



You have downloaded a document from  
**RE-BUŚ**  
repository of the University of Silesia in Katowice

**Title:** Nanorurki węglowe w zateżaniu i oznaczaniu pierwiastków śladowych techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej

**Author:** Robert Skorek

**Citation style:** Skorek Robert. (2014). Nanorurki węglowe w zateżaniu i oznaczaniu pierwiastków śladowych techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI

Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Zakład Chemii Analitycznej

PRACA DOKTORSKA

**Nanorurki węglowe w zateżaniu i oznaczaniu  
pierwiastków śladowych techniką rentgenowskiej  
spektrometrii fluorescencyjnej**

Robert Skorek

Promotor: dr hab. Rafał Sitko, prof. UŚ

Promotor pomocniczy: dr Beata Zawisza

Katowice 2014



*Składam najserdeczniejsze podziękowania dla  
Dr hab. prof. UŚ Rafała Sitko oraz Dr Beaty Zawiszy  
za ogromną życzliwość i poświęcony czas  
oraz za wiele cennych uwag i pomocnych wskazówek  
udzielanych podczas realizacji niniejszej pracy badawczej.*



*Serdecznie dziękuję  
Żonie, Moim Rodzicom oraz Teściom  
za cierpliwość i wsparcie  
podczas pisania niniejszej pracy.*



## Spis treści

1. Wstęp.....	9
2. Cel pracy .....	11
3. Część literaturowa .....	13
<b>3.1. Analiza śladowa i metody zateżania pierwiastków .....</b>	<b>13</b>
3.1.1. Przegląd metod zateżania pierwiastków.....	14
<b>3.2. Przegląd podstawowych i nowo odkrytych odmian węgla .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3. Nanorurki węglowe .....</b>	<b>23</b>
3.3.1. Synteza i zastosowanie nanorurek węglowych.....	23
3.3.2. Zastosowanie nanorurek węglowych w nieorganicznej analizie śladowej.....	24
<b>3.4. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna .....</b>	<b>35</b>
3.4.1. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materia.....	37
3.4.2. Natężenie promieniowania fluorescencyjnego.....	41
3.4.3. Technika WDXRF oraz EDXRF .....	46
3.4.4. Zastosowanie techniki XRF.....	49
4. Część eksperymentalna .....	51
<b>4.1. Odczynniki i aparatura .....</b>	<b>51</b>
<b>4.2. Przygotowanie i charakterystyka nanorurek węglowych.....</b>	<b>53</b>
4.2.1. Utlenienie nanorurek węglowych.....	53
4.2.2. Pomiary SEM/EDS .....	54
4.2.3. Spektroskopia w podczerwieni.....	55
4.2.4. Metoda miareczkowa (Boehma).....	56
<b>4.3. Procedura zateżania z wykorzystaniem nanorurek węglowych .....</b>	<b>59</b>
4.3.1. Przygotowanie zawiesiny nanorurek.....	59
4.3.2. Procedura zateżania pierwiastków śladowych.....	59
<b>4.4. Pomiar techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej.....</b>	<b>63</b>
<b>4.5. Czynniki wpływające na sorpcję jonów metali na nanorurkach węglowych .....</b>	<b>67</b>
4.5.1. Wpływ pH.....	67
4.5.2. Wpływ środków powierzchniowo czynnych.....	75
4.5.3. Wpływ odczynnika kompleksującego.....	82
4.5.4. Wpływ ilości roztworu APDC.....	87
4.5.5. Wpływ ilości nanorurek węglowych .....	89
4.5.6. Wpływ objętości próbki .....	93



4.5.7. Wpływ czasu prowadzenia sorpcji.....	95
4.5.8. Podsumowanie.....	97
<b>4.6. Walidacja metody analitycznej.....</b>	<b>99</b>
4.6.1. Zakres liniowości i czułość metody.....	99
4.6.2. Granice wykrywalności i oznaczalności.....	102
4.6.3. Współczynniki wzbogacenia.....	106
4.6.4. Odzysk.....	108
4.6.5. Wpływ pierwiastków matrycowych.....	109
4.6.6. Precyzja.....	115
4.6.7. Poprawność.....	117
<b>5. Wnioski .....</b>	<b>123</b>
<b>6. Streszczenie.....</b>	<b>125</b>
<b>7. Bibliografia .....</b>	<b>127</b>
<b>8. Załączniki.....</b>	<b>139</b>
A. Curriculum vitae.....	139
B. Wykaz publikacji.....	140
C. Wykaz konferencji naukowych.....	141
D. Publikacje związane z tematyką pracy doktorskiej.....	143

Nanorurki węglowe z uwagi na ciekawe właściwości fizykochemiczne znalazły wiele zastosowań w różnych dziedzinach badawczych, m.in. w analityce związków nieorganicznych i organicznych. Dzięki dużej powierzchni właściwej, powtarzalnej i jednolitej strukturze oraz obojętności chemicznej, nanorurki węglowe są powszechnie stosowane jako sorbent w śladowej analizie chemicznej. Ponadto ich właściwości sorpcyjne mogą zostać zwiększone poprzez zastosowanie dodatkowych odczynników lub chemiczne zmodyfikowanie powierzchni.

Oznaczanie pierwiastków śladowych, zateżonych przy użyciu nanorurek węglowych, odbywa się najczęściej w połączeniu z techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) lub spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), gdzie konieczne jest zastosowanie etapu elucji zaadsorbowanych pierwiastków. Dotychczas nanorurki węglowe nie były stosowane w połączeniu z techniką spektrometrii rentgenowskiej. Technika ta umożliwia badanie próbek stałych, a więc i pominięcie etapu wymywania pierwiastków i w związku z tym uzyskanie wyników obarczonych mniejszym błędem.

W ramach niniejszych badań opracowano metodę zateżania i oznaczania pierwiastków śladowych z wykorzystaniem nanorurek węglowych oraz techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej, zarówno z dyspersją energii (EDXRF) jak i z dyspersją długości fal (WDXRF). W pracy zastosowano wielościenne nanorurki węglowe, modyfikowane poprzez utworzenie tlenowych grup funkcyjnych w procesie utlenienia stężonym kwasem azotowym(V). Sprawdzono wpływ środowiska, dodatku odczynnika chelatującego oraz środków powierzchniowo czynnych na sorpcję jonów metali.

W ramach niniejszej pracy podjęto współpracę z następującymi, krajowymi i zagranicznymi ośrodkami badawczymi:

- Zakład Chemii Analitycznej Uniwersytetu w Gironie (<http://www.udg.edu>) - El Departament de Química, Universitat de Girona,
- Instytut Nauk o Ziemi w Barcelonie (<http://www.ija.csic.es>) - El Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera (ICTJA),
- Główny Instytut Górnictwa w Katowicach (<http://www.gig.eu>),
- Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach (<http://www.imz.gliwice.pl>).

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w publikacjach [1, 2, 3, 4].



## Cel pracy

Nanomateriały węglowe odgrywają bardzo ważną rolę we współczesnej chemii. Niniejsza praca poświęcona została opracowaniu nowych metod wykorzystujących nanorurki węglowe jako sorbent do zateżnienia wybranych pierwiastków przed ich oznaczeniem za pomocą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF).

Celem pracy było:

- opracowanie metod dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej z użyciem nanorurek węglowych (MWCNT),
- otrzymanie, charakterystyka i zastosowanie utlenionych nanorurek węglowych (o-MWCNT) do zateżnienia Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se i Pb,
- modyfikacja procesu sorpcji wybranych metali na o-MWCNT, poprzez zastosowanie odczynnika chelatującego (APDC),
- przebadanie czynników wpływających na sorpcję jonów metali na nanorurkach węglowych,
- walidacja i zastosowanie opracowanych metod do oznaczania wybranych pierwiastków w wodach wodociągowych, mineralnych i ściekach.

## Wykaz skrótów stosowanych w pracy

- APDC – piroolidynoditiokarbaminian amonu (*1-pyrrolidinecarbodithioic acid, ammonium salt*),
- AAS – atomowa spektrometria absorpcyjna (*atomic absorption spectroscopy*),
- DLLME – mikroekstrakcja z trójskładnikowym układem rozpuszczalników (*dispersive liquid–liquid microextraction*),
- EDXRF – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii (*energy dispersive x-ray fluorescence*),
- ICP-MS – spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (*inductively coupled plasma mass spectrometry*),
- ICP-OES – spektrometria emisji optycznej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*),
- F-AAS – płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna (*flame atomic absorption spectroscopy*),
- FT-IR – spektroskopia w podczerwieni z wykorzystaniem transformacji Fouriera (*Fourier transform infrared spectroscopy*),
- LLE – ekstrakcja typu ciecz-ciecz (*liquid-liquid extraction*),
- LOD – granica wykrywalności (*limit of detection*),
- LOQ – granica oznaczalności (*limit of quantification*),
- LPME – mikroekstrakcja typu ciecz-ciecz (*liquid phase micro extraction*),
- MWCNT – nanorurki węglowe wielościenne (*multi walled carbon nanotubes*),
- o-MWCNT – utlenione nanorurki węglowe wielościenne (*oxidized multi walled carbon nanotubes*),
- P-EDXRF – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii i polaryzacją promieniowania (*polarized energy dispersive X-ray fluorescence*),
- PZC – punkt zerowego ładunku (*point of zero charge*),
- ppm – część na milion (*parts per million; 1 ppm = 1 μg mL<sup>-1</sup>*),
- RMS/RSD – resztkowe odchylenie standardowe (*root of the mean square lub residual standard deviation*),
- SDME – mikroekstrakcja do pojedynczej kropli rozpuszczalnika (*single drop microextraction*),
- SFODME – mikroekstrakcja do pływającej na powierzchni roztworu kropli rozpuszczalnika organicznego (*solidified floating organic drop microextraction*),
- SEM/EDS – skaningowy mikroskop elektronowy z mikroanalizą rentgenowską (*scanning electron microscope with energy dispersive spectrometer*),
- SPE – ekstrakcja do fazy stacjonarnej (*solid phase extraction*),
- SWCNT – nanorurki węglowe jednościenne (*single walled carbon nanotubes*),
- TXRF – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z całkowitym odbiciem wiązki padającej (*total reflection x-ray fluorescence*),
- WDXRF – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją długości fal (*wavelength dispersive x-ray fluorescence spectroscopy*),
- XRF – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (*x-ray fluorescence spectroscopy*).

## Część literaturowa

### 3.1. Analiza śladowa i metody zateżenia pierwiastków

Pierwiastki śladowe mogą być obecne w przyrodzie w postaci związków naturalnie występujących w skorupie ziemskiej lub pochodzić z zanieczyszczeń antropogenicznych takich jak transport, rolnictwo czy przemysł. Określenie poziomu ich stężeń w glebach, żywności, wodach czy lekach ma bardzo duże znaczenie w ochronie środowiska. Wpływ wielu z nich na organizmy żywe nie jest bowiem obojętny. Niewielkie ilości takich pierwiastków jak: chrom, mangan, żelazo, kobalt czy cynk stanowią ważne mikroelementy, niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Jednak zbyt duża ich dawka może być szkodliwa lub powodować działanie toksyczne [5]. Biologiczna rola mikroelementów została szeroko opisana w literaturze, przykładowe prace dedykowane pierwiastkom oznaczanym w niniejszej pracy przedstawiono w tab. 3.1.1.

Tab.3.1.1. Wykaz pierwiastków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych

mikroelement	rola w organizmach żywych	poz. lit.
Cr	metabolizm	[6]
Mn	składnik wielu enzymów	[7]
Fe	hemoglobina	[8]
Co	składnik witaminy B12	[9]
Cu	enzymy, metabolizm	[10]
Zn	przeciwutleniacz	[11]
Se	przeciwutleniacz	[12]

Selen jest jednym z nielicznych pierwiastków, dla którego poziom zapotrzebowania (około 40 µg/dzień) jest tylko nieznacznie niższy niż dawka szkodliwa (>400 µg/dzień) [13]. Toksyczność wielu z tych pierwiastków zależy także od form, w jakich występują one w przyrodzie. Chrom(III) jest niezbędnym składnikiem odżywczym, podczas gdy związki chromu(VI) są wysoce toksyczne i mutagenne [14]. Również selen(VI) jest znacznie bardziej toksyczny niż Se(IV). Pierwiastek ten występuje najczęściej w postaci selenianów(IV):  $\text{SeO}_3^{2-}$ , selenianów(VI):  $\text{SeO}_4^{2-}$  oraz różnych form organicznych (np. selenometionina lub selenocysteina) [15]. Obszerny przegląd danych dotyczących wpływu pierwiastków na organizmy żywe można znaleźć w następujących pracach przeglądowych: [16, 17].

Oznaczanie pierwiastków śladowych w materiałach środowiskowych jest złożonym procesem, obejmującym zarówno właściwe pobranie próbki, jej obróbkę fizyczną i chemiczną (w tym m.in. mineralizację), pomiar stężenia oraz wykonanie niezbędnych obliczeń i oceny zebranych danych.

Do najczęściej stosowanych technik pomiarowych wykorzystywanych w analizie śladowej zaliczyć można: emisyjną spektrometrię ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), spektrometrię mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS), atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją w płomieniu (F-AAS) oraz atomizacją elektrotermiczną (ET-AAS), neutronową analizę aktywacyjną (INAA), chromatografię jonową (IC) oraz metody elektrochemiczne. Dokładną charakterystykę różnych technik instrumentalnych znaleźć można w następujących pracach przeglądowych: [18, 19].

Ze względu na bardzo niskie stężenia niektórych pierwiastków oraz skomplikowane matryce próbek środowiskowych, ich bezpośrednie oznaczenie może sprawić trudności. Dlatego niezbędne jest zastosowanie metod zateżenia lub oddzielenia analitu od składników matrycy próbki w celu ich poprawnego oznaczenia i eliminacji błędów.

### 3.1.1. Przegląd metod zateżenia pierwiastków

Wszystkie znane metody wzbogacania pierwiastków śladowych można podzielić na: zautomatyzowane (*on-line*) oraz klasyczne (*off-line*). Zateżanie *on-line* odbywa się tuż przed właściwym pomiarem, najczęściej w układzie zamkniętym. Pozwala to na zwiększenie precyzji i dokładności pomiarów, ograniczenie ilości zużytej próbki, a także eliminację ryzyka jej zanieczyszczenia [20]. Przykładem zastosowania metody *on-line* w praktyce może być sprzężenie chromatografu cieczowego ze spektrometrem ICP-MS, opisane w pracy [21]. W przypadku, gdy niezbędne jest uzyskanie wyższego współczynnika zateżenia analitu, stosuje się metody *off-line*, wymagające jednak większej ilości badanej próbki [22]. Do najczęściej stosowanych technik zateżenia w analityce zaliczyć można współstrącenie, metody elektrochemiczne, ekstrakcję typu ciec-z-ciecz (LLE), ekstrakcję do fazy stałej (SPE), a także wymianę jonową [23].

Metoda zateżenia poprzez **strącanie i współstrącanie** polega na tworzeniu nierozpuszczalnych związków. Zjawisko współstrącania ma zastosowanie wtedy, gdy nie ma możliwości bezpośredniego strącania oznaczanego pierwiastka ze względu na jego niskie stężenie w próbce, a więc brak możliwości przekroczenia iloczynu rozpuszczalności. Analit zostaje wtedy strącony wraz z osadem dodanej substancji. Ważne jest, aby powstały osad ze współstrąconym analitem można było łatwo oddzielić od roztworu matrycy, stosując proste techniki rozdzielania, jak: sączenie, odwirowanie i przemywanie osadu. Do współstrącania stosowane są różne związki nieorganiczne, np.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  lub organiczne, np. 8-hydroksychinolina czy piroolidynoditiokarbaminian amonu. Po wytrąceniu osadu roztwarza się go w niewielkiej ilości odpowiedniego odczynnika, np. HCl [22, 24]. Strącanie i współstrącanie jest chętnie stosowane do zateżenia pierwiastków i ich oznaczania techniką XRF. Osad wówczas nie jest roztwarzany a jedynie osadzany na sączku poprzez proste sączenie analizowanego roztworu [25, 26].

Wyróżnić można również zateżanie **metodami elektrochemicznymi**, polegające na zastosowaniu procesu elektrolizy, podczas którego prąd płynący przez ogniwo elektrochemiczne powoduje zajście reakcji utleniania i redukcji. Najczęściej stosowane są elektrody grafitowe i platynowe. Zateżanie elektrochemiczne charakteryzuje się uzyskaniem dobrych odzysków, niskim kosztem i łatwością wykonania oraz dobrą selektywnością. Elektrozateżanie stosowane jest w połączeniu z technikami ICP-OES, ICP-MS, F-AAS i ET-AAS [22, 27, 28, 29].

W technice XRF elektroda z osadzonymi pierwiastkami może być bezpośrednio analizowana bez konieczności przeprowadzania analizów do roztworu [30].

**Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz** polega na dyfuzji badanego składnika pomiędzy dwiema niemieszającymi się fazami ciekłymi: wodną i organiczną. Po dodaniu do badanej próbki niemieszającego się z wodą rozpuszczalnika organicznego i intensywnym wytrząsaniu, oznaczany składnik przechodzi do fazy organicznej, w której jest znacznie lepiej rozpuszczalny niż w wodzie. Najczęściej stosowaną metodą jest tworzenie obojętnych chelatów metali, które następnie przechodzą z fazy wodnej do fazy organicznej (np. oznaczanie ołowiu z zastosowaniem ditazonu) [23, 31]. W ostatnich latach coraz częściej stosowana jest zminiaturyzowana wersja ekstrakcji – mikroekstrakcja typu ciecz-ciecz (LPME), którą charakteryzuje znaczące obniżenie kosztów, wysoki współczynnik zaęźenia a także niskie zużycie odczynników. Wyróżnić tu można mikroekstrakcję z użyciem jednej kropli ekstrahentu (SDME), z wykorzystaniem włókna porowatego, gdzie ekstrahent otoczony jest membraną (HF-LPME), z trójskładnikowym układem rozpuszczalników (DLLME) oraz pływającą na powierzchni roztworu kroplą rozpuszczalnika organicznego (SFODME). Dokładną charakterystykę wymienionych technik mikroekstrakcji w fazie ciekłej można znaleźć w pracy przeglądowej [32]. Do ekstrakcji często stosowana jako rozpuszczalnik jest także ciecz jonowa, jak np. w pracy [33]. Techniki LPME znalazły również zastosowanie w ostatnich latach do oznaczania pierwiastków śladowych i ultraśladowych technikami EDXRF i TXRF [34, 35, 36].

**Ekstrakcja do fazy stacjonarnej (SPE)** jest szeroko stosowaną metodą zaęźania i wydzielania analitu z różnych rodzajów próbek biologicznych czy środowiskowych. Metoda ta polega na migracji analitu z fazy wodnej do centrów aktywnych fazy stałej. Klasyczną ekstrakcję do fazy stałej przeprowadza się z użyciem złoża sorbentu umieszczonego w kolumnkach ekstrakcyjnych wykonanych ze szkła lub tworzywa sztucznego. Podczas przepuszczania badanej próbki przez kolumnkę oznaczane jony zostają zaadsorbowane na powierzchni stałego sorbentu. W kolejnym etapie analizy następuje wymycie zaadsorbowanego analitu poprzez zastosowanie określonego eluentu. Do najczęściej stosowanych sorbentów zaliczyć można żel krzemionkowy, żywice jonowymienne, kopolimery na bazie węgla, zeolity, pianki poliuretanowe, różne odmiany węgla (węgiel aktywny, fulereny, nanorurki węglowe) czy materiały biologiczne (grzyby, bakterie, algi). Najczęściej stosowanymi eluentami są rozcieńczone kwasy nieorganiczne (HCl, HNO<sub>3</sub>) i rozpuszczalniki organiczne (np. etanol) [22, 23, 37, 38]. Od początku XXI wieku coraz większą popularność zyskuje zminiaturyzowana wersja ekstrakcji – mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME). Wykorzystuje się w niej adsorbent osadzony na włóknie stalowym lub szklanym. Technika ta jest wykorzystana głównie w chromatografii do rozdzielania związków organicznych, jej zastosowanie opisano m.in. w pracach [39, 40, 41]. Inną odmianą SPE jest ekstrakcja dyspersyjna, w której stały sorbent rozpraszany jest w całej objętości próbki. Po przeprowadzeniu procesu sorpcji następuje oddzielenie stałego sorbentu od ciekłej próbki na drodze sączenia, wirowania lub przez zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego (w przypadku sorbentów o właściwościach magnetycznych). Ten rodzaj ekstrakcji zastosowano w niniejszej pracy.

Do najczęściej stosowanych sorbentów zaliczyć można **żywice jonowymienne**. Charakteryzują się one dobrą zdolnością adsorpcji pierwiastków dzięki dużej powierzchni uzyskanej poprzez poprzeczne usieciowanie polimeru. Właściwości sorpcyjne zależą m.in. od grup funkcyjnych przyłączonych na powierzchni polimeru. Wyróżnić można żywice anionowymienne, zawierające grupę –NH<sub>3</sub>, lub kationowymienne, zawierające grupy takie jak –COOH, –SO<sub>3</sub>H itp. [20]. Zaletą



zastosowania żywic jest możliwość regeneracji roztworem silnego elektrolitu. Do powszechnie stosowanych żywic należą m.in. Amberlit [42] i Chelex 100 [43].

**Pianka poliuretanowa (PUF)** jest również powszechnie używanym sorbentem w technice SPE do analizy związków nieorganicznych i organicznych. Jest to spienione tworzywo sztuczne, wypełnione pęcherzykami powietrza. Fizyczne i chemiczne właściwości zależą od substratów użytych przy produkcji pianek (poliestry lub polieter) [44].

Najczęściej stosowanym sorbentem jest **żel krzemionkowy**. Charakteryzuje się dużą powierzchnią aktywną, dobrą stabilnością termiczną i odpornością na zmiany objętości i kształtu po wyschnięciu [45, 46]. Powierzchnię krzemionki często się modyfikuje w celu zwiększenia efektywności i/lub selektywności sorpcji jonów metali [47]. Modyfikację prowadzi się na drodze impregnacji ligandami chelatującymi lub poprzez chemiczne przyłączenie grup funkcyjnych zdolnych do wiązania jonów metali.

**Zeolity** to naturalne minerały glinokrzemianowe o bardzo dużej powierzchni właściwej i dużej zdolności sorpcyjnej. Właściwości te spowodowane są obecnością dużej ilości grup funkcyjnych umożliwiających wymianę jonową. Sztywna struktura zapobiega kurczliwości materiału. Zeolity bardzo dobrze sprawdzają się przy sorpcji jonów metali ciężkich, przy usuwaniu twardości wody oraz przy sorpcji związków organicznych o niewielkiej masie cząsteczkowej z próbek środowiskowych. Struktura zeolitu może być także modyfikowana np. poprzez zastosowanie surfaktantów, dzięki czemu zwiększa się ilość możliwych do zaadsorbowania substancji. Możliwe jest wtedy oznaczanie lotnych związków organicznych, jak benzen czy toluen [48] oraz np. śladowe ilości leków w wodzie [49], zwiększa się też ilość możliwych do oznaczania jonów [50].

**Węgiel aktywny** jest powszechnie stosowany w analizie, ze względu na dużą zdolność adsorpcji pierwiastków śladowych w postaci związków kompleksowych, a także wielu związków organicznych. Sorpcja jest wspomagana poprzez dodanie odczynnika chelatującego. Powszechnie stosowane są modyfikacje węgla aktywnego np. poprzez dodatek czynnika chelatującego takiego jak fiolet pirokatechinowy [51], pirolidynoditiokarbaminian amonu (APDC) [52, 53] lub 8-hydroksychinolina [54].

W ostatnim czasie coraz większą rolę w analizie śladowej odgrywają **nanomateriały**, o unikatowych właściwościach fizyko-chemicznych w porównaniu do tradycyjnych sorbentów. Do nanocząstek można zaliczyć substancje, których długość lub grubość w przynajmniej jednym kierunku wynosi od kilku do 100 nm. Są one stosowane jako bezpośrednio działający sorbent lub po kowalencyjnym związaniu z większymi cząstkami. W zależności od zastosowanego nanomateriału, oddziaływania pomiędzy nanocząstką a analitem mają charakter niekowalencyjny i obejmują wiązania jonowe dipol-dipol, wiązania wodorowe, wiązanie  $\pi - \pi$ , siły elektrostatyczne, siły Van Der Waalsa lub oddziaływania hydrofobowe. Funkcjonalizacja nanocząstek daje możliwość wykorzystania większej ilości powyższych oddziaływań. Do najczęściej stosowanych w analizie nanomateriałów należą odmiany węgla, krótko scharakteryzowane w rozdziale 3.2, takie jak: nanorurki węglowe, fulereny, grafen i inne [55, 56, 57], a także odmiany związków pierwiastków innych niż węgiel, takie jak np. glinokrzemiany w formie nanorurek haloizytowych [58].

## 3.2. Przegląd podstawowych i nowo odkrytych odmian węgla

Węgiel jest jednym z częściej spotykanych pierwiastków w ziemskiej atmosferze, litosferze i hydrosferze. Jest podstawowym budulcem wszelkich organizmów żywych i składnikiem ogromnej ilości różnych związków chemicznych. Pod powierzchnią ziemi zalega w postaci pokładów węgla kamiennego, brunatnego czy antracytu. Węgiel jest także składnikiem wielu skał – m.in. wapieni, dolomitu, a także składnikiem torfu.

Węgiel może występować w postaci różnych form alotropowych takich jak diament, grafit, fulereny, nanorurki itp. Właściwości fizykochemiczne danej odmiany zależą głównie od typu wiązania pomiędzy atomami węgla ( $sp$ ,  $sp^2$  lub  $sp^3$ ) [59]. Pierwiastek ten w stanie hybrydyzacji  $sp^2$  może tworzyć wiele ciekawych struktur, począwszy od grafenowego „arkusza”, a skończywszy na rurkach, stożkach, cebulkach czy fulerenowych „pileczkach”. Struktury te, ze względu na swoje ciekawe właściwości, zyskują coraz większe zainteresowanie badaczy [60, 61].

**Grafit** w warunkach normalnych (temperatura pokojowa i ciśnienie atmosferyczne) jest termodynamicznie bardzo stabilną odmianą alotropową węgla [62]. Zbudowany jest z heksagonalnych płaszczyzn grafenowych, w których atomy węgla tworzą bardzo silne wiązania, podczas gdy wiązania między poszczególnymi płaszczyznami, tworzone przez nakładające się orbitale  $\pi$  są znacznie słabsze. Atomy węgla w graficie tworzą wiązania o hybrydyzacji  $sp^2$ . Struktura warstwowa powoduje, iż grafit ma bardzo dobre właściwości smarujące oraz niewielką twardość (ok. 1 w skali Mohsa). Substancja ta jest ponadto dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności [63]. Grafit w stanie naturalnym można spotkać w skałach magmowych, poza tym jest otrzymywany w sposób sztuczny np. z węgla o bardzo dużej czystości (antracytu). Stosowany jest m.in. do wyrobu elektrod węglowych i w energetyce jądrowej.

**Diament** to jedna z najtwardszych substancji występujących w przyrodzie (w skali Mohsa – 10 stopień twardości). Orbitale biorące udział w tworzeniu wiązań są zhybrydyzowane tetraedrycznie ( $sp^3$ ). Dzięki symetrycznej strukturze krystalicznej gęstość diamentu jest bardzo wysoka ( $3,5 \text{ g cm}^{-3}$ ). Diament wykazuje również najniższy współczynnik rozszerzalności termicznej, jest także odporny na ścieranie. Jest substancją bardzo mało aktywną, ulega spaleniowi dopiero przy bardzo wysokiej temperaturze (1100 K), nie jest roztwarzany przez kwasy ani zasady, reaguje jedynie ze stopionym węglanem lub azotanem sodu. W przyrodzie diamenty występują często ze śladowymi domieszkami innych pierwiastków. Czysty diament jest bezbarwny, natomiast obecność zanieczyszczeń nadaje mu różne barwy (żółtą, niebieską, czerwoną lub fioletową). Do określania masy kamieni szlachetnych używana jest jednostka masy, zwana karatem metrycznym, noszącym w układzie SI oznaczenie kt lub ct (1 karat = 0,2 g). Diament stosowany jest na szeroką skalę w jubilerstwie, oszlifowane kamienie szlachetne nazywane są brylantami. Poza tym diamenty stosowane są w przemyśle do powlekania narzędzi ściernych, do cięcia i do wykonywania powłok odprowadzających ciepło.

Przemiana grafitu w diament wymaga wysokiego ciśnienia. Po raz pierwszy podjęto próby syntezy diamentu pod koniec XIX wieku, jednak wyniki owych prac nie zostały potwierdzone. W roku 1955 firma General Electric przedstawiła przemysłową metodę syntezy diamentu, poprzez zastosowanie wysokiego ciśnienia (75 000 atm) i temperatury (do  $2000^\circ\text{C}$ ) oraz katalizatorów ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ). Dwa lata później rozpoczęto masową produkcję syntetycznego diamentu, wykorzystywanego głównie do potrzeb przemysłowych. Obecnie, do syntez stosuje się

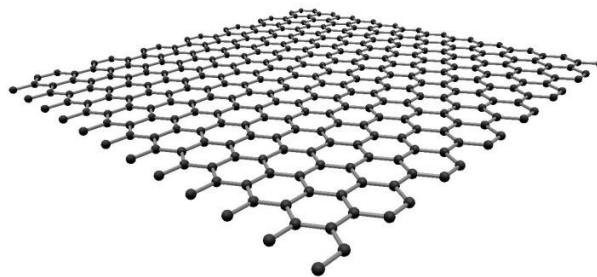
temperaturę 1300°C, ciśnienie ok. 5 GPa oraz mangan lub żelazowce, stosowane jako katalizatory. Zastosowanie katalizatorów zwiększa masę otrzymywanych diamentów. Obecnie stosowana jest również metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), z zastosowaniem pirolizy w temperaturze ok. 1000°C, dzięki której od razu powstają struktury o hybrydyzacji  $sp^3$ . Technika ta jest często stosowana przy powlekanii części tnących w wielu narzędziach. Jest ona jednak kilkukrotnie kosztowniejsza od metody ciśnieniowej.

Czarne, nieprzezroczyste diamenty (karbonado), znajdujące w Brazylii, są bardzo cenione w przemyśle, stosowane m.in. do cięcia [61, 63, 64]. Autorzy pracy [65] przedstawili strukturę oraz właściwości nanodiamentów, złożonych z kilkudziesięciu atomów węgla, znajdujących m.in. w meteorytach. Ciekawą odmianą diamentu jest lonsdaleit, o strukturze heksagonalnej i barwie od żółtej do brązowej. Niewielkie ilości takich diamentów znaleziono w kraterach powstałych po upadku meteorytów zawierających węgiel. Pod wpływem wysokiej temperatury oraz ciśnienia w momencie uderzenia meteorytu grafit ulega przekształceniu w diament, z zachowaniem heksagonalnej struktury [66]. Jak wykazali autorzy pracy [67], lonsdaleit jest twardszą i sztywniejszą substancją naturalną niż diament. Autorzy pracy [68] przedstawili metodę syntezy lonsdaleitu z wykorzystaniem wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia.

W meteorytach odkryty został również węgiel polimorficzny (chaoit), zwany białym węglem, zawierającym struktury grafitu, diamentu i lonsdaleitu [64]. Diamentopodobny węgiel (DLC) zawiera atomy węgla we wszystkich trzech konfiguracjach ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ). Charakteryzuje się bardzo dużą twardością.

**Sadza** w dużej części złożona jest z cząsteczek amorficznego, drobnokrystalicznego grafitu i pewnej ilości fulerenów. Średnica cząstek waha się najczęściej od kilkunastu do kilkudziesięciu nm. Powstaje w procesie niepełnego spalania paliw zawierających węgiel (tzw. piroliza). Na szeroką skalę otrzymuje się ją w procesie piecowym przez rozkład termiczno-utleniający ze smoły lub gazu ziemnego. Sadza jest masowo stosowana w przemyśle gumowym, jako dodatek poprawiający właściwości ściernie i mechaniczne np. opon. Stosowana jest również przy produkcji farb, lakierów, leków, kabli elektrycznych oraz jako pigment doskonale absorbujący światło [63].

**Grafen** zbudowany jest z dwuwymiarowej siatki sześcioczłonowych pierścieni węglowych, przypominającej plaster miodu, o grubości jednego atomu (rys. 3.2.1) [69]. Charakteryzuje się ciekawymi właściwościami mechanicznymi, elektrycznymi i termicznymi [70]. Atomy węgla znajdują się w stanie hybrydyzacji  $sp^2$ . Po raz pierwszy grafen został otrzymany z grafitu w 2004 roku przez grupę rosyjsko-brytyjskich naukowców [71], za co w 2010 roku zostali uhonorowani nagrodą Nobla [72]. Jest on bardzo dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności, jego wytrzymałość jest 100 razy większa od stali. W ostatnich latach opracowano techniki pozwalające na syntezę grafenu, m.in. sublimacja jego warstwy na węglkach metali, lub bezpośrednio osadzanie na powierzchni metali poprzez chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD). Techniki te są jednak dość kosztowne. Obszerny przegląd metod otrzymywania można znaleźć w pracy [73]. Arkusze grafenowe mogą być modyfikowane poprzez przyłączanie grup funkcyjnych. Odmiana ta bardzo dobrze się



Rys. 3.2.1. Schemat budowy płaszczyzny grafenu

sprawdza jako sorbent różnych rodzajów analitów, takich jak metale związane w kompleksy chelatowe czy związki organiczne [57].

Znacznie tańsze i mniej skomplikowane jest chemiczne otrzymanie tlenku grafenu (GO), np. z wykorzystaniem metody Hummersona polegającej na działaniu kwasu siarkowego(VI) i manganianu(VII) potasu na płatki grafitu [74, 75]. Materiał ten również można łatwo poddawać dalszym modyfikacjom (np. redukcji), może być też prekursorem w chemicznej syntezie grafenu. W analizie chemicznej istnieje możliwość bezpośredniej sorpcji jonów metali z roztworów wodnych, bez konieczności przeprowadzania ich w kompleksy chelatowe [76].

Istnieje również uwodorniona odmiana grafenu, zwana grafanem, zbudowanym z pojedynczej siatki atomów węgla w stanie hybrydyzacji  $sp^3$ . Dzięki temu staje się on bardzo dobrym izolatorem [77]. Strukturę oraz teoretyczny przebieg syntezy grafanu po raz pierwszy przedstawiono w 2007 r. [78], zaś od 2009 r. różne ośrodki badawcze podejmowały próby syntezy, którą prowadzono pod wysokim ciśnieniem (ok. 150 barów) oraz temperaturą ( $500^\circ\text{C}$ ) [79, 80].

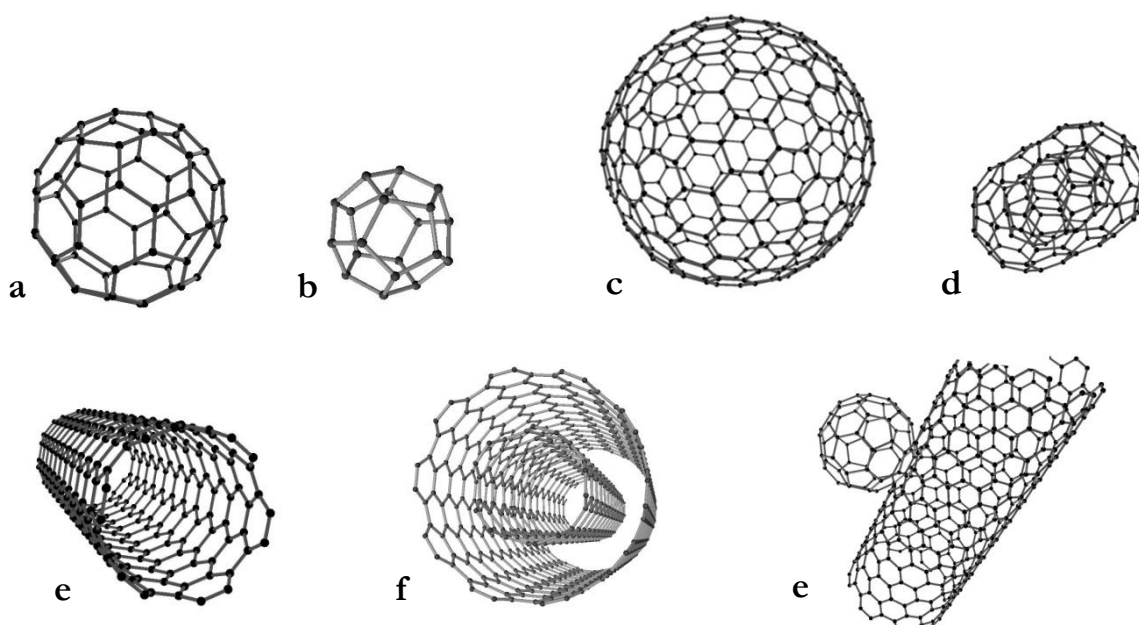
**Karbin** jest odmianą węgla w postaci liniowego polimeru, w którym atomy C występują w stanie hybrydyzacji  $sp$ . Dzięki specyficznej strukturze elektronowej, karbin może posiadać właściwości nadprzewodzące oraz ferromagnetyczne [81]. Idealna struktura karbinu ma postać prostych lub zagiętych łańcuchów węglowych, które poprzez wiązania Van der Waalsa budują kryształy. Atomy węgla są związane naprzemiennie wiązaniami pojedynczymi i potrójnymi (poliyn  $-C\equiv C-C\equiv C-$ ) lub podwójnymi (polikumulen  $=C=C=$ ) [82]. Płatki naturalnego, krystalicznego karbinu znaleziono m.in. wraz ze złożami diamentów [83]. Spotykane są również formy cykliczne karbinu, zwane cyklokarbonami.

**Węgiel szklisty** to substancja złożona z płaskich warstw grafenu o hybrydyzacji  $sp^2$  oraz z atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^3$ , typowych dla diamentu. Jego właściwości, takie jak przełom czy łatwość polerowania, są podobne do szła. Odmiana ta przewodzi ciepło i prąd. Sposób otrzymywania poprzez formowanie poli(alkoholufurylowego) za pomocą formy elastomerowej przedstawiony został w pracy [84].

W roku 1985 grupa brytyjskich i amerykańskich badaczy odkryła bardzo ciekawe struktury węglowe w postaci nanopileczek, zwanych **fulerenami**. Opisali oni metodę odparowania grafitu z użyciem wiązki lasera, dzięki czemu wytworzone zostały bardzo trwałe cząstki, zbudowane z sześćdziesięciu atomów węgla. Każda cząstka zbudowana jest z 32 ścianek (12 pięciokątnych i 20 sześciokątnych) i przypomina kształtem klasyczną piłkę futbolową (rys. 3.2.2a). Atomy węgla w cząsteczce  $C_{60}$  tworzą wiązania o hybrydyzacji  $sp^2$  [85]. Autorzy za swoje odkrycie otrzymali w 1996 r. Nagrodę Nobla. Istnieje też szereg innych fulerenów, różniących się kształtem (kulisty bądź jajowaty) oraz ilością atomów węgla w cząsteczce. Najprostszym i najmniejszym fulerem jest  $C_{20}$ , zbudowany z 12 pięciokątnych ścianek (rys. 3.2.2b) [86]. Znacznie większą odmianą, złożoną z 320 atomów węgla, przedstawiona została na rys. 3.2.2c. Z kolei ogromne cząstki fulerenów ( $C_{960}$ ,  $C_{2160}$ ,  $C_{2940}$ ,  $C_{3840}$  and  $C_{4860}$ ) dokładnie scharakteryzowano w pracy [87]. Węglowe pileczki, ze względu na strukturę elektronową, dużą powierzchnię i właściwości hydrofobowe, są często stosowane jako sorbent. Szereg artykułów poświęconych zastosowaniu fulerenów w analityce, przedstawiono w pracy przeglądowej [57]. Ciekawą odmianą fulerenów są wielościenne cząstki zwane **nanocebulkami** (rys. 3.2.2d).

W roku 1991, podczas prób syntezy fulerenów w łuku elektrycznym, prof. S. Iijima dokonał przypadkowego odkrycia cząsteczek w postaci mikroskopijnych rurek [88]. Dzięki obrazom z transmisyjnego mikroskopu elektronowego o wysokiej rozdzielczości, możliwe było stwierdzenie obecności wielościennych **nanorurek węglowych**. Dwa lata później udało się otrzymać węglowe nanorurki jednościenne [89, 90]. Wcześniej, w latach siedemdziesiątych XX wieku, pojawiło się kilka prac dotyczących otrzymywania nanowłókien węglowych m.in. w łuku elektrycznym, jednak w tamtych czasach mikroskopia elektronowa nie była jeszcze na tyle rozwinięta, by móc potwierdzić wyniki owych badań. Jest bardzo prawdopodobne, że otrzymane wówczas struktury to nanorurki węglowe, ze względu na duże podobieństwo warunków syntezy z dzisiejszymi pracami [90, 91].

Nanorurki węglowe, jak już wspomniano, mogą być zbudowane z jednego (rys. 3.2.2e) lub kilku (rys. 3.2.2f) koncentrycznie ułożonych cylindrów. Pierwsze z nich nazywane są jednościenneymi (SWCNT – single walled carbon nanotubes), zaś drugie – wielościennymi (MWCNT – multi walled carbon nanotubes). Każdy z takich cylindrów to zwinięty arkusz grafenowy. Końcówki nanorurek mogą być zamknięte fulerenowymi miseczkami. Średnica takiej nanorurki może sięgać nawet kilkudziesięciu nm. Z kolei – jej długość może osiągać wartości nawet kilku mikrometrów. Nanorurki węglowe wraz z fulerenami (m.in.  $C_{60}$  i  $C_{70}$ ) mogą występować również w niewielkich ilościach w stanie naturalnym w przyrodzie, w skałach pochodzenia wulkanicznego, w pokładach węgla kamiennego lub w sadzy [63, 92].



Rys. 3.2.2. Schemat budowy fulerenów  $C_{60}$  (a),  $C_{20}$  (b) i  $C_{320}$  (c), nanocebulki (d), jednościennej (e) i wielościennej (f) nanorurki węglowej oraz nanopączka (g) [69]

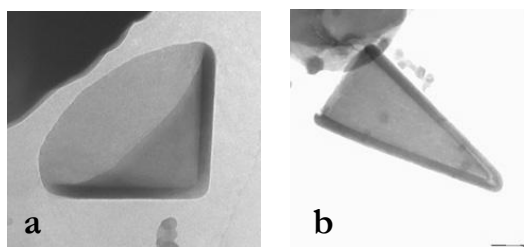
W 2006 roku przedstawiono metodę otrzymywania struktur zwanych **nanopączkami**, będącymi połączeniem nanorurek węglowych i fulerenów poprzez wiązania kowalencyjne (rys. 3.2.2g). Metoda polegała na odparowaniu ferrocenu w atmosferze CO. W trakcie tego procesu zachodziła reakcja dysproporcjonowania tlenku węgla na powierzchni cząstek żelaza, w wyniku której równocześnie powstawały fulereny i nanorurki węglowe [93, 94]. Z kolei autorzy pracy

[95] zaproponowali tworzenie nanopączków poprzez przyłączanie wielu cząsteczek fulerenów na powierzchni grafenu, w określonej odległości zależnej od zastosowanych warunków syntezy.

Kolejną postacią węgla, o ciekawych właściwościach, została odkryta w 1997 roku przez A. V. Rode. **Nanopiankę** otrzymano w wyniku procesu ablacji laserowej szklatego węgla w atmosferze argonu. Charakteryzuje ją bardzo niewielka gęstość, duża sztywność oraz wysoka oporność elektryczna [96]. **Nanożel węglowy** należy do grupy pianek mikroporowatych (aerożeli) o bardzo niskiej gęstości. Składają się one z wielu różnych cząstek węglowych o średnicy ok. 10 nm. Charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami izolacyjnymi [97]. Nanożele otrzymuje się w wyniku polikondensacji w środowisku wodnym z udziałem formaldehydu i rezorcyny lub melaminy z formaldehydem [98].

Kolejną, ciekawą postacią węgla są nanorurki węglowe zwinięte w pierścień, tzw. **nanotorusy**. Proces otrzymywania z użyciem jednościennej nanorurki węglowej traktowanej promieniowaniem mikrofalowym, został przedstawiony w pracach [99, 100].

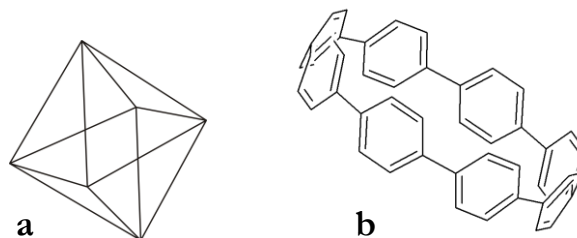
Kondensacja par atomów węgla na podłożu grafitowym pozwoliła na otrzymanie **nanostożków** [101]. Z kolei autorzy artykułu [102] przedstawili próbę syntezy nanorurek węglowych z zastosowaniem procesu ablacji laserem z CO<sub>2</sub>, prowadzącą do otrzymania grafenowych, długich stożków, zwanych jednościnnymi **nanorożkami węglowymi** (SWCNH). Autorzy prac [57, 103] przedstawili możliwe zastosowanie nanorożków w technice zateżnienia SPE, a także wyjaśnili mechanizm powstawania stożków o różnych kątach przy wierzchołku bryły. W zależności od ilości pięciokątnych ścianek w cząsteczce nanorożka (rys. 3.2.3), można uzyskać kąt najmniejszy (przy 5 ściankach) lub największy (przy 1 ściance). Brak pięciokątnych ścianek powoduje powstanie grafenowego nanodysku.



Rys. 3.2.3. Obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) nanorożka zawierającego dwie (a) oraz pięć (b) pentagonalnych ścianek [103]

**Nanoklatki** to cząstki węgla o strukturze oktaedru (rys. 3.2.4a). Autorzy pracy [104] otrzymywali je poprzez pirolizę etanolu w temperaturze 700°C, w obecności węgla magnezu. Według autorów, uformowane w trakcie prowadzenia procesu kryształki MgO posłużyły jako matryce do wytworzenia oktaedrycznych węglowych nanoklatek.

**Cykloparafenylen** traktowany jest jako najkrótsza nanorurka węglowa. Najpopularniejszy cykloparafenylen zawiera osiem pierścieni benzenowych (rys. 3.2.4b) połączonych w pozycjach 1,4 (para). Metoda syntezy tej cząsteczki została dokładnie przedstawiona w pracy [105].



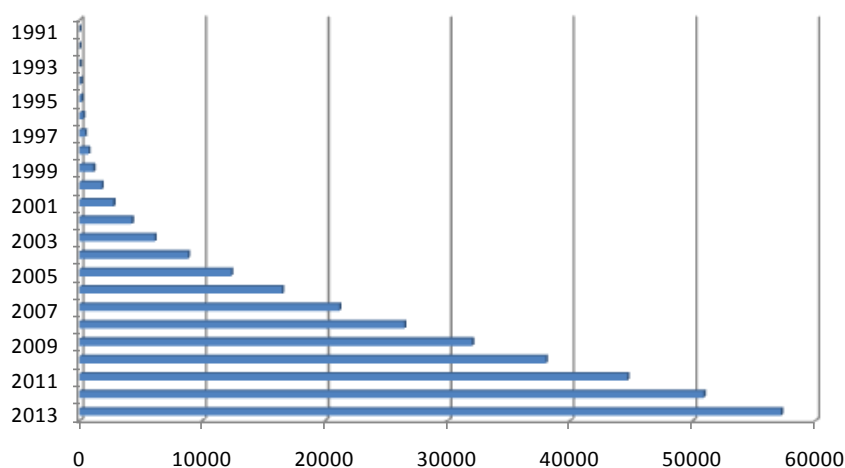
Rys. 3.2.4. Schemat budowy nanoklatki (a) oraz [8]cykloparafenyleny (b)



## 3.3. Nanorurki węglowe

### 3.3.1. Synteza i zastosowanie nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe zyskały duże zainteresowanie ze względu na ich ciekawe właściwości strukturalne, elektroniczne, mechaniczne, wysoką stabilność chemiczną oraz termiczną, a także dużą powierzchnię właściwą. Charakteryzują się kilkukrotnie większą wytrzymałością na zginanie od zwykłych włókien węglowych, a także znacznie większą wytrzymałością mechaniczną na rozciąganie, przewyższającą pod tym względem najlepszą stal. Są one przy tym bardzo lekkie (gęstość:  $1,3 \div 1,4 \text{ g cm}^{-3}$ , w porównaniu do aluminium:  $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ ) [63]. Mogą być również dobrymi przewodnikami lub półprzewodnikami [90, 106]. Od momentu opublikowania w 1991 roku pierwszej pracy na temat nanorurek węglowych [88] lawinowo wzrasta ilość artykułów na ich temat (rys. 3.3.1).



Rys. 3.3.1. Liczba prac dotyczących nanorurek węglowych, opublikowanych w poszczególnych latach od 1991 do chwili obecnej [źródło: Scopus, 12.12.2013]

Metody syntezy nanorurek węglowych są ulepszone z roku na rok, celem uzyskania dużej ich ilości o ściśle określonym kształcie i rozmiarze. Dobór metody otrzymywania ma znaczący wpływ na średnicę czy ilość ścianek otrzymanych cząsteczek. Stosunkowo wydajną, choć bardzo energochłonną metodą jest synteza nanorurek węglowych w łuku elektrycznym. W ściśle określonych warunkach, w powstającej sadzy, tworzą się nanorurki węglowe, fulereny czy nanocebulki [107]. Inny sposób to naświetlanie laserem powierzchni grafitu lub metoda elektrolityczna. Najczęściej stosowaną metodą jest jednak piroliza katalityczna węglowodorów i chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD - chemical vapor deposition), ze względu na łatwą dostępność reagentów, niski koszt oraz dużą wydajność, a także możliwość prowadzenia procesu w sposób ciągły [60, 62, 63, 108, 109].

Nanorurki węglowe i grafen łączy podobna struktura – siatka atomów węgla w stanie hybrydyzacji  $sp^2$ . Grafen występuje w postaci dwuwymiarowego, płaskiego arkusza, z kolei nanorurki węglowe to zwinięty arkusz grafenowy. Ze względu na ich podobny skład, odmiany te



często charakteryzują też podobne właściwości. Różnice pojawiają się przy porównywaniu oddziaływań cząstek grafenu i nanorurek, ze względu m.in. na rurową strukturę nanorurek i zminimalizowaną powierzchnię ich styku [110].

Z uwagi na wspomniane unikalne właściwości fizykochemiczne, elektryczne i mechaniczne, nanorurki węglowe są coraz częściej wykorzystywane w nanotechnologii, biomedycynie i innych dziedzinach nauki. Z powodu zdolności sorpcyjnej są one również szeroko stosowane w analityce do oznaczania wielu związków organicznych i nieorganicznych, jak: dioksyny, trihalometany, gazy czy jony metali w roztworach wodnych [111].

Do badań struktury nanorurek węglowych stosuje się szereg technik instrumentalnych. Jedną z nich jest skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), pozwalająca na nieniszczącą i bezinwazyjną obserwację kształtu, rozmiaru czy stopnia zanieczyszczenia materiału. Z kolei, transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) pozwala na obserwację struktury nanorurek (np. ilości ścianek w nanorurkach węglowych wielościennych). Przykłady zastosowania obu technik do obserwacji nanorurek węglowych zaprezentowano m.in. w pracy [112]. Analiza termogravimetryczna (TGA) jest techniką inwazyjną, niszczącą, ale pozwalającą określić ilość zanieczyszczeń na powierzchni badanego materiału. Do badania stopnia zanieczyszczenia otrzymywanych nanorurek węglowych powszechnie stosowana jest spektrometria Ramana, technika spektroskopii fotoelektronów (XPS) lub technika spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) [113].

Z powodu nagłego wzrostu zainteresowania nanorurkami węglowymi powstało również pytanie o ich toksyczność i wpływ na organizmy żywe. Niektóre źródła literaturowe wspominają o wysokiej toksyczności nanorurek węglowych dla ludzi i innych organizmów [111]. Może to być spowodowane np. obecnością śladowych ilości katalizatorów użytych przy produkcji [114]. Autorzy pracy [115] porównują cząstki nanorurek węglowych do włóknistej struktury azbestu i wskazują, że nanorurki węglowe mogą wywoływać podobne schorzenia nowotworowe płuc. Z tego względu zalecane jest stosowanie środków ostrożności w postaci rękawic ochronnych i osłony twarzy.

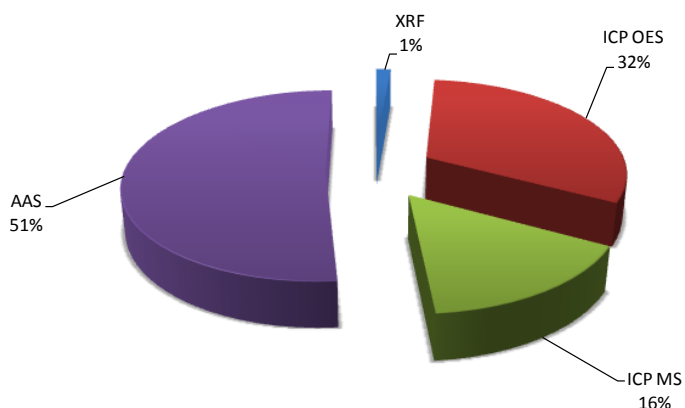
### **3.3.2. Zastosowanie nanorurek węglowych w nieorganicznej analizie śladowej**

Nanorurki węglowe są coraz powszechniej stosowane jako materiał sorpcyjny w analizie chemicznej. Z jednej strony, podobnie jak węgiel aktywowany, są one obojętne chemicznie, umożliwiają jedynie fizyczną sorpcję dzięki bardzo dużej powierzchni właściwej. Z drugiej strony, w odróżnieniu od węgla aktywnego, w skali atomowej struktura nanorurek węglowych jest znacznie bardziej jednolita i powtarzalna [90]. Dzięki dużej powierzchni utworzonej przez sześciokątne pierścienie węglowe w zwiniętym arkuszu grafenowym, możliwe są oddziaływania z innymi cząsteczkami. Na proces sorpcji znaczący wpływ mają właściwości nanorurek węglowych (średnica, powierzchnia, rozkład wielkości porów i kwasowość ogólna powierzchni) oraz właściwości roztworu (m.in. pH, siła jonowa).

Polepszenie właściwości sorpcyjnych można uzyskać poprzez dodatek odczynników chelatujących do badanego roztworu (rozdział 4.2) lub poprzez chemiczną modyfikację (rozdział 4.3). Dzięki temu nanorurki węglowe mogą być stosowane w technice ekstrakcji do fazy stałej do analizy różnych próbek środowiskowych i biologicznych. W praktyce wykorzystuje się je w analizie związków organicznych takich jak śladowe ilości dioksyn i pestycydów [116], wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA (PAH) [117], a także w analizie nieorganicznej do badań śladowych ilości zanieczyszczeń np. metalami ciężkimi w wodzie pitnej, ściekach i wodach naturalnych (rozdział 4.2 i 4.4).

W przypadku analizy nieorganicznej ustala się optymalne pH, przy którym adsorpcja zachodzi w najlepszym stopniu, a także dobierana zostaje optymalna ilość i rodzaj odczynnika eluującego. Proces analizy próbek z wykorzystaniem nanorurek węglowych wygląda zwykle następująco: jeżeli jako sorbent stosowane są nanorurki niemodyfikowane, do próbki dodawany jest odpowiedni odczynnik chelatujący, następnie próbka przepuszczana jest przez kolumnę wypełnioną nanorurkami węglowymi, po czym oznaczane pierwiastki wymywa się ze złoża poprzez przepuszczenie niewielkiej ilości odpowiedniego odczynnika eluującego. Zaadsorbowane na powierzchni nanorurek węglowych kompleksy hydrofobowe mogą być wymywane poprzez dodatek roztworu mocnego kwasu, najczęściej azotowego(V) lub solnego, rzadziej stosuje się też rozpuszczalniki organiczne (np. etanol).

Zatężone pierwiastki śladowe mogą być następnie oznaczone przy użyciu szeregu dostępnych technik analitycznych. Udział poszczególnych technik przedstawiono na rys. 3.3.2. Można zauważyć, że najczęściej do oznaczania pierwiastków śladowych wykorzystano technikę AAS. Szeroko stosowane są również optyczne spektrometry emisyjne ICP-OES oraz masowe ICP-MS. Technika rentgenowska do badań pierwiastków zatężonych przy użyciu nanorurek węglowych była wykorzystana zaledwie w kilku przypadkach [1, 2, 3, 4]. Wszystkie te prace powstały w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. W pozostałych przypadkach technika XRF najczęściej stosowana była np. do określenia stopnia zanieczyszczeń pozostałością katalizatora po syntezie nanorurek węglowych [118].



Rys. 3.3.2. Udział publikacji dotyczących zastosowania poszczególnych technik analitycznych do oznaczania pierwiastków śladowych z wykorzystaniem nanorurek węglowych [źródło: Scopus, 12.12.2013]

Jak wcześniej wspomniano, mechanizm adsorpcji jest związany z oddziaływaniami chemicznymi pomiędzy analitem a grupą funkcyjną na powierzchni nanorurek węglowych. Zdolności sorpcyjne znacząco wzrastają po poddaniu nanorurek węglowych procesowi utlenienia.

Powszechnie stosowane są stężone kwasy takie jak  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a także silne utleniacze jak  $\text{H}_2\text{O}_2$  czy  $\text{KMnO}_4$ . Naukowcy stosują różne metody utleniania nanorurek węglowych: poprzez pozostawienie ich w odczynniku utleniającym na długi okres czasu w temperaturze pokojowej, poprzez podgrzanie lub przez doprowadzenie odczynnika utleniającego do wrzenia i dodatkowo umieszczeniu naczynia w łaźni ultradźwiękowej. Im dłużej jest prowadzone ogrzewanie i im wyższa temperatura, tym więcej zostaje utworzonych grup funkcyjnych, a co za tym idzie, właściwości sorpcyjne nanorurek są lepsze [109]. Drastyczne warunki utleniania prowadzą jednak do znacznej degradacji struktury nanorurek.

W tabeli (3.3.1) zebrano szereg prac dotyczących różnych sposobów utleniania nanorurek węglowych. Przedstawiono następujące informacje: rodzaj nanorurek (jednościenne lub wielościenne), wielkość zastosowanych nanorurek (średnica, długość), rodzaj czynnika utleniającego, czas prowadzenia procesu utleniania oraz temperaturę, jeśli stosowano dodatkowo ogrzewanie. Mechanizm procesu utleniania, wraz ze schematem, został omówiony w rozdziale 4.2 niniejszej pracy.

Tab. 3.3.1. Przegląd prac dotyczących metod utleniania nanorurek węglowych

Rodzaj nanorurek	Wielkość nanorurek	Czynnik utleniający	Czas	Temperatura	Poz. Lit.
MWCNT	średnica: 15-55 nm	stęż. $\text{HNO}_3$	2h 5h	ogrzewane temp. pokojowa	[109]
MWCNT	b.d.	stęż. $\text{HNO}_3$	1h	wrzenie	[119]
SWCNT	b.d.	$\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{KMnO}_4$	3h	80°C	[120]
SWCNT	b.d.	stęż. $\text{HNO}_3$	1h	140°C	[121]
MWCNT	średnica zewn.: 30-60 nm	$\text{KMnO}_4$	2,5h	80°C	[122]
MWCNT	średnica zewn.: 9,5 nm; długość: 1,5 mikrona	etanol	0,5h	temp. pokojowa	[123]
MWCNT	średnica zewn.: 5-10 nm	8 mol $\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$	(#1) 12h / (#2) 2h	(#1) temp. pokojowa/ (#2) 400K	[124]
MWCNT	średnica zewn.: 20-30 nm; powierzchnia: 110 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	stęż. $\text{HNO}_3$	1h	ogrzewanie do wrzenia	[125]
MWCNT	średnica zewn.: 30-60 nm	8 mol $\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$	12h	temp. pokojowa	[126]
MWCNT	średnica zewn.: 5-10 nm, powierzchnia: 40-600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	stęż. $\text{HNO}_3$	12h	temp. pokojowa	[127]
MWCNT	długość: 1-10 $\mu\text{m}$ , ilość warstw: 3-15;	stęż. $\text{HNO}_3$	b.d.	b.d.	[128]
SWCNT	b.d.	22% $\text{HNO}_3$	10h	temp. pokojowa	[129]
MWCNT	średnica zewn.: 30-60 nm,	stęż. $\text{HNO}_3$	1h	wrzenie	[130]

MWCNT	średnica zewn.: 10-30 nm, długość: 1-10 $\mu\text{m}$ .	stężone kwasy $\text{HNO}_3$ i $\text{H}_2\text{SO}_4$	3h	40°C	[131]
MWCNT	średnica: 5-30 nm, długość: 5-200 $\mu\text{m}$	3 mol <sup>-1</sup> $\text{HNO}_3$	4-5h	90°C	[132]
MWCNT	średnica zewn.: 10-60 nm, wewn.: 10-20 nm, długość: 2 $\mu\text{m}$ ;	2,5 mol <sup>-1</sup> $\text{HNO}_3$ i 3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{H}_2\text{O}$	2h	wrzenie, łaźnia ultradźwięk.	[133]
MWCNT	b.d.	8 mol <sup>-1</sup> $\text{HNO}_3$	12h	temp. pokojowa	[134]
MWCNT	5-10 nm średnicy zewn. powierzchnia: 40-600 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	2 mol L <sup>-1</sup> $\text{HNO}_3$	20h	temp. pokojowa	[135]
MWCNT	otrzym. z acetyleny	$\text{SOCl}_2$	12h	70°C	[136]
MWCNT	średnica – do 10 nm, długość: 5-15 $\mu\text{m}$	HCl z dodatkiem utleniaczy: $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{KMnO}_4$ i NaClO	12h	100°C	[137]
MWCNT i SWCNT	średnica: do 10 nm (MWCNT) i do 2 nm (SWCNT)	40% NaClO	20 min 40 min	łaźnia ultradźwiękowa 100°C	[138]
CNT	b.d.	stęż. $\text{HNO}_3$	1h	140°C	[139]
CNT	b.d.	stęż. $\text{HNO}_3$	1h	140°C	[140]
MWCNT i SWCNT	średnica: do 10 nm (MWCNT) i do 2 nm (SWCNT); długość: 5-15 $\mu\text{m}$	70% NaClO	20 min 3h	łaźnia ultradźwiękowa 100°C	[141]

CNT – brak danych odnośnie rodzaju użytych nanorurek węglowych

b.d. – brak danych dotyczących rozmiaru nanorurek węglowych

W cytowanej powyżej literaturze do badań wykorzystano zarówno węglowe nanorurki wielościennie jak i jednościennie. Jak wykazano w pracy [142], typ użytych nanorurek węglowych ma duży wpływ na ilość utworzonych w trakcie utleniania grup funkcyjnych, a więc i na skuteczność w przyłączaniu jonów metali. Na powierzchni jednościennych nanorurek tworzy się znacznie większa ilość grup funkcyjnych. Autorzy pracy [143] również wykazali, że zdolność adsorpcji dla utlenionych nanorurek jednościennych jest kilkukrotnie razy większa niż dla wielościennych.

Ogrzewanie nanorurek węglowych z odczynnikiem utleniającym jest znacznie skuteczniejsze, niż działanie odczynnika utleniającego w temperaturze pokojowej, gdyż pozwala skrócić czas prowadzenia procesu utleniania z kilkunastu do kilku godzin. Zastosowanie stężonego kwasu azotowego(V) w miejsce rozcieńczonego także zwiększa efektywność procesu. Kwas azotowy(V) jest najpowszechniej stosowanym odczynnikiem w procesie utleniania nanorurek węglowych. Autorzy artykułu [109] dowiedli również, że im dłużej trwa ogrzewanie, tym wydajniej przebiega proces utleniania i tym więcej grup funkcyjnych ulega utworzeniu.

W pracy [144] porównano również efektywność procesu utleniania nanorurek węglowych w zależności od ich struktury, rodzaju utleniacza i temperatury prowadzenia procesu. Ilość

utworzonych grup funkcyjnych jest tym większa, im wyższy stopień degradacji powierzchni nanorurek. Tu również za najskuteczniejszy utleniacz uznano stężony kwas azotowy(V). Średnica nanorurek węglowych znacząco wpływa na skuteczność procesu utleniania. Nanorurki węglowe o małych średnicach łatwiej ulegają utlenieniu ze względu na większe naprężenia wiązań. Wyższa temperatura znacząco zwiększa efektywność utleniania. Autorzy za optymalne warunki przyjmują więc zastosowanie stęż. kwasu azotowego(V), ogrzewanego nie dłużej niż 4 godziny.

Wielu naukowców zwraca uwagę na monitorowanie temperatury prowadzenia procesu, gdyż zbyt wysoka jej wartość może spowodować znaczną degradację cząstek nanorurek węglowych.

Nanorurki węglowe poddane procesowi utleniania są powszechnie stosowane zarówno w zateżaniu i późniejszym oznaczaniu pierwiastków śladowych. W tabeli 3.3.2 zebrano szereg artykułów dotyczących wykorzystania takich nanorurek w analizie.

Tab. 3.3.2. Przegląd prac dotyczących zastosowania utlenionych nanorurek węglowych w analityce

Rodzaj nanorurek	Oznaczone pierwiastki	Technika zateżania	Eluent	pH	Technika oznaczania	Badany materiał	Poz. Lit.
SWCNT	Cu, Co, Pb	SPE	0,5 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	8	ICP-OES	tkanka mięśniowa, woda z jeziora	[121]
MWCNT	Cd	SPE	0,5 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	6	F-AAS	woda, śnieg, ścieki	[122]
MWCNT	Tl	SPE	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	4	ET-AAS	woda pitna	[123]
MWCNT	Cu, Co, Cd, Zn, Mn, Pb	ekstrakcja dyspersyjna	-	9	F-AAS	syntetyczne roztwory metali	[124]
MWCNT	Cu, Zn, Mn, Pb	SPE z użyciem kolumny szklanej	1-3 mol L <sup>-1</sup> HCl	6	F-AAS	warzywa	[125]
MWCNT	Au	SPE	3% tiomocznik w 1 mol L <sup>-1</sup> HCl	2	F-AAS	minerale ze śladowi Au, ruda złota	[126]
MWCNT	Au, Mn	SPE z użyciem kolumny szklanej	0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	F-AAS	woda i ścieki	[128]
SWCNT	specjacja Cr(III) i Cr(VI)	SPE	1,2 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	3	ICP-MS	woda pitna, mineralna i ścieki	[129]
MWCNT	Cd	ekstrakcja dyspersyjna	sączenie	9	ICP-MS	woda	[132]
MWCNT	Zn	ekstrakcja dyspersyjna	sączenie	7	F-AAS	-	[137]
MWCNT i SWCNT	Ni	ekstrakcja dyspersyjna	sączenie	7	F-AAS	woda i ścieki	[138]

CNT	Pb	ekstrakcja dyspersyjna	sączenie	7	F-AAS	próbki środowiskowe	[139]
CNT	Pb	ekstrakcja dyspersyjna	sączenie	5	F-AAS	ścieki	[140]
MWCNT i SWCNT	Zn	ekstrakcja dyspersyjna	sączenie	7	F-AAS	-	[141]
MWCNT	Fe, Cu, Mn, Pb	SPE z użyciem kolumny szklanej	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> dla Fe i Pb, aceton dla Mn i Cu	9	F-AAS	woda z jeziora, kranu i mineralna; ścieki	[145]
SWCNT	Cr, Fe	SPE z użyciem dysku nanorurkowego	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	8	F-AAS	żywność i ziola	[152]
MWCNT	Cu, Co, Ni, Pb	SPE z użyciem kolumny szklanej	1-3 mol L <sup>-1</sup> HCl oraz 1-3 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	7	F-AAS	woda mineralna i wodociągowa, ścieki, źródła i jeziora; osad	[161]

CNT – brak danych odnośnie rodzaju użytych nanorurek węglowych

Utlenione nanorurki węglowe służą jako wypełnienia kolumn, dysków i rurek z tworzyw sztucznych, przez które następnie przepuszcza się badane roztwory. Zaadsorbowane pierwiastki poddawano elucji, najczęściej z wykorzystaniem rozcieńzonego kwasu azotowego(V), rzadziej – rozcieńzonego roztworu kwasu solnego, tiosiarczanu sodu lub acetonu. W niektórych przypadkach [124, 132, itp.] utlenione nanorurki węglowe są bezpośrednio dodawane do badanego roztworu, a następnie oddzielone. Wymyte pierwiastki oznaczane są najczęściej z użyciem techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu, rzadziej – z atomizacją elektrotermiczną lub z użyciem technik ICP-OES czy ICP-MS.

Grupy karboksylowe utworzone na powierzchni nanorurek węglowych mogą zostać poddane dalszym modyfikacjom przez powstawanie wiązań amidowych czy estrowych. W ten sposób tworzone mogą być aminy lub aminokwasy zawierające atomy z wolnymi parami elektronowymi, a więc zdolnymi do wiązania jonów metali. W tab. 3.3.3 przedstawiono kilka prac dotyczących modyfikacji utlenionych nanorurek węglowych. Tak modyfikowane nanorurki mogą sorbować jony metali w sposób jeszcze bardziej selektywny [156]. Ważną zaletą sorbentów otrzymywanych przez kowalencyjne przyłączanie grup funkcyjnych jest ich trwałość, a więc możliwość uzyskiwania powtarzalnych wyników przy wielokrotnym nanoszeniu próbki i eluowaniu analitów. Takiej zalety pozbawione są sorbenty otrzymywane przez impregnowanie nanorurek węglowych odczynnikami chelatującymi.

Tab. 3.3.3. Przegląd prac dotyczących dalszych modyfikacji utlenionych nanorurek węglowych (WZ - współczynnik załężenia)

Rodzaj nanorurek, sposób utlenienia	Dalsze modyfikacje	Oznaczone pierwiastki	pH	WZ	Eluent	Technika oznaczania	Badany materiał	Poz. lit.
MWCNT, utl. w stęż. HNO <sub>3</sub>	1-(2-pyridylazo)-2-naftol	Mn(II)	8-9,5	100	HNO <sub>3</sub>	F-AAS	woda rzeczna, wodociągowa i studzienna	[146]
MWCNT, utl. w stęż. HNO <sub>3</sub>	L-tyrozyna	Co(II)	9	180	HNO <sub>3</sub>	F-AAS	próbki gleb, herbaty, włosów, etc...	[147]
MWCNT, utl. w stęż. HNO <sub>3</sub>	L-alanina	Cd(II)	3-9	120	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	ścieki i osady denne	[148]
MWCNT, utl. - gotowe	tris(2-aminoetyl)amina	Pb(II)	5	60	HCl	ICP-OES	próbki wód	[149]
MWCNT, utl. w stęż. HNO <sub>3</sub>	2-aminobenzotiazol	Pb(II)	4	100	HCl	ICP-OES	woda z rzeki, osad rzeczny	[150]

Zwiększenie selektywności lub poprawę sorpcji metali na nanorurkach węglowych można również uzyskać przez zastosowanie anionowych lub kationowych środków powierzchniowo czynnych. Przykładowo, dodatek chlorku cetylotrietyloamoniowego prowadzi do utworzenia na powierzchni tzw. hemiceli dzięki czemu możliwa jest sorpcja oksyanionów (np. AsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [151]. W literaturze można również znaleźć przykłady modyfikacji nanorurek węglowych przez osadzanie na ich powierzchni mikroorganizmów, poprzez tworzenie tzw. czujników elektrochemicznych lub nanokompozytów (tab. 3.3.4).

Tab. 3.3.4. Przegląd prac dotyczących innych metod modyfikacji nanorurek węglowych

Rodzaj nanorurek, sposób utlenienia	Oznaczone pierwiastki	pH	Eluent	LOD ng mL <sup>-1</sup>	Technika oznaczania	Badany materiał	Poz. lit.
SWCNT + dodecylosiarczan sodu	Cr(III), Fe(III)	8	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	4,08; 2,12;	F-AAS	ziola, żywność	[152]
SWCNT + L-cysteina + nanocząstki złota	Cu(II)	5	-	0,02	elektrochem.	próbki wód	[153]
MWCNT + bakterie <i>Escherichia coli</i>	Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)	7	0,5 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	3,1; 6,2; 3,0; 3,0	F-AAS	syntetyczne roztwory	[154]
MWCNT + chitosan	Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II)	7	-	-	ICP-OES	próbki wód	[155]

Proces adsorpcji na powierzchni surowych nanorurek węglowych jest również możliwy po dodaniu odczynnika chelatującego, zawierającego szereg grup atomów, zdolnych do tworzenia kompleksów chelatowych: N (grupy aminowe, amidowe i azowe), O (grupy karboksylowe, karbonylowe, hydroksylowe, fenolowe) oraz S (tiole, tiokarbaminiany i tioetery). Kationy metali alkalicznych oraz ziem alkalicznych (np.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) ulegają zwykle oddziaływaniom elektrostatycznym z ligandami tlenowymi. Kationy takie jak  $\text{Cd}^{2+}$  czy  $\text{Hg}^{2+}$  mają tendencję do tworzenia wiązań kowalencyjnych z ligandami zawierającymi atomy S i N. Z kolei kationy metali, np.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , wykazują powinowactwo zarówno do ligandów tlenowych, jak i zawierających atomy siarki i azotu [38].

Istnieją dwa sposoby zastosowania kompleksów chelatowych w analizie. Pierwszy polega na bezpośrednim dodatku odczynnika chelatującego do próbki zawierającej oznaczane pierwiastki, po czym utworzone kompleksy mogą być zaadsorbowane na hydrofobowych materiałach sorpcyjnych tzn. niemodyfikowanych nanorurkach węglowych (tab. 3.3.5). Drugim sposobem, korzystnym w przypadku, gdy np. odczynnik jest słabo rozpuszczalny w wodzie, jest modyfikacja sorbentu poprzez jego impregnowanie czynnikiem chelatującym (tab. 3.3.6) [38, 156]. Nowe, ciekawe typy biosorbentów mogą być otrzymane np. poprzez zastosowanie impregnacji nanorurek węglowych mikroorganizmami, np. odpowiednimi szczepami bakterii.

Do najczęściej stosowanych odczynników chelatujących zaliczyć można m.in. pirolidynoditiokarbaminian amonu (APDC), 1-(2-pirydylazo)-2-naftolditizon (PAN) czy 8-hydroksychinolinę (8-HQ). Przykłady zastosowania tych odczynników przedstawiono w tabeli 3.3.5.

Tab. 3.3.5. Przegląd prac dotyczących zastosowania nanorurek węglowych z dodatkiem odczynników chelatujących w analizie (WZ – współczynnik zateżenia, MPS – maksymalna pojemność adsorpcyjna, LOD – granica wykrywalności)

Oznaczane pierwiastki	Odczynnik chelatujący	pH	Eluent	WZ	MPS $\text{mg g}^{-1}$	LOD, $\text{ng mL}^{-1}$	Technika oznaczenia	Badany materiał	Poz. Lit.
Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Co	APDC	2	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> i aceton	80	7,3-14,2	0,3-0,6	F-AAS	żywność	[157]
Cr(III), Cr(VI)	APDC	2	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> i aceton	100	9,5	0,9	F-AAS	wody naturalne	[158]
As(III), As(V) Sb(III), Sb(V)	APDC	3	20% (v/v) HNO <sub>3</sub>	25	-	0,002-0,004	HG-DC-AFS	wody naturalne	[159]
Pb	ditizon	8	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> i aceton	-	2,1	3,3	F-AAS	próbki biologiczne oraz woda	[160]
Cu, Co, Ni, Pb	o-krezol-ftaleina	7	2 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	40	-	1,6-5,7	F-AAS	różne rodzaje wód	[161]
Cd	PAN	9	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> i aceton	40	8,6	0,4	F-AAS	zmineralizowany ryż	[162]
Zn	PAN	5	0,5 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	250	12,5	0,00007	F-AAS	próbki biologiczne oraz woda	[163]



Rh	PAN		DMF	120	6,6	0,16-25	F-AAS	różne rodzaje wód i ścieki	[164]
Cu, Pb, Cd, Zn	8-HQ	7	desorpcja przy pH=2	-	0,01-0,08	-	elektroanaliza	próbki wód Morza Czerwonego	[165]
Cd, Co, Ni, Pb, Fe, Cu, Zn	8-HQ		2 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	-	-	1-5,2	leki i wody naturalne	tkanki biolog., osady denne, wody i ścieki	[166]

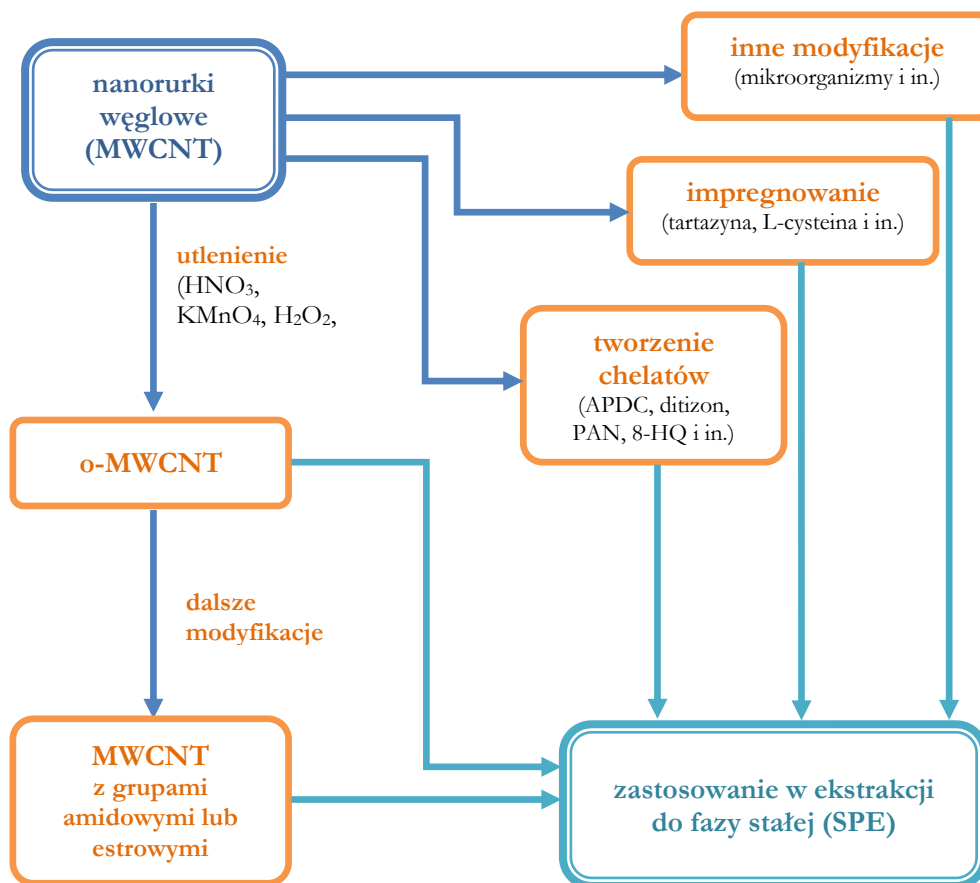
Tab. 3.3.6. Przegląd prac dotyczących zastosowania impregnowanych nanorurek węglowych w analizie pierwiastków śladowych (WZ – współczynnik zateżenia, MPS – maksymalna pojemność sorpcyjna, LOD – granica wykrywalności)

Oznaczone pierwiastki	Odczynnik impregnujący	pH	Eluent	WZ	MPS, mg g <sup>-1</sup>	LOD, ng mL <sup>-1</sup>	Technika oznaczenia	Badany materiał	Poz. Lit.
Pb	BBSPN	6	2 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	-	-	2,6	F-AAS	warzywa	[167]
Cd, Pb	tartazyna	7	2 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	40	-	0,8 (Cd) 6,6 (Pb)	F-AAS	szpinak, orzechy laskowe, napoje w proszku, woda	[168]
Co, Cd, Pb, Mn, Cr, Ni	bakterie: pseudomonas aeruginosa	8-10	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	-	6,06 (Co) 6,18 (Cd) 6,07 (Pb) 5,83 (Mn) 6,23 (Cr) 5,25 (Ni)	0,74 (Co) 0,24 (Cd) 2,60 (Pb) 0,43 (Mn) 1,18 (Cr) 1,30 (Ni)	F-AAS	warzywa, tkanki biologiczne, herbata, woda, ryby i inne	[169]
Cu	5 - dodecylosalicyloaldoksym	6,2	7% mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	101	-	2,5	F-AAS	woda, ścieki	[170]
Cd	L-cysteina	5,5-8	0,5 mol L <sup>-1</sup> HCl	33	-	0,28	F-AAS	próbki biologiczne i środowiskowe	[171]

Dodatek czynnika chelatującego powoduje uzyskanie znacznie lepszych wartości odzysków. Dzięki możliwości zmiany pH, przy którym prowadzona jest analiza, możliwa jest też selektywna adsorpcja wybranych pierwiastków. Dobór odpowiedniego czynnika chelatującego umożliwi także wykonanie analizy specjacyjnej, stosowanej m.in. przy oznaczaniu Cr(III) i Cr(VI) [158]. Ponieważ odczynnik APDC tworzy kompleksy hydrofobowe tylko z jonami Cr(VI), możliwe było oznaczenie ilości tylko tych jonów. Dlatego też część roztworu poddaje się procesowi utlenienia (Cr(III) → Cr(VI)). Dzięki temu możliwe jest oznaczenie chromu całkowitego

w próbce. Podobną metodę wykorzystali autorzy pracy [159] w analizie specyjnej jonów As(III), As(V) a także Sb(III) i Sb(V) w próbkach wód. W tym przypadku APDC tworzył kompleksy hydrofobowe z jonami As(III) oraz Sb(III), a więc oznaczenie całkowitej zawartości arsenu i antymonu wykonano po przeprowadzeniu procesu redukcji odpowiednio do As(V) i Sb(V).

Na rys. 3.3.3. przedstawiono schemat podsumowujący różne metody modyfikacji nanorurek węglowych.

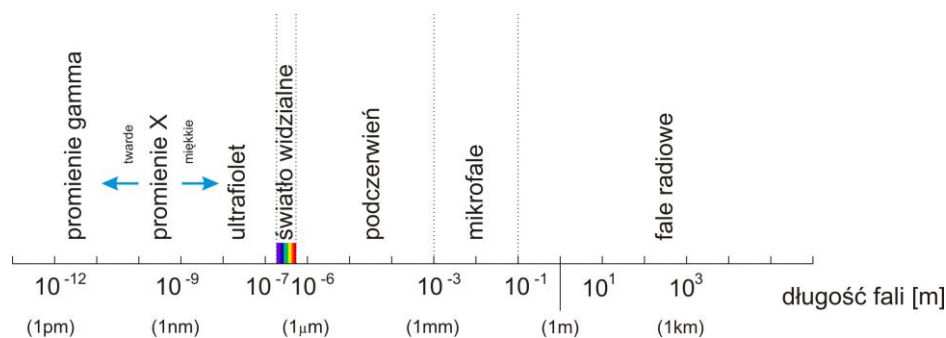


Rys. 3.3.3. Schematyczny przebieg różnych metod chemicznej funkcjonalizacji nanorurek węglowych



### 3.4. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna

Promieniowanie rentgenowskie zostało odkryte w roku 1895 przez Roentgena podczas badań nad promieniami katodowymi, za co naukowiec w 1901 r. otrzymał Nagrodę Nobla. Obejmuje ono zakres długości fali 0,1-10 nm. W górnym obszarze krótkich długości fal częściowo pokrywa się ono z zakresem promieniowania gamma, w dolnym zaś graniczy z promieniowaniem ultrafioletowym (rys. 3.4.1).



Rys. 3.4.1. Rodzaje promieniowania elektromagnetycznego wraz z odpowiadającymi im długościami fali

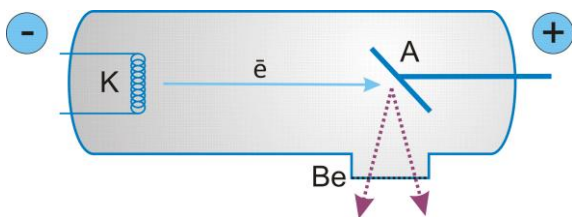
W spektroskopii rentgenowskiej poza długością fali stosuje się również energię fotonu  $E$  wyrażoną w eV. Energia promieniowania jest odwrotnie proporcjonalna do długości fali:

$$E = \frac{1,2396}{\lambda} \quad (3.4.1)$$

gdzie długość fali  $\lambda$  wyrażona jest w nm, a energia fotonów  $E$  w keV.

Promieniowanie rentgenowskie znalazło szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, techniki oraz w diagnostyce medycznej. Dyfrakcja promieni rentgenowskich umożliwia poznanie wewnętrznej struktury ciał stałych, natomiast techniki spektroskopowe pozwalają przeprowadzić analizę jakościową i ilościową wielu materiałów takich jak skały i minerały, próbki biologiczne, gleby, metale i ich stopy, rudy czy próbki roślinne.

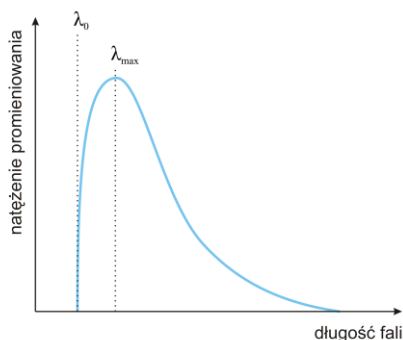
Źródłem pierwotnego promieniowania rentgenowskiego może być: lampa rentgenowska, izotopy promieniotwórcze emitujące promieniowanie X lub promieniowanie  $\gamma$  (wywołujące również efekt fluorescencji) oraz synchrotrony pozwalające uzyskać promieniowanie rentgenowskie o dużym natężeniu. Lampa rentgenowska jest bezsprzecznie najczęściej stosowanym źródłem promieniowania rentgenowskiego. Zbudowana jest z próżniowej komory, w której umieszczono wolframowy żarnik (katodę) oraz tarczę wykonaną z rodu, molibdenu, wolframu, srebra lub innego metalu (anodę). Po przyłożeniu do katody i anody wysokiego napięcia (20-100 kV) elektrony emitowane przez rozgrzaną katodę ulegają przyspieszeniu w polu elektrycznym. Elektrony te następnie uderzają w anodę, na której ulegają wyhamowaniu, powodując emisję promieniowania rentgenowskiego. Opuszcza ono lampę poprzez cienkie okienko berylowe, minimalizujące absorpcję promieniowania (rys. 3.4.2).



Rys. 3.4.2. Schemat budowy lampy rentgenowskiej z okienkiem bocznym: (K) – katoda, (A) – anoda, (Be) – okienko berylowe

Uderzające w anodę elektrony powodują również powstanie znacznej ilości ciepła, z tego powodu pracująca lampa rentgenowska wymaga stałego chłodzenia. Zastosowanie komory próżniowej zapobiega zderzeniu elektronów z cząsteczkami obecnymi w powietrzu, co umożliwia otrzymanie promieniowania o wysokiej energii.

W wyniku wyhamowywania elektronów na anodzie powstaje promieniowanie rentgenowskie ciągłe. Elektrony w trakcie uderzenia tracą różne ilości energii kinetycznej, co przekłada się na emisję kwantów promieniowania o różnych długościach fali, dając w efekcie widmo ciągłe (rys. 3.4.3).



Rys. 3.4.3. Widmo ciągłe promieniowania rentgenowskiego

Prawdopodobieństwo emisji fotonu o maksymalnej energii jest bardzo niskie, dlatego też wartość natężenia promieniowania, przy minimalnej długości fali ( $\lambda_0$ ), jest znikoma. Granica krótkofalowa promieniowania  $\lambda_0$  zależy od przyłożonego napięcia:

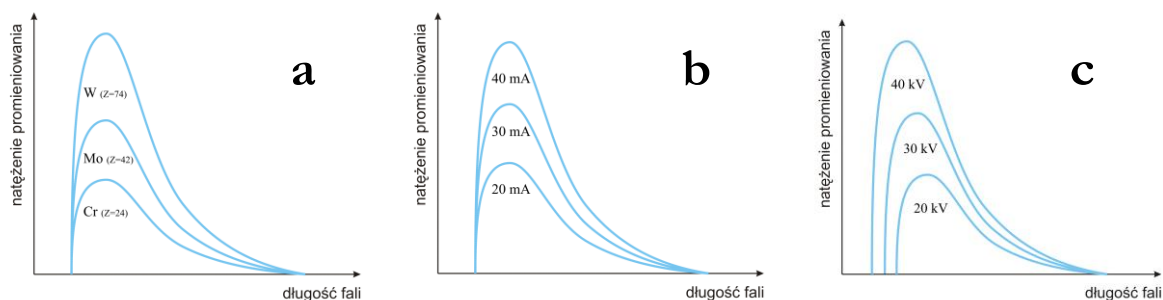
$$\lambda_0 = \frac{1,2396}{U} \quad (3.4.2)$$

gdzie długość fali  $\lambda_0$  wyrażona jest w nm, a napięcie  $U$  w kV.

Natężenie promieniowania ciągłego ( $I_c$ ) zależy od natężenia prądu przepływającego przez lampę rentgenowską ( $I$ ), od liczby atomowej pierwiastka tworzącego anodę ( $Z$ ) oraz przyłożonego napięcia ( $U$ ), zgodnie z równaniem 3.4.3:

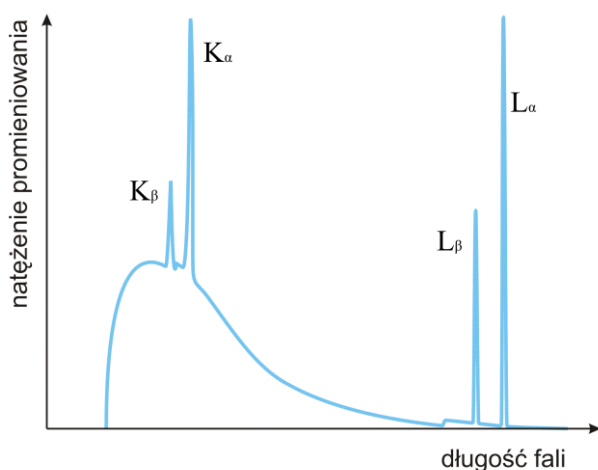
$$I_c \sim I \cdot Z \cdot U^2 \quad (3.4.3).$$

Zależność natężenia promieniowania ciągłego lampy oraz rozkład jej widma od pierwiastka anody, natężenia prądu oraz napięcia przedstawiono na rys. 3.4.4. Natężenie promieniowania ciągłego wzrasta proporcjonalnie do liczby atomowej pierwiastka, z którego wykonana jest anoda oraz do natężenia prądu elektrycznego. Z kolei, ze wzrostem napięcia lampy (rys. 3.4.4c), poza silnym wzrostem natężenia promieniowania, widmo ulega przesunięciu w kierunku fal krótszych [172].



Rys. 3.4.4. Widmo ciągłe promieniowania rentgenowskiego w zależności od: (a) pierwiastka anody, (b) natężenia prądu przepływającego przez lampę rentgenowską oraz (c) przyłożonego napięcia

Bombardowanie elektronami powoduje również wzbudzenie atomów pierwiastka budującego anodę. W wyniku tego procesu powstają kwanty promieniowania charakterystycznego dla danej lampy rentgenowskiej. Przykładowe widmo dla lampy z anodą Rh zamieszczono na rys. 3.4.5.



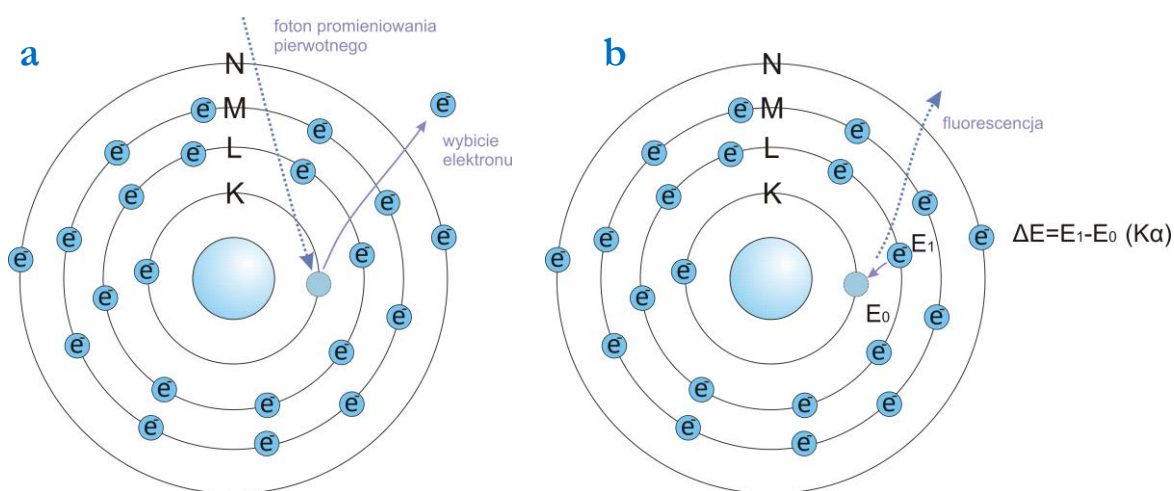
Rys. 3.4.5. Widmo dla lampy rentgenowskiej z anodą rodową

### 3.4.1. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materiałem

Gdy strumień promieniowania pierwotnego z lampy rentgenowskiej pada na powierzchnię próbki, promieniowanie to może być rozproszone lub zaabsorbowane przez atomy. Rozproszenie promieniowania może zajść ze stratą energii (rozproszenie niekoherentne,

niespójne - efekt Comptona) lub bez straty energii (rozproszenie koherentne, spójne - efekt Rayleigha). Rozpraszanie i absorpcja promieniowania zależą od gęstości, grubości i składu badanej próbki.

Zjawisko absorpcji fotoelektrycznej polega na wybiciu elektronu pod wpływem padającego promieniowania rentgenowskiego. Przy energii promieniowania większej od energii wiązania elektronów na poziomie K, L lub M, następuje wybite pojedynczego elektronu z powłoki, czemu towarzyszy jonizacja atomu. Powrót do pierwotnej, stabilnej konfiguracji atomu następuje poprzez przejście elektronu z powłoki wyższej. Nadmiar energii jest wyemitowany w postaci charakterystycznego, fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego (rys. 3.4.6).

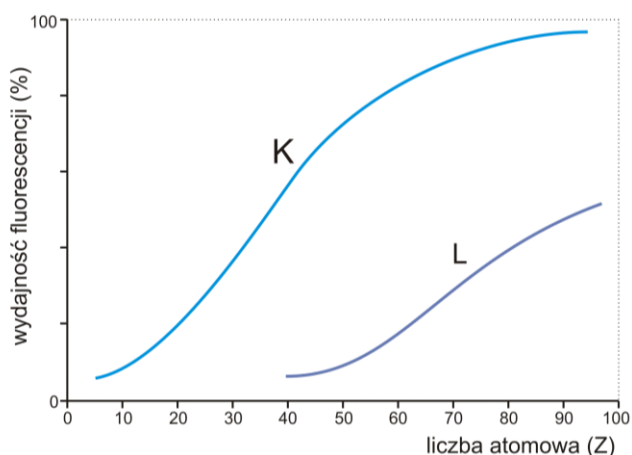


Rys. 3.4.6. Schemat procesu absorpcji fotoelektrycznej: (a) wybite elektronu, (b) emisja promieniowania fluorescencyjnego

Obok emisji promieniowania fluorescencyjnego ma miejsce efekt Augera, polegający na zużyciu energii na wybite elektronu z zewnętrznej powłoki (tzw. elektronu Augera). Natężenie promieniowania charakterystycznego zależy m.in. od wydajności fluorescencji (wyrażenie 3.4.4), określającej ilość elektronów biorących udział w powstaniu promieniowania fluorescencyjnego do ilości wszystkich elektronów wybitych.

$$\omega_K = \frac{X_K}{X_K + A_K} \quad (3.4.4)$$

gdzie  $X_K$  to liczba emitowanych fotonów serii K, zaś  $A_K$  to liczba elektronów Augera. Zgodnie z rys. 3.4.7 wydajność fluorescencji wzrasta wraz ze zwiększającą się liczbą atomową  $Z$  oznaczanego pierwiastka. Z tego względu pierwiastki o niskich liczbach atomowych bardzo trudno oznaczać techniką XRF.

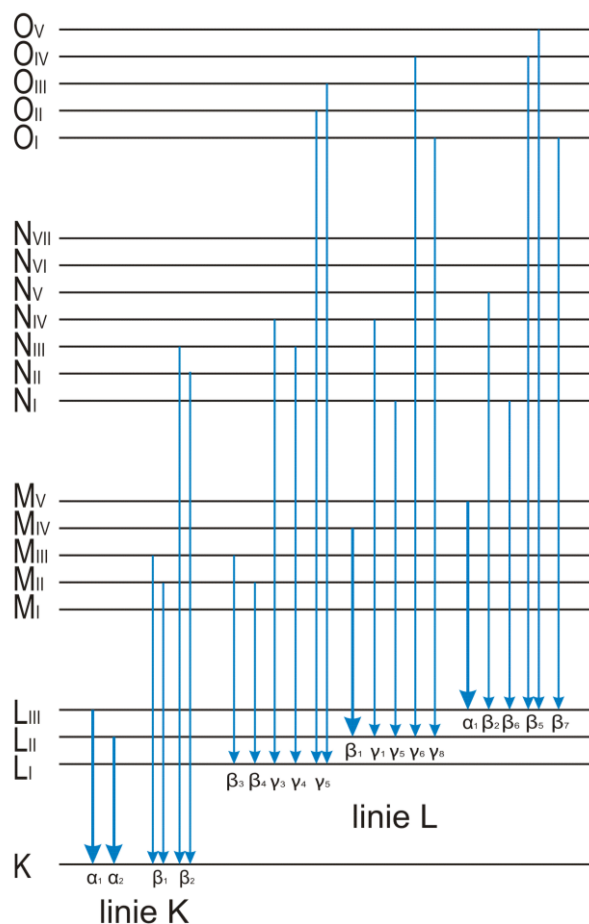


Rys. 3.4.7. Wydajność fluorescencji dla pierwiastków o wzrastającej liczbie atomowej Z

Promieniowanie charakterystyczne oznaczanego pierwiastka złożone jest z szeregu linii emisyjnych, tworzących widmo. Każdy pierwiastek ma unikalny zestaw poziomów energetycznych i emituje promieniowanie charakterystyczne o określonej energii.

Oznaczenia przejść elektronowych zgodnie z notacją IUPAC przedstawiają się następująco: przy symbolu atomu umieszcza się symbol powłoki z której nastąpiło wybite elektronu (np. K) oraz symbol powłoki, z której pochodzi elektron zapelniający powstały wakans elektronowy (np. Cr  $KL_{III}$ ). Zgodnie z regułą Siegbahna daną linię widmową oznacza się poprzez umieszczenie symbolu pierwiastka, oznaczenie powłoki z której nastąpiło wybite elektronu oraz grecką literę ( $\alpha$ ,  $\beta$  lub  $\gamma$ ) charakteryzującą intensywność względną danej linii (np. Cr  $K\alpha$ ).

Przykładowe przejścia charakterystyczne dla najważniejszych linii widmowych przedstawiono na rys. 3.4.8.



Rys. 3.4.8. Linie widmowe K i L oraz przykładowe przejścia elektronowe



Promieniowanie o dowolnym zakresie długości fal, w tym i rentgenowskie, podczas przechodzenia przez materię ulega osłabieniu. Natężenie promieniowania po przejściu przez materiał o grubości całkowitej  $t$  można opisać poprzez wyrażenie (3.4.5):

$$I = I_0 \exp(-\mu_l t) \quad (3.4.5)$$

gdzie  $I_0$  to natężenie promieniowania padającego na materiał, a  $\mu_l$  to liniowy współczynnik osłabienia promieniowania, zależny od rodzaju i gęstości materii oraz długości fali. W praktyce analitycznej częściej stosuje się masowy współczynnik osłabienia, którego wartość nie zależy od gęstości materiału. Jego wartości dla różnych pierwiastków i długości fal można odczytać z tablic. Pomiedzy liniowym współczynnikiem osłabienia  $\mu_l$  wyrażonym w  $\text{cm}^{-1}$  a masowym współczynnikiem osłabienia  $\mu$  wyrażonym w  $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$  istnieje następująca zależność:

$$\mu = \frac{\mu_l}{\rho} \quad (3.4.6)$$

gdzie  $\rho$  to gęstość materiału. Promieniowanie rentgenowskie ulega osłabieniu na skutek procesu absorpcji fotoelektrycznej oraz rozpraszania. Masowy współczynnik osłabienia można więc przedstawić jako sumę masowych współczynników absorpcji fotoelektrycznej  $\tau$ , rozproszenia koherentnego  $\sigma_R$  (Rayleigha) i rozproszenia niekoherentnego  $\sigma_C$  (Comptona):

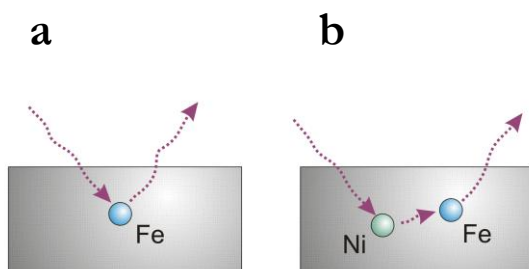
$$\mu = \tau + \sigma_R + \sigma_C \quad (3.4.7)$$

W przypadku próbek wielopierwiastkowych współczynnik osłabienia jest średnią ważoną masowych współczynników osłabienia poszczególnych pierwiastków (tzw. średni współczynnik osłabienia):

$$\mu = \sum_{i=1}^n W_i \mu_i \quad (3.4.8)$$

gdzie  $W_i$  to ułamek masowy  $i$ -tego pierwiastka.

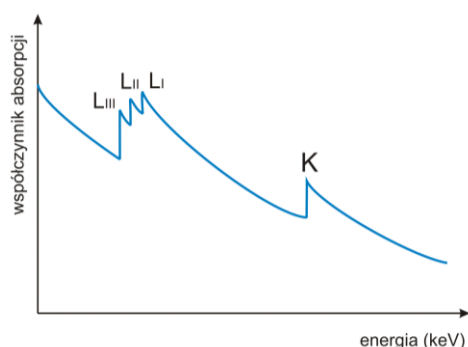
Zjawisko osłabienia promieniowania rentgenowskiego powoduje utrudnienie badania ilościowego składu próbki, ponieważ natężenie promieniowania oznaczanego pierwiastka zależy od obecności wszystkich pozostałych pierwiastków w próbce (tzw. pierwiastków matrycowych). Oprócz efektu absorpcji promieniowania, zaobserwować można również efekt wtórnej fluorescencji. Wynika on ze wzbudzenia pierwiastków oznaczanych w próbce przez pierwiastki matrycowe, emitujące promieniowanie o większej energii niż energia wzbudzenia analitu. Całkowite promieniowanie pochodzące od oznaczanego pierwiastka będzie więc sumą promieniowania pierwotnego, wywołanego promieniowaniem lampy rentgenowskiej oraz promieniowania wtórnego, wywołanego przez poszczególne pierwiastki matrycowe obecne w próbce (rys. 3.4.9).



Rys. 3.4.9. Efekt pierwotnej (a) oraz wtórnej (b) fluorescencji

Zarówno efekty osłabienia promieniowania oraz wtórnej fluorescencji mogą być przyczyną dużych błędów oznaczeń, dlatego powszechnie stosowana jest korekta matematyczna oraz specjalne metody przygotowania próbek do analizy.

Jeśli energia promieniowania padającego na próbkę jest zbyt duża, większość fotonów przechodzi przez badany materiał, zaś ilość elektronów wybitych jest niewielka. Przy energii promieniowania pierwotnego, zbliżonej do energii wiązania elektronów na poziomie K, stopień absorpcji promieniowania rośnie. Największą absorpcję obserwuje się przy energii promieniowania padającego nieco większej od energii wiązania elektronu w atomie. Wzbudzenie następuje w chwili przekroczenia progu absorpcji, a więc przy energii wystarczającej do usunięcia elektronu z powłoki K (lub jednego z podpowłok L – rys. 3.4.10).



Rys. 3.4.10. Zależność współczynnika absorpcji od długości fali - progi absorpcji dla poziomów K i L

### 3.4.2. Natężenie promieniowania fluorescencyjnego

Na zależność pomiędzy mierzonym natężeniem promieniowania rentgenowskiego dla danego pierwiastka wzbudzonego, a stężeniem tego pierwiastka, wpływ mają również inne pierwiastki obecne w próbce. Mogą one prowadzić do wzmocnienia lub osłabienia natężenia promieniowania analitu. Wpływ ten jest więc korygowany metodami obliczeniowymi. W spektrometrii rentgenowskiej możliwe jest dokładne scharakteryzowanie wielu zjawisk oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materia. Dzięki temu można ograniczyć ilość etapów przygotowania próbki oraz korygować efekty matrycy.

Teoretyczną zależność pomiędzy natężeniem promieniowania fluorescencyjnego a składem próbki po raz pierwszy przedstawił Sherman w 1955 roku [173], którego równanie zostało później skorygowane przez Shiraiwa i Fujino [174]. Oznaczany pierwiastek emituje promieniowanie charakterystyczne jeżeli energia promieniowania pierwotnego jest większa od energii odpowiadającej jego progowi absorpcji. Zjawisko takie zwane jest w spektrometrii XRF fluorescencją pierwotną. Jeżeli w próbce obecne są również pierwiastki, które emitują promieniowanie charakterystyczne o energii większej od energii progu absorpcji pierwiastka oznaczanego, to dochodzi do dodatkowego wzbudzenia pierwiastka oznaczanego. Zjawisko takie nazywane jest fluorescencją wtórną. Całkowite natężenie promieniowania analitu  $I_i$  jest więc sumą natężenia promieniowania wywołanego fluorescencją pierwotną i wtórną. Natężenie promieniowania fluorescencyjnego analitu w próbce wielopierwiastkowej o dowolnej grubości, wzbudzanego promieniowaniem lampy rentgenowskiej wyrazić można zależnością 3.4.9 [175, 176, 177, 178].

$$I_i = Q_i q_i W_i \rho t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs}} \tau_i(\lambda) \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i) \rho t]}{\chi(\lambda, \lambda_i) \rho t} \left( 1 + \sum_j W_j S_{ij} \right) I_0(\lambda) d\lambda \quad (3.4.9)$$

gdzie:

$W_i, W_j$  - ułamki masowe pierwiastka oznaczanego  $i$  oraz pierwiastka matrycy  $j$ ;

$\lambda$  - długość fali promieniowania pierwotnego;

$\lambda_i, \lambda_j$  - długości fal promieniowania charakterystycznego pierwiastka oznaczanego  $i$  oraz pierwiastka matrycy  $j$ ;

$Q_i$  - stała zależna od geometrii pomiarowej i czułości spektrometru dla linii analitycznej pierwiastka oznaczanego  $i$ ;

$q_i, q_j$  - czułości linii pierwiastka oznaczanego  $i$  oraz pierwiastka matrycy  $j$ ; jeżeli pierwiastek oznaczany jest z wykorzystaniem linii  $K_{\alpha}$  wówczas:  $q_i = \omega_{K,i} p_{K\alpha,i} (1 - 1/S_{K,i})$ , gdzie  $K_{\alpha}$  jest wydajnością fluorescencji,  $p_{K\alpha,i}$  jest prawdopodobieństwem przejścia elektronowego w całej serii widmowej,  $S_{K,i}$  jest skokiem absorpcji progu K; jeżeli pierwiastek oznaczany jest z wykorzystaniem linii  $L_{\alpha 1}$  lub  $L_{\beta 1}$  wówczas należy uwzględnić dodatkowo przejścia bezpromieniste Cöster-Kroniga;

$\tau_i(\lambda), \tau_j(\lambda)$  - współczynniki absorpcji fotoelektrycznej pierwiastka oznaczanego  $i$  oraz pierwiastka matrycy  $j$ ;

$\rho, t$  - gęstość i grubość próbki;

$\lambda_{min}$  - granica krótkofalowa promieniowania pierwotnego;

$\lambda_{abs}$  - długość fali odpowiadająca progowi absorpcji pierwiastka oznaczanego  $i$ ;

$I_0(\lambda)$  - natężenie promieniowania pierwotnego;

$\chi(\lambda, \lambda_i)$  - całkowity współczynnik osłabienia promieniowania, uwzględniający geometrie pomiarową;

$$\chi(\lambda, \lambda_i) = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \phi_2}$$

gdzie:

$\phi_1$  - kąt padania promieniowania pierwotnego;

$\phi_2$  - kąt wyjścia promieniowania charakterystycznego;

$\mu(\lambda)$  i  $\mu(\lambda_j)$  - średnie masowe współczynniki osłabienia dla promieniowania pierwotnego  $\lambda$  oraz charakterystycznego  $\lambda_j$ ;

$$\mu(\lambda) = W_i \mu_i(\lambda) + \sum_j W_j \mu_j(\lambda)$$

$$\mu(\lambda_i) = W_i \mu_i(\lambda_i) + \sum_j W_j \mu_j(\lambda_i)$$

gdzie:

$$W_i + \sum_j W_j = 1$$

$\mu_i(\lambda)$ ,  $\mu_j(\lambda)$  - masowe współczynniki osłabienia pierwiastka oznaczanego  $i$  oraz pierwiastka matrycy  $j$  dla promieniowania pierwotnego;

$\mu_i(\lambda_j)$ ,  $\mu_j(\lambda_j)$  - masowe współczynniki osłabienia pierwiastka oznaczanego  $i$  oraz pierwiastka matrycy  $j$  dla promieniowania charakterystycznego.

Wyrażenie  $S_{ij}$  w równaniu (3.4.10) opisuje efekty wtórnej fluorescencji [178]:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\tau_i(\lambda_j)}{\tau_i(\lambda)} \tau_j(\lambda) q_j \frac{\chi(\lambda, \lambda_i)}{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]} \left( \int_0^{\pi/2} \tan(\theta) \left[ \frac{1 - \exp(-\chi_1 \rho t)}{\chi_1 \chi_2} - \frac{1 - \exp(-\chi \rho t)}{\chi_2 \chi} \right] d\theta + \int_{\pi/2}^{\pi} \tan(\theta) \left[ \frac{\exp(-\chi_2 \rho t) - \exp(-\chi \rho t)}{\chi_1 \chi_2} - \frac{1 - \exp(-\chi \rho t)}{\chi_2 \chi} \right] d\theta \right) \quad (3.4.10)$$

gdzie:  $\chi_1 = \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\cos \theta}$  oraz  $\chi_2 = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi_1} - \frac{\mu(\lambda_j)}{\cos \theta}$

Jak wynika z równania (3.4.9), promieniowanie fluorescencyjne emitowane przez analit zależy nie tylko od stężenia składnika oznaczanego, ale również od pełnego składu chemicznego próbki i jej grubości. W rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej istotne więc są efekty matrycy. Wyróżnić można efekty absorpcji i wzmocnienia. Efekty absorpcji mogą być najpoważniejszym źródłem błędów i występują niezależnie od składu chemicznego próbki tzn. każdy pierwiastek matrycy absorbuje promieniowanie analitu w tym również sam analit (tzw. efekt samoabsorpcji). Najsilniejsze efekty absorpcji są obserwowane gdy długość fali odpowiadająca progowi absorpcji pierwiastka matrycy jest nieco większa od długości fali promieniowania charakterystycznego

analitu. Efekty wtórnej fluorescencji są obserwowane jedynie gdy pierwiastek matrycy emituje promieniowanie bardziej krótkofalowe niż próg absorpcji analitu. Efekty absorpcji i wzmocnienia opisują w równaniu (3.4.9) odpowiednio wyrażenia (3.4.11 i 3.4.12):

$$A_i = \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]}{\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t} \quad (3.4.11)$$

$$F_i = 1 + \sum_j W_j S_{ij} \quad (3.4.12).$$

Efekty matrycy mogą być źródłem bardzo poważnych błędów w analizie ilościowej. Obecnie istnieje wiele metod empirycznych i teoretycznych pozwalających korygować te efekty i uzyskiwać wyniki o wysokiej dokładności. Jedną z metod pozwalających minimalizować efekty matrycy jest metoda cienkich warstw. Jeżeli grubość próbki dąży do zera wówczas równanie (3.4.9) znacznie się upraszcza dzięki możliwości zaniedbania efektów wtórnej fluorescencji ( $S_{ij}=0$ ) i zastosowaniu przybliżenia  $\exp(-k) \approx 1-k$  (jeżeli  $k \rightarrow 0$ ):

$$I_i = Q_i q_i W_i m \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \tau_i(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda \quad (3.4.13)$$

gdzie:  $m$  jest masą powierzchniową próbki  $m = \rho t$  wyrażaną w  $\text{g cm}^{-2}$ .

Z powyższego równania wynika, że w przypadku próbek nieskończenie cienkich natężenie promieniowania fluorescencyjnego zależy tylko od masy powierzchniowej oznaczanego pierwiastka  $W_i m$ , nie zależy natomiast od stężeń pierwiastków matrycy. W praktyce nie mamy do czynienia z próbkami nieskończenie cienkimi. Stosuje się więc odpowiednie kryteria np.:

$$m < \frac{0,1}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \quad (3.4.14).$$

Przy spełnieniu powyższego kryterium błąd wynikający z przybliżenia  $\exp(-k) \approx 1-k$  jest mniejszy od 0,5%.

Równanie (3.4.9) również znacznie się upraszcza gdy grubość próbki jest nieskończenie duża:

$$I_i = Q_i q_i W_i \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{\tau_i(\lambda)}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \left( 1 + \sum_j W_j S_{ij} \right) I_0(\lambda) d\lambda \quad (3.4.15)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\tau_i(\lambda_j)}{\tau_i(\lambda)} \tau_j(\lambda) \left[ \ln \left( 1 + \frac{\mu(\lambda) \csc \phi_1}{\mu(\lambda_j)} \right) \frac{\sin \phi_1}{\mu(\lambda)} + \ln \left( 1 + \frac{\mu(\lambda_i) \csc \phi_2}{\mu(\lambda_j)} \right) \frac{\sin \phi_2}{\mu(\lambda_i)} \right]$$

Z równania (3.4.15) wynika że natężenie promieniowania analitu w próbce grubej nie zależy od jej grubości, zależy natomiast od stężeń wszystkich pierwiastków matrycy. W praktyce nie ma próbek nieskończenie grubych, dlatego przyjmuje się odpowiednie kryteria np.:

$$t > \frac{4,6}{\chi(\lambda, \lambda_i) \rho} \quad (3.4.16)$$

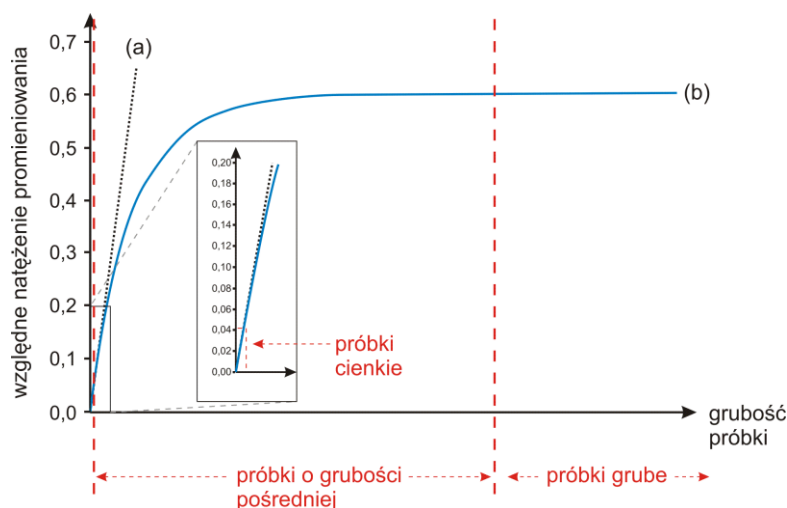
Powyższe kryterium zakłada, że analit w próbce emituje 99% promieniowania. Próbki spełniające kryterium (3.4.17) zalicza się do próbek o grubości pośredniej:

$$\frac{0,1}{\chi(\lambda, \lambda_i)} < m < \frac{4,6}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \quad (3.4.17)$$

W tym przypadku promieniowanie fluorescencyjne emitowane przez analit zależy od stężenia analitu, pełnego składu chemicznego próbki i jej grubości.

Na rys. 3.4.11 przedstawiono zależność pomiędzy natężeniem promieniowania fluorescencyjnego a grubością próbki oraz umowny podział próbek w analizie XRF na:

- próbki cienkie,
- próbki o grubości pośredniej,
- próbki grube.



Rys. 3.4.11. Zależność pomiędzy względnym natężeniem promieniowania a grubością próbki, (a) uwzględniona absorpcja promieniowania, (b) absorpcja promieniowania zaniedbana, przybliżenie dla cienkich próbek, zgodnie z:  $\exp(-k) \approx 1-k$

Natężenie promieniowania wzrasta wraz ze wzrostem grubości próbek, ale tylko do określonej grubości. Powyżej tej wartości natężenie promieniowania nie zmienia się. Próbki takie nazywamy próbkami grubymi. Z kolei, dla tzw. próbek cienkich (gdy  $t \rightarrow 0$ ), obserwuje się liniową zależność intensywności promieniowania i grubości badanego materiału. Natężenie promieniowania

rentgenowskiego dla takich próbek zależy tylko od stężenia badanego pierwiastka. Podział pomiędzy próbkami cienkimi i próbkami o grubości pośredniej ma charakter umowny, zależy od przyjętych kryteriów dokładności wyników [179].

Do korekcji efektów matrycy będących najpoważniejszym źródłem błędów w analizie XRF stosuje się najczęściej metody matematyczne. Aby jednak wyniki były rzetelne, próbki muszą spełniać kilka warunków: powinny być jednorodne, mieć gładką powierzchnię oraz wielkość ziaren powinna być odpowiednio mała.

Do metod korekcji efektów matrycy należą:

- parametry fundamentalne,
- algorytmy współczynników korekcyjnych (empirycznych lub teoretycznych),
- symulacje Monte Carlo.

Do metod kompensacji efektów matrycy należą:

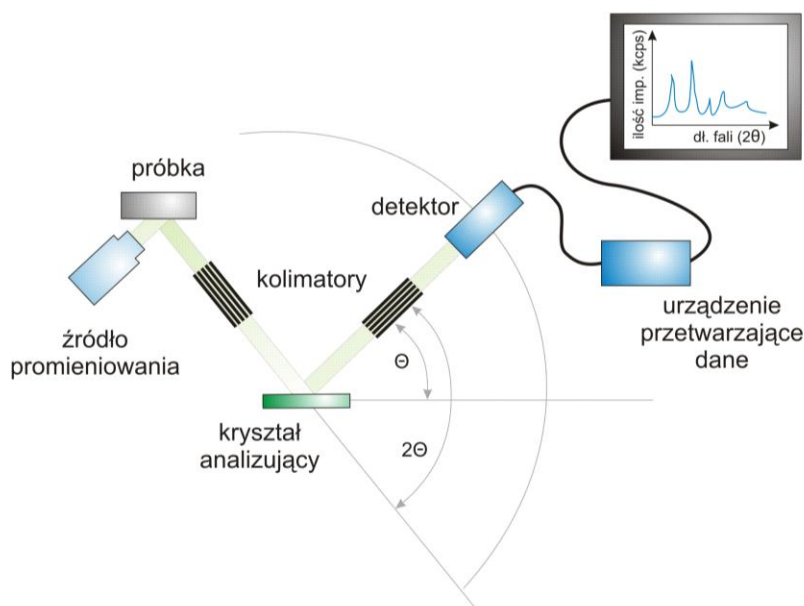
- rozcieńczenie próbki np. przez sprasowanie z lepiszczem ( $H_3BO_3$ ) lub stapianie z topnikiem,
- metoda dodatku wzorca,
- wykorzystanie promieniowania Comptona jak wzorca wewnętrznego.

Metodą opartą na minimalizacji efektów matrycy jest przygotowanie próbek cienkich [179].

### 3.4.3. Technika WDXRF oraz EDXRF

Spektrometr rentgenowski złożony jest ze źródła promieniowania X (lampa rentgenowska, rzadziej np. izotopy pierwiastków promieniotwórczych) oraz systemu detekcji rejestrującego promieniowanie. Z uwagi na konstrukcję oraz metodę otrzymywania widma, wyróżniamy technikę spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fal (WDXRF) oraz z dyspersją energii (EDXRF).

W przypadku techniki WDXRF (rys. 3.4.12) do analizy widma wykorzystany jest monokryształ analizujący. Stosowane monokryształy muszą być odporne na wysoką temperaturę i promienie rentgenowskie. Ważnym parametrem charakterystycznym dla kryształów analizujących jest odległość międzyplaszczynowa, a także zdolność odbiciowa i rozdzielcza. Często stosowanym, uniwersalnym kryształem jest LiF(200), o odległości międzyplaszczynowej  $2d$  wynoszącej  $4,027 \text{ \AA}$ , nadający się do oznaczania wielu pierwiastków (od potasu do uranu). Do oznaczenia pierwiastków lekkich (od berylu do boru) stosowane są układy wielowarstwowe, np. OV-H o bardzo dużej odległości międzyplaszczynowej ( $244 \text{ \AA}$ ).



Rys. 3.4.12. Schemat spektrometru WDXRF

Promieniowanie padające na kryształ ulega dyfrakcji zgodnie z równaniem Braggów (3.4.18):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.4.18)$$

gdzie  $n$  to rząd odbicia,  $\lambda$  jest długością fali odbitej pod kątem  $\theta$ , zaś  $d$  to odległość międzypłaszczyznowa kryształu. Promieniowanie odbite od kryształu pod kątem  $\theta$  jest mierzone pod kątem  $2\theta$  w stosunku do wiązki padającej. Detektor, umieszczony pod odpowiednim kątem, pozwala na rejestrację promieniowania rentgenowskiego o określonej długości fali.

Ponieważ wiązka promieniowania padająca na kryształ powinna być równoległa, w spektrometrach WDXRF stosuje się kolimatory składające się z zestawu równolegle ułożonych metalowych płytek. Kolimator przepuszcza fotony promieniowania pędzące równoległe do płytek, a pozostałe fotony są absorbowane. Ważnym parametrem charakteryzującym pomiar techniką WDXRF jest rozdzielczość spektrometru. Zależy ona od zastosowanego kryształu i od ułożenia płytek w kolimatorze. Gęściej ułożone płytki wpływają na lepszą rozdzielczość urządzenia, jednak powoduje to trudności przy oznaczaniu pierwiastków lekkich, o słabszym natężeniu emitowanego promieniowania. Problem znacznego spadku natężenia przechodzącego przez taki kolimator promieniowania rentgenowskiego można rozwiązać przez zastosowanie szerszego kolimatora.

Lampy w spektrometrach WDXRF mają dużą moc, ze względu na straty promieniowania przy przechodzeniu przez kolimatory i kryształ. Wymagane jest więc ich intensywne chłodzenie wodą. Najpopularniejsze są lampy z anodą Rh, choć stosowane są też i anody wykonane z chromu, miedzi, srebra, palladu, wolframu lub molibdenu.

W spektrometrach WDXRF do detekcji promieniowania charakterystycznego stosuje się dwa typy detektorów: scyntylacyjne i proporcjonalne.



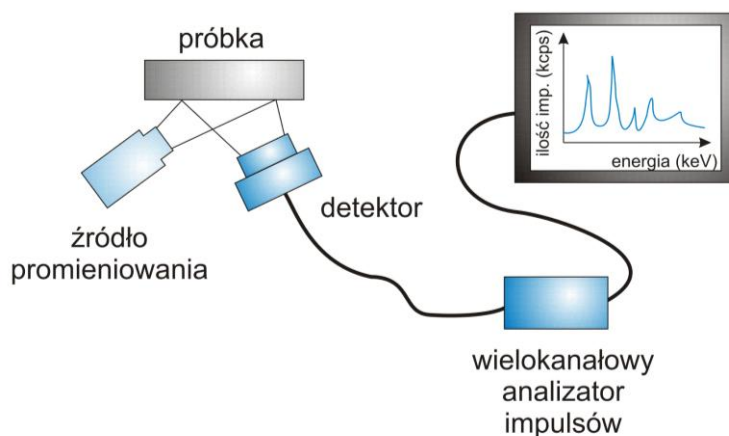
Detektor proporcjonalny złożony jest z dwóch elektrod, gdzie katodą jest metalowy cylinder z okienkiem, a anodą – rozciągnięty wewnątrz drucik wolframowy. Wnętrze wypełnione jest mieszaniną argonu i metanu. Najczęściej stosowane są detektory proporcjonalne przepływowe, z przepływającą mieszkanką gazu. Po przyłożeniu napięcia (rzędu 1000-3000 V) i pod wpływem wpadających do detektora fotonów następuje jonizacja argonu, powodująca powstanie pary  $e^-$  i  $Ar^+$ . Uderzające w katodę i anodę elektrony i jony argonu powodują powstanie impulsu elektrycznego. Detektor proporcjonalny wykorzystywany jest do rejestracji promieniowania o mniejszych energiach. Fotony o zbyt dużej energii nie powodują jonizacji gazu, przelatując przez niego. Rozdzielczość energetyczna tego typu detektorów nie jest wysoka (ok. 900 eV).

Detektor scyntylacyjny ma budowę podobną do fotopowielacza, z tym, że zawiera jeszcze kryształek jodku sodu z dodatkiem talu, powodującą scyntylację (rozbłysk) przez padające fotony. Następnie foton z kryształu pada na fotokatodę, z której powoduje wybite fotoelektronu. Fotoelektron jest przyspieszany w polu elektrycznym i uderza w dynodę, powodując wybite kolejnych fotoelektronów wtórnych, uderzających w kolejne dynody i wybijających kolejne fotoelektrony. W efekcie tego procesu sygnał zostaje wielokrotnie wzmocniony. Rozdzielczość energetyczna tego typu detektorów jest znacznie większa (ok. 3500 eV).

W urządzeniach WDXRF spotkać można oba typy detektorów, z których proporcjonalny wykorzystywany jest do detekcji promieniowania długofalowego (linie K pierwiastków lekkich, L – cięższych), a scyntylacyjny – krótkofalowego (linie K ciężkich pierwiastków).

Istnieją dwa typy spektrometrów WDXRF: sekwencyjne oraz wielokanałowe (jednoczesne). W przypadku urządzeń sekwencyjnych pierwiastki oznaczane są kolejno przez zmianę położenia kryształu i detektora. Urządzenia jednoczesne zawierają kilka kanałów, z których każdy jest wyposażony w odrębny kryształ analizujący i detektor. Rozwiązanie takie znacząco skraca czas pomiarów, jednak uniemożliwia oznaczanie innych pierwiastków niż zostało to przewidziane przy montażu urządzenia.

Spektrometry EDXRF charakteryzuje prostsza budowa. Detektory są umieszczone tuż przy próbce. Ze względu na brak układu monochromatyzującego (kolimatory i monokryształ), oprócz zliczania pędzących fotonów, zadaniem detektora jest również rozróżnianie ich energii. Zdolność rozdzielcza detektora musi być więc znacznie większa niż rozdzielczość detektorów scyntylacyjnych i proporcjonalnych stosowanych w spektrometrii WDXRF.



Rys. 3.4.13. Schemat budowy spektrometru EDXRF

Schemat spektrometru EDXRF przedstawiono na rys. 3.4.13.

Do powszechnie stosowanych detektorów w technice EDXRF należą detektory półprzewodnikowe zbudowane z krzemu, germanu lub tellurku kadmu. Nośnikami ładunku są tam elektrony i dziury elektronowe półprzewodnika, a nie jony argonu i elektrony jak w przypadku techniki WDXRF. Początkowo stosowane były detektory z domieszką litu Si(Li), o dobrych parametrach detekcji, wymagające jednak ciągłego chłodzenia ciekłym azotem.

W spektrometrach EDXRF stosowane są detektory półprzewodnikowe. W przypadku promieniowania wysokoenergetycznego, do jego detekcji stosowane są detektory germanowe o wysokiej czystości tego pierwiastka (HPGe), nie zawierające atomów będących źródłem ładunków swobodnych. W detektorach Si(Li) obecność ładunków swobodnych jest ograniczona poprzez zastosowanie litu, który jest donorem elektronów. Zbudowane są one z przewodnika w postaci kryształu oraz elektrod w postaci warstw złota, pod napięciem (500 V). Po przyłożeniu napięcia nośniki elektronów wędrują od kryształu w kierunku elektrod. W kryształach powstaje obszar ubogi w nośniki ładunków, będący obszarem detekcji promieniowania. Padający foton promieniowania rentgenowskiego jest absorbowany przez atom Si/Ge powodujący powstanie fotoelektronu, wybijającego elektron walencyjny do pasma przewodnictwa. Powoduje to przepływ sygnału.

Coraz częściej stosowane są detektory Si-PIN, których zaletą jest możliwość pracy w wysokich temperaturach. Jest on zbudowany jak dioda, w której po podłączeniu prądu wytworzony zostaje obszar ubogi w nośniki ładunków. Elektron padający w ten obszar powoduje powstanie układu dziura/elektron, wędrującego pod wpływem pola elektrycznego do elektrod. Taki przepływ prądu może być następnie zarejestrowany.

Ponieważ w spektrometrach EDXRF detektor znajduje się blisko próbki i nie występuje spadek natężenia promieniowania spowodowany przez kolimatory i kryształ analizujący stosowane lampy rentgenowskie mają mniejszą moc. Z tego względu w przeciwieństwie do spektrometrów WDXRF nie ma też potrzeby chłodzenia urządzenia wodą, wystarczy zastosowanie wymuszonego obiegu powietrza.

Rozdzielczość spektrometru EDXRF jest gorsza niż w przypadku urządzeń z dyspersją długości fal i zależy od typu zastosowanego detektora. Z tego względu na widmie można często zaobserwować nakładające się piki różnych pierwiastków. Warunkiem uzyskania dokładnych wyników jest więc rozdzielenie pików czyli przeprowadzenie dekonwolucji widma.

#### **3.4.4. Zastosowanie techniki XRF**

Dzięki zastosowaniu techniki spektrometrii rentgenowskiej możliwa jest analiza składu chemicznego najróżniejszych materiałów. Spektrometria XRF jest techniką nieniszczącą, dzięki czemu z powodzeniem można ją zastosować w badaniach obiektów muzealnych takich jak rzeźby, obrazy, starodruki, dawne naczynia, materiały dowodowe w postępowaniu sądowym czy monety itp. Największe znaczenie tej techniki jest jednak w tzw. przemyśle ciężkim, a więc w metalurgii, hutnictwie szkła, przemyśle wydobywczym i cementowym.

Pierwiastki, począwszy od liczby atomowej 23 (Na) aż do 92 (U) są zwykle oznaczane przy użyciu techniki EDXRF. Z kolei technika WDXRF pozwala na oznaczenie jeszcze lżejszych

pierwiastków, począwszy od berylu. Jednak w przypadku tak lekkich pierwiastków błędy analizy są znacznie większe co jest związane z bardzo silną absorpcją promieniowania i bardzo niską wydajnością fluorescencji. W spektrometrii XRF można oznaczać pierwiastki w bardzo szerokim zakresie stężeń tzn. od pojedynczych ppm (dla pierwiastków lekkich granice wykrywalności są gorsze) do 100%. Stosunkowo rzadkie koincydencje oraz bardzo precyzyjny pomiar sprawia, że spektrometria XRF jest jedną z najczęściej stosowanych technik do oznaczania pierwiastków głównie w przemyśle metalurgicznym, cementowym, geologicznym. Oznaczanie pierwiastków śladowych o stężeniach poniżej ppm wymaga zastosowania odpowiednich metod zateżania [36, 180].

Ważnym etapem analizy jest odpowiednie przygotowanie próbki. W przypadku badania składu metali i ich stopów próbkę wystarczy wyczyścić, oszlifować i wypolerować. Niektóre próbki poddaje się trawieniu kwasami. Natomiast w przypadku takich materiałów jak gleba, rośliny, skały, rudy i minerały próbkę poddaje się zmieleniu do postaci proszku. Taką próbkę po dokładnym wymieszaniu można analizować bezpośrednio, albo dodaje się do niej substancji wiążącej (lepiszcza) i prasuje się w pastylkę. Inną metodą jest stopienie próbki np. z tetraboranem litu do postaci perły boraksowej. Dwie ostatnie czynności pozwalają na zminimalizowanie lub całkowite wyeliminowanie błędów związanych z niejednorodnością i chropowatością próbki. Możliwa jest również analiza materiałów ciekłych takich jak paliwa czy oleje, a także badanie zawartości zanieczyszczeń w powietrzu (poprzez osadzenie ich na filtrze) [181].

## Część eksperymentalna

### 4.1. Odczynniki i aparatura

#### Wykaz odczynników podstawowych

- nanorurki węglowe wielościennie o długości  $6\div 9$  nm i o średnicy około  $5\ \mu\text{m}$  (Sigma-Aldrich);
- roztwory wzorcowe o stężeniu  $1000\ \mu\text{g mL}^{-1}$  następujących pierwiastków: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Se (MERCK);
- pirolidynotiokarbaminian amonu, APDC, 98% (Acros Organics, USA);
- dodecylosulfonian sodu (Sigma-Aldrich);
- sterinol (Pofa, Kraków, Polska);
- kwasy, zasady, sole (POCH, Gliwice): kwas azotowy(V),  $\text{HNO}_3$ , stężony, cz.d.a.; kwas chlorowodorowy, HCl, stężony (36%), cz.d.a.; woda amoniakalna,  $\text{NH}_{3\text{aq}}$ , 25%, cz.d.a.; wodorotlenek sodu, NaOH, cz.d.a.; octan amonu,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , cz.d.a..
- roztwory buforowe do kalibracji pH-metru, POCH Gliwice;

#### Wykaz odczynników roboczych

- kwas azotowy(V),  $\text{HNO}_3$  o stężeniach:  $1\ \text{mol L}^{-1}$ ,  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$  i  $0,01\ \text{mol L}^{-1}$ ;
- kwas chlorowodorowy, HCl o stężeniach:  $1\ \text{mol L}^{-1}$ ,  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$  i  $0,01\ \text{mol L}^{-1}$ ;
- woda amoniakalna,  $\text{NH}_{3\text{aq}}$  o stężeniach:  $1\ \text{mol L}^{-1}$ ,  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$  i  $0,01\ \text{mol L}^{-1}$ ;
- wodorotlenek sodu, NaOH o stężeniach:  $1\ \text{mol L}^{-1}$ ,  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$  i  $0,01\ \text{mol L}^{-1}$ ;
- dodecylosulfonian sodu, roztwór o stężeniu  $2\ \text{mg mL}^{-1}$ ;
- sterinol, roztwór o stężeniu  $2\ \text{mg mL}^{-1}$ ;
- roztwór wzorcowy wielopierwiastkowy o stężeniach  $50\ \mu\text{g mL}^{-1}$  każdego pierwiastka (pobrano po  $1,25\ \text{mL}$  roztworu wzorcowego o stęż.  $1000\ \mu\text{g mL}^{-1}$ , rozcieńczono do  $25\ \text{mL}$ );
- zawiesina nanorurek węglowych utlenionych oraz nieutlenionych w wodzie o stężeniu  $5\ \text{mg mL}^{-1}$ , przygotowana przez odważenie  $0,125\ \text{g}$  utlenionych nanorurek węglowych, przeniesienie ich do kolby miarowej o pojemności  $25\ \text{mL}$  i uzupełnienie wodą dejonizowaną;

zawieszoną tuż przed użyciem umieszczano w łaźni ultradźwiękowej na około 30 minut w celu dokładnego rozproszenia nanorurek węglowych w wodzie.

### Wykaz aparatury oraz sprzętu laboratoryjnego

- spektrometr EDXRF skonstruowany w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego, detektor Si-PIN o rozdzielczości 145 eV, lampa rentgenowska z anodą Rh o maksymalnej mocy 75 W;
- spektrometr EDXRF, S2 Ranger Bruker AXS, GmbH, Germany, detektor SDD o rozdzielczości 129 eV, lampa rentgenowska z anodą Pd o maksymalnej mocy 50 W (pomiar prowadzone dzięki uprzejmości Dr I. Queralta i dr E. Marguí w Laboratory of X-Ray Analytical Applications, Institute of Earth Sciences Jaume Almera, CSIC, Solé Sabarís s/n, 08028 Barcelona, Spain);
- spektrometr WDXRF, Rigaku ZSX Primus II, wyposażenie: kryształ analizujący LiF(200), detektor scyntylacyjny i proporcjonalny, lampa z anodą Rh o maksymalnej mocy 3 kW (pomiar prowadzone dzięki uprzejmości Dr G. Stankiewicz w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach);
- wielokanałowy spektrometr emisyjny z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES), Spectroblue firmy Spectro, wyposażony m.in. w detektor CCD;
- skaningowy mikroskop elektronowy (SEM), JEOL-7600F wyposażony w spektrometr EDS Oxford (pomiar prowadzone dzięki uprzejmości Prof. zw. dr hab. E. Talik w Zakładzie Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego);
- spektrometr FT-IR, Raman; Magna 500 Nicolet, zakres pomiarowy: 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  (pomiar prowadzone dzięki uprzejmości Prof. zw. dr hab. H. Flakusa oraz Dr A. Tyl w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego);
- system oczyszczania wody, producent: Millipore, model: Elix Advantage 3UV z odwróconą osmozą, zestawem filtrów oraz lampą UV;
- drobny sprzęt laboratoryjny: miernik laboratoryjny pH (Thermo Scientific Orion, model: 4-Star Plus z kompensacją temperatury i automatyczną kalibracją do standardowej elektrody wodorowej), waga analityczna (Ohaus, model: Adventurer Pro AV-114C, odczyt: 0,0001 g), suszarka laboratoryjna (Wamed, model: KBC-656, maksymalna temp.: 250°C), mieszadła magnetyczne (IKA, model: Colorsquid, zakres prędkości: 15÷1500 rpm), zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (HACH, kolba ssawkowa 250 mL, lejek ze spiekami szklanym 25 mm), pipety automatyczne (Transferpette, objętości od 100 do 1000  $\mu\text{L}$ ).

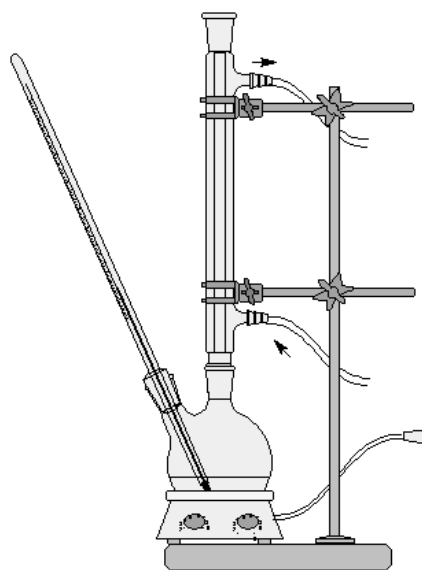
## 4.2. Przygotowanie i charakterystyka nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe są bardzo trudno rozpraszalne w wielu rozpuszczalnikach ze względu na silne oddziaływania Van Der Waalsa, utrudniające również sorpcję metali i innych związków. Tworzenie grup funkcyjnych na powierzchni nanorurek lub modyfikacja właściwości poprzez tworzenie nanokompozytów z tlenkami metali lub polimerami chelatującymi znacznie poprawia ich rozpraszalność, jak również ułatwia proces sorpcji. Najprostsza modyfikacja polega na utworzeniu grup funkcyjnych poprzez utlenianie. Dzięki temu nanorurki węglowe umożliwiają zateżanie metali ciężkich lub związków organicznych. [156, 182].

Autorzy wielu prac stosują różne odczynniki utleniające oraz różne warunki prowadzenia takiego procesu. Najczęściej nanorurki węglowe poddawane są działaniu stężonego i gorącego  $\text{HNO}_3$  [109, 119, 121, 127, 129, 131], rzadziej – rozcieńczonego  $\text{HNO}_3$  w temperaturze pokojowej [125, 128],  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [132, 134] lub  $\text{KMnO}_4$  [120, 122]. Autorzy pracy [109] wskazują jednak, że najlepsze rezultaty daje długie i powolne ogrzewanie w stężonym kwasie azotowym(V). Pod wpływem działania powyższych odczynników nanorurki węglowe tracą cylindryczne zakończenia na brzegach. Tworzone są w tych miejscach centra aktywne – grupy karboksylowe, karbonylowe czy hydroksylowe.

### 4.2.1. Utlenienie nanorurek węglowych

W kolbie okrągłodennej umieszczono ok. 1 g nanorurek węglowych oraz dodano 100 mL stężonego kwasu azotowego(V). Zmontowano zestaw do ogrzewania z chłodnicą zwrotną oraz termometrem o zakresie temperatur 0-250°C (rys. 4.2.1). Rozpoczęto ogrzewanie zawiesiny, powoli doprowadzając do temperatury 100°C. Temperatura prowadzenia procesu była przez cały czas monitorowana, aby nie przekroczyła 110°C. Proces utleniania prowadzono przez 8 godzin. Po ostygnięciu do zawiesiny dodano około 50 mL wody dejonizowanej. Następnie nanorurki węglowe odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym przemywano wodą dejonizowaną aż do osiągnięcia odczynu obojętnego. Utlenione nanorurki węglowe suszono wstępnie w temperaturze pokojowej, a następnie w suszarce w temp. 100°C.

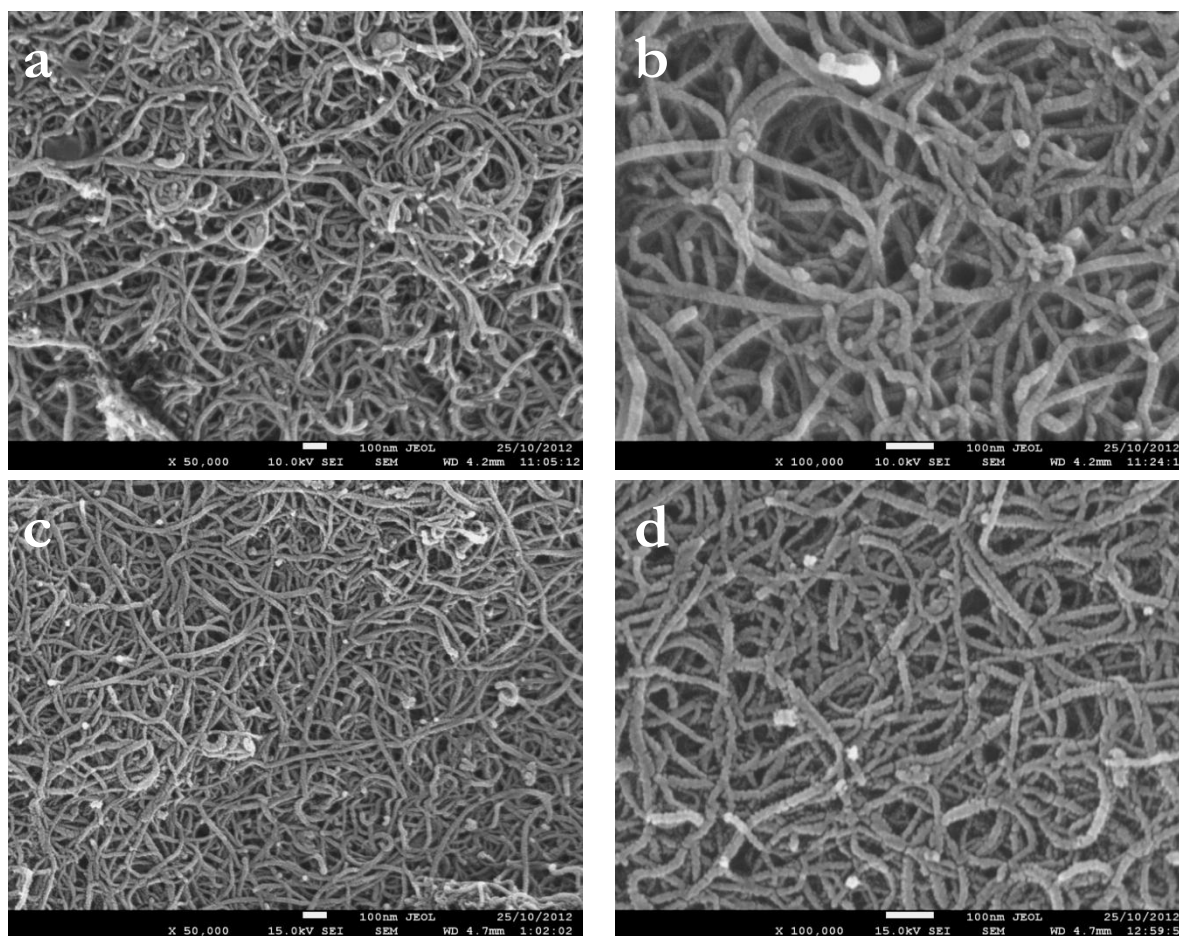


Rys. 4.2.1. Zestaw do ogrzewania zawiesiny nanorurek węglowych w kwasie azotowym(V)



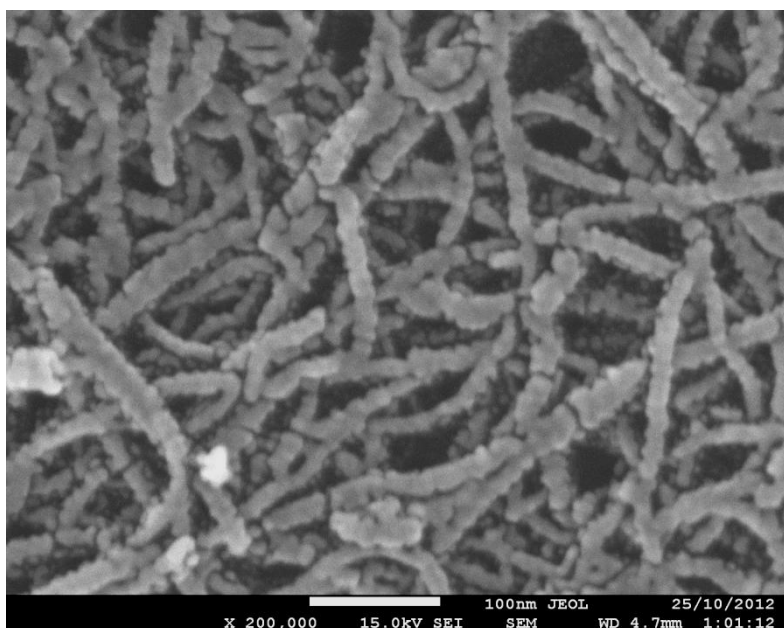
#### 4.2.2. Pomiary SEM/EDS

Proces utleniania nanorurek węglowych prowadzono w bardzo agresywnym środowisku. Z tego powodu spodziewać się można pewnych zmian w strukturze cząstek. Do obserwacji struktury nanorurek węglowych przed i po procesie utleniania zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Pomiary wykonano w Zakładzie Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki UŚ. Zamieszczone obrazy SEM (rys. 4.2.2). pokazują, że struktura nanorurek węglowych po przeprowadzeniu procesu utleniania została zachowana.



Rys. 4.2.2. Obraz SEM dla nanorurek węglowych: (a – b) nieutlenionych oraz (c – d) utlenionych, powiększony 50 000 (a, c) i 100 000 (b, d) razy

W dużym powiększeniu (200 000 razy - rys. 4.2.3) zaobserwować można niewielką degradację powierzchni nanorurek węglowych. Podobną fragmentację nanorurek węglowych utlenionych w kwasie azotowym(V) zaobserwowali autorzy prac [141, 183].



Rys. 4.2.3. Obraz SEM dla utlenionych nanorurek węglowych, powiększony 200 000 razy

Wykonano również analizę pierwiastkową z użyciem techniki SEM/EDS. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 4.2.1. Jak można zauważyć, procentowy udział atomów tlenu uległ zwiększeniu w wyniku ogrzewania nanorurek węglowych ze stężonym kwasem azotowym(V), co może potwierdzać obecność wprowadzonych w procesie utleniania grup karboksylowych i hydroksylowych. Zaobserwowano również wyeliminowanie zanieczyszczenia nanorurek węglowych glinem czy żelazem. Zanieczyszczenia te to prawdopodobnie pozostałości po katalizatorach użytych przy produkcji nanorurek węglowych [184, 185, 186]. Utlenianie stężonym kwasem azotowym prowadzi więc nie tylko do modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych ale również do usunięcia pozostałości katalizatorów metalicznych.

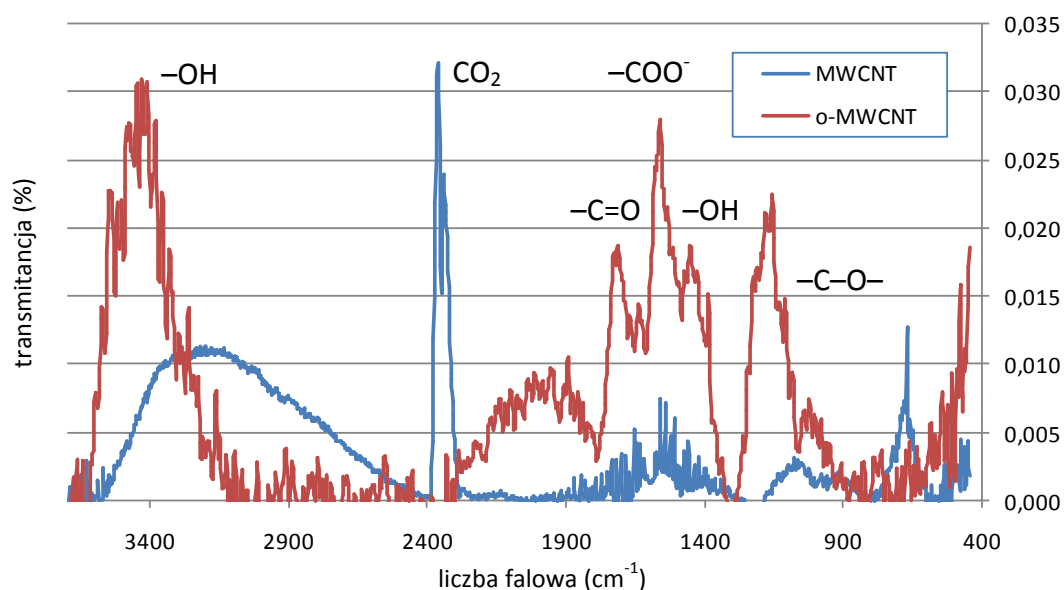
Tab. 4.2.1. Skład pierwiastkowy nanorurek nieutlenionych i utlenionych

	C	O	Al	Fe
Nanorurki węglowe nieutlenione (% atomowy)	96,5	2,60	0,78	0,10
Nanorurki węglowe utlenione (% atomowy)	84,6	15,4	-	-

### 4.2.3. Spektroskopia w podczerwieni

W celu identyfikacji grup funkcyjnych wykorzystano pomiar techniką spektroskopii w podczerwieni (IR). Próbki do pomiaru FT-IR przygotowywano przez sprasowanie nanorurek węglowych z bromkiem potasu. Wykonano również analizę porównawczą z użyciem nieutlenionych nanorurek węglowych. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 4.2.4.





Rys. 4.2.4. Porównanie widm IR dla utlenionych i nieutlenionych nanorurek węglowych

Na przedstawionym widmie FT-IR dla nanorurek węglowych nieutlenionych (linia niebieska) można zaobserwować jedynie wyraźne pasmo przy liczbie falowej  $2349\text{ cm}^{-1}$ , charakterystyczne dla obecnego w powietrzu ditlenku węgla, a także szerokie pasmo przy liczbie falowej  $3500\div 2500\text{ cm}^{-1}$ , pochodzące najprawdopodobniej od pary wodnej. Z kolei dla nanorurek węglowych utlenionych (linia czerwona) zaobserwowano kilka pasm charakterystycznych dla grup funkcyjnych utworzonych w trakcie procesu utleniania. W pobliżu wartości liczby falowej wynoszącej  $3400\text{ cm}^{-1}$  można zaobserwować wyraźne, szerokie pasmo, pochodzące od drgań rozciągających  $\text{-O-H}$ . Pasma typowe dla tej grupy można również zaobserwować przy wartościach liczby falowej ok.  $1410\div 1260\text{ cm}^{-1}$  (drgania deformacyjne). Pasma o liczbie falowej  $1780\div 1650\text{ cm}^{-1}$  pochodzą od drgań rozciągających dla wiązania  $\text{C=O}$ , występującego m.in. w grupie karboksylowej, aldehydowej lub estrach, zaś  $1430\div 1050\text{ cm}^{-1}$  – dla rozciągających  $\text{C-O}$ . Silne pasmo przy wartościach  $1610\div 1550\text{ cm}^{-1}$  pochodzi od drgań rozciągających  $\text{C=C}$ , występujących m.in. w grupie  $\text{-COO}^-$  [187, 188]. Podobne wyniki dla nanorurek węglowych utlenionych z użyciem kwasu azotowego(V) otrzymali autorzy pracy [189].

#### 4.2.4. Metoda miareczkowa (Boehma)

Do identyfikacji grup funkcyjnych utworzonych na powierzchni nanorurek węglowych i innych materiałów węglowych, można zastosować metodę miareczkową, opracowaną przez H. P. Boehma [190]. Polega ona na dodaniu określonej ilości zasady, powodującej zneutralizowanie grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu. Grupy te różnią się kwasowością, więc mogą być neutralizowane przez zasady o różnej mocy. Przyjmuje się, że wodorotlenek sodu jest najmocniejszą zasadą, powodującą zobojętnienie wszelkich grup kwasowych, zgodnie z definicją Bronsteda (w tym fenole, grupy laktonowe czy grupy karboksylowe). Kolejnym odczynnikiem jest

roztwór węgla sodu, który neutralizuje grupy karboksylowe i laktonowe. Roztwór wodorowęglanu sodu neutralizuje jedynie grupy karboksylowe. Różnice w ilości zużytych roztworów zasad mogą być wykorzystane do identyfikacji i określenia rodzajów tlenowych grup funkcyjnych [191, 192, 193, 194, 195].

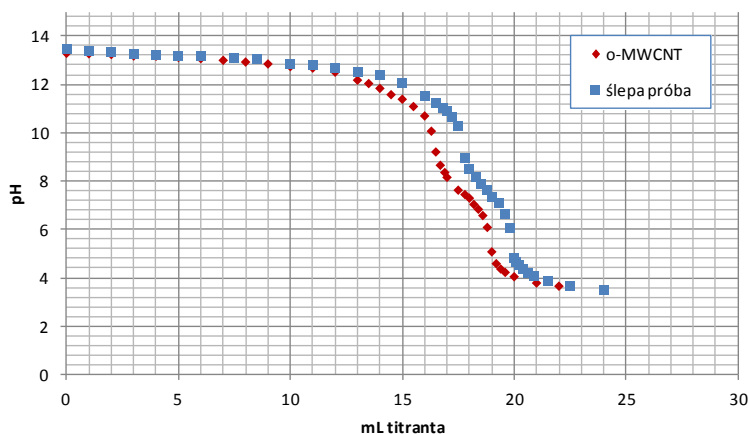
Do trzech części utlenionych nanorurek węglowych dodano odpowiednio roztworu NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oraz NaHCO<sub>3</sub>. Stężenia wszystkich dodanych roztworów wynosiły 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Następnie zlewki umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na okres 30 minut, po czym nanorurki węglowe zostały odsączone. Otrzymany przesącz miał barwę słomkową, niemożliwe było więc zastosowanie wizualnego określenia punktu końcowego miareczkowania z użyciem wskaźników alkacymetrycznych. Wykorzystano więc technikę miareczkowania potencjometrycznego. Tak przygotowane próbki miareczkowano mianowanym roztworem HCl o stężeniu 0,05 mol L<sup>-1</sup>, w przypadku Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zastosowano roztwór kwasu o stężeniu 0,1 mol L<sup>-1</sup>. W identyczny sposób przygotowano i miareczkowano ślepe próby, bez dodatku utlenionych nanorurek węglowych [196].

Ze względu na obecne w literaturze różne sposoby przygotowania roztworów do miareczkowania Boehma wykonano również porównawcze miareczkowanie z umieszczeniem nanorurek węglowych w roztworach zasad o pięciokrotnie mniejszym stężeniu (0,01 mol L<sup>-1</sup>) na okres 24 godzin. Średnie wyniki z obu miareczkowań zaprezentowano w tab. 4.2.2.

Tab. 4.2.2. Wyniki uzyskane po wykonaniu miareczkowania Boehma

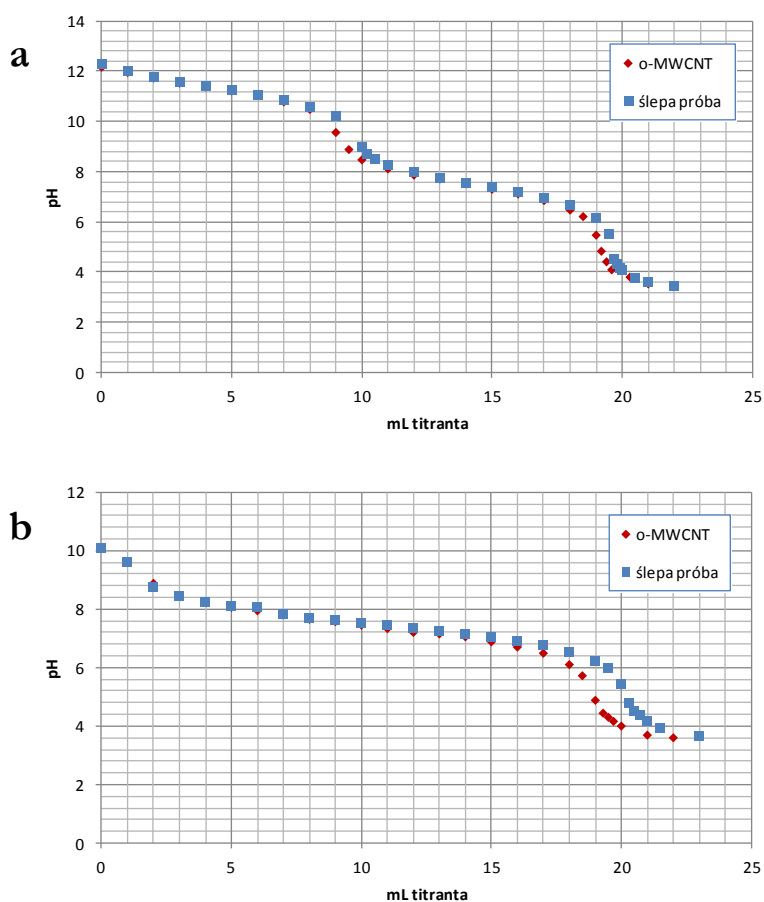
Rodzaj zobojętnionych grup funkcyjnych	średnia ilość grup funkcyjnych, mmol g <sup>-1</sup>
fenolowe, laktonowe i karboksylowe	2,0 ± 0,1
fenolowe	0,8 ± 0,1
laktonowe	0,2 ± 0,1
karboksylowe	1,0 ± 0,1

Na zneutralizowanie wszystkich kwasowych grup obecnych w danej ilości utlenionych nanorurek węglowych (25 mg) zużyte zostało 0,05 mmoli NaOH, a więc można stwierdzić obecność 2 mmoli tych grup w jednym gramie utlenionych nanorurek węglowych. Autorzy innych prac otrzymywali wyniki podobnego rzędu: od 0,8 mmol g<sup>-1</sup> [197] do 2,81 mmol g<sup>-1</sup> [198]. Krzywa miareczkowania mocną zasadą przedstawiona została na rysunku 4.2.5.



Rys. 4.2.5. Krzywe miareczkowania wodorotlenkiem sodu dla utlenionych nanorurek węglowych (odważka o-MWCNT: 25 mg) oraz dla ślepej próby

W przypadku miareczkowania roztworem węglanu sodu oznaczono  $1,2 \text{ mmol g}^{-1}$  grup karboksylowych i laktonowych, zaś w przypadku zobojętniania wodorowęglanem sodu określono ilość grup karboksylowych na poziomie  $1 \text{ mmol g}^{-1}$ . Na rysunku 4.2.6 zaprezentowano otrzymane krzywe miareczkowania słabych zasad mocnym kwasem.



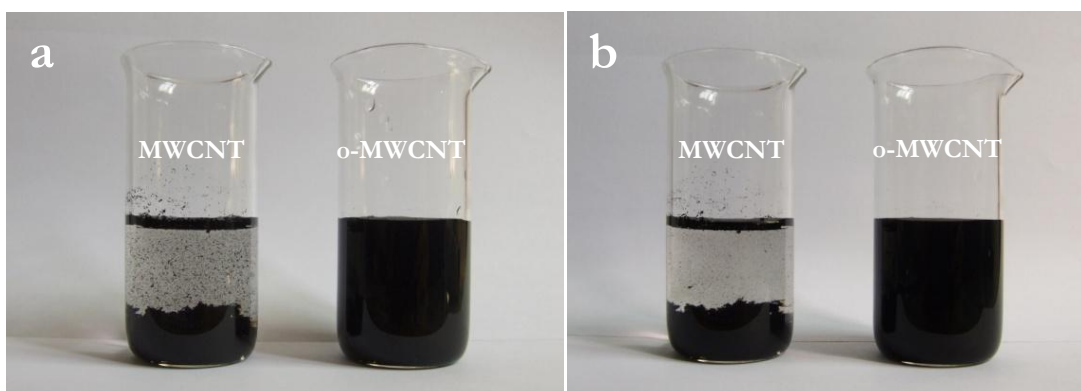
Rys. 4.2.6. Krzywe miareczkowania węglanem sodu (a) oraz wodorowęglanem sodu (b) dla utlenionych nanorurek węglowych (o-MWCNT) i ślepych prób

## 4.3. Procedura zateżania z wykorzystaniem nanorurek węglowych

### 4.3.1. Przygotowanie zawiesiny nanorurek

W niniejszej pracy stosowano zawiesinę nanorurek węglowych w wodzie dejonizowanej ( $5 \text{ mg mL}^{-1}$ ). Zastosowanie zawiesiny pozwoliło wyeliminować konieczność każdorazowego odważania niewielkich ilości nanorurek węglowych. Przed każdym użyciem zawiesina była umieszczana w łaźni ultradźwiękowej na około 10 minut w celu jej ujednorodnienia.

Rys. 4.3.1a przedstawia zawiesinę po upływie 10 minut od zastosowania ultradźwięków, natomiast 4.3.1b – po upływie 4 godzin. Jak można zauważyć, znaczna część surowych, niemodyfikowanych nanorurek węglowych (MWCNT) już po kilkunastu minutach opada na dno naczynia. Z kolei modyfikowane poprzez utlenienie nanorurki węglowe (o-MWCNT) wykazują znacznie lepszą rozpraszalność w wodzie, tworząc trwałą zawiesinę, utrzymującą się nawet przez kilka godzin. Trudna rozpraszalność niemodyfikowanych nanorurek węglowych w wodzie i innych rozpuszczalnikach wynika m.in. z oddziaływań Van Der Waalsa. Utlenienie nanorurek węglowych poprzez przyłączenie na ich powierzchni grup zawierających tlen ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$  oraz  $-\text{COOH}$ ) znacznie ułatwia ich rozpraszalność dzięki zwiększeniu hydrofilowości [151].



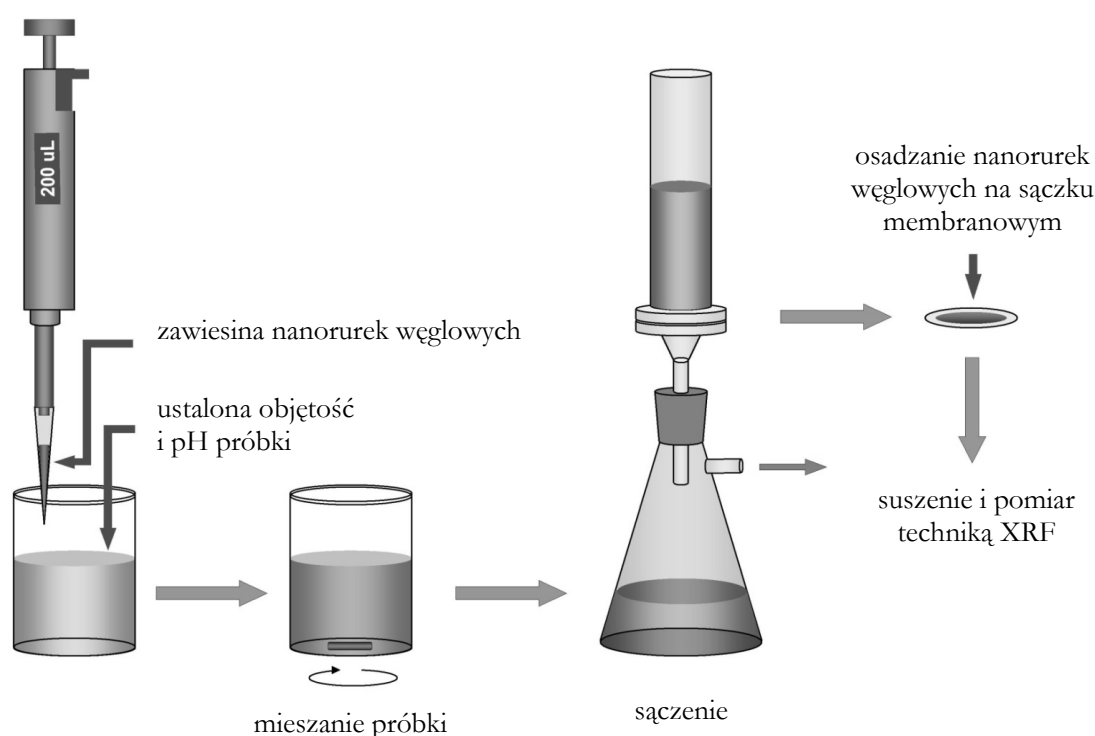
Rys. 4.3.1. Zawiesina nanorurek węglowych w wodzie po upływie: (a) 10 minut, (b) 4 godzin; MWCNT – nanorurki węglowe surowe, niemodyfikowane, o-MWCNT – zmodyfikowane poprzez utlenienie.

### 4.3.2. Procedura zateżania pierwiastków śladowych

Schemat postępowania przedstawiono na rys. 4.3.2. Do 100 mL badanego roztworu próbki dodano zawiesiny nanorurek węglowych zawierającej 1 mg o-MWCNT. Następnie doprowadzono pH roztworu do wartości 7 lub 9 przy użyciu  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  i  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

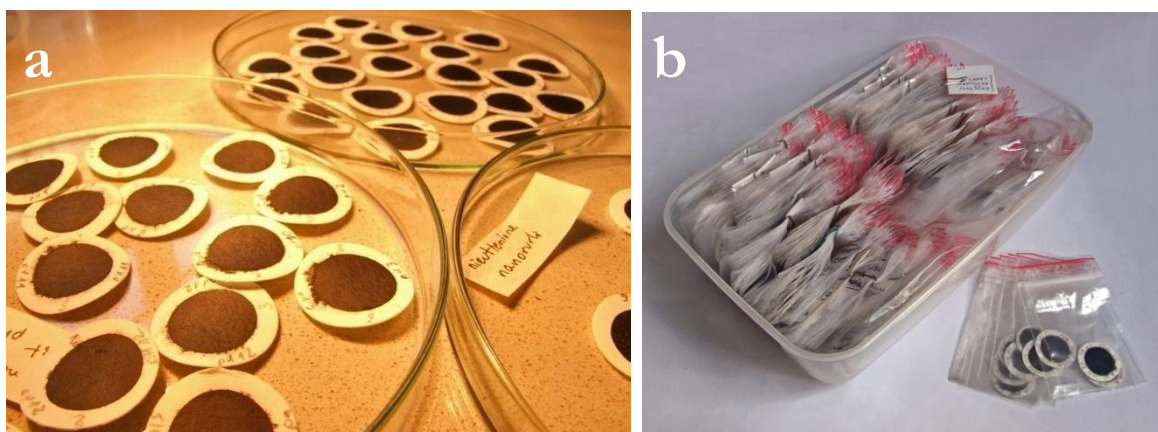
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Proces adsorpcji pierwiastków na nanorurkach węglowych prowadzono przez 5 minut podczas mieszania próbki. Kolejnym etapem było osadzenie nanorurek na filtrach membranowych, przy użyciu zestawu do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Optymalne warunki prowadzenia eksperymentu omówiono w rozdziałach: 4.5.1 (pH), 4.5.5 (ilość o-MWCNT), 4.5.6 (objętość próbki) oraz 4.5.7 (czas mieszania próbki).

Sprawdzona została również zdolność sorpcyjna nanorurek węglowych po wprowadzeniu określonej ilości wybranych środków powierzchniowo czynnych (sterinol i dodecylosulfonian sodu, rozdział 4.5.2) oraz odczynnika chelatującego, jakim był pirolidynoditiokarbaminian amonu (APDC, rozdział 4.5.3 i 4.5.4). Odczynniki te wprowadzano do próbki tuż przed etapem ustalenia pH.



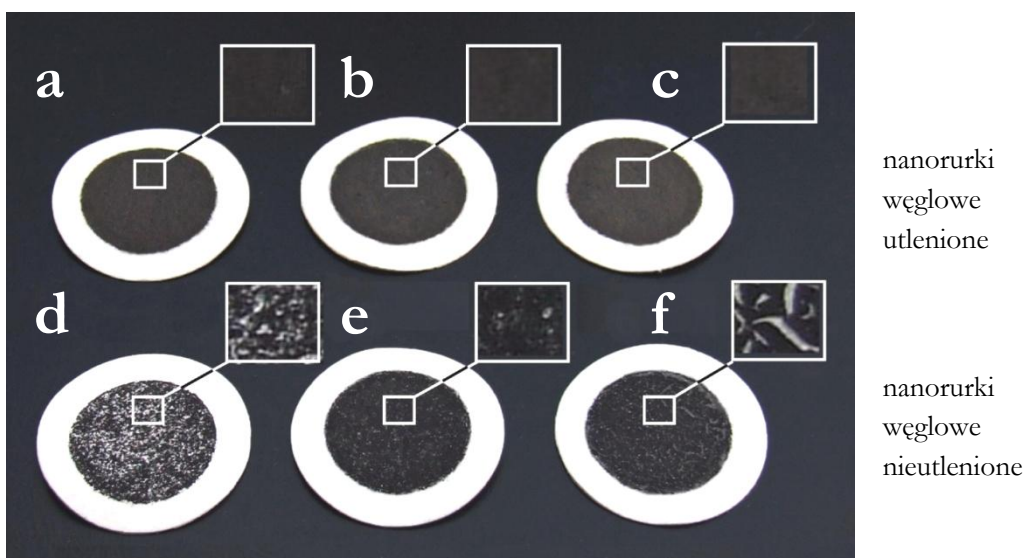
Rys. 4.3.2. Schemat procesu przygotowania próbek z wykorzystaniem nanorurek węglowych

Na rysunku 4.3.3a przedstawiono filtry z osadzonymi nanorurkami w trakcie suszenia pod promiennikiem podczerwieni. Po wysuszeniu naniesiono na ich powierzchnię kilka kropli roztworu polistyrenu w tetrachlorku węgla w celu całkowitego pokrycia powierzchni próbki a więc zwiększenia jej trwałości.



Rys. 4.3.3. Nanorurki węglowe naniesione na sączek bibułowy: (a) w trakcie suszenia, (b) przechowywania

Przygotowane w powyższy sposób próbki mogły być przechowywane w woreczkach z tworzywa sztucznego (rys. 4.3.3b), co umożliwiło np. powtórna analizę po upływie dłuższego czasu. Na rys. 4.3.4 przedstawiono różnice w jakości otrzymanych próbek dla nanorurek węglowych utlenionych (a-c) oraz nieutlenionych (d-f). W przypadku nanorurek węglowych niemodyfikowanych można zaobserwować bardzo niejednorodną powierzchnię próbki. Dla modyfikowanych nanorurek węglowych można więc się spodziewać zdecydowanie lepszej dokładności oraz precyzji wyników analizy. Uzyskanie zwartej, jednolitej powierzchni próbki jest możliwe nawet przy niskiej zawartości rozproszonych w roztworze utlenionych nanorurek węglowych (0,5 mg).



Rys. 4.3.4. Próbkki z osadzonymi nanorurkami węglowymi:

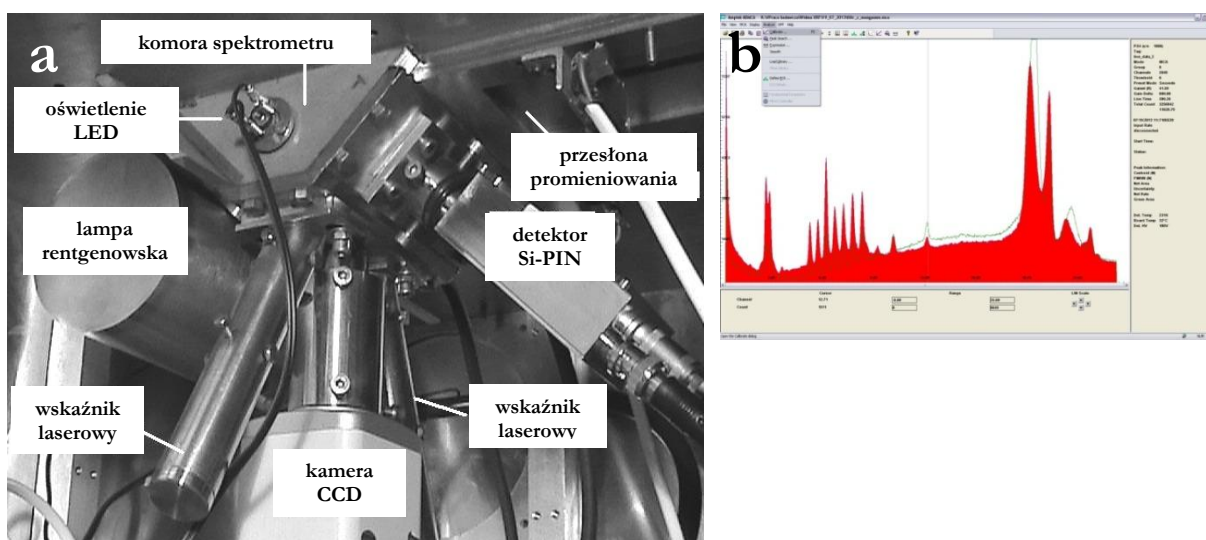
- utlenionymi, w ilości: (a) 0,5 mg, (b) 1 mg, (c) 2 mg
- nieutlenionymi, w ilości: (d) 0,5 mg, (e) 1 mg, (f) 2 mg



## 4.4. Pomiar techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej

Próbki przeanalizowano technikami EDXRF i WDXRF. Sączi membranowe z wysuszonymi i zabezpieczonymi polistyrenem nanorurkami węglowymi umieszczano w kasetach z naciągniętą folią mylarową o grubości 6  $\mu\text{m}$  (firmy Chemplex Industries, Inc.).

Pomiary EDXRF przeprowadzono z zastosowaniem spektrometru skonstruowanego w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Spektrometr wyposażony jest w lampę z anodą Rh o maksymalnej mocy 75W (XTF5011/75, Oxford Instruments, USA) zasilaną z generatora wysokiego napięcia (Spellman, USA) oraz detektor krzemowy typu Si-PIN o grubości 500  $\mu\text{m}$  i grubości okienka Be 12,5  $\mu\text{m}$ . Detektor chłodzony jest układem Peltiera. Dokładny opis spektrometru można znaleźć w pracy [199]. Komorę pomiarową oraz przykładowe widmo przedstawiono na rys. 4.4.1. Dekonwolucję widm prowadzono z wykorzystaniem programu FP-Amptek (rys. 4.4.1b). Warunki pomiarowe przedstawiono w tab. 4.4.1.



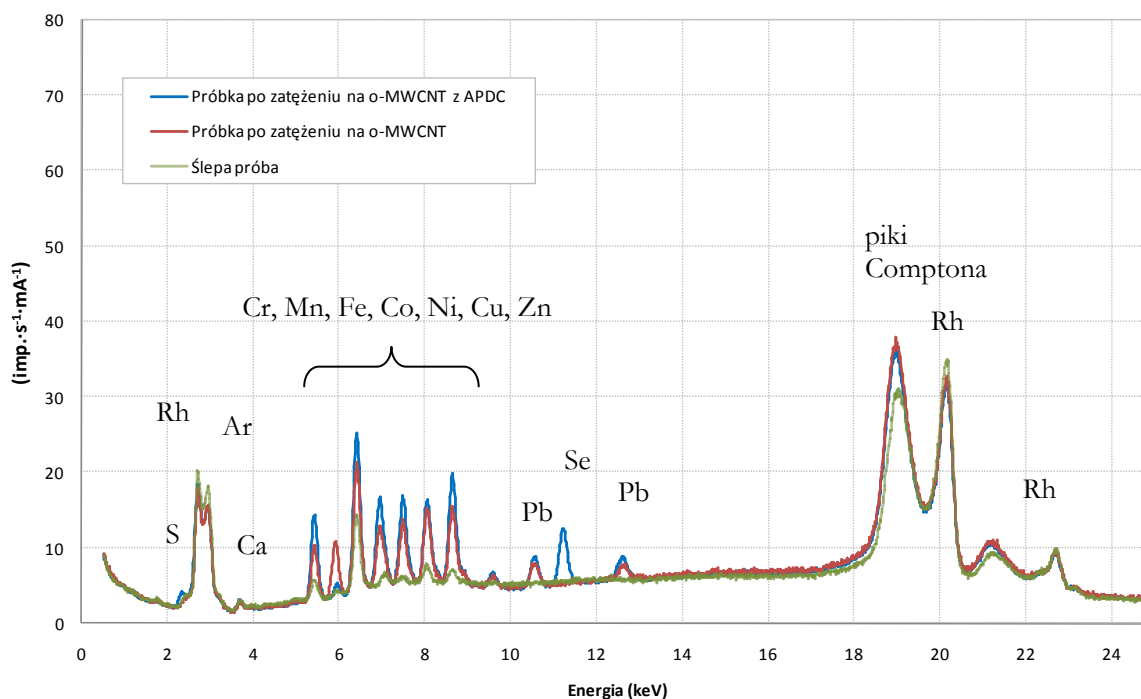
Rys. 4.4.1. Budowa spektrometru EDXRF (a) [199] oraz zrzut ekranu przedstawiający główne okno oprogramowania FP-Amptek ADMCA do zbierania i obróbki danych (b)



Tab. 4.4.1. Warunki pomiarowe spektrometru EDXRF

<b>Lampa:</b>	anoda Rh, maksymalna moc 75 W				
<b>Napięcie:</b>	45kV				
<b>Natężenie:</b>	500 $\mu$ A				
<b>Detektor:</b>	Si-PIN o rozdzielczości 145 eV				
<b>Czas pomiaru</b>	300s				
<b>Medium pomiarowe</b>	powietrze				
<b>Linie analityczne:</b>					
Pierwiastek	Linia	Energia (keV)	Pierwiastek	Linia	Energia (keV)
Cr	K $\alpha$	5,41	Cu	K $\alpha$	8,05
Mn	K $\alpha$	5,90	Zn	K $\alpha$	8,64
Fe	K $\alpha$	6,40	Ga	K $\alpha$	9,25
Co	K $\alpha$	6,93	Se	K $\alpha$	11,22
Ni	K $\alpha$	7,48	Pb	L $\alpha$	10,55

Na rys. 4.4.2 przedstawiono przykładowe widmo EDXRF próbek uzyskanych po zateżeniu opracowaną metodą.



Rys. 4.4.2. Przykładowe widma EDXRF dla próbki przygotowanej po zateżeniu pierwiastków z użyciem utlenionych nanorurek węglowych (linia czerwona) oraz z użyciem utlenionych nanorurek węglowych z dodatkiem APDC (linia niebieska)

W widmie poza pikami oznaczanych pierwiastków [Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se oraz Pb], widoczne są również piki pochodzące od rozproszenia koherentnego promieniowania charakterystycznego lampy rodowej (2,70 keV -  $L\alpha_{Rh}$ , 20,21 keV –  $K\alpha_{Rh}$ , 22,72 keV -  $K\beta_{Rh}$ ) oraz rozproszenia niekoherentnego (piki Comptonowskie, przy 19,0 keV oraz 21,2 keV, których położenie jest zależne od geometrii pomiaru) jak również pik, przy 2,96 keV od linii  $K\alpha$  argonu zwartego w powietrzu. W przypadku próbek przygotowanych z użyciem czynnika chelatującego, przy energii wynoszącej 11,22 keV pojawia się przy 2,31 keV – niewielki pik dla linii  $K\alpha$  siarki wchodzącej w skład odczytnika APDC.

Pomiary WDXRF prowadzono z wykorzystaniem spektrometru, Rigaku ZSX Primus II, wyposażonego w zestaw monokryształów, detektor scyntylicyjny i proporcjonalny oraz lampę z anodą Rh o maksymalnej mocy 3kW. Warunki pomiarowe przedstawiono w tab. 4.4.2.

Tab. 4.4.2. Warunki pomiarowe spektrometru WDXRF [200]

<b>Lampa:</b>	anoda Rh, maksymalna moc 3 kW
<b>Napięcie:</b>	45 kV
<b>Natężenie:</b>	40 mA
<b>Detektor:</b>	scyntylicyjny
<b>Kryształ analizujący:</b>	LiF(200) o odległościach międzypłaszczyznowych $2d=4,0267$
<b>Czas pomiaru</b>	100s
<b>Medium pomiarowe</b>	próżnia

**Linie analityczne oraz kąty  $2\Theta$  dla kryształu LiF(200):**

<b>Pierwiastek</b>	<b>Linia</b>	<b>Kąt <math>2\Theta</math></b>	<b>Pierwiastek</b>	<b>Linia</b>	<b>Kąt <math>2\Theta</math></b>
<b>Cr</b>	$K\alpha$	69,36	<b>Cu</b>	$K\alpha$	45,03
<b>Mn</b>	$K\alpha$	62,97	<b>Zn</b>	$K\alpha$	41,80
<b>Fe</b>	$K\alpha$	57,52	<b>Ga</b>	$K\alpha$	38,92
<b>Co</b>	$K\alpha$	52,80	<b>Se</b>	$K\alpha$	31,89
<b>Ni</b>	$K\alpha$	48,67	<b>Pb</b>	$L\alpha$	33,93

Na rys. 4.4.3 przedstawiono układ okresowy pierwiastków chemicznych wraz z najczęściej stosowanymi liniami widmowymi w rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej.

1 <sup>IA</sup>		2 <sup>IIA</sup>		3 <sup>IIIB</sup>		4 <sup>IVB</sup>		5 <sup>VB</sup>		6 <sup>VB</sup>		7 <sup>VIB</sup>		8 <sup>VIB</sup>		9 <sup>VIB</sup>		10 <sup>VIB</sup>		11 <sup>IB</sup>		12 <sup>IB</sup>		13 <sup>IIIA</sup>		14 <sup>IIIA</sup>		15 <sup>VIA</sup>		16 <sup>VIA</sup>		17 <sup>VIA</sup>		18 <sup>VIA</sup>	
1	1 <b>H</b> 1,0079	2	4 <b>Be</b> 9,0122	3	11 <b>Na</b> 22,990	4	19 <b>K</b> 39,0983	5	37 <b>Rb</b> 85,4678	6	55 <b>Cs</b> 132,91	7	87 <b>Fr</b> (223)	1	3 <b>Li</b> 6,9410	2	10 <b>Ne</b> 20,180	3	17 <b>Cl</b> 35,453	4	35 <b>Br</b> 79,904	5	85 <b>At</b> (222)	13	5 <b>B</b> 10,811	14	12 <b>C</b> 12,011	15	7 <b>N</b> 14,007	16	8 <b>O</b> 15,999	17	9 <b>F</b> 18,998	18	2 <b>He</b> 4,0026
2	4 <b>Be</b> 9,0122	3	11 <b>Na</b> 22,990	4	19 <b>K</b> 39,0983	5	37 <b>Rb</b> 85,4678	6	55 <b>Cs</b> 132,91	7	87 <b>Fr</b> (223)	1	3 <b>Li</b> 6,9410	2	10 <b>Ne</b> 20,180	3	17 <b>Cl</b> 35,453	4	35 <b>Br</b> 79,904	5	85 <b>At</b> (222)	13	5 <b>B</b> 10,811	14	12 <b>C</b> 12,011	15	7 <b>N</b> 14,007	16	8 <b>O</b> 15,999	17	9 <b>F</b> 18,998	18	2 <b>He</b> 4,0026		
3	11 <b>Na</b> 22,990	3	11 <b>Na</b> 22,990	4	19 <b>K</b> 39,0983	5	37 <b>Rb</b> 85,4678	6	55 <b>Cs</b> 132,91	7	87 <b>Fr</b> (223)	1	3 <b>Li</b> 6,9410	2	10 <b>Ne</b> 20,180	3	17 <b>Cl</b> 35,453	4	35 <b>Br</b> 79,904	5	85 <b>At</b> (222)	13	5 <b>B</b> 10,811	14	12 <b>C</b> 12,011	15	7 <b>N</b> 14,007	16	8 <b>O</b> 15,999	17	9 <b>F</b> 18,998	18	2 <b>He</b> 4,0026		
4	19 <b>K</b> 39,0983	4	19 <b>K</b> 39,0983	5	37 <b>Rb</b> 85,4678	6	55 <b>Cs</b> 132,91	7	87 <b>Fr</b> (223)	1	3 <b>Li</b> 6,9410	2	10 <b>Ne</b> 20,180	3	17 <b>Cl</b> 35,453	4	35 <b>Br</b> 79,904	5	85 <b>At</b> (222)	13	5 <b>B</b> 10,811	14	12 <b>C</b> 12,011	15	7 <b>N</b> 14,007	16	8 <b>O</b> 15,999	17	9 <b>F</b> 18,998	18	2 <b>He</b> 4,0026				
5	37 <b>Rb</b> 85,4678	5	37 <b>Rb</b> 85,4678	6	55 <b>Cs</b> 132,91	7	87 <b>Fr</b> (223)	1	3 <b>Li</b> 6,9410	2	10 <b>Ne</b> 20,180	3	17 <b>Cl</b> 35,453	4	35 <b>Br</b> 79,904	5	85 <b>At</b> (222)	13	5 <b>B</b> 10,811	14	12 <b>C</b> 12,011	15	7 <b>N</b> 14,007	16	8 <b>O</b> 15,999	17	9 <b>F</b> 18,998	18	2 <b>He</b> 4,0026						
6	55 <b>Cs</b> 132,91	6	55 <b>Cs</b> 132,91	7	87 <b>Fr</b> (223)	1	3 <b>Li</b> 6,9410	2	10 <b>Ne</b> 20,180	3	17 <b>Cl</b> 35,453	4	35 <b>Br</b> 79,904	5	85 <b>At</b> (222)	13	5 <b>B</b> 10,811	14	12 <b>C</b> 12,011	15	7 <b>N</b> 14,007	16	8 <b>O</b> 15,999	17	9 <b>F</b> 18,998	18	2 <b>He</b> 4,0026								
7	87 <b>Fr</b> (223)	7	87 <b>Fr</b> (223)	1	3 <b>Li</b> 6,9410	2	10 <b>Ne</b> 20,180	3	17 <b>Cl</b> 35,453	4	35 <b>Br</b> 79,904	5	85 <b>At</b> (222)	13	5 <b>B</b> 10,811	14	12 <b>C</b> 12,011	15	7 <b>N</b> 14,007	16	8 <b>O</b> 15,999	17	9 <b>F</b> 18,998	18	2 <b>He</b> 4,0026										

linie K $\alpha$ i K $\beta$	liczba atomowa (porządkowa)	masa atomowa (u)	linie L $\alpha$ i L $\beta$
→ 6,40 7,06	26 <b>Fe</b>	→ 55,845	→ 0,70 0,72

57 <b>La</b> 138,91	58 <b>Ce</b> 140,12	59 <b>Pr</b> 140,91	60 <b>Nd</b> 144,24	61 <b>Pm</b> (145)	62 <b>Sm</b> 150,36	63 <b>Eu</b> 151,96	64 <b>Gd</b> 157,25	65 <b>Tb</b> 158,92	66 <b>Dy</b> 162,50	67 <b>Ho</b> 164,93	68 <b>Er</b> 167,26	69 <b>Tm</b> 168,93	70 <b>Yb</b> 173,04	71 <b>Lu</b> 174,97
89 <b>Ac</b> (227)	90 <b>Th</b> 232,04	91 <b>Pa</b> 231,04	92 <b>U</b> 238,03	93 <b>Np</b> (237)	94 <b>Pu</b> (244)	95 <b>Am</b> (243)	96 <b>Cm</b> (247)	97 <b>Bk</b> (247)	98 <b>Cf</b> (251)	99 <b>Es</b> (252)	100 <b>Fm</b> (257)	101 <b>Md</b> (258)	102 <b>No</b> (259)	103 <b>Lr</b> (262)

Rys. 4.4.3. Wykaz linii widmowych dla poszczególnych pierwiastków

## 4.5. Czynniki wpływające na sorpcję jonów metali na nanorurkach węglowych

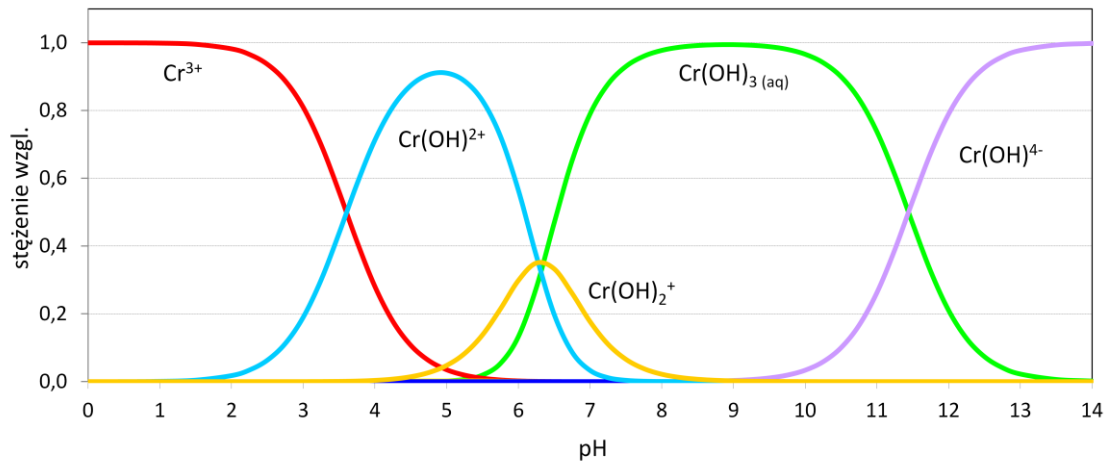
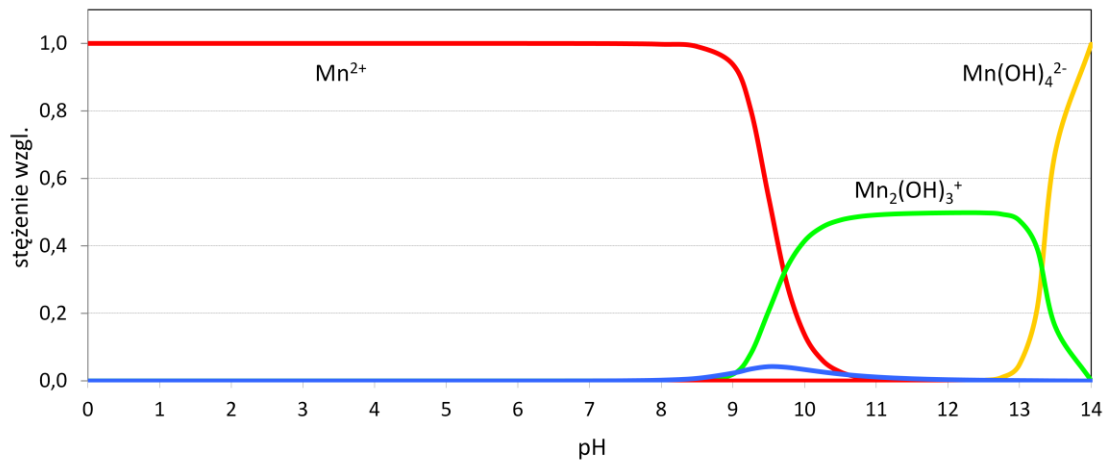
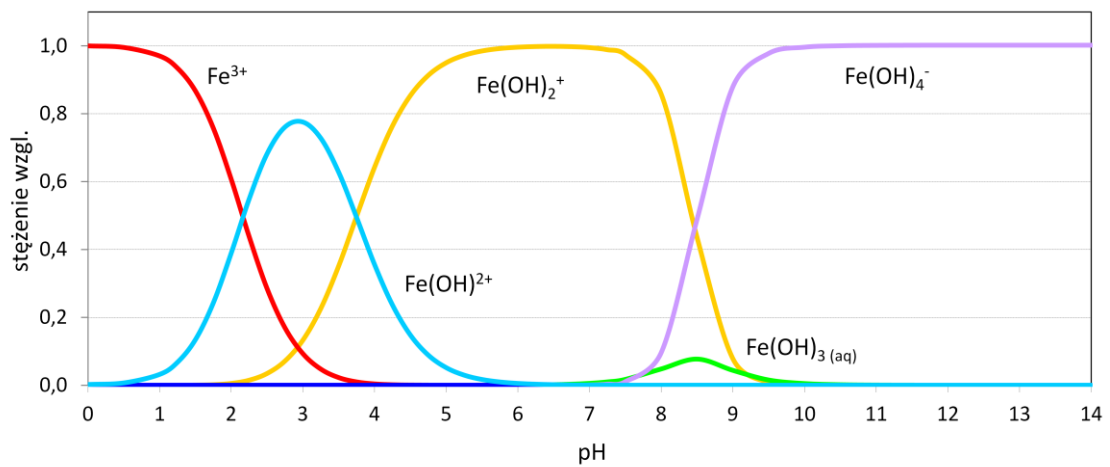
### 4.5.1. Wpływ pH

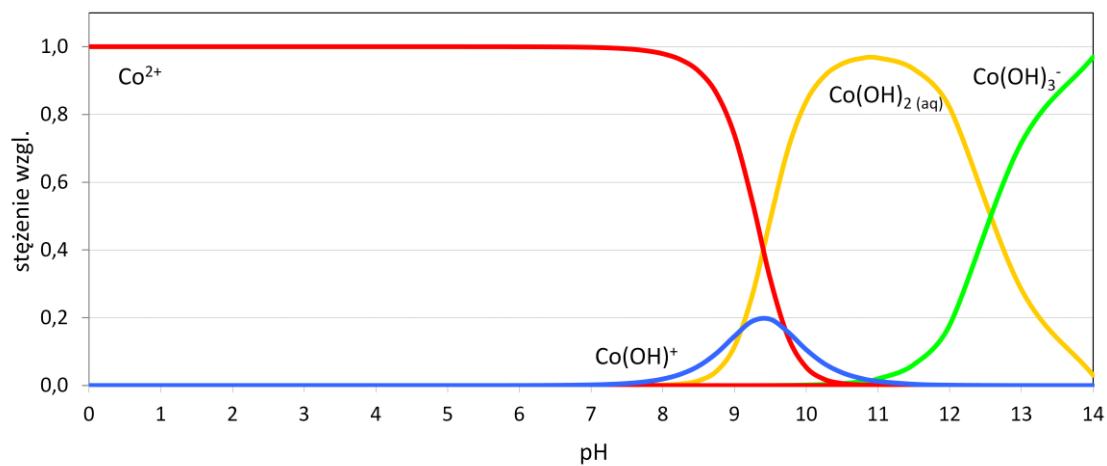
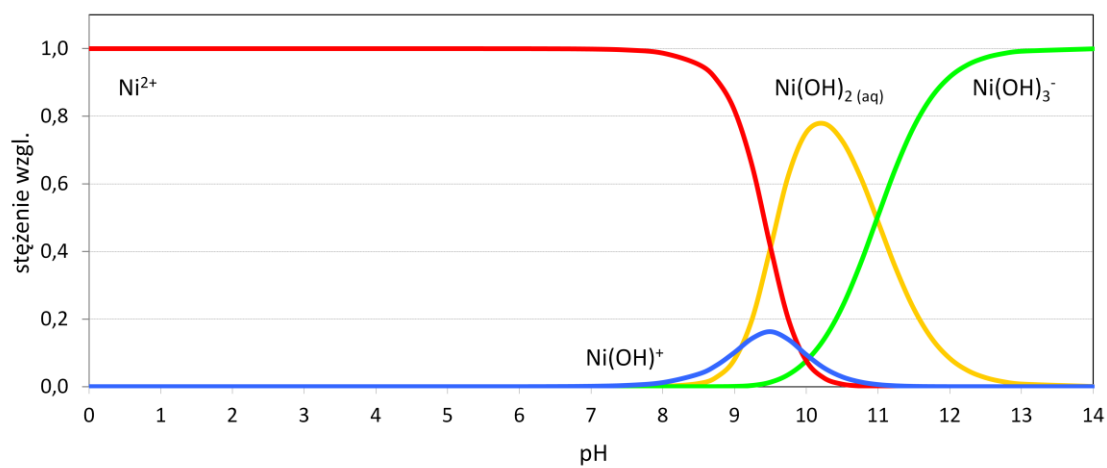
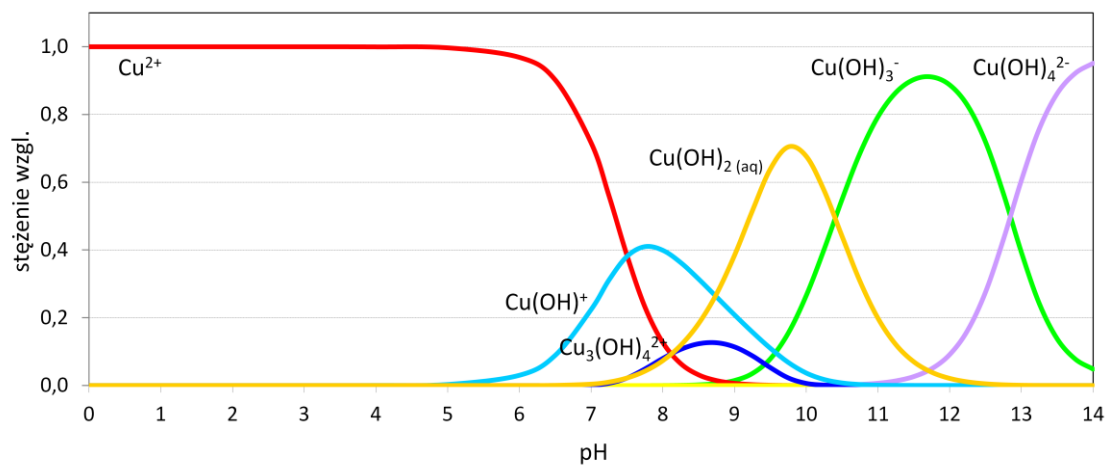
Celem badań był wybór optymalnego środowiska, przy którym jony pierwiastków najlepiej ulegały adsorpcji na powierzchni nanorurek węglowych. Na sorpcję jonów metali na nanorurkach węglowych zasadniczy wpływ mają dwa czynniki:

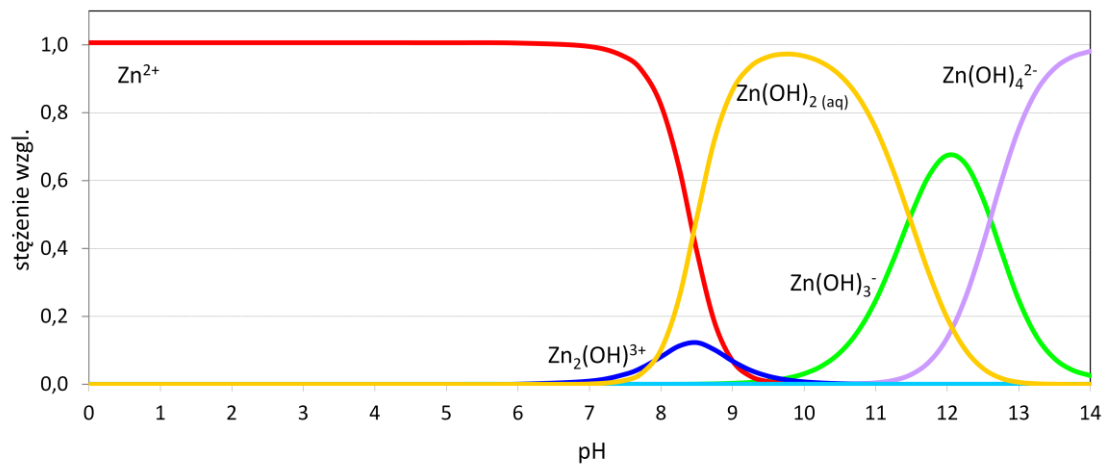
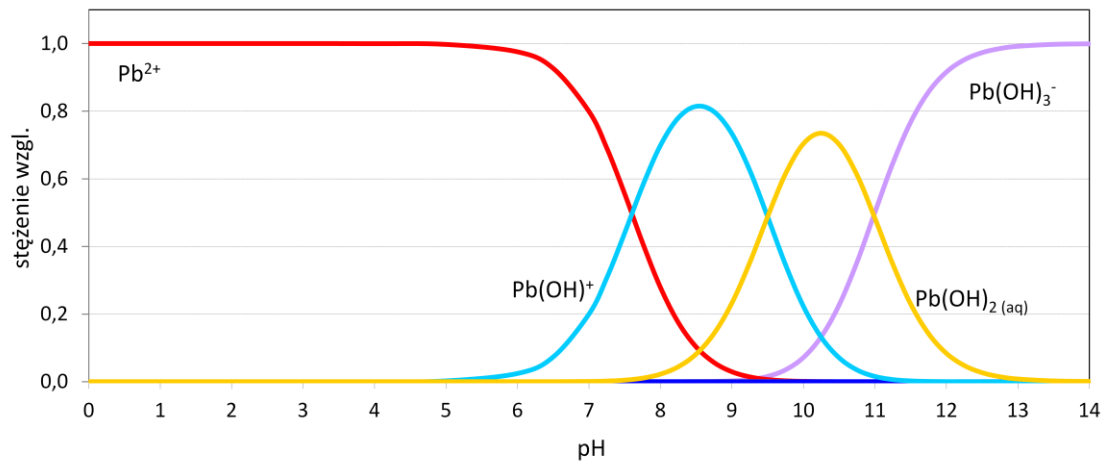
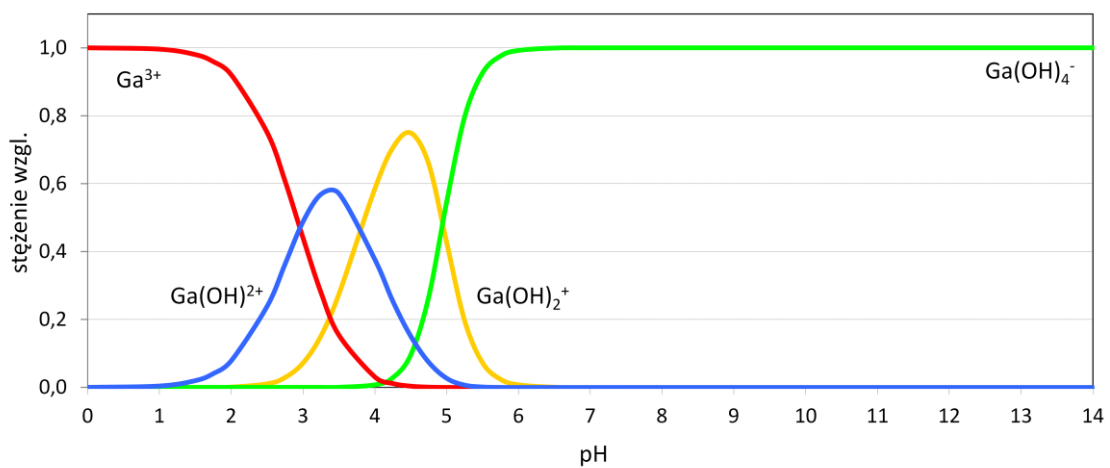
- forma jonu metalu występującego w roztworze,
- stopień dysocjacji grup funkcyjnych na powierzchni utlenionych nanorurek węglowych.

Ładunek na powierzchni nanorurek węglowych jest ściśle związany z pH roztworu elektrolitu. W określonych warunkach zaobserwować można brak ładunku – wartość pH w takim punkcie zwana jest punktem zerowego ładunku (PZC – point of zero charge). Wraz ze wzrostem pH roztworu, powyżej punktu PZC, a więc w bardziej zasadowym środowisku, wzrasta stopień dysocjacji grup funkcyjnych na powierzchni nanorurek węglowych. Warunki takie umożliwiają powstanie oddziaływań elektrostatycznych niezbędnych przy adsorpcji kationów. Grupy funkcyjne na powierzchni nanorurek węglowych mogą kompleksować jony metali w roztworze. Przy pH niższym niż wartość PZC ładunek na powierzchni nanorurek węglowych ma wartość dodatnią, a więc zachodzi desorpcja jonów metali. Właściwości te wykorzystuje się do sorbowania przy wyższych wartościach pH ( $> 6$ ), a następnie wymywania zaadsorbowanych pierwiastków poprzez zakwaszenie roztworu ( $\text{pH} < 2$ ) [201].

Wartość pH roztworu ma bardzo duży wpływ na formę, w jakiej występuje dany pierwiastek. W zasadowym środowisku może zachodzić strącanie wodorotlenków metali. Ponadto tworzyć się mogą kompleksy anionowe, które w wyniku odpychających oddziaływań elektrostatycznych nie mogą być sorbowane na nanorurkach węglowych. Formy, w jakich znajduje się jon metalu w roztworze, ściśle zależą od oznaczanego pierwiastka [202, 203]. Przykładowe formy dla oznaczanych pierwiastków przedstawiono na wykresach 4.5.1a-i, sporządzonych z wykorzystaniem danych z programu Visual Minteq 3.0 [204].

**a****b****c**

**d****e****f**

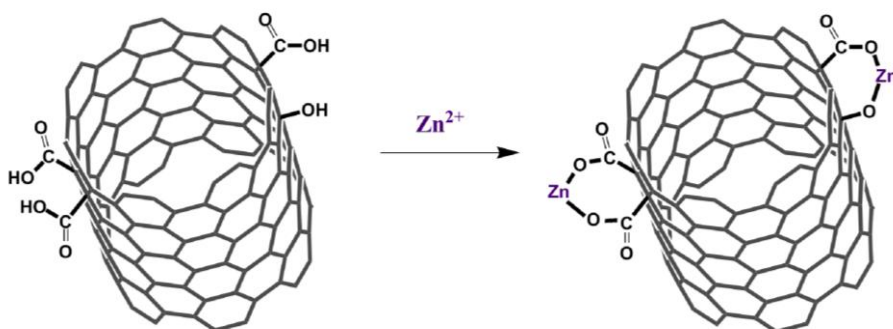
**g****h****i**

Rys. 4.5.1. Obecność form pierwiastka w zależności od pH roztworu, dla (a) chromu, (b) manganu, (c) żelaza, (d) kobaltu, (e) niklu, (f) miedzi, (g) cynku, (h) ołowiu oraz (i) galu [204]

W przypadku większości pierwiastków [dwuwartościowych: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II)], w dość szerokim zakresie pH, tzn. od 1 do ok. 7-8, dominującą formą jest kation  $Me^{2+}$ . Przy wartościach pH wahających się od 7 do 9 w roztworze pojawiają się inne, kationowe formy pierwiastków, takie jak np.  $Me(OH)^+$ , również zdolne do sorpcji na nanorurkach węglowych. Dopiero w bardzo zasadowym środowisku (przy pH ok. 11-14) formą dominującą w roztworze jest anionowy kompleks, najczęściej w postaci  $Me(OH)_3^-$  (w przypadku miedzi(II), cynku(II) czy manganu(II) również  $Me(OH)_4^{2-}$ ). Kompleks taki, jak wcześniej wspomniano, nie jest sorbowany na ujemnie naładowanych nanorurkach węglowych.

W przypadku pierwiastków o wartościowości III, takich jak chrom(III), żelazo(III) oraz gal(III) kationowa forma  $Me^{3+}$  występuje w roztworze w zawężonym zakresie pH, w bardzo kwasowym środowisku. Wraz ze wzrostem wartości pH również pojawiają się kationowe kompleksy. W zasadowym środowisku w roztworze formą dominującą jest kompleks anionowy. W przypadku galu(III) stężenia kationowych form kompleksów tego pierwiastka zanikają już powyżej pH 6 na rzecz kompleksów anionowych. Wybór odpowiedniego pH ma więc zasadniczy wpływ na sorpcję metali i uzyskanie wysokich odzysków.

Rys. 4.5.2 przedstawia schemat przyłączania obecnych w roztworze jonów metali poprzez grupy funkcyjne obecne na powierzchni utlenionych nanorurek węglowych. Teoretycznie modyfikacja powierzchni nanorurki węglowej poprzez utworzenie grup funkcyjnych, m.in. karboksylowych, powinna znacząco ułatwić proces sorpcji jonów z roztworu.

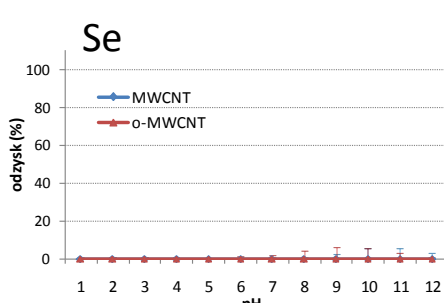
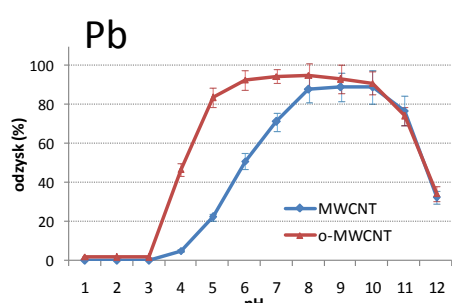
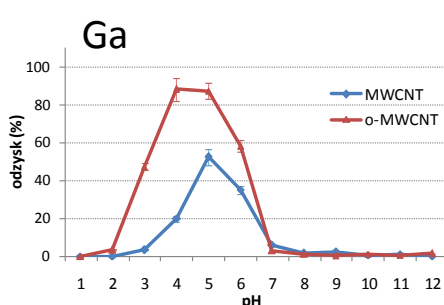
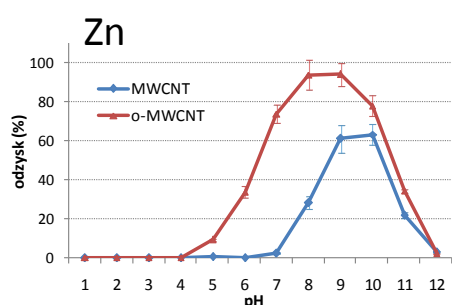
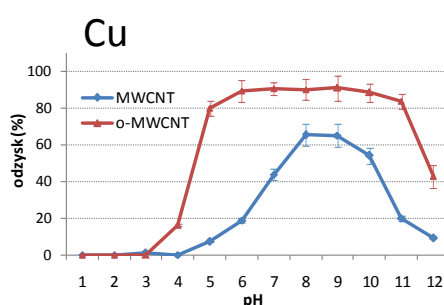
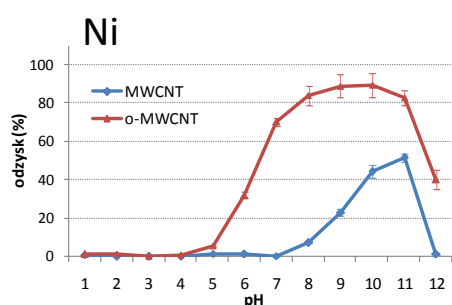
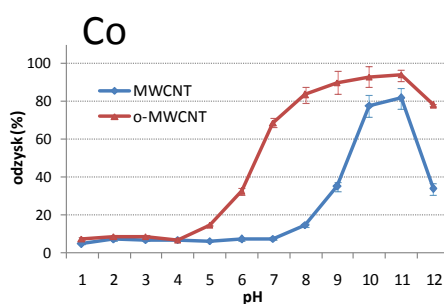
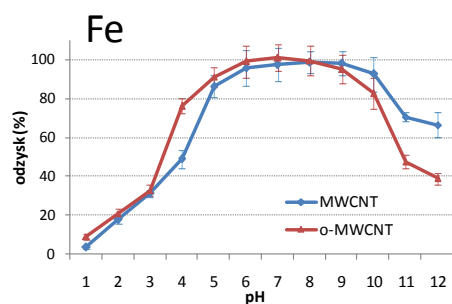
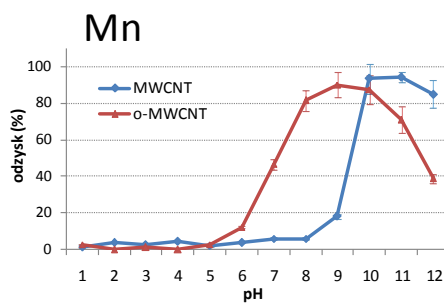
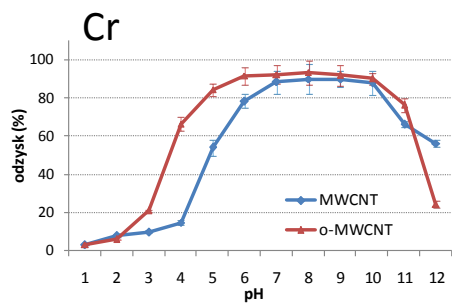


Rys. 4.5.2. Schemat procesu adsorpcji pierwiastków z użyciem utlenionych nanorurek węglowych

W niniejszej pracy porównano zdolności sorpcyjne nanorurek utlenionych i nieutlenionych w zakresie pH 1-12. Sporządzone zostały trzy serie próbek odpowiadających wartościom pH 1-12, odrębnie dla nanorurek węglowych nieutlenionych oraz utlenionych wraz ze ślepyimi próbkami. Do zlewek zawierających 100 mL wody dejonizowanej dodawano 1 mg utlenionych nanorurek węglowych oraz wielopierwiastkowy roztwór wzorcowy, zawierający 5  $\mu$ g każdego z pierwiastków. Następnie ustalano wartość pH. Całość mieszano przez 5 minut. Po przesączeniu, wysuszeniu i utwonięciu próbek wykonano pomiary techniką EDXRF.

Na rys. 4.5.3 przedstawiono wpływ pH na sorpcję jonów metali na nanorurkach utlenionych i nieutlenionych. Można zauważyć, że jony ulegają w większym stopniu adsorpcji na powierzchni nanorurek węglowych poddanych procesowi utlenienia. Proces ten dla wielu pierwiastków powoduje rozszerzenie zakresu pH, przy którym ulegają one adsorpcji (np. dla Cu, Ni, Co, Zn). Jedynie dla chromu i żelaza ta różnica jest bardzo niewielka.

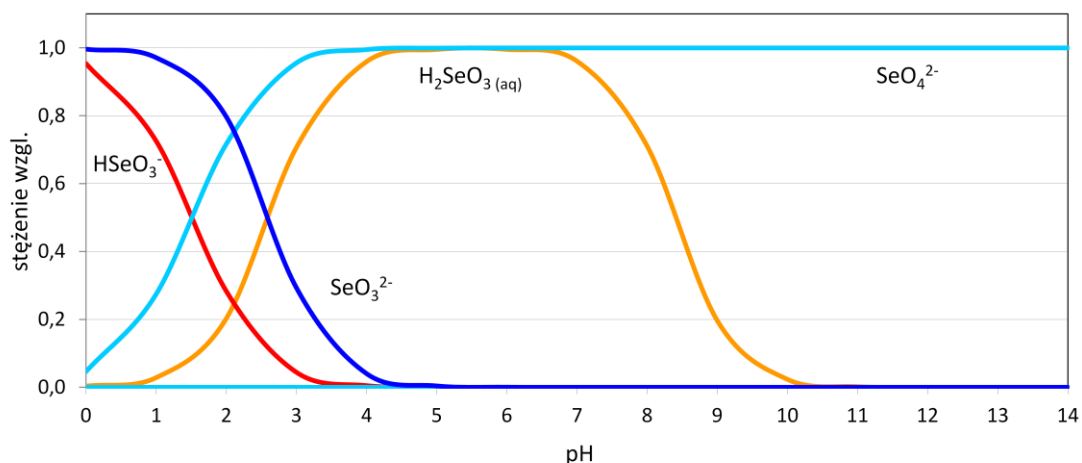




Rys. 4.5.3. Wpływ pH roztworu na sorpcję poszczególnych pierwiastków na powierzchni nieutlenionych (MWCNT) oraz utlenionych (o-MWCNT) nanorurek węglowych (objętość próbki: 100mL, czas mieszania: 5 min., 1 mg MWCNT lub o-MWCNT, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)

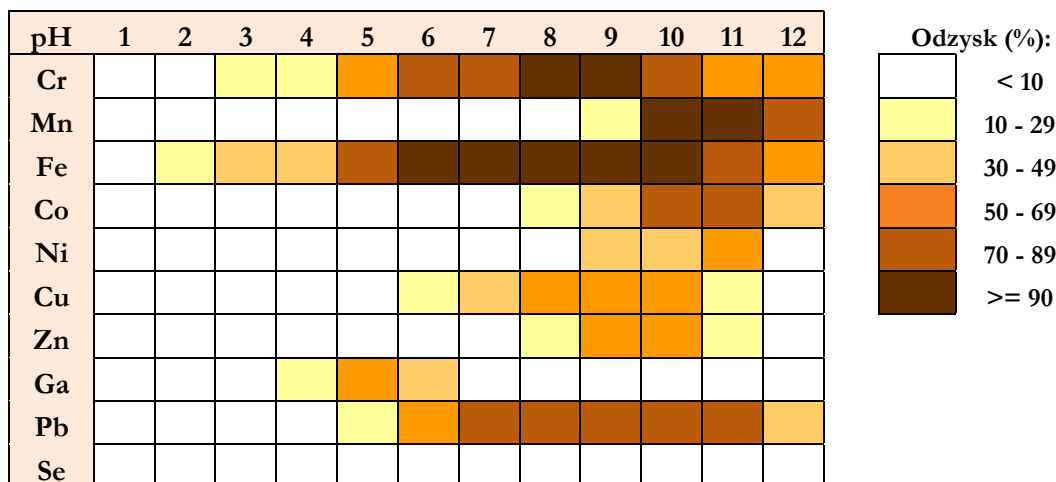
W silnie kwasowym środowisku (pH ok. 1-4), pomimo obecności łatwo adsorbowanych form kationowych metali (np. dla Mn, Co, Ni, Zn) w roztworze, uzyskane wartości odzysku są bardzo niewielkie. Wynika to z małego stopnia zdysocjowania grup karboksylowych w środowisku kwasowym, a przede wszystkim z dodatnio naładowanej powierzchni nanorurek. Wraz ze wzrostem pH zaobserwowano wyraźny wzrost wartości odzysków dla tych pierwiastków. Najwyższe wartości odzysku obserwowane są dla pH 7-9. W zasadowym środowisku (pH > 11) wartość odzysku zaczyna spadać, co można tłumaczyć obecnością w roztworze anionowych kompleksów, nie sorbowanych na ujemnie naładowanych nanorurkach węglowych. Odmianą sytuację zaobserwowano w przypadku galu. Z rys. 4.5.3 wynika, że największe odzyski można uzyskać przy pH 4-6. Sorpcję jonów galu w środowisku kwasowym można wyjaśnić obecnością form kationowych jedynie przy wartości  $\text{pH} \leq 6$  (rys. 4.5.1i). Do dalszych badań wybrano pH 9 jako wartość optymalną. Gal powinien być więc oznaczany oddzielnie, przy wartości pH wynoszącej 5.

Jony selenu, ze względu na występowanie wyłącznie w formie anionowej, nie ulegają adsorpcji na powierzchni nanorurek węglowych (rys. 4.5.4). Z tego względu modyfikacja powierzchni nanorurek węglowych przez utlenienie także ma znikomy wpływ na wartość odzysku.

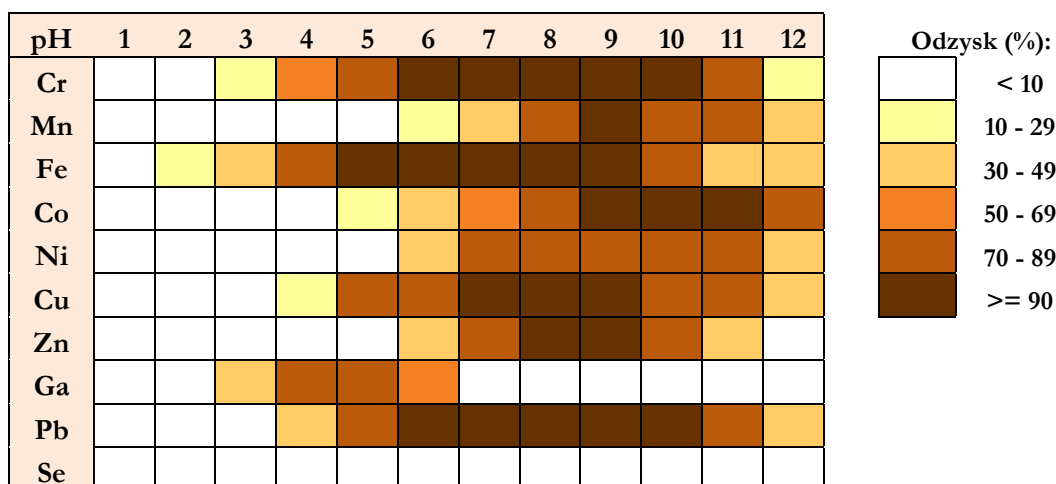


Rys. 4.5.4. Obecność form selenu w zależności od pH roztworu

Na rys. 4.5.5 i 4.5.6 przedstawiono zależności odzysku jonów metali od pH roztworu dla nanorurek węglowych nieutlenionych (rys. 4.5.5) i utlenionych (rys. 4.5.6), w postaci wykresów typu „heatmap”. W przypadku nanorurek węglowych poddanych utlenieniu, dla większości pierwiastków zaobserwować można maksymalne wartości odzysku przy  $\text{pH} = 9$ , za wyjątkiem galu i selenu.



Rys. 4.5.5. Wpływ pH roztworu na wartość odzysku poszczególnych pierwiastków dla nieutlenionych nanorurek węglowych (MWCNT)

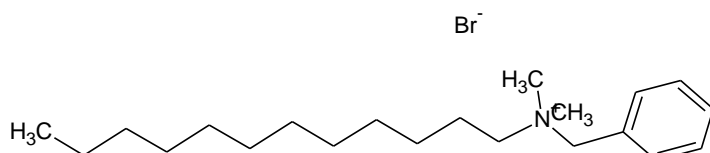


Rys. 4.5.6. Wpływ pH roztworu na wartość odzysku poszczególnych pierwiastków dla utlenionych nanorurek węglowych (o-MWCNT)

## 4.5.2. Wpływ środków powierzchniowo czynnych

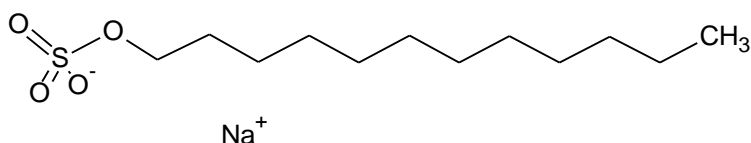
Kolejnym etapem badań było sprawdzenie zdolności sorpcyjnych nanorurek węglowych w obecności anionowych i kationowych środków powierzchniowo czynnych. Jako związek anionowy zastosowano dodecylosulfonian sodu (SDS), zaś jako kationowy - sterinol.

Sterinol (rys. 4.5.7) to nazwa handlowa sprzedawanego preparatu w postaci cieczy o kremowym zabarwieniu. Jest to 10% roztwór, zawierający bromek dodecylobenzylodimetyloamoniowy.



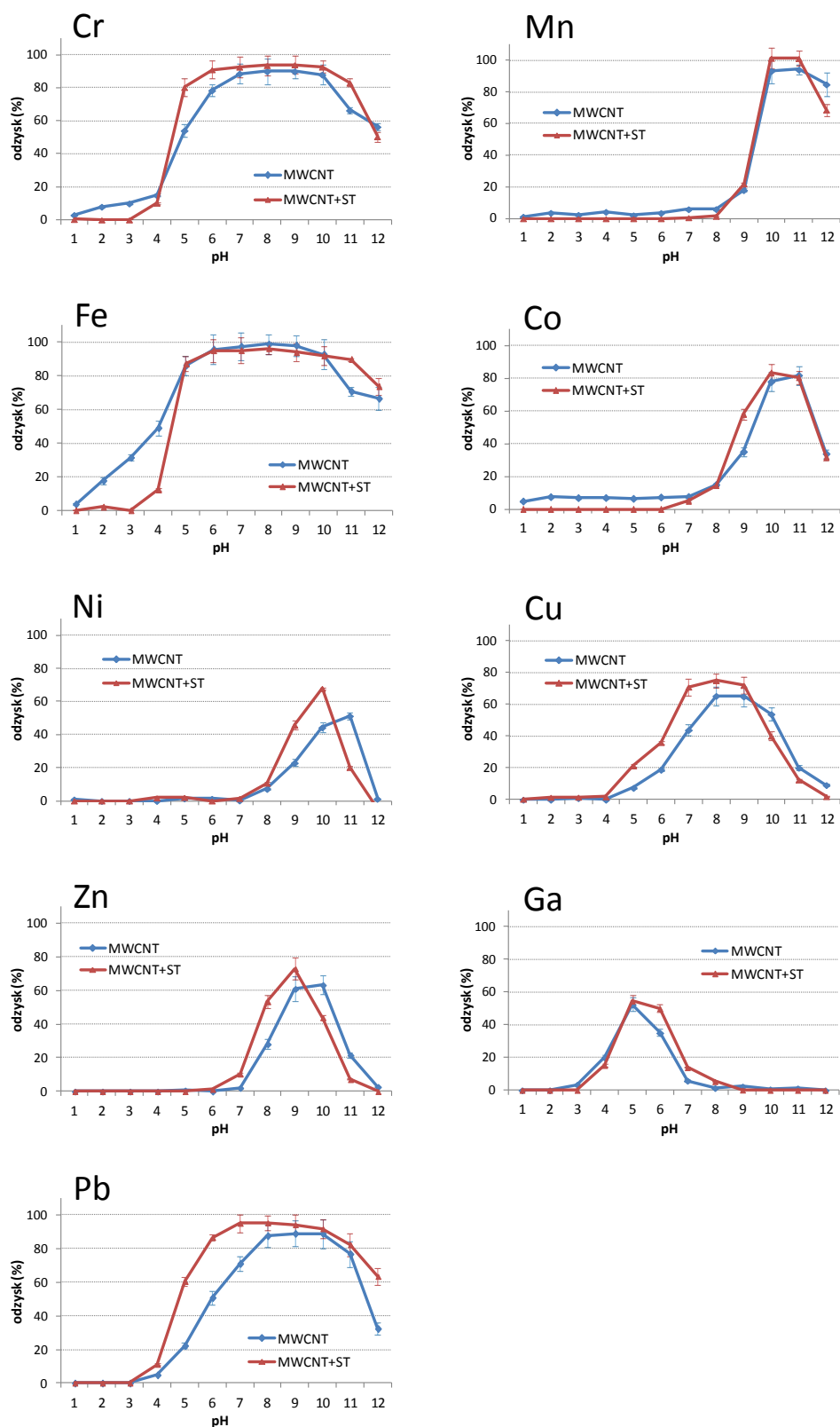
Rys. 4.5.7. Wzór strukturalny sterinolu [205]

Dodecylosulfonian sodu (rys. 4.5.8) to anionowy środek powierzchniowo czynny, znany też jako laurylosiarczan sodu, o wzorze sumarycznym  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ .

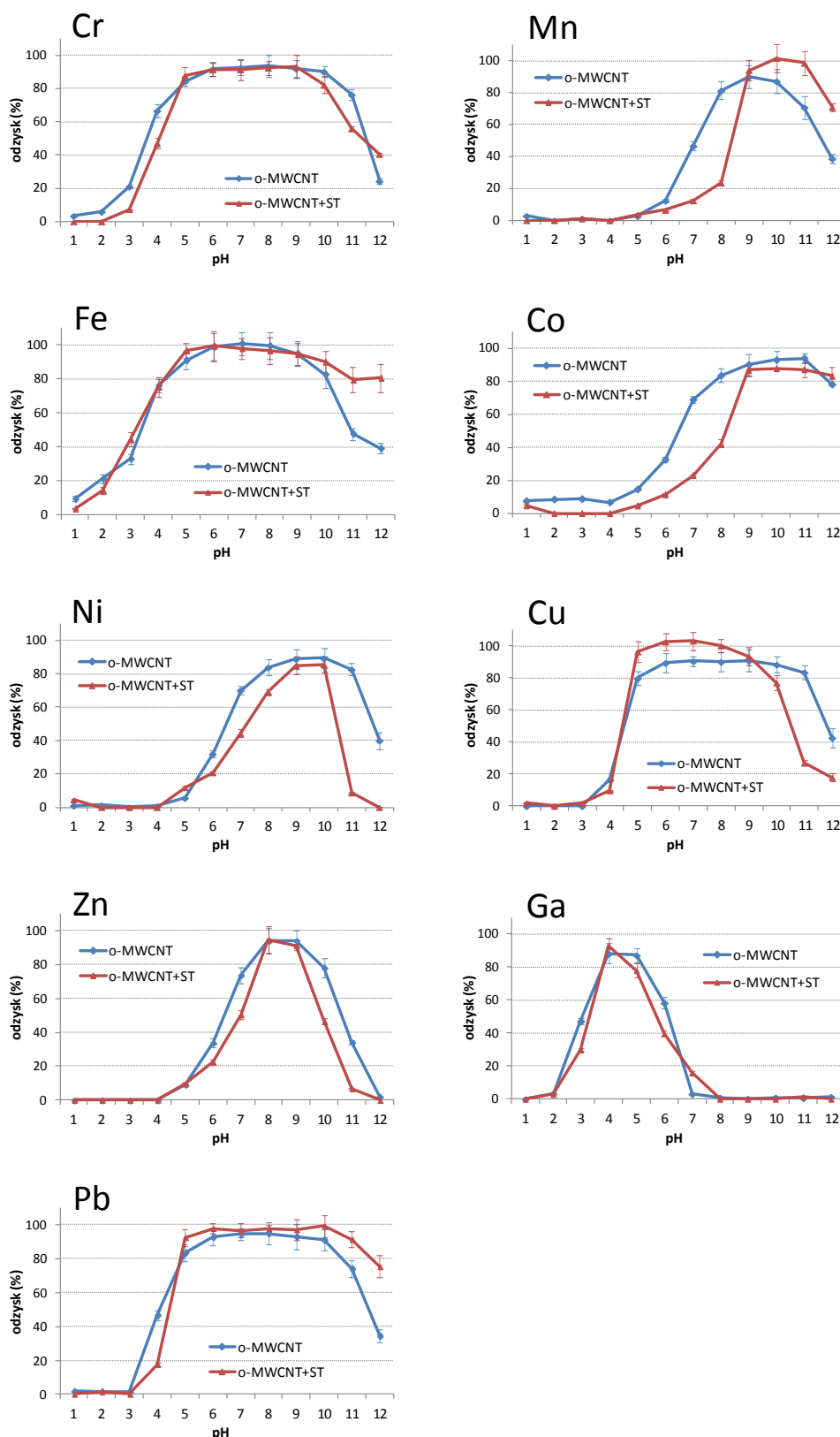


Rys. 4.5.8. Wzór strukturalny dodecylosulfonianu sodu [205]

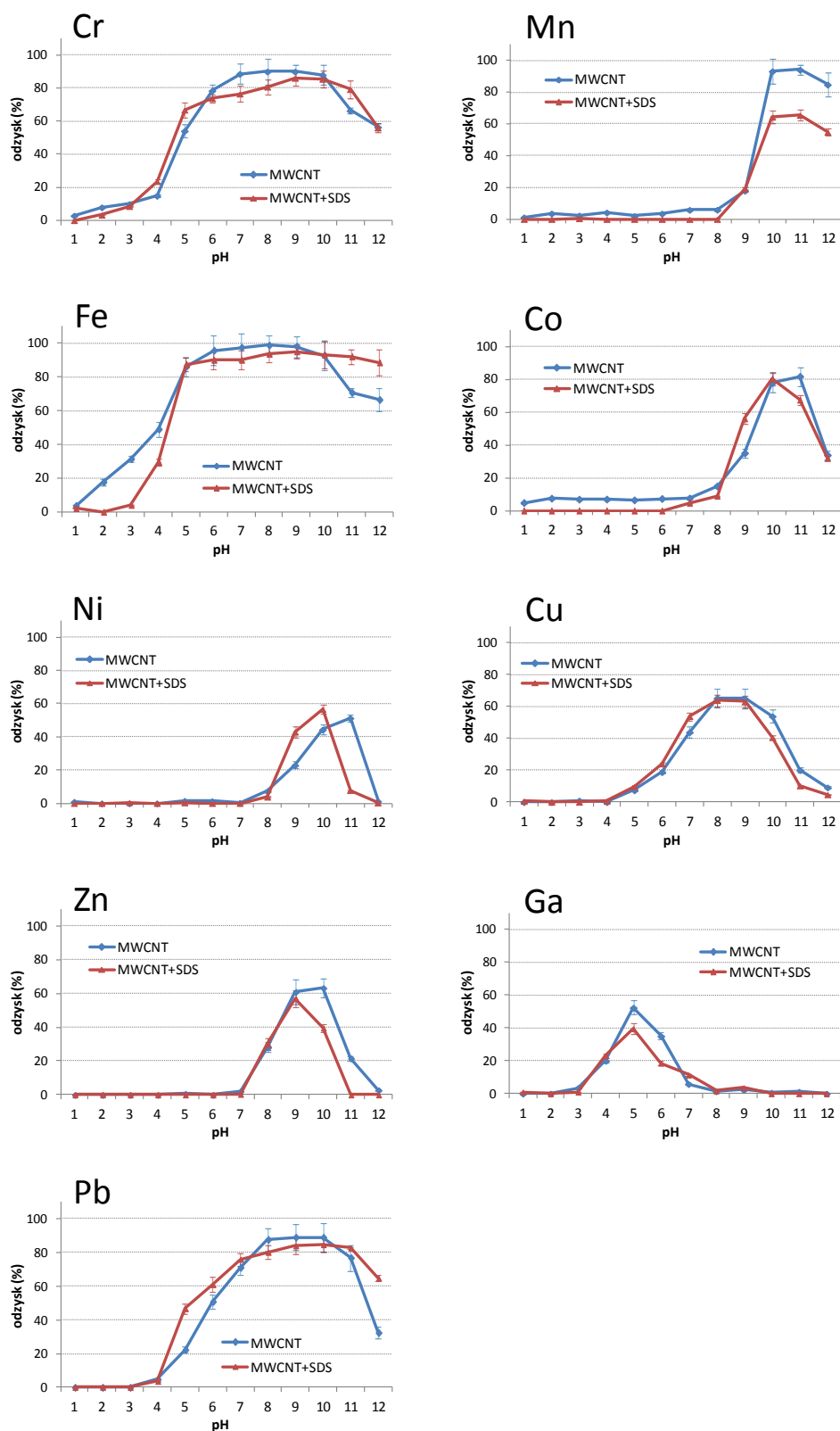
Zarówno dla nanorurek węglowych nieutlenionych jak i utlenionych przygotowano trzy serie próbek o zakresie pH 1-12. Wartości uzyskanych odzysków przedstawiono na rysunkach 4.5.9 – 4.5.12, a szczegóły dotyczące eksperymentu umieszczono pod rysunkami.



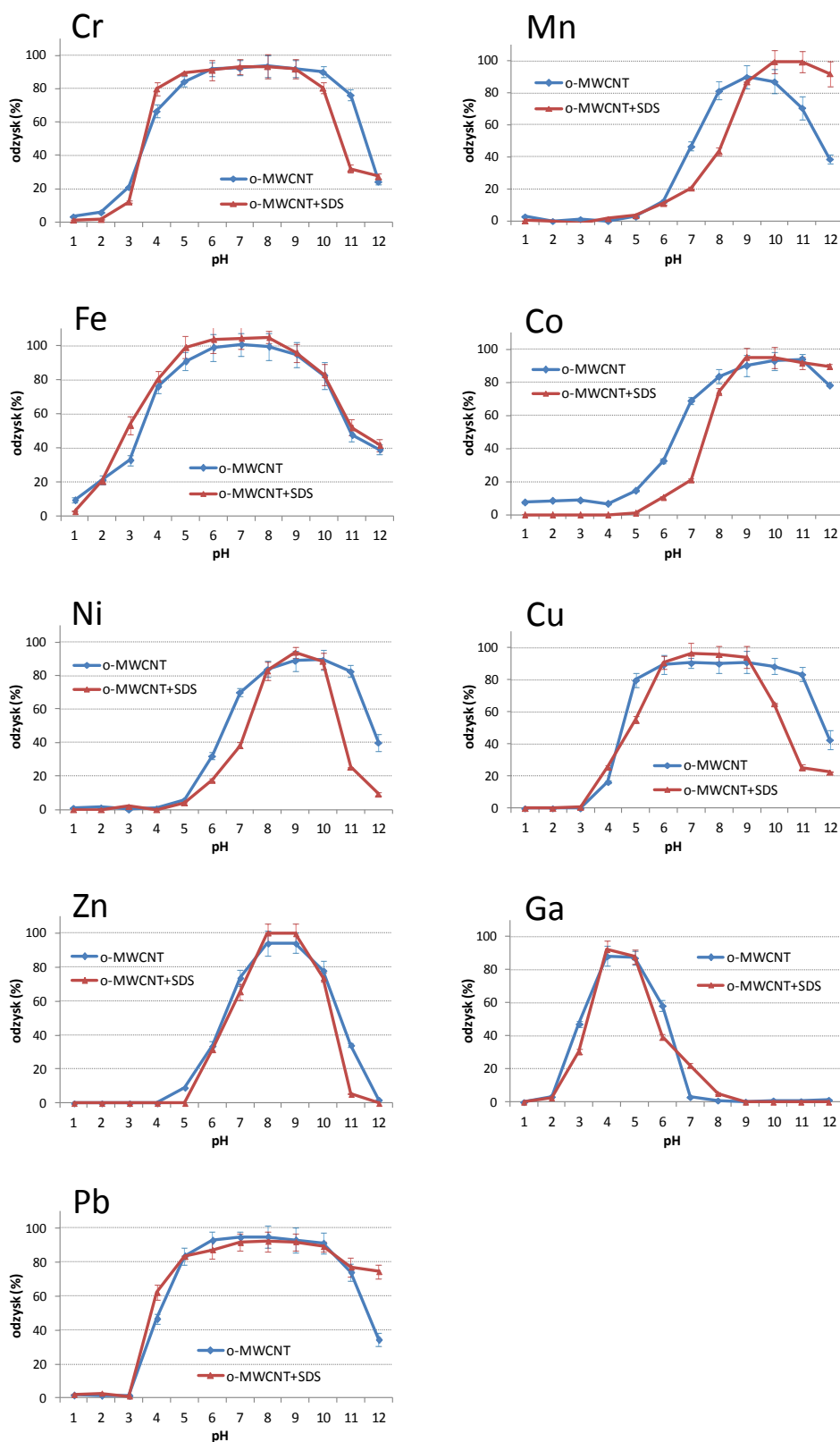
Rys. 4.5.9. Porównanie wpływu pH roztworu na sorpcję poszczególnych pierwiastków na powierzchni nieutlenionych nanorurek węglowych (MWCNT) przy obecności oraz braku roztworu sterinolu (ST) (objętość roztworu: 100mL, czas mieszania: 5 min., 1 mg MWCNT, 500  $\mu$ L sterinolu o stęż. 2 mg mL<sup>-1</sup>, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)



Rys. 4.5.10. Porównanie wpływu pH roztworu na sorpcję poszczególnych pierwiastków na powierzchni utlenionych nanorurek węglowych (o-MWCNT) przy obecności oraz braku roztworu sterinolu (ST) (objętość: 100mL, czas mieszania: 5 min., 1 mg o-MWCNT, 500  $\mu$ L sterinolu o stęż. 2 mg mL<sup>-1</sup>, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)



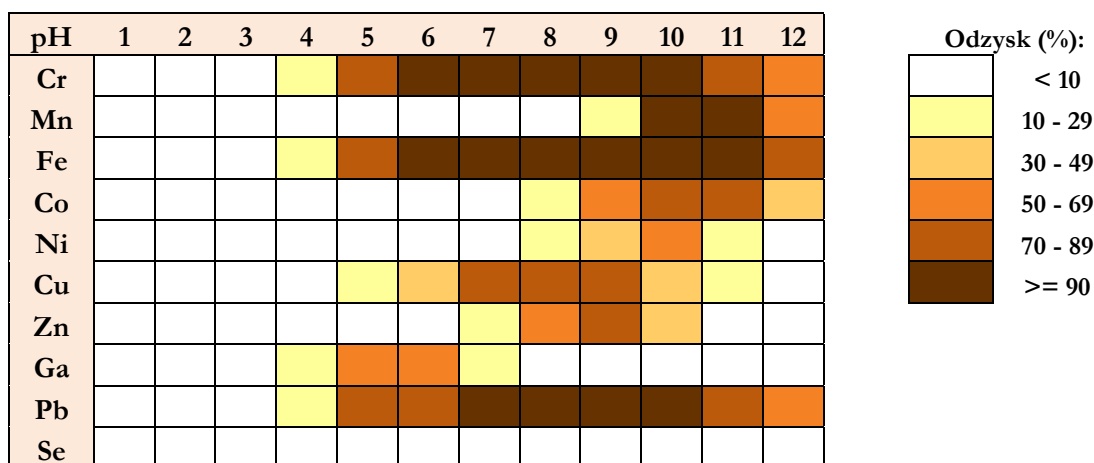
Rys. 4.5.11. Porównanie wpływu pH roztworu na sorpcję poszczególnych pierwiastków na powierzchni nieutlenionych nanorurek węglowych (MWCNT) przy obecności oraz braku dodecylsulfonianu sodu (SDS) (objętość: 100mL, czas mieszania: 5 min., 1 mg MWCNT, 500  $\mu$ L SDS o stęż. 2 mg mL<sup>-1</sup>, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)



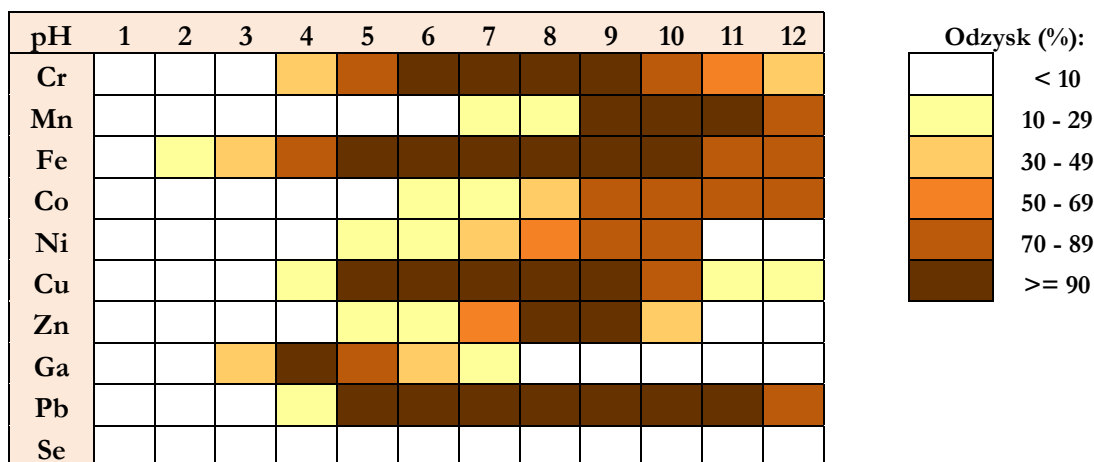
Rys. 4.5.12. Porównanie wpływu pH roztworu na sorpcję poszczególnych pierwiastków na powierzchni utlenionych nanorurek węglowych (o-MWCNT) przy obecności oraz braku dodecylsulfonianu sodu (SDS) (objętość: 100mL, czas mieszania: 5 min., 1 mg o-MWCNT, 500  $\mu$ L SDS o stęż. 2 mg mL<sup>-1</sup>, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)



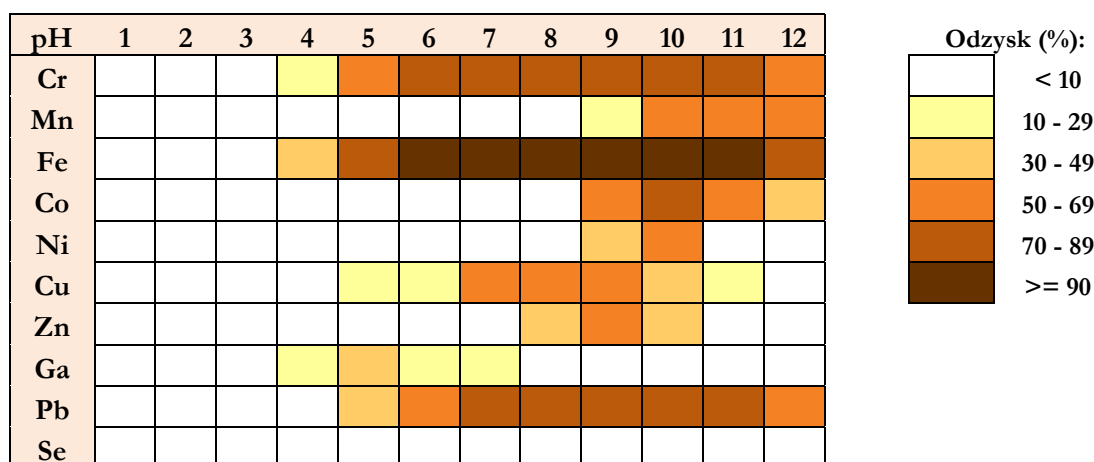
Na rysunkach 4.5.13 i 4.5.14 przedstawiono zależności odzysku od pH dla wszystkich oznaczanych pierwiastków z dodatkiem sterinolu, zaś na rysunkach 4.5.15 i 4.5.16 – z dodatkiem dodecylsulfonianu sodu.



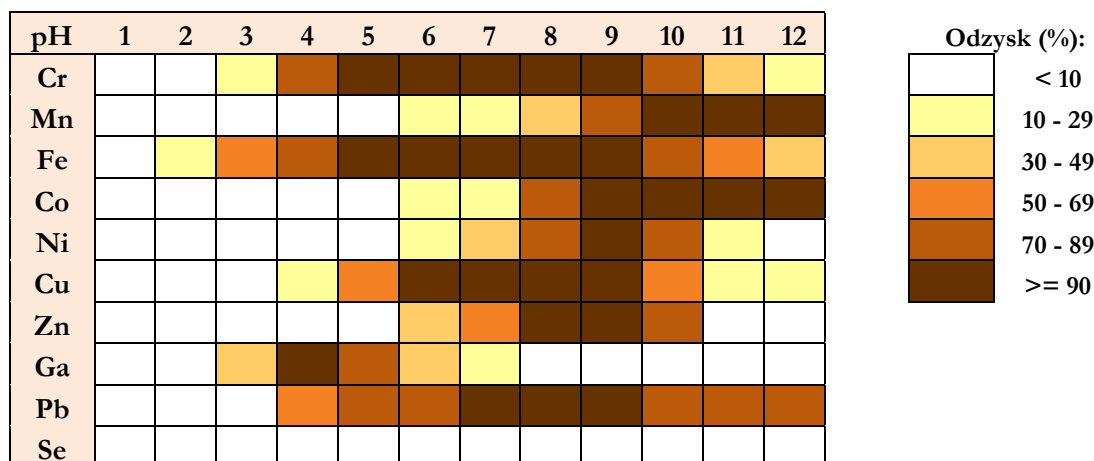
Rys. 4.5.13. Wpływ pH roztworu na wartość odzysku poszczególnych pierwiastków dla nieutlenionych nanorurek węglowych z dodatkiem sterinolu



Rys. 4.5.14. Wpływ pH roztworu na wartość odzysku poszczególnych pierwiastków dla utlenionych nanorurek węglowych z dodatkiem sterinolu



Rys. 4.5.15. Wpływ pH roztworu na wartość odzysku poszczególnych pierwiastków dla nieutlenionych nanorurek węglowych z dodatkiem dodecylosulfonianu sodu



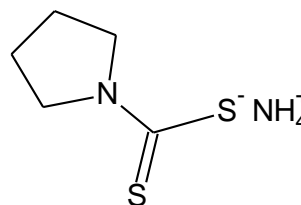
Rys. 4.5.16. Wpływ pH roztworu na wartość odzysku poszczególnych pierwiastków dla utlenionych nanorurek węglowych z dodatkiem dodecylosulfonianu sodu

Wcześniejsze prace autorów wskazywały, że w obecności środków powierzchniowo czynnych niektóre metale mogą tworzyć micelle, łatwo adsorbowane na powierzchni sorbentów (np. przy oznaczaniu Cd i Pb [206], Ni [207], czy Cr(III) [208]). Sterinol ani dodecylosulfonian sodu nie były dotąd stosowane w połączeniu z nanorurkami węglowymi do oznaczania pierwiastków śladowych. W niniejszej pracy nie zaobserwowano jednak większego wpływu wybranych surfaktantów na sorpcję jonów metali. Z tego powodu w dalszej części pracy nie stosowano środków powierzchniowo czynnych. Warto jednak podkreślić, że badane surfaktanty znacznie polepszyły rozpraszanie nieutlenionych nanorurek węglowych w roztworach wodnych.

### 4.5.3. Wpływ odczynnika kompleksującego

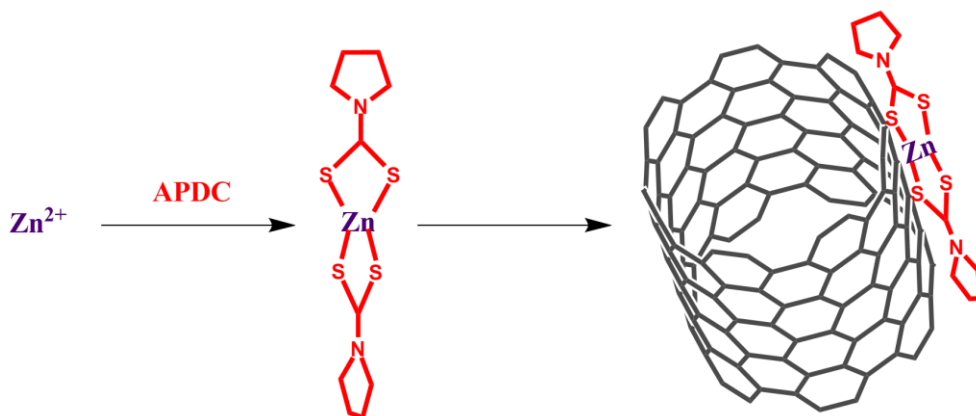
Pirolidynoditiokarbaminian amonu (APDC) jest często stosowanym w analizie związkami chelatującym (rys. 4.5.17). Odczynnik ten łatwo ulega rozkładowi, wymagane jest więc przechowywanie go w temperaturze 2-8°C.

APDC jest często stosowany w ekstrakcji do fazy stałej. Może być dodawany bezpośrednio do próbki lub służyć do impregnacji stałych sorbentów [53, 157, 209, 210]. APDC jest również powszechnie wykorzystywany w analizie specyjacyjnej. Czynniki APDC może być również zastosowany w specjacji chromu(III) i chromu(VI) [158, 211], z uwagi na to, iż Cr(VI) tworzy z APDC związek kompleksowy. Autorzy prac [159, 212] wykorzystali również czynniki APDC przy specjacji As(III)/As(V) i Sb(III)/Sb(V), a w pracy [213] przy oznaczaniu Te(IV) i Te(VI).



Rys. 4.5.17. Wzór strukturalny pirolidynoditiokarbaminianu amonu [205]

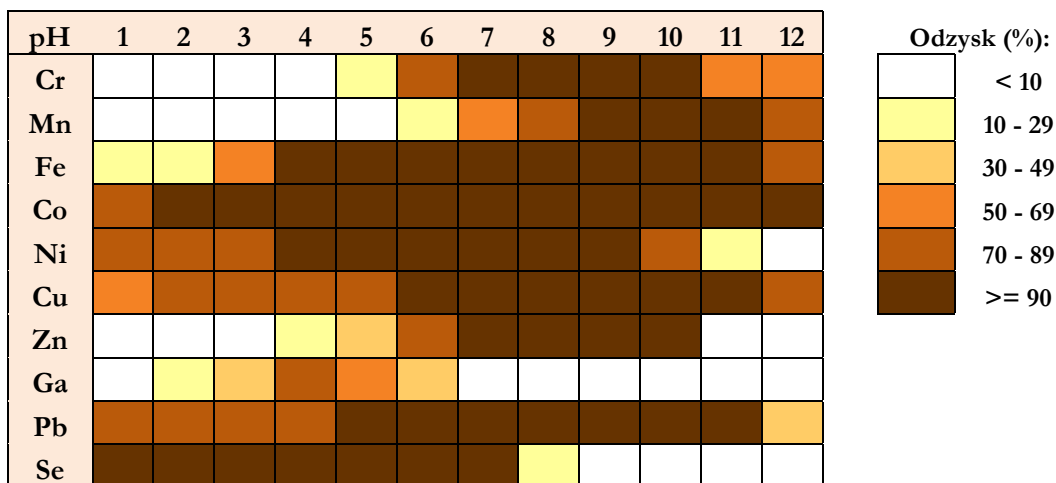
W niniejszej części pracy sprawdzono wpływ czynnika kompleksującego na sorpcję pierwiastków. Podobnie jak w przypadku próbek z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych, sporządzono serię roztworów o pH 1-12, do których dodawano 200 µL świeżo sporządzonego roztworu APDC o stężeniu 1%. Na rysunku 4.5.18 przedstawiono schematyczny przebieg procesu tworzenia hydrofobowych kompleksów metali z APDC oraz adsorpcji tych kompleksów na powierzchni nanorurek węglowych.



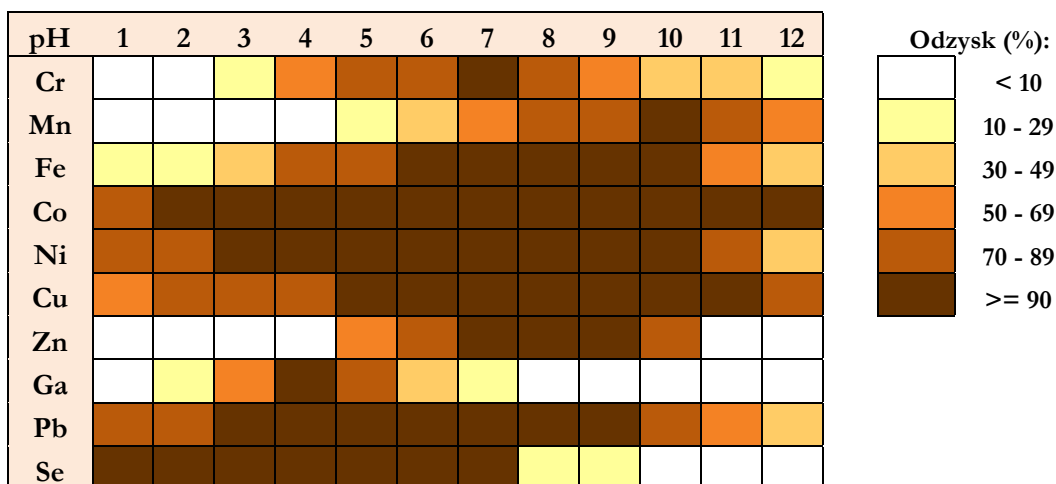
Rys. 4.5.18. Adsorpcja kompleksów chelatowych na powierzchni nanorurek węglowych

Na rys. 4.5.19 i 4.5.20 przedstawiono zależności odzysku od pH dla nanorurek węglowych nieutlenionych (4.5.19) oraz utlenionych (4.5.20), z dodatkiem i bez dodatku APDC.

Warto podkreślić, że zastosowanie APDC pozwala uzyskać bardzo dobre odzyski dla selenu w zakresie pH 1-7. Dodatek APDC umożliwił utworzenie kompleksów hydrofobowych, dzięki czemu zachodziła sorpcja jonów selenu na powierzchni nanorurek węglowych.



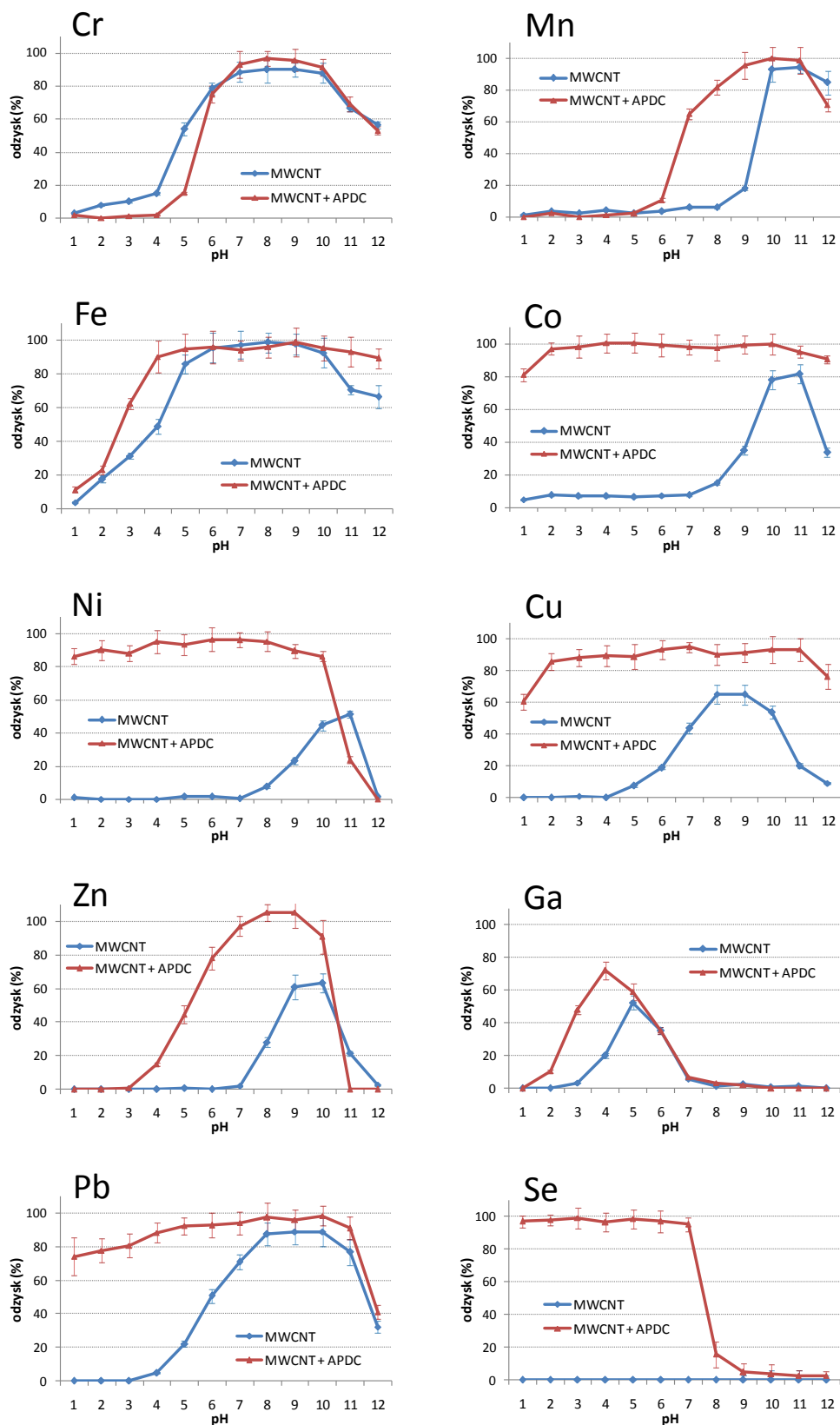
Rys. 4.5.19. Wpływ pH roztworu na wartość odzysku poszczególnych pierwiastków dla nieutlenionych nanorurek węglowych (MWCNT) z dodatkiem czynnika chelatującego (APDC)



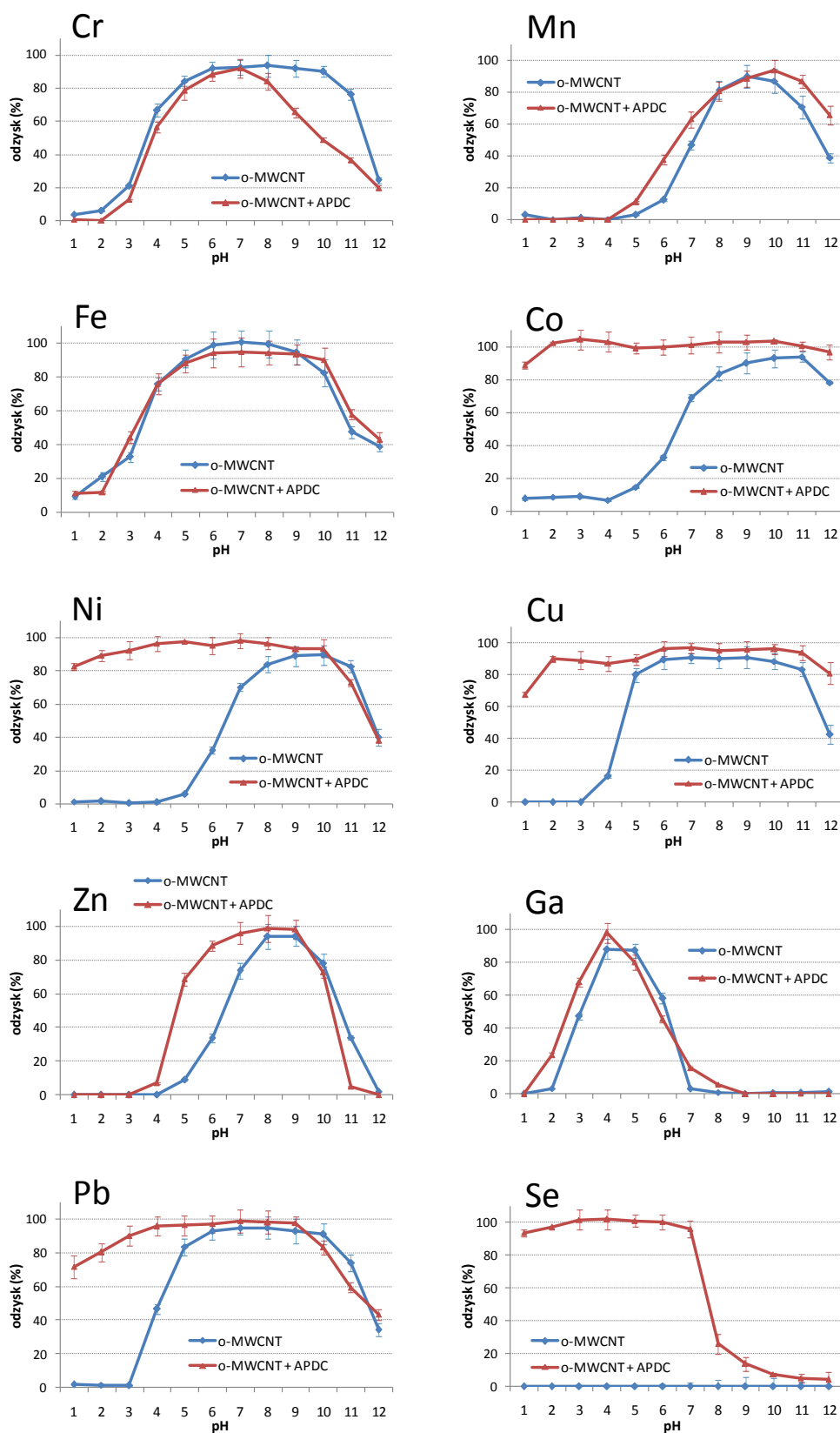
Rys. 4.5.20. Wpływ pH roztworu na wartość odzysku poszczególnych pierwiastków dla utlenionych nanorurek węglowych (o-MWCNT) z dodatkiem czynnika chelatującego (APDC)

Jak można zauważyć, w kilku przypadkach zastosowanie czynnika kompleksującego znacznie zwiększa zakres pH, przy którym wartości odzysku wynoszą ponad 90%. Efekt zaobserwować można zarówno przy użyciu nanorurek węglowych nieutlenionych jak i utlenionych. Dla niektórych pierwiastków (np. Co, Ni, Cu, Pb) sorpcja zachodzi z dużą efektywnością, w bardzo szerokim zakresie pH (np. dla Co odzysk przekracza 90% przy pH roztworu mieszczącym się w przedziale 2÷12).

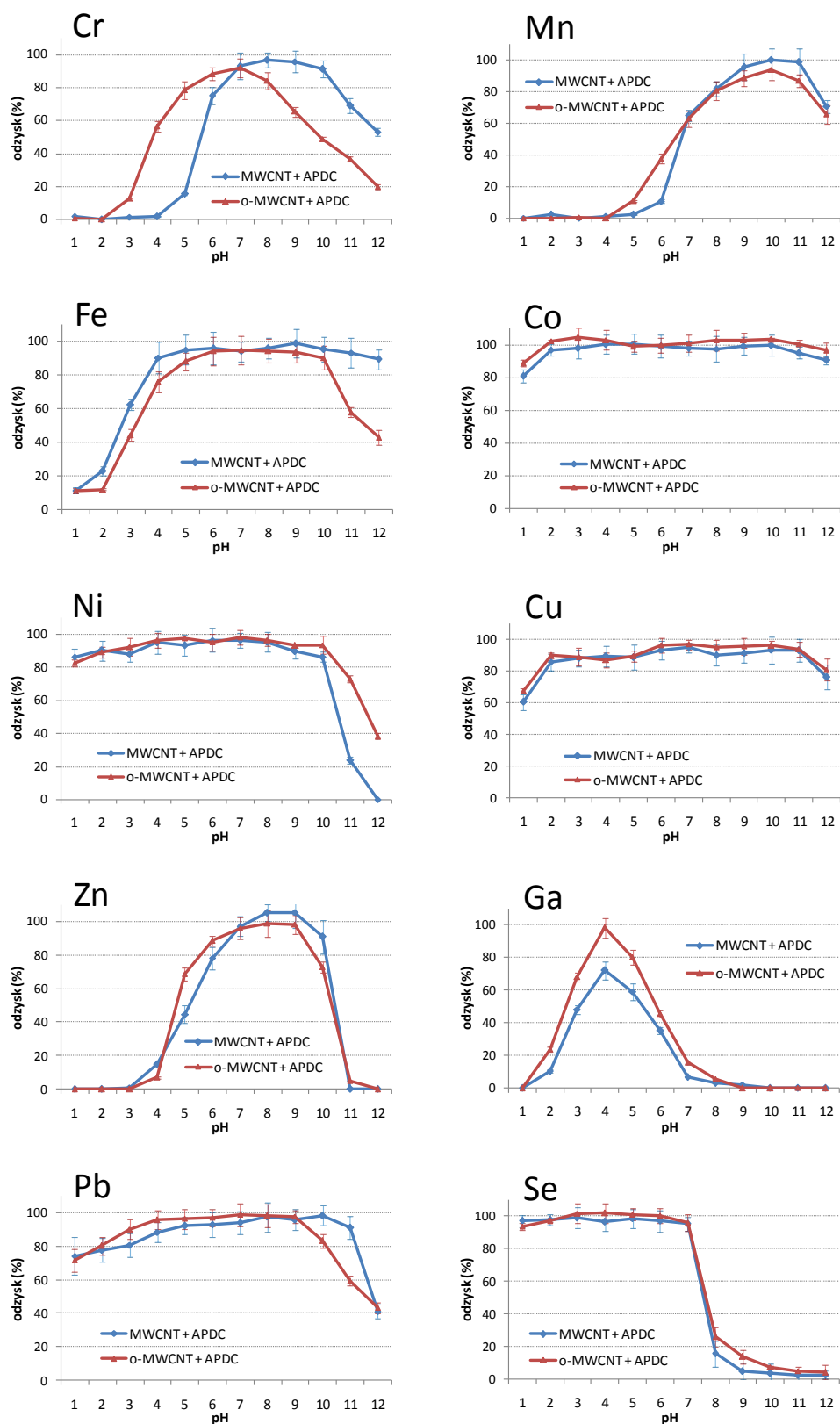
Na rysunkach 4.5.21, 4.5.22 i 4.5.23 przedstawiono zależności wartości odzysku od pH roztworu dla wszystkich oznaczanych pierwiastków z dodatkiem lub bez dodatku APDC dla nanorurek węglowych nieutlenionych oraz utlenionych. Pod rysunkami umieszczono szczegóły dotyczące przebiegu eksperymentu.



Rys. 4.5.21. Porównanie zależności odzysku od pH dla nanorurek węglowych nieutlenionych (MWCNT) z dodatkiem i bez dodatku czynnika chelatującego (APDC) (objętość: 100mL, czas mieszania: 5 min., 1 mg MWCNT, 100  $\mu$ L APDC o stęż. 1%, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)



Rys. 4.5.22. Porównanie zależności odzysku od pH dla nanorurek węglowych utlenionych (o-MWCNT) z dodatkiem i bez dodatku czynnika chelatującego (APDC) (objętość: 100mL, czas mieszania: 5 min., 1 mg o-MWCNT, 100  $\mu$ L APDC o stęż. 1%, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)



Rys. 4.5.23. Porównanie zależności odzysku od pH z dodatkiem czynnika chelatującego (APDC) dla nanorurek węglowych nieutlenionych (MWCNT) i utlenionych (o-MWCNT) (objętość: 100mL, czas mieszania: 5 min., 1 mg MWCNT/o-MWCNT, 100  $\mu$ L APDC o stęż. 1%, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)

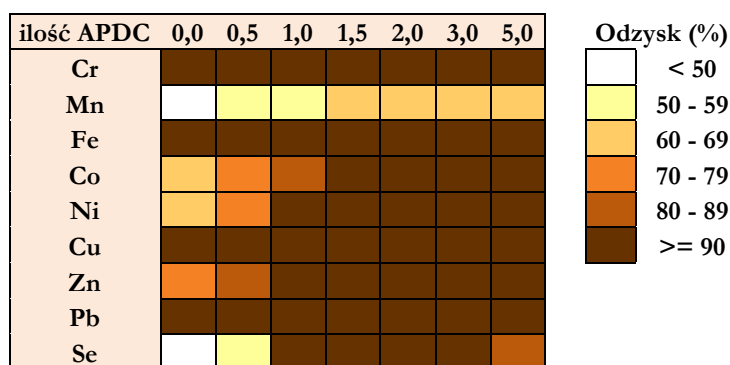
W przypadku nanorurek węglowych niemodyfikowanych dodatek czynnika kompleksującego wpłynął znacząco na wartości odzysków dla większości pierwiastków, z wyjątkiem Cr i Fe oraz Mn (rys. 4.5.21). W przypadku czynnika kompleksującego oraz nanorurek węglowych modyfikowanych (rys. 4.5.22) można zaobserwować podobną sytuację. W obu przypadkach optymalnym środowiskiem, przy którym odzyski dla większości pierwiastków są maksymalne (z wyjątkiem Se, Mn i Ga), jest pH=7. W przypadku manganu znacznie lepsze wartości odzysku zaobserwowano przy pH wynoszącym 9 (zarówno z czynnikiem kompleksującym jak i bez). W przypadku selenu zaś najkorzystniej prowadzić sorpcję w środowisku kwasowym (przy pH=2÷4), choć przy pH=7 także można uzyskać wysoki odzysk. W przypadku galu najlepszy odzysk uzyskano wyłącznie przy pH=4, w obecności utlenionych nanorurek węglowych i APDC, z tego względu pominięto ten pierwiastek w kolejnych etapach pracy. Do dalszych badań wybrano dwa optymalne układy:

- utlenione nanorurki węglowe bez dodatku APDC, pH=9, do jednoczesnego oznaczania Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb,
- utlenione nanorurki węglowe z dodatkiem APDC, pH=7, do jednoczesnego oznaczania Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb i Se (w przypadku oznaczania wyłącznie Se: pH=2).

#### 4.5.4. Wpływ ilości roztworu APDC

W celu ustalenia optymalnej ilości APDC, przygotowano szereg próbek o objętości 100 mL, do których dodano 1 mg utlenionych nanorurek węglowych, wielopierwiastkowy roztwór wzorcowy, zawierający po 5 µg każdego z pierwiastków, a także APDC w ilościach: 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 3 i 5 mg.

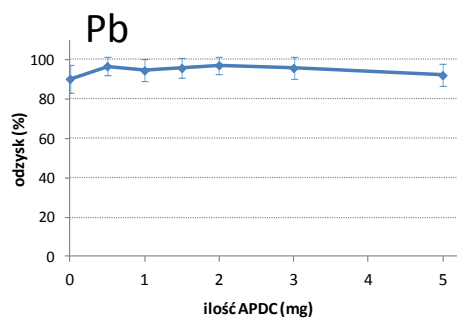
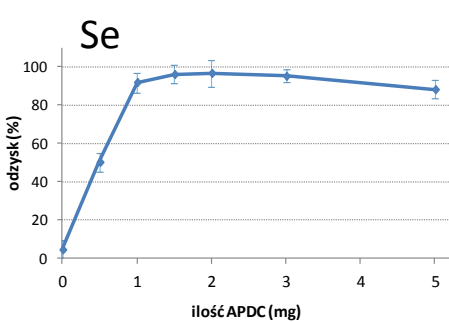
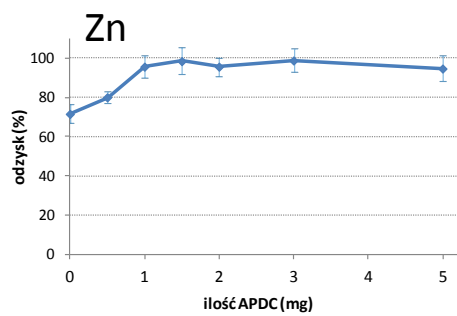
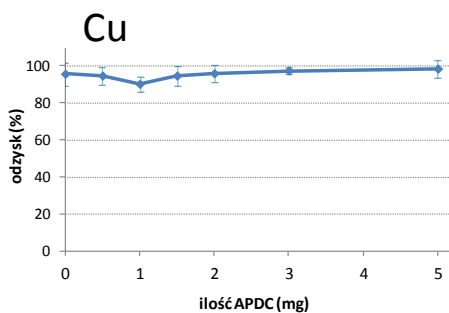
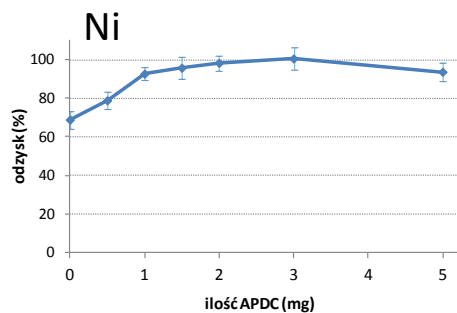
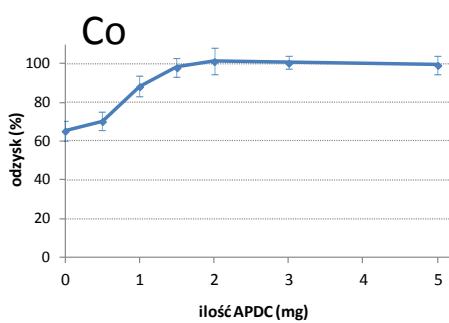
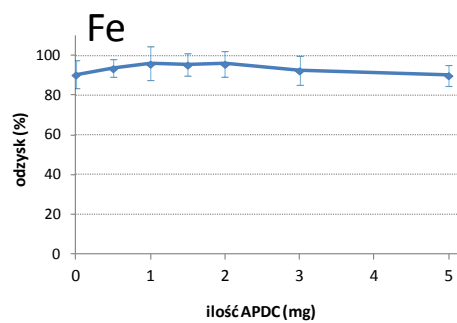
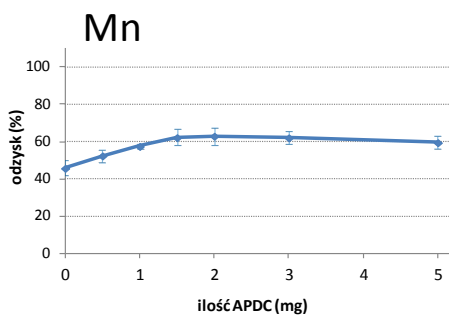
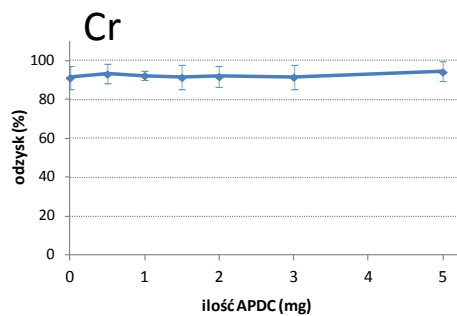
Na podstawie rysunków 4.5.24 oraz 4.5.25 można zauważyć, że w przypadku większości pierwiastków wartość odzysku bez czynnika kompleksującego w roztworze o pH=7 oscyluje w granicach 40÷90%. Jest to spowodowane sorpcją jonów metali poprzez utworzone na powierzchni nanorurek utlenionych grupy funkcyjne. Wraz ze zwiększającą się ilością APDC zaobserwować można wzrost wartości odzysku. Jednak powyżej 1 mg APDC wartości odzysków dla większości pierwiastków ulegają ustabilizowaniu na poziomie ok. 100%.



Rys. 4.5.24. Wpływ ilości odczynnika chelatującego (APDC) na wartość odzysku dla wszystkich oznaczanych pierwiastków (1 mg o-MWCNT, objętość próbki: 100 mL, pH roztworu: 7, czas mieszania: 5 minut).

Wyjątkiem jest selen, dla którego brak czynnika kompleksującego oznacza niemal zerowy odzysk. W miarę wzrostu ilości APDC do 1 mg wartość odzysku wzrasta, po czym ulega ustabilizowaniu na poziomie 100%. W dalszej części pracy stosowano 1 mg APDC w 100mL próbki o pH=7.





Rys. 4.5.25. Wpływ różnych ilości czynnika chelatującego (APDC) na wartości odzysków (1 mg o-MWCNT, objętość próbki: 100 mL, pH = 7, czas mieszania: 5 minut, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)

#### 4.5.5. Wpływ ilości nanorurek węglowych

W celu uzyskania najlepszych wyników przebadano wpływ różnych ilości nanorurek węglowych pod kątem:

- optymalizacji procedury zateżania - ilość nanorurek węglowych powinna być wystarczająca, by nastąpiło całkowite zaadsorbowanie obecnych w roztworze jonów metali,
- optymalizacji pomiaru XRF – próbki przygotowane przez osadzenie nanorurek węglowych na sączkach muszą spełniać kryterium próbek cienkich. W ten sposób efekty matrycy będące jednym z głównych źródeł błędów w analizie XRF mogą zostać zaniedbane (rozdział 3.4.2).

Promieniowanie pierwiastków osadzonych na nanorurkach węglowych jest w niewielkim stopniu absorbowane przez atomy węgla i tlenu, będących głównymi składnikami utlenionych nanorurek węglowych. W tab. 4.5.1 przedstawiono masowe współczynniki osłabienia promieniowania dla analitów oraz maksymalną masę powierzchniową osadzonych na filtrze membranowym nanorurek węglowych, dla których można zaniedbać efekty adsorpcji promieniowania zgodnie z kryterium (3.4.15).

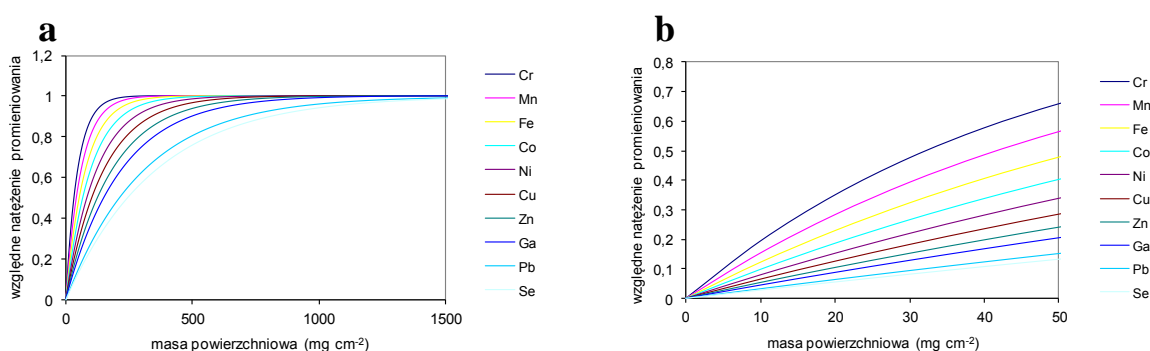
Tab. 4.5.1. Masowe współczynniki osłabienia promieniowania analitów i rodu (linia Rh K $\alpha$  lampy rentgenowskiej) dla węgla i tlenu oraz średnie współczynniki osłabienia dla utlenionych nanorurek węglowych (skład 85% C + 15% O)

Pierwiastek	Linia analityczna			$\mu(\lambda)$ , cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		$\chi(\lambda, \lambda_i)$ , cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$\frac{0,1}{\chi(\lambda, \lambda_i)}$ , mg cm <sup>-2</sup>
	Symbol	nm	keV	C	O		
Cr	K $\alpha$	0,2290	5,414	14,46	37,16	21,63	4,60
Mn	K $\alpha$	0,2102	5,898	11,06	28,59	16,71	6,00
Fe	K $\alpha$	0,1936	6,403	8,550	22,22	13,06	7,70
Co	K $\alpha$	0,1789	6,930	6,690	17,43	10,35	9,70
Ni	K $\alpha$	0,1658	7,477	5,290	13,8	8,300	12,0
Cu	K $\alpha$	0,1541	8,047	4,220	11,01	6,730	14,8
Zn	K $\alpha$	0,1435	8,638	3,400	8,860	5,530	18,1
Ga	K $\alpha$	0,1340	9,251	2,770	7,190	4,600	21,7
Pb	L $\alpha$	0,1175	10,55	1,880	4,830	3,290	30,4
Se	K $\alpha$	0,1105	11,22	1,580	4,020	2,850	35,1
Rh	K $\alpha$	0,0614	20,21	0,410	0,800	-	-

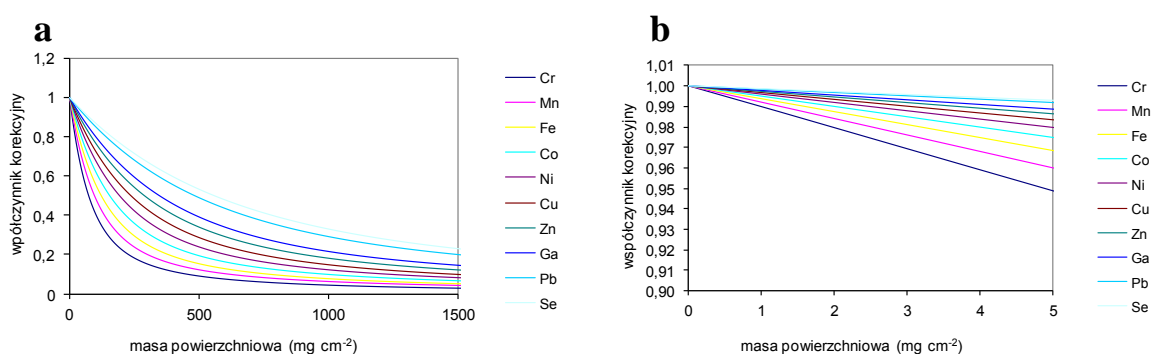
W przypadku lżejszych pierwiastków, przygotowane próbki muszą mieć mniejszą masę powierzchniową, aby kryterium cienkich próbek zostało spełnione. Przykładowo, w przypadku chromu (tab. 4.5.1), aby próbki spełniły kryterium cienkiej warstwy, ich maksymalna masa powierzchniowa nie powinna przekroczyć wartości 4,6 mg cm<sup>-2</sup>.

W rozdziale 3.4.2 (rys. 3.4.11) opisano umowny podział na obszar próbek cienkich, pośrednich i grubych. Na rys. 4.5.26 przedstawiono teoretyczną zależność względnego natężenia

promieniowania od masy powierzchniowej próbek dla wszystkich oznaczanych pierwiastków. Można zauważyć, że jest ona różna dla każdego z pierwiastków. Obszar próbek grubych (rys. 4.5.26a), gdzie natężenie promieniowania nie zależy od grubości materiału, dla pierwiastków takich jak Cr, Mn i Fe zaczyna się przy próbkach o masach powierzchniowych większych od 213, 275 i 352 mg cm<sup>-2</sup> (rozdział 3.4.2). Dla pierwiastków emitujących promieniowanie bardziej krótkofalowe, takich jak ołów i selen, próbki muszą mieć znacznie większe masy powierzchniowe aby spełniać kryterium próbek grubych (tzn. 1400 i 1600 mg cm<sup>-2</sup> dla Pb i Se). W kontekście niniejszej pracy najważniejszy jest jednak obszar próbek o małych masach powierzchniowych, a więc obszar, w którym obserwujemy liniową zależność pomiędzy natężeniem promieniowania a masą powierzchniową lub stężeniem pierwiastka (rys. 4.5.26b). Im większa masa powierzchniowa próbki tym współczynnik korekcji absorpcji  $A_i$  (rozdział 3.4.2) bardziej odbiega od jedności i istnieje konieczność korekcji efektów absorpcji. Zależność  $A_i$  od masy powierzchniowej przedstawiono na rys. 4.5.27. Biorąc pod uwagę analizę wielopierwiastkową, masa powierzchniowa próbek nie powinna przekraczać 4,6 mg cm<sup>-2</sup> (dla pierwiastka emitującego najbardziej długofalowe promieniowanie). Wówczas dla wszystkich pierwiastków spełnione jest kryterium próbek cienkich. Ponieważ próbki były osadzone na powierzchni 2,3 cm<sup>2</sup>, masa nanorurek węglowych nie powinna przekraczać 10,6 mg.



Rys. 4.5.26. Zależność względnego natężenie promieniowania od masy powierzchniowej dla oznaczanych pierwiastków, (a) wykres dla szerokiego zakresu masy powierzchniowej, (b) powiększenie początkowego fragmentu wykresu

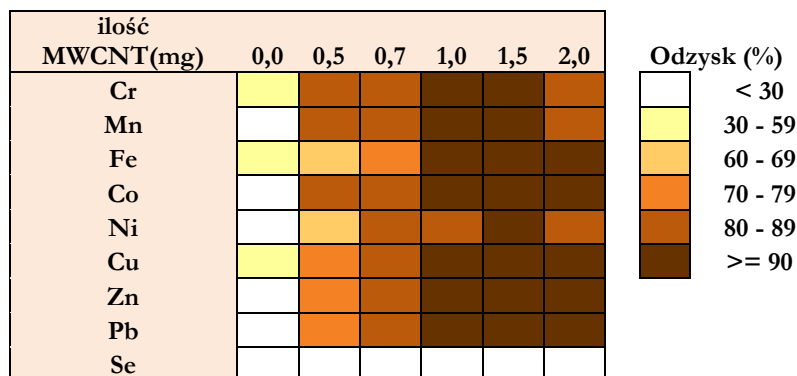


Rys. 4.5.27. Zależność wartości współczynników korekcji absorpcji od masy powierzchniowej dla oznaczanych pierwiastków, (a) wykres dla szerokiego zakresu masy powierzchniowej, (b) powiększenie początkowego fragmentu wykresu

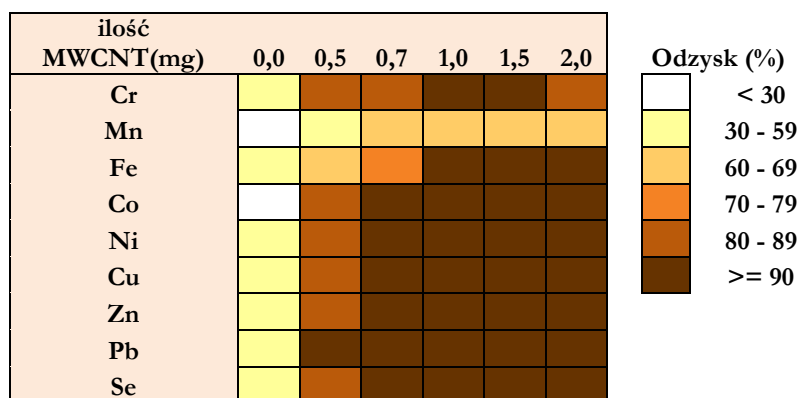
Z jednej strony masa nanorurek węglowych nie powinna przekraczać 10,6 mg, z drugiej powinna być wystarczająca do całkowitej adsorpcji obecnych w roztworze jonów metali. Doświadczalnie określono optymalną ilość nanorurek węglowych w następujący sposób: do 100 mL wody dejonizowanej wprowadzono roztwór wzorcowy wielopierwiastkowy, zawierający po 5 µg każdego z pierwiastków, a następnie określoną ilość nanorurek (0; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5 i 2,0 mg), po czym pH roztworu zostało doprowadzone do wartości 9 (sorpcja bez APDC) lub 7 (sorpcja z zastosowaniem APDC). Wyniki przedstawiono na rysunkach 4.5.28 - 4.5.30. Zaobserwowano, że wraz ze zwiększającą się ilością nanorurek węglowych wzrasta wartość odzysku pierwiastków. Dla ilości nanorurek węglowych równych lub większych niż 1 mg, przypadających na 100 mL roztworu, uzyskiwano 100% odzysk dla oznaczanych pierwiastków.

Przy braku nanorurek węglowych w roztworze, dla niektórych analitów (Cr, Fe, Cu) zaobserwowano większe odzyski niż w przypadku pozostałych pierwiastków (mieszczące się w przedziale 30-59%), co może wskazywać na strącanie ich wodorotlenków.

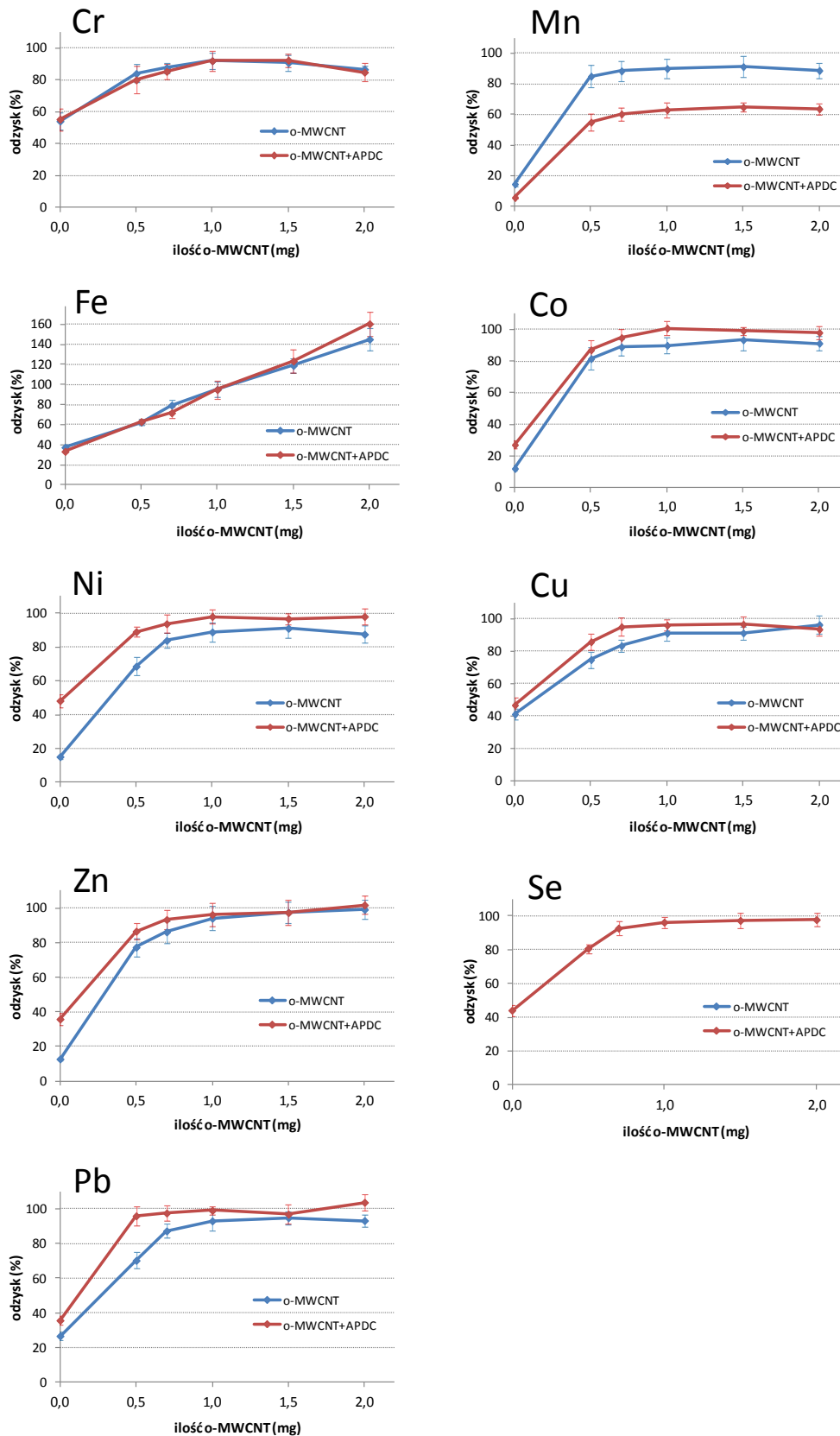
W przypadku jonów żelaza obserwowano ciągły wzrost wartości sygnału wraz z ilością nanorurek węglowych. Może to wynikać z zanieczyszczenia nanorurek węglowych żelazem użytym podczas ich produkcji. W dalszej części pracy stosowano 1 mg nanorurek węglowych na 100 mL badanego roztworu. Ilość ta pozwala otrzymać próbki spełniające kryterium cienkiej warstwy w analizie rentgenowskiej (masa powierzchniowa:  $1 \text{ mg}/2,3 \text{ cm}^2 = 0,44 \text{ mg cm}^{-2}$ ) oraz uzyskać odzyski bliskie 100%. Potwierdzeniem słuszności tego wyboru była analiza wpływu objętości próbki na odzyski oznaczanych pierwiastków (rozdział 4.5.6).



Rys. 4.5.28. Wpływ ilości utlenionych nanorurek węglowych (o-MWCNT) na wartość odzysku dla wszystkich oznaczanych pierwiastków



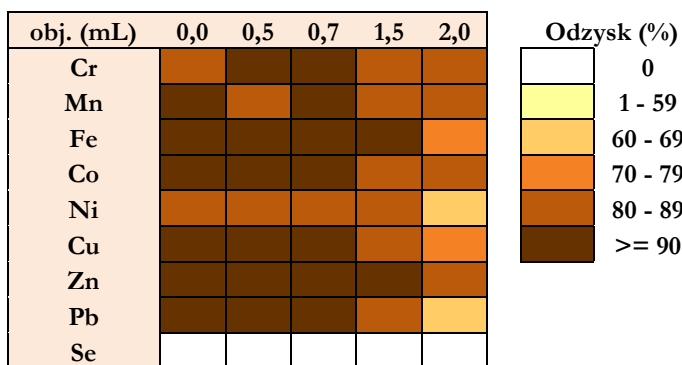
Rys. 4.5.29. Wpływ ilości utlenionych nanorurek węglowych (o-MWCNT) wraz z dodatkiem odczynnika chelatującego (APDC) na wartość odzysku dla wszystkich oznaczanych pierwiastków



Rys. 4.5.30. Wpływ ilości utlenionych nanorurek węglowych na wartość odzysku (objętość próbki: 100 mL, czas mieszania: 5 minut, pH roztworu z dodatkiem o-MWCNT: 9, w przypadku o-MWCNT + APDC: 7, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)

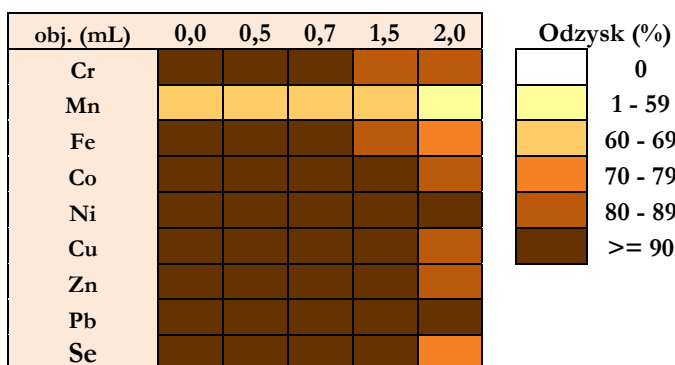
#### 4.5.6. Wpływ objętości próbki

Eksperyment wykonany został w celu sprawdzenia wpływu różnych objętości roztworów na wartości odzysku sorbowanych pierwiastków. Możliwość analizy większych objętości próbek pozwala uzyskać lepsze wartości współczynników wzbogacenia a co za tym idzie niższe granice wykrywalności. Przygotowano serię próbek o różnej objętości wody dejonizowanej (50, 70, 100, 150 i 200 mL), po czym wprowadzono odpowiednią ilość wielopierwiastkowego roztworu wzorcowego (5 µg każdego pierwiastka), a następnie 1 mg nanorurek węglowych, po czym pH roztworu zostało doprowadzone do wartości 9 (sorpcja bez APDC) lub 7 (sorpcja z zastosowaniem APDC).

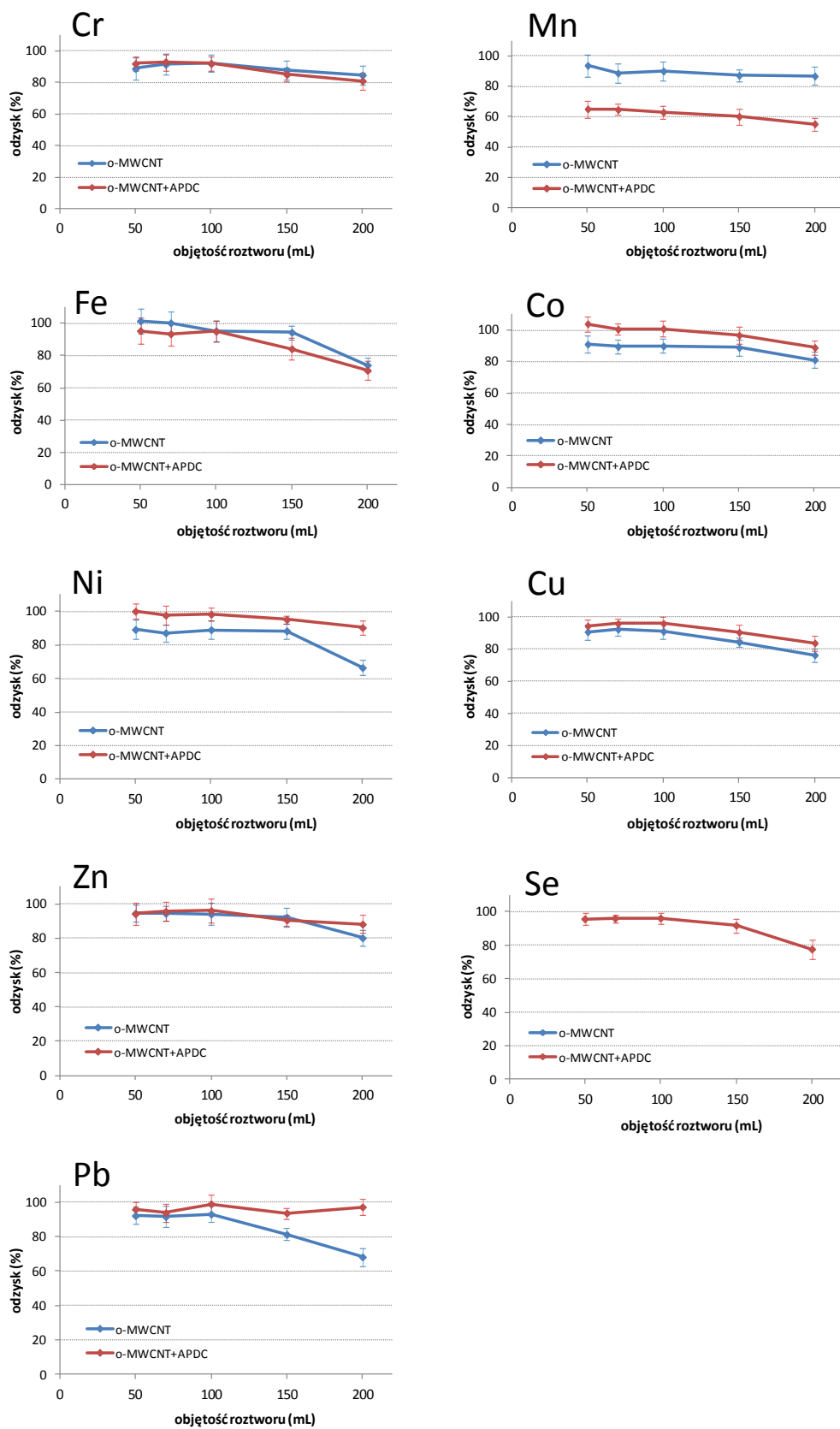


Rys. 4.5.31. Wpływ objętości próbki na wartość odzysku dla wszystkich badanych pierwiastków z wykorzystaniem nanorurek węglowych utlenionych (o-MWCNT)

Jak można zauważyć na rysunkach 4.5.31 – 4.5.33, wartości odzysków nie ulegały zmianom przy objętości do 100-150 mL roztworu. Powyżej tej objętości zaobserwowano zmniejszenie wartości odzysku dla niektórych pierwiastków (np. dla niklu lub żelaza). W przypadku niektórych pierwiastków (Ni, Cu, Co) dodatek APDC powodował wzrost wartości odzysku w stosunku do próbek bez tego odczynnika. Do dalszych badań wybrano ostatecznie objętość 100 mL.



Rys. 4.5.32. Wpływ objętości próbki na wartość odzysku dla wszystkich badanych pierwiastków z wykorzystaniem nanorurek węglowych utlenionych (o-MWCNT) oraz odczynnika chelatującego (APDC)



Rys. 4.5.33. Wpływ objętości próbki na wartość odzysku (ilość o-MWCNT: 1 mg, czas mieszania: 5 minut, pH roztworu z dodatkiem o-MWCNT: 9, w przypadku o-MWCNT+APDC: 7, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)

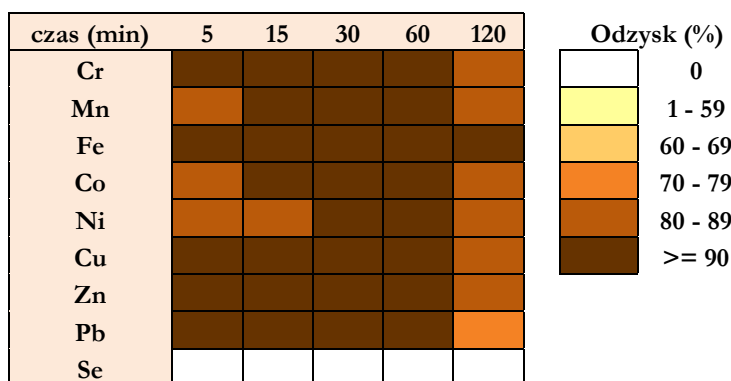
#### 4.5.7. Wpływ czasu prowadzenia sorpcji

Celem eksperymentu było sprawdzenie, czy czas mieszania próbki ma istotny wpływ na proces sorpcji pierwiastków z wykorzystaniem utlenionych nanorurek węglowych z dodatkiem oraz bez dodatku czynnika chelatującego (APDC).

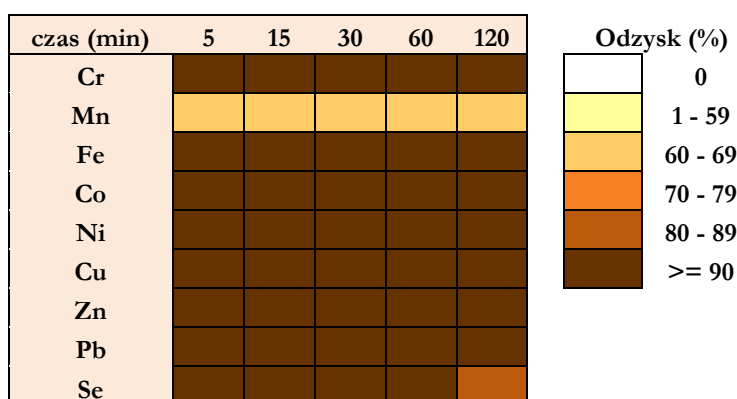
Przygotowano trzy serie próbek o objętości 100 mL. Sorpcje prowadzono z wykorzystaniem 1 mg nanorurek węglowych w czasie 5, 15, 30, 60 i 120 minut.

Jak można zauważyć na rysunkach 4.5.34 – 4.5.36, przy stosowaniu czasu sorpcji do 60 minut, wartości odzysków pozostają na praktycznie niezmiennym poziomie. Nawet przy bardzo krótkim czasie mieszania, wynoszącym 5 minut, następuje całkowita adsorpcja pierwiastków obecnych w roztworze. Można więc przyjąć, że długość czasu mieszania nie ma istotnego wpływu na wartość odzysku pierwiastków. Wynika to m.in. z dobrego rozproszenia nanorurek węglowych w całej objętości roztworu i dużej powierzchni kontaktu fazy stałej i ciekłej co powoduje, że sorpcja zachodzi bardzo szybko.

Do dalszych badań wybrano więc czas mieszania równy 5 minut.

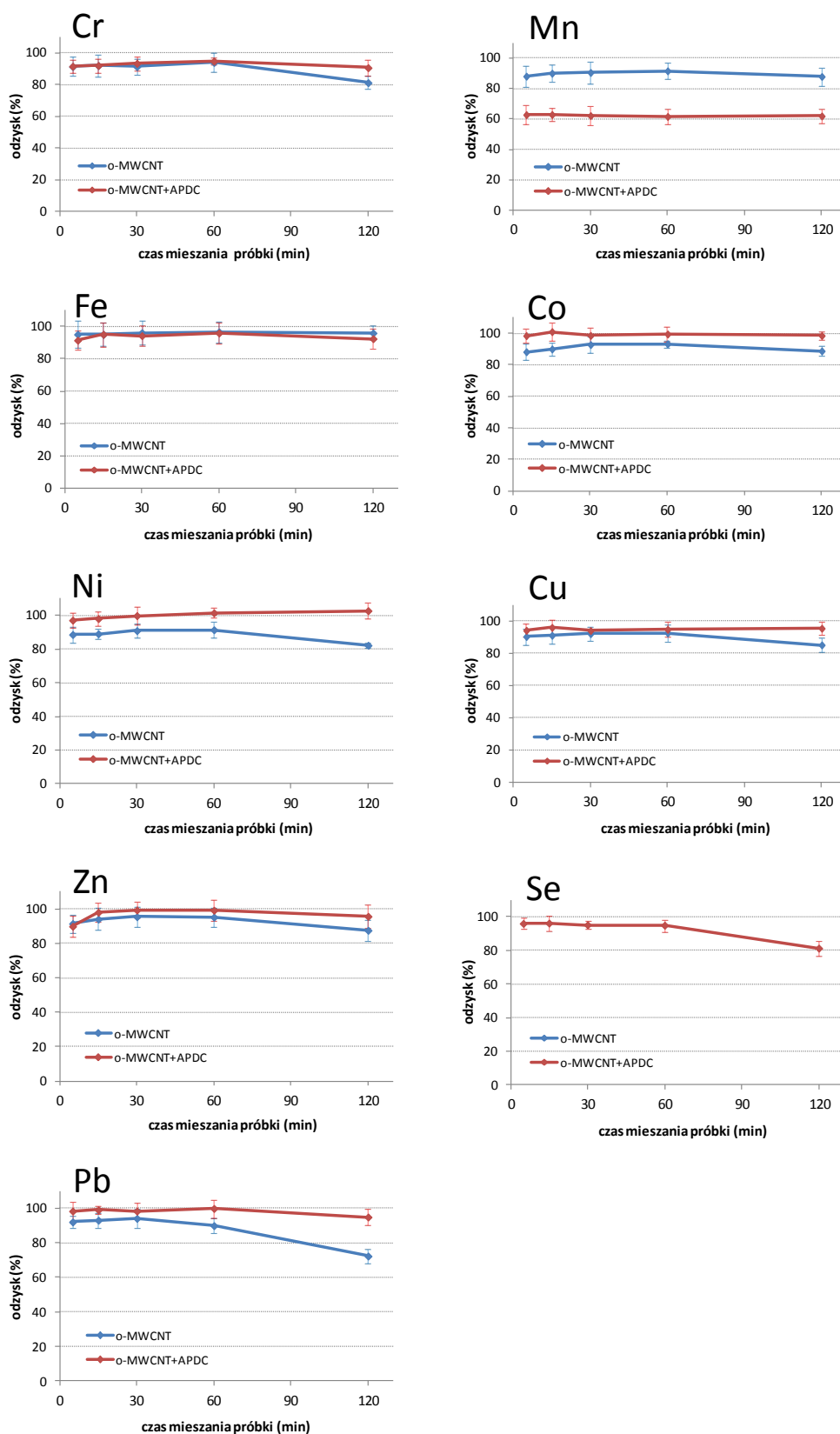


Rys. 4.5.34. Wpływ czasu mieszania próbki na wartości odzysków dla wszystkich badanych pierwiastków (z wykorzystaniem nanorurek węglowych utlenionych)



Rys. 4.5.35. Wpływ czasu mieszania próbki na wartości odzysków dla wszystkich badanych pierwiastków (z wykorzystaniem nanorurek węglowych utlenionych z APDC)

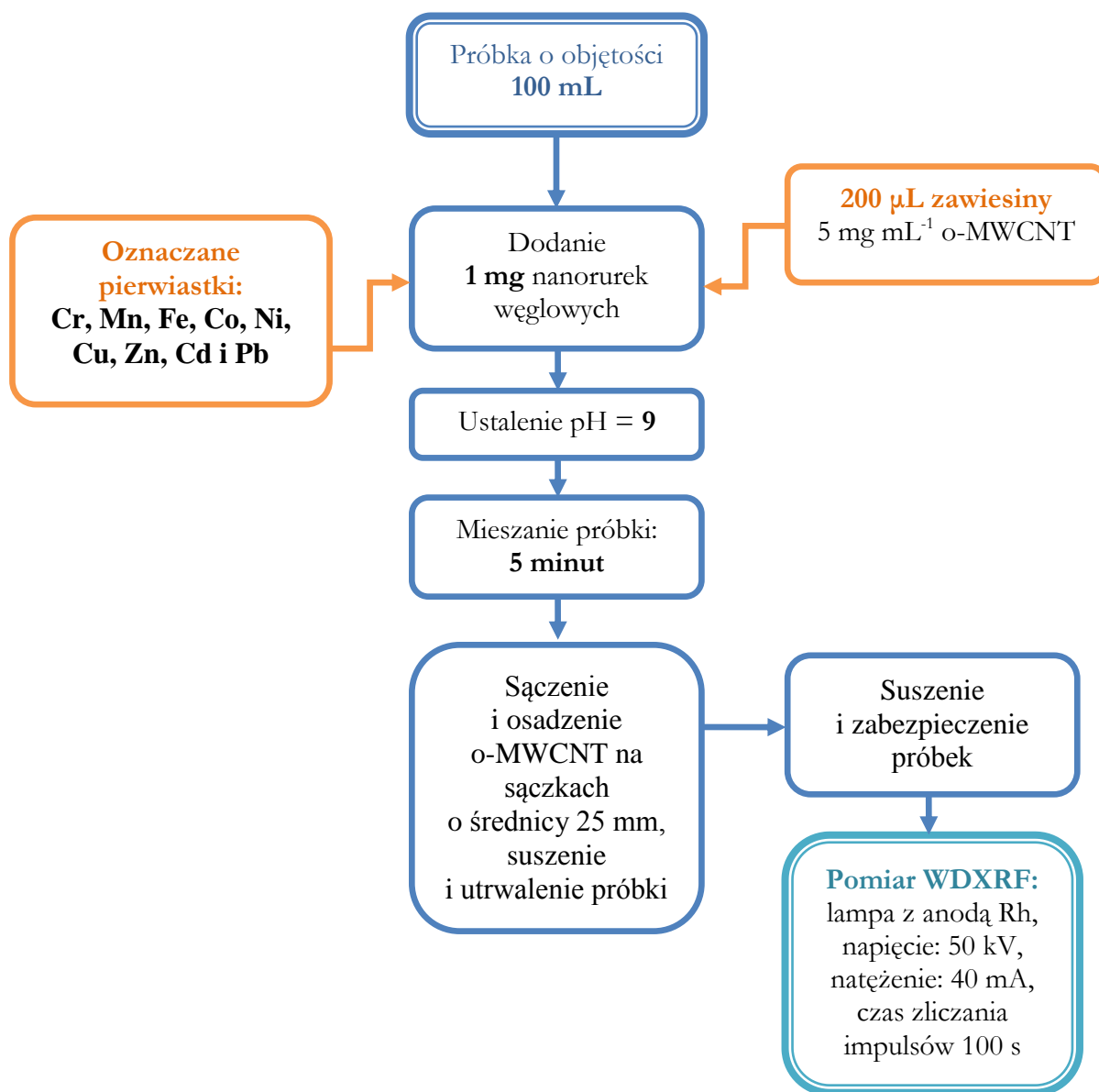




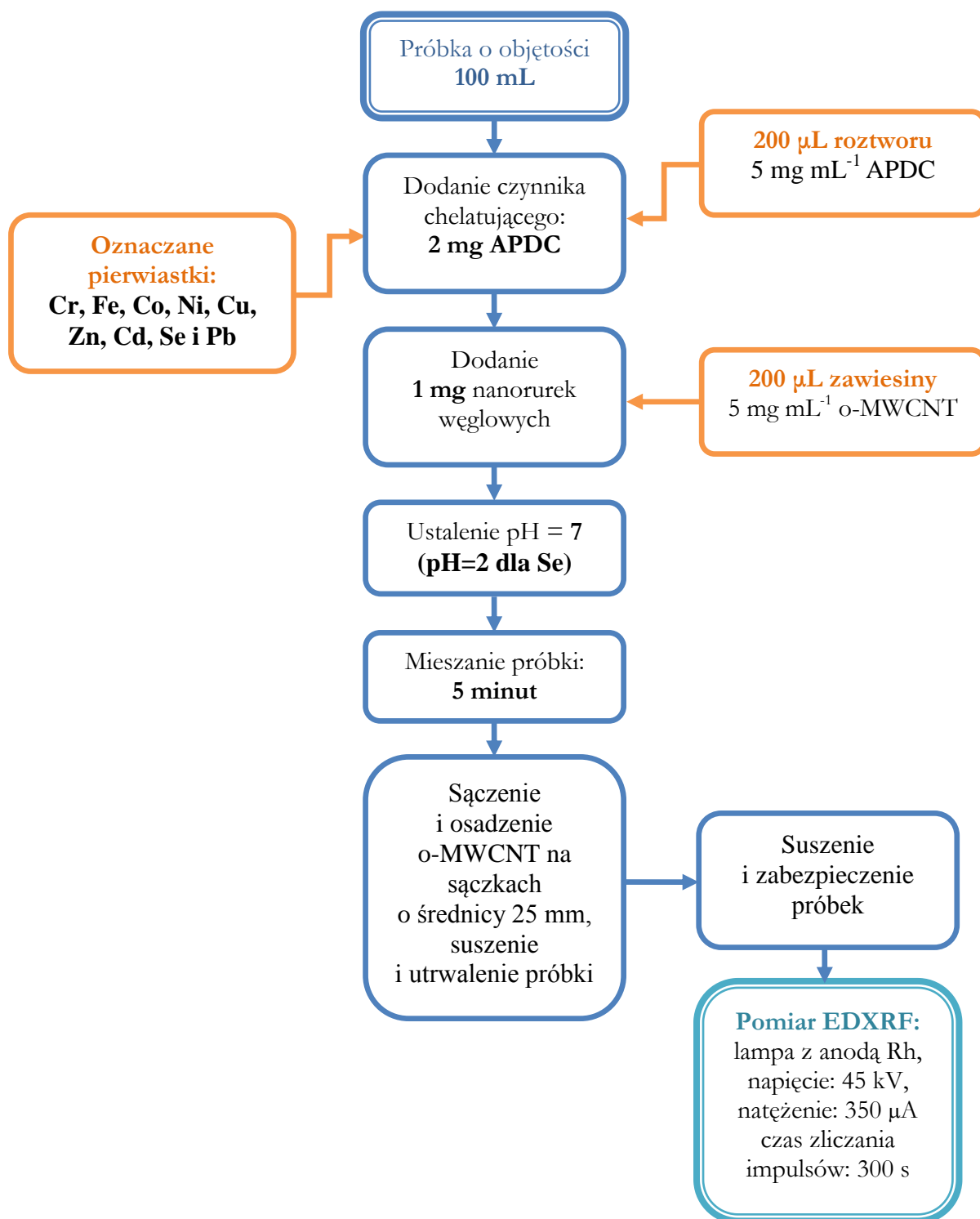
Rys. 4.5.36. Wpływ czasu mieszania próbki na wartości odzysków dla nanorurek węglowych utlenionych (MWCNT) z dodatkiem oraz bez dodatku APDC (ilość o-MWCNT: 1 mg, objętość próbki: 100mL, pH roztworu z dodatkiem o-MWCNT: 9, w przypadku o-MWCNT+APDC: 7, słupki błędów: odchylenie standardowe średniej pomiarów dla trzech próbek)

#### 4.5.8. Podsumowanie

Na rysunku 4.5.37 przedstawiono schematyczny sposób postępowania w przypadku oznaczania pierwiastków takich jak Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb z użyciem utlenionych nanorurek węglowych przy pH=9. Z kolei na rys. 4.5.38 pokazano schemat przygotowania próbki w przypadku oznaczania Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb i Se z użyciem utlenionych nanorurek węglowych z dodatkiem czynnika chelatującego APDC, przy pH=7 (dla Se pH=2).



Rys. 4.5.37. Schemat postępowania przy oznaczaniu następujących pierwiastków z użyciem techniki WDXRF, zaadsorbowanych na utlenionych nanorurkach węglowych: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn oraz Pb



Rys. 4.5.38. Schemat postępowania przy oznaczaniu następujących pierwiastków z użyciem techniki EDXRF (po utworzeniu chelatów z APDC, a następnie zaadsorbowaniu ich na utlenionych nanorurkach węglowych): Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se oraz Pb

## 4.6. Walidacja metody analitycznej

Walidacja ma na celu potwierdzenie, że zastosowana metoda analityczna pozwala uzyskać rzetelne i pewne wyniki. W tym celu w pracy oszacowano czułość, granice wykrywalności i oznaczalności, zakres liniowości oraz precyzję i dokładność metody.

### 4.6.1. Zakres liniowości i czułość metody

W celu wykreślenia krzywej kalibracyjnej przygotowano szereg roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach: 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,07; 0,1; 0,15 i 0,20  $\mu\text{g mL}^{-1}$  dla pierwiastków takich jak Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Se i Pb oraz 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5 i 2,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  dla Fe i Zn. Większe zawartości Fe i Zn zastosowano ze względu na ich wyższe zawartości w próbkach rzeczywistych. Wszystkie próbki przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.3. Wykonano trzy serie próbek wzorcowych opartych na nanorurkach utlenionych (pH=9) oraz trzy serie w przypadku nanorurek utlenionych z dodatkiem czynnika kompleksującego APDC (pH=7).

W liniowym zakresie krzywej wzorcowej natężenie promieniowania jest wprost proporcjonalne do stężenia oznaczanego pierwiastka w próbce. W celu wyznaczenia zakresu liniowości należy wykonać pomiary poziomu sygnału dla danego pierwiastka dla serii roztworów wzorcowych o różnych stężeniach analitów. Stężenia te powinny być tak dobrane, aby przewidywana zawartość analitu w badanych próbkach mieściła się w tym zakresie [214]. Kolejnym etapem jest wyznaczenie parametrów regresyjnych dla serii roztworów wzorcowych. Metoda regresji liniowej pozwala na wyznaczenie prostej wiążącej wartość natężenia sygnału  $I$  oraz stężenia analitu  $c$ , zgodnie z równaniem (4.6.1):

$$I = k \cdot C + b \quad (4.6.1)$$

gdzie:  $I$  jest natężeniem sygnału analitycznego (natężenie rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego),  $C$  jest stężeniem oznaczanego pierwiastka,  $k$  jest współczynnikiem kierunkowym prostej, charakteryzującym czułość metody, zaś  $b$  jest wyrazem wolnym. Współczynniki  $k$  i  $b$  prostej oraz współczynnik regresji  $R$  oblicza się metodą najmniejszych kwadratów, zgodnie ze wzorami 4.6.2, 4.6.3 i 4.6.4.

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n I_i - b \sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (4.6.2)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n I_i - n \sum_{i=1}^n C_i I_i}{(\sum_{i=1}^n C_i)^2 - n \sum_{i=1}^n C_i^2} \quad (4.6.3)$$

$$R = \frac{n(\sum_{i=1}^n C_i I_i) - \sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n I_i}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n C_i^2 - (\sum_{i=1}^n C_i)^2][n \sum_{i=1}^n I_i^2 - (\sum_{i=1}^n I_i)^2]}} \quad (4.6.4)$$

Jeśli wartość współczynnika regresji  $R$  jest równa co najmniej 0,999, można mówić o liniowości w danym zakresie stężeń roztworów wzorcowych [214]. Z kolei, zgodnie z [215], przebieg krzywej regresji w danym zakresie pomiarowym można uznać za liniowy, jeśli wartość  $R$  jest większa od 0,995 lub 0,990 dla bardzo niskich stężeń. Ponieważ odstępstwa od liniowej zależności pomiędzy natężeniem promieniowania a stężeniem analitu często są obserwowane dla większych stężeń pierwiastka (np. wskutek samoabsorpcji promieniowania), korzystnie jest porównać dopasowanie funkcji liniowej i kwadratowej do wartości eksperymentalnych [215]. W tym celu porównuje się resztkowe odchylenie standardowe dla prostej  $RMS_1$  i funkcji kwadratowej  $RMS_2$ :

$$RMS_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - I_{obl,i})^2}{n-2}} \quad (4.6.5)$$

$$RMS_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - I_{obl,i})^2}{n-3}} \quad (4.6.6)$$

gdzie  $n$  jest liczbą próbek wzorcowych,  $I_i$  jest zmierzonym natężeniem promieniowania analitu w próbce  $i$ -tej,  $I_{obl,i}$  natężeniem obliczonym z funkcji liniowej lub kwadratowej. Następnie oblicza się różnicę wariancji:

$$DS^2 = (n-2)RMS_1^2 - (n-3)RMS_2^2 \quad \text{dla liczby stopni swobody } f=1 \quad (4.6.7)$$

oraz wartość parametru testu  $F$  według wzoru (4.6.8):

$$F = \frac{DS^2}{RMS_2^2} \quad (4.6.8)$$

Parametr  $F$  porównuje się z wartością krytyczną  $F_{kryt}$  dla przyjętego poziomu istotności (np.  $\alpha=0,01$  i liczb stopni swobody  $f_1=1$  oraz  $f_2=n-3$ ). Jeżeli  $F < F_{kryt}$  wówczas funkcja kwadratowa nie daje znaczącej poprawy wyników i zależność pomiędzy natężeniem promieniowania a stężeniem pierwiastka można uznać za liniową. W tab. 4.6.1 i 4.6.2 przedstawiono zakresy liniowości wraz z obliczonymi wartościami  $RMS_1$  i  $RMS_2$  oraz uzyskane współczynniki korelacji liniowej  $R$ .

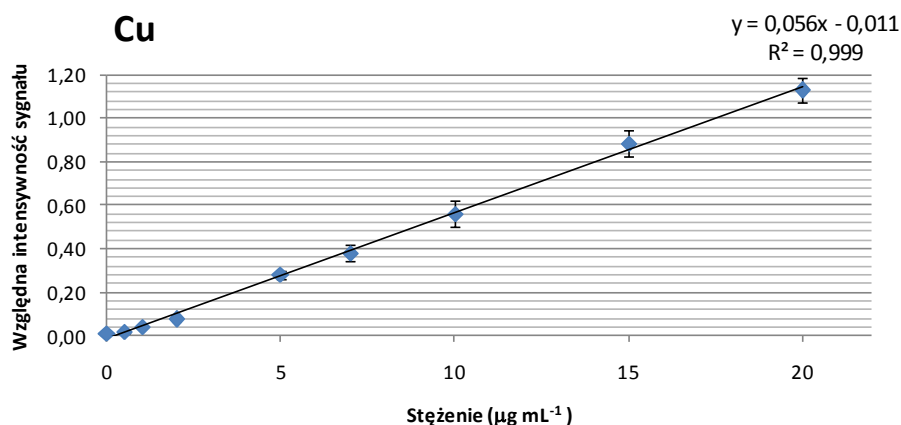
Tab. 4.6.1. Zakres liniowości dla próbek przygotowanych bez APDC (WDXRF, lampa z anodą Rh, 50 kV, 40 mA, czas zliczania impulsów 100 s, próbki: 1 mg o-MWCNT, pH=9, 100 mL)

Pierwiastek	Zakres liniowości ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	RMS <sub>1</sub>	RMS <sub>2</sub>	DS <sup>2</sup>	F	F <sub>kryt</sub>	n	R
Cr	0,005 – 0,20	6,97	5,47	141,66	4,74	5,318	8	0,998
Mn	0,005 – 0,15	19,97	22,11	38,39	0,08	5,591	7	0,995
Fe	0,050 – 2,00	299,40	319,53	27345	0,27	5,318	8	0,999
Co	0,005 – 0,15	20,59	18,64	730,63	2,10	5,591	7	0,994
Ni	0,005 – 0,15	12,23	9,68	372,65	3,97	5,591	7	0,996
Cu	0,005 – 0,20	38,53	41,94	111,29	0,06	5,318	8	0,997
Zn	0,005 – 2,00	335,13	332,57	120858	1,09	5,318	8	0,994
Pb	0,005 – 0,20	13,47	13,04	237,21	1,39	5,318	8	0,999

Tab. 4.6.2. Zakres liniowości uzyskany dla próbek przygotowywanych z czynnikiem kompleksującym APDC (EDXRF, lampa z anodą Rh, 45 kV, 500  $\mu\text{A}$ , czas zliczania impulsów 300s, próbki: 1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=7, 100 mL)

Pierwiastek	Zakres liniowości ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	RMS <sub>1</sub>	RMS <sub>2</sub>	DS <sup>2</sup>	F	F <sub>kryt</sub>	n	R
Cr	0,005 – 0,20	2,69	2,76	5,35	0,70	5,318	8	0,997
Fe	0,050 – 2,00	31,20	32,67	502,42	0,47	5,318	8	0,995
Co	0,005 – 0,15	2,69	2,98	0,46	0,05	5,591	7	0,996
Ni	0,005 – 0,20	3,28	3,58	0,60	0,05	5,318	8	0,997
Cu	0,005 – 0,20	2,78	2,41	17,40	2,99	5,318	8	0,998
Zn	0,005 – 0,70	13,50	12,94	212,18	1,27	6,608	5	0,998
Se	0,005 – 0,02	0,34	0,40	0,02	0,11	6,608	5	0,997
Pb	0,005 – 0,10	1,02	0,90	1,72	2,10	5,986	6	0,996

Na rys. 4.6.1 przedstawiono przykładową prostą kalibracyjną dla miedzi. Czulość metody charakteryzuje stosunek przyrostu sygnału analitycznego do przyrostu stężenia analitu. W praktyce czulość decyduje o najmniejszej różnicy stężeń, jaką można określić przy użyciu danej metody. Matematycznie jest ona wyrażona wzorem opisującym współczynnik kierunkowy krzywej regresji (4.6.2) [214, 216].



Rys. 4.6.1. Prosta kalibracyjna dla Cu, wyznaczona techniką EDXRF

Czułość techniki EDXRF oraz WDXRF przedstawiona została w tab. 4.6.3. Zauważyć można około dziesięciokrotnie wyższe wartości dla techniki WDXRF, spowodowane głównie zastosowaniem lampy rentgenowskiej o większej mocy.

Tab. 4.6.3. Czułość ( $\text{mL s}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ ) uzyskana dla pomiarów EDXRF (lampa z anodą Rh, pomiar: 45 kV, 500  $\mu\text{A}$ , próbki: 1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=7, 100 mL) i WDXRF (lampa z anodą Rh, pomiar: 50 kV, 40 mA, próbki: 1 mg o-MWCNT, pH=9, 100 mL)

Pierwiastek	WDXRF ( $\text{mL s}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ )	EDXRF ( $\text{mL s}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ )
Cr	3012 ± 68	389 ± 16
Mn	3213 ± 12	-
Fe	3914 ± 115	420 ± 17
Co	4421 ± 104	551 ± 20
Ni	5537 ± 167	589 ± 16
Cu	5969 ± 158	623 ± 15
Zn	5284 ± 154	566 ± 17
Se	-	599 ± 31
Pb	1957 ± 39	310 ± 15

#### 4.6.2. Granice wykrywalności i oznaczalności

**Granica wykrywalności** (LOD – *limit of detection*) charakteryzuje najmniejszą ilość pierwiastka, jaka może być wykryta przy użyciu danej procedury analitycznej. Wartość LOD zależy od czułości metody oraz od poziomu szumów (tła) spektrometru. **Granica oznaczalności** (LOQ – *limit of quantification*) charakteryzuje najmniejsze stężenie badanego pierwiastka, jakie może być ilościowo oznaczone z użyciem danej procedury analitycznej, z określoną dokładnością i precyzją.

Najczęściej przyjmuje się, że analit jest obecny w próbce, gdy sygnał jest wyższy od średniej wartości tła  $x_{sr}$  o trzy odchylenia standardowe  $S$  charakteryzujące powtarzalność tła. Analizę ilościową można natomiast przeprowadzać, gdy sygnał jest większy od dziewięciokrotności odchylenia standardowego (4.6.9) i (4.6.10).

$$LOD = x_{sr} + 3 \cdot S \quad (4.6.9)$$

$$LOQ = x_{sr} + 9 \cdot S \quad (4.6.10)$$

W rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej odchylenie standardowe pomiaru obliczane jest jako pierwiastek kwadratowy ze średniej wartości zliczonych impulsów (rozkład Poissona), tak więc:

$$LOD = N_B + 3\sqrt{N_B} \quad (4.6.11)$$

gdzie:  $N_B$  jest liczbą impulsów dla ślepej próby. W praktyce analitycznej korzystnie jest wyrażać granicę wykrywalności nie w jednostkach sygnału analitycznego (np. liczbach impulsów) ale w jednostkach stężenia. W tym celu do obliczeń należy zastosować czułość metody obliczoną podczas kalibracji. Wykorzystując czułość metody wyrażoną w  $\text{mL s}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$  oraz zastępując liczbę impulsów prędkością zliczania impulsów można otrzymać wyrażenie (4.6.12):

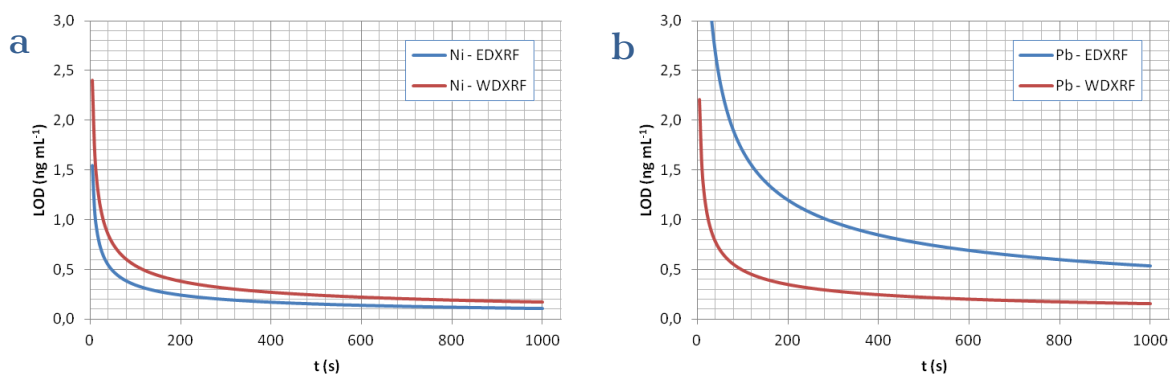
$$LOD = \frac{3}{k} \cdot \sqrt{\frac{R_B}{t}} \quad (4.6.12)$$

gdzie  $k$  jest czułością metody,  $R_B$  to prędkość zliczania impulsów dla tła (liczba impulsów na sekundę,  $R_B = N_B/t$ ), zaś  $t$  jest czasem zliczania impulsów. Z równania wynika, że granica wykrywalności jest tym niższa im większa jest czułość metody, niższe jest tło (prędkość zliczania impulsów) oraz dłuższy jest czas pomiaru. W rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej rejestrowane tło jest wynikiem rozpraszania koherentnego i niekoherentnego promieniowania lampy rentgenowskiej w materiale próbki. Wysokość tła zależy więc w znacznym stopniu od składu i grubości próbki. Stosunkowo niskie tło uzyskuje się dla próbek cienkich. Metodę tę zastosowano w niniejszej pracy. Obniżenie tła przez zastosowanie techniki cienkiej warstwy w porównaniu do analizy próbek grubych (ciekłych) przedstawiono w rozdziale 4.6.3, poświęconym współczynnikom wzbogacenia, na rys. 4.6.3 i 4.6.4.

Dla danego układu pomiarowego obniżenie granic wykrywalności można uzyskać przez wydłużenie czasu pomiaru. Na rys. 4.6.2a i b przedstawiono przykładowe zależności granicy wykrywalności niklu i ołowiu od czasu pomiaru dla spektrometrów EDXRF i WDXRF. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem czasu zliczania impulsów wartość granicy wykrywalności ulega zmniejszeniu: początkowo spadek ten jest bardzo wyraźny, tak, że przy czasie pomiaru dla Ni, wynoszącym 10 s wartość LOD wynosi  $1,1 \text{ ng mL}^{-1}$ , zaś przy 40 s LOD zmniejszyła się do wartości  $0,55 \text{ ng mL}^{-1}$ . Powyżej czasu wynoszącego 300 s wartości granic wykrywalności ulegają niewielkim zmianom (dla  $t = 500 \text{ s}$   $LOD = 0,15 \text{ ng mL}^{-1}$ , dla  $t = 1000 \text{ s}$   $LOD = 0,11 \text{ ng mL}^{-1}$ ). Z powyższych rozważań wynika, że w przypadku techniki EDXRF korzystne jest wydłużenie czasu analizy do 200-300 sekund. Dalsze wydłużanie czasu pomiaru nie ma znaczącego wpływu



na poprawę granicy wykrywalności. W przypadku techniki WDXRF optymalny czas analiz wynosi 100 sekund. Wydłużenie tego czasu nieznacznie poprawia wartość granicy wykrywalności, jednak ze względu na sekwencyjny charakter pomiaru (dla każdego pierwiastka oraz dodatkowo dla tła), dochodzi do znacznego wydłużenia sumarycznego czasu analizy.



Rys. 4.6.2. Zależność granicy wykrywalności (LOD) od czasu wykonywania pomiarów (t) techniką EDXRF i WDXRF dla: (a) Ni oraz (b) Pb

W tablicach 4.6.4 i 4.6.5 zamieszczono granice wykrywalności i oznaczalności dla pomiarów wykonanych technikami EDXRF i WDXRF.

Tab. 4.6.4. Granice wykrywalności i oznaczalności uzyskane dla pomiarów EDXRF (lampa z anodą Rh, pomiar: 45 kV, 500  $\mu$ A, próbki: 1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=7, objętość próbki 100 mL) oraz WDXRF (lampa z anodą Rh, pomiar: 50 kV, 40 mA, próbki: 1 mg o-MWCNT, pH=9, objętość próbki 100mL)

Pierw.	LOD (ng mL <sup>-1</sup> )				LOQ (ng mL <sup>-1</sup> )			
	EDXRF		WDXRF		EDXRF		WDXRF	
	300 s	1000 s	10 s	100 s	300 s	1000 s	10 s	100 s
Cr	1,7	0,95	1,8	0,59	5,1	2,9	5,5	1,8
Mn	-	-	1,8	0,58	-	-	5,5	1,7
Fe	1,6	0,87	3,0	0,94	4,7	2,6	8,9	2,8
Co	0,71	0,39	2,1	0,66	2,1	1,2	6,4	2,0
Ni	0,20	0,11	1,7	0,54	0,59	0,33	5,1	1,6
Cu	0,98	0,55	1,6	0,49	2,9	1,7	4,7	1,5
Zn	1,2	0,67	3,3	0,74	3,7	2,0	9,8	2,2
Se	0,13	0,07	-	-	0,39	0,21	-	-
Pb	0,26	0,14	5,8	1,8	0,78	0,42	17,4	5,4

Obniżenie granic wykrywalności można uzyskać nie tylko na drodze wydłużenia czasu pomiarowego ale również poprzez optymalizację warunków wzbudzenia: napięcia i natężenia prądu lampy rentgenowskiej oraz przez zastosowanie ewentualnych filtrów promieniowania. W tabeli 4.6.5 przedstawiono granice wykrywalności dla selenu uzyskane po zastosowaniu dwóch typów filtrów, a także przy różnych wartościach natężenia prądu płynącego przez lampę [3].

Tab. 4.6.5. Czulość i granica wykrywalności uzyskana dla selenu (pomiar EDXRF, lampa z anodą Pd, czas zliczania impulsów 200 s i 600 s)

Napięcie (kV)	Natężenie (mA)	Filtr promieniowania pierwotnego	Czulość (mL s <sup>-1</sup> µg <sup>-1</sup> )	LOD (ng mL <sup>-1</sup> )	
				200s	600s
40	1,210	Al 500 µm	970 ± 39	0,10	0,06
50	0,710	Al 500 µm	941 ± 48	0,20	0,11
50	0,591	Ag 5 µm	1421 ± 73	0,10	0,06

Warto zauważyć, że choć w przypadku zastosowania napięcia 50 kV, natężenia 0,591 mA i filtru Ag (5 µm) uzyskano najlepszą czulość, to granica wykrywalności jest identyczna jak w przypadku zastosowania niższego napięcia 40 kV, wyższego natężenia 1,210 mA i filtru Al (500 µm). Wynika to z niższego tła uzyskanego w drugim przypadku. Biorąc pod uwagę nie tylko granice wykrywalności ale również czulość metody, dalsze oznaczanie selenu prowadzono z zastosowaniem filtru Ag, przy napięciu lampy 50 kV.

W tab. 4.6.6 przedstawiono dopuszczalne stężenia pierwiastków w wodzie pitnej, określone przez US Environmental Protection Agency - EPA [217], Światową Organizację Zdrowia WHO [218], Dyrektywę Unijną [219] oraz Rozporządzenie Ministra Zdrowia (RMZ) [220]. Uzyskane granice wykrywalności w opracowanej metodzie są poniżej dopuszczalnych stężeń zawartych w tabeli 4.6.6. Metoda jest więc odpowiednia do oznaczania jonów metali w wodach przeznaczonych do spożycia.

Tab. 4.6.6. Dopuszczalne stężenia pierwiastków w wodzie pitnej, określone w różnych rozporządzeniach i zaleceniach

Pierwiastek*	EPA ng mL <sup>-1</sup>	WHO ng mL <sup>-1</sup>	UE ng mL <sup>-1</sup>	RMZ ng mL <sup>-1</sup>
Cr	100	50	50	50
Ni	-	-	20	20
Cu	-	-	2000	2000
Pb	15	-	10	10
Se	50	40	10	10

\* - Dla Mn, Fe, Co i Zn nie określono dopuszczalnych stężeń w wodzie pitnej

### 4.6.3. Współczynniki wzbogacenia

Współczynnik wzbogacenia w analityce określa stosunek ilości analitu w próbce po zateżeniu do rzeczywistej ilości oznaczanego pierwiastka w badanej próbce niezateżonej. Można go przedstawić jako stosunek obliczonej czułości po zateżeniu oznaczanych pierwiastków do czułości uzyskanej w analizie bezpośredniej (bez etapu wzbogacania):

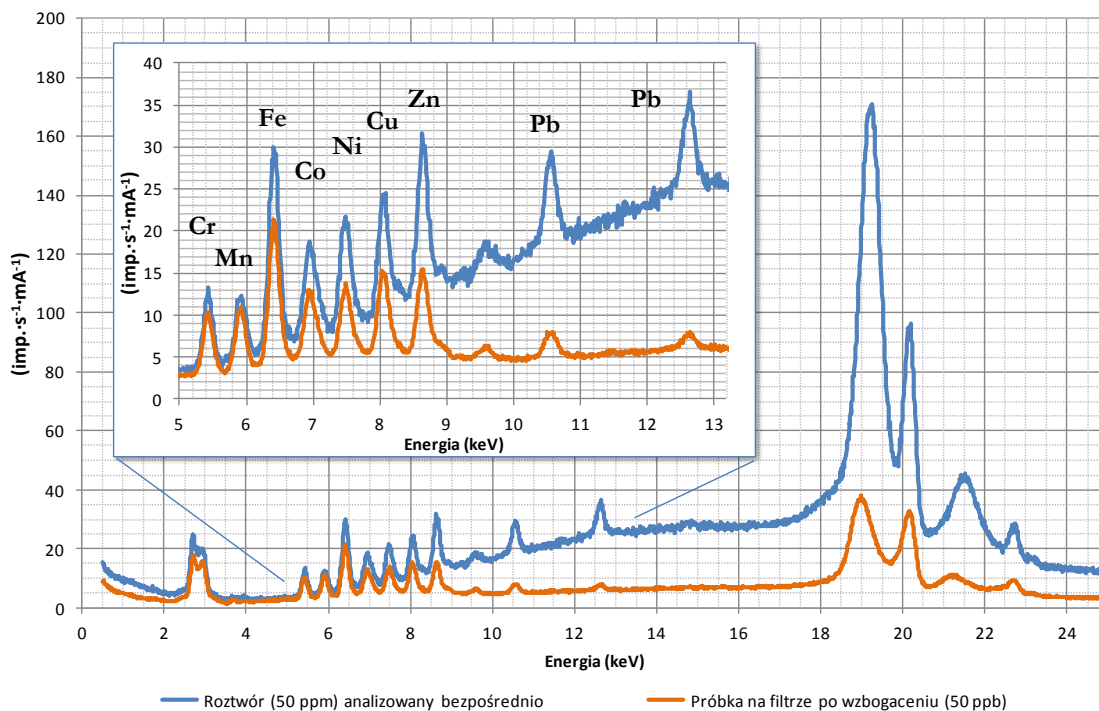
$$F_{wzbogaceni} = \frac{k_A}{k_B} \quad (4.6.13)$$

gdzie  $k_A$  i  $k_B$  są współczynnikami kierunkowymi prostych charakteryzującymi czułość metody po i przez zateżaniem. W tab. 4.6.7 zaprezentowano wartości współczynników wzbogacenia dla poszczególnych pierwiastków. Największe wartości zaobserwowano w przypadku chromu, manganu i żelaza, a najmniejsze – dla selenu i ołowiu.

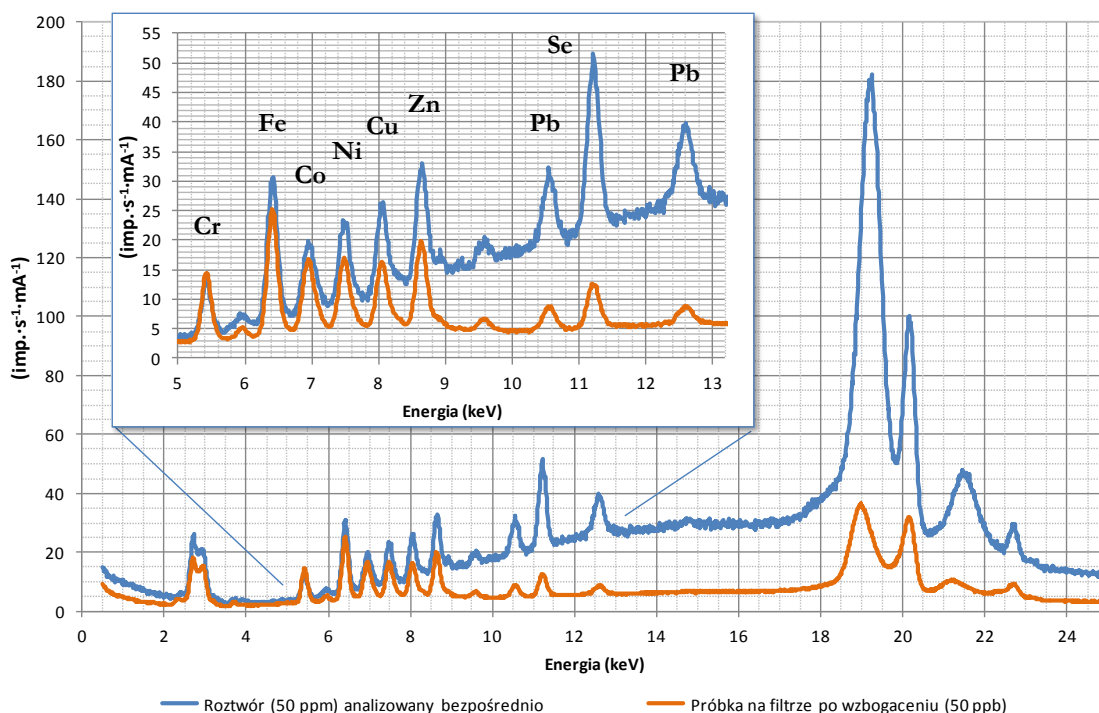
Tab. 4.6.7. Współczynniki wzbogacenia dla oznaczanych pierwiastków (1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, objętość próbki 100 mL)

Pierwiastek	o-MWCNT	o-MWCNT + APDC
Cr	1498 ± 85	1507 ± 95
Mn	1182 ± 90	-
Fe	1176 ± 82	1216 ± 96
Co	923 ± 51	895 ± 46
Ni	907 ± 50	889 ± 33
Cu	880 ± 40	820 ± 26
Zn	847 ± 36	837 ± 35
Se	-	275 ± 9
Pb	279 ± 13	265 ± 11

Na rysunkach 4.6.3 i 4.6.4 porównano widma EDXRF uzyskane dla analizy bezpośredniej (próbki ciekłe o stężeniu 50 µg mL<sup>-1</sup> umieszczone w kuwecie pomiarowej) oraz dla analizy po zateżaniu (próbki na filtrach membranowych po zateżeniu z roztworu zawierającego 50 ng mL<sup>-1</sup>).



Rys. 4.6.3. Porównanie widm EDXRF próbek ciekłych i naniesionych na filtr membranowy w przypadku oznaczania: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb



Rys. 4.6.4. Porównanie widm EDXRF próbek ciekłych i naniesionych na filtr membranowy w przypadku oznaczania: Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb i Se w obecności APDC

W przypadku próbek roztworowych można zaobserwować wyższe tło, co wynika z większego rozpraszania promieniowania ciągłego lampy rentgenowskiej w porównaniu do próbek osadzonych na filtrach. Warto podkreślić, że wysokość pików dla próbek wzbogaconych jest zbliżona do pików uzyskanych dla analizy bezpośredniej pomimo, że stężenia pierwiastków zateżanych są 1000-krotnie niższe ( $50 \text{ ng mL}^{-1}$ ) niż stężenia pierwiastków w próbkach poddanych analizie bezpośredniej ( $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Stąd też granice wykrywalności uzyskane z zastosowaniem opracowanej procedury są poniżej  $1 \text{ ng mL}^{-1}$  (tab. 4.6.4), podczas gdy granice wykrywalności dla analizy bezpośredniej są rzędu  $1\text{-}3 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  (tab. 4.6.8).

Tab. 4.6.8. Granice wykrywalności ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) dla analizy bezpośredniej (spektrometr EDXRF: lampa Rh, napięcie: 45 kV, natężenie:  $100 \text{ } \mu\text{A}$ , czas pomiaru: 600 s)

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Pb
3,0	3,0	2,4	1,4	1,3	1,0	1,0	1,2	1,3

Od strony praktycznej można stwierdzić, że analiza rentgenowska próbek osadzanych na filtrach jest znacznie wygodniejsza ze względu na wyeliminowanie niebezpieczeństwa powstawania pęcherzyków gazów czy pęknięcia folii w kasie pomiarowej. Ponadto próbki mogą być analizowane w próżni.

#### 4.6.4. Odzysk

Wartość odzysku jest kolejnym parametrem walidacyjnym, określającym wiarygodność danej metody analitycznej. Badanie odzysku polega na określeniu czy w trakcie prowadzenia procedury analitycznej nie występują straty analitów bądź czy nie są one przypadkowo wprowadzone do próbki jako zanieczyszczenie. Strata analitu lub zanieczyszczenie próbki może prowadzić do znacznych błędów, dlatego wartość odzysku powinna się mieścić w przedziale  $95\div 105\%$ . W tab. 4.6.9 przedstawiono odzyski, oszacowane na podstawie pomiarów dziesięciu identycznie przygotowanych próbek. Jedna seria próbek przygotowana została z zastosowaniem utlenionych nanorurek, przy  $\text{pH}=9$ , zaś druga - w podobny sposób, z dodatkiem odczynnika chelatującego (APDC) oraz przy  $\text{pH}=7$ . Można zauważyć, że dla obu serii próbek wartości odzysków oscylują w granicach 100%, przy czym nieco lepsze wartości uzyskano dla próbek z dodatkiem APDC, przygotowanych przy  $\text{pH}=7$ .

Tab. 4.6.9. Wartości odzysków (1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, objętość próbki 100 mL, 50 ng mL<sup>-1</sup> Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se i Pb)

Pierwiastek	o-MWCNT, pH=9 (%)	o-MWCNT + APDC, pH=7 (pH=2 dla Se) (%)
Cr	92 ± 5,1	92 ± 6,3
Mn	90 ± 7,3	-
Fe	95 ± 7,0	95 ± 8,8
Co	90 ± 5,8	101 ± 5,2
Ni	89 ± 5,2	98 ± 3,8
Cu	91 ± 5,9	96 ± 4,0
Zn	94 ± 6,4	96 ± 7,9
Se	-	97 ± 3,0
Pb	93 ± 4,3	99 ± 5,2

#### 4.6.5. Wpływ pierwiastków matrycowych

Pierwiastki matrycowe mogą wpływać na odzysk analitu ze względu na:

- konkurencyjną sorpcję tych pierwiastków na nanorurkach węglowych zamiast analitu,
- efekty absorpcji i wzmocnienia (rozdział 3.4.2).

Pierwiastki matrycowe mogą być adsorbowane w znacznych ilościach na nanorurkach węglowych, co może prowadzić do absorpcji promieniowania charakterystycznego analitów z zaniżeniem uzyskanych wyników. W tabeli 4.6.10 przedstawiono obliczone, maksymalne stężenia pierwiastków matrycowych, dla których błąd wynikający z efektów absorpcji jest nie większy niż 5%.

Tabela 4.6.10. Teoretyczne, maksymalne stężenia pierwiastków w matrycy, dla których można zaniedbać efekty matrycy (obliczenia wykonano dla 1 mg nanorurek węglowych osadzanych na filtrze o średnicy 25 mm, a zateżanie pierwiastków prowadzono dla próbek o objętości 100 mL)

Analit	Pierwiastki matrycowe, $\mu\text{g mL}^{-1}$							
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Cr	-	25	21	19	16	15	14	3
Mn	37	-	28	25	21	20	18	4
Fe	5	41	-	32	27	25	23	6
Co	6	6	45	-	34	32	28	7
Ni	8	7	7	50	-	40	35	9
Cu	10	9	8	7	52	-	43	11
Zn	12	11	10	9	9	61	-	13
Pb	21	19	17	15	14	13	12	-

Pierwiastki obecne w wodach naturalnych na ogół nie przekraczają stężeń podanych w tabeli 4.6.10. Jednak w niektórych typach wód może występować zwiększone stężenie jonów żelaza(III), pochodzącego np. z korozji rur wodociagowych. Jony te mogą utrudnić oznaczanie np. niklu(II), miedzi(II) czy cynku(II). Istotny wpływ żelaza na natężenie promieniowania niklu wynika z położenia progu absorpcji Fe w stosunku do położenia linii Ni. W takim przypadku wpływ jonów żelaza(III) musi zostać uwzględniony. Jak można zauważyć, w przypadku np. oznaczania niklu(II) do osiągnięcia 5% błędu przyczyni się obecność  $7 \mu\text{g mL}^{-1}$  Fe(III). Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku np. oznaczania miedzi(II), na które istotny wpływ ma obecność kobaltu(II) ( $7 \mu\text{g mL}^{-1}$  Co). Warto jednak podkreślić, że są to bardzo duże zawartości pierwiastków, rzadko spotykane w wodach naturalnych czy ściekach.

Poza teoretycznym określeniem oddziaływania pierwiastków matrycowych na natężenie promieniowania analitu, zbadano również wpływ powszechnie występujących w wodach makroskładników. W próbkach wód naturalnych mogą występować dość duże stężenia pierwiastków takich jak sód, potas, wapń, magnez, glin i żelazo. Ich stężenia zależą przede wszystkim od pochodzenia danej wody. Kopalniane solanki zawierają duże ilości jonów sodu i potasu, wody mineralne (np. szczawy z rejonu Beskidu Sądeckiego) są bogate m.in. w jony wapnia i magnezu, zaś woda pitna, transportowana starym, żeliwnym wodociagiem, będzie zawierała dużą ilość jonów żelaza. Z kolei glin może być obecny w wodzie pitnej jako pozostałość po procesie uzdatniania z wykorzystaniem koagulacji.

W pierwszym etapie sprawdzono wpływ efektu zasolenia wody na wartość odzysku w serii próbek z wprowadzonym roztworem wzorcowym wielopierwiastkowym, poprzez dodatek określonych ilości następujących chlorków: wapnia, sodu, potasu i magnezu. W kolejnym etapie, do serii próbek dodawano azotan(V) glinu oraz azotan(V) żelaza(III). Przygotowane zostały dwie serie próbek: pierwsza - z dodatkiem utlenionych nanorurek węglowych i czynnika chelatującego APDC przy pH=7, oraz druga - z dodatkiem utlenionych nanorurek węglowych przy pH=9. Wyniki zaprezentowano odpowiednio w tab. 4.6.11 i 4.6.12.

Tab. 4.6.11. Wpływ matrycy na odzysk pierwiastków wzbogacanych przez sorpcję chelatów z APDC na utlenionych nanorurkach węglowych (1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=7, objętość próbki 100 mL, 50 ng mL<sup>-1</sup> Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb)

Matryca	Odzysk (%)						
	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
20 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg							
100 µg mL <sup>-1</sup> Ca	104 ± 6,2	94 ± 7,3	99 ± 5,0	95 ± 4,0	97 ± 2,3	94 ± 7,0	96 ± 4,0
250 µg mL <sup>-1</sup> Cl							
-----							
50 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg							
250 µg mL <sup>-1</sup> Ca	96 ± 7,0	93 ± 8,3	95 ± 4,4	98 ± 4,3	98 ± 2,9	103 ± 6,3	99 ± 7,5
600 µg mL <sup>-1</sup> Cl							
-----							
100 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg							
500 µg mL <sup>-1</sup> Ca	98 ± 3,0	97 ± 4,3	100 ± 6,0	99 ± 2,0	99 ± 5,3	99 ± 2,5	105 ± 4,3
1200 µg mL <sup>-1</sup> Cl							
-----							
200 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg							
1000 µg mL <sup>-1</sup> Ca	97 ± 4,3	94 ± 7,1	96 ± 4,1	103 ± 5,2	95 ± 5,9	99 ± 6,1	100 ± 6,1
2400 µg mL <sup>-1</sup> Cl							
-----							
0,5 µg mL <sup>-1</sup> Al, Fe							
5 µg mL <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	103 ± 5,0	-	98 ± 3,2	95 ± 5,7	95 ± 6,3	94 ± 6,5	96 ± 6,9
-----							
1 µg mL <sup>-1</sup> Al, Fe							
10 µg mL <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99 ± 3,2	-	94 ± 6,0	94 ± 7,1	94 ± 4,7	98 ± 5,0	97 ± 5,1
-----							
5 µg mL <sup>-1</sup> Al, Fe							
50 µg mL <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	95 ± 5,7	-	104 ± 5,6	93 ± 3,8	95 ± 6,6	100 ± 4,2	106 ± 7,8



Tab. 4.6.12. Wpływ matrycy na odzysk pierwiastków wzbogaczanych przez sorpcję na utlenionych nanorurkach węglowych (1 mg o-MWCNT, pH=9, objętość próbki 100 mL, 50 ng mL<sup>-1</sup> Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb)

Matryca	Odzysk (%)							
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
20 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg								
100 µg mL <sup>-1</sup> Ca	99 ± 3,5	98 ± 5,3	102 ± 7,1	100 ± 1,3	97 ± 2,0	98 ± 4,0	97 ± 6,4	100 ± 5,3
250 µg mL <sup>-1</sup> Cl								
-----								
50 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg								
250 µg mL <sup>-1</sup> Ca	98 ± 5,4	97 ± 4,0	95 ± 6,2	98 ± 1,9	96 ± 2,9	97 ± 5,1	99 ± 7,2	101 ± 6,4
600 µg mL <sup>-1</sup> Cl								
-----								
100 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg								
500 µg mL <sup>-1</sup> Ca	96 ± 3,8	99 ± 4,4	98 ± 5,4	98 ± 3,4	103 ± 4,3	96 ± 5,5	99 ± 6,3	96 ± 4,9
1200 µg mL <sup>-1</sup> Cl								
-----								
200 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg								
1000 µg mL <sup>-1</sup> Ca	100 ± 4,0	95 ± 5,4	104 ± 5,4	94 ± 4,2	98 ± 3,1	101 ± 4,1	95 ± 4,0	99 ± 6,8
2400 µg mL <sup>-1</sup> Cl								
-----								
0,5 µg mL <sup>-1</sup> Al, Fe								
5 µg mL <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99 ± 6,2	98 ± 6,0	-	99 ± 4,4	101 ± 4,7	100 ± 3,6	97 ± 6,2	97 ± 7,8
-----								
1 µg mL <sup>-1</sup> Al, Fe								
10 µg mL <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	96 ± 5,9	101 ± 4,7	-	102 ± 2,5	97 ± 4,2	97 ± 5,1	95 ± 5,8	98 ± 6,0
-----								
5 µg mL <sup>-1</sup> Al, Fe								
50 µg mL <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	97 ± 5,0	97 ± 4,3	-	102 ± 5,0	94 ± 4,6	99 ± 6,0	96 ± 7,5	100 ± 5,3

Jak można zauważyć w tabelach 4.6.11 i 4.6.12, pierwiastki śladowe mogą być ilościowo oznaczone nawet przy bardzo dużym stężeniu jonów przeszkadzających. Pierwiastki matrycowe, powszechnie występujące w wielu wodach naturalnych, w badanym przedziale stężeń nie mają wpływu na wartość odzysku analitów.

Wpływ matrycy na oznaczenie selenu sprawdzono w odrębnym eksperymencie ze względu na inne warunki sorpcji tego pierwiastka, tzn. pH=2. W tab. 4.6.13 zamieszczono wartości odzysków dla selenu, obliczone na podstawie stężeń tego pierwiastka w obecności innych jonów, powszechnie występujących w wodach naturalnych. Można zauważyć, że obecność takich kationów jak Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> i Al<sup>3+</sup> nie ma znaczącego wpływu na wartość odzysku selenu.

Tab. 4.6.13. Wpływ obcych jonów na wartość odzysku selenu (1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=2, objętość próbki 100 mL, 50 ng mL<sup>-1</sup> Se)

Matryca	Odzysk (%)
50 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg 250 µg mL <sup>-1</sup> Ca	97 ± 4,5
100 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg 500 µg mL <sup>-1</sup> Ca	98 ± 4,8
200 µg mL <sup>-1</sup> Na, K, Mg 1000 µg mL <sup>-1</sup> Ca	102 ± 3,8
0,5 µg mL <sup>-1</sup> Al, Fe	98 ± 2,9
1 µg mL <sup>-1</sup> Al, Fe	99 ± 3,5
5 µg mL <sup>-1</sup> Al, Fe	95 ± 4,2
0,1 µg mL <sup>-1</sup> Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) 1 µg mL <sup>-1</sup> Mn(II), Zn(II)	97 ± 3,7
0,2 µg mL <sup>-1</sup> Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) 2 µg mL <sup>-1</sup> Mn(II), Zn(II)	100 ± 3,3

Sprawdzono również możliwość oznaczenia selenu w obecności dużych stężeń następujących jonów: Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>. Jak wykazały badania, znaczące ilości miedzi, żelaza oraz cynku mogą negatywnie wpływać na wartość odzysku selenu. Jednym ze sposobów eliminacji wpływu tych pierwiastków na oznaczanie selenu może być ich strącanie w postaci wodorotlenków [221]. Wyniki przedstawione w tablicy 4.6.14 wskazują, że negatywny wpływ wysokich stężeń pierwiastków takich jak Cu, Fe czy Zn może być w znacznym stopniu wyeliminowany poprzez strącanie pierwiastków przeszkadzających w postaci wodorotlenków.

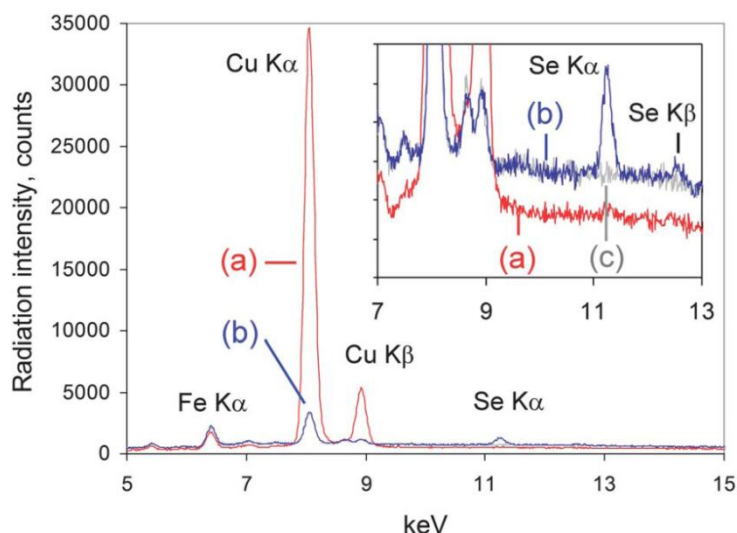
Tab. 4.6.14. Wartości odzysków dla selenu w obecności jonów przeszkadzających (1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=2, objętość próbki 100 mL, 50 ng mL<sup>-1</sup> Se, pierwiastki matrycowe strącano za pomocą roztworu NaOH do uzyskania pH=10)

Pierwiastek przeszkadzający	Stężenie pierwiastka matrycy (µg mL <sup>-1</sup> )	Odzysk bez strącania (%)	Odzysk po strąceniu wodorotlenków (%)
<b>Cu</b>	1	104 ± 3,2	99 ± 2,6
	5	32 ± 5,4	100 ± 3,5
	10	28 ± 1,8	97 ± 4,0
<b>Co</b>	0,1	98 ± 3,9	-
	1	102 ± 2,9	-
	2	105 ± 4,3	-
<b>Ni</b>	0,1	100 ± 2,3	-
	1	96 ± 3,1	-
	2	103 ± 5,0	-
<b>Fe</b>	5	97 ± 3,0	98 ± 4,1
	10	11,2 ± 0,7	94 ± 3,3
	30	8,6 ± 0,6	72 ± 5,4
<b>Zn</b>	5	95 ± 3,5	100 ± 2,3
	10	93 ± 1,2	98 ± 2,7
	30	35 ± 1,2	90 ± 4,6
<b>Mn</b>	1	95 ± 2,4	-
	5	98 ± 3,7	-
	10	97 ± 3,8	-

- odzysk bez strącania – roztwór pierwiastka przeszkadzającego z 5 µg Se, z 1 mg utlenionych nanorurek węglowych i 200 µL 1% roztworu APDC

- odzysk po strąceniu wodorotlenków - pierwiastek przeszkadzający, 5 µg Se, dodatek NaOH do pH=10, przesączenie, pH= 2, 1 mg utlenionych nanorurek węglowych i 200 µL 1% roztworu APDC

Na rys. 4.6.5 przedstawiono przykładowe widma próbek zawierających selen i 100-krotny nadmiar jonów Cu(II), potwierdzające, że zastosowanie strącania wodorotlenków metali przeszkadzających pozwala praktycznie wyeliminować ich negatywny wpływ oraz uzyskać ilościową sorpcję kompleksu selenu z APDC na nanorurkach węglowych.



Rys. 4.6.5. Widmo EDXRF uzyskane po analizie próbki zawierającej 50 ng mL<sup>-1</sup> Se(IV) i 5000 ng mL<sup>-1</sup> Cu(II)

- (a) – bez strącania Cu(OH)<sub>2</sub> – niemal niewidoczny pik pochodzący od selenu
- (b) – ze strącaniem – pik pochodzący od selenu bardzo wyraźny
- (c) – ślepa próba

#### 4.6.6. Precyzja

Precyzja określa rozrzut uzyskanych wyników wokół wartości średniej. Jeżeli seria pomiarów została wykonana w jednym laboratorium, przez danego analityka, z zastosowaniem danego urządzenia pomiarowego w krótkim czasie, wówczas obliczone odchylenie standardowe określa powtarzalność metody [214]. W niniejszej pracy na precyzję oznaczeń (4.6.14) główny wpływ ma precyzja przygotowania próbki ( $s_{preparatyka}$ ) i precyzja pomiaru ( $s_{pomiar}$ ):

$$s^2 = s_{preparatyka}^2 + s_{pomiar}^2 \quad (4.6.14)$$

Precyzja pomiaru (4.6.15) zależy od stabilności pracy aparatury  $s_{aparatura}$  oraz statystyki zliczeń fotonów  $s_{zliczenia}$ :

$$s_{pomiar}^2 = s_{aparatura}^2 + s_{zliczenia}^2 \quad (4.6.15)$$

Odchylenie standardowe charakteryzujące precyzję metody  $s$  (4.6.16) wyznaczono na drodze przygotowania 10 próbek zawierających 50 ng mL<sup>-1</sup> pierwiastków. Każdą próbkę zmierzono jednokrotnie, a odchylenie standardowe obliczono z zależności:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_{\bar{s}r})^2}{n-1}} \quad (4.6.16)$$

gdzie  $c_i$  to wartość pojedynczego pomiaru (stężenie), zaś  $c_{sr}$  to średnia arytmetyczna wszystkich  $n$  pomiarów. Odchylenie standardowe, charakteryzujące precyzję pomiaru, wyznaczono przez dziesięciokrotny pomiar jednej wybranej próbki. Znając odchylenia standardowe, charakteryzujące precyzję metody i pomiaru, wyznaczyć można precyzję preparatyki:

$$S_{preparatyk} = \sqrt{S^2 - S_{pomiar}^2} \quad (4.6.17)$$

$$RSD_{preparatyk} = \frac{S_{preparatyk}}{C_{sr}} 100\% \quad (4.6.18)$$

Na precyzję pomiaru w znacznym stopniu wpływa precyzja zliczeń (szczególnie w analizie śladowej, gdy liczba fotonów docierających do detektora jest stosunkowo niewielka). Według rozkładu Poissona odchylenie standardowe jest równe:

$$S_{zliczenia} = \sqrt{N} \quad (4.6.19)$$

gdzie  $N$  jest liczbą impulsów. Względne odchylenie standardowe jest więc równe:

$$RSD_{zliczenia} = \frac{\sqrt{N}}{N} 100\% = \frac{1}{\sqrt{N}} 100\% \quad (4.6.20)$$

lub zastępując liczbę zliczanych impulsów prędkością zliczania  $R$ :

$$RSD_{zliczenia} = \frac{1}{\sqrt{Rt}} 100\% \quad (4.6.21)$$

gdzie  $t$  jest czasem pomiaru. Precyzja zliczeń, a więc również pomiaru, zależy od prędkości zliczania impulsów, czyli w dużej mierze od zawartości pierwiastka (dla większych stężeń precyzja rośnie) oraz geometrii pomiarowej i mocy lampy. Zależy ona również od czasu pomiaru, dlatego w przypadku oznaczania pierwiastków śladowych, gdy prędkość zliczania impulsów jest niewielka, warto wydłużyć czas. W tab. 4.6.15 przedstawiono względne odchylenia standardowe charakteryzujące precyzję metody, preparatyki oraz zliczeń impulsów. Jak można zauważyć, precyzja zliczeń jest znacznie lepsza w porównaniu do precyzji przygotowania próbek, tak więc o precyzji metody w głównej mierze decyduje precyzja preparatyki. Niemal dwukrotnie niższe odchylenia standardowe, charakteryzujące precyzję zliczeń w technice WDXRF, wynikają w głównej mierze ze znacznie większej prędkości zliczeń.

Tab. 4.6.15. Względne odchylenia standardowe charakteryzujące precyzję metody ( $RSD$ ), preparatyki ( $RSD_{preparatyka}$ ) oraz zliczeń ( $RSD_{zliczenia}$ )

Pierwiastek	WDXRF <sup>a</sup>			EDXRF <sup>b</sup>		
	$RSD_{zliczenia}$	$RSD_{preparatyka}$	$RSD$	$RSD_{zliczenia}$	$RSD_{preparatyka}$	$RSD$
Cr	0,76	5,4	5,5	0,88	6,7	6,8
Mn	0,70	8,1	8,1	-		-
Fe	0,68	7,4	7,4	1,3	9,2	9,3
Co	0,67	6,4	6,4	1,2	5,0	5,1
Ni	0,64	5,8	5,8	1,1	3,7	3,9
Cu	0,52	5,4	5,4	1,0	4,1	4,2
Zn	0,64	6,8	6,8	1,0	7,1	7,2
Se	-		-	1,1	2,9	3,1
Pb	0,65	4,6	4,6	1,4	5,1	5,3

<sup>a</sup> lampa z anodą Rh, 50 kV, 40 mA, czas zliczania impulsów 100 s, próbki: 1 mg o-MWCNT, pH=9, objętość próbki 100 mL, 50 ng mL<sup>-1</sup> Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb

<sup>b</sup> lampa z anodą Rh, 45 kV, 500  $\mu$ A, czas zliczania impulsów 300 s, próbki: 1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=2 dla Se i pH=7 dla pozostałych pierwiastków, objętość próbki 100 mL, 50 ng mL<sup>-1</sup> Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se i Pb

#### 4.6.7. Poprawność

Dokładność metody jest charakteryzowana poprzez zgodność uzyskanego wyniku pomiaru z wartością oczekiwaną. Poprawność natomiast określa zgodność pomiędzy wartością oczekiwaną a uzyskanym wynikiem analizy, będącym średnią wartością obliczoną na podstawie serii wyników pomiarów. Można ją oszacować np. przez porównanie z próbką o znanym stężeniu (materiałem certyfikowanym), poprzez porównanie wyników z wartościami uzyskanymi z pomiarów inną techniką lub poprzez metodę dodatku wzorca [216].

W niniejszej pracy poprawność sprawdzono poprzez dodatek znanej ilości roztworu wzorcowego do próbek wody, a także poprzez pomiar techniką ICP-OES. Wyniki przedstawiono w tab. 4.6.16. Wartości odzysków mieszczą się w granicach 90÷110%, co może świadczyć o tym, że technika dobrze sprawdza się w analizie śladowej różnego rodzaju wód pitnych.

Tab. 4.6.16. Analiza wody wodociągowej z dodatkiem wzorca (technika WDXRF: lampa z anodą Rh, 50 kV, 40 mA, czas zliczania impulsów 100 s, 1 mg o-MWCNT, pH=9, objętość próbki 100 mL)

Pierwiastek	Dodano, (ng mL <sup>-1</sup> )	Oznaczono, (ng mL <sup>-1</sup> )	Odzysk (%)	ICP-OES (ng mL <sup>-1</sup> )	Różnica względna (%)
<b>Cr</b>	0	7,3 ± 0,3	-	7,8 ± 0,2	6,4
	20	26 ± 1,2	94	-	-
	50	60 ± 1,9	105	-	-
<b>Mn</b>	0	55 ± 2,0	-	53 ± 1,9	3,8
	20	74 ± 2,7	95	-	-
	50	101 ± 3,3	92	-	-
<b>Fe</b>	0	510 ± 31	-	500 ± 23	2,0
	200	728 ± 24	109	-	-
	500	978 ± 33	94	-	-
<b>Co</b>	0	3,0 ± 0,4	-	3,4 ± 0,2	11,8
	20	23 ± 1,4	100	-	-
	50	51 ± 2,3	96	-	-
<b>Ni</b>	0	< LOD	-	< LOD	-
	20	19 ± 1,2	95	-	-
	50	48 ± 2,0	96	-	-
<b>Cu</b>	0	3,4 ± 0,1	-	3,6 ± 0,1	5,6
	20	25 ± 1,4	108	-	-
	50	50 ± 2,0	93	-	-
<b>Zn</b>	0	148 ± 4,2	-	144 ± 3,7	2,8
	200	357 ± 12	105	-	-
	500	637 ± 19	98	-	-
<b>Pb</b>	0	6,7 ± 0,9	-	< LOD	-
	20	25 ± 1,2	92	-	-
	50	60 ± 2,4	107	-	-

W tab. 4.6.17 przedstawiono wyniki analizy ścieku komunalnego. Zaprezentowane odzyski również mieszczą się w przedziale 90÷130%, co można uznać za akceptowalne przy oznaczaniu pierwiastków śladowych w próbkach wód o stosunkowo bogatej matrycy organicznej.

Tab. 4.6.17. Analiza próbek ścieków z dodatkiem wzorca (technika EDXRF: lampa z anodą Rh, 45 kV, 500  $\mu$ A, czas zliczania impulsów 300 s, 1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=7, objętość próbki 100 mL)

Pierwiastek	Dodano, (ng mL <sup>-1</sup> )	Oznaczono, (ng mL <sup>-1</sup> )	Odzysk (%)
<b>Cr</b>	0	< LOD	
	10	13 $\pm$ 3,7	130
	20	23 $\pm$ 1,7	115
	50	47 $\pm$ 2,2	94
<b>Fe</b>	0	635 $\pm$ 36	
	100	740 $\pm$ 52	105
	200	828 $\pm$ 43	97
	500	1183 $\pm$ 85	110
<b>Co</b>	0	22 $\pm$ 1,7	
	10	31 $\pm$ 2,3	90
	20	41 $\pm$ 2,8	95
	50	73 $\pm$ 2,0	102
<b>Ni</b>	0	9 $\pm$ 1,3	
	10	18,5 $\pm$ 0,6	95
	20	31 $\pm$ 1,4	110
	50	58 $\pm$ 2,1	98
<b>Cu</b>	0	10 $\pm$ 1,0	
	10	21 $\pm$ 1,1	110
	20	29 $\pm$ 1,8	95
	50	59 $\pm$ 3,0	98
<b>Zn</b>	0	89 $\pm$ 7,0	
	100	195 $\pm$ 9,9	106
	200	288 $\pm$ 19	100
	500	550 $\pm$ 18	92
<b>Pb</b>	0	18 $\pm$ 1,5	
	10	27 $\pm$ 2,0	90
	20	38 $\pm$ 1,4	100
	50	67 $\pm$ 3,9	98



Oszacowano również poprawność oznaczenia selenu metodą dodatku wzorca. Jak wcześniej ustalono, selen jest pierwiastkiem ulegającym sorpcji na nanorurkach węglowych tylko w obecności czynnika chelatującego, przy pH 1÷7. Wykonana została analiza wody mineralnej z dodatkiem znanej ilości tego pierwiastka. Wartości odzysków zaprezentowane w tabeli 4.6.18 mieszczą się w zakresie 90÷104%, zaś wartość względnego odchylenia standardowego (*RSD*) nie przekracza 3%, co świadczy o tym, że opracowana metoda może być z powodzeniem stosowana w badaniu różnych próbek wód na zawartość selenu.

Tab. 4.6.18. Określenie dokładności oznaczania selenu – analiza wody mineralnej z dodatkiem wzorca (1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=2, objętość próbki 100 mL)

Woda mineralna	Stężenie wzorca, (ng mL <sup>-1</sup> )	Stężenie oznaczone, (ng mL <sup>-1</sup> )	Odzysk, %
<b>Woda A</b>	0	<DL	-
	2,0	1,82 ± 0,05	90
	5,0	5,2 ± 0,18	104
	10,0	9,6 ± 0,25	96
-----			
<b>Woda B</b>	0	<DL	-
	2,0	1,9 ± 0,10	95
	5,0	4,7 ± 0,08	94
	10,0	9,8 ± 0,22	98

Opracowana metoda pozwala także na odrębne określenie poziomów stężeń formy Se(IV) i Se(VI) w próbkach wód, a więc na wykonanie analizy specjacyjnej. Wykorzystano tu fakt, że jedynie jony selenu(IV) mogą tworzyć kompleksy z odczynnikiem chelatującym (APDC), a co za tym idzie, tylko ta forma może ulegać sorpcji na nanorurkach węglowych. Dokładność oceniono poprzez dodanie do badanej wody określonej ilości roztworu wzorcowego selenu(IV) i selenu(VI). W jednej części próbek oznaczono stężenie selenu(IV), a w drugiej, po redukcji obecnego tam selenu(VI) kwasem solnym, sumę stężeń Se(IV)+Se(VI). Z różnicy obliczono zawartość Se(VI). Wyniki przedstawiono w tabeli 4.6.19. Można zauważyć, że wartości odzysków mieszczą się w akceptowalnym przedziale 95÷104%. Procedurę przygotowania próbek wraz z redukcją Se(VI) opisano szczegółowo w pracy [3].

Tab. 4.6.19. Analiza specjacyjna Se(IV) i Se(VI) w próbce wody (1 mg o-MWCNT, 2 mg APDC, pH=2, objętość próbki 100 mL)

Forma	Dodano ng mL <sup>-1</sup>	Oznaczono ng mL <sup>-1</sup>	Odzysk, %
Se(IV)	0	<DL	-
Se(VI)	0	<DL	-
Se(IV)	50,0	48,3 ± 2,2	97
Se(VI)	0	<DL	-
Se(IV)	0	<DL	-
Se(VI)	50,0	47,6 ± 4,5	95
Se(IV)	50,0	51,9 ± 2,9	104
Se(VI)	50,0	48,7 ± 5,6	97

Poprawność oznaczenia selenu sprawdzono również poprzez badanie certyfikowanego materiału odniesienia, jakim były sproszkowane tkanki kraba (*Lobster Hepatopancreas Reference Material – TORT-2*). Wyniki przedstawiono w tabeli 4.6.20. Można zauważyć dużą zgodność wyniku certyfikowanego z wartością zmierzoną (różnica względna wynosi 2,3%).

Tab. 4.6.20. Sprawdzenie poprawności oznaczania selenu - analiza certyfikowanego materiału odniesienia

Stężenie Se - certyfikowane, ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Stężenie Se - oznaczone, ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Różnica względna (%)
5,63 ± 0,67	5,4 ± 0,2	2,3



1. Nanorurki węglowe modyfikowane poprzez ich utlenienie w stężonym kwasie azotowym(V) są bardzo dobrym sorbentem w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej m.in. dzięki bardzo dobrej rozpraszalności w roztworach wodnych. Niemodyfikowane nanorurki węglowe nie mogą być stosowane w procesie sorpcji ze względu na brak grup funkcyjnych zdolnych do wiązania jonów metali oraz na bardzo słabą rozpraszalność w wodzie.
2. W skład nanorurek węglowych wchodzi głównie atomy węgla, zaś po przeprowadzeniu procesu utlenienia, ze względu na utworzone grupy funkcyjne, pojawiają się również atomy tlenu. Skład chemiczny nanorurek węglowych sprawia, że promieniowanie rentgenowskie jest słabo absorbowane, a przygotowane próbki spełniają kryterium cienkiej warstwy w analizie XRF.
3. Dzięki bardzo małym rozmiarom nanorurek węglowych zminimalizowany jest efekt ziarnistości, będący źródłem poważnych błędów w analizie XRF.
4. Sorpcja Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb na utlenionych nanorurkach węglowych zachodzi w najwyższym stopniu przy pH=9. Gal ulega sorpcji jedynie w środowisku kwasowym (pH=4). Zastosowanie APDC jako czynnika chelatującego pozwala na jednoczesną sorpcję Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se i Pb przy pH=7. Oznaczanie selenu możliwe jest jedynie w obecności APDC (korzystnie przy pH=2).
5. Za optymalne warunki zateżania wybranych pierwiastków na utlenionych nanorurkach węglowych uznano: 100 mL badanej próbki, 1 mg utlenionych nanorurek węglowych, 1 mg APDC, czas sorpcji 5 minut, pH=9 (bez APDC) lub pH=7 (z APDC).
6. Do zalet opracowanej metody łączącej ekstrakcję do fazy stałej i pomiar XRF można zaliczyć:
  - możliwość wielopierwiastkowej analizy próbek stałych, a w związku z tym brak konieczności eluowania pierwiastków ze złoża, a także uzyskanie odzysków na poziomie 100%,
  - możliwość przechowywania próbek przez długi okres czasu,
  - minimalne zużycie odczynników chemicznych i w związku z tym niższe koszty i brak uciążliwych odpadów, co pozostaje w zgodzie z zasadami zielonej chemii,
  - uzyskanie niskich granic wykrywalności ( $0,13 \div 1,7 \text{ ng mL}^{-1}$ ) dzięki dużym wartościom współczynników wzbogacenia (od ok. 800 do ok. 1500); granice wykrywalności poniżej dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń zalecanych przez EPA, WHO, UE i RMZ, które pozwalają na zastosowanie opracowanej metody do analizy próbek wód naturalnych.



## Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono metodę oznaczania następujących pierwiastków: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se i Pb z wykorzystaniem nanorurek węglowych oraz techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (EDXRF i WDXRF). Wysokie odzyski oznaczanych pierwiastków uzyskano dzięki modyfikacji nanorurek węglowych na drodze ich utleniania w stężonym kwasie azotowym(V) oraz poprzez zastosowanie odczynnika chelatującego, jakim jest pirolidynoditiokarbaminian amonu (APDC). W pracy zaproponowano dwie procedury analityczne (z zastosowaniem i bez APDC) oparte na dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej. Po procesie sorpcji nanorurki węglowe (rozproszone w analizowanym roztworze) osadzano na filtrach i analizowano bezpośrednio techniką EDXRF lub WDXRF.

W części teoretycznej pracy (rozdział 3) przedstawiono przegląd powszechnie stosowanych metod zateżniania pierwiastków oraz sorbentów w technice ekstrakcji do fazy stałej (rozdział 3.1). Poruszono również tematykę znanych odmian alotropowych węgla (rozdział 3.2). Skupiono się przede wszystkim na przeglądzie literaturowym dotyczącym modyfikacji chemicznej nanorurek węglowych i ich zastosowania w analityce (rozdział 3.3) oraz na omówieniu techniki fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej od strony teoretycznej i praktycznej (rozdział 3.4).

W części doświadczalnej (rozdział 4) przedstawiono wyniki badań, mających na celu scharakteryzowanie utlenionych nanorurek węglowych (rozdział 4.2). Struktura nanorurek węglowych poddanych procesowi utlenienia została przebadana przy użyciu techniki SEM/EDS, zaś obecność grup funkcyjnych potwierdzono techniką FT-IR i określono ilościowo na drodze miareczkowania Boehma.

W celu uzyskania ilościowych odzysków przebadano wpływ szeregu parametrów takich jak: pH roztworu, ilość czynnika chelatującego (APDC), objętość roztworu, ilość nanorurek węglowych i czas prowadzenia procesu sorpcji (rozdział 4.5). W kolejnej części pracy (rozdział 4.6) przedstawiono wyniki walidacji opracowanych metod. W części tej zawarto informacje na temat zakresu liniowości, czułości, granic wykrywalności i oznaczalności, współczynników wzbogacenia analitu, odzysku, precyzji oraz poprawności metody. Określono także wpływ pierwiastków matrycowych na analit. Opracowaną metodę wykorzystano w analizie próbek wody wodociągowej oraz ścieków metodą dodatku wzorca.



- 
- [1] R. Skorek, B. Zawisza, E. Margui, I. Queralt, R. Sitko, Dispersive micro solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes for simultaneous determination of trace metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 67 (2013) 204-209;
- [2] R. Skorek, E. Turek, B. Zawisza, E. Margui, I. Queralt, M. Stempin, P. Kucharski, R. Sitko, Determination of selenium by X-ray fluorescence spectrometry using dispersive solid-phase microextraction with multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1688-1693;
- [3] B. Zawisza, R. Skorek, G. Stankiewicz, R. Sitko, Carbon nanotubes as a solid sorbent for the preconcentration of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Pb prior to wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Talanta*, 99 (2012) 918-923;
- [4] E. Margui, B. Zawisza, R. Skorek, T. Theato, I. Queralt, M. Hidalgo, R. Sitko, Analytical possibilities of different X-ray fluorescence systems for determination of trace elements in aqueous samples pre-concentrated with carbon nanotubes, *Spectrochim. Acta B* 88 (2013) 192–197;
- [5] A. Kabata-Pendias, H. Pendias (1999), *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN Warszawa;
- [6] J. B. Vincent, Recent advances in the nutritional biochemistry of trivalent chromium, *Proc. Nutr. Soc.* 63 (2004) 41–47;
- [7] G. B. Gerber, A. Léonard, P. Hantson, Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds, *Crit. Rev. Oncol. Hemat.* 42 (2002) 25-34;
- [8] C. G. Fraga, P. I. Oteiza, Iron toxicity and antioxidant nutrients, *Toxicology* 180 (2002) 23–32;
- [9] M. Kobayashi, S. Shimizu, Cobalt proteins, *Eur. J. Biochem.* 261 (1999) 1–9;
- [10] J. Y. Uriu-Adamsa, C. L. Keen, Copper - oxidative stress, and human health, *Mol. Aspects Med.* 26 (2005) 268–298;
- [11] M. P. Zago, P. I. Oteiza, The antioxidant properties of zinc: interactions with iron and antioxidants, *Free Radic. Biol. Med.* 31 (2001) 266–274;
- [12] M. Navarro-Alarcon, C. Cabrera-Vique, Selenium in food and the human body: A review, *Sci. Total Environ.* 400 (2008) 115–141;
- [13] M. Lenz, G. H. Floor, L. H. E. Winkel, G. Román-Ross, P. F. X. Corvini, Online Preconcentration-IC-ICP-MS for Selenium Quantification and Speciation at Ultratraces, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 11988–11994;
- [14] M. S. El-Shahawi, H. M. Al-Saidi, A. S. Bashammakh, A. A. Al-Sibai, M. A. Abdelfadeel, Spectrofluorometric determination and chemical speciation of trace concentrations of chromium (III & VI) species in water using the ion pairing reagent tetraphenyl-phosphonium bromide, *Talanta* 84 (2011) 175–179;
- [15] C. Thiry, A. Ruttens, L.D. Temmerman, Y. J. Schneider, L. Pussemier, Current knowledge in species-related bioavailability of selenium in food, *Food Chem.* 130 (2012) 767–784;
- [16] C. G. Fraga, Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health, *Mol. Aspects Med.* 26 (2005) 235–244;



- 
- [17] S. B Goldhaber, Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity, *Regul. Toxicol. Pharm.* 38 (2003) 232–242;
- [18] R. Djingova, I. Kuleff, Chapter 5 Instrumental techniques for trace analysis, *Trace Metals in the Environment* vol. IV, Elsevier 2000, ISBN: 978-0-444-50532-3;
- [19] J. Marrero, G. Polla, R. J. Rebagliati, R. Plá, D. Gómez, P. Smichowski, Characterization and determination of 28 elements in fly ashes collected in a thermal power plant in Argentina using different instrumental techniques, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 101–108;
- [20] E. Vassileva, N. Furuta, Application of iminodiacetate chelating resin muromac A-1 in on-line preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters, *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 1541-1552;
- [21] K. Sutton, R. M. C. Sutton, J.A. Caruso, Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for chromatography and capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A* 789 (1997) 85-126;
- [22] M. D. G. Pereira, M. A. Z. Arruda, Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques ( Review ), *Mikrochim. Acta* 141 (2003) 115-131;
- [23] T. Prasada-Rao, R. Kala, On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides, *Talanta* 63 ( 2004) 949–959;
- [24] M. G. A. Korn, J. B. Andrade, D. S. Jesus, V. A. Lemos, M. L.S.F. Bandeira, W. N.L. Santos, M. A. Bezerra, F. A.C. Amorim, A. S. Souza, S. L.C. Ferreira, Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review, *Talanta* 69 (2006) 16–24;
- [25] M. A. H. Eltayeb, R. E. Van Grieken, Coprecipitation with aluminium hydroxide and x-ray fluorescence determination of trace metals in water, *Anal. Chim. Acta* 268 (1992) 177–183;
- [26] S. A. Kumar, S. P. Pandey, N. Thakur, H. Parab, R. N. Shinde, A. K. Pandey, D. N. Wagh, S. D. Kumar, A. V. R. Reddy, Synthesis and application of a unified sorbent for simultaneous preconcentration and determination of trace metal pollutants in natural waters, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 265–273;
- [27] M. Burguera, J. L. Burguera, D. Rivas, C. Rondón, P. Carrero, O. M. Alarcón, Y. Petit de Peña, M. R. Brunetto, M. Galignani, O. P. Márquez, J. Márquez, On-line electrochemical preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in urine samples, *Talanta* 68 (2005) 219–225;
- [28] P. Ugo, S. Zampieri, L. M. Moretto, D. Paolucci, Determination of mercury in process and lagoon waters by inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis after electrochemical preconcentration: comparison with anodic stripping at gold and polymer coated electrodes, *Anal. Chim. Acta* 434 (2001) 291–300;
- [29] F. Barbosa Jr, F. J Krug, É. C Lima, On-line coupling of electrochemical preconcentration in tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of lead in natural waters, *Spectrochim. Acta B* 54 (1999) 1155–1166;
- [30] B. Zawisza, R. Sitko, Determination of Te, Bi, Ni, Sb and Au by X-ray fluorescence spectrometry following electroenrichment on a copper cathode, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 1147-1152;
- [31] N. Rajesh, S. Manikandan, Spectrophotometric determination of lead after preconcentration of its diphenylthiocarbazone complex on an Amberlite XAD-1180 column, *Spectrochim. Acta A* 70 (2008) 754–757;
- [32] B. Hu, M. He, B. Chen, L. Xia, Liquid phase microextraction for the analysis of trace elements and their speciation, *Spectrochim. Acta B* 86 (2013) 14–30;

- 
- [33] M. H. Mallah, F. Shemirani, M. G. Maragheh, Ionic liquids for simultaneous preconcentration of some lanthanoids using dispersive liquid–liquid microextraction technique in uranium dioxide powder, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1947–1951;
- [34] K. Kocot, B. Zawisza, R. Sitko, Dispersive liquid–liquid microextraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 73 (2012) 79–83;
- [35] E. Marguá, M. Sagué, I. Queralt, M. Hidalgo, Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for the determination of low amounts of inorganic antimony species in waters, *Anal. Chim. Acta* 786 (2013) 8–15;
- [36] E. Marguá, B. Zawisza, R. Sitko, Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry, *Trends Anal. Chem.* 53 (2014) 73–83;
- [37] M. C. Hennion, Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 856 (1999) 3–54;
- [38] V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 1177–1233;
- [39] J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz (1998), *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, WNT Warszawa, ISBN: 83-204-2289-2;
- [40] Z. Mester, R. Sturgeon, Trace element speciation using solid phase microextraction, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 1243–1269;
- [41] Q. Wu, C. Wang, Z. Liu, C. Wu, X. Zeng, J. Wen, Z. Wang, Dispersive solid-phase extraction followed by dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of some sulfonylurea herbicides in soil by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 5504–5510;
- [42] M. Soylak, L. Elçi, Preconcentration and Separation of Trace Metal Ions From Sea Water Samples by Sorption on Amberlite XAD-16 After Complexation with Sodium Diethyl Dithiocarbamate, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 66 (1997) 51–59;
- [43] H. Leinonen, J. Lehto, Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100, *React. Funct. Polym.* 43 (2000) 1–6;
- [44] V. A. Lemos, M. S. Santos, E. S. Santos, M. J. S. Santos, W. N. L. Santos, A. S. Souza, D. S. Jesus, C. F. Virgens, M. S. Carvalho, N. Oleszczuk, M. G. R. Vale, B. Welz, S. L. C. Ferreira, Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration – A review, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 4–12;
- [45] P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta* 62 (2004) 1005–1028;
- [46] X. Zhu, X. Chang, Y. Cui, X. Zou, D. Yang, Z. Hu, Solid-phase extraction of trace Cu(II) Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES, *Microchem. J.* 86 (2007) 189–194;
- [47] P. K. Jal, R. K. Dutta, M. Sudarshan, A. Saha, S. N. Bhattacharyya, S. N. Chintalapudi, B. K. Mishra, Extraction of metal ions using chemically modified silica gel: a PIXE analysis, *Talanta* 55 (2001) 233–240;
- [48] R. S. Bowman, Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, *Micropor. Mesopor. Mater.* 61 (2003) 43–56;
- [49] A. Martucci, L. Pasti, N. Marchetti, A. Cavazzini, F. Dondi, A. Alberti, Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites, *Micropor. Mesopor. Mater.* 148 (2012) 174–183;

- 
- [50] G. Neupane, R. J. Donahoe, Attenuation of trace elements in coal fly ash leachates by surfactant-modified zeolite, *J. Hazard. Mater.* 229–230 (2012) 201–208;
- [51] İ. Narin, M. Soylak, L. Elçi, M. Doğan, Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column, *Talanta* 52 (2000) 1041–1046;
- [52] T. Aydemir, S. Gucer, Determination of cadmium and lead in urine by flame atomic absorption spectrometry after activated carbon enrichment, *Chem. Anal.* 41 (1996) 829–838;
- [53] P. Daorattanachai, F. Unob, A. Imyim, Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon, *Talanta* 67 (2005) 59–64;
- [54] S. Cerutti, M. F. Silva, J. A. Gasquez, R. A. Olsina, L. D. Martinez, On-line preconcentration / determination of cadmium in drinking water on activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer, *Spectrochim. Acta B*, 58 (2003) 43–50;
- [55] M. Valcárcel, S. Cárdenas, B. M. Simonet, Y. Moliner-Martínez, R. Lucena, Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes, *Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 34–43;
- [56] K. Scida, P. W. Stege, G. Haby, G. A. Messina, C. D. García, Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review, *Anal. Chim. Acta* 691 (2011) 6–17;
- [57] B. T. Zhang, X. Zheng, H. F. Lib, J. M. Lin, Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review, *Anal. Chim. Acta* 784 (2013) 1–17;
- [58] R. Li, Q. Hea, Z. Hua, S. Zhang, L. Zhang, X. Chang, Highly selective solid-phase extraction of trace Pd(II) by murexide functionalized halloysite nanotubes, *Anal. Chim. Acta* 713 (2012) 136–144;
- [59] V. D. Blank, B. A. Kulnitskiy, A. A. Nuzhdin, Lonsdaleite formation in process of reverse phase transition diamond–graphite, *Diamond Relat. Mater.* 20 (2011), 1315–1318;
- [60] V. N. Popov, Carbon nanotubes: properties and application, *Materials Science and Engineering R* 43 (2004) 61–102;
- [61] A. Bielański (2009), *Podstawy chemii nieorganicznej – tom 2*, wydanie piąte, Warszawa;
- [62] A. Krueger (2010), *Carbon Materials and Nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany;
- [63] A. Huczko (2004), *Nanorurki węglowe – czarne diamenty XXI wieku*. Warszawa;
- [64] M. Manutchehr-Danai (2009), *Dictionary of Gems and Gemology*, Springer;
- [65] J. Y. Raty, G. Galli, Optical properties and structure of nanodiamonds, *J. Electroanal. Chem.*, 584 (2005) 9–12;
- [66] V. T. Dubinchuk, S. K. Simakov, V. A. Pechnikov, Lonsdaleite in Diamond - Bearing Metamorphic Rocks of the Kokchetav Massif, *Earth Sci.* 430 (2010) 40–42;
- [67] L. Qingkun, S. Yi, L. Zhiyuan, Z. Yu, Lonsdaleite – A material stronger and stiffer than diamond, *Scripta Materialia* 65 (2011) 229–232;
- [68] H. K. He, T. Sekine, T. Kobayashi, Direct transformation of cubic diamond to hexagonal diamond, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 610–612;
- [69] M. Rasikim, *Ninithi 1.0 – Software for Nanotechnology – oprogramowanie do modelowania i projekcji związków węgla*, Lanka Software Foundation 2009;
- [70] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature*, 490 (2012) 192–200;

- 
- [71] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (2004) 666-669;
- [72] Laureaci Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki:  
[http://pl.wikipedia.org/wiki/Nagroda\\_Nobla\\_w\\_dziedzinie\\_fizyki](http://pl.wikipedia.org/wiki/Nagroda_Nobla_w_dziedzinie_fizyki), stan z dnia 18.10.2013 r.
- [73] C. Soldano, A. Mahmood<sup>1</sup>, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon* 48 (2010) 2127–2150;
- [74] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon* 64 (2013) 225–229;
- [75] T. T. Wu, J. M. Ting, Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films, *Surf. Coat. Tech.* 231 (2013) 487–491;
- [76] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Graphene as a new sorbent in analytical chemistry, *Trends Anal. Chem.* 51 (2013) 33–43;
- [77] A. León, M. Pacheco, Electronic and dynamics properties of a molecular wire of graphane nanoclusters, *Phys. Lett. A* 375, 47 (2011) 4190–4197;
- [78] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G.D. Barber, Graphane: A two-dimensional hydrocarbon, *Phys. Rev. B* 75 (2007) art. nr 153401 (DOI: 10.1103/PhysRevB.75.153401);
- [79] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, Control of Graphane's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane, *Science* 323 (2009) 610-613;
- [80] H. L. Poh, Z. Sofer, M. Pumera, Graphane electrochemistry: Electron transfer at hydrogenated graphenes, *Electrochem. Commun.* 25 (2012) 58–61;
- [81] Y. Kimura, C. Kaito, K. Hanamoto, M. Sasaki, S. Kimura, T. Nakada, Y. Saito, Y. Nakayama, Growth process of carbyne crystals by synchrotron irradiation, *Carbon* 40 (2002) 1043-1050;
- [82] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, L. Kavan (1999), *Carbyne and Carbynoid Structures*, Springer;
- [83] X. Y. Chuan, Z. Zheng, J. Chen, Flakes of natural carbyne in a diamond mine, *Carbon* 41 (2003) 1877–1880;
- [84] O. J. A Schueller, S. T Brittain, G. M Whitesides, Fabrication of glassy carbon microstructures by soft lithography, *Sensor. Actuat. A-Phys.* 72 (1999) 125–139;
- [85] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318 (1985) 162-163;
- [86] L. Türker, A theoretical study on the simplest fullerene, C<sub>20</sub>—an AM1 treatment, *J. Mol. Struct-Theochem* 625 (2003) 169–171;
- [87] B. C. Wang, H. W. Wang, J. C. Chang, H. C. Tso, Y. M. Chou, More spherical large fullerenes and multi-layer fullerene cages, *J. Mol. Struct-Theochem* 540 (2001) 171–176;
- [88] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56-58;
- [89] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363 (1993) 603-605;
- [90] X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, X. Wang, Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 395–410;
- [91] J. Chen, G. Lu (2010), *Carbon Nanotube-Nanoparticle Hybrid Structures*, Carbon Nanotubes, Jose Mauricio Marulanda (Ed.), InTech, ISBN: 978-953-307-054-4;
- [92] P. R. Buseck, Geological fullerenes: review and analysis, *Earth Planet. Sci. Lett.* 203 (2002) 781–792;

- 
- [93] A. G. Nasibulin, P. V. Pikhitsa, H. Jiang, D. P. Brown, A. V. Krashennikov, A. S. Anisimov, (...), E. I. Kauppinen, A novel hybrid carbon material, *Nat. Nanotechnol.*, 2 (2007) 156-161;
- [94] A. G. Nasibulin, A. S. Anisimov, P. V. Pikhitsa, H. Jiang, D. P. Brown, M. Choi, E. I. Kauppinen, Investigations of NanoBud formation, *Chem. Phys. Lett.* 446 (2007) 109-114;
- [95] X. Wu, X. C. Zeng, Periodic Graphene Nanobuds, *Nano Lett.* 9 (2009) 250–256;
- [96] A. V. Rode, R. G. Elliman, E. G. Gamaly, A. I. Veinger, A. G. Christy, S. T. Hyde, B. Luther-Davies, Electronic and magnetic properties of carbon nanofoam produced by high-repetition-rate laser ablation, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 644–649;
- [97] A. W. P. Fung, Z. H. Wang, K. Lu, M. S. Dresselhaus, R.W. Pekala, Characterization of carbon aerogels by transport measurements, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1875–1885;
- [98] R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulse, Aerogels derived from multifunctional organic monomers, *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 90-98;
- [99] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, Ring Closure of Carbon Nanotubes, *Science*, 293 (2001) 1299-1301;
- [100] R. Martel, H. R. Shea, P. Avouris, Ring Formation in Single-Wall Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7551-7556;
- [101] M. Ge, K. Sattler, Observation of fullerene cones, *Chem. Phys. Lett.* 220 (1994) 192–196;
- [102] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, Nanoaggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, *Chem Phys Lett*, 309 (1999) 165-170;
- [103] J. M. Jiménez-Soto, S. Cárdenas, M. Valcárcel, Evaluation of carbon nanocones/disks as sorbent material for solid-phase extraction. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 5626–5633;
- [104] H. Li, Q. Yue, S. Xu, L. Wang, J. Liu, Fabrication of octahedral carbon nanocages via an in-situ template approach, *Mater. Lett.* 66 (2012) 353–356;
- [105] S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, Synthesis of [8]Cycloparaphenylene from a Square-Shaped Tetranuclear Platinum Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 757–759;
- [106] P. G. Collins, P. Avouris (2000), Nanotubes for Electronics, *Scientific American*;
- [107] B. P. Tarasov, J. P. Maehlen, M. V. Lototsky, V. E. Muradyan, V. A. Yartys, Hydrogen sorption properties of arc generated single-wall carbon nanotubes, *J. Alloys Compd* 356-357 (2003) 510–514;
- [108] E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation, *Carbon* 43 (2005) 375-383;
- [109] Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, D. Wu, Production of short multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 37 (1999) 903–906;
- [110] B. Pérez-López, A. Merkoçi, Carbon nanotubes and graphene in analytical sciences, *Microchim. Acta* 179 (2012) 1-16;
- [111] M. A. Tofiqy, T. Mohammadi, Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 140–147;
- [112] T. J. Park, S. Banerjee, T. Hemraj-Beni, S. S. Wong, Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 141–154;
- [113] C. Herrero Latorre, J. Álvarez Méndez, J. Barciela García, S. García Martín, R. M. Peña Crecente, Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review, *Anal. Chim. Acta* 749 (2012) 16-35;

- 
- [114] S. K. Smart, A. I. Cassady, G. Q. Lu, D. J. Martin, The biocompatibility of carbon nanotubes, *Carbon* 44 (2006) 1034–1047;
- [115] K. Donaldson, C. A. Poland, F. A. Murphy, M. MacFarlane, T. Chernova, A. Schinwald, Pulmonary toxicity of carbon nanotubes and asbestos – Similarities and differences, *Adv. Drug Deliver. Rev.* 65 (2013) 2078–2086;
- [116] K. Pyrzyńska, Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides: Review Article, *Chemosphere* 83 (2011) 1407–1413;
- [117] S. H. Loh, M. M. Sanagi, W. A. W. Ibrahim, M. N. Hasan, Multi-walled carbon nanotube-impregnated agarose film microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in green tea beverage, *Talanta* 106 (2013) 200–205;
- [118] B. Cavness, J. Heimbecker, J. Velasquez III, S. Williams, X-ray fluorescence as a method of monitoring metal catalyst content during the purification of carbon nanotubes, *Radiat. Phys. Chem.* 81 (2012) 131–134;
- [119] P. Liang, Y. Liu, L. Guo, Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 125–129;
- [120] Y. H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, D. Wu, Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes, *Carbon* 41 (2003) 1057–1062;
- [121] S. Chen, C. Liu, M. Yang, D. Lu, L. Zhu, Z. Wang, Solid-phase extraction of Cu, Co and Pb on oxidized single-walled carbon nanotubes and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 247–251;
- [122] J. -p. Xiao, Q. -x. Zhou, H.-h. Bai, Application of multiwalled carbon nanotubes treated by potassium permanganate for determination of trace cadmium prior to flame atomic absorption spectrometry, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 1266–1271;
- [123] R. A. Gil, P. H. Pacheco, P. Smichowski, R. A. Olsina, L. D. Martinez, Speciation analysis of thallium using electrothermal AAS following on-line pre-concentration in a microcolumn filled with multiwalled carbon nanotubes, *Microchim. Acta* 167 (2009) 187–193;
- [124] A. Stafiej, K. Pyrzyńska, Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 49–52;
- [125] X. Zhao, N. Song, Q. Jia, W. Zhou, Determination of Cu, Zn, Mn, and Pb by microcolumn packed with multiwalled carbon nanotubes on-line coupled with flame atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta* 166 (2009) 329–335;
- [126] P. Liang, E. Zhao, Q. Ding, D. Du, Multiwalled carbon nanotubes microcolumn preconcentration and determination of gold in geological and water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 714–717;
- [127] A. Stafiej, K. Pyrzyńska, Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes, *Microchem. J.* 89 (2008) 29–33;
- [128] T. Shamspur, A. Mostafavi, Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II) *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1548–1553;
- [129] S. Chen, L. Zhu, D. Lu, X. Cheng, X. Zhou, Separation and chromium speciation by single-wall carbon nanotubes microcolumn and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Microchim Acta* 169 (2010) 123–128;
- [130] P. Liang, Q. Ding, F. Song, Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples, *J. Sep. Sci.*, 28 (2005) 2339–2343;

- 
- [131] J. Xu, Y. Wang, Y. Xian, L. Jin, K. Tanaka, Preparation of multiwall carbon nanotubes film modified electrode and its application to simultaneous determination of oxidizable amino acids in ion chromatography, *Talanta* 60 (2003) 1123–1130;
- [132] G. D. Vuković, A. D. Marinković, M. Čolić, M. D. Ristić, R. Aleksić, A. A. Perić-Grujić, P. S. Uskoković, Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 238–248;
- [133] S. A. Perevalov, N. P. Molochnikova, Sorption of Pu in various oxidation states onto multiwalled carbon nanotubes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 281 (2009) 603–608;
- [134] P. Hu, C. Huang, L. Zhang, Multi-walled carbon nanotubes based catalyst plasmon resonance light scattering analysis of tetracycline hydrochloride, *Sci. China Ser. B* 51 (2008) 866–871;
- [135] P. Ganesan, R. Kamaraj, G. Sozhan, S. Vasudevan, Oxidized multiwalled carbon nanotubes as adsorbent for the removal of manganese from aqueous solution, *Environ. Sci. Pollut. R.* 20 (2013) 987–996;
- [136] Y.-T. Kim, T. Mitani, Surface thiolation of carbon nanotubes as supports: a promising route for the high dispersion of Pt nanoparticles for electrocatalysts, *J. Catal.* 238 (2006) 394–401;
- [137] C. Lu, H. Chiu, Chemical modification of multiwalled carbon nanotubes for sorption of  $Zn^{2+}$  from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 462–468;
- [138] C. Lu, C. Liu, Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1932–1940;
- [139] Y. H. Li, S. Wang, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, Z. Luan, D. Wu, B. Wei, Lead adsorption on carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 357 (2002) 263–266;
- [140] Y. H. Li, Y. Zhu, Y. Zhao, D. Wu, Z. Luan, Different morphologies of carbon nanotubes effect on the lead removal from aqueous solution, *Diamond Relat. Mater.* 15 (2006) 90–94;
- [141] C. Lu, H. Chiu, Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1138–1145;
- [142] G. P. Rao, C. Lu, F. Su, Sorption of divalent heavy metal ions from aqueous solutions by carbon nanotubes: a review; *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 224–231;
- [143] N. V. Perez-Aguilar, P. E. Diaz-Flores, J. R. Rangel-Mendez, J. Colloid, The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes, *J. Colloid Interf. Sci.* 364 (2011) 279–287;
- [144] I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova, A. I. Stadnichenko, A. V. Ishchenko, A. I. Romanenko, E. N. Tkachev, O. B. Anikeeva, Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology Original Research Article, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6272–6280;
- [145] S. G. Ozcan, N. Satiroglu, M. Soylak, Column solid phase extraction of iron(III), copper(II), manganese(II) and lead(II), ions food and water samples on multi-walled carbon nanotubes, *Food Chem. Toxicol.* 48 (2010) 2401–2406;
- [146] D. Afzali, A. Mostafavi, F. Etemadi, A. Ghazizadeh, Application of modified multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent for separation and preconcentration of trace amounts of manganese ions, *Arab. J. Chem.* 5 (2010) 187–191;
- [147] P. H. Pacheco, P. Smichowski, G. Polla, L.D. Martinez, Solid phase extraction of Co ions using l-tyrosine immobilized on multiwall carbon nanotubes, *Talanta* 79 (2009) 249–253;
- [148] B. Parodi, M. Savio, L.D. Martinez, R.A. Gil, P. Smichowski, Study of carbon nanotubes and functionalized-carbon nanotubes as substrates for flow injection solid phase extraction associated to inductively coupled plasma with ultrasonic nebulization: Application to Cd monitoring in solid environmental samples, *Microchem. J.* 98 (2011) 225–230;

- 
- [149] Y. Cui, S. Liu, Z. -J. Hu, X. -H. Liu, H. -W. Gao, Solid-phase extraction of lead(II) ions using multiwalled carbon nanotubes grafted with tris(2-aminoethyl)amine, *Microchim. Acta* 174 (2011) 107–113;
- [150] R. Li, X. Chang, Z. Li, Z. Zang, Z. Hu, D. Li, Z. Tu, Multiwalled carbon nanotubes modified with 2-aminobenzothiazole modified for uniquely selective solid-phase extraction and determination of Pb(II) ion in water samples, *Microchim. Acta* 172 (2011) 269–276;
- [151] K. Pyrzyńska, Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions, *Trends Anal. Chem.* 29 (201) 718-727;
- [152] M. Soylak, Y. E. Unsal, Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk, *Food Chem. Toxicol.* 48 (2010) 1511–1515;
- [153] X. C. Fu, J. Wu, J. Li, C. G. Xie, Y. S. Liu, Y. Zhong, J. H. Liu, Electrochemical determination of trace copper(II) with enhanced sensitivity and selectivity by gold nanoparticle/single-wall carbon nanotube hybrids containing three-dimensional l-cysteine molecular adapters, *Sens. Actuators, B* 182 (2013) 382–389;
- [154] N. Aydemir, N. Tokman, A.T. Akarsubasi, A. Baysal, S. Akman, Determination of some trace elements by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration and separation by *Escherichia coli* immobilized on multiwalled carbon nanotubes, *Microchim. Acta* 175 (2011) 185–191;
- [155] M. A. Salam, M. S. I. Makki, M. Y. A. Abdelaal, Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2582–2587;
- [156] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions, *Trends Anal. Chem.* 37 (2012) 22-31;
- [157] M. Tuzen, K. O. Saygi, M. Soylak, Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 632-639;
- [158] M. Tuzen, M. Soylak, Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 219-225;
- [159] H. Wu, X. Wang, B. Liu, Y. Liu, S. Li, J. Lu, Jiuying Tian, W. Zhao, Z. Yang, Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column, *Spectrochim. Acta B* 66 (2011) 74-80;
- [160] H. Tavallali, H. Asvad, Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of pb (II) after solid phase extraction using multiwalled carbon nanotube, *Int. J. ChemTech Res.* 3 (2011) 1635-1640;
- [161] A. Duran, M. Tuzen, M. Soylak, Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 466-471;
- [162] H. Tavallali, V. Fakhraee, Preconcentration and determination of trace amounts of Cd<sup>2+</sup> using multiwalled carbon nanotubes by solid phase extraction-flame atomic absorption spectrometry, *Int. J. ChemTech Res.* 3 (2011) 1628-1634;
- [163] S. Tajik, M. A. Taher, A new sorbent of modified MWCNTs for column preconcentration of ultra trace amounts of zinc in biological and water samples, *Desalination* 278 (2011) 57-64;
- [164] S. Ghaseminezhad, D. Afzali, M.A. Taher, Flame atomic absorption spectrometry for the determination of trace amount of rhodium after separation and preconcentration onto modified multiwalled carbon nanotubes as a new solid sorbent, *Talanta* 80 (2009) 168-172;



- 
- [165] S. A. Kosa, G. Al-Zhrani, M. A. Salam, Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 159–168;
- [166] M. Soylak, Y. E. Unsal, Use of multiwalled carbon nanotube disks for the SPE of some heavy metals as 8-hydroxyquinoline complexes, *J. AOAC Int.* 94 (2011) 1297-1303;
- [167] M. Ghaedi, P. Mokhtari, M. Montazerzohori, A. Asghari, M. Soylak, Multiwalled carbon nanotube impregnated with bis(5-bromosalicylidene)-1,3-propanediamine for enrichment of Pb<sup>2+</sup> ion, *J. Ind. Eng. Chem.*, w druku, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.027>;
- [168] M. Soylak, Z. Topalak, Multiwalled carbon nanotube impregnated with tartrazine: Solid phase extractant for Cd(II) and Pb(II), *J. Ind. Eng. Chem.*, w druku, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.017>;
- [169] M. Tuzen, K. O. Saygi, C. Usta, M. Soylak, *Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions, *Bioresource Technol.* 99 (2008) 1563–1570;
- [170] A. Tobiasz, S. Walas, A. S. Hernández, H. Mrowiec, Application of multiwall carbon nanotubes impregnated with 5-dodecylsalicylaldoxime for on-line copper preconcentration and determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* 96 (2012) 89–95;
- [171] Y. Liu, Y. Li, X. P. Yan, Preparation, Characterization, and Application of L-Cysteine Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes as a Selective Sorbent for Separation and Preconcentration of Heavy Metals, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1536–1543;
- [172] R. Van Grieken, A. Markowicz (2001) *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Second Edition, CRC Press, dostęp przez <http://books.google.pl/>;
- [173] J. Sherman, Theoretical Derivation of Fluorescent X-ray Intensities from Mixtures, *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 283-306;
- [174] T. Shiraiwa, N. Fujino, Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent x-ray spectrochemical analysis, *Jpn. J. Appl. Phys.* 5 (1966) 886–899;
- [175] P. M. Van Dyck, S. B. Török, R. E. Van Grieken, Enhancement effect in X-ray fluorescence analysis of environmental samples of medium thickness, *Anal. Chem.* 58 (1986) 1761-1766;
- [176] F. He, P. J. Van Espen, Enhancement effect in X-ray fluorescence analysis of environmental samples of medium thickness, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2237-2244;
- [177] D. Węgrzynek, B. Holyńska, T. Pilarski, The fundamental parameter method for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of intermediate thickness samples with the use of monochromatic excitation, *X-Ray Spectrom.* 22 (1993) 80-85;
- [178] D. Laguitton, M. Mantler, LAMA 1 – a general Fortran program for quantitative X-ray fluorescence analysis, *Adv. X-Ray Anal.* 20 (1977) 515-528;
- [179] R. Sitko, Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than ‘infinite thickness’: Difficulties and possibilities, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 1161–1172;
- [180] E. Marguá, R. Van Grieken, C. Fontás, M. Hidalgo, I. Queralt, Preconcentration Methods for the Analysis of Liquid Samples by X-Ray Fluorescence Techniques, *Appl. Spectrosc.* 45 (2010) 179–205;
- [181] R. Sitko, B. Zawisza (2012), *Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry*, InTech;
- [182] Y. P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications, *Accounts Chem. Res.* 35 (2002) 1096-1104;
- [183] I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon* 43 (2005) 3124–3131;

- 
- [184] K. Kuwana, K. Saito, Modeling CVD synthesis of carbon nanotubes: Nanoparticle formation from ferrocene, *Carbon* 43 (2005) 2088–2095;
- [185] C. P. Deck, K. Vecchio, Growth mechanism of vapor phase CVD-grown multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 43 (2005) 2608–2617;
- [186] K. Kuwana, K. Saito, Modeling ferrocene reactions and iron nanoparticle formation: Application to CVD synthesis of carbon nanotubes *P. Combust. Inst.* 31 (2007) 1857–1864;
- [187] Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle, R. L. D. Whitby, S. V. Mikhalovsky, The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of insitu generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions, *Carbon* 47 (2009) 73–79;
- [188] Internetowa baza IR: <http://www.spec-online.de/>;
- [189] H. Kitamura, M. Sekido, H. Takeuchi, M. Ohno, The method for surface functionalization of single-walled carbon nanotubes with fuming nitric acid, *Carbon* 49 (2011) 3851–3856;
- [190] H. P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40 (2002) 145–149;
- [191] Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle, R. I. D. Whitby, S. V. Mikhalovsky, The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of insitu generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions, *Carbon* 47 (2009) 73–79;
- [192] A. Belén González-Guerrero, E. Mendoza, E. Pellicer, F. Alsina, C. Fernández-Sánchez, L. M. Lechuga, Discriminating the carboxylic groups from the total acidic sites in oxidized multi-wall carbon nanotubes by means of acid–base titration, *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008) 256–259;
- [193] B. Scheibe, E. Borowiak-Palen, R. J. Kalenczuk, Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes — preparation and characterization, *Mater. Charact.* 61 (2010) 185–191;
- [194] S. L. Goertzen, K. D. Theriault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, H. A. Andreas, Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination, *Carbon* 48 (2010) 1252–1261;
- [195] A. M. Oickle, S. L. Goertzen, K. R. Hopper, Y. O. Abdalla, H. A. Andreas, Standardization of the Boehm titration. Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant, *Carbon* 48 (2010) 3313–3322;
- [196] I. I. Salame, T. J. Bandosz, Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm and Potentiometric Titrations, *J. Colloid Sci.* 240 (2001) 252–258;
- [197] I. I. Fasfous, E. S. Radwan, J. N. Dawoud, Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the sorption of tetrabromobisphenol A on multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7246–7252;
- [198] K. Pyrzyńska, M. Bystrzejewski, Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles, *Colloids Surf., A* 362 (2010) 102–109;
- [199] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer for analysis of conventional and micro-samples: Preliminary assessment, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 436–441;
- [200] X-ray Wavelengths and two-theta tables, Philips, Holland X-ray Application Laboratory;
- [201] S. Lee, Z. Zhang, X. Wang, L. D. Pfefferle, G. L. Haller, Characterization of multi-walled carbon nanotubes catalyst supports by point of zero charge, *Catal. Today* 164 (2011) 68–73;
- [202] F. J. Millero, D. J. Hawke, Ionic interactions of divalent metals in natural waters, *Mar. Chem.* 40 (1992) 19–48;

- 
- [203] F. J. Millero, Solubility of Fe(III) in seawater, *Earth Planet. Sci. Lett.* 154 (1998) 323–329;
- [204] Visual Minteq 3.0 - program symulujący obecność form jonów w wodzie w zależności od środowiska, © 2010 KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/index.html>;
- [205] ACD/ChemSketch 2012 (wersja 14.01, 17-09-2013) - program do rysowania wzorów strukturalnych związków chemicznych, © 1994-2013 Advanced Chemistry Development, Inc.;
- [206] D. S. Rajawat, A. Kardam, S. Srivastava, S. P. Satsangee, Nanocellulosic fiber-modified carbon paste electrode for ultra trace determination of Cd (II) and Pb (II) in aqueous solution, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2012) 3068–3076;
- [207] D. Liu, Y. Tao, K. Li, J. Yu, Influence of the presence of three typical surfactants on the adsorption of nickel (II) to aerobic activated sludge, *Bioresour. Technol.* 126 (2012) 56–63;
- [208] B. Wionczyk, W. Apostoluk, Solvent extraction of chromium(III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds. Part I, *Hydrometallurgy* 72 (2004) 185–193;
- [209] E. Almeida, V. F. Nascimento Filho, E. P. E. Valencia, R. M. Cunha e Silva, Concentrations of Fe, Cu and Zn in rum by EDXRF using APDC preconcentration, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252 (2002) 541–544;
- [210] I. Narin, M. Soylak, Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration–flame atomic absorption spectrometry combination, *Anal. Chim. Acta* 493 (2003) 205–212;
- [211] V. Orescanin, L. Mikelic, S. Lulic, M. Rubcic, Determination of Cr(III) and Cr(VI) in industrial and environmental liquid samples by EDXRF method, *Anal. Chim. Acta* 527 (2004) 125–129;
- [212] R. E. Rivas, I. López-García, M. Hernández-Córdoba, Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 329–333;
- [213] N. M. Najafi, H. Tavakoli, R. Alizadeh, S. Seidi, Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 670 (2010) 18–23;
- [214] Praca zbiorowa pod red. P. Konieczki i J. Namieśnika (2007), Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, WNT Warszawa;
- [215] B. W. Wenclawiak, M. Koch, E. Hadjicostas (2004), *Quality Assurance In Analytical Chemistry – training and teaching*, Springer;
- [216] J. Minczewski, Z. Marczenko (2012), *Chemia Analityczna Tom 2: Chemiczne metody analizy ilościowej*, PWN Warszawa;
- [217] Zalecenia EPA dot. Jakości wody pitnej w USA - Drinking Water Contaminants - <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>;
- [218] World Health Organization - Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/);
- [219] Dyrektywa UE dot. Jakości wody pitnej - The Drinking Water Directive (DWD), Council Directive 98/83/EC, [http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/index_en.html);
- [220] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, [http://www.sgpk.pl/Skladniki/rozp\\_m\\_zdr.pdf](http://www.sgpk.pl/Skladniki/rozp_m_zdr.pdf);
- [221] P. Pohl, W. Zyrnicki, Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 468 (2002) 71–79.