ );  $T_{spopielania}=1100^{\circ}C$ ,  $T_{atomizacji}=2100^{\circ}C$ . Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102).

Aby sprawdzić, czy do oznaczeń metali po wzbogaceniu na modyfikowanych nanorurkach węglowych można zastosować kalibrację z zastosowaniem wodnych roztworów wzorcowych, dla każdego z omawianych metali wykonano krzywe kalibracyjne dwoma sposobami: z użyciem wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych czyli CNTs z zaadsorbowanymi jonami metali. Krzywą kalibracyjną dla wodnych roztworów wzorcowych sporządzano na podstawie pomiarów absorbancji dla pięciu wzorców, dla których wykonano po 3 pomiary. Krzywą kalibracyjną dla wzorców stałych wykonano na podstawie pomiarów

absorbancji dla nanorurek węglowych z zaadsorbowanymi jonami odpowiedniego metalu ( $8 \mu\text{g/g Pt}$ ,  $2 \mu\text{g/g Pd}$ ,  $2 \mu\text{g/g Ru}$  i  $1 \mu\text{g/g Au}$ ) odważając różne ilości CNTs, a tym samym wprowadzając do pieca grafitowego różne ilości analitu. Masy CNTs odważane do niżej przedstawionych pomiarów zawierały się w granicach  $0,1\text{--}3 \text{ mg}$  CNTs.

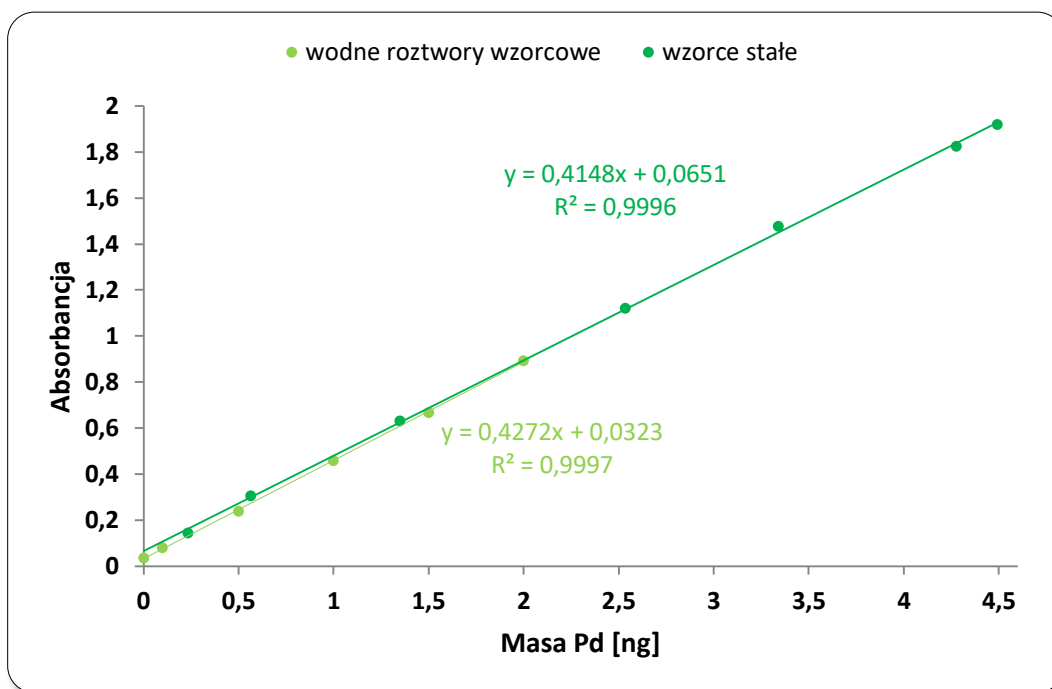
Na Rys. 96–99 przedstawiono porównanie przebiegu krzywych kalibracyjnych dla wodnych roztworów wzorcowych i wzorców stałych. Z zależności przedstawionych na tych wykresach wynika, że podczas oznaczeń ilościowych Pt, Pd, Ru i Au po ich wzbogaceniu na modyfikowanych CNTs możliwe jest zastosowanie krzywych kalibracyjnych otrzymanych w oparciu o wodne roztwory wzorcowe. Krzywe kalibracyjne uzyskane z zastosowaniem wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych zawierających różne ilości CNTs, a tym samym różne ilości analitu, cechują się niemal identycznym przebiegiem potwierdzonym tą samą wartością parametru nachylenia.

Z przedstawionych poniżej zależności wynika, że rosnąca zawartość CNTs w pomiarach HR CS GF AAS oznaczania Pt, Pd, Ru i Au po ich wzbogaceniu na CNTs nie wpływa na zmianę liniowości otrzymywanych sygnałów analitycznych. Jednak Zastosowanie większej niż  $3 \text{ mg}$  odważki CNTs jest utrudnione z uwagi na ograniczone wymiary stosowanych łódeczek grafitowych służących do prowadzenia oznaczeń z ciał stałych.

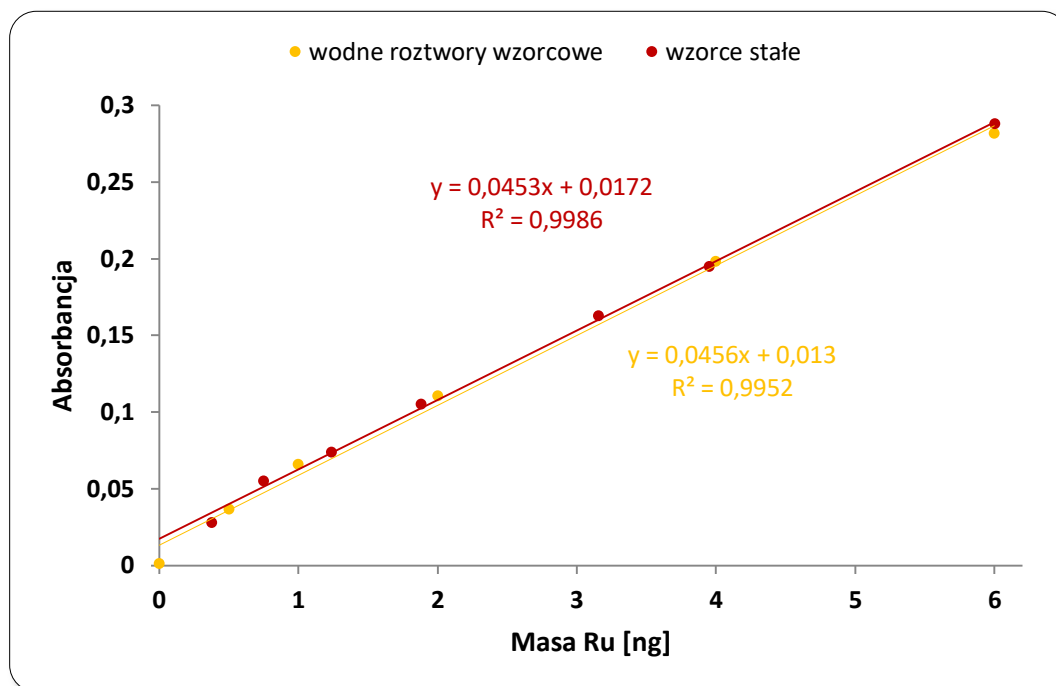


Rys. 96. Porównanie przebiegu krzywych kalibracyjnych Pt uzyskanych dla wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych. Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102).

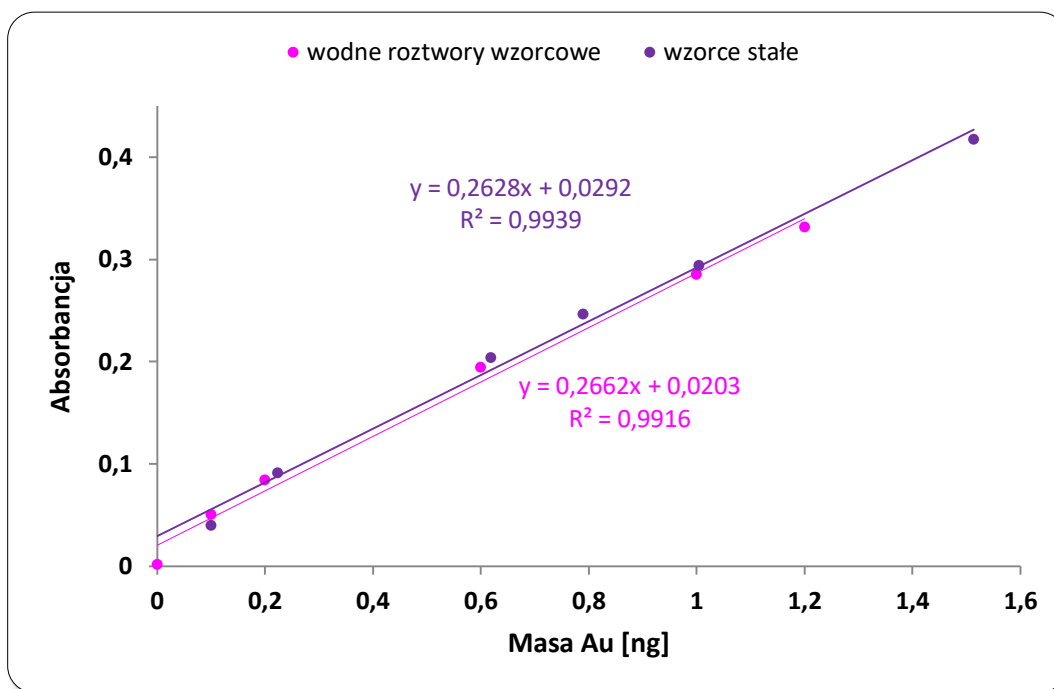
Część doświadczalna



Rys. 97. Porównanie przebiegu krzywych kalibracyjnych Pd uzyskanych dla wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych. Do akwizycji sygnału absorbancji użyto pikseli z zakresu 94–110.



Rys. 98. Porównanie przebiegu krzywych kalibracyjnych Ru uzyskanych dla wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych. Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102).



Rys. 99. Porównanie przebiegu krzywych kalibracyjnych Au uzyskanych dla wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych. Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102).

#### 9.4 Współczynnik wzbogacenia

Wartość współczynnika wzbogacenia w proponowanej procedurze oznaczania Pt, Pd, Ru i Au po ich wzbogaceniu na modyfikowanych CNTs wyliczono na podstawie równania:

$$\eta = \frac{m_{Me \text{ po wzbogaceniu}}}{m_{Me \text{ bez wzbogacania}}} \cdot \frac{1}{R}$$

gdzie:  $m_{Me \text{ po wzbogaceniu}}$  – masa analitu wprowadzona do pieca grafitowego po wzbogaceniu na CNTs,  $m_{Me \text{ bez wzbogacania}}$  – masa analitu wprowadzona do pieca grafitowego bezpośrednio z mineralizatu (zakładając dozowanie 20  $\mu\text{L}$  roztworu);  $R$  – współczynnik rozcieńczenia mineralizatu (najczęściej  $R=1$ ).

Masa analitu wprowadzona do pieca grafitowego po wzbogaceniu na CNTs zależy od takich czynników jak: masa CNTs w układzie adsorpcyjnym, masa CNTs zastosowanych bezpośrednio do oznaczeń techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS oraz ewentualnego współczynnika rozcieńczenia roztworu próbki uzyskanej w wyniku mineralizacji. Oczywiście, im mniejsza odważka CNTs użyta do adsorpcji i im większa odważka CNTs została zastosowana do pomiaru, tym większy uzyskany współczynnik wzbogacenia. Układ adsorpcyjny składał się zwykle z 0,01–0,05 g CNTs i 50 mL mineralizatu ( $R=1$ ). W niektórych przypadkach, gdzie

Część doświadczalna

zawartość metali była zbyt duża (np. dla CRM SARM-7), do oznaczeń brano tylko 10 mL mineralizatu (R=5), rozcieńczając go do objętości 50 mL. Oznaczenia techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS prowadzono tak, aby maksymalna odważka CNTs mieściła się w zakresie 1–3 mg, a ilość danego metalu w każdej odważce mieściła się w zakresie roboczym krzywej kalibracyjnej.

Dla uproszczenia w Tab. 30, razem z uzyskanymi współczynnikami wzbogacenia, przedstawiono podstawowe parametry procedur analitycznych oznaczania Pt, Pd, Ru i Au po wzbogacaniu na modyfikowanych CNTs. Z przedstawionych danych można wywnioskować, że najwyższe uzyskane współczynniki wzbogacenia dla Pt, Pd Ru i Au wynoszą odpowiednio 375, 375, 750 i 187. Porównując dane literaturowe zamieszczone w Tab. 9–12 oraz w pracach (362) (363) można wywnioskować, że uzyskane w niniejszej pracy współczynniki wzbogacenia są porównywalne lub wyższe od dotychczas osiągniętych.

Tab. 30. Podstawowe parametry procedur analitycznych oznaczania Pt, Pd, Ru i Au z uwzględnieniem etapu wzbogacaniu na modyfikowanych CNTs.

	Zawartość w próbce [ug/g]	Masa CNTs do adsorpcji [g]	Masa CNTs do oznaczeń HR CS GF AAS [mg]	Objętość mineralizatu wzięta do wzbogacania [mL] / R	Uzyskany współczynnik wzbogacenia $\eta$
<b>Pt</b>					
SARM-7	3,74	0,02	1	10 / 5	25
WPR-1	0,285	0,02	1	50 / 1	125
UMT-1	0,129	0,02	1	50 / 1	125
POLK-1	0,38	0,02	1	50 / 1	125
POLK-2	0,29	0,02	1	50 / 1	125
BCR-723	0,0813	0,02	3	50 / 1	375
<b>Pd</b>					
SARM-7	1,53	0,05	1	10 / 5	10
WPR-1	0,235	0,05	1	50 / 1	50
UMT-1	0,106	0,05	1	50 / 1	50
POLK-1	0,21	0,05	1	50 / 1	50
POLK-2	0,24	0,05	1	50 / 1	50
BCR-723	0,0061	0,02	3	50 / 1	375
<b>Ru</b>					
SARM-7	0,43	0,05	1	50 / 1	50
WPR-1	0,0216	0,02	3	50 / 1	375
UMT-1	0,0109	0,01	3	50 / 1	750
<b>Au</b>					
SARM-7	0,31	0,02	1	10 / 5	25
WPR-1	0,0422	0,02	1,5	50 / 1	187
UMT-1	0,048	0,02	1,5	50 / 1	187
POLK-1	0,738	0,05	1	10 / 5	10
POLK-2	0,623	0,05	1	10 / 5	10

## 9.5 Obliczenie niepewności pomiarowej oznaczania Pt, Pd, Ru i Au proponowaną techniką analityczną

Na podstawie uzyskanych wyników badań opracowano procedury analityczne oznaczania, po wcześniejszym ich wzbogaceniu na modyfikowanych nanorurkach węglowych, platyny, palladu, rutenu i złota w próbkach środowiskowych. Co więcej, oznaczenia ilościowe techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS mogą być prowadzone z zastosowaniem krzywych kalibracyjnych sporządzonych w oparciu o wodne roztwory wzorcowe, jeżeli parametrem integracyjnym będzie absorbancja integralna. Z uwagi na złożoność etapu przygotowania próbek, zaprojektowane procedury analityczne sprawdzono przez porównanie wyników oznaczeń platyny, palladu, rutenu i złota z wartościami certyfikowanymi, stosując certyfikowane materiały odniesienia (CRMs). Oszacowano również wartość niepewności rozszerzonej proponowanego postępowania analitycznego zgodnie z wytycznymi opisanymi w przewodniku GUM (364).

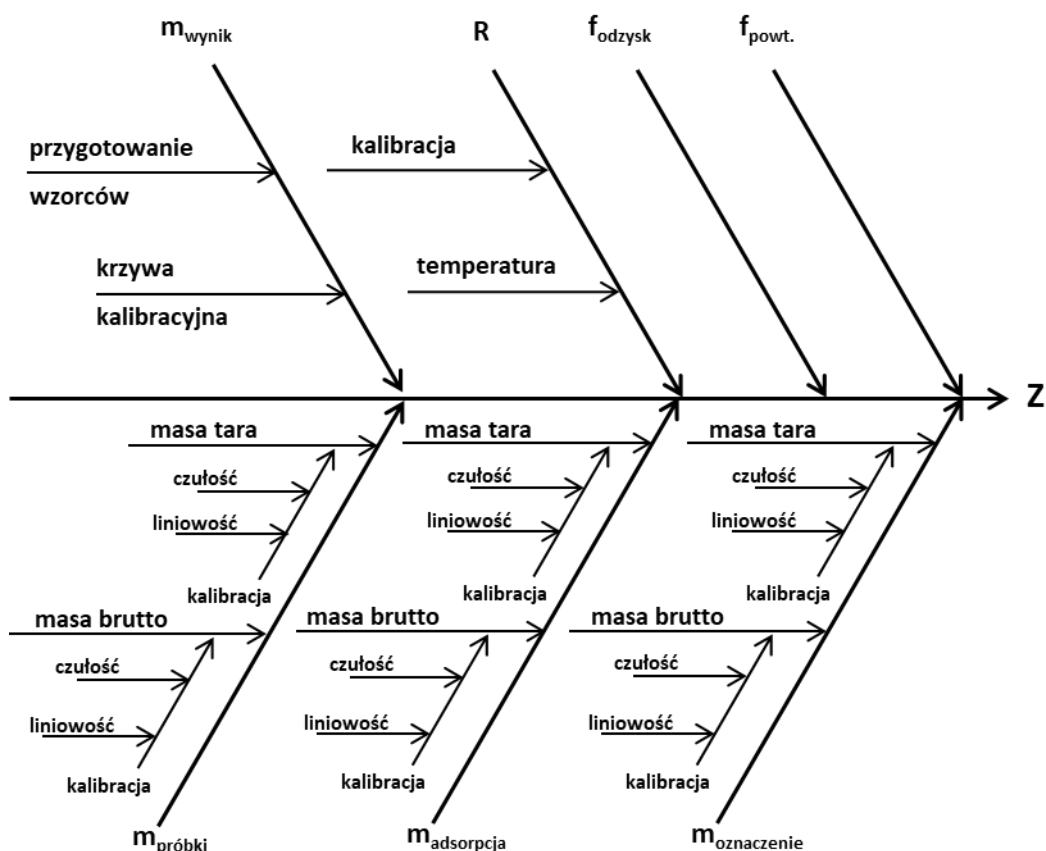
Wielkością mierzoną w zaprojektowanych procedurach analitycznych jest zawartość danego metalu w próbce, wyrażona w  $\mu\text{g/g}$ . Zawartość platyny, palladu, rutenu i złota w CRMs i próbkach rzeczywistych wyznaczono wg równania:

$$Z = \frac{m_{\text{wynik}} \cdot m_{\text{adsorpcja}} \cdot 0,001}{m_{\text{próbki}} \cdot m_{\text{oznaczanie}}} \cdot R \cdot f_{\text{powt.}} \cdot f_{\text{odzysk}}$$

gdzie:  $Z$  – zawartość pierwiastków śladowych w próbce [ $\mu\text{g/g}$ ];  $m_{\text{wynik}}$  – wynik uzyskany z krzywej kalibracyjnej [pg],  $m_{\text{próbki}}$  – masa próbki poddana mineralizacji [g];  $m_{\text{adsorpcja}}$  – masa CNTs w układzie adsorpcyjnym [g];  $m_{\text{oznaczanie}}$  – masa CNTs użytych do oznaczenia techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS [g];  $R$  – współczynnik rozcieńczenia próbki po mineralizacji (najczęściej  $R=1$ ),  $f_{\text{powt.}}$  – współczynnik powtarzalności metody;  $f_{\text{odzysk}}$  – współczynnik odzysku metody.

W przypadku oznaczania platyny, palladu, rutenu i złota w próbkach środowiskowych techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS czynnikami wpływającymi na wielkość mierzoną są np.: dokładność ważenia próbek oraz CNTs, jakość wzorców użytych do kalibracji, sposób kalibracji, dokładność odmierzenia medium ciekłego (w razie wykonywania rozcieńczenia próbki), odzysk analitu z próbek oraz precyzja oznaczeń. Na Rys. 100 za pomocą diagramu Ishikawy (rybiego szkieletu) przedstawiono poszczególne źródła niepewności wpływające na uzyskane wyniki oznaczeń z zastosowaniem zaprojektowanej procedury analitycznej.

Obliczenia poszczególnych wartości niepewności standardowych wykonano w oparciu o dane doświadczalne (składniki niepewności typu A) oraz dane pochodzące od producentów stosowanego sprzętu i dane z certyfikatów (składniki niepewności typu B).



Rys. 100. Źródła niepewności oznaczania metali szlachetnych techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS.

### 9.5.1 Niepewność standardowa związana z użyciem kolb i pipet

Wartość niepewności standardowej związanej z użyciem kolb i pipet ( $u(V)$ ) zależy od:

- ✓ niepewności związanej z pojemnością kolby lub pipety ( $u_V$ ) – niepewność typu B,
- ✓ niepewności związanej z różnicą temperatur, w których przeprowadzono kalibrację oraz używano dane naczynie ( $u_T$ ) – niepewność typu B,
- ✓ powtarzalności użycia danego naczynia ( $u_{powt.}$ ) – niepewność typu A.

Ponieważ niepewność związana z powtarzalnością użycia danego naczynia uwzględniona jest w niepewności powtarzalności całej procedury analitycznej, nie została ona włączona do niepewności standardowej związanej ze stosowaniem kolb i pipet (aby uniknąć dublowania składowych niepewności).



## Część doświadczalna

Wartość niepewności związanej z pojemnością kolby lub pipety ( $u_V$ ) obliczono na podstawie rozkładu trójkątnego (stosując dane uzyskane od producentów sprzętu analitycznego) zgodnie z następującym równaniem:

$$u_V = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

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

Wartość niepewności związanej z różnicą temperatur ( $u_T$ ) obliczono według następującego wzoru:

$$u_T = \frac{V \cdot \Delta T \cdot \alpha_{H_2O}}{\sqrt{3}}$$

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

Niepewność standardową  $u(V)$  obliczono zgodnie z prawem propagacji niepewności stosując następujące równanie:

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

Względne niepewności standardowe  $\left(\frac{u(V)}{V}\right)$  obliczono dzieląc wartość  $u(V)$  przez wartość nominalną objętości danego naczynia. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 31.

Tab. 31. Wartości niepewności standardowych związane z używaniem naczyń miarowych.

Rodzaj naczynia	Pojemność [mL]	$a$ [mL]	$u_V$	$u_T$	$u(V)$	$\left(\frac{u(V)}{V}\right)$
kolba	100	0,1	0,04082	0,06062	0,07309	0,00073
	50	0,06	0,02449	0,03031	0,03897	0,00078
	25	0,04	0,01633	0,01516	0,02228	0,00089
	10	0,025	0,01021	0,00606	0,01187	0,00119
pipeta	1	0,006	0,00245	0,00061	0,00252	0,00252
	0,5	0,004	0,00163	0,00030	0,00166	0,00332
	0,15	0,004	0,00163	0,00009	0,00164	0,01090

### 9.5.2 Niepewność standardowa związana z masą

Wartość niepewności standardowej związanej z masą ( $u(m)$ ) zależy od:

- ✓ kalibracji wagi, tzn. od powtarzalności i czułości,
- ✓ powtarzalności ważenia – związana z powtarzalnością całej procedury, więc tu pominięta.

Odważanie masy próbki odbywa się dwuetapowo tj. brana jest pod uwagę masa brutto i tara. Z tego powodu składowa czułości (systematyczne przesunięcie wagi) może być

pominięta. W konsekwencji niepewność ważenia zależy jedynie od liniowości wskazań wagi ( $l$ ), czyli wartości ostatniego miejsca po przecinku wskazywanego przez stosowaną wagę. Ostatecznie, przyjmując rozkład prostokątny, niepewność standardową masy obliczono ze wzoru:

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

Względne niepewności standardowe  $\left(\frac{u(m)}{m}\right)$  obliczono dzieląc wartość  $u(m)$  przez masę danej odważki. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 32.

Tab. 32. Wartości niepewności standardowych związanych z odważanymi masami.

	Masa [g]	Liniowość wskazań wagi	$u(m)$	$\left(\frac{u(m)}{m}\right)$
$m_{\text{próbki}}$	0,5	0,00001	0,000008	0,000016
$m_{\text{adsorpcja}}$	0,05	0,00001	0,000008	0,00016
	0,02	0,00001	0,000008	0,00041
	0,01	0,00001	0,000008	0,00082
$m_{\text{oznaczenie}}$	0,003	0,000001	0,0000008	0,00027
	0,0015	0,000001	0,0000008	0,00053
	0,001	0,000001	0,0000008	0,00082

### 9.5.3 Niepewność standardowa związana z oznaczeniem Pt, Pd, Ru i Au w odważkach CNTs

Niepewność standardowa związana z oznaczaniem metali szlachetnych w odważkach CNTs stosowanych do oznaczeń  $u(m_{\text{wynik}})$  techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS zależy od niepewności związanej z przygotowaniem wodnych roztworów wzorcowych tych metali ( $u(C_{\text{metal}})$ ) oraz niepewności związanej z wyznaczeniem zawartości w oparciu o sporządzoną krzywą kalibracyjną  $u(m'_{\text{wynik}})$ . Poniżej przedstawiono sposób liczenia tych niepewności:

- ✓ obliczenie niepewności związanej z przygotowaniem wodnych roztworów wzorcowych do kalibracji  $u(C_{\text{metal}})$

Niepewności związane z przygotowaniem wodnych roztworów wzorcowych do kalibracji  $u(C_{\text{metal}})$  zależą od niepewności wzorca deklarowanej przez producenta oraz od niepewności związanych z używaniem naczyń miarowych.

Wodne roztwory wzorcowe do oznaczania platyny, palladu, rutenu i złota przygotowano poprzez stopniowe rozcieńczenie roztworów wzorca podstawowego o stężeniu 1000 mg/L. Stężenia roztworów podstawowych deklarowane przez producenta charakteryzują

## Część doświadczalna

się niepewnością  $\pm 3$  mg/L. Zakładając rozkład prostokątny, niepewność standardową stężenia roztworów podstawowych obliczono wg równania:

$$u(C_{wz}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

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

$$u(C_{wz}) = 1,732 \text{ mg/L}$$

### **Platyna**

W celu przygotowania roztworu wzorcowego platyny o stężeniu 1600  $\mu\text{g/L}$ , roztwór podstawowy platyny rozcieńczono kolejno w stosunkach: 1:50 oraz 2:25. W trakcie rozcieńczania wzorca podstawowego stosowano pipetę o pojemności 1 mL oraz kolby miarowe o pojemności 50 i 25 mL.

Niepewność względną w ten sposób przygotowanego wzorca platyny obliczono wg wzoru:

$$\frac{u(C_{Pt})}{C_{Pt}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{wz})}{C_{wz}}\right)^2 + 3 \cdot \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{50})}{V_{50}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{25})}{V_{25}}\right)^2}$$

$$\frac{u(C_{Pt})}{C_{Pt}} = 0,004848$$

Bezwzględna wartość niepewności standardowej tego wzorca roboczego wynosi:

$$u(C_{Pt}) = 1600 \mu\text{g/L} \cdot 0,004848 = 7,757 \mu\text{g/L}$$

### **Pallad**

W celu przygotowania roztworu wzorcowego palladu o stężeniu 200  $\mu\text{g/L}$ , roztwór podstawowy palladu rozcieńczono kolejno w stosunkach: 1:100 oraz 1:50. W trakcie rozcieńczania wzorca podstawowego stosowano pipetę o pojemności 1 mL oraz kolby miarowe o pojemności 100 i 50 mL.

Niepewność względną w ten sposób przygotowanego wzorca palladu obliczono wg wzoru:

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

$$\frac{u(C_{Pd})}{C_{Pd}} = 0,004108$$

Bezwzględna wartość niepewności standardowej tego wzorca roboczego wynosi:

$$u(C_{Pd}) = 200 \mu\text{g/L} \cdot 0,004108 = 0,822 \mu\text{g/L}$$

### **Ruten**

W celu przygotowania roztworu wzorcowego rutenu o stężeniu 400  $\mu\text{g/L}$ , roztwór podstawowy palladu rozcieńczono 2-krotnie w stosunkach: 1:50.

## Część doświadczalna

W trakcie rozcieńczania wzorca podstawowego stosowano pipetę o pojemności 1 mL oraz kolby miarowe o pojemności 50 mL.

Niepewność względną w ten sposób przygotowanego wzorca rutenu obliczono wg wzoru:

$$\frac{u(C_{Ru})}{C_{Ru}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{Wz})}{C_{Wz}}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{u(V_{50})}{V_{50}}\right)^2}$$

$$\frac{u(C_{Ru})}{C_{Ru}} = 0,004117$$

Bezwzględna wartość niepewności standardowej tego wzorca roboczego wynosi:

$$u(C_{Ru}) = 400 \mu\text{g/L} \cdot 0,004117 = 1,647 \mu\text{g/L}$$

### Złoto

W celu przygotowania roztworu wzorcowego złota o stężeniu 120  $\mu\text{g/L}$ , roztwór podstawowy złota rozcieńczono kolejno w stosunkach: 1:50 oraz 1,5:25. W trakcie rozcieńczania wzorca podstawowego stosowano pipety o pojemnościach 1 i 0,5 mL oraz kolby miarowe o pojemności 50 i 25 mL.

Niepewność względną w ten sposób przygotowanego wzorca złota obliczono wg wzoru:

$$\frac{u(C_{Au})}{C_{Au}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{Wz})}{C_{Wz}}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{0,5})}{V_{0,5}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{50})}{V_{50}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{25})}{V_{25}}\right)^2}$$

$$\frac{u(C_{Au})}{C_{Au}} = 0,004140$$

Bezwzględna wartość niepewności standardowej tego wzorca roboczego wynosi:

$$u(C_{Au}) = 120 \mu\text{g/L} \cdot 0,004140 = 0,4969 \mu\text{g/L}$$

- ✓ obliczenie niepewności związanej z wyznaczeniem zawartości w oparciu o krzywą kalibracyjną  $u(m'_{\text{wynik}})$

Wartości niepewności związanej z wyznaczeniem zawartości metali w oparciu o krzywe kalibracyjne obliczono na podstawie równania:

$$u(m'_{\text{wynik}}) = \frac{S}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(m'_{\text{wynik}} - \bar{m})^2}{S_{xx}}}$$

gdzie:  $a$  – nachylenie krzywej kalibracyjnej,  $S$  – resztkowe odchylenie standardowe,  $p$  – liczba pomiarów do oznaczenia  $m'_{\text{wynik}}$ ,  $n$  – liczba pomiarów do kalibracji,  $\bar{m}$  – średnia wartość wyników uzyskanych z krzywej kalibracyjnej,  $m'_{\text{wynik}}$  – zawartość metalu w odważce CNTs użytej do oznaczeń,  $S_{xx}$  – parametr obliczany ze wzoru:

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (m_j - \bar{m})^2$$

Resztkowe odchylenie standardowe obliczono z zależności:

## Część doświadczalna

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=0}^n [A_j - (b + a \cdot m_j)]^2}{n - 2}}$$

gdzie:  $b$  – wyraz wolny równania krzywej kalibracyjnej,  $j$  – wskaźnik numeru pomiaru do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej.

W Tab. 33 zaprezentowano wyniki oznaczeń zawartości platyny, palladu, rutenu i złota w odważce CNTs ( $m'_{\text{wynik}}$ ), wartości  $u(m'_{\text{wynik}})$  oraz względne wartości  $\frac{u(m_0)}{m_0}$ .

Tab. 33. Wartości oznaczonych zawartości metali w odważkach CNTs oraz niepewności ich wyznaczenia w oparciu o krzywe kalibracyjne.

Pierwiastek	$m'_{\text{wynik}}$ [ng]	$u(m'_{\text{wynik}})$ [ng]	$\frac{u(m'_{\text{wynik}})}{m'_{\text{wynik}}}$
Pt	7,18	0,00125	0,000174
Pd	2,30	0,00008	0,000036
Ru	4,33	0,00045	0,000105
Au	1,61	0,00032	0,000196

Niepewność standardową związaną z oznaczeniem metali w odważce CNTs obliczono zgodnie z prawem propagacji niepewności:

$$\frac{u(m_{\text{wynik}})}{m_{\text{wynik}}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{metal}})}{C_{\text{metal}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m'_{\text{wynik}})}{m'_{\text{wynik}}}\right)^2}$$

Otrzymane wartości zamieszczono w Tab. 34.

Tab. 34. Wartości niepewności standardowych związanych z oznaczeniem zawartości Pt, Pd, Ru i Au w odważkach CNTs.

Pierwiastek	$u(m_{\text{wynik}})$ [ng]	$\frac{u(m_{\text{wynik}})}{m_{\text{wynik}}}$
Pt	0,034812	0,004851
Pd	0,009449	0,004108
Ru	0,017832	0,004118
Au	0,006656	0,004145

### 9.5.4 Niepewność standardowa związana z powtarzalnością procedury analitycznej

Ponieważ niepewność standardowa związana z powtarzalnością procedury analitycznej  $u(f_{\text{powt.}})$  należy do składowych niepewności typu A, można ją wyznaczyć na podstawie obliczeń statystycznych poprzez obliczenie odchylenia standardowego z uzyskanych wyników oznaczeń.

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

gdzie:  $SD$  – odchylenie standardowe.

W Tab. 35 zamieszczono otrzymane uzyskane średnie zawartości oznaczeń poszczególnych metali (dla 5 powtórzeń), odchylenia standardowe oraz wartości względnej standardowej niepewności powtarzalności.

Tab. 35. Wartości średnie zawartości oznaczonych pierwiastków śladowych, wartości odchyłeń standardowych oraz względne niepewności powtarzalności.

Pierwiastek	Zawartość C [ $\mu\text{g/g}$ ]	SD [ $\mu\text{g/g}$ ]	$\frac{u(f_{\text{powt.}})}{C}$
Pt	0,2870	0,01212	0,042221
Pd	0,2300	0,00573	0,024894
Ru	0,4330	0,01994	0,046046
Au	0,0428	0,00111	0,025995

### 9.5.5 Niepewność standardowa związana z odzyskiem analitu

Względną niepewność odzysku  $\frac{u(f_{\text{odzysk}})}{f_{\text{odzysk}}}$  w przypadku oznaczania metali można wyznaczyć biorąc pod uwagę wartości odzysku oraz podane wartości odniesienia ich niepewności rozszerzonej zgodnie z następującą zależnością:

$$\frac{u(f_{\text{odzysk}})}{f_{\text{odzysk}}} = \sqrt{\left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{\text{CRM}})}{C_{\text{CRM}}}\right)^2}$$

gdzie:  $Z$  – zawartość analitu otrzymana z pomiarów,  $Z_{\text{CRM}}$  – zawartość analitu uzyskana z certyfikatu.

Niepewność standardową związaną z zawartością analitu uzyskaną z pomiarów wyznaczono na podstawie wzoru:

$$u(Z) = \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

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

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

$$u(Z_{\text{CRM}}) = \frac{U(Z_{\text{CRM}})}{k}$$

Wartości certyfikowane i otrzymane w wyniku oznaczeń, wartości standardowych niepewności oraz wartości względne niepewności odzysku przedstawiono w Tab. 36.

## Część doświadczalna

Tab. 36. Wartości odniesienia, ich standardowe niepewności oraz uzyskane wartości oznaczeń pierwiastków śladowych z ich standardowymi niepewnościami oraz względne niepewności odzysku.

Pierwiastek	$Z_{CRM}$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$u(Z_{CRM})$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$Z$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$u(Z)$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$\frac{u(f_{odzysk})}{f_{odzysk}}$
Pt	0,285	0,0060	0,2870	0,00542	0,02828
Pd	0,235	0,0045	0,2300	0,00256	0,02215
Ru	0,430	0,0285	0,4330	0,00892	0,06940
Au	0,0422	0,0014	0,0428	0,00050	0,03515

W celu oceny, czy uzyskana wartość odzysku oznaczanych metali zaprojektowaną procedurą analityczną różni się istotnie od wartości certyfikowanej, porównano różnice (wartości  $\Delta$ ) między wartościami certyfikowanymi, a wartościami zmierzonymi z ich niepewnościami (niepewność  $\Delta$ ), tj. sumaryczną niepewnością wartości certyfikowanej i zmierzonej (365). Połączoną niepewność wyniku i wartości certyfikowanej (niepewność  $\Delta$ ) obliczono z następującego wzoru:

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

Poprzez pomnożenie  $u_{\Delta}$  przez współczynnik rozszerzenia  $k$  ( $k = 2$ , dla  $P = 95\%$ ) obliczono niepewność rozszerzoną  $U_{\Delta}$ , którą porównano z wartością  $\Delta$ . Otrzymane dane przedstawiono w Tab. 37. Z przedstawionych zależności wynika, że wartości  $\Delta$  są mniejsze od wartości  $U_{\Delta}$ , co oznacza, że otrzymane wartości nie różnią się w istotny sposób od wartości certyfikowanej.

Tab. 37. Dane dotyczące porównania wyniku pomiaru z wartością certyfikowaną.

Pierwiastek	$\Delta$	$U_{\Delta}$
Pt	0,00204	0,02705
Pd	0,00498	0,01457
Ru	0,00304	0,06957
Au	0,00062	0,00358

### 9.5.6 Złożona niepewność wyniku oznaczenia Pt, Pd, Ru i Au w CRMs

Względną niepewność złożoną wyniku wyznaczono w oparciu o prawo propagacji niepewności, poprzez zsumowanie wyliczonych wcześniej wariancji poszczególnych składników niepewności standardowych, zgodnie z zależnością:

$$\frac{u(Z)}{Z} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{wynik}})}{m_{\text{wynik}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{próbki}})}{m_{\text{próbki}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{adsorpcja}})}{m_{\text{adsorpcja}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{oznaczanie}})}{m_{\text{oznaczanie}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{powt.}})}{f_{\text{powt.}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{odzysk}})}{f_{\text{odzysk}}}\right)^2}$$

gdzie:  $\frac{u(m_{\text{wynik}})}{m_{\text{wynik}}}$  – względna niepewność złożona zawartości metalu w próbce [ $\mu\text{g/g}$ ],  $\frac{u(m_{\text{wynik}})}{m_{\text{wynik}}}$  – względna niepewność standardowa oznaczenia zawartości metalu w odważce CNTs [ng],  $\frac{u(m_{\text{próbki}})}{m_{\text{próbki}}}$  – względna niepewność standardowa masy próbki [g],  $\frac{u(m_{\text{adsorpcja}})}{m_{\text{adsorpcja}}}$  – względna niepewność standardowa masy CNTs wziętej do adsorpcji [g],  $\frac{u(m_{\text{oznaczanie}})}{m_{\text{oznaczanie}}}$  – względna niepewność standardowa masy CNTs wziętej do oznaczania [g],  $\frac{u(f_{\text{powt.}})}{f_{\text{powt.}}}$  – względna niepewność standardowa współczynnika powtarzalności metody,  $\frac{u(f_{\text{odzysk}})}{f_{\text{odzysk}}}$  – względna niepewność standardowa współczynnika odzysku metody.

Wartości składników wejściowych  $x_i$  dla zaprojektowanych procedur oznaczania platyny, palladu, rutenu i złota, a także ich bezwzględne i względne wartości niepewności standardowych zestawiono w Tab. 38-Tab. 41. Natomiast na Rys. 101–Rys. 104 przedstawiono procentowy udział poszczególnych składników niepewności w niepewności złożonej.



## Część doświadczalna

### Platyna

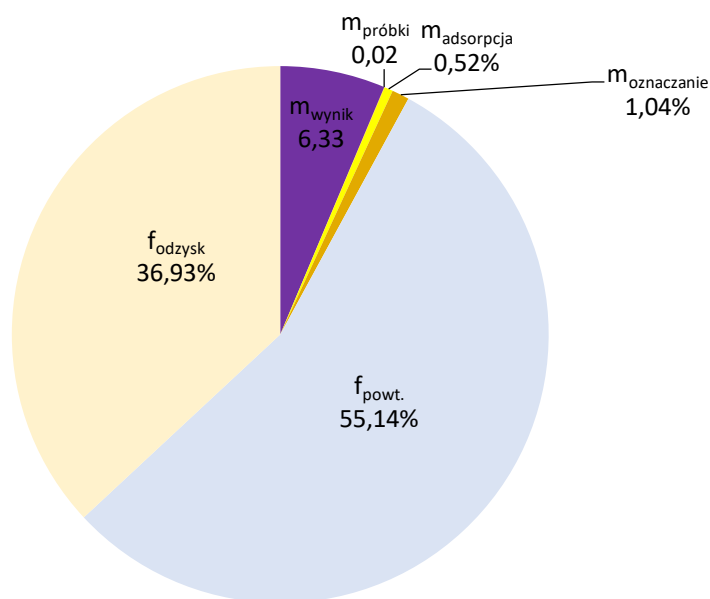
Tab. 38. Wartości składników wejściowych  $x_i$  oznaczania platyny zaprojektowaną procedurą analityczną oraz ich bezwzględne i względne wartości niepewności standardowych.

Składnik $x_i$	Wartość $x_i$	$u(x_i)$	$\frac{u_{x_i}}{x_i}$
$m_{\text{wynik}}$ [ng]	7,18	0,0346	0,0485
$m_{\text{próbki}}$ [g]	0,50093	0,000008	0,000016
$m_{\text{adsorpcja}}$ [g]	0,02011	0,000008	0,000040
$m_{\text{oznaczanie}}$ [g]	0,001121	0,0000008	0,000816
$f_{\text{powt.}}$	1	0,0422	0,0422
$f_{\text{odzysk}}$	1	0,0283	0,0283

Obliczona wartość względnej niepewności złożonej wynosi:  $\frac{u(Z)}{Z} = 0,051055$ ,

natomiast wartość bezwzględna niepewności złożonej ma wartość:

$$u(Z) = 0,051055 \cdot 0,287 \mu\text{g/g} = \mathbf{0,014653} \mu\text{g/g}.$$



Rys. 101. Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości platyny.

## Część doświadczalna

### **Pallad**

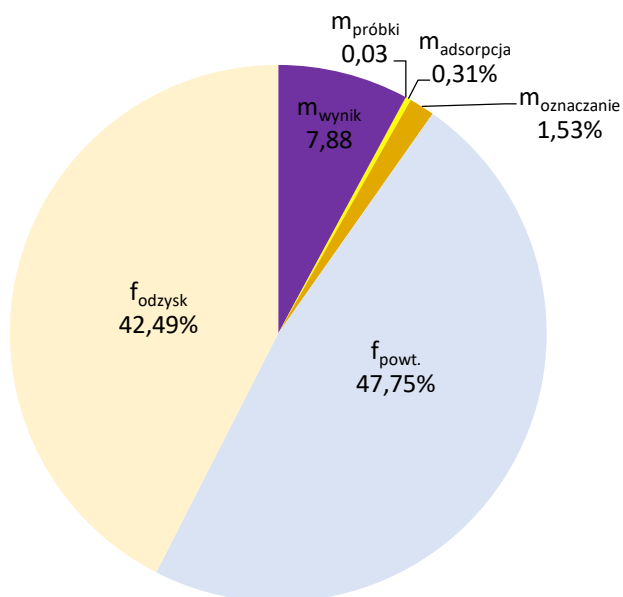
Tab. 39. Wartości składników wejściowych  $x_i$  oznaczania palladu zaprojektowaną procedurą analityczną oraz ich bezwzględne i względne wartości niepewności standardowych.

Składnik $x_i$	Wartość $x_i$	$u(x_i)$	$\frac{u_{x_i}}{x_i}$
$m_{\text{wynik}}$ [ng]	2,30	0,00965	0,00485
$m_{\text{próbki}}$ [g]	0,50093	0,000008	0,000016
$m_{\text{adsorpcja}}$ [g]	0,05017	0,000008	0,000040
$m_{\text{oznaczanie}}$ [g]	0,001084	0,0000008	0,000816
$f_{\text{powt.}}$	1	0,0249	0,0249
$f_{\text{odzysk}}$	1	0,0221	0,0221

Obliczona wartość względnej niepewności złożonej wynosi:  $\frac{u(Z)}{Z} = 0,033584$ ,

natomiast wartość bezwzględna niepewności złożonej ma wartość:

$$u(Z) = 0,033584 \cdot 0,230 \mu\text{g/g} = 0,007224 \mu\text{g/g}.$$



Rys. 102. Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości palladu.

## Część doświadczalna

### Ruten

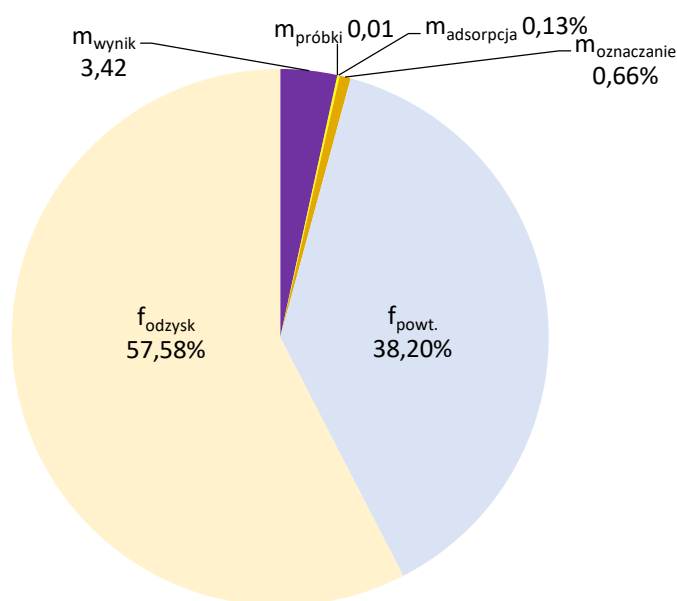
Tab. 40. Wartości składników wejściowych  $x_i$  oznaczania rutenu zaprojektowaną procedurą analityczną oraz ich bezwzględne i względne wartości niepewności standardowych.

Składnik $x_i$	Wartość $x_i$	$u(x_i)$	$\frac{u_{x_i}}{x_i}$
$m_{\text{wynik}}$ [ng]	4,33	0,00045	0,00011
$m_{\text{próbki}}$ [g]	0,0499	0,000008	0,000016
$m_{\text{adsorpcja}}$ [g]	0,20172	0,000008	0,000040
$m_{\text{oznaczanie}}$ [g]	0,000959	0,0000008	0,000816
$f_{\text{powt.}}$	1	0,0460	0,0460
$f_{\text{odzysk}}$	1	0,0694	0,0694

Obliczona wartość względnej niepewności złożonej wynosi:  $\frac{u(Z)}{Z} = 0,083395$ ,

natomiast wartość bezwzględna niepewności złożonej ma wartość:

$$u(Z) = 0,083395 \cdot 0,433 \mu\text{g/g} = 0,036110 \mu\text{g/g}.$$



Rys. 103. Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości rutenu.

**Złoto**

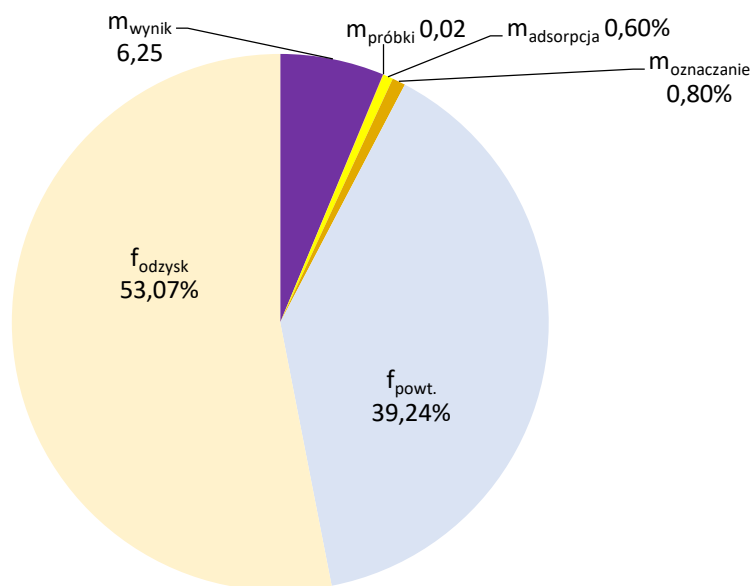
Tab. 41. Wartości składników wejściowych  $x_i$  oznaczania złota zaprojektowaną procedurą analityczną oraz ich bezwzględne i względne wartości niepewności standardowych.

Składnik $x_i$	Wartość $x_i$	$u(x_i)$	$\frac{u_{x_i}}{x_i}$
$m_{\text{wynik}}$ [ng]	1,61	0,00655	0,00415
$m_{\text{próbki}}$ [g]	0,02001	0,000008	0,000016
$m_{\text{adsorpcja}}$ [g]	0,20172	0,000008	0,000040
$m_{\text{oznaczanie}}$ [g]	0,001521	0,0000008	0,000533
$f_{\text{powt.}}$	1	0,0260	0,0260
$f_{\text{odzysk}}$	1	0,0351	0,0351

Obliczona wartość względnej niepewności złożonej wynosi:  $\frac{u(Z)}{Z} = 0,043922$ ,

natomiast wartość bezwzględna niepewności złożonej ma wartość:

$$u(Z) = 0,043922 \cdot 0,0428 \mu\text{g/g} = 0,001889 \mu\text{g/g}.$$



Rys. 104. Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości złota.

### 9.5.7 Rozszerzona niepewność wyniku oznaczania Pt, Pd, Ru i Au w CRMs

Wartość rozszerzonej niepewności ( $U$ ) wyniku oznaczenia metali w CRMs obliczono poprzez pomnożenie bezwzględnej niepewności złożonej ( $u(Z)$ ) przez współczynnik rozszerzenia  $k=2$ , (dla przyjętego poziomu prawdopodobieństwa 95%). W Tab. 42 przedstawiono wartości certyfikowane oraz średnie wartości otrzymanych zawartości Pt, Pd, i Au w materiale WPR-1 oraz Ru w materiale SARM-7.

Tab. 42. Oznaczone wartości zawartości Pt, Pd, Ru i Au w CRMs.

Pierwiastek	CRM	Wartość certyfikowana [ $\mu\text{g/g}$ ]	Względna niepewność rozszerzona [%]	Wartość oznaczona [ $\mu\text{g/g}$ ]	Względna niepewność rozszerzona [%]
Pt	WPR-1	$0,285 \pm 0,012$	4,2	$0,287 \pm 0,029$	10,2
Pd	WPR-1	$0,235 \pm 0,009$	3,8	$0,230 \pm 0,015$	6,7
Ru	SARM-7	$0,43 \pm 0,057$	13,2	$0,433 \pm 0,072$	16,7
Au	WPR-1	$0,0422 \pm 0,0028$	6,6	$0,0428 \pm 0,0038$	8,8

### 9.5.8 Analiza czynników mających wpływ na wynik oraz ich wkład do budżetu niepewności zastosowanej procedury

Przedstawione na Rys. 101–Rys. 104 zależności oraz uzyskane wartości składników niepewności wskazują, że największy wpływ na wynik oznaczeń zaprojektowaną procedurą analityczną mają składowe związane z odzyskiem i powtarzalnością. Znacznie mniejszy wpływ ma oznaczenie zawartości metali w odważkach CNTs wziętych do oznaczeń. Największy wpływ odzysku (57,58%) do budżetu niepewności końcowego wyniku obserwuje się w przypadku oznaczania rutenu. Na wartość tej składowej wpływ ma uwzględniona niepewność dotycząca wartości certyfikowanej, która w przypadku rutenu cechuje się stosunkowo dużą względną niepewnością rozszerzoną (ponad 13%). Stosunkowo duży wkład do budżetu niepewności zawiązany z powtarzalnością metody może wynikać z precyzji samej techniki oznaczania i nieznacznego wpływu matrycy próbki na adsorpcję jonów metali na modyfikowanych CNTs. Wkład do budżetu niepewności składowych związanych z masami CNTs użytych do oznaczania techniką ciała stałego HR CS GF AAS wynika przede wszystkim z bardzo małych stosowanych mas (zwykle ok. 1 mg) oraz od właściwości i rodzaju zastosowanego przyrządu miarowego. Składowe niepewności związane z odważaniem próbki oraz CNTs do adsorpcji wykazują bardzo małe (nie przekraczające 0,60%) względne wartości niepewności standardowych.

## 9.6 Oznaczenie zawartości Pt, Pd, Ru i Au w CRMach oraz próbkach środowiskowych

Opisaną procedurę zastosowano do oznaczenia platyny, palladu, rutenu i złota w certyfikowanych materiałach odniesienia i próbkach geologicznych POLK-1 i POLK-2.

Układ adsorpcyjny składał się zwykle z 0,01–0,05 g CNTs i 50 mL mineralizatu (R=1). W niektórych przypadkach, gdzie zawartość metali była zbyt duża (np. dla CRM SARM-7), do oznaczeń brano tylko 10 mL mineralizatu (R=5), rozcieńczając go do objętości 50 mL. Oznaczenia techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS prowadzono tak, aby maksymalna odważka CNTs mieściła się w zakresie 1–3 mg, a ilość danego metalu w każdej odważce mieściła się w zakresie roboczym krzywej kalibracyjnej

Proces adsorpcji platyny, palladu, rutenu i złota obecnych w roztworach otrzymanych po mineralizacji próbek stałych przeprowadzono w układzie statycznym składającym się z 0,01–0,05 g CNTs i 50 mL roztworu otrzymanego na drodze mineralizacji badanych próbek. Dokładniejsze parametry procedur analitycznych oznaczania Pt, Pd, Ru i Au z uwzględnieniem etapu wzbogacaniu na modyfikowanych CNTs przedstawiono w Tab. 30 (strona 198). Oznaczenia Pt, Pd Ru i Au prowadzono techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS. Uzyskane wyniki oznaczeń zawartości platyny, palladu, rutenu i złota zestawiono w Tab. 44.

Na podstawie wyników uzyskanych z analizy CRMach oraz próbek POLK-1 i POLK-2 o znanej zawartości analitu z zastosowaniem proponowanej procedury analitycznej można stwierdzić zadowalającą zgodność otrzymanych wyników z wartościami certyfikowanymi lub informacyjnymi.

Część doświadczalna

Tab. 43. Wyniki oznaczeń zawartości Pt, Pd, Ru i Au w CRMach i próbkach rzeczywistych.

Pierwiastek	Próbka	Wartość certyfikowana [µg/g]	Wartość oznaczona [µg/g]
Pt	SARM-7	3,740 ± 0,045	3,81 ± 0,067
	WPR-1	0,285 ± 0,012	0,287 ± 0,029
	UMT-1	0,129 ± 0,005	0,119 ± 0,067
	BCR 723	0,0813±0,0025	0,0822 ± 0,0078
	POLK-1	0,38*	0,36 ± 0,088
	POLK-2	0,29*	0,31 ± 0,058
Pd	SARM-7	1,53 ± 0,032	1,61 ± 0,030
	WPR-1	0,235 ± 0,009	0,230 ± 0,015
	UMT-1	0,106 ± 0,003	0,102 ± 0,014
	BCR 723	0,0061±0,0019	0,0058 ± 0,0012
	POLK-1	0,21*	0,201 ± 0,013
	POLK-2	0,24*	0,231 ± 0,024
Ru	SARM-7	0,43 ± 0,057	0,433 ± 0,072
	UMT-1	0,0109 ± 0,0015	0,0111 ± 0,0032
Au	SARM-7	0,31 ± 0,015	0,32 ± 0,027
	WPR-1	0,0422 ± 0,0028	0,0428 ± 0,0038
	UMT-1	0,048 ± 0,002	0,0511 ± 0,0091
	POLK-1	0,74*	0,608 ± 0,026
	POLK-2	0,62*	0,609 ± 0,050

\* wartość informacyjna

## Podsumowanie i wnioski

Badania objęte tematem rozprawy doktorskiej dotyczyły utlenienia, modyfikacji, charakterystyki fizykochemicznej oraz zastosowania modyfikowanych nanorurek węglowych do wydzielania oraz wzbogacania platyny, palladu, rutenu i złota z roztworów otrzymanych po mineralizacji próbek środowiskowych przed ich oznaczeniem z wykorzystaniem techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS).

W badaniach wykorzystano handlowo dostępne wielościennie nanorurki węglowe, które poddano procesowi utlenienia za pomocą 8 mol/L lub 14,5 mol/L roztworu kwasu azotowego(V). W niniejszej pracy wykazano, że utlenianie powoduje zmniejszenie objętości i średnicy porów, a zastosowanie stężonego roztworu  $\text{HNO}_3$  jako utleniacza skutkuje większą liczbą defektów w obrębie warstw grafenowych oraz powstaniem większej ilości tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni CNTs. Z tego powodu materiał CNTs-14,5 poddano dalszej modyfikacji za pomocą związków zawierających grupy aminowe (EDA, APTES, TMPED, TMPDET) lub tiolowe (MPTMS). Na podstawie wyników badań uzyskanych z analizy elementarnej CHN wykazano, że wraz ze wzrostem ilości grup aminowych w monomerze modyfikującym wzrasta zawartość azotu w modyfikowanych nanorurkach węglowych. Na widmach FTIR nanorurek węglowych zmodyfikowanych grupami aminowymi stwierdzono obecność dwóch pasm charakterystycznych dla amidów ( $\nu_{\text{C=O}}$  ( $1630 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $\nu_{\text{N-H}}$  ( $1560 \text{ cm}^{-1}$ ). Zaobserwowano również, że dalsza modyfikacja materiału CNTs-14,5 nie wpływa znacząco na stopień zdefektowania struktury CNTs, ale powoduje zwiększenie średnicy porów.

Na podstawie widm XPS nanorurek węglowych po adsorpcji jonów Pt(IV) stwierdzono, że adsorpcja tych jonów na materiałach CNTs-APTES i CNTs-MPTMS wiąże się z częściową redukcją adsorbowanych jonów Pt(IV) do Pt(II). Z kolei na podstawie widm XPS uzyskanych dla CNTs-8 i CNTs-EDA po adsorpcji jonów Au(III) dowiedziono, że głównym mechanizmem adsorpcji tych jonów jest ich redukcja do postaci metalicznej. Co więcej, zaprezentowane wyniki badań SEM EDS stanowią potwierdzenie występowania na materiałach CNTs-8 i CNTs-EDA (po adsorpcji jonów Au(III)) samorodków złota, które rozmieszczone są nierównomiernie na powierzchni tych CNTs.

W kolejnym etapie pracy przeprowadzono adsorpcyjne badania modelowe, których celem było określenie możliwości zastosowania uzyskanych adsorbentów w procesach wzbogacania jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) z roztworów uzyskanych po mineralizacji próbek środowiskowych.



## Podsumowanie i wnioski

W przypadku jonów Pt(IV) i Pt(II) materiał CNTs-TMPDET charakteryzował się wysoką statyczną pojemnością adsorpcyjną (260 mg/g dla Pt(IV) i 96 mg/g dla Pt(II)). Stan równowagi adsorpcyjnej w badanych układach zawierających CNTs-TMPDET oraz jony Pt(IV)/Pt(II) został osiągnięty po 30 min, przy optymalnym pH=2. Początkowy przebieg izotermy adsorpcji tych jonów na badanym materiale był przyosiowy.

Największa statyczna pojemność adsorpcyjna względem jonów Pd(II) została uzyskana również dla materiału CNTs-TMPDET. Stan równowagi adsorpcyjnej w badanym układzie został osiągnięty po 180 min, a optymalne pH wyniosło 2. Warto zaznaczyć, że dla układu adsorpcyjnego złożonego z CNTs-EDA i jonów Pd(II) kinetyka adsorpcji była bardzo szybka. Stan równowagi adsorpcyjnej ustalał się już po kilku minutach, jednak początkowy przebieg izotermy adsorpcji jonów Pd(II) na badanym materiale nie był przyosiowy.

Adsorpcja jonów Ru(III) zachodziła jedynie na utlenionych nanorurkach węglowych, spośród których największą statyczną pojemnością adsorpcyjną (140 mg/g) charakteryzował się materiał CNTs-14,5. Jednocześnie właśnie dla tego materiału odnotowano najkrótszy czas ustalania się stanu równowagi adsorpcyjnej, wynoszący około 30 min, przy optymalnym pH=2. Przyosiowy przebieg izotermy adsorpcji jonów Ru(III) na tych nanorurkach zaobserwowano dla maksymalnego stężenia początkowego adsorbentu wynoszącego 10 mg/L.

Dla nanorurek węglowych modyfikowanych MPTMS oszacowano największą statyczną pojemność adsorpcyjną (317 mg/g) względem jonów Au(III). Jednocześnie początkowy przebieg izotermy adsorpcji jonów Au(III) na powierzchni tego materiału był przyosiowy, nawet dla bardzo dużych stężeń początkowych. Stan równowagi w tym układzie adsorpcyjnym został osiągnięty po 4 godzinach, przy optymalnej wartości pH=2.

Badania dotyczące wpływu jonów konkurencyjnych, tj. chlorkowych i azotanowych(V) na adsorpcję omawianych jonów pozwoliły stwierdzić, że sposób modyfikacji nanorurek węglowych decyduje o ich selektywności. Wśród nanorurek węglowych modyfikowanych grupami aminowymi najlepszą selektywnością wobec jonów Pt(IV), Pt(II) i Pd(II) charakteryzowały się CNTs-TMPDET, a wobec jonów Ru(III) i Au(III) nanorurki utlenione 14,5 mol/L kwasem azotowym(V). Dla jonów Pd(II), Ru(III) i Au(III) zaobserwowano znacznie mniejszy wpływ jonów azotanowych(V) na adsorpcję w porównaniu do wpływu jonów chlorkowych.

Na podstawie badań desorpcji platyny, palladu, rutenu i złota z utlenionych/modyfikowanych nanorurek węglowych do fazy ciekłej zawierającej kwas chlorowodorowy, azotowy(V) lub tiomocznik stwierdzono, że ilościowa desorpcja możliwa jest jedynie w przypadku:

## Podsumowanie i wnioski

- ✓ palladu z materiału CNTs-EDA (z zastosowaniem stężonych roztworów kwasów) oraz z CNTs modyfikowanych grupami aminowymi (z zastosowaniem roztworu tiomocznika),
- ✓ złota z utlenionych CNTs (z zastosowaniem stężonego roztworu kwasu azotowego(V)) oraz z CNTs-APTES (z zastosowaniem roztworu tiomocznika o stężeniu wyższym niż 0,4 mol/L).

Dla pozostałych układów nie jest możliwe uzyskanie całkowitej desorpcji omawianych pierwiastków. Warto zaznaczyć, że dla materiału CNTs-MPTMS zaobserwowano bardzo niską wydajność desorpcji platyny, palladu i złota z zastosowaniem roztworów kwasów. Dopiero użycie kwaśnego roztworu tiomocznika znacznie zwiększa efektywność desorpcji tych pierwiastków z CNTs-MPTMS. Różnice w wydajności desorpcji spowodowane są prawdopodobnie zróżnicowanym powinowactwem do miejsc adsorpcyjnych i różną siłą wiązania metali szlachetnych z nanorurkami węglowymi, zawierającymi grupy aminowe oraz tiolowe.

Biorąc pod uwagę niecałkowitą desorpcję adsorbatów stwierdzono, że najlepszą techniką oznaczania omawianych pierwiastków w próbkach środowiskowych po uprzednim ich wzbogaceniu na modyfikowanych nanorurkach węglowych będzie technika dozowania ciała stałego do atomizera elektrotermicznego spektrometru AAS.

W celu wydzielenia oraz wzbogacenia jonów omawianych metali z roztworów wodnych uzyskanych po mineralizacji, ze względu na duże pojemności adsorpcyjne, lepszą selektywność oraz krótszy czas adsorpcji zdecydowano się zastosować układy adsorpcyjne zawierające CNTs-TMPDET w przypadku wzbogacania platyny i palladu, CNTs-14,5 w przypadku wzbogacania rutenu oraz CNTs-MPTMS w przypadku wzbogacania złota.

W wyniku badań dotyczących wpływu nanorurek węglowych na sygnał analityczny oznaczanych pierwiastków techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS oraz mających na celu optymalizację stosowanych programów temperaturowych stwierdzono, że nanorurki węglowe zmieniają kształt oraz powodują opóźnienie powstawania sygnału analitycznego platyny, palladu i rutenu w stosunku do sygnału analitycznego uzyskanego dla ich wodnych roztworów wzorcowych. Różnice te prawdopodobnie mają związek ze zmianą kinetyki odparowania danego pierwiastka z porowatej struktury materiału węglowego. W przypadku złota kształty sygnałów uzyskanych z roztworów wodnych i ciała stałego nanorurek węglowych są zbliżone kształtem, obserwuje się jedynie późniejsze pojawienie sygnału analitycznego. Wykazano również, że w przypadku pomiaru absorbancji integralnej podczas oznaczeń ilościowych omawianych pierwiastków po ich wzbogaceniu na modyfikowanych nanorurkach

węglowych możliwe jest zastosowanie krzywej kalibracyjnej, którą otrzymano w oparciu o wodne roztwory wzorcowe.

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano nowe procedury analityczne, które umożliwiły oznaczenie platyny, palladu, rutenu i złota w próbkach środowiskowych. Wstępne przygotowanie próbek obejmowało ich mineralizację w wodzie królewskiej wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym, odparowanie nadmiaru zastosowanych kwasów, przeprowadzenie analitów w postaci kompleksów chlorkowych poprzez niewielki dodatek kwasu chlorowodorowego, adsorpcję jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Ru(III) i Au(III) na powierzchni modyfikowanych nanorurek węglowych, oddzielenie fazy stałej od fazy ciekłej na drodze sączenia, wysuszenie adsorbentów do stałej masy, a następnie pomiar techniką dozowania ciała stałego do spektrometru HR CS GF AAS. Uzyskano współczynniki wzbogacenia o maksymalnej wartości równej 750.

Zaproponowaną procedurę analityczną poddano walidacji poprzez oznaczenie zawartości platyny, palladu, rutenu i złota w certyfikowanych materiałach odniesienia oraz w materiałach uzyskanych z porównań międzylaboratoryjnych. Uzyskano dobrą zgodność otrzymanych wyników z wartościami certyfikowanymi lub informacyjnymi. Oszacowano również wartości niepewności rozszerzonej, które charakteryzują się wyższą wartością w porównaniu do niepewności CRM. Wzrost tych wartości jest związany z rozbudowanym etapem przygotowania próbki do oznaczenia oraz z powtarzalnością i odzyskiem.

## Bibliografia

1. L.V. Raduskevich, V.M. Lukyanovich. *Zurn Fisic Chim.* 26, 1952, 88.
2. S. Iijima. *Nature.* 354/6348, 1991, 56.
3. E.G. Rakov. Chemistry of Carbon Nanotubes. [aut. książki] Gogotsi Y. *Nanomaterials handbook.* Stany Zjednoczone: Taylor & Francis Group, 2006.
4. K. Pyrzyńska. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 29, 2010, 718.
5. P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng. *Carbon.* 46, 2008, 2003.
6. A.V. Belyakov. *Refract. Ind. Ceram.* 60(1), 2019, 90.
7. A.F. Ismail, P.S. Goh, J.C. Tee, S.M. Sanip, M. Aziz. *Nano brief reports and reviews.* 3, 2008, 127.
8. Y.S. Park, Y.C. Choi, K.S. Kim, D.C. Chung, D.J. Bae, K.H. An. *Carbon.* 39, 2001, 655.
9. J.L. Zimmerman, R.K. Bradley, C.B. Huffman, R.H. Hauge, J.L. Margrave. *Chem. Mater.* 12(5), 2000, 1361.
10. I.W. Chiang, B.E. Brinson, R.E. Smalley, J.L. Margrave, R.H. Hauge. *J. Phys. Chem. B.* 105(6), 2001, 1157.
11. I.W. Chiang, B.E. Brinson, A.Y. Huang, P.A. Willis, M.J. Bronikowski. *J. Phys. Chem. B.* 105(35), 2001, 8297.
12. R. Sen, S.M. Rickard, M.E. Itkis, R.C. Haddon. *Chem. Mater.* 15(22), 2003, 4273.
13. Y.Q. Xu, H.Q. Peng, R.H. Hauge, R.E. Smalley. *Nano Lett.* 5(1), 2005, 163.
14. T. Jeong, W.Y. Kim, Y.B. Haha. *Chem. Phys. Lett.* 344, 2001, 18.
15. P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki. *Nature.* 362, 1993, 522.
16. T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki. *Nature.* 367, 1994, 519.
17. G. Tobias, L.D. Shao, C.G. Salzmänn, Y. Huh, M.L.H. Green. *J. Phys. Chem. B.* 110, 2006, 22318.
18. A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, J.P. Chang, G.G. Chen, P.C. Eklund. *J. Phys. Chem. B.* 106, 2002, 8671.
19. S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, M.M. Seikh, C.N.R. Rao. *J. Phys. Chem. B.* 108, 2004, 6935.
20. S.T.R. Naqvi, T. Rasheed, D. Hussaina, M.N. Haq, S. Majeed, S. Shafib, N. Ahmed, R. Nawaz. *J. Mol. Liq.* 2020, Tom 297.
21. E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Krishnan, M.M.J. Treacy. *Adv. Mater.* 10, 1998, 611.
22. A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, P.J. Boul, A.H. Lu, D.T. Colbert. *Appl. Phys. A.* 67, 1998, 29.
23. X.L. Zhao, M. Ohkohchi, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya, Y. Ando. *Diam. Relat. Mater.* 15, 2006, 1098.
24. T. Suzuki, K. Suhama, X.L. Zhao, S. Inoue, N. Nishikawa, Y. Ando. *Diam. Relat. Mater.* 16, 2007, 1116.
25. C.M. Chen, M. Chen, Y.W. Peng, C.H. Lin, L.W. Chang, C.F. Chen. *Diam. Relat. Mater.* 14, 2005, 798.
26. C.M. Chen, M. Chen, Y.W. Peng, H.W. Yu, C.F. Chen. *Thin Solid Films.* 498, 2006, 202.
27. J. Liu, A.G. Rinzler, H.G. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul. *Sci.* 5367, 1998, 1253.
28. Y. Li, X.B. Zhang, J.H. Luo, W.Z. Huang, J.P. Cheng, Z.Q. Luo, T. Li, F. Liu, G. Xu, X. Ke, L. Li, H.J. Geise. *Nanotechnology.* 15, 2004, 1645.
29. J.F. Colomer, P. Piedigrosso, A. Fonseca, J.B. Nagy. *Synthetic Met.* 103, 1999, 2482.
30. J. Zhang, H.L. Zou, Q. Qing, Y.L. Yang, Q.W. Li, Z.F. Liu, X. Guo, Z. Du. *J. Phys. Chem. B.* 107, 2003, 3712.
31. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis. *Carbon.* 46, 2008, 833.
32. N.V. Perez-Aguilar, P.E. Diaz-Flores, J.R. Rangel-Mendez. *J. Colloid Interf. Sci.* 364, 2011, 279.
33. K. Pyrzyńska, M. Bystrzejewski. *Colloids Surf.* 362, 2010, 102.
34. M.N. Norizan, M.H. Moklis, S.Z.N. Demon, N.A. Halim, A. Samsuri, I.S. Mohamed, V.F. Knight, N. Abdullah. *RSC Adv.* 10, 2020, 43704.
35. A. Huczko. *Nanorurki węglowe: czarne diamenty XXI wieku.* Wydawnictwo BEL, 2004.
36. H.T. Fang, C.G. Liu, C. Liu, F. Li, M. Liu, H.M. Cheng. *Chem. Mater.* 16, 2004, 5744.
37. X.R. Ye, L.H. Chen, C. Wang, J.F. Aubuchon, I.C. Chen, A.I. Gapin, J.B. Talbot, S. Jin. *J. Phys. Chem. B.* 110, 2006, 12938.
38. S. Bandow, S. Asaka, X. Zhao, Y. Ando. *Appl. Phys. A.* 67, 1998, 23.
39. Y. Kim, D.E. Luzzi. *J. Phys. Chem. B.* 109, 2005, 35.
40. M.A. Herrero, E. Vazquez, M. Prato. Recent Advances in Covalent Functionalization and Characterization of Carbon Nanotubes. [aut. książki] D. D'Souza K.M. Kadish. *Handbook of carbon nanomaterials.* Singapur: World Scientific, 2011.

41. G. Tobias, E. Mendoza, B. Ballesteros. Functionalization of Carbon Nanotubes. [aut. książki] Bhushan B. *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer, 2012.
42. S. Gorantla. *Nanoscale*. 2, 2010, 2077.
43. X. Chen, P. Lukaszczuk, C. Tripisciano, M.H. Rummeli, J. Srensczek-Nazzal, I. Pelech, R.J. Kalenczuk. *Phys. Status Solidi B*. 247, 2010.
44. M. Prato, K. Kostarelos, A. Bianco. *Acc. Chem. Res.* 1, 2008, 60.
45. H. Park, J. Zhao, J.P. Lu. *Nano Lett.* 6, 2006, 916.
46. P. Li, H. Liu, Y. Ding, Y. Wang, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, H. Wei, C. Cai, T. Lu. *J. Math. Chem.* 22, 2012, 15370.
47. D. Tuncel. *Nanoscale*. 3, 2011, 3545.
48. N. Poorgholami-Bejarpasi, B. Sohrabi. *Fluid Phase Equilib.* 394, 2015, 19.
49. Y. Wang, P. Wang, Y. Wang, X. Heb, K. Wang. *Talanta*. 141, 2015, 122.
50. S.S. Hsieh, J.H. Chen, C.Y. Lin, S.Y. Li. *J. Phys. D*. 48, 2015, 1.
51. M. Sheikholeslam, M. Pritzker, P. Chen. *Langmuir*. 28, 2012, 12550.
52. M.A. Ali, P.R. Solanki, S. Srivastava, S. Singh, V.V. Agrawal, R. John, B.D. Malhotra. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7, 2015, 5837.
53. J.M. Planeix, N. Coustel, J. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P.M. Ajayan. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 1994, 7935.
54. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany. *Arch. Mater. Sci. Eng.* 61, 2013, 53.
55. N.N. Zhao, Y.L. Zhao, Y. Hu, H.X. Ma, F.Q. Zhao. *J.R. Song. S. Afr. J. Chem.* 66, 2013, 1.
56. E.V. Lobiak, E.V. Shlyakhova, L.G. Bulusheva, P.E. Plyusnin, Y.V. Shubin, A.V. Okotrub. *J. Alloys Compd.* 621, 2015, 351.
57. N. Zibouche, A. Kuc, P. Miro, T. Heine. *Inorganics*. 2, 2014, 556.
58. J. Zhao, Y. Ding. *J. Phys. Chem. A*. 112, 2008, 2558.
59. A. Tailleur, A. Achour, M.A. Djouadi, L. Le Brizoual, E. Gautron, P. Tristant. *Surf. Coat. Technol.* 211, 2012, 18.
60. N. Barkalina, C. Charalambous, C. Jones, K. Coward. *Nanomed. Nanotech. Biol. Med.* 10, 2014, 921.
61. R.V. Mundra, X. Wu, J. Sauer, J.S. Dordick, R.S. Kane. *Curr. Opin. Biotechnol.* 28, 2014, 25.
62. S. Goenka, V. Sant, S. San. *J. Controlled Release*. 173, 2014, 75.
63. I. Lerman, Y. Chen, B. Xing, B. Chefetz. *Environ. Pollut.* 182, 2013, 169.
64. M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel. *Analyst*. 138, 2013, 3786.
65. S. Chen, C. Liu, D. Lu, L. Zhu. *At. Spectrosc.* 30, 2009, 20.
66. K. Scida, P.W. Stege, G. Haby, G.A. Messina, C.D. Garcia. *Anal. Chim. Acta*. 691, 2011, 6.
67. J.G. Yu, X.H. Zhao, H. Yang, X.H. Chen, Q. Yang, L.Y. Yu, J.H. Jiang, X.Q. Chen. *Sci. Total Environ.* 482-483, 2014, 241.
68. A.A. Akinpelu, M.E. Ali, M.R. Johan, R. Saidur, M.A. Qurban, T.A. Saleh. *Process. Saf. Environ. Prot.* 122, 2019, 68.
69. K. Pyrzyńska. *Chemosphere*. 83, 2011, 1407.
70. A.V. Herrera-Herrera, M. Angel Gonzalez-Curbelo, J. Hernandez-Borges, M. Angel Rodriguez-Delgado. *Anal. Chim. Acta*. 734, 2012, 1.
71. B. Socas-Rodriguez, A.V. Herrera-Herrera, M. Asensio-Ramos, J. Hernandez-Borges. *J. Chromatogr. A*. 1357, 2014, 110.
72. A. Jakubus, M. Paszkiewicz, P. Stepnowski. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 47, 2017, 76.
73. S.A. Mousavi, H. Janjani. *Toxin. Rev.* 39, 2020, 87.
74. F. Mashkoo, A. Nasar, Inamuddin. *Environ. Chem. Lett.* 18, 2020, 605.
75. X. Yang, Z. Zhang, J. Li, X. Chen, M. Zhang, L. Luo, S. Yao. *Food Chem.* 145, 2014, 687.
76. X. Chen, Z. Zhang, X. Yang, J. Li, Y. Liu, H. Chen, W. Rao, S. Yao. *Talanta*. 99, 2012, 959.
77. J. Ma, L. Jiang, G. Wu, Y. Xia, W. Lu, J. Li, L. Chen. *J. Chromatogr. A*. 1466, 2016, 12.
78. W. Yang, F. Jiao, L. Zhou, X. Chen, X. Jiang. *Appl. Surf. Sci.* 284, 2013, 692.
79. J.J. Xu, M. An, R. Yang, Z. Tan, J. Hao, J. Cao, L.Q. Peng, W. Cao. *J. Agric. Food Chem.* 64, 2016, 2647.
80. X. Xu, N. Long, J. Lv, L. Wang, M. Zhang, X. Qi, L. Zhang. *Food Anal. Methods*. 9, 2016, 30.
81. J. Ma, X. Lu, Y. Xia, F. Yan. *J. Chromatogr. Sci.* 53, 2015, 380.
82. X. Liu, X. Zhang, Q. Zhou, B. Bai, S. Ji. *Bull. Korean Chem. Soc.* 34, 2013, 3381.
83. M. Inyang, B. Gao, A. Zimmerman, M. Zhang, H. Chen. *Chem. Eng. J.* 236, 2014, 39.
84. Z.H. Wang, J.F. Xia, Q. Huang, H.N. Shi, X.M. Guo, H. Wang, M.Y. Ding. *Chin. Chem. Lett.* 24, 2013, 588.

85. W. Gao, X. Sun, T. Chen, Y. Lin, Y. Chen, F. Lu, Z. Chen. *J. Sep. Sci.* 35, 2012, 1967.
86. X. Chen, Z. Zhang, X. Yang, Y. Liu, J. Li, M. Peng, S. Yao. *J. Sep. Sci.* 35, 2012, 2414.
87. M. Bhadra, O. Sae-Khow, S. Mitra. *Anal. Bioanal. Chem.* 402, 2012, 1029.
88. M. Li, X. Liu, F. Dong, J. Xu, Z. Kong, Y. Li, Y. Zheng. *J. Chromatogr. A.* 1300, 2013, 95.
89. Q. Shen, L. Gong, J.T. Baibado, W. Dong, Y. Wang, Z. Dai, H.-Y. Cheung. *Talanta.* 116, 2013, 770.
90. M. Moazzen, R. Ahmadkhaniha, M.E. Gorji, M. Yunesian, N. Rastkari. *Talanta.* 115, 2013, 957.
91. A. Taghani, N. Goudarzi, G. Bagherian. *J. Sep. Sci.* 39, 2016, 4219.
92. T. Huffer, X.L. Osorio, M.A. Jochmann, B. Schilling, T.C. Schmidt. *Anal. Bioanal. Chem.* 405, 2013, 8387.
93. M. Heidari, A. Bahrami, A.R. Ghiasvand, F.G. Shahna, A.R. Soltanian. *Anal. Chim. Acta.* 785, 2013, 67.
94. X. Hou, S. Lei, S. Qiu, L. Guo, S. Yi, W. Liu. *Food Chem.* 153, 2014, 121.
95. X. Deng, Q. Guo, X. Cen, T. Xue, H. Wang, P. Yao. *Food Chem.* 145, 2014, 853.
96. N. Rastkari, R. Ahmadkhaniha. *J. Chromatogr. A.* 1286, 2013, 22.
97. M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel. *Electrophoresis.* 34, 2013, 304.
98. K.S. Hasheminasab, A.R. Fakhari, A. Shahsavani, H. Ahmar. *J. Chromatogr. A.* 1286, 2013, 1.
99. K.S. Hasheminasab, A.R. Fakhart. *Anal. Chim. Acta.* 767, 2013, 75.
100. A.A. Gouda, S.M. Al Ghannam. *Food Chem.* 202, 2016, 409.
101. M. Soylak, Z. Topalak. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2014, 581.
102. E. Yilmaz, M. Soylak. *Environ. Monit. Assess.* 186, 2014, 5461.
103. G.D. Tarigh, F. Shemirani. *Talanta.* 115, 2013, 744.
104. A.H. El-Sheikh, Y.S. Al-Degs, J.A. Sweileh, A.J. Said. *Talanta.* 116, 2013, 482.
105. H. Tavallali, S. Zahmatkesh, M. Aalaei, D. Abdardideh. *J. AOAC Int.* 95, 2012, 897.
106. D. Afzali, A. Mostafavi, F. Etemadi, A. Ghazizadeh. *Arab. J. Chem.* 5, 2012, 187.
107. H. Yu, W. Sun, X. Zhu, X. Zhu, J. Wei. *Anal. Sci.* 28, 2012, 1219.
108. J. Alvarez Mendez, J. Barciela Garcia, S. Garcia Martin, R.M. Pena Crecente, C. Herrero Latorre. *Spectrochim. Acta Part B.* 106, 2015, 13.
109. M. Savio, B. Parodi, L.D. Martinez, P. Smichowski, R.A. Gil. *Talanta.* 85, 2011, 245.
110. R.M. Pena Crecente, C. Gutierrez Lovera, J. Barciela Garcia, J. Alvarez Mendez, S. Garcia Martin, C. Herrero Latorre. *Spectrochim. Acta Part B.* 101, 2014, 15.
111. M. Acosta, M. Savio, M.C. Talio, M.L. Ferramola, R.A. Gil, L.D. Martinez. *Microchem. J.* 110, 2013, 94.
112. S.K. Wadhwa, M. Tuzena, T. GulKazi, M. Soylak. *Talanta.* 116, 2013, 205.
113. I. Lopez-Garcia, R.E. Rivas, M. Hernandez-Cordoba. *Talanta.* 86, 2011, 52.
114. M. Krawczyk, M. Jeszka-Skowron. *Microchem. J.* 126, 2016, 296.
115. M. Krawczyk, M. Jeszka-Skowron, H. Matusiewicz. *Microchem. J.* 117, 2014, 138.
116. A.A. Alqadami, M.A. Abdalla, Z.A. Alothman, K. Omer. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 10, 2013, 361.
117. B. Parodi, M. Savio, L.D. Martinez, R.A. Gil, P. Smichowski. *Microchem. J.* 98, 2011, 225.
118. J. Zhang. *J. Environ. Sci.* 25, 2013, 2331.
119. Y. Cui, Z.J. Hu, J.X. Yang, H.W. Gao. *Microchim. Acta.* 176, 2012, 359.
120. B. Dai, M. Cao, G. Fang, B. Liu, X. Dong, M. Pan, S. Wang. *J. Hazard. Mater.* 219, 2012, 103.
121. H. Peng, N. Zhang, M. He, B. Chen, B. Hu. *Talanta.* 131, 2015, 266.
122. F. Shah, M. Soylak, T.G. Kazi, H.I. Afridi. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, 2013, 1239.
123. M. Chen, Y. Lin, C. Gu, J. Wang. *Talanta.* 104, 2013, 53.
124. Y. Wang, J. Xie, Y. Wu, X. Hu, C. Yang, Q. Xu. *Talanta.* 112, 2013, 123.
125. B. Parodi, A. Londonio, G. Polla, M. Savio, P. Smichowski. *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 2014, 880.
126. A. Stafiej, K. Pyrzyńska. *Microchem. J.* 89, 2008, 29.
127. I.A. Abbas, A.M. Al-Amer, T. Laoui, M.J. Al-Marri, M.S. Nasser, M. Khraisheh, M. Ali Atieh. *Sep. Purif. Technol.* 157, 2016, 141.
128. J. Li, S. Chen, G. Sheng, J. Hu, X. Tan, X. Wang. *Chem. Eng. J.* 166, 2011, 551.
129. L. Li, Y. Huang, Y. Wang, W. Wang. *Anal. Chim. Acta.* 631, 2009, 182.
130. A. Bielański. *Podstawy chemii nieorganicznej, tom 2.* Warszawa: PWN, 2007.
131. B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrzyńska. *Platynowce-zastosowanie i metody oznaczania.* Warszawa: Malamut, 2012.
132. J. Rzeszutek, M. Matysiak, M. Czajka, K. Sawicki, P. Rachubik, M. Kruszewski, L. Kapka-Skrzypczak. *Hygeia Public Health.* 49, 2014, 449.

133. S. Rauch, B. Peucker-Ehrenbrink, L.T. Molina, M.J. Molina, R. Ramos, H.F. Hemond. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2006, 7554.
134. H. Wichmann, G.A.K. Anquandah, C. Schmidt, D. Zachmann, M.A. Bahadir. *Sci. Total Environ.* 388, 2007, 121.
135. M. Moldovan, M.M. Gómez, M.A. Palacios. *Anal. Chim. Acta.* 478, 2003, 209.
136. C. Locatelli. *Anal. Chim. Acta.* 557, 2006, 70.
137. K. Lenz, S. Hann, G. Koellensperger, Z. Stefankaa, G. Stingeder, N. Weissenbacher, S.N. Mahnik, M. Fuerhacker. *Sci. Total Environ.* 345, 2005, 141.
138. K.H. Eka, G.M. Morrisona, S. Rauch. *Sci. Total Environ.* 334-335, 2004, 21.
139. S. Rauch, G.M. Morrison. *Elements.* 4, 2008, 259.
140. M.T. Jackson, H.M. Prichard, J. Sampson. *Sci. Total Environ.* 408, 2010, 1276.
141. K. Pyrżyńska. *Anal. Chim. Acta.* 741, 2012, 9.
142. *Perkin Elmer, Atomic Spectroscopy; A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System.*
143. G.S. Reddi, C.R.M. Rao. *Analyst.* 124, 1999, 1531.
144. B. Różańska. *Analyst.* 120, 1995, 407.
145. B. Godlewska-Żyłkiewicz, B. Leśniewska, U. Gąsiewska, A. Hulanicki. *Anal. Lett.* 33, 2000, 2805.
146. M. Balcerzak. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 2002, 181.
147. (ed) D.R. Lide. *Handbook of chemistry and physics, 84 edycja.* CRC Press, 2003-2004.
148. M. Brzezicka, I. Baranowska. *Spectrochim. Acta Part B.* 56, 2001, 2513.
149. M. Brzezicka, E. Szmyd. *Spectrochim. Acta Part B.* 54, 1999, 883.
150. A.H. Hamoudi. *At. Spectrosc.* 10, 1989, 16.
151. S. Scaccia, B. Goszczyńska. *Talanta.* 63, 2004, 791.
152. J. Kim, J. Anawati, G. Azimi. *J. Anal. At. Spectrom.* 33, 2018, 1310.
153. P. Kovacheva, R. Djingova. *Anal. Chim. Acta.* 464, 2002, 7.
154. V.G. Torgov, T.M. Korda, M.G. Demidova, E.A. Gus'kova, G.L. Bukhbinder. *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 2009, 1551.
155. M. Senila, O. Cadar, L. Senila, S. Böringer, K. Seaudeau-Pirouley, A. Ruiu, P. Lacroix-Desmazes. *Mater.* 13, 2020, 5136.
156. M. Finnigan. *ICP-MS interference table.* 1995.
157. R.R. Barefoot. *Anal. Chim. Acta.* 509, 2004, 119.
158. F. Zereini, F. Alt. *Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects.* Springer, 2006.
159. L.Bencs, K. Ravindra, R. Van Grieken. *Spectrochim. Acta Part B.* 58, 2003, 1723.
160. T.M. Bahrainwala, Z.R. Turel. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 214, 1996, 199.
161. X. Mao, X. Hou, Ch. Li, H. Ouyang, Z. Chai. *Geostandards Newslett.* 25, 2001, 167.
162. Sprawozdanie Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej I AEA-TECDOC-564, Wiedeń. 1990.
163. Z.B. Alfassi, T.U. Probst, B. Rietz. *Anal. Chim. Acta.* 360, 1998, 243.
164. X.L. Li, M. Ebihara. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 255, 2003, 131.
165. E.G. Zenobio, M.A.F. Zenobio, M.C.G. Pantuzo, M.A.B.C. Menezes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 279, 2009, 797.
166. B. Rietz, A. Krarup-Hansen, M. Rorth. *Anal. Chim. Acta.* 426, 2001, 119.
167. W.D. James, L.R. Hirsch, J.L. West, P.D. O'Neal, J.D. Payne. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 271, 2007, 455.
168. M. Balcerzak. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 41, 2011, 214.
169. M.S. El-Shahawi, A.Z. Abu Zuhri, M.M. Kamal. *Fresenius J. Anal. Chem.* 348, 1994, 730.
170. S. Huszał, J. Kowalska, M. Sadowska, J. Golimowski. *Electroanal.* 17, 2005, 1841.
171. A.A. Dalvi, A.K. Satpati, M.M. Palrecha. *Talanta.* 75, 2008, 1382.
172. C. Locatelli. *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 2005, 1073.
173. C. Locatelli. *Electroanal.* 16, 2004, 1478.
174. C. Locatelli. *Electroanal.* 17, 2005, 140.
175. C. Locatelli. *Electrochim. Acta.* 52, 2006, 614.
176. C. Locatelli. *Electroanal.* 19, 2007, 445.
177. C. Locatelli. *Electroanal.* 23, 2011, 1329.
178. E. Helmers, N. Mergel. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998, Tom 362, 522.
179. C. Locatelli. *Electroanal.* 19, 2007, 2167.
180. B. Godlewska-Żyłkiewicz, J. Malejko, P. Hałaburda, B. Leśniewska, A. Kojło. *Microchem. J.* 85, 2007, 314.
181. B. Godlewska-Żyłkiewicz, J. Malejko, B. Leśniewska, A. Kojło. *Microchim. Acta.* 163, 2008, 327.

182. J. Malejko, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A. Kojło. *Talanta*. 81, 2010, 1719.
183. J. Malejko, M. Szygałowicz, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A. Kojło. *Microchim. Acta*. 176, 2012, 426.
184. J.F. Li, L.F. Bai, Y.H. Wang, H.Y. Wang. *Anal. Sci.* 22, 2006, 841.
185. A. Dubiella-Jackowska, Ż. Polkowska, J. Namieśnik. *Pol. J. Environ. Stud.* 16, 2007, 329.
186. G. Zhang, M. Tian. *Opt. Spectrosc.* 118, 2015, 513.
187. G. Volland, P. Tschopel, G. Tolg. *Spectrochim. Acta Part B*. 36, 1981, 901.
188. J. Komarek, P. Houserova. *Spectrochim. Acta Part B*. 58, 2003, 1525.
189. M. Konecna, J. Komarek. *Spectrochim. Acta Part B*. 62, 2007, 283.
190. H. Matusiewicz, M. Lesiński. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 82, 2002, 207.
191. H. Matusiewicz, M. Lesiński. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*. 10, 2003, 87.
192. S.A. Simanova, A.V. Shukarev, A.A. Lysenko, S.F. Grebennikov, O.V. Astashkina. *Fibre Chem.* 40, 2008, 365.
193. R. Dobrowolski, M. Kuryło, M. Otto, A. Mróz. *Talanta*. 99, 2012, 750.
194. R. Dobrowolski, A. Mróz, M. Otto, M. Kuryło. *Microchem. J.* 121, 2015, 18.
195. R. Dobrowolski, M. Kuryło, J. reszko-Zygmunt. *Pol. J. Chem.* 82, 2008, 255.
196. J. Hassan, M. Shamsipur, M.H. Karbasi. *Microchem. J.* 99, 2011, 93.
197. L. Zhang, Z. Li, X. Du, X. Chang. *Microchim. Acta*. 174, 2011, 391.
198. Z. Tu, S. Lu, X. Chang, Z. Li, Z. Hu, L. Zhang, H. Tian. *Microchim. Acta*. 173, 2011, 231.
199. D. Li, X. Chang, Z. Hu, Q. Wang, Z. Tu, R. Li. *Microchim. Acta*. 174, 2011, 131.
200. N. Arai, H. Minamisawa, S. Suzuki, T. Okutani. *Bunseki Kagaku*. 45, 1996, 921.
201. K. Pyrżyńska. Application of Solid Sorbents for Enrichment and Separation of Platinum Metal Ions. [aut. książki] F. Zereini C.L.S. Wiseman (edytorzy). *Platinum Metals in the Environment*. Berlin: Springer, 2015.
202. M. Soylak, Y.E. Unsal. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 91, 2016, 440.
203. C.G. Yuan, Y. Zhang, S. Wang, A. Chang. *Microchim. Acta*. 173, 2011, 361.
204. P. Liang, E. Zhao, Q. Ding, D. Du. *Spectrochim. Acta B*. 63, 2008, 714.
205. D. Afzali, S. Ghaseminezhad, M.A. Taher. *J. AOAC Int.* 93, 2010, 1287.
206. F.H. Moghaddam, M.A. Taher, M. Behzadi, M. Naghizadeh. *Microchim. Acta*. 182, 2015, 2123.
207. C. Yang, Z. Huang, Z. Yang. *Asian J. Chem.* 26, 2014, 53.
208. T. Shamspur. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 26, 2012, 19.
209. E. Mohammadifar, F. Shemirani, B. Majidi. *J. Anal. Chem.* 70, 2015, 136.
210. N. Pourreza, K. Sheikhnajdi. *J. Iran. Chem. Soc.* 11, 2014, 711.
211. D. Afzali, R. Jamshidi, S. Ghaseminezhad, Z. Afzali. *Arab. J. Chem.* 5, 2012, 461.
212. M. Behbahani, A. Bagheri, T. Gorji, M. Reza Nabid, R. Sedghi, H. Abdin Oskooie, M.M. Heravi. *Sample Preparation*. 1, 2013, 10.
213. B.A. Leśniewska, I. Godlewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz. *Spectrochim. Acta Part B*. 60, 2005, 377.
214. R.S. Praveen, S. Daniel, T. Prasada Rao, S. Sampath, K. Sreenivasa Rao. *Talanta*. 70, 2006, 437.
215. M. Behbahani, T. Gorji, M. Mahyari, M. Salarian, A. Bagheri, A. Shaabani. *Food Anal. Methods*. 7, 2014, 957.
216. G. Chakrapani, P.L. Mahanta, D.S.R. Murty, B. Gomathy. *Talanta*. 53, 2001, 1139.
217. A. Duran, M. Tuzen, M. Soylak. *J. AOAC Int.* 98, 2015, 1733.
218. H.A. Shaheen, H.M. Marwani, E.M. Soliman. *J. Mol. Liq.* 232, 2017, 139.
219. S. Chen, M. Xiao, D. Lu, Z. Hu, X. Zhan. *At. Spectrosc.* 28(3), 2007, 90.
220. S. Bahar, H. Hosseini. *J. Iran. Chem. Soc.* 11, 2014, 579.
221. I. Jarvis, M.M. Totland, K.E. Jarvis. *Analyst*. 122, 1997, 19.
222. E. Zambrzycka-Szelewa, B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz. Preparation and application of ion imprinted polymer sorbents in separation process of trace metals, *Compr. Anal. Chem.* 2019, 86, 261
223. B. Godlewska-Żyłkiewicz, B. Leśniewska, I. Wawreniuk. *Talanta*. 83, 2010, 596.
224. B. Godlewska-Żyłkiewicz, B. Leśniewska, A.Z. Wilczewska. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 2013, 483.
225. B. Leśniewska, M. Kosińska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, A.Z. Wilczewska. *Microchim. Acta*. 175, 2011, 273.
226. E. Zambrzycka, D. Roszko, B. Leśniewska, A.Z. Wilczewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz. *Spectrochim. Acta Part B*. 66, 2011, 508.
227. B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, B. Leśniewska, A.Z. Wilczewska. *Talanta*. 89, 2012, 352.
228. E. Zambrzycka, U. Kiedysz, A.Z. Wilczewska, B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz. *Anal. Methods*. 5, 2013, 3096.



229. E. Zambrzycka, B. Godlewska-Żyłkiewicz. *Microchim. Acta.* 181, 2014, 1019.
230. M. Tuzen, K.O. Saygi, M. Soylak. *J. Hazard. Mater.* 156, 2008, 591.
231. H.B. Senturk, A. Gundogdu, V.N. Bulut, C. Duran, M. Soylak, L. Elci, M. Tufekci. *J. Hazard. Mater.* 149, 2007.
232. B.A. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A. Rusczyńska, E. Bulska, A. Hulanicki. *Anal. Chim. Acta.* 564, 2006, 236.
233. R. Dobrowolski, A. Mróz, M. Cejner. *Anal. Methods.* 8, 2016, 5818.
234. H. Serencam, V. Numan Bulut, M. Tufekci, A. Gundogdu, C. Duran, S. Hamza, M. Soylak. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 2013, 1484.
235. X. Chang, Z. Su, D. Yang, B. Gong, Q. Pu, S. Li. *Anal. Chim. Acta.* 354, 1997, 143.
236. C.S. Pereira, J.L. Mantovano, C.C. Turci, E.M.M Ferreira. *Microchem. J.* 115, 2014, 121.
237. K. Kondo, Y. Kanazawa, M. Matsumoto. *Sep. Sci. Technol.* 50, 2015, 1453.
238. F. Sabermahani, M.A. Taher, H. Bahrami. *Arab. J. Chem.* 9, 2016, S1700.
239. S. Tokalioglu, T. Oymak, S. Kartal. *Anal. Chim. Acta.* 511, 2004, 255.
240. H. Ebrahimzadeh, N. Tavassoli, O.Sadeghi, M.M. Amini, M. Jamali. *Microchim. Acta.* 172, 2011, 479.
241. H. Ebrahimzadeh, N. Tavassoli, M.M. Amini, Y. Fazaeli, H. Abedi. *Talanta.* 81, 2010, 1183.
242. H.R. Lotfi Zadeh Zhad, O. Sadeghi, M.M. Amini, N. Tavassoli, M.H. Banitaba, S.S.H. Davarani. *Sep. Sci. Technol.* 46, 2011, 648.
243. K. Mehrani, A. Mehrani, M.M. Amini, O. Sadeghi, N. Tavassoli. *Microchim. Acta.* 173, 2011, 521.
244. B. Leśniewska, Ż. Arciszewska, A. Wawrzyńczak, Sylwia Jarmolińska, I. Nowak, B. Godlewska-Żyłkiewicz. *Talanta* 217, 2020, 121004
245. M. Behbahani, F. Najafi, M.M. Amini, O. Sadeghi, A. Bagheri, P.G. Hassanlou. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2014, 2248.
246. M. Barczak, J. Dobrzyńska, M. Oszust, E. Skwarek, J. Ostrowski, E. Zięba, P. Borowski, R. Dobrowolski. *Mater. Chem. Phys.* 181, 2016, 126.
247. E. Mladenova, I. Dakova, I. Karadjova, M. Karadjov. *Microchem. J.* 101, 2012, 59.
248. A. Dubiella-Jackowska, Ż. Polkowska, L. Dariusz, P. Pasławski, W. Staszek, J. Namieśnik. *Cent. Eur. J. Chem.* 7, 2009, 35.
249. L. Zhang, Z. Li, Z. Hu, X. Chang. *Spectrochim. Acta Part A.* 79, 2011, 1234.
250. F. Zhou, L. Qian, G. Li, K. Zhu, J. Peng, C. Li. *Anal. Lett.* 47, 2014, 543.
251. K. Vijayaraghavana, R. Balasubramanian. *J. Environ. Manage.* 160, 2015, 283.
252. B. Godlewska-Żyłkiewicz. *Spectrochim. Acta Part B.* 58, 2003, 1531.
253. U. Dziwulska, A. Bajguz, B. Godlewska-Żyłkiewicz. *Anal. Lett.* 37, 2004, 2189.
254. S. Woińska, B. Godlewska-Żyłkiewicz. *Spectrochim. Acta Part B.* 66, 2011, 522.
255. B. Godlewska-Żyłkiewicz, M. Kozłowska. *Anal. Chim. Acta.* 539, 2005, 61.
256. M. Rezaee, Y. Assadi, M.-R. Milani Hosseini, E. Aghae, F. Ahmadi, S. Berijani. *J. Chromatogr. A.* 1116, 2006, 1.
257. E. Zeini Jahromi, A. Bidari, Y. Assadi, M. R. Milani Hosseini, M. R. Jamali. *Anal. Chim. Act.* 585, 2007, 305.
258. A. Bidari, E. Zeini Jahromi, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini. *Microchem. J.* 87, 2007, 6.
259. M.T. Naseri, P. Hemmatkhah, M.R. Milani Hosseini, Y. Assadi. *Anal. Chim. Acta.* 610, 2008, 135.
260. V. Andrush, I.S. Balogh, L. Kocurova, J. Sandrejova. *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 2013, 19.
261. H.M. Al-Saidi, A.A. Emara. *J. Saudi Chem. Soc.* 18, 2014, 745.
262. S.R. Yousefi, S.J Ahmadi. *Microchim. Acta.* 172, 2011, 75.
263. M.I. Leong, S.D. Huang. *J. Chromatogr. A.* 1211, 2008, 8.
264. M. Shamsipur, M. Ramezani, M. Sadeghi. *Microchim. Acta.* 166, 2009, 235.
265. M. Shamsipur, M. Ramezani. *Talanta.* 75, 2008, 294.
266. T.A. Kokya, K. Farhadi. *J. Hazard. Mater.* 169, 2009, 726.
267. P. Liang, E. Zhao, F. Li. *Talanta.* 77, 2009, 1854.
268. C. Ozdemir, S. Sacmaci, S. Kartal, M. Sacmaci. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2014, 4059.
269. G. Khayatian, K. Sharifi. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 79, 2014, 185.
270. S. Kagaya, D. Takata, T. Yoshimori, T. Kanbara, K. Tohda. *Talanta.* 80, 2010, 1364.
271. K. Chandrasekaran, D. Karunasagar. *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 2016, 1131.
272. Z. Bahadir, V.N. Bulut, H. Bektas, M. Soylak. *RSC Adv.* 6, 2016, 6896.
273. H. Ashkenani, M.A. Taher. *Microchem. J.* 103, 2012, 185.
274. S. Bahar, R. Zakerian. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 33, 2014, 51.
275. D. Citak, M. Tuzen. *Desalin. Water Treat.* 53, 2015, 2686.

276. I. De La Calle, F. Pena-Pereira, N. Cabaleiro, I. Lavilla, C. Bendicho. *Talanta*. 84, 2011, 109.
277. E. Ragheb, P. Hashemi, K. Alizadeh, M.R. Ganjali. *Anal. Sci.* 31, 2015, 119.
278. M. Mohamadi, A. Mostafavi. *Talanta*. 81, 2010, 309.
279. L. Tavakoli, Y. Yamini, H. Ebrahimzadeh, A. Nezhadali, S. Shariati, F. Nourmohammadian. *J. Hazard. Mater.* 152, 2008, 737.
280. N.N. Meeravali, S.J. Jiang. *J. Anal. At. Spectrom.* 23, 2008, 854.
281. K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, G. Andreev, N. Kovachev, A. Canals. *J. Anal. At. Spectrom.* 23, 2008, 717.
282. M. Ghaedi, A. Shokrollahi, K. Niknam, E. Niknam, A. Najibi, M. Soylak. *J. Hazard. Mater.* 168, 2009, 1022.
283. W.S. El-Naggar, T.A. Lasheen, E.S.A. Nouh, A.K. Ghonaim. *Cent. Eur. J. Chem.* 8, 2010, 34.
284. N.N. Meeravali, S.J. Kumar, S.J. Jang. *Anal. Methods*. 2, 2010, 1101.
285. M. Chappuy, E. Caudron, A. Bellanger, D. Pradeau. *J. Hazard. Mater.* 176, 2010, 207.
286. H. Tavallali, S. Yazdandoust, M. Yazdandoust. *Clean*. 38, 2010, 242.
287. S. Tong, Q. Jia, N. Song, W. Zhou, T. Duan, C. Bao. *Microchim. Acta*. 172, 2011, 95.
288. Y. Lian, W. Zhen, Z. Tai, Y. Yang, J. Song, Z. Li. *Rare Metals*. 31, 2012, 512.
289. D. Bakircioglu. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 2012, 2428.
290. S.Z. Mohammadi, M. Mohammadnezhad, D. Afzali, A. Amiri. *Curr. Anal. Chem.* 10, 2014, 473.
291. W.I. Mortada, M.M. Hassanienb, A.A. El-Asmy. *Egyptian J. Basic Appl. Sci.* 1, 2014, 184.
292. T. Suoranta, O. Zugazua, M. Niemela, P. Peramaki. *Hydrometallurgy*. 154, 2015, 56.
293. T. Marino, A. Figoli. *Membranes*. 5, 2015, 150.
294. P.K. Parhi. *J. Chem.* 2013, 1.
295. D. de Agreda, I. Garcia-Diaz, F.A. López, F.J. Alguacil. *Rev. Metal.* 47, 2011, 146.
296. F.J. Alguacil, M. Alonso, A.M. Sastre. *J. Membr. Sci.* 252, 2005, 23.
297. A.A. Bhandare, A.P. Argekar. *J. Membr. Sci.* 201, 2002, 233.
298. B. Pošpiech. *Physicochem. Probl. Mi.* 51, 2015, 281.
299. R. Ruhela, S. Panja, J.N. Sharma, B.S. Tomar, S.C. Tripathi, R.C. Hubli, A.K. Suri. *J. Hazard. Mater.* 229, 2012, 66.
300. S. Panja, R. Ruhela, A. Das, S.C. Tripathi, A.K. Singh, P.M. Gandhi, R.C. Hubli. *J. Membr. Sci.* 449, 2014, 67.
301. T.R. Reddy, N.N. Meeravali, A.V.R. Reddy. *Sep. Purif. Technol.* 2013, Tom 103, 71.
302. S.N. Duche, P.M. Dhadke. *Sep. Sci. Technol.* 37, 2002, 3011.
303. P.S. Kankekar, S.J. Wagh, V.V. Mahajani. *Chem. Eng. Process.* 49, 2010, 441.
304. B. Welz, M.G.R. Vale, D.L.G. Borges, U. Heitmann. *Anal. Bioanal. Chem.* 389, 2007, 2085.
305. A.F. Silva, D.L.G. Borges, F.G. Lepri, B. Welz, A.J. Curtius, U. Heitmann. *Anal. Bioanal. Chem.* 382, 2005, 1835.
306. A.V. Zmozinski, T. Llorente-Mirandes, I.C.F. Damin, J.F. Lopez-Sanchez, M.G.R. Vale, B. Welz, M.M. Silva. *Talanta*. 134, 2015, 224.
307. A.V. Zmozinski, T. Pretto, A.R. Borges, M.G.R. Vale. *Anal. Methods*. 7, 2015, 3735.
308. S. Gunduz, S. Akman. *Regul. Toxicol. Pharm.* 65, 2013, 34.
309. A.T. Duarte, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, B. Welz, J.B. de Andrade. *Talanta*. 13, 2013, 55.
310. M. Resano, E. Mozas, C. Crespo, J. Briceno, J. del Campo Menoyo, M.A. Belarra. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 2010, 1789.
311. W. Boschetti, L.M.G. Dalagnol, M. Dullius, A.V. Zmozinski, E.M. Becker, M.R. Vale, J.B. de Andrade. *Microchem. J.* 124, 2016, 380.
312. A.R. Borges, L.L. Francois, E.M. Becker, M.G.R. Vale, B. Welz. *Microchem. J.* 119, 2015, 169.
313. A.T. Duarte, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, B. Welz. *Anal. Methods*. 5, 2013, 6941.
314. M. Resano, E. Bolea-Fernandez, E. Mozas, M.R. Florez, P. Grinberg, R.E. Sturgeon. *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 2013, 657.
315. F.G. Lepri, D.L.G. Borges, R.G.O. Araujo, B. Welz, F. Wendler, M. Krieg, H. Becker-Ross. *Talanta*. 81, 2010, 980.
316. M. Resano, L. Rello, M. Flórez, M.A. Belarra. *Spectrochim. Acta Part B*. 66, 2011, 321.
317. U. Heitmann, B. Welz, D.L.G. Borges, F.G. Lepri. *Spectrochim. Acta Part B*. 62, 2007, 1222.
318. M. Resano, M.R. Florez, E. Garcia-Ruiz. *Spectrochim. Acta Part B*. 88, 2013, 85.
319. L.M.G. dos Santos, R.G.O. Araujo, B. Welz, S. do C. Jacob, M.G.R. Vale, H. Becker-Ross. *Talanta*. 78, 2009, 577.

320. L.M.G. dos Santos, B. Welz, R.G.O. Araujo, S.C. Jacob, M.G.R. Vale, A. Martens, I.B. Gonzaga Martens, H. Becker-Ross. *J. Agric. Food Chem.* 57, 2009, 10089.
321. I.N.B. Castilho, E.R. Pereira, B. Welz, A.A. Shaltout, E. Carasek, I.B. Gonzaga Martens. *Anal. Methods.* 6, 2014, 2870.
322. A.I. Barros, T.V. Silva, E.C. Ferreira, J.A. Gomes Neto. *J. Braz. Chem. Soc.* 26, 2015, 140.
323. B. Gomez-Nieto, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio. *Talanta.* 116, 2013, 860.
324. M.G.R. Vale, N. Oleszczuk, W.N.L. dos Santos. *Appl. Spectrosc. Rev.* 41, 2006, 377.
325. R.G.O. Araujo, F. Vignola, I.N.B. Castilho, B. Welz, M.G.R. Vale, P. Smichowski, S.L.C. Ferreira, H. Becker-Ross. *Microchem. J.* 109, 2013, 36.
326. R.G.O. Araujo, F. Vignola, I.N.B. Castilho, D.L.G. Borges, B. Welz, M.G.R. Vale, P. Smichowski, S.L.C. Ferreira, H. Becker-Ross. *Spectrochim. Acta Part B.* 66, 2011, 378.
327. R.G.O. Araujo, B. Welz, I.N.B. Castilho, M.G.R. Vale, P. Smichowski, S.L.C. Ferreira, H. Becker-Ross. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 2010, 580.
328. I.N.B. Castilho, B. Welz, M.G.R. Vale, J.B. de Andrade, P. Smichowski, A.A. Shaltout, L. Colares, E. Carasek. *Talanta.* 88, 2012, 689.
329. A.A. Shaltout, B. Welz, I.N.B. Castilho. *Atmos. Environ.* 81, 2013, 18.
330. I.M. Dittert, D.L.G. Borges, B. Welz, A.J. Curtius, H. Becker-Ross. *Microchim. Acta.* 167, 2009, 21.
331. A.T. Duarte, A.R. Borges, A.V. Zmozinski, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, B. Welz, J.B. de Andrade, M.G.R. Vale. *Talanta.* 146, 2016, 166.
332. A. Virgilio, J.F. Rego, A.I. Barros, J.A. Gomes Neto. *J. Braz. Chem. Soc.* 26, 2015, 1988.
333. D.L.G. Borges, A.F. Silva, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann. *Microchim. Acta.* 154, 2006, 101.
334. A.F. Silva, D.L.G. Borges, B. Welz, M.G.R. Vale, M.M. Silva, A. Klassen, U. Heitmann. *Spectrochim. Acta Part B.* 59, 2004, 841.
335. S.de Oliveira Souza, L.L. Francois, A.R. Borges, M.G.R. Vale, R.G.O. Araujo. *Spectrochim. Acta Part B.* 114, 2015, 58.
336. M. Resano, M. del Rosario Flórez, I. Queralt, E. Margui. *Spectrochim. Acta Part B.* 105, 2015, 38.
337. A.S. Ribeiro, M.A. Vieira, A.F. Silva, D.L.G. Borges, B. Welz, U. Heitmann, A.J. Curtius. *Spectrochim. Acta Part B.* 60, 2005, 693.
338. A. Virgilio, J.A. Nobrega, J.F. Rego, J.A. Gomes Neto. *Spectrochim. Acta Part B.* 78, 2012, 58.
339. E.G. Barrera, D. Bazanella, P.W. Castro, W. Boschetti, M.G.R. Vale, M.B. Dessuy. *Microchem. J.* 132, 2017, 365.
340. M. Resano, J. Briceno, M.A. Belarra. *Spectrochim. Acta Part B.* 64, 2009, 520.
341. D.L.G. Borges, A.F. Silva, B. Welz, A.J. Curtius, U. Heitmann. *J. Anal. At. Spectrom.* 21, 2006, 763.
342. J.F. Rego, A. Virgilio, J.A. Nobrega, J.A. Gomes Neto. *Talanta.* 100, 2012, 21.
343. S. Kelestemur, M. Ozcan. *Microchem. J.* 118, 2015, 55.
344. A.T. Duarte, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, B. Welz, J.B. de Andrade. *Talanta.* 115, 2013, 55.
345. I.M. Dittert, J.S.A. Silva, R.G.O. Araujo, A.J. Curtius, B. Welz, H. Becker-Ross. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 2010, 590.
346. I.M. Dittert, J.S.A. Silva, R.G.O. Araujo, A.J. Curtius, B. Welz, H. Becker-Ross. *Spectrochim. Acta Part B.* 64, 2009, 537.
347. L.O. dos Santos, G.C. Brandao, A.M.P. dos Santos, S.L.C. Ferreira, V.A. Lemos. *Food Anal. Methods.* 10, 2017, 469.
348. B.M. Soares, R.F. Santos, R.C. Bolzan, E.I. Muller, E.G. Primel, F.A. Duarte. *Talanta.* 160, 2016, 454.
349. L. Rello, A.C. Lapena, M. Aramendia, M.A. Belarra, M. Resano. *Spectrochim. Acta Part B.* 81, 2013, 11.
350. D.V. Babos, A.I. Barros, E.C. Ferreira, J.A.G. Neto. *Analytical note.* 130, 2017, 39.
351. R.M. de Andrade, J.S. de Gois, I.M. Toaldo, D.B. Batista, A.S. Luna, D.L.G. Borges. *Food Anal. Methods.* 10, 2017, 1209.
352. P. Konieczka, J. Namieśnik. *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych.* Warszawa: WNT, 2007.
353. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. *Pure Appl. Chem.* 87, 2015, 1051.
354. J.V. Cauch-Rodriguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado. *Carbon.* 47, 2009, 2970.
355. M.Z. Corazza, B.F. Somera, M.G. Segatelli, C.R. Tarley. *J. Hazard. Mater.* 243, 2012, 326.
356. M.M. Gui, Y.X. Yap, S-P. Chai, A.R. Mohamed. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 14, 2013, 65.
357. J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye. *Mater. Sci. Eng. A.* 464, 2007, 151.

358. R. Dobrowolski, M. Oszust-Cieniuch, J. Dobrzyńska, M. Barczak. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 435, 2013, 63.
359. Z. Zang, Z. Hu, Z. Li, Q. He, X. Chang. *J. Hazard. Mater.* 172, 2009, 958.
360. R. Dobrowolski. Application of activated carbons for the enrichment of toxic metals and their determination by atomic spectroscopy. [aut. książki] A. Dąbrowski. *Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection.* Amsterdam, 1998.
361. B. Baraj, A. Sastre, A. Merkoji, M. Martinem. *J. Chromatogr. A.* 718, 1995, 227.
362. J. Dobrzyńska, A. Mróz, R. Olchowski. E. Zięba, R. Dobrowolski. *Appl. Surf. Sci.* 602, 2022, 154388
363. R. Dobrowolski, A. Mróz, M. Dąbrowska, P. Olszański. *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 132, 2017, 13
364. *ISO, Guide to the Expression of Uncertainty In Measurement, Geneva 1995.*
365. *European Commission, Application Note 1, Geel Belgia 2005.*

## Dorobek naukowy

### Publikacje:

J. Dobrzyńska, A. Mróz, R. Olchowski, E. Zięba, R. Dobrowolski, Modified multi-walled carbon nanotubes as effective Pt(IV) ions adsorbent with respect to analytical application, *Applied Surface Science* 602 (2022) 154388 – publikacja związana z niniejszą rozprawą doktorską

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 – publikacja związana z niniejszą rozprawą doktorską

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

R. Dobrowolski, A. Mróz, M. Otto, M. Kuryło, Development of sensitive determination method for platinum in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, 121 (2015), 18

R. Dobrowolski, M. Kuryło, M. Otto, A. Mróz, Determination of gold in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 99 (2012) 750

### Rozdziały w monografiach:

R. Dobrowolski, M. Kuryło, A. Mróz, Zastosowanie węgli aktywnych i nanostruktur węglowych, *Platynowce – zastosowanie i metody oznaczania*, red. B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrżyńska, 2012, wyd. Malamut, ISBN 978-83-934442-1-2

R. Dobrowolski, M. Kuryło, A. Mróz, Dozowanie zawiesiny w metodach spektralnych, *Platynowce – zastosowanie i metody oznaczania*, red. B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrżyńska, 2012, wyd. Malamut, ISBN 978-83-934442-1-2

### Recenzowane materiały pokonferencyjne:

R. Dobrowolski, A. Mróz, M. Cejner, Zastosowanie nanomateriałów węglowych w analityce pierwiastków śladowych, *Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej*, 2015

Mróz, M. Cejner, A. Tyłak, R. Dobrowolski, Adsorpcja Pd(II) na nanorurkach węglowych modyfikowanych monomerami zawierającymi azot, siarkę i fosfor, *Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej*, 2015

R. Dobrowolski, M. Cejner, A. Mróz, Krzemoorganiczne oraz polimerowe materiały z odwzorowaniem jonowym jako selektywne sorbenty jonów pierwiastków śladowych, *Nauka i Przemysł – Metody Spektroskopowe w Praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, 2015

R. Dobrowolski, A. Mróz, M. Cejner, J. Dobrzyńska, Adsorpcja jonów Pt(IV) na nanorurkach węglowych modyfikowanych grupami aminowymi, *Nauka i Przemysł – Metody Spektroskopowe w Praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, 2015

R. Dobrowolski, A. Mróz, Zastosowanie modyfikowanych nanorurek węglowych do adsorpcji jonów Pd(II), *Nauka i Przemysł – Metody Spektroskopowe w Praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, 2015

A. Mróz, R. Dobrowolski, *Utlenione nanorurki węglowe jako adsorbent jonów Ru(III)*, *Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie*, Lublin, 2014

R. Dobrowolski, M. Barczak, K. Michalak-Zwierz, A. Mróz, *Nanomateriały węglowe w zastosowaniach analitycznych*, *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Lublin, 2014

A. Mróz, M. Cejner, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, *Modyfikacja wielościennych nanorurek węglowych i ich zastosowanie do adsorpcji jonów Au(III)*, XVIII Konferencja Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie, Kraków, 2013

M. Cejner, A. Mróz, A. Tytłak, 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, Kraków, 2013

R. Dobrowolski, J. Dobrzyńska, A. Mróz, M. Otto, A. Tytłak, M. Cejner, *Zastosowanie nanomateriałów do rozdzielania i wzbogacania analitów w metodach spektrometrii atomowej*, recenzowane materiały pokonferencyjne, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 2013

A. Mróz, J. Dobrzyńska, M. Otto, R. Dobrowolski, *Adsorpcja jonów Pt(IV) na modyfikowanych wielościennych nanorurkach węglowych*, recenzowane materiały pokonferencyjne, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 2013

J. Dobrzyńska, A. Tytłak, A. Mróz, M. Otto, M. Barczak, R. Dobrowolski, *Adsorpcja jonów Pt(II) na mezoporowatych materiałach krzemoorganicznych*, recenzowane materiały pokonferencyjne, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 2013

M. Otto, A. Mróz, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, *Metrologiczne aspekty oznaczania niklu techniką dozowania zawiesiny węgla do atomizera elektrotermicznego spektrometru absorpcji atomowej*, recenzowane materiały pokonferencyjne, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 2013

A. Mróz, M. Cejner, J. Dobrzyńska, M. Otto, R. Dobrowolski, *Badanie adsorpcji jonów Au(III) na modyfikowanych nanorurkach węglowych*, recenzowane materiały pokonferencyjne, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 2013

#### **Postery:**

R. Olchowski, A. Mróz, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, Metrologiczne aspekty procedury oznaczania wybranych metali szlachetnych z wykorzystaniem wysokorozdzielczej absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym po wzbogaceniu na modyfikowanych nanorurkach węglowych, VII Ogólnopolska Konferencja „Chemometria i Metrologia w Analityce”, 2019, Poznań

R. Dobrowolski, A. Mróz, M. Cejner, J. Dobrzyńska, Adsorpcja jonów Pt(IV) na nanorurkach węglowych modyfikowanych grupami aminowymi, Nauka i Przemysł – Metody Spektroskopowe w Praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 2015, Lublin

A. Mróz, M. Cejner, Metale szlachetne w medycynie i farmacji, VI Lubelskie Sympozjum Doktorantów Nauk Farmaceutycznych wraz z Otwartym Seminarium Nauk o Życiu, 2015, Lublin

R. Dobrowolski, A. Mróz, Zastosowanie modyfikowanych nanorurek węglowych do adsorpcji jonów Pd(II), Nauka i Przemysł – Metody Spektroskopowe w Praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 2015, Lublin

A. Mróz, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, Preconcentration of Au(III) onto modified carbon nanotubes, XII Symposium Trace elements in the environment, 2014, Puławy

A. Mróz, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, Platinum determination in medical and environmental samples by GF AAS after preconcentration onto functionalized SBA-15, XII Symposium Trace elements in the environment, 2014, Puławy

A. Mróz, R. Dobrowolski, Nanorurki węglowe modyfikowane grupami aminowymi jako adsorbenty jonów Pt(IV), Ogólnopolska, Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki, 2014, Kraków

A. Mróz, M. Cejner, Adsorpcja jonów Ru(III) na utlenionych wielościennych nanorurkach węglowych, Ogólnopolska, Konferencja Studentów i Doktorantów Kierunki Przyrodnicze i Medyczne, 2014, Lublin

A. Mróz, M. Cejner, A. Bogusz, Zastosowanie modyfikowanych nanorurek węglowych w oczyszczaniu wód z jonów Pt(IV), Ogólnopolska, XII Konferencja Dla Miasta i Środowiska – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, 2014, Warszawa

- A. Mróz, M. Cejner, A. Bogusz, Zastosowanie nanorurek węglowych w analityce środowiskowej, Międzynarodowa Studencka Konferencja Naukowa Inżynieria Środowiska młodym okiem, 2014, Białystok
- A. Mróz, M. Cejner, A. Tytłak, R. Dobrowolski, Adsorpcja Pd(II) na nanorurkach węglowych modyfikowanych monomerami zawierającymi azot, siarkę i fosfor, Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej, 2014, Warszawa
- M. Cejner, A. Mróz, A. Tytłak, R. Dobrowolski Utlenianie nanorurek węglowych i ich zastosowanie w celu adsorpcji jonów Au(III), Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki, 2014, Kraków
- A. Mróz, R. Dobrowolski, Nanomateriały jako adsorbenty w analizie śladowej, Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 2014, Zawoja
- A. Mróz, R. Dobrowolski, Adsorpcja jonów Ru(III) na utlenionych nanorurkach węglowych, Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 2014, Zawoja
- A. Mróz, R. Dobrowolski, Adsorpcja jonów Pd(II) na modyfikowanych wielościennych nanorurkach węglowych, XXIII Poznańskie Konwersatorium Analitycznym Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków, 2014, Poznań
- A. Mróz, M. Cejner, A. Bogusz, Adsorpcja jonów platyny(II) na modyfikowanych nanorurkach węglowych, III Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii
- A. Mróz, M. Cejner, A. Tytłak, R. Dobrowolski, Zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych do adsorpcji jonów złota(III), Nowoczesne Metody Doświadczalne IV w Fizyce, Chemii i Inżynierii, Lublin, 2013
- 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, 2013, Lublin
- A. Mróz, M. Cejner, R. Dobrowolski, Badanie adsorpcji jonów Pd(II) na modyfikowanych nanorurkach węglowych, VI Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 2013
- R. Dobrowolski, J. Dobrzyńska, A. Mróz, M. Otto, A. Tytłak, M. Cejner, Zastosowanie nanomateriałów do rozdzielania i wzbogacania analitów w metodach spektrometrii atomowej, VI Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 2013
- M. Cejner, A. Mróz, A. Tytłak, R. Dobrowolski Badanie adsorpcji jonów Pt(II) na modyfikowanych nanorurkach węglowych, Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 2013, Łódź
- A. Mróz, M. Cejner, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, Modyfikacja wielościennych nanorurek węglowych i ich zastosowanie do adsorpcji jonów Au(III), XVIII Konferencja Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie, 2013, Kraków
- A. Mróz, M. Cejner, 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, 2013, Kraków
- A. Mróz, R. Dobrowolski, Modyfikacja wielościennych nanorurek węglowych i ich zastosowanie do wzbogacania jonów Pt(IV), 30 Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej PTChem, Augustów, 2013
- A. Mróz, M. Cejner, J. Dobrzyńska, M. Otto, R. Dobrowolski, Badanie adsorpcji jonów Au(III) na modyfikowanych nanorurkach węglowych, VI Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 2013

A. Mróz, J. Dobrzyńska, M. Otto, R. Dobrowolski, Adsorpcja jonów Pt(IV) na modyfikowanych wielościennych nanorurkach węglowych, XXII poznańskie konwersatorium analityczne Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków, Poznań, 2012

A. Mróz, J. Dobrzyńska, M. Otto, R. Dobrowolski, Oznaczanie platyny techniką dozowania zawiesiny jonitu do atomizera elektrotermicznego spektrometru AAS, XXI poznańskie konwersatorium analityczne Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków, Poznań, 2012

A. Mróz, J. Dobrzyńska, M. Otto, R. Dobrowolski, Wzbogacanie jonów Pt(IV) na jonitach Dowex 1-X8 i Purolite S-920 i jej oznaczanie techniką dozowania zawiesiny GF AAS, V Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 2012

A. Mróz, J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, Utlenianie wielościennych nanorurek węglowych oraz ich zastosowanie do wzbogacania jonów platyny(IV), 55 Zjazd PTChem i SITPChem, Białystok, 2012

R. Dobrowolski, J. Dobrzyńska, A. Mróz, M. Otto, Study of platinum(IV) adsorption onto modified SBA-15 with respect to analytical application, European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2012, XXth Slovak – Czech Spectroscopic Conference, Tatranska Lomnica, Słowacja, 2012



## Spis tabel

Tab. 1. Podział nanorurek węglowych. ....	19
Tab. 2. Sposoby funkcjonalizacji ścian bocznych. ....	32
Tab. 3. Zastosowanie CNTs w SPE analitów organicznych. ....	38
Tab. 4. Zastosowanie CNTs w SPE analitów nieorganicznych. ....	39
Tab. 5. Granice wykrywalności [ $\mu\text{g/L}$ ] oznaczania Pt, Pd, Ru i Au technikami spektroskopowymi (142). ....	47
Tab. 6. Temperatury topnienia i wrzenia Pt, Pd, Au i Ru (147). ....	48
Tab. 7. Linie emisyjne Pt, Pd, Ru i Au oraz linie emisyjne możliwych interferentów (143; 152). ....	50
Tab. 8. Niektóre jony interferujące podczas oznaczania Pt, Pd, Ru i Au techniką ICP MS (156). ....	53
Tab. 9. Przykłady zastosowania materiałów węglowych w technice SPE do wzbogacania Pt, Pd, Ru i Au. ....	62
Tab. 10. Przykłady zastosowania adsorbentów polimerowych w technice SPE do wzbogacania Pt, Pd, Ru i Au. ....	67
Tab. 11. Przykłady zastosowania adsorbentów krzemionkowych w technice SPE do wzbogacania Pt, Pd, Ru i Au. ....	71
Tab. 12. Przykłady zastosowania mikroorganizmów w technice SPE do wzbogacania jonów metali szlachetnych. ....	75
Tab. 13. Przykłady zastosowania techniki DLLME w analityce Pt, Pd, Ru i Au. ....	77
Tab. 14. Przykłady zastosowania techniki CPE w analityce Pt, Pd, Ru i Au. ....	80
Tab. 15. Program temperaturowy sekwencyjnego oznaczania Cd i Cr w próbkach biomasy techniką SS HR CS GF AAS (309). ....	94
Tab. 16. Przykłady zastosowania techniki SS HR CS GF AAS. ....	103
Tab. 17. Parametry aparaturowe stosowane w oznaczeniach techniką GF AAS przy użyciu spektrometru Varian SpectrAA 880Z. ....	113
Tab. 18. Programy temperaturowe stosowane w oznaczeniach techniką GF AAS przy użyciu spektrometru Varian SpectrAA 880Z. ....	114
Tab. 19. Parametry analityczne uzyskane podczas oznaczania Pt techniką GF AAS. ....	116
Tab. 20. Parametry analityczne uzyskane podczas oznaczania Pd techniką GF AAS. ....	116
Tab. 21. Parametry analityczne uzyskane podczas oznaczania Ru techniką GF AAS. ....	117
Tab. 22. Parametry analityczne uzyskane podczas oznaczania Au techniką GF AAS. ....	117
Tab. 23. Warunki mineralizacji wspomaganą energią mikrofalową CRMs i próbek geologicznych. ....	119
Tab. 24. Procentowa zawartość pierwiastków w modyfikowanych CNTs oznaczona metodą CHN. ....	120
Tab. 25. Parametry struktury porowatej nanorurek węglowych. ....	121
Tab. 26. Porównanie stosunków $I_G/I_D$ poszczególnych próbek nanorurek węglowych. ....	126
Tab. 27. Procentowa zawartość pierwiastków w modyfikowanych CNTs oznaczona metodą XPS. ....	128
Tab. 28. Zestawienie adsorbentów, pH początkowego roztworu i czasu adsorpcji zastosowanych do wzbogacania platyny, palladu, rutenu i złota. ....	184
Tab. 29. Programy temperaturowe stosowane w oznaczeniach Pt, Pd, Ru i Au z wykorzystaniem spektrometru HR CS GF AAS. ....	189

Tab. 30. Podstawowe parametry procedur analitycznych oznaczania Pt, Pd, Ru i Au z uwzględnieniem etapu wzbogacaniu na modyfikowanych CNTs.....	198
Tab. 31. Wartości niepewności standardowych związane z używaniem naczyń miarowych. ..	201
Tab. 32. Wartości niepewności standardowych związanych z odważanymi masami.....	202
Tab. 33. Wartości oznaczonych zawartości metali w odważkach CNTs oraz niepewności ich wyznaczenia w oparciu o krzywe kalibracyjne. ....	205
Tab. 34. Wartości niepewności standardowych związanych z oznaczeniem zawartości Pt, Pd, Ru i Au w odważkach CNTs.....	205
Tab. 35. Wartości średnie zawartości oznaczonych pierwiastków śladowych, wartości odchyień standardowych oraz względne niepewności powtarzalności. ....	206
Tab. 36. Wartości odniesienia, ich standardowe niepewności oraz uzyskane wartości oznaczeń pierwiastków śladowych z ich standardowymi niepewnościami oraz względne niepewności odzysku.....	207
Tab. 37. Dane dotyczące porównania wyniku pomiaru z wartością certyfikowaną. ....	207
Tab. 38. Wartości składników wejściowych xi oznaczania platyny zaprojektowaną procedurą analityczną oraz ich bezwzględne i względne wartości niepewności standardowych. ....	209
Tab. 39. Wartości składników wejściowych xi oznaczania palladu zaprojektowaną procedurą analityczną oraz ich bezwzględne i względne wartości niepewności standardowych. ....	210
Tab. 40. Wartości składników wejściowych xi oznaczania rutenu zaprojektowaną procedurą analityczną oraz ich bezwzględne i względne wartości niepewności standardowych. ....	211
Tab. 41. Wartości składników wejściowych xi oznaczania złota zaprojektowaną procedurą analityczną oraz ich bezwzględne i względne wartości niepewności standardowych. ....	212
Tab. 42. Oznaczone wartości zawartości Pt, Pd, Ru i Au w CRMs.....	213
Tab. 43. Wyniki oznaczeń zawartości Pt, Pd, Ru i Au w CRMs i próbkach rzeczywistych. ....	215

## Spis rysunków

Rys. 1. Pierwsze zdjęcia nanorurek węglowych: A) – L. Radushkevich (1952 r.), B) – S. Iijima (1991 r.) (1) (2).....	18
Rys. 2. Tworzenie się nanorurek węglowych.....	18
Rys. 3. Metody oczyszczania nanorurek węglowych. ....	21
Rys. 4. Rodzaje tlenowych grup funkcyjnych na utlenionej powierzchni CNTs a – karboksylowa, b – hydroksylowa, c – karbonylowa, d – eterowa, e – bezwodnikowa, f – laktonowa, g – laktolowa, h – chinonowa. ....	25
Rys. 5. Utlenienie CNTs. ....	27
Rys. 6. Podział metod funkcjonalizacji nanorurek węglowych. ....	30
Rys. 7. Sposoby funkcjonalizacji CNTs.....	30
Rys. 8. Amidowanie utlenionych CNTs.....	32
Rys. 9. Dekorowanie CNTs metalami. ....	35
Rys. 10. Publikacje dotyczące zastosowania CNTs w technice SPE (na podstawie webofknowledge.com). ....	37
Rys. 11. Migracja Pt i Pd w środowisku (131).....	45
Rys. 12. Schemat CPE. ....	79

Rys. 13. Schemat SLM. ....	82
Rys. 14. Schemat BLM. ....	84
Rys. 15. Schemat ELM. ....	85
Rys. 16. Schemat spektrometru HR CS GF AAS.....	86
Rys. 17. Triplet Mn uzyskany techniką HR CS GF AAS z roztworu wodnego zawierającego 10 ng Ni z zaznaczonymi zakresami liniowymi dla każdej linii atomowej (316). ....	90
Rys. 18. Widmo uzyskane dla 2,795 mg CRM (NIST SRM 1566a) (316). ....	91
Rys. 19. Sekwencyjna atomizacja Hg, Zn i Cr (316).....	93
Rys. 20. Porównanie widm uzyskanych dla: a) próbki mózgu (bez AuNP), b) 1% roztworu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , c) próbka mózgu (z AuNP), d) sygnał Au (odjęto widmo a od widma c) (310). ....	95
Rys. 21. Sygnały dla 1 ng Pb, 0,4 $\mu\text{g}$ Ni, 2,7 $\mu\text{g}$ Fe i 2,7 $\mu\text{g}$ Co uzyskane z a) roztworów wodnych, b) bezpośrednio z nanorurek węglowych. ....	97
Rys. 22. Wzory chemiczne związków stosowanych do modyfikacji CNTs.....	112
Rys. 23. Prostoliniowy zakres krzywej kalibracyjnej dla Pt uzyskany techniką GF AAS. ....	116
Rys. 24. Prostoliniowy zakres krzywej kalibracyjnej dla Pd uzyskany techniką GF AAS.....	116
Rys. 25. Prostoliniowy zakres krzywej kalibracyjnej dla Ru uzyskany techniką GF AAS.....	117
Rys. 26. Prostoliniowy zakres krzywej kalibracyjnej dla Au uzyskany techniką GF AAS.....	117
Rys. 27. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu dla CNTs. ....	122
Rys. 28. Widma FTIR niemodyfikowanych i utlenionych CNTs.....	123
Rys. 29. Widma FTIR modyfikowanych CNTs. ....	124
Rys. 30. Widma Ramana nanorurek węglowych. ....	125
Rys. 31. Widma przeglądowe XPS dla modyfikowanych CNTs. ....	127
Rys. 32. Szczegółowe widma XPS platyny zaadsorbowanej na powierzchni CNTs-EDA i CNTs-MPTMS.....	129
Rys. 33. Szczegółowe widma XPS złota zaadsorbowanego na powierzchni CNTs-8 i CNTs-EDA. ....	130
Rys. 34. Obrazy nanorurek węglowych wykonane metodą SEM: a) niemodyfikowane, b) CNTs-8, c) CNTs-14,5 (powiększenie 100000x).....	132
Rys. 35. Obrazy modyfikowanych nanorurek węglowych wykonane metodą SEM: a) CNTs-EDA, b) CNTs-APTES, c) CNTs-TMPED, d) CNTs-TMPDET, e) CNTs-MPTMS (powiększenie 50000x). ....	133
Rys. 36. Obrazy SEM i EDS nanorurek CNTs-8 uzyskanych w wyniku adsorpcji jonów Au(III). ....	134
Rys. 37. Obrazy SEM nanorurek CNTs-EDA uzyskanych w wyniku adsorpcji jonów Au(III). ....	135
Rys. 38. Obraz SEM nanorurek CNTs-8 uzyskanych w wyniku adsorpcji jonów Au(III) i odpowiadające mu zarejestrowane z dwóch różnych punktów widma EDS.....	135
Rys. 39. Obraz SEM nanorurek CNTs-APTES po adsorpcji jonów Pt(IV) i odpowiadająca mu mapa EDS rozkładu platyny. ....	136
Rys. 40. Zależność adsorpcji względnej jonów Pt(IV) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-8}}=4$ mg/L, $C_{\text{CNTs-14,5}}=4$ mg/L, $C_{\text{CNTs-EDA}}=80$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=80$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPED}}=125$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=125$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=50$ mg/L, $t=48$ godz., $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ . ....	139
Rys. 41. Zależność wartości pH równowagowego od pH początkowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Pt(IV) (linia czarna – brak zmiany wartości pH). ....	140
Rys. 42. Zależność adsorpcji względnej jonów Pt(II) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-EDA}}=20$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=20$	

mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPED}}=125$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=125$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=50$ mg/L, $t=48$ godz., $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	141
Rys. 43. Zależność adsorpcji względnej jonów Pd(II) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-EDA}}=20$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=20$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPED}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=50$ mg/L, $t=48$ godz., $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	142
Rys. 44. Zależność wartości pH równowagowego od pH początkowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Pd(II) (linia czarna – brak zmiany wartości pH).....	143
Rys. 45. Zależność adsorpcji względnej jonów Ru(III) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-8}}=2$ mg/L, $C_{\text{CNTs-14,5}}=2$ mg/L, $t=48$ godz., $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .....	144
Rys. 46. Zależność wartości pH równowagowego od pH początkowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Ru(III) (linia czarna – brak zmiany wartości pH).....	145
Rys. 47. Zależność adsorpcji względnej jonów Au(III) od wartości a) pH w stanie równowagi oraz b) pH początkowego dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-8}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-14,5}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-EDA}}=150$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=150$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=100$ mg/L, $t=48$ godz., $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	146
Rys. 48. Zależność wartości pH równowagowego od pH początkowego dla układu adsorpcyjnego zawierającego jony Au(III) (linia czarna – brak zmiany wartości pH). ....	147
Rys. 49. Adsorpcja względna jonów Pt(IV) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs; $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_f=0,05$ L, $C_{\text{CNTs-8}}=4$ mg/L, $C_{\text{CNTs-14,5}}=4$ mg/L, $C_{\text{CNTs-EDA}}=80$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=80$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPED}}=80$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=80$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=50$ mg/L, $\text{pH}_{\text{CNTutleniających}}=0,8$ , $\text{pH}_{\text{CNTmodyfikowanych}}=2$ , $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	149
Rys. 50. Adsorpcja względna jonów Pt(II) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs; $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_f=0,05$ L, $C_{\text{CNTs-EDA}}=20$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=20$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPED}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=100$ mg/L, $\text{pH}=2$ , $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	150
Rys. 51. Adsorpcja względna jonów Pd(II) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs; $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_f=0,05$ L, $C_{\text{CNTs-EDA}}=20$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=20$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPED}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=80$ mg/L, $\text{pH}=2$ , $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	151
Rys. 52. Adsorpcja względna jonów Ru(III) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs; $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_f=0,05$ L, $C=30$ mg/L, $\text{pH}=2$ , $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	152
Rys. 53. Adsorpcja względna jonów Au(III) w funkcji czasu dla układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs; $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_f=0,05$ L, $C_{\text{CNTs-8}}=10$ mg/L, $C_{\text{CNTs-14,5}}=10$ mg/L, $C_{\text{CNTs-EDA}}=200$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=200$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=200$ mg/L, $\text{pH}=2$ , $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	153
Rys. 54. Zależność adsorpcji jonów Pt(IV) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-8}}=70$ mg/L, $C_{\text{CNTs-14,5}}=70$ mg/L, $C_{\text{CNTs-EDA}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPED}}=250$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=250$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=80$ mg/L, $\text{pH}_{\text{CNTutleniających}}=0,8$ , $\text{pH}_{\text{CNTmodyfikowanych}}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	155
Rys. 55. Zależność adsorpcji jonów Pt(II) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-EDA}}=150$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=150$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPED}}=200$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=200$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=100$ mg/L, $\text{pH}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	156
Rys. 56. Zależność adsorpcji jonów Pd(II) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-EDA}}=80$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=80$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPED}}=180$ mg/L, $C_{\text{CNTs-TMPDET}}=180$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=100$ mg/L, $\text{pH}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .	158

Rys. 57. Zależność adsorpcji jonów Ru(III) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-8}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-14,5}}=100$ mg/L, $\text{pH}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	159
Rys. 58. Zależność adsorpcji jonów Au(III) od stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) dla badanych układów adsorpcyjnych; $C_{\text{CNTs-8}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-14,5}}=100$ mg/L, $C_{\text{CNTs-EDA}}=200$ mg/L, $C_{\text{CNTs-APTES}}=200$ mg/L, $C_{\text{CNTs-MPTMS}}=250$ mg/L, $\text{pH}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	160
Rys. 59. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pt(IV) na modyfikowanych CNTs; $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_r=0,05$ L, $\text{pH}_{\text{CNTutleniaonych}}=0,8$ , $\text{pH}_{\text{CNTmodyfikowanych}}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	162
Rys. 60. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pt(II) na modyfikowanych CNTs; $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_r=0,05$ L, $\text{pH}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	163
Rys. 61. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Pd(II) na modyfikowanych CNTs; $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_r=0,05$ L, $\text{pH}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	164
Rys. 62. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Ru(III) na utlenionych CNTs; $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_r=0,05$ L, $\text{pH}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	165
Rys. 63. Przebiegi izoterm adsorpcji jonów Au(III) na modyfikowanych CNTs, $m_{\text{CNTs}}=0,05$ g, $V_r=0,05$ L, $\text{pH}=2$ , $t_{\text{opt}}$ , $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	166
Rys. 64. Desorpcja platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(IV)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl; $m_{\text{CNTs}}=0,001$ g, $V_r=1$ mL, $A_{\text{CNTs-8}}=8,04$ mg/g, $A_{\text{CNTs-14,5}}=5,37$ mg/g, $A_{\text{CNTs-EDA}}=45,9$ mg/g, $A_{\text{CNTs-APTES}}=62,5$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPED}}=77,1$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=81,6$ mg/g, $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=48,9$ mg/g, $t=24$ godz., $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	168
Rys. 65. Desorpcja platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl; $m_{\text{CNTs}}=0,001$ g, $V_r=1$ mL, $A_{\text{CNTs-EDA}}=24,6$ mg/g, $A_{\text{CNTs-APTES}}=17,1$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPED}}=87,9$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=93,0$ mg/g, $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=45,5$ mg/g, $t=24$ godz., $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	169
Rys. 66. Desorpcja palladu (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Pd(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl; $m_{\text{CNTs}}=0,001$ g, $V_r=1$ mL, $A_{\text{CNTs-EDA}}=23,5$ mg/g, $A_{\text{CNTs-APTES}}=24,0$ , $A_{\text{CNTs-TMPED}}=87,9$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=87,9$ mg/g, $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=91,6$ mg/g, $t=24$ godz., $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	170
Rys. 67. Desorpcja rutenu (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Ru(III)) z utlenionych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl; $m_{\text{CNTs}}=0,001$ g, $V_r=1$ mL, $A_{\text{CNTs-8}}=17,0$ mg/g, $A_{\text{CNTs-14,5}}=20,4$ mg/g, $t=24$ godz., $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	171
Rys. 68. Desorpcja złota (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Au(III)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HCl; $m_{\text{CNTs}}=0,001$ g, $V_r=1$ mL, $A_{\text{CNTs-8}}=4,73$ mg/g, $A_{\text{CNTs-14,5}}=4,84$ mg/g, $A_{\text{CNTs-EDA}}=49,1$ mg/g, $A_{\text{CNTs-APTES}}=49,5$ mg/g, $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=72,5$ mg/g, $t=24$ godz., $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	171
Rys. 69. Desorpcja platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(IV)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu $\text{HNO}_3$ ; $m_{\text{CNTs}}=0,001$ g, $V_r=1$ mL, $A_{\text{CNTs-8}}=8,04$ mg/g, $A_{\text{CNTs-14,5}}=5,37$ mg/g, $A_{\text{CNTs-EDA}}=45,9$ mg/g, $A_{\text{CNTs-APTES}}=62,5$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPED}}=77,1$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=81,6$ mg/g, $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=48,9$ mg/g, $t=24$ godz., $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	172
Rys. 70. Desorpcja platyny (zaadsorbowanej z roztworów zawierających jony Pt(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu $\text{HNO}_3$ ; $m_{\text{CNTs}}=0,001$ g, $V_r=1$ mL, $A_{\text{CNTs-EDA}}=24,6$ mg/g, $A_{\text{CNTs-APTES}}=17,1$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPED}}=87,9$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=93,0$ mg/g, $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=45,5$ mg/g, $t=24$ godz., $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	173
Rys. 71. Desorpcja palladu (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Pd(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu $\text{HNO}_3$ ; $m_{\text{CNTs}}=0,001$ g, $V_r=1$ mL, $A_{\text{CNTs-8}}=8,04$ mg/g, $A_{\text{CNTs-14,5}}=5,37$ mg/g, $A_{\text{CNTs-EDA}}=45,9$ mg/g, $A_{\text{CNTs-APTES}}=62,5$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPED}}=77,1$ mg/g, $A_{\text{CNTs-TMPDET}}=81,6$ mg/g, $A_{\text{CNTs-MPTMS}}=48,9$ mg/g, $t=24$ godz., $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ .	173

EDA=23,5 mg/g, A <sub>CNTS-APTES</sub> =24,0, A <sub>CNTS-TMPED</sub> = 87,9 mg/g, A <sub>CNTS-TMPDET</sub> =87,9 mg/g, mg/g, A <sub>CNTS-MPTMS</sub> =91,6 mg/g, t=24 godz., T=25±0,5°C. ....	174
Rys. 72. Desorpcja rutenu (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Ru(III)) z utlenionych CNTs w funkcji stężenia roztworu HNO <sub>3</sub> ; m <sub>CNTS</sub> =0,001 g, V <sub>r</sub> =1 mL, A <sub>CNTS-8</sub> =17,0 mg/g, A <sub>CNTS-14,5</sub> =20,4 mg/g, t=24 godz., T=25±0,5°C. ....	175
Rys. 73. Desorpcja złota (zaadsorbowanego z roztworów zawierających jony Pd(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu HNO <sub>3</sub> ; m <sub>CNTS</sub> =0,001 g, V <sub>r</sub> =1 mL, A <sub>CNTS-8</sub> =4,73 mg/g, A <sub>CNTS-14,5</sub> =4,84 mg/g, A <sub>CNTS-EDA</sub> =49,1 mg/g, A <sub>CNTS-APTES</sub> =49,5 mg/g, A <sub>CNTS-MPTMS</sub> =72,5 mg/g, t=24 godz., T=25±0,5°C. ....	175
Rys. 74. Desorpcja platyny (zaadsorbowana w postaci jonów Pt(IV)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika; m <sub>CNTS</sub> =0,001 g, V <sub>r</sub> =1 mL, A <sub>CNTS-8</sub> =8,04 mg/g, A <sub>CNTS-14,5</sub> =5,37 mg/g, A <sub>CNTS-EDA</sub> =45,9 mg/g, A <sub>CNTS-APTES</sub> =62,5 mg/g, A <sub>CNTS-TMPED</sub> = 77,1 mg/g, A <sub>CNTS-TMPDET</sub> =81,6 mg/g, A <sub>CNTS-MPTMS</sub> =48,9 mg/g, t=24 godz., T=25±0,5°C. ....	176
Rys. 75. Desorpcja platyny (zaadsorbowana w postaci jonów Pt(II)) z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika; m <sub>CNTS</sub> =0,001 g, V <sub>r</sub> =1 mL, A <sub>CNTS-EDA</sub> =24,6 mg/g, A <sub>CNTS-APTES</sub> =17,1 mg/g, A <sub>CNTS-TMPED</sub> = 87,9 mg/g, A <sub>CNTS-TMPDET</sub> =93,0 mg/g, A <sub>CNTS-MPTMS</sub> =45,5 mg/g, t=24 godz., T=25±0,5°C. ....	177
Rys. 76. Desorpcja palladu z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika; m <sub>CNTS</sub> =0,001 g, V <sub>r</sub> =1 mL, A <sub>CNTS-EDA</sub> =23,5 mg/g, A <sub>CNTS-APTES</sub> =24,0, A <sub>CNTS-TMPED</sub> = 87,9 mg/g, A <sub>CNTS-TMPDET</sub> =87,9 mg/g, mg/g, A <sub>CNTS-MPTMS</sub> =91,6 mg/g, t=24 godz., T=25±0,5°C. ....	178
Rys. 77. Desorpcja rutenu z utlenionych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika; m <sub>CNTS</sub> =0,001 g, V <sub>r</sub> =1 mL, A <sub>CNTS-8</sub> =17,0 mg/g, A <sub>CNTS-14,5</sub> =20,4 mg/g, t=24 godz., T=25±0,5°C. ....	178
Rys. 78. Desorpcja złota z modyfikowanych CNTs w funkcji stężenia roztworu tiomocznika; m <sub>CNTS</sub> =0,001 g, V <sub>r</sub> =1 mL, A <sub>CNTS-8</sub> =4,73 mg/g, A <sub>CNTS-14,5</sub> =4,84 mg/g, A <sub>CNTS-EDA</sub> =49,1 mg/g, A <sub>CNTS-APTES</sub> =49,5 mg/g, A <sub>CNTS-MPTMS</sub> =72,5 mg/g, t=24 godz., T=25±0,5°C. ....	179
Rys. 79. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Pt(IV) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs. ....	180
Rys. 80. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Pt(II) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs. ....	181
Rys. 81. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Pd(II) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs. ....	181
Rys. 82. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Ru(III) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających utlenione CNTs. ....	182
Rys. 83. Zależność stężeń równowagowych vs. stężeń początkowych jonów Au(III) dla stosowanych układów adsorpcyjnych zawierających modyfikowane CNTs. ....	183
Rys. 84. Schemat opracowanej procedury oznaczania śladowych ilości Pt, Pd, Ru i Au z uwzględnieniem etapu wzbogacania na modyfikowanych CNTs. ....	184
Rys. 85. Krzywe pirolizy (T <sub>atomizacji</sub> =2600°C) i atomizacji (T <sub>pirolizy</sub> =1600°C) platyny dla próbki CNTs zawierającej 4 µg/g Pt. Absorbancje zostały znormalizowane do 1 mg CNTs. ....	186
Rys. 86. Krzywe pirolizy (T <sub>atomizacji</sub> =2200°C) i atomizacji (T <sub>pirolizy</sub> =1200°C) palladu dla próbki CNTs zawierającej 2 µg/g Pd. Absorbancje zostały znormalizowane do 1 mg CNTs. ....	186
Rys. 87. Krzywe pirolizy (T <sub>atomizacji</sub> =2750°C) i atomizacji (T <sub>pirolizy</sub> =1800°C) rutenu dla próbki CNTs zawierającej 2 µg/g Ru. Absorbancje zostały znormalizowane do 1 mg CNTs. ....	187
Rys. 88. Krzywe pirolizy (T <sub>atomizacji</sub> =2100°C) i atomizacji (T <sub>pirolizy</sub> =1100°C) złota dla próbki CNTs zawierającej 1 µg/g Au. Absorbancje zostały znormalizowane do 1 mg CNTs. ....	187

Rys. 89. Porównanie sygnałów dla 0,2 ng Au zawartego w roztworze wodnym, $T_{\text{pirolizy}}=1100^{\circ}\text{C}$ i $T_{\text{atomizacji}}=2100^{\circ}\text{C}$ . .....	188
Rys. 90. Widmo próbki CNTs zawierających Pd po odjęciu widma interferenta (Fe). .....	190
Rys. 91. Widmo próbki CNTs zawierającego ok. 1 ng Au po odjęciu widma CNTs bez zaadsorbowanych jonów Au(III) (matrycy).....	191
Rys. 92. Porównanie kształtu sygnałów analitycznych Pt zawartej w roztworze wodnym ( $m_{\text{Pt}}=4\text{ng}$ ) oraz w CNTs ( $m_{\text{Ru}}=4,2\text{ng}$ ); $T_{\text{spopielania}}=1600^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{atomizacji}}=2600^{\circ}\text{C}$ . Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102).....	193
Rys. 93. Porównanie kształtu sygnałów analitycznych Pd zawartego w roztworze wodnym ( $m_{\text{Pd}}=0,5\text{ng}$ ) oraz w CNTs ( $m_{\text{Pd}}=0,5\text{ng}$ ); $T_{\text{spopielania}}=1200^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{atomizacji}}=2250^{\circ}\text{C}$ . Do akwizycji sygnału absorbancji użyto pikseli z zakresu 94–110.....	193
Rys. 94. Porównanie kształtu sygnałów analitycznych Ru zawartego w roztworze wodnym ( $m_{\text{Ru}}=2\text{ng}$ ) oraz w CNTs ( $m_{\text{Ru}}=2\text{ng}$ ); $T_{\text{spopielania}}=1800^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{atomizacji}}=2750^{\circ}\text{C}$ . Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102).....	194
Rys. 95. Porównanie kształtu sygnałów analitycznych Au zawartego w roztworze wodnym ( $m_{\text{Au}}=0,4\text{ng}$ ) oraz w CNTs ( $m_{\text{Au}}=0,42\text{ng}$ ); $T_{\text{spopielania}}=1100^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{atomizacji}}=2100^{\circ}\text{C}$ . Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102). .....	194
Rys. 96. Porównanie przebiegu krzywych kalibracyjnych Pt uzyskanych dla wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych. Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102). .....	195
Rys. 97. Porównanie przebiegu krzywych kalibracyjnych Pd uzyskanych dla wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych. Do akwizycji sygnału absorbancji użyto pikseli z zakresu 94–110. ....	196
Rys. 98. Porównanie przebiegu krzywych kalibracyjnych Ru uzyskanych dla wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych. Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102). .....	196
Rys. 99. Porównanie przebiegu krzywych kalibracyjnych Au uzyskanych dla wodnych roztworów wzorcowych oraz wzorców stałych. Do akwizycji sygnału absorbancji użyto 3 pikseli (100–102). .....	197
Rys. 100. Źródła niepewności oznaczania metali szlachetnych techniką dozowania ciała stałego HR CS GF AAS.....	200
Rys. 101. Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości platyny.....	209
Rys. 102. Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości palladu.....	210
Rys. 103. Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości rutenu.....	211
Rys. 104. Procentowy udział składników niepewności w niepewności złożonej zawartości złota. ....	212