



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

Title: Modyfikowany tlenek grafenu w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości metali ciężkich

Author: Paulina Janik

Citation style: Janik, Paulina. (2018). Modyfikowany tlenek grafenu w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości metali ciężkich. 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
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIWERSYTET ŚLĄSKI
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego



Rozprawa doktorska

**Modyfikowany tlenek grafenu w zateżaniu
i oznaczaniu śladowych ilości metali ciężkich**

mgr Paulina Janik

Promotor: Prof. dr hab. Rafał Sitko

Katowice 2018

*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi
Prof. dr hab. Rafałowi Sitko za cenne sugestie i uwagi merytoryczne,
cierpliwość i wyrozumiałość oraz za wszelką pomoc udzieloną
w trakcie realizacji niniejszej pracy.*

*Pragnę również podziękować wszystkim Pracownikom
Zakładu Chemii Analitycznej Instytutu Chemii Uniwersytetu
Śląskiego w Katowicach za okazaną pomoc oraz życzliwość.*

Dziękuję także moim Bliskim za nieustanne wsparcie oraz motywację.

Spis treści

1. Streszczenie	5
1. Summary.....	6
2. Wykaz skrótów stosowanych w pracy	7
3. Wstęp.....	8
4. Cel pracy.....	9
5. Część literaturowa.....	10
5.1. Budowa i metody otrzymywania tlenku grafenu.....	10
5.2. Modyfikacje tlenku grafenu	12
5.3. Właściwości adsorpcyjne tlenku grafenu i jego pochodnych	14
5.3.1. Adsorpcja jonów metali na tlenku grafenu.....	14
5.3.2. Adsorpcja jonów metali na chemicznie zmodyfikowanym tlenku grafenu	18
5.3.3. Adsorpcja jonów metali na fizycznie zmodyfikowanym tlenku grafenu	20
5.3.4. Adsorpcja jonów metali na nanokompozytach tlenku grafenu	21
5.3.5. Porównanie adsorbentów	24
5.4. Zastosowanie tlenku grafenu i jego pochodnych w nieorganicznej analizie śladowej	25
5.4.1. Zastosowanie nanomateriałów opartych na tlenku grafenu w ekstrakcji do fazy stałej	25
5.4.2. Zastosowanie nanomateriałów opartych na tlenku grafenu w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej.....	28
5.5. Techniki instrumentalne stosowane w pracy	31
5.5.1. Atomowa spektrometria optyczna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP–OES).31	
5.5.2. Atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS)	35
5.5.3. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (XRF).....	40
5.6. Walidacja metody analitycznej.....	47
6. Część eksperymentalna	53
6.1. Aparatura i odczynniki chemiczne	53
6.2. Synteza tlenku grafenu i jego pochodnych	56
6.3. Badania struktury i składu chemicznego tlenku grafenu i jego pochodnych	58
6.4. Badanie sorpcji jonów metali na otrzymanych nanomateriałach	65
6.4.1. Wpływ pH.....	65
6.4.2. Wpływ objętości i czasu mieszania	74
6.4.3. Wyznaczenie pojemności adsorpcyjnej	79
6.5. Opracowanie procedur analitycznych opartych na ekstrakcji do mikro-fazy stałej z wykorzystaniem zsyntetyzowanych nanomateriałów	82
6.5.1. Metoda zateżania jonów metali ciężkich i specjacji arsenu z połączona z wykorzystaniem GO-SH i techniką TXRF	83
6.5.2. Metoda zateżania jonów Pb(II) połączona z wykorzystaniem GO-1N i techniką ET–AAS	90

6.5.3. Metoda zaęężania jonów Cr(VI) połączone z wykorzystaniem GO-1N i techniką EDXRF.....	93
7. Podsumowanie i wnioski końcowe	97
8. Literatura	98
9. Załączniki	110
9.1. Curriculum vitae.....	110
9.2. Dorobek naukowy	111

1. Streszczenie

Tlenek grafenu (GO) należy do nanomateriałów węglowych, które w ostatnich latach cieszą się dużym zainteresowaniem w chemii analitycznej. Swą popularność zawdzięcza imponującą właściwością adsorpcyjnym, które wynikają z jego dużej powierzchni właściwej oraz licznych grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu. Utworzone na powierzchni GO tlenowe grupy funkcyjne odpowiadają za kompleksowanie jonów metali. GO nie wykazuje jednak selektywnych właściwości adsorpcyjnych. Z tego względu aby zwiększyć jego selektywność konieczna jest modyfikacja jego struktury.

W ramach rozprawy doktorskiej zsyntetyzowano chemicznie zmodyfikowany GO, który następnie wykorzystano do opracowania nowych procedur analitycznych umożliwiających oznaczanie jonów metali. Nowe adsorbenty oparte na GO tj.: GO-SH, GO-1N, GO-2N i GO-3N otrzymano w wyniku przyłączenia do jego powierzchni silanów zawierających odpowiednio grupy tiolowe oraz różną liczbę grup aminowych. Strukturę i skład chemiczny uzyskanych pochodnych GO przebadano techniką skaningowej mikroskopii elektronowej, spektroskopii fotoelektronów oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Kolejnym etapem badań było sprawdzenie właściwości adsorpcyjnych otrzymanych nanomateriałów względem jonów metali. W tym celu przebadano wpływ pH, objętości próbki i czasu adsorpcji. Następnie wyznaczono pojemności adsorpcyjne otrzymanych pochodnych dla wybranych jonów metali.

Uzyskane nanomateriały, dzięki doskonałej rozpraszalności w roztworach wodnych, zastosowano w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) do zatężania wybranych jonów metali. W niniejszej pracy do oznaczania jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), As(III) i As(V) zaadsorbowanych na GO-SH wykorzystano technikę rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF) uzyskując granice wykrywalności na poziomie 0,054–0,11 ng mL⁻¹, natomiast śladowe ilości jonów Pb(II) oraz Cr(VI) po ich wcześniejszym zatężeniu na powierzchni GO-1N oznaczano odpowiednio techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (ET–AAS) oraz techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF) uzyskując granice wykrywalności równe odpowiednio 0,009 oraz 0,17 ng mL⁻¹. Opracowane procedury analityczne zostały zastosowane do analizy próbek wód z jeziora oraz wody rzecznej, wodociągowej i morskiej.

1. Summary

Graphene oxide (GO) is one of the most interesting carbon nanomaterials that have been used in analytical chemistry in recent years. Such an interest in GO can be explained by its excellent adsorptive properties, which result from its large surface area and presence of functional groups containing oxygen atoms, i.e. carbonyl, hydroxyl and epoxy ones. Oxygen-functional groups on the surface of GO are responsible for metal ions complexation. Unfortunately, GO is not selective toward metal ions. Therefore, in order to improve the selectivity of GO, it is necessary to modify its structure.

The aim of the PhD thesis was the synthesis of chemically modified GO that can be used for the development of new analytical procedures enabling determination of metal ions. New adsorbents such as GO-SH, GO-1N, GO-2N i GO-3N were prepared through grafting silanes containing thiol and different number of amino groups on the GO surface, respectively. They were characterized by scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray fluorescence spectrometry. In the next step adsorptive properties of nanomaterials were investigated. The parameters such as pH, sample volume and contact time between analytes and adsorbent were evaluated. Then, the maximum adsorption capacity of the GO derivatives were determined.

Due to excellent dispersibility of developed GO-based nanomaterials in water, they were applied in dispersive micro-solid phase extraction (DMSPE) for preconcentration of metal ions. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) was used for determination of Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II) and Pb(II) ions adsorbed on the GO-SH surface. The proposed procedure allows achieving low detection limits ranging from 0.054–0.11 ng mL⁻¹. The GO-1N was applied for preconcentration of Pb(II) and Cr(VI) ions. In that case electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS) and energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) were used as detection techniques which allowed to obtain very low detection limits, i.e. 0.009 and 0.17 ng mL⁻¹ for Pb(II) and Cr(VI), respectively. The developed methods were successfully applied for the analysis of lake, river, tap and sea water.

2. Spis skrótów stosowanych w pracy

Skrót	Termin polskojęzyczny	Termin anglojęzyczny
AAS	Atomowa spektrometria absorpcyjna	Atomic Absorption Spectrometry
APTES	3-aminopropylotrietoksylian	3-aminopropyltriethoxysilane
DMSPE	Dyspersyjna ekstrakcja do mikro-fazy stałej	Dispersive Micro-Solid Phase Extraction
EDXRF	Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii	Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
EPA	Agencja Ochrony Środowiska	Environmental Protection Agency
ET-AAS	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
F-AAS	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu	Flame atomic absorption spectrometry
GO	Tlenek grafenu	Graphene Oxide
ICP-OES	Atomowa spektrometria optyczna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjne	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
MPTMS	3-merkaptopropylotrimetoksylian	3-mercaptopropyltrimethoxysilane
rGO	Zredukowany tlenek grafenu	Reduced Graphene Oxide
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa	Scanning Electron Microscopy
SEM/EDS	Skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego	Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
SPE	Ekstrakcja do fazy stałej	Solid Phase Extraction
TMSPDETA	N ¹ -(3-trimetoksylopropylo)dietylenotriamina	N ¹ -(3-trimethoxylpropyl)diethylenetriamine
TMSPEDA	N-[3-(trimetoksylopropylo)etylenodiamina	N-(3-trimethoxylpropyl)ethylenediamine
TXRF	Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z całkowitym odbiciem promieniowania	Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry
WDXRF	Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją długości fali	Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence
WHO	Światowa Organizacja Zdrowia	World Health Organization
XPS	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego	X-ray Diffraction
XRF	Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna	X-Ray Fluorescence

3. Wstęp

Działalność człowieka wywiera coraz większy wpływ na środowisko naturalne. Rosnąca ilość zanieczyszczeń, pochodzących głównie z przemysłu ciężkiego i rolnictwa, zakłóca jego naturalną równowagę oraz stwarza poważne zagrożenie dla prawidłowego rozwoju wszystkich organizmów żywych. Z tego względu konieczne jest stałe monitorowanie poziomu zanieczyszczeń dostających się do środowiska. Jest to poważne wyzwanie, z którym od lat zmagają się analitycy.

Analiza śladowa zanieczyszczeń, które przedostają się do wody, gleby czy pożywienia stwarza wiele trudności. Bezpośrednie oznaczanie śladowych zawartości zanieczyszczeń w tego typu próbkach stanowi poważny problem ze względu na zbyt niski poziom stężeń analitów, możliwość występowania różnego rodzaju interferencji matrycowych, a także niedostateczną czułość wielu technik instrumentalnych. Z tego względu przed oznaczaniem zalecane jest wstępne oddzielenie analitów od składników matrycy i ich zatężenie. Proces wstępnego przygotowania próbki do analizy stanowi najbardziej czasochłonny i podatny na błędy etap procedury analitycznej. Niemniej jednak jest on często stosowany ze względu na istotną poprawę czułości i selektywności oznaczeń.

Spośród standardowych technik izolowania i zatężania analitów takich jak: strącanie i współstrącanie, ekstrakcja, wymiana jonowa, elektroosadzanie, destylacja, jedną z najczęściej stosowanych technik jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE). Obecnie w związku z rozwojem tzw. „zielonych” technologii, wykorzystuje się coraz częściej jej zminiaturyzowany wariant tj. dyspersyjną ekstrakcję do mikro-fazy stałej (DMSPE). Technika ta charakteryzują się prostotą i szybkością wykonania, ograniczonym zużyciem odczynników chemicznych, niskim kosztem oraz łatwością sprzęgania z różnymi technikami chromatograficznymi i spektroskopowymi.

Odpowiedni wybór adsorbentu decyduje o efektywności procesu zatężenia i/lub oddzielania analitów techniką DMSPE. Właściwie dobrany materiał adsorpcyjny powinien zapewniać możliwie jak najlepszy odzysk oraz wysoki współczynnik zatężenia. W DMSPE równie ważna jest dobra rozpraszalność adsorbentu w badanej próbce. W osiągnięciu takich rezultatów bardzo dobrze sprawdzają się nanomateriały węglowe, w tym głównie grafen, tlenek grafenu (GO) oraz ich pochodne.

4. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było:

- synteza nowych adsorbentów na bazie tlenku grafenu zmodyfikowanego silanami zawierającymi grupy aminowe i tiolowe;
- przebadanie właściwości adsorpcyjnych otrzymanych nanomateriałów w stosunku do wybranych jonów metali;
- opracowanie metod oznaczania śladowych ilości wybranych jonów metali technikami spektroskopowymi po ich uprzednim zateżeniu za pomocą DMSPE z wykorzystaniem chemicznie zmodyfikowanego tlenku grafenu.

5. Część literaturowa

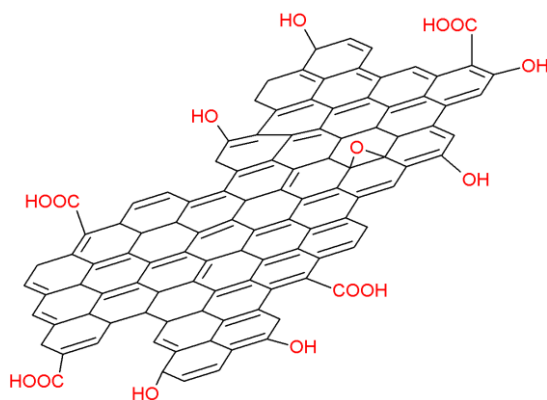
5. 1. Budowa i metody otrzymywania tlenku grafenu

Od roku 2004 grafen stał się przedmiotem intensywnych badań naukowców na całym świecie. Pierwszymi, którym udało się wyizolować tę nową alotropową odmianę węgla, byli Geim i Novoselov [1]. Grafen zbudowany jest z pojedynczej warstwy atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 . Jego strukturę przypominającą wyglądem plaster miodu tworzą atomy węgla połączone w pierścienie heksagonalne.

Wyjątkowa budowa grafenu nadaje mu niezwykle właściwości fizykochemiczne, stabilność chemiczną i termiczną, wytrzymałość mechaniczną, odporność na korozję, dużą powierzchnię właściwą [2,3], dzięki którym może on znaleźć praktyczne zastosowanie m.in.: w energetyce i optoelektronice [4], do produkcji akumulatorów litowo-jonowych [5] i superkondensatorów [6] oraz w medycynie [7].

Ogromna powierzchnia właściwa grafenu (wartość teoretyczna wynosi $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [8]) oraz sześciokątne ułożenie atomów węgla sprawiają, że materiał ten charakteryzuje się dużą zdolnością adsorpcyjną. Stwarza to dodatkową możliwość zastosowania grafenu w chemii analitycznej jako adsorbentu do oddzielania i/lub zatężania śladowych ilości analitów. Jego wielopierścieniowa aromatyczna struktura oraz duża liczba zdelokalizowanych elektronów π sprzyja adsorpcji związków organicznych. Jony metali obecne w próbkach w formie uwodnionej lub jako kompleksy połączone z prostymi anionami nie są jednak adsorbowane na powierzchni arkuszy grafenu. Adsorpcja możliwa jest dopiero po przeprowadzeniu jonów w kompleksy o właściwościach hydrofobowych. Fakt ten poważnie ogranicza zdolności adsorpcyjne grafenu względem jonów metali ciężkich. Doskonałym rozwiązaniem powyższego problemu jest chemiczna modyfikacja arkuszy grafenu poprzez utworzenie na jego powierzchni tlenowych grup funkcyjnych. Otrzymujemy wówczas nowy nanomateriał, którym jest tlenek grafenu (GO).

GO (Rys. 1) powstaje w wyniku utlenienia grafenu. Na skutek tego procesu dochodzi do zniszczenia nienasyconej struktury grafenu oraz do zmiany hybrydyzacji poszczególnych atomów węgla z sp^2 do sp^3 . W efekcie na arkuszach grafenu zostają utworzone liczne grupy funkcyjne zawierające atomy tlenu. Najczęściej są to grupy hydroksylowe ($-\text{OH}$), epoksydowe ($-\text{O}-$), karbonylowe ($-\text{C}=\text{O}$) oraz karboksylowe ($-\text{COOH}$).



Rys. 1. Budowa tlenku grafenu [9].

GO najczęściej otrzymuje poprzez chemiczne utlenienie wysokiej czystości grafitu. Synteza dzieli się na dwa etapy. W pierwszym etapie w wyniku reakcji utleniania uzyskuje się tlenek grafitu, który następnie poddawany jest procesowi eksfoliacji. Jest to ważny moment w syntezie GO, ponieważ prowadzi do rozdzielania utlenionych warstw grafitu do pojedynczych arkuszy. Najczęściej eksfoliację przeprowadza się w rozpuszczalnikach takich jak: woda, glikol etylenowy, tetrahydrofuran (THF), N,N-dimetyloformamid (DMF) z wykorzystaniem fali ultradźwiękowych [10,11].

Brodie jako pierwszy zsyntetyzował GO w wyniku utlenienia grafitu mieszaniną KClO_4 i dymiącego HNO_3 [12]. Staudenmaier zmodyfikował tą metodę wprowadzając dodatkowo do układu stężony H_2SO_4 [13]. Obecnie proces utleniania grafitu zwykle przeprowadza się metodą Hummersa-Offemana przy użyciu KMnO_4 w środowisku stężonego H_2SO_4 [14]. Zazwyczaj metoda ta jest dodatkowo modyfikowana poprzez dodawanie różnych ilości reagentów, obniżenie bądź podwyższenie temperatury czy poprzez zmianę czasu trwania poszczególnych etapów syntezy [15,16]. Głównymi zaletami metody Hummersa-Offemana są m.in. duża wydajność procesu oraz stosunkowo niski koszt produkcji na dużą skalę.

5.2. Modyfikacje tlenku grafenu

Duża liczba tlenowych grup funkcyjnych utworzonych na powierzchni GO decyduje o jego doskonałych właściwościach adsorpcyjnych w stosunku do jonów metali. Z drugiej strony daje ogromne możliwości do modyfikacji jego struktury, dzięki czemu możliwe jest otrzymywanie nowych, bardziej selektywnych względem wybranych jonów metali adsorbentów. Metody funkcjonalizacji powierzchni GO można podzielić na kowalencyjne i niekowalencyjne oraz prowadzące do utworzenia odpowiednich nanokompozytów GO.

Modyfikacja powierzchni GO przez oddziaływania kowalencyjne może być prowadzona w różny sposób m.in. poprzez substytucje nukleofilową, addycję elektrofilową czy w wyniku kondensacji [7,17,18].

Głównymi miejscami dla substytucji nukleofilowej są grupy epoksydowe i karboksylowe GO. Substytucja nukleofilowa zachodzi na skutek reakcji pomiędzy grupami epoksydowymi GO a grupami aminowymi zastosowanego modyfikatora organicznego posiadającego wolną parę elektronów. Do takich związków należą m.in.: wszystkie rodzaje amin alifatycznych i aromatycznych, aminokwasy, biocząsteczki zakończone grupami aminowymi, silany, enzymy, polimery czy ciecze jonowe. W przypadku grup karboksylowych przed substytucją konieczna jest ich aktywacja np. chlorkiem tionylu (SOCl_2), 1-etylo-3-(3-dimetyloamino-propylo)karbodiimidem (EDC), N,N-dicykloheksylokarbodiimidem (DCC) czy heksafluorofosforanem 2-(7-aza-1-benzotriazol-1-ilo)-1,1,3,3-tetrametylouroniowym (HATU) [5].

Substytucja elektrofilowa na powierzchni GO zachodzi z udziałem atomu wodoru, który jest wymieniany na reagent elektrofilowy. Przykładem tego typu reakcji jest przyłączenie ferrocenu do powierzchni GO. Reakcja ta zachodzi w środowisku bezwodnika octowego w temperaturze pokojowej [19].

Do kowalencyjnej funkcjonalizacji GO zalicza się również reakcje kondensacji, które prowadzą m.in. do utworzenia wiązania amidowego i/lub estrowego wiązania kwasu karbaminowego odpowiednio pomiędzy grupami karboksylowymi i hydroksylowymi GO a związkami modyfikatorów. Poprzez mechanizm reakcji kondensacji do funkcyjnych grup GO mogą być przyłączane takie związki jak: izocyjaniiny, diizocyjaniiny, oktadecyloamina (ODA), tetrametyloetylodiamina (TMEDA), amina zakończona glikolem polietylenowym (PEG-NH₂), chitosan (CS), β -cyklodekstryna (β -CD), poli(alkohol winylowy) (PVA), amina funkcjonalizowana porfiryń (TPP-NH₂), adenina, cysteina [17].

W przypadku funkcjonalizacji GO metodami niekowalencyjnymi wykorzystuje się różnego typu oddziaływania, głównie oddziaływania Van der Waalsa, $\pi - \pi$, zdolność do tworzenia wiązań wodorowych oraz możliwość powstawania wiązań koordynacyjnych i oddziaływań elektrostatycznych [7, 20]. Podczas tego typu modyfikacji struktura GO pozostaje nienaruszona. Funkcjonalizację powierzchni GO metodami niekowalencyjnymi można przeprowadzić m.in. poprzez: impregnację polimerami takimi jak: polibutadien (PBA), sól sodowa sulfonianu polistyrenu (PSS), sulfonowana polianilina (SPANI) [17]; oddziaływanie z porfirynami lub cząsteczkami biologicznie aktywnymi np. DNA czy peptydami [21]; adsorpcję substancji powierzchniowo czynnych [22,23] oraz impregnację polimerowymi cieczami jonowymi [17].

GO stanowi również podstawę do otrzymywania funkcjonalnych materiałów zwanych nanokompozytami. Powstają one na skutek połączeń GO z tlenkami metalu.

Praktyczne zastosowanie w chemii analitycznej GO zmodyfikowanego powyższymi metodami zostanie omówione w następnym rozdziale.

5.3. Właściwości adsorpcyjne tlenku grafenu i jego pochodnych

5.3.1. Adsorpcja jonów metali na tlenku grafenu

Tlenek grafenu wydaje się być idealnym adsorbentem. Bardzo dobre właściwości adsorpcyjne GO wynikają nie tylko z jego ogromnej powierzchni, ale również z obecności licznych tlenowych grup funkcyjnych (30% składu GO mogą stanowić atomy tlenu) [9]. Ich występowanie powoduje, że GO zyskuje charakter hydrofilowy (w porównaniu do grafenu), dzięki czemu łatwo ulega dyspersji w wodzie. Oprócz tego zwiększają one odległość międzywarstwową, co znacząco ogranicza tendencję do aglomeracji arkuszy GO, dzięki czemu tworzy on stabilne zawiesiny koloidalne. Grupy te mogą skutecznie wiązać jony metali, ponieważ zawierają atomy tlenu posiadające wolną parę elektronową, która uczestniczy w tworzeniu wiązania koordynacyjnego. Adsorpcja może również zachodzić na skutek oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy metalem a powierzchnią GO.

pH roztworu jest jednym z kluczowych parametrów wpływających na efektywność adsorpcji. Z jednej strony pH roztworu wpływa na ładunek powierzchniowy adsorbentu, natomiast z drugiej strony rzutuje na formę, w jakiej jon metalu występuje w badanej próbce. W środowisku o pH ok. 3,9 [24–27] powierzchnia GO jest obojętna. Wraz ze wzrostem pH rośnie ładunek ujemny na jego arkuszach wskutek jonizacji grup tlenowych, co w konsekwencji prowadzi do wzmocnienia oddziaływań pomiędzy jonem metalu a GO. Z drugiej jednak strony prowadzenie procesu adsorpcji w zbyt alkalicznym środowisku może być niekorzystne z uwagi na to, że metale mogą wytrącać się w postaci wodorotlenków bądź przybierać formy anionowe. Zatem aby uzyskać wysoką wydajność adsorpcji konieczne jest bardzo staranne dobranie pH środowiska. W Tabeli 1 przedstawiono dane literaturowe dotyczące adsorpcji jonów metali na GO.

Tabela 1. Przegląd literaturowy adsorpcji jonów metali na GO.

Metal	pH	q_{max}, mg g⁻¹	Model izoterm adsorpcji	Literatura
Cr(VI)	3,0	65	Langmuir	[28]
Co(II)	6,0	68	Langmuir	[29]
Ni(II)	5,7	62	Langmuir	[30]
	6,0	178	–	[31]
Cu(II)	5,0	47	Langmuir	[32]
	5,0	294	Langmuir	[24]
	5,7	73	Langmuir	[30]
	5,3	118	Freundlich	[33]
Sr(II)	6,5	272	Freundlich	[34]
Zn(II)	5,0	345	Langmuir	[24]
	7,0	246	Langmuir	[35]
Pd(II)	5,0	98	Langmuir	[36]
Cd(II)	5,7	84	Langmuir	[30]
	6,0	106	Langmuir	[29]
	5,0	530	Langmuir	[24]
Cs(I)	3,0	180	Langmuir	[37]
	7,0	465		
	12,0	528		
Au(III)	5,0	146	Langmuir	[36]
Pb(II)	5,0	1119	Langmuir	[24]
	6,0	842	Langmuir	[25]
	6,8	328	Langmuir	[38]
	5,6	227	Langmuir	[39]
U(VI)	5,0	98	Langmuir	[26]
	4,0	299	Langmuir	[40]
	4,5	1330	Langmuir	[41]
	5,0	116	Freundlich	[34]
Eu(III)	5,0	760	Freundlich	[34]
	6,0	175	Langmuir	[27]
Th(IV)	1,4	252	Langmuir	[42]
	2,6	215	Langmuir	[43]
	3,0	55	Langmuir	[44]
Am(III)	3,5	35	Freundlich	[34]

GO jest doskonałym adsorbentem zarówno dla metali ciężkich jak i dla metali ziem rzadkich [24–44]. Jako nośnik wykazuje imponujące właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów: Cr(VI), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II), Au(III), Pb(II), U(VI) i Eu(III) [24–36,38–41]. Są one znacznie wyższe od wartości uzyskanych dla nanorurek węglowych [45]. Warto również zaznaczyć, że adsorpcja prowadzona w wyższych temperaturach dodatkowo większa pojemność adsorpcyjną GO [25–27,29,36,40–44].

Optymalnym pH, które sprzyja adsorpcji jonów metali ciężkich jest zakres 4–7. Wyjątek stanowią jony Cr(VI), Th(IV) i Am(III), które w środowisku kwasowym (pH<3,9) w postaci anionowej są zatrzymywane przez sprotonowane grupy funkcyjne GO. Adsorpcja jonów metali na powierzchni GO ma charakter chemiczny i zachodzi w sposób spontaniczny. Do opisu adsorpcji jonów metali na GO są stosowane modele izoterm Langmuira [46,47] i Freundlicha [48]:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (5.3.1.1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5.3.1.2)$$

gdzie:

q_{max} – maksymalna masa substancji, która może być zaadsorbowana na jednostkę masy adsorbentu [mg g^{-1}];

q_e – masa zaadsorbowanej substancji [mg g^{-1}];

C_e – stężenie równowagowe substancji [mg L^{-1}];

K_L – stała izotermi Langmuira określająca entalpię adsorpcji [L mg^{-1}];

K_F – stała izotermi Freundlicha opisująca zdolność adsorpcyjną [$\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{g}^{-1}$];

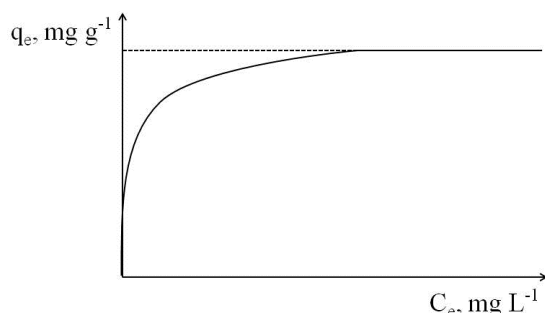
n – stała izotermi Freundlicha określająca intensywność adsorpcji, związana z niejednorodnością energetyczną.

Równanie izotermi Langmuira (5.3.1.1) dobrze opisuje adsorpcję chemiczną. Zostało ono wyprowadzone w oparciu o następujące założenia [49]:

- na powierzchni stałego adsorbentu występuje określona liczba tzw. centrów aktywnych, czyli miejsc na których zachodzi proces adsorpcji;
- każde miejsce aktywne może adsorbować tylko jedną cząsteczkę, co oznacza, że na powierzchni adsorbentu powstaje monomolekularna warstwa;
- cząsteczki zaadsorbowane na centrach aktywnych nie oddziałują wzajemnie na siebie;
- w trakcie procesu adsorpcji ustala się równowaga dynamiczna, czyli w jednostce czasu tyle samo cząsteczek ulega adsorpcji co desorpcji;
- oddziaływania adsorbent–adsorbat powinny być na tyle silne, aby zaadsorbowane cząsteczki nie mogły się przemieszczać po powierzchni adsorbentu;
- ciepło adsorpcji jest stałe dla każdego centrum aktywnego, tzn. że powierzchnia adsorbentu jest energetycznie jednorodna (homogeniczna).

Wykres izotermi Langmuira (Rys. 2) przedstawia zależność pomiędzy ilością zaadsorbowanej substancji a jej stężeniem. W zakresie małych stężeń adsorpcja analitu rośnie

proporcjonalnie do stężenia, po czym osiąga wartość stałą, ponieważ zgodnie z teorią następuje wysycenie miejsc aktywnych.



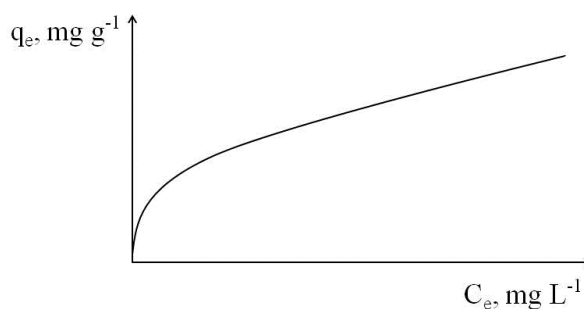
Rys. 2. Izoterma adsorpcji Langmuira.

Stałe K_L i q_{max} w równaniu Langmuira można wyznaczyć na podstawie danych doświadczalnych przekształcając równanie (5.3.1.1) do linowej postaci:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (5.3.1.3)$$

gdzie: parametr $\frac{1}{q_{max}}$ odpowiada wyrazowi wolnemu równania regresji liniowej (punkt przecięcia z osią rzędnych), natomiast stała K_L jest wyliczona z nachylenia krzywej regresji liniowej $\frac{1}{q_{max} \cdot K_L}$ w oparciu o znajomość wartości q_{max} .

Równanie Freundlicha (5.3.1.2) jest równaniem empirycznym, pozbawionym teoretycznego uzasadnienia. Z przebiegu izotermi Freundlicha (Rys. 3) można zauważyć, że nie występuje wysycenie powierzchni adsorbentu. W przeciwieństwie do izotermi Langmuira zaadsorbowane cząstki pierwszej warstwy oddziałują wzajemnie ze sobą oraz z cząstkami tworzącymi kolejne warstwy. Są to m.in. oddziaływania typu Van der Waalsa czy oddziaływania wodorowe. Izoterma Freundlicha opisuje adsorpcję fizyczną.



Rys. 3. Izoterma adsorpcji Freundlicha.

Wyznaczenie stałych izoterm Freundlicha jest możliwe po przekształceniu równania (5.3.1.2) do postaci liniowej przez obustronne zlogarytmowanie:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.3.1.4)$$

Otrzymana wówczas wartość $\frac{1}{n}$ odpowiada współczynnikowi kierunkowemu równania regresji liniowej, natomiast $\log K_F$ jest równy wyrazowi wolnemu w równaniu regresji liniowej (punkt przecięcia z osią rzędnych).

5.3.2. Adsorpcja jonów metali na chemicznie zmodyfikowanym tlenku grafenu

Chemiczna (kowalencyjna) modyfikacja GO należy do najczęściej przeprowadzanych metod funkcjonalizacji powierzchni GO. Pierwszej takiej modyfikacji dokonano w 2006 roku [50]. Polegała ona na przyłączeniu związków izocyjanianowych do grup hydroksylowych i karboksylowych GO. Dzięki temu pozyskano materiał, który łatwo ulegał dyspersji w polarnych rozpuszczalnikach aprotowych.

Od kilku lat dużą popularnością cieszą się związki modyfikatorów zawierające w swej strukturze ugrupowania aminowe ($-\text{NH}_2$) lub imidowe ($-\text{NH}$). Grupy te, ze względu na obecność wolnej pary elektronowej należącej do atomu azotu, łatwo reagują między innymi z grupami epoksydowymi GO. W skutek tego procesu dochodzi do utworzenia wiązania amidowego. Reakcję tą można przeprowadzić w środowisku wodnym w temperaturze pokojowej. Mogą w niej uczestniczyć m.in.: alifatyczne i aromatyczne aminy (cysteamina [51], etylenodiamina-EDA [52,53]), aminokwasy: L-cysteina (L-Cys) [54], glicyna (Gly) [55,56], kwas glutaminowy (L-Glu) [57] oraz biocząsteczki i polimery zakończone grupami aminowymi takie jak: chitosan (CS) [36,58], polianilina (PANI) [59], polietylenoimina (PEI) [60], rozgałęziona polietylenoimina (HPEIs) [61], chlorowodorek poli(alliloaminy) (PAH) [62], polipirol (Ppy) [63,64] oraz poliuretan (PU) [65].

Do chemicznej funkcjonalizacji GO stosuje się również proces silanizacji [66]. Jest on prowadzony zazwyczaj w środowisku rozpuszczalnika organicznego (DMF, etanol, toluen), w warunkach bezwodnych, w zakresie temperatur 65–100°C. Silanizacja polega na przyłączeniu do powierzchni GO związków krzemoorganicznych (silanów) na skutek utworzenia kowalencyjnego wiązania typu Si–O–C pomiędzy ugrupowaniami typu Si–OH i C–OH pochodzącymi odpowiednio od silanu i GO. Zaletą silanów jako modyfikatorów są ich bardzo dobre właściwości kompleksujące, wynikające z obecności różnych grup

funkcyjnych, dzięki którym tworzą stabilne połączenia z jonami metali. Przykładami tego typu związków są: oligomeryczny 3-aminopropylotrietoksylan (PAS) [67], 3-aminopropylotrietoksylan (APTES) [68] oraz trioctowy kwas N-trimetoksylilopropylowy etylenodiamina (EDTA-silane) [38,69].

Metody kowalencyjne pozwalają również osadzić na arkuszach GO polimery takie jak: poli(alkohol winylowy) (PVA), poli(N-izopropylakrylamid) (PNIPAM), poli(fluorek winylidenu) (PVDF), dzięki czemu polepszeniu ulegają ich właściwości mechaniczne, elektryczne i termiczne [5]. W Tabeli 2 przedstawiono dane literaturowe dotyczące adsorpcji metali na chemicznie zmodyfikowanym GO, który pozyskano zgodnie z powyżej omówionymi metodami.

Tabela 2. Przegląd literaturowy adsorpcji jonów metali na chemicznie zmodyfikowanym GO.

Metal	Adsorbent	Modyfikator	pH	q_{\max} , mg g ⁻¹	Literatura
Cr(VI)	Chitosan/GO	Chitosan	3,0	310	[58]
	PEI-GO ¹	PEI	2,0	540	[60]
	GO/Ppy composite ²	Ppy	3,0	497	[61]
Ni(II)	GO-Gly ³	Gly	6,0	37	[55]
Cu(II)	Chitosan/GO	Chitosan	6,0	424	[58]
	PAH-GO composite ⁴	PAH	6,0	349	[62]
	GO-N ⁵	APTES	7,0	103	[68]
	GO-EDTA ⁶	EDTA-silane	5,0	108	[69]
Pd(II)	CSGO ⁷	CS	3,0–4,0	217	[36]
Au(III)	CSGO	CS	3,0–5,0	1077	[36]
Hg(II)	L-cysteine-EGO ⁸	L-Cys	5,5–7	79	[54]
	PANI-rGO ⁹	PANI	4,0	1000	[59]
Pb(II)	GO-SH ¹⁰	Cysteamine	6,0	250	[51]
	PS-GO ¹¹	EDA	7,5	228	[52]
	L-Glu/GO ¹²	L-Glu	5,0	513	[57]
	Chitosan/GO	Chitosan	6,0	461	[58]
	GO-HPEI gels ¹³	HPEIs	5,8	439	[61]
	GO-PAS ¹⁴	PAS	4,0–5,0	313	[67]
	GO-EDTA	EDTA-silane	6,8	479	[38]
	GO-EDTA	EDTA-silane	3,0	455	[69]
U(VI)	GO/Ppy composite	Ppy	5,0	147	[64]

PEI-GO¹: tlenek grafenu zmodyfikowany polietylenoiminą; GO/Ppy composite²: kompozyt tlenku grafenu zmodyfikowany polipirolem; GO-Gly³: tlenek grafenu modyfikowany glicyną; PAH-GO⁴ composite: kompozyt tlenku grafenu zmodyfikowanego chlorowodorkiem poli(alliloaminy); GO-N⁵: tlenek grafenu zmodyfikowany 3-aminopropylotrietoksylanem; GO-EDTA⁶: tlenek grafenu zmodyfikowany trioctowym kwasem N-trimetoksylilopropylowy etylenodiaminy; CSGO⁷: tlenek grafenu zmodyfikowany chitosanem; L-cysteine-EGO⁸: eksfoliowany tlenek grafenu zmodyfikowany L-cysteiną; PANI-rGO⁹: zredukowany tlenek grafenu zmodyfikowany polianiliną; GO-SH¹⁰: tlenek grafenu zmodyfikowany cysteaminą; PS-GO¹¹: tlenek grafenu zmodyfikowany polistyrenem poprzez etylenodiaminę; L-Glu/GO¹²: tlenek grafenu modyfikowany kwasem L-glutaminowym; GO-HPEI gels¹³: tlenek grafenu zmodyfikowany rozgałęzioną polietylenoiminą; GO-PAS¹⁴: tlenek grafenu zmodyfikowany oligomerycznym 3-aminopropylotrietoksylanem.

Uzyskane metodami kowalencyjnymi pochodne GO charakteryzują się dobrą selektywnością. Zmodyfikowane chemicznie materiały mogą posiadać znacznie większą pojemność adsorpcyjną niż GO. Dla przykładu pojemność adsorpcyjna GO względem jonów Au(III) w środowisku pH 3,0–5,0 wynosi 146 mg g⁻¹, podczas gdy 1 g nośnika CSGO adsorbuje aż 1076 mg jonów Au(III) [36]. Z kolei GO-PANI wykazuje niemal dwukrotnie wyższą zdolność adsorpcyjną (1000 mg g⁻¹) w stosunku do jonów Hg(II) niż GO (515 mg g⁻¹) [59]. Ponadto poprzez chemiczną modyfikację powierzchni GO możliwe jest otrzymanie odpornych na efekty matrycowe adsorbentów, które mogą być stosowane w analizie próbek środowiskowych [52,56].

5.3.3. Adsorpcja jonów metali na fizycznie zmodyfikowanym GO

Stosunkowo niewielka ilość publikacji dowodzi, że zmodyfikowany fizycznie GO nie jest powszechnie wykorzystywany jako adsorbent jonów metali. Słabe oddziaływania odpowiedzialne za modyfikację powierzchni GO powodują, że nośnik ten nie jest stabilny, co znacząco ogranicza możliwość jego wielokrotnego użycia. W Tabeli 3 zaprezentowano dane literaturowe odnoszące się do adsorpcji jonów metali na zmodyfikowanym fizycznie GO.

Tabela 3. Przegląd adsorpcji jonów metali na fizycznie zmodyfikowanym GO.

Metal	Adsorbent	Modyfikator	pH	q _{max} mg g ⁻¹	Literatura
Cr(VI)	TOA-GO ¹	TAO	2,5	233	[70]
Cu(II)	GO/L-Trp ²	L-Trp	4,0	588	[71]
Pb(II)	GO-L-Trp	L-Trp	5,0	222	[71]

TOA-GO¹: tlenek grafenu zmodyfikowany trioctyloaminą; GO/L-Trp²: tlenek grafenu zmodyfikowany L-tryptofanem.

Za przyłączenie do powierzchni GO cząsteczek trioctyloaminy (TOA) oraz L-tryptofanu (L-Trp) odpowiadają oddziaływania niekowalencyjne. W przypadku TOA jest to wiązanie wodorowe typu H–N, jakie tworzy się pomiędzy aminą a grupami funkcyjnymi GO. Natomiast przyłączenie cząsteczki L-Trp umożliwia silne oddziaływanie typu $\pi - \pi$ pomiędzy układami aromatycznymi obydwu układów. Zaletą zsyntetyzowanych materiałów są ich bardzo dobre właściwości adsorpcyjne względem jonów Cr(VI), Cu(II) i Pb(II). Doskonale efekty dało zmodyfikowanie powierzchni GO cząsteczkami L-Trp. W przypadku jonów Cu(II) efektywność adsorpcji wzrosła aż pięciokrotnie.

5.3.4. Adsorpcja jonów metali na nanokompozytach tlenku grafenu

W chemii analitycznej znalazły również zastosowanie nanokompozyty utworzone w oparciu o połączenia tlenek metalu/GO. Najczęściej stosowanym nanokompozytem jest magnetyczny GO, czyli Fe₃O₄/GO. Otrzymuje się go w wyniku chemicznego współstrącania jonów Fe(II) i Fe(III) w środowisku alkalicznym na powierzchni GO [72]. Poza Fe₃O₄ na GO osadzane mogą być również inne tlenki metali takie jak: MnO₂, TiO₂, ZrO₂. Przykłady praktycznego zastosowania nanokompozytów GO w adsorpcji jonów metali przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Przegląd literaturowy adsorpcji jonów metali na nanokompozytach GO.

Metal	Nanokompozyt	Modyfikator	pH	q _{max} , mg g ⁻¹	Literatura
Sr(II)	M-GO ¹		6,5	14	[73]
	Fe ₃ O ₄ /GO		5,0	38	[74]
Cs(I)	Fe ₃ O ₄ /GO		5,0	16	[74]
	PB/Fe ₃ O ₄ /GO ²	PB	7,0	44	[75]
Cr(VI)	Fe ₃ O ₄ /GO		4,5	32	[76]
Cr(III)	DIL-Fe ₃ O ₄ /GO ³	DIL	6,0	29	[77]
Cr(VI)	CGM ⁴	Chitosan	3,0	82	[78]
Cr(VI)	Fe ₃ O ₄ /mTiO ₂ /GO ⁵	TiO ₂	2,0	118	[79]
Mn(II)	MGO ⁶		5,5	17	[80]
Fe(III)	MGO		5,5	43	[80]
Co(II)	Fe ₃ O ₄ -GO ⁷		6,8	13	[81]
	Fe ₃ O ₄ /GO		6,5	1,3	[82]
	M-GO		6,5	17	[73]
⁶⁰ Co	TiO ₂ /GO ⁸		6,0	110	[83]
Ni(II)	Fe ₃ O ₄ /GO		6,5	1,6	[82]
	DIL-Fe ₃ O ₄ /GO	DIL	6,0	18	[77]
Cu(II)	Fe ₃ O ₄ /GO		6,5	6,6	[82]
	GO/Fe ₃ O ₄ @MBT ⁹	MBT	6,0	156	[84]
	EDTA-Fe ₃ O ₄ -GO ¹⁰	EDTA	5,1	301	[85]
	MGO/β-CD ¹¹	β-CD	5,5	31	[86]
Zn(II)	GO-TiO ₂		5,6	45–89	[87]
As(III)	GO-ZrO(OH) ₂ ¹²		3–9	95	[88]
As(V)			5–11	85	
As(III)	Fe ₃ O ₄ -RGO ¹³		7,0	5,3–5,8	[89]
As(V)				10–13	
As(III)	Fe ₃ O ₄ -GO		7,0	85	[90]
As(V)				38	
Se(IV)	GO-TiO ₂		6,0	3,8	[91]
Se(IV)	Fe ₃ O ₄ -GO		6–7	24	[92]
Se(VI)				15	

Tabela 4. cd.

Metal	Nanokompozyt	Modyfikator	pH	q _{max} , mg g ⁻¹	Literatura
Cd(II)	Fe ₃ O ₄ -GO		6,0	91	[93]
	Fe ₃ O ₄ /GO		6,5	1,6	[82]
	GO-TiO ₂		5,6	65–72	[87]
	GO/Fe ₃ O ₄ @MBT	MBT	6,0	164	[84]
	GO-Fe ₃ O ₄ -DETA ¹⁴	DETA	5,5	60	[94]
	DIL-Fe ₃ O ₄ /GO	DIL	6,0	25	[77]
	M-Fe ₃ O ₄ -GO ¹⁵	MPTES	5-7	125	[95]
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -GO ¹⁶	TMOS	7,1	167	[96]
Sb(III)	QFGO ¹⁷		7,0	2,0	[97]
Re(VII)	ZrO ₂ @rGO ¹⁸		4,0	44	[98]
Pb(II)	Fe ₃ O ₄ /GO		6,5	9,7	[82]
	HMO@GO ¹⁹	HMO	5,0	554	[99]
	GO-TiO ₂		5,6	45–66	[87]
	GO/Fe ₃ O ₄ @MBT	MBT	6,0	179	[84]
	GO-Fe ₃ O ₄ -DETA	DETA	5,5	172	[94]
	MCGO ²⁰	Chitosan	5,0	80	[100]
	DIL-Fe ₃ O ₄ /GO	DIL	6,0	48	[77]
	EDTA-Fe ₃ O ₄ -GO	EDTA	4,2	508	[85]
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -GO	TMOS	7,1	333	[96]
	Hg(II)	GO-MNP ²¹	FMNP	5,0	17
EDA-Fe ₃ O ₄ /GO ²²		EDA	5,3	127	[102]
MGO@PTh ²³		PTh	6,5	1,0	[103]
EDTA-Fe ₃ O ₄ -GO		EDTA	4,1	268	[85]
U(VI)	Fe ₃ O ₄ /GO		5,5	69	[104]
	AMGO ²⁴	DETA	5,9	141	[105]
	MnO ₂ -Fe ₃ O ₄ -rGO ²⁵	MnO ₂	6,0	95	[106]
	EDTA-Fe ₃ O ₄ -GO	EDTA	5,5	277	[107]
Au(III)	Fe ₃ O ₄ -GO		4,0	192	[108]
	Fe ₃ O ₄ -GO		2,0	9,8	[109]
Eu(III)	Fe ₃ O ₄ -GO		4,5	70	[110]

M-GO¹: magnetyczny tlenek grafenu; PB/Fe₃O₄/GO²: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany błękitem pruskim; DIL-Fe₃O₄/GO³: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany cieczą jonową; CGM⁴: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany chitosanem; Fe₃O₄/mTiO₂/GO⁵: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany tlenkiem tytanu(IV); MGO⁶: magnetyczny tlenek grafenu; Fe₃O₄-GO⁷: magnetyczny tlenek grafenu; TiO₂/GO⁸: tlenek grafenu zmodyfikowany tlenkiem tytanu(IV); GO/Fe₃O₄@MBT⁹: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany 2-merkaptobezotiazolem; EDTA-Fe₃O₄-GO¹⁰: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany kwasem etylenodiaminotetraoctowym; MGO/β-CD¹¹: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany β-cyklodekstrynami; GO-ZrO(OH)₂¹²: tlenek grafenu zmodyfikowany oksywodorotlenkiem cyrkonu; Fe₃O₄-RGO¹³: magnetyczny zredukowany tlenek grafenu; GO-Fe₃O₄-DETA¹⁴: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany dietylenotriaminą; M-Fe₃O₄-GO¹⁵: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany 3-merkaptopropylotrimetoksylanem; Fe₃O₄@SiO₂-GO¹⁶: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany tetrametoksy-silanem; QFGO¹⁷: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany piaskiem kwarcowym; ZrO₂@rGO¹⁸: zredukowany tlenek grafenu zmodyfikowany tlenkiem cyrkonu; HMO@GO¹⁹: tlenek grafenu zmodyfikowany uwodnionym tlenkiem manganu(IV); MCGO²⁰: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany chitosanem; GO-MNP²¹: nanocząstki magnetycznego tlenku grafenu; EDA-Fe₃O₄/GO²²: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany etylenodiamią; MGO@PTh²³: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany politiofenem; AMGO²⁴: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany dietylenotriaminą; MnO₂-Fe₃O₄-rGO²⁵: magnetyczny zredukowany tlenek grafenu zmodyfikowany tlenkiem manganu(IV).

Możliwość modyfikacji powierzchni GO tlenkami metali pozwala na izolowanie, a następnie zateżanie śladowych ilości jonów metali ciężkich [76–103], metali alkalicznych [73–75], metali szlachetnych [108,109] oraz pierwiastków ziem rzadkich [110]. Znakomicie sprawdzają się w analizie próbek o złożonej matrycy [111] oraz analizie specjacyjnej jonów arsenu [88–90] i selenu [92]. Wśród tej grupy nanomateriałów największym zainteresowaniem cieszy się magnetyczny nanokompozyt GO ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$). Nieustannie opracowywane są kolejne modyfikacje tego nośnika mające na celu poprawę jego właściwości adsorpcyjnych. Zazwyczaj opierają się one na wbudowaniu do układu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ związków takich jak: chitosan [78,100], sferyczna krzemionka [96], silany [85,95,107], aminy alifatyczne [94,102,105], β -cyklodekstryny [86], ciecze jonowe [77] czy drugi tlenek metalu np.: TiO_2 i MnO_2 [79,106]. Zasadność dodatkowej modyfikacji magnetycznego nanokompozytu GO najlepiej potwierdzają przeprowadzone do tej pory badania. W ramach przykładu przyłączona do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ amina alifatyczna (DETA) znacznie poprawia pojemność adsorpcyjną złoża dla jonów Pb(II) z $9,71 \text{ mg g}^{-1}$ do wartości $172,41 \text{ mg g}^{-1}$ [94]. Natomiast w przypadku chemicznej modyfikacji silanem typu EDTA oraz chitosanem zdolności adsorpcyjne otrzymanych adsorbentów w stosunku do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ wzrastają odpowiednio dwu- oraz trzykrotnie [107,100]. Inną równie ważną zaletą nanokompozytu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ jest możliwość jego zastosowania w magnetycznej ekstrakcji do fazy stałej (MSPE). Polega ona na wprowadzeniu magnetycznego adsorbentu do wodnego roztworu zawierającego anality. W trakcie procedury próbka jest mieszana, co przyspiesza adsorpcję analitu na powierzchni nośnika. Następnie adsorbent wraz z zaadsorbowanymi analitami oddzielany się od zawiesiny za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego (np. magnesu). W kolejnym etapie anality wymywa się ze złoża odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem i oznacza ilościowo wybraną techniką instrumentalną. Do najważniejszych zalet techniki MSPE zalicza się m.in.: wyeliminowanie etapu wirowania lub sączenia próbki oraz szybkie i łatwe oddzielenie adsorbentu od roztworu próbki przy pomocy zewnętrznego pola magnetycznego [112,113].

5.3.5. Porównanie adsorbentów

Nie można jednoznacznie stwierdzić, która z trzech metod modyfikacji tlenku grafenu (chemiczna, fizyczna, osadzenie tlenku metalu na powierzchni) jest najlepsza. Każdy z otrzymanych adsorbentów posiada swoje specyficzne zalety, które są przez chemików umiejętnie wykorzystywane do adsorpcji śladowych ilości jonów metali ciężkich. Z doniesień literaturowych wynika, że modyfikacja przez tworzenie wiązań chemicznych oraz osadzanie tlenków metali na arkuszach GO daje bardziej stabilne i odporne na czynniki zewnętrzne złoża w porównaniu do tych, które otrzymujemy poprzez niekowalencyjne oddziaływanie. Ma to bezpośrednie przełożenie na ilość publikacji dotyczących metod zateżniania jonów metali ciężkich z udziałem tego typu adsorbentów.

Istotna jest też kwestia regeneracji złoża. W obecnych czasach, kiedy istotny nacisk kładzie się na aspekty ekologiczne, perspektywa wielokrotnego zastosowania danego nośnika do izolowania analitów wyznacza jakość tego materiału. Gorsze właściwości wykazuje GO modyfikowany fizycznymi metodami. Nośniki typu: Trp-GO i L-Glu-GO dają dobrą powtarzalność uzyskanych wyników odpowiednio dla trzech i pięciu powtórzeń. Natomiast nanokompozyty na bazie GO oraz adsorbenty uzyskane w wyniku chemicznej modyfikacji GO z reguły posiadają lepsze zdolności regeneracyjne, przykładowo: GO/Ppy, PANI/rGO, Fe₃O₄/GO oraz Fe₃O₄-GO są stabilne chemicznie do sześciu [64], siedmiu [59], ośmiu [74] i dziesięciu [92] cykli typu adsorpcja analitu–regeneracja złoża.

5.4. Zastosowanie tlenku grafenu i jego pochodnych w nieorganicznej analizie śladowej

Nanomateriały węglowe, do których zaliczamy jedno- i wielościennie nanorurki węglowe, grafen i GO należą obecnie do jednych z najczęściej stosowanych adsorbentów w technikach ekstrakcyjnych. Zyskały one duże zainteresowanie dzięki bardzo dobrym właściwościom adsorpcyjnym. Spośród nanomateriałów węglowych najlepsze zdolności adsorpcyjne w stosunku do jonów metali wykazuje GO. Zaletą GO jest fakt, że anality mogą być adsorbowane z obydwu stron arkusza, podczas gdy na utlenionych nanorurkach węglowych proces ten może jedynie zachodzić na zewnętrznych ścianach. Pozwala to na stosowanie dużo mniejszych ilości tego adsorbentu w porównaniu do utlenionych nanorurek węglowych. Z tego względu obecne kierunki badań skupiają się w głównej mierze na wykorzystaniu GO i jego pochodnych jako efektywnych adsorbentów do oddzielania i/lub zateżenia m.in. śladowych ilości analitów nieorganicznych występujących w żywności, w próbkach środowiskowych oraz biologicznych [114].

5.4.1. Zastosowanie nanomateriałów opartych na tlenku grafenu w ekstrakcji do fazy stałej.

Ekstrakcja do fazy stałej polega na zaadsorbowaniu analitu na adsorbencie, a następnie na jego elucji przy zastosowaniu odpowiedniego rozpuszczalnika. Efektywność rozdzielania tą techniką zależy głównie od rodzaju adsorbentu i eluentu. Odpowiednio dobrany materiał adsorpcyjny powinien gwarantować uzyskanie jak najlepszego odzysku oraz wysokiego współczynnika zateżenia. Ponadto powinien charakteryzować się dobrą selektywnością. Należy dobrać go w taki sposób, aby wykazywał silniejsze oddziaływanie z analitem niż rozpuszczalnikiem czy matrycą próbki. Z kolei właściwie dobrany eluent powinien posiadać większe powinowactwo do analitu niż adsorbent. Proces ekstrakcji do fazy stałej przeprowadza się najczęściej w kolumnie wypełnionej stałym adsorbentem. W przypadku nieorganicznej analizy śladowej takimi adsorbentami są różnego typu nanomateriały otrzymane na bazie GO. W Tabeli 5 przedstawiono praktyczne zastosowanie nanomateriałów opartych na GO do zateżenia jonów metali techniką SPE.

Tabela 5. Przegląd literaturowy dotyczący zastosowania nanomateriałów opartych na GO do zateżania jonów metali techniką SPE.

Metal	Adsorbent / masa, mg	pH	Zakres liniowości, $\mu\text{g L}^{-1}$	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	EF	RSD, %	Matryca	Technika	Lit.
Ni(II) Pb(II)	GO/ 20	6,0	5-85 7-260	1,4 2,1	95 102,5	3,8 4,1	Ścieki z rafinerii, woda stosowana w rolnictwie, woda ze studni	F-AAS	[115]
Co(II) Ni(II)	GO/ 30	6,0	3-215000 2-220000	0,25 0,18	250	2,4 2,1	Woda mineralna i źródłana, liście czarnej herbaty, pomidory	F-AAS	[116]
Mn(II) Fe(III) Cu(II)	GO/ 30	6,0	0,02-3,50 0,02-3,10 0,01-2,60	0,49 0,37 0,06	280	1,3 1,5 1,8	Wody, szpinak, mocz, krew	F-AAS	[117]
Pb(II)	GO-SBA-15 ¹ / 30	5,0	10-2000	0,91	15	3,8	Wody środowiskowe	FI-SCGD-AES ²	[118]
Cu(II) Pb(II)	GO-SiO ₂ ³ / 200	5,5	1-160 2-200	0,084 0,27	250 200	0,87 1,0	Wody środowiskowe	F-AAS	[119]
Cd(II) Pb(II)	Dithizone-GO ⁴ / 100	6,0	–	0,15 0,1	–	1,6 1,9	Żywności: ryż, pszenica, liście herbaty, ziemniaki, kapusta, sałata	F-AAS	[120]
Cu(II) Pb(II)	GO@Ex.Perlite ⁵ / 100	4,0	–	0,027 1,53	50 6	–	Woda wodociągowa, owocowe napoje gazowane	HR-CS-FAAS ⁶	[121]
Cu(II) Pb(II) La(III) Ce(III) Eu(III) Dy(III) Yb(III)	TiO ₂ -GO ⁷ / 50	5,0	1-1000 10-1000 1-1000 1-1000 0,5-1000 1-1000 1-1000	0,48 2,64 0,41 0,24 0,13 0,26 0,21	10	6,4 9,8 8,6 3,2 5,6 4,5 6,2	Wody środowiskowe, osady denne	ICP-OES	[122]
Pb(II)	PS-GO ⁸ / 100	7,5	–	2,3	400	<5	Woda rzeczna i wodociągowa, próbki żywności	F-AAS	[123]
Hg(II)	rGO-SEP ⁹ / 30	7,0	0,5-80	0,14	50	2,1-6,3	Woda wodociągowa	ASV ¹⁰	[124]
Cd(II)	GO-EDA ¹¹ / 100 GO-TETA ¹² / 100	7,0	–	0,005 0,005	333 417	1,5 2,2	Woda rzeczna, morska i wodociągowa	F-AAS	[125]
Pb(II)	GO-EDA / 100 GO-TETA / 100	7,0	–	1,1 0,9	333 417	1,2 1,7	Woda rzeczna, morska i wodociągowa	F-AAS	[125]

GO-SBA-15¹: mezoporowata krzemionka zmodyfikowana tlenkiem grafenu; FI-SCGD-AES²: atomowa spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym generowanym w kontakcie z roztworem elektrolitu tak zwaną ciekłą katodą sprzężoną z analizą przepływową; GO-SiO₂³: sferyczna krzemionka zmodyfikowana tlenkiem grafenu; Dithizone-GO⁴: tlenek grafenu zmodyfikowany ditizonem; GO@Ex.Perlite⁵: tlenek grafenu zmodyfikowany perlitem ekspandowanym; HR-CS-FAAS⁶: wysokorozdzielcza płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna z ciągłym źródłem promieniowania; TiO₂-GO⁷: tlenek grafenu zmodyfikowany tlenkiem tytanu; PS-GO⁸: tlenek grafenu zmodyfikowany polistyrenem; rGO-SEP⁹: zredukowany tlenek grafenu zmodyfikowany białkiem pochodzącym z jajka; ASV¹⁰: anodowa voltamperometria stripingowa; GO-EDA¹¹: tlenek grafenu zmodyfikowany etylenodiaminą; GO-TETA¹²: tlenek grafenu zmodyfikowany trietylenotetraaminą.

Główną zaletą procedur zaprezentowanych w Tabeli 5 jest dobra precyzja, świadczy o tym niska wartość wyznaczonych względnych odchyłeń standardowych (RSD). Warto również zwrócić uwagę na wysokie wartości otrzymanych współczynników zateżenia, ponieważ w bezpośredni sposób przyczyniają się one do obniżenia uzyskanych granic wykrywalności oznaczanych analitów. Oprócz tego ważną cechą zastosowanych nanomateriałów jest możliwość ich wielokrotnego użycia, w niektórych przypadkach na tym samym złożu, po przeprowadzeniu wcześniej regeneracji, proces zateżania analitu można wykonać aż 50 razy [118,121,123].

Zastosowanie nanomateriałów opartych na GO w klasycznej SPE może przysparzać pewne trudności o czym świadczy stosunkowo niewielka ilość artykułów [115–125] w tym temacie. Jest to związane z niewielkimi rozmiarami nanomateriałów, które mogą być wymywane ze złoża kolumny lub prowadzić do jej zablokowania w skutek wnikania w pory spieku. Dodatkowo na skutek silnych oddziaływań typu $\pi - \pi$ występujących pomiędzy pojedynczymi arkuszami GO, może dochodzić do agregacji cząsteczek, co w rezultacie prowadzi do obniżenia właściwości adsorpcyjnych [9]. Problemy te rozwiązano przez chemiczne osadzenie płatków GO na powierzchni sferycznej krzemionki (SiO_2). Metoda ta opiera się na chemicznej modyfikacji cząstek sferycznej krzemionki aminowymi związkami organicznymi, poprzez które przyłączono arkusze GO [118,126,127].

Poważną konkurencją dla klasycznej SPE stanowi jej zminiaturyzowana odmiana. Jest nią mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (SPME). Technika ta w porównaniu do klasycznej SPE spełnia podstawowe zasady „zielonej chemii”, ponieważ umożliwia analizę bardzo małych objętości próbek, znacznie redukuje zużycie toksycznych rozpuszczalników oraz skraca czas wykonywanych czynności. W technice SPME anality ekstrahowane są do fazy stacjonarnej, która pokrywa zazwyczaj włókno stalowe lub wykonane ze stopionej krzemionki. Głównie stosuje się ją do zateżania i wyodrębniania lotnych lub nielotnych związków organicznych [128,129]. W przypadku nieorganicznej analizy śladowej swoje praktyczne zastosowanie znalazła mikroekstrakcja poprzez membranę do fazy stałej (HF-SMPE). Zateżanie analitów zachodzi wewnątrz włókna ekstrakcyjnego. W opracowanej procedurze analitycznej zateżanie jonów: Mn(II), Ni(II), Cu(II), Co(II) i Pb(II) zachodzi wewnątrz polipropylenowego włókna, które wypełniono GO z przyłączoną do niego sferyczną krzemionką [130].

5.4.2. Zastosowanie nanomateriałów opartych na tlenku grafenu w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej

Dyspersyjna ekstrakcja do mikro-fazy stałej (DMSPE) polega na bezpośrednim wprowadzeniu do roztworu analitu niewielkich ilości stałego adsorbentu. Proces adsorpcji zachodzi wówczas równomiernie w całej objętości analizowanej próbki. Ułatwia to natychmiastową interakcję adsorbentu z oznaczanym analitem, w efekcie czego skraca się czas ustalenia równowagi zachodzącej reakcji [131]. Następnie próbka jest sączona przez filtry membranowe. Po czym wymywa się anality ze złoża lub przeprowadza ich bezpośrednie oznaczanie przy użyciu odpowiednich technik instrumentalnych.

Tlenek grafenu i jego pochodne bardzo dobrze sprawdzają się jako adsorbenty w DMSPE. Dzięki swej dużej powierzchni właściwej posiadają bardzo dobre pojemności adsorpcyjne względem jonów metali. Ich mocno pofałdowane i elastyczne arkusze zapewniają doskonałą rozpraszalność w roztworach wodnych, co umożliwia doskonały kontakt z analizowanym roztworem, a tym samym daje możliwość szybkiego osiągnięcia stanu równowagi chemicznej. Takie zalety GO i jego pochodnych pozwalają na stosowanie ich mikrogramowych ilości do zateżania badanych jonów metali. W Tabeli 6 przedstawiono dane literaturowe dotyczące wykorzystania nanomateriałów na bazie GO do zateżania jonów metali techniką DMSPE.

Tabela 6. Przegląd literaturowy dotyczący zastosowania nanomateriałów na bazie GO do zateżenia jonów metali techniką DMSPE.

Metal	Adsorbent / masa, mg	pH	Czas adsorpcji, min	Objętość próbki, mL	Zakres liniowości, $\mu\text{g L}^{-1}$	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	EF	Matryca	Technika	Lit.
Co(II) Ni(II) Cu(II) Zn(II) Pb(II)	GO/ 0,5	5,0	5	50	5-100 5-100 5-100 10-100 5-100	0,5 0,7 1,5 1,8 1,4	–	Wody środowiskowe	EDXRF	[132]
Cr(III) Cd(II) Pb(II)	GO/ 0,21	6,0	1	1,5	0,039-2,33 0,015-0,95 0,24-15,6	0,012 0,005 0,035	15	Woda rzeczna, mocz, ślina	ET-AAS	[133]
Cr(III) Co(II) Ni(II) Cu(II) Zn(II) Pb(II)	GO/ 0,2	8,0	15	≤ 50	2-150	0,25 0,09 0,07 0,08 0,10 0,15	–	Wody	EDXRF	[134]
Au(III) Pt(IV)	GO/ 25	2,5	15 59	50	–	8,0 6,0	–	Wody	WDXRF	[135]
Fe(III) Co(II) Ni(II) Cu(II) Zn(II) Pb(II)	GO-EDA / 2,0	8,0	5	50	2,0-40	0,07 0,10 0,07 0,08 0,06 0,10	–	Wody środowiskowe	EDXRF	[53]
Cr(III) Zn(II) Cu(II)	GO-Gly / 0,25	6,0	10	50	1-150	0,15 0,07 0,08	–	Wody	EDXRF	[56]
Co(II) Ni(II) Cu(II) Cd(II) Pb(II)	Fe ₃ O ₄ -GO / 6	6,5	7	50	1-150	0,016 0,046 0,395 0,038 0,157	–	Mocz i osocze	ICP-MS ¹	[136]
Au(III)	Fe ₃ O ₄ -GO / 30	4,0	10	25	0,02-500	0,005	–	Woda rzeczna, morska i wodociągowa	MP-AES ²	[137]
Tl(I)	Fe ₃ O ₄ -GO / 50	6,0	10	100	0,15-4,0	0,012	6500	Woda morska, wodociągowa, ścieki	GF-AAS ³	[138]
Pb(II)	Fe ₃ O ₄ @GO @PI ⁴ / 45	6,0	15	500	0,8-400	0,25	140	Ryby morskie, ślimaki	F-AAS	[139]
Al(III)	GO-YAR-MC ⁵ / 90	6,0	16	50	100-2500	5,0	50	Wody środowiskowe	F-AAS	[140]
Cd(II) Pb(II)	GO-Fe ₃ O ₄ -DETA ⁶ / 20	5,5	10	≤ 450 ≤ 500	1,40-120 1,35-110	0,40 0,38	150 167	Wody i warzywa	F-AAS	[141]

Tabela 6. cd.

Metal	Adsorbent / masa, mg	pH	Czas adsorpcji, min	Objętość próbki, mL	Zakres liniowości, $\mu\text{g L}^{-1}$	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	EF	Matryca	Technika	Lit.
Cr(III)	DIL-MGO ⁷	6,0	4	50	2,6-75	0,742	200	Leki	F-AAS	[77]
Ni(II)	/ 40				1-100	0,2				
Cu(II)					6,5-50	1,811				
Cd(II)					1,1-15	0,2325				
Pb(II)					3,5-150	0,923				
Co(II)	MGO-	6,0	5	10	–	1,18	37	Woda morską	F-AAS	[142]
Ni(II)	DVB-VA ⁸					1,37	37	i gruntowa,		
Cu(II)	/ 100					2,34	38	ostra papryka,		
Cd(II)						0,37	40	pieprz czarny,		
Pb(II)						2,39	39	konopie		
Hg(II)	GO-MC ⁹	6,5	10	100	0,12-80	0,12	80	Woda morską,	CV-	[143]
	/ 60							wodociągowa	AAS ¹⁰	
Cd(II)	Fe ₃ O ₄ @GO	6,0	1	≤250	0,4-150	0,12	250	Woda morską	F-AAS	[144]
	NSs ¹¹							i rzeczna,		
	/ 20							marchew,		
								sałata, tytoń		
Au(III)	GO-	3,0	10	50	2,5-25000	0,065	160	Wody, ścieki,	ICP-OES	[145]
Pd(II)	MnFe ₂ O ₄ ¹²	4,0			2,0-25000	0,076	160	rudy		
Ag(I)	/ 50	4,0			1,0-25000	0,045	140			

ICP-MS¹: Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie; MP-AES²: atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie mikrofalowej; GF-AAS³: atomowa spektrometria absorpcyjna ze wzbudzeniem w piecu grafitowym Fe₃O₄@GO@PI⁴: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany poliimidem; GO-YAR-MC⁵: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany chitosanem i żółcią alizarynową R; GO-Fe₃O₄-DETA⁶: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany dietylotriaminą; DIL-MGO⁷: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany cieczą jonową; MGO-DVB-VA⁸: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany poli(octanem winylu z kopolimerem diwinylobenzenu); GO-MC⁹: magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany chitosanem; CV-AAS¹⁰: atomowa spektrometria absorpcyjna z techniką zimnych par; Fe₃O₄@GO NSs¹¹: nanosferyczny magnetyczny tlenek grafenu; GO-MnFe₂O₄¹²: tlenek grafenu zmodyfikowany ferrytem manganu.

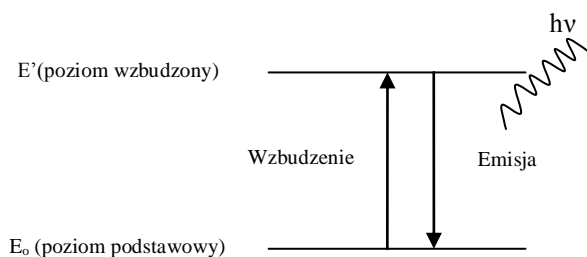
Analizując dane zawarte w Tabeli 6 można wyciągnąć kilka istotnych wniosków. Proces zateżenia jonów metali ciężkich w oparciu o technikę DMSPE zachodzi bardzo szybko, a stan równowagi chemicznej zostaje osiągnięty w kilkanaście minut. Technika DPMSE może być dedykowana zarówno dla próbek o małych objętościach (najczęściej jest to objętość 50 mL) jak i dla większych objętości. Dzięki możliwości efektywnego wymywania analitu ze złoża do roztworów o niewielkich objętościach (maksymalnie kilka mL) możliwe jest uzyskanie wysokich współczynników zateżenia. Ponadto DMSPE pozwala na uniknięcie typowych problemów spotykanych w klasycznej SPE, takich jak: wymywanie złoża z kolumny SPE, zatykanie się kolumn, stosowanie stosunkowo dużej ilości rozpuszczalników i wody, czasochłonność procedury.

5.5. Techniki instrumentalne stosowane w pracy

5.5.1. Atomowa spektrometria optyczna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP–OES)

Podstawy teoretyczne techniki ICP–OES

Technika ICP–OES należy do technik emisyjnej spektrometrii atomowej. Podstawą tych technik jest emisja promieniowania elektromagnetycznego przez wzbudzone atomy oznaczanego pierwiastka. Aby mogła dojść do emisji promieniowania, należy najpierw wzbudzić atomy poprzez dostarczenie im energii. W wyniku wzbudzenia, zazwyczaj za pomocą wysokiej temperatury, następuje przejście elektronu w atomie z poziomu podstawowego na poziom wzbudzony. Każdy układ z reguły dąży do osiągnięcia jak najmniejszej energii, stąd elektron w stanie wzbudzonym przebywa na ogół bardzo krótko. Podczas powrotu elektronu do stanu podstawowego, następuje emisja energii w formie kwantu $h\nu$, która jest równa różnicy energii dwóch poziomów (Rys. 4).



Rys. 4. Schemat wzbudzenia atomu i emisji promieniowania.

Energię kwantu emitowanego promieniowania wyraża zależność [146]:

$$\Delta E = E' - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

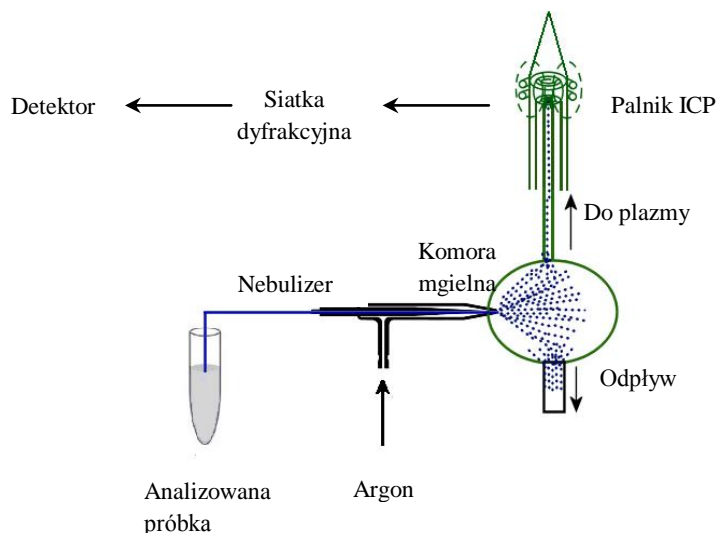
gdzie: h – stała Plancka; c – prędkość światła; λ – długość fali; ν – częstotliwość promieniowania wyemitowanego podczas przejścia elektronu z poziomu wzbudzonego do poziomu podstawowego; E_0 – energia atomu w stanie podstawowym; E' – energia atomu w stanie wzbudzonym.

Budowa i zasada działania spektrometru ICP–OES

W budowie spektrometru ICP–OES można wyróżnić następujące elementy [147]:

- układ wprowadzania próbki;
- układ atomizacji i wzbudzenia widm;
- układ rozszczepienia i rejestracji widma.

Schemat budowy typowego układu pomiarowego ICP–OES przedstawiono na Rys. 5.



Rys. 5. Schemat typowego układu pomiarowego ICP–OES [148].

Najłatwiejszym sposobem wprowadzenia próbki ciekłej do plazmy jest przeprowadzenie jej w aerozol. Do tego celu stosowane są rozpylacze (nebulizery) pneumatyczne i ultradźwiękowe. Za doprowadzenie próbki do rozpylacza odpowiada pompa perystaltyczna. Dzięki niej próbka jest podawana do plazmy w sposób ciągły, powtarzalny i kontrolowany. Precyzyjne wprowadzenie próbki do nebulizera można kontrolować poprzez właściwy dobór średnic kapilar (wężyków) zasycających oraz prędkość obrotów pompy. Wytwarzanie aerozolu odbywa się w tzw. komorze mgielnej, do której podłączony jest rozpylacz. Transport aerozolu do plazmy odbywa się za pomocą gazu nośnego. Ważne jest, aby średnica kropeł aerozolu była mniejsza niż $10\ \mu\text{m}$. Takie rozmiary z jednej strony zapewniają największą wydajność transportu aerozolu, a z drugiej strony pozwalają na szybką desolwatację, parowanie i atomizację cząsteczek aerozolu w plazmie.

W technice ICP–OES źródłem wzbudzenia jest plazma argonowa. Jest ona wytwarzana w palniku z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP). Palnik ICP zbudowany jest z trzech koncentrycznych rurek kwarcowych, przez które przepływa strumień argonu. Najbardziej wewnętrzna rurka służy do transportu próbki, przepływa przez nią gaz nośny

wraz z aerozolem. W rurce środkowej płynie tzw. gaz pomocniczy, który jest potrzebny do wytworzenia plazmy. Natomiast przez rurkę zewnętrzną przepływa silny strumień gazu plazmowego, zwanego również gazem chłodzącym. Plazma tworzy się w górnej części palnika, która jest otoczona cewką indukcyjną. Płynący przez cewkę prąd wytwarza zmienne pole magnetyczne. Zainicjowanie powstania plazmy następuje na skutek krótkich wyładowania iskrowych wytworzonych za pomocą cewki Tesli. Wyładowania te doprowadzają do wybicia elektronów z atomów argonu w skutek czego dochodzi do jonizacji argonu. Powstające jony i elektrony oddziałują ze zmiennym polem magnetycznym. W wyniku tego oddziaływania otrzymane jony i elektrony poruszają się wewnątrz cewki ruchem spiralnym, co skutkuje wydzielaniem się ciepła. W ten sposób utworzona plazma posiada bardzo wysoką temperaturę (6000–1000 K), co pozwala uzyskać dużą wydajność jonizacji i wzbudzenia atomów oznaczanego pierwiastka.

Do rozszczepienia promieniowania najczęściej stosowane są siatki dyfrakcyjne z dużą liczbą rys od 1800 do 3600 linii/mm, siatki typu Echelle oraz ich połączenia z pryzmatem lub płaską siatką dyfrakcyjną. Z kolei funkcję detektora pełnią fotopowielacze oraz dwuwymiarowe detektory CCD (CCD – Charge Coupled Device), CID (CID – Charge Injection Device). Fotopowielacz zbudowany jest z fotokatody, z szeregu elektrod zwanych dynodami oraz z anody. Działanie fotopowielacza polega na tym, że kwant promieniowania uderza w fotokatodę i wybija z niej elektrony, które następnie trafiają na dynodę. Każdy elektron wybija kilka nowych elektronów z powierzchni dynody. Proces ten jest powielany na kolejnych dynodach. W efekcie uzyskuje się wielokrotne wzmocnienie prądu. Uzyskany w ten sposób sygnał elektryczny, proporcjonalny do liczby fotonów podających na fotokatodę, przekazywany jest do rejestratora. Z kolei detektor CCD zbudowany jest z wielu elementów światłoczułych tzw. pikseli. Każdy pojedynczy element zbudowany jest z dwóch elektrod przymocowanych do izolującej warstwy krzemionki (SiO_2), która oddziela je od warstwy domieszkowanego krzemu typu n. Cały układ tworzy kondensator. Na skutek oddziaływania promieniowania na warstwę domieszkowanego krzemu dochodzi do wytworzenia ładunku ujemnego (elektronów) oraz dodatnio naładowanych dziur. Powstałe dziury (ładunek) gromadzą się w wygenerowanym pod elektrodą obszarze tzw. studni potencjału. Następnie są transportowane do wzmacniacza wyposażonego w czujnik, który mierzy ich wielkość [149].

Zastosowanie technik ICP–OES

Spektrometria ICP–OES należy do najczęściej stosowanych technik w nieorganicznej analizie śladowej. Rzadziej jest używana w oznaczaniu składników głównych próbki. Technika tą można oznaczać ponad 70 pierwiastków. Nie można jej stosować do oznaczenia:

- 1) helowców, gdyż mogą one stanowić naturalne zanieczyszczenie argonu;
- 2) wodoru, węgla, azotu i tlenu, ponieważ pierwiastki te są składnikami wody, powietrza oraz zanieczyszczeniami argonu.

Do oznaczania fluorowców (Cl, Br, I) wymagane jest stosowanie próżni, ponieważ analityczne linie tych pierwiastków położone są w zakresie ultrafioletu (100–160 nm).

Techniką ICP–OES można analizować próbki w postaci roztworu. W przypadku próbek stałych konieczne jest ich uprzednie roztwarzanie. Do najczęściej badanych próbek zaliczamy m.in.: wodę, ścieki, żywność, metale i stopy, rudy i materiały geologiczne, materiały biologiczne i farmaceutyczne oraz ropę naftową i jej pochodne.

Zalety i ograniczenia techniki ICP–OES

Technika ICP–OES umożliwia jednoczesną analizę wielu pierwiastków występujących w badanej próbce. Plazma ICP stanowi stabilne źródło wzbudzenia, a jej wysoka temperatura pozwala na oznaczanie pierwiastków o wysokich potencjałach wzbudzenia, takich jak: W czy U. Technika ta charakteryzuje się bardzo dobrą powtarzalnością wyników ($RSD < 2\%$), niskimi granicami wykrywalności rzędu $ng\ mL^{-1}$ oraz bardzo szerokim zakresem liniowości obejmującym kilka rzędów wielkości stężenia. Do pomiaru stężenia analitu potrzebna jest niewielka objętość roztworu (kilka mL). Czas standardowego pomiaru jest stosunkowo krótki (2–3 minuty). Niemniej jednak zastosowanie polichromatora umożliwia oznaczenie ok. 60 pierwiastków w ciągu kilku minut. Jeszcze lepsze wyniki osiąga się w przypadku stosowania spektrometru z matrycami CCD, ponieważ w ciągu nawet jednej minuty można oznaczyć wszystkie pierwiastki. Do wzbudzenia nie stosuje się elektrod, co niweluje ryzyko zanieczyszczenia próbki.

Najpoważniejszym ograniczeniem techniki ICP–OES są znaczące koszty zakupu dużej ilości argonu o wysokiej czystości. Ponadto technika ta wymaga odpowiedniego przygotowania próbki do pomiaru. W przypadku próbek stałych konieczne jest roztwarzanie lub mineralizacja.

5.5.2. Atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS)

Podstawy teoretyczne techniki AAS

Absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS) to technika analityczna, która polega na pomiarze promieniowania monochromatycznego pochłoniętego przez wolne atomy. Podstawą tej techniki jest prawo promieniowania Kirchhoffa, zgodnie z którym wolne atomy absorbują promieniowanie o takiej długości fali, jaką emitują w stanie wzbudzonym. Wielkość mierzonej absorpcji przedstawia zależność [150]:

$$A = \gamma \frac{N_p f l}{a},$$

gdzie: γ – stały współczynnik; N_p – liczba atomów w stanie podstawowym; f – moc oscylatora; l – długość drogi, na której następuje absorpcja promieniowania przez atomy; a – współczynnik zależny od szerokości i konturu linii.

Z powyższego wzoru wynika, że w danej temperaturze absorpcja jest proporcjonalna do liczby wolnych atomów absorbujących promieniowanie oraz do długości drogi optycznej, co można wyrazić wzorem [150]:

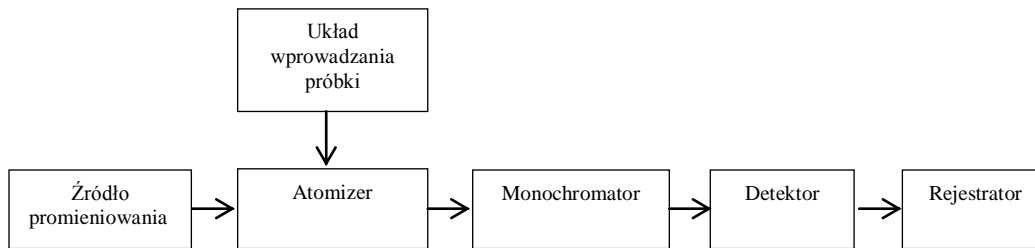
$$A = \log \frac{I_o}{I} = \epsilon_\lambda N l,$$

gdzie: A – Absorbancja; I_o – natężenie promieniowania padającego na ośrodek absorbujący; I – natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący; ϵ_λ – molowy współczynnik absorpcji przy długości fali λ ; c – stężenie substancji absorbującej promieniowanie; l – długość drogi optycznej, na której następuje absorpcja promieniowania przez atomy.

W praktyce analitycznej liczba wolnych atomów N absorbujących promieniowanie jest wprost proporcjonalna do stężenia analitu w badanej próbce. Jest to podstawowa zależność, którą wykorzystuje się w ilościowych oznaczeniach pierwiastków techniką AAS.

Budowa i zasada działania spektrometru AAS.

Spektrometr absorpcji atomowej składa się z następujących elementów: źródła promieniowania, atomizera, monochromatora, detektora i rejestratora [151,152]. Na Rys. 6 przedstawiono schemat blokowy budowy spektrometru AAS.



Rys. 6. Schemat blokowy spektrometru AAS.

Stosowane w spektrometrach absorpcji atomowej źródła promieniowania muszą charakteryzować się dużą monochromatycznością odpowiadającą częstotliwości rezonansowej oznaczanego pierwiastka. Ponadto emitowane przez źródło promieniowanie powinno odznaczać się stabilnością i dużym natężeniem. Warunki te najlepiej spełniają lampy z katodą wnątkową (HCL – Hollow Cathode Lamp) oraz lampy z wyładowaniem bezelektrodowym (EDL – Electrodeless Discharge Lamp).

Lampa z katodą wnątkową jest to szklana rurka z okienkiem kwarcowym, wypełniona gazem szlachetnym (Ne lub Ar) pod ciśnieniem kilku hektopaskali. Wewnątrz rurki umieszczona jest anoda, którą zwykle jest drut wolframowy oraz cylindryczna katoda wykonana z metalu, który ma być oznaczany. Przyłożone napięcie między elektrodami powoduje jonizację argonu. Powstałe wówczas dodatnio naładowane jony argonu wybijają atomy metalu z powierzchni katody. Te z kolei na skutek zderzeń z jonami gazu ulegają wzbudzeniu i emitują promieniowanie o charakterystycznej długości fali. Poważną wadą lamp z katodą wnątkową jest możliwość oznaczania tylko jednego pierwiastka, dlatego firmy produkujące spektrometry AAS oferują ok. 70 rodzajów lamp HCL.

W przypadku niektórych pierwiastków lotnych np. As, Se, Sb, Te, Hg stosuje się lampy z wyładowaniem bezelektrodowym EDL. Typową lampę EDL stanowi kwarcowa rura, w której znajduje się gaz obojętny (Ne, Ar) pod ciśnieniem kilkuset paskali oraz niewielka ilość (1–2 mg) odpowiedniego pierwiastka lub jego soli. Emitowanie promieniowania charakterystycznego dla danego pierwiastka następuje w wyniku działania silnego pola elektromagnetycznego wytworzonego przez cewkę indukcyjną, w której umieszczona jest lampa EDL.

Podstawowym zadaniem atomizera jest otrzymanie z dużą wydajnością wolnych atomów oznaczanego pierwiastka z próbek analitycznych. W technice AAS najczęściej wykorzystuje się dwa typy atomizerów, którymi są płomień oraz oporowo (elektrotermicznie) ogrzewana rurka grafitowa. W przypadku atomizerów płomieniowych technika AAS zwana

jest wówczas atomową spektrometrią absorpcyjną z atomizacją w płomieniu (F–AAS). Natomiast w sytuacji, gdy stosowane są atomizery elektrotermiczne, technika AAS nosi nazwę atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (ET–AAS lub GF–AAS).

Płomień jest pierwszym typem atomizera, który zastosowano w technice AAS. W atomizerach płomieniowych analizuje się roztwory badanych próbek, które przy użyciu rozpylacza zostają przeprowadzone w postaci małych kropeł (mgły). Po wprowadzeniu analizowanego roztworu do płomienia dochodzi do odparowania rozpuszczalnika, a następnie do stopienia i odparowania stałych cząstek oraz dysocjacji termicznej (wytworzenia wolnych atomów oznaczanego pierwiastka). Jeśli panuje dostatecznie wysoka temperatura to mogą również zachodzić procesy wzbudzenia i jonizacji oznaczanych pierwiastków. Niemniej jednak w przypadku atomizacji płomieniowej są to niekorzystne procesy, ponieważ zmniejszą liczbę wolnych atomów, które mogą absorbować promieniowanie elektromagnetyczne. Płomień zasadniczo składa się z mieszaniny gazu palnego i utleniającego. Dobór odpowiednich proporcji gazu palnego i utleniającego ma decydujący wpływ na efektywność atomizacji oznaczanych pierwiastków. Najczęściej stosuje się płomień generowane przez mieszaninę acetylenu i powietrza, ponieważ dobrze sprawdzają się w atomizacji większości pierwiastków. Jedynie w przypadku pierwiastków tworzących trudno dysocjujące tlenki lub wodorotlenki stosuje się mieszaninę podtlenku azotu i acetylenu, ponieważ stwarza on warunki redukujące, które są konieczne do oznaczania takich pierwiastków. Oprócz mieszaniny gazów stosowanych do wytworzenia płomienia istotny wpływ na czułość oznaczeń ma wybór optymalnego położenia palnika w stosunku do wiązki promieniowania. Odpowiednie ustawienie palnika (poprzez pionową i kątową regulację) powinno gwarantować jak najdłuższą drogę przejścia promieniowania przez płomień. Kalibrację i oznaczanie analitów w badanych próbkach należy wykonywać przy takim samym ustawieniu palnika.

Powszechnie stosowanymi atomizerami elektrotermicznymi są kuwety grafitowe. Są to rurki grafitowe o długości 20–50 mm i średnicy wewnętrznej 4–6 mm. Powierzchnia rurki pokryta jest warstwą grafitu pirolitycznego, co zapobiega dyfuzji atomów w głąb ścianek. Próbkę do kuwety grafitowej wprowadza się przez specjalny otwór, który umieszczony w górnej części rurki. Proces atomizacji prowadzony jest w atmosferze gazu obojętnego, który przepływa przez wnętrze kuwety grafitowej.

Proces ogrzewania próbki w kuwecie grafitowej można podzielić na cztery etapy:

- 1) suszenie – jest to krótki etap (zwykle nie przekracza 1 minuty), ma on na celu odparowanie rozpuszczalnika z analizowanej próbki, zazwyczaj przeprowadza się go w temperaturze od 120°C do 200°C;
- 2) spoielanie – na tym etapie próbka ulega mineralizacji, zalecana temperatura powinna być jak najwyższa, niemniej jednak przy jej doborze należy uwzględnić lotność analitu;
- 3) atomizacja – w tej fazie następuje wytworzenie wolnych atomów oznaczanego pierwiastka, proces ten zależy od temperatury i szybkości ogrzewania, zwykle zachodzi w czasie do kilku sekund, w zakresie temperatury 1000–3000°C;
- 4) czyszczenie kuwety – usuwanie pozostałości próbki.

Rolą monochromatora jest wydzielenie z całego widma emitowanego przez źródło wiązki promieniowania o określonej długości fali. Dzięki temu do detektora dociera tylko ta linia rezonansowa, która jest absorbowana przez wolne atomy wygenerowane w atomizerze. W przypadku spektrometrów AAS funkcje monochromatorów pełnią układy siatkowe typu Littrowa, Eberta i Czernego–Turnera.

Do zadań fotopowielacza, który jest detektorem w technice AAS, należy pomiar natężenia promieniowania, a następnie jego wzmocnienie i przekształcenie w postać cyfrową. Zasada działania fotopowielacza została opisana w podrozdziale 5.5.1 poświęconym technice ICP–OES.

Zastosowanie techniki AAS

Technika AAS dedykowana jest zarówno dla próbek roztworowych jak i stałych. Znalazła ona praktyczne zastosowanie w oznaczaniu śladowych i ultraśladowych ilości pierwiastków toksycznych jak również tych niezbędnych do prawidłowego rozwoju i funkcjonowania organizmu ludzkiego, występujących głównie w próbkach wód, w żywności czy w próbkach biologicznych [153].

Zalety i ograniczenia techniki AAS

Technika ET–AAS charakteryzuje się dużą czułością oznaczeń a tym samym niskimi granicami wykrywalności (rzędu $\mu\text{g L}^{-1}$) dla danego pierwiastka. Uzyskanie dużej czułości jest możliwe dzięki temu, że w procesie atomizacji bierze udział cała objętość próbki (5–50 μL). Dodatkowo na wysoką czułość oznaczeń wpływa stosunkowo długi czas przebywania

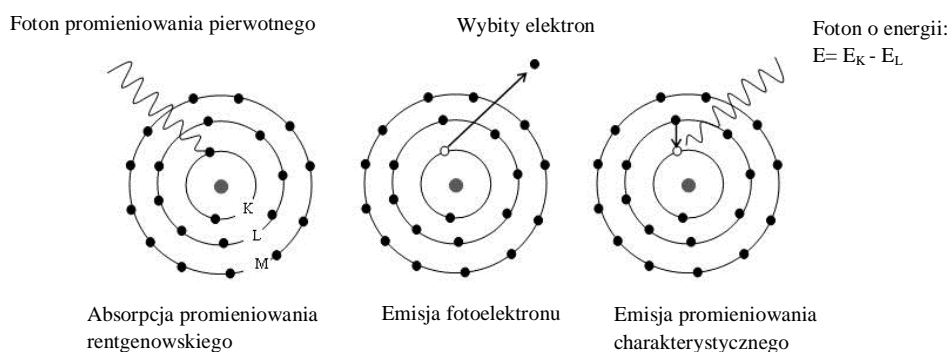
atomów oznaczanego pierwiastka w wiązce promieniowania. W przypadku techniki F–AAS czas ten jest znacznie krótszy, przez co uzyskuje się gorsze granice wykrywalności.

Wadą techniki ET–AAS jest jej czasochłonność, ponieważ pomiary jednego pierwiastka trwają zwykle kilka minut. Uzyskana tą techniką precyzja oznaczeń (w zakresie 5–10%) jest znacznie gorsza od precyzji oznaczeń dla techniki FAAS (na poziomie 1%). Kolejnym mankamentem jest częste występowanie interferencji spektralnych, chemicznych i fizycznych. Zakłócenia spektralne mogą wynikać z nakładania się linii rezonansowej oznaczanego pierwiastka z liniami innych pierwiastków obecnych w próbce. Innym niekorzystnym efektem może być emisja promieniowania przez rozgrzany grafit. Interferencje fizyczne odnoszą się do właściwości roztworu (lepkości, gęstości i napięcia powierzchniowego). W przypadku atomizacji elektrotermicznej może dochodzić do rozpryskiwania próbki w kuwecie, ponieważ w wyniku odparowywania rozpuszczalnika zwiększa się gęstość roztworu. Podczas gdy w atomizacji płomieniowej zmiana właściwości roztworu będzie wpływać na efektywność nebulizacji. Zakłócenia chemiczne mogą być spowodowane reakcjami ubocznymi, jakie zachodzą podczas atomizacji. Do takich reakcji w przypadku techniki ET–AAS zalicza się tworzenie trwałych termicznie węglików, na przykład podczas oznaczania V, Cr, Mo, Be, Ta, Ti, W. Z kolei podczas oznaczeń techniką F–AAS mogą powstawać trudno dysocjujące związki lub może dochodzić do jonizacji atomów.

5.5.3. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (XRF)

Podstawy teoretyczne techniki XRF

W 1895 roku podczas badań nad promieniowaniem katodowymi Wilhelm Roentgen odkrył nowy rodzaj promieniowania, które nazwał promieniowaniem X. Promieniowanie to obejmuje zakres długości fal od 0,01 nm do 10 nm. Metodą analityczną, która wykorzystuje promieniowanie rentgenowskie (zwane również promieniowaniem X) jest rentgenowska analiza fluorescencyjna (XRF). Polega ona na naświetleniu badanej próbki pierwotnym promieniowaniem rentgenowskim o odpowiedniej energii, pod wpływem którego dochodzi do wybicia elektronu z wewnętrznej powłoki elektronowej atomu (powłoka K). W efekcie w powłoce elektronowej powstaje „dziura” (nazywana również wakancją), a atom oznaczanego pierwiastka ulega wzbudzeniu. Do przywrócenia stabilnej pierwotnej konfiguracji atomu dochodzi na skutek przejścia, elektronu z wyższej powłoki (np. L) w miejsce powstałej dziury w powłoce K, czemu towarzyszy emisja promieniowania rentgenowskiego o energii charakterystycznej dla badanego pierwiastka (Rys. 7).



Rys. 7. Powstanie fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego.

Zgodnie z prawem Moseleya im pierwiastek jest cięższy tym emitowane przez niego promieniowanie jest bardziej krótkofalowe [154]:

$$\frac{1}{\lambda} \sim (Z - \sigma)^2$$

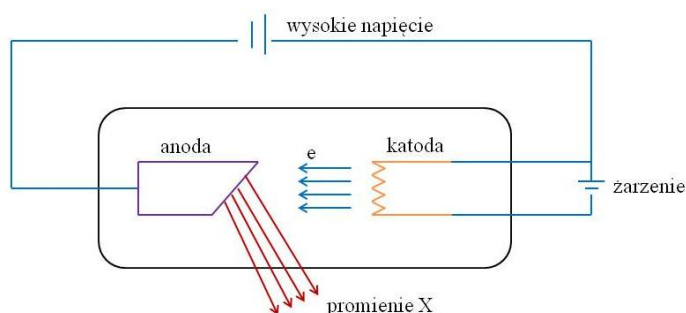
gdzie: λ – długość fali promieniowania charakterystycznego; Z – liczba atomowa oznaczanego pierwiastka; σ – stała ekranowania.

Emitowane przez oznaczany pierwiastek promieniowanie charakterystyczne składa się z szeregu linii emisyjnych tworzących widmo, które stanowi podstawę analizy jakościowej i ilościowej. Ze względu na sposób rejestracji widma wyróżniamy technikę rentgenowskiej

spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją długości fali (WDXRF) oraz rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną z dyspersją energii (EDXRF).

Budowa spektrometru EDXRF

Spektrometr EDXRF zbudowany jest ze źródła promieniowania oraz detektora połączonego z wielokanałowym analizatorem amplitudy. Zadaniem źródła jest naświetlenie próbki, w wyniku czego dochodzi do wzbudzenia oznaczanych pierwiastków i emisji promieniowania charakterystycznego. Źródłem wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego mogą być: lampa rentgenowska, izotopy promieniotwórcze emitujące promieniowanie X lub promieniowanie γ oraz synchrotrony umożliwiające uzyskanie promieniowania o dużym natężeniu. Pośród tych źródeł promieniowania najczęściej stosuje się lampę rentgenowską. Zbudowana jest ona z dwóch elektrod (anody i katody) umieszczonych w próżniowej bańce. Katodę stanowi cienki drut wolframowy, natomiast anoda w postaci tarczy wykonana jest z odpowiedniego metalu np: Rh, Mo, W, Ag, Cr. Schemat budowy lampy rentgenowskiej przedstawiono na Rys. 8.



Rys. 8. Schemat budowy lampy rentgenowskiej [155].

Katoda w wyniku przepływu prądu elektrycznego ulega rozgrzaniu, co w konsekwencji prowadzi do emisji elektronów. Różnica potencjałów przyłożona pomiędzy katodę i anodę powoduje przyspieszony ruch elektronów w kierunku anody. W rezultacie przyspieszane w polu elektrycznym elektrony zyskują energię kinetyczną proporcjonalną do przyłożonego napięcia:

$$E = \frac{mv^2}{2} = eU$$

gdzie: m – masa elektronu ($9,11 \cdot 10^{-31}$ g); e – ładunek elektronu ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C); v – prędkość elektronu; U – różnica potencjałów.

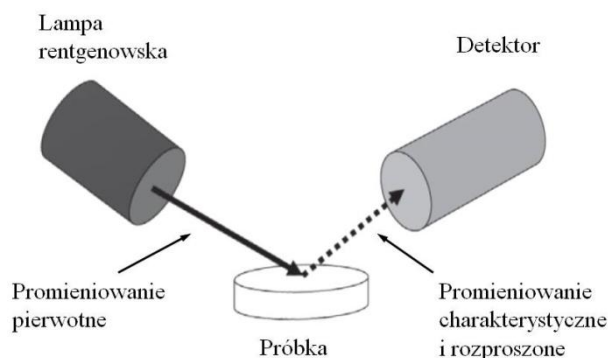
Elektrony uderzając w anodę powodują emisję rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego oraz promieniowania ciągłego. Emitowane promieniowanie rentgenowskie opuszcza lampę przez cienkie okienko wykonane z berylu, które minimalizuje absorpcję promieniowania. Anoda lampy wymaga stałego chłodzenia, ponieważ większość energii kinetycznej elektronów jest zamieniana w ciepło.

Promieniowanie ciągle powstaje w wyniku wyhamowania elektronów w materiale anody. Elektrony podczas zderzenia tracą część energii kinetycznej, która emitowana jest w postaci kwantu promieniowania rentgenowskiego o różnej długości fali, w wyniku czego powstaje widmo ciągłe. W sytuacji, gdy linie analityczne oznaczanych pierwiastków położone są w obszarze dużego natężenia widma ciągłego, zalecane jest stosowanie filtrów promieniowania pierwotnego zamontowanych bezpośrednio za okienkiem berylowym lampy rentgenowskiej. Ich wydajność zależy od materiału, z którego są wykonane oraz od jego grubości. Materiałami powszechnie używanymi do produkcji filtrów są aluminium, miedź, srebro.

Detektor w technice EDXRF spełnia podwójną rolę. Po pierwsze rejestruje fotony promieniowania emitowanego przez badaną próbkę, a po drugie rozróżnia ich energię. Obecnie w spektrometrach EDXRF stosowane są głównie detektory diodowe typu Si-PIN lub detektory dryftowe typu SDD (SDD – Silicon Drift Detectors) chłodzone układem Peltiera. Detektory Si-PIN są fotodiodami (złącze dwóch półprzewodników typu n-p wykonane z krzemu) podłączonymi do prądu w kierunku zaporowym. Po przyłożeniu napięcia obecne w kryształach krzemu wolne nośniki ładunku (elektrony i dziury – dodatnio naładowane jony) wędrują w kierunku elektrod, do których podłączony jest materiał półprzewodnika. Elektrony kierowane są do dodatnio naładowanej elektrody, a dziury przyciągane są przez ujemnie naładowaną elektrodę, co prowadzi do powstania odpowiednio warstwy typu n oraz warstwy typu p. Pomiędzy tymi warstwami powstaje obszar zubożony w wolne nośniki ładunku, który jest właściwym obszarem detekcji promieniowania rentgenowskiego. Zasada działania tego typu detektorów polega na tym, że foton promieniowania docierający do zubożonego obszaru półprzewodnika zostaje zaadsorbowany przez atomy tworzące sieć krystaliczną krzemu. Na skutek absorpcji elektronu powstaje dziura, do której może wpadać inny elektron. W wyniku tego procesu powstaje para nośników ładunku elektron/dziura, które pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego mogą wędrować w kierunku odpowiednich elektrod, powodując tym samym powstanie impulsu elektrycznego, wzmacnianego i rejestrowanego w postaci cyfrowej.

Detektory dryftowe typu SDD zbudowane są z półprzewodników typu n i p. W środku detektora umieszczona jest anoda, którą otacza seria koncentrycznie ułożonych elektrod (katod). Detektor SDD działa na podobnej zasadzie jak detektor Si-PIN [156].

Schemat budowy i zasadę działania spektrometru EDXRF przedstawiono na Rys. 9.



Rys. 9. Schemat spektrometru EDXRF [157].

Zastosowanie technik EDXRF

Technika EDXRF umożliwia bezpośrednią, a zarazem niedestrukcyjną analizę próbek stałych. Znalazła ona szerokie zastosowanie w analizie wielu materiałów takich jak: próbki hutnicze (stopy, stale), próbki geologiczne (minerały, rudy, skały), szkło, ceramika, kamienie szlachetne, próbki kryminalistyczne, dzieła sztuki czy obiekty archeologiczne. Próbkę ciekłą, z wyjątkiem paliw i smarów, są rzadko analizowane przy użyciu tej techniki.

Zalety i ograniczenia technik EDXRF

Spektrometria EDXRF może być stosowana do oznaczania zarówno głównych jak i śladowych zawartości analitów występujących w badanej próbce. Technika tą można oznaczać równocześnie pierwiastki od Na do U, w bardzo szerokim zakresie stężeń tzn. od 10^{-4} do 100%. W zależności od rodzaju analizowanego materiału stosowane są różne metody przygotowania próbek. Próbki metaliczne zwykle szlifuje się, dzięki czemu uzyskują one gładką powierzchnię pozbawioną rys i pęknięć. Próbki minerałów, rud, skał i żużli mieli się do postaci proszku, który następnie przesypuje się do kuwety pomiarowej. Metoda ta daje jednak gorsze rezultaty niż sprasowanie próbki w pastylkę z uwagi na możliwość uzyskania próbek o większej homogeniczności. Najczęściej stosowanymi lepiszczami są kwas borowy, celuloza, skrobia, polichlorek winylu czy wosk. Inną metodą pozwalającą na uzyskanie

próbek o dużej jednorodności jest ich stapianie z odpowiednio dobranym topnikiem np. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, dzięki czemu eliminowane są wpływy wynikające budowy strukturalnej oraz efekty mineralogiczne.

W przypadku bezpośredniej analizy próbek ciekłych występuje wiele trudności technicznych, które powodują błędy w otrzymanych wynikach. Silne rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego przez próbki ciekłe prowadzi do znacznego pogorszenia stosunku sygnału do tła, co ma bezpośredni wpływ na uzyskiwane granice wykrywalności, które przy czasie pomiaru wahającym się od 5 do 30 minut są rzędu mg L^{-1} . Wpływ rozpraszania promieniowania może być zminimalizowany poprzez polaryzację promieniowania rentgenowskiego lub przy użyciu rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF).

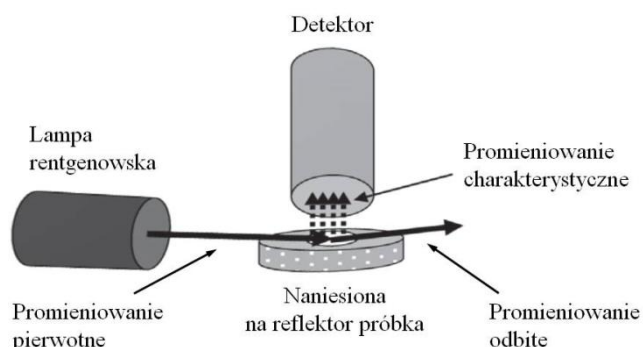
Dużych utrudnień w oznaczaniu pierwiastków techniką EDXRF przysparzają również efekty matrycowe. Pierwiastki obecne w próbce z jednej strony mogą absorbować część promieniowania charakterystycznego emitowanego przez analit, natomiast z drugiej strony mogą prowadzić do dodatkowego wzbudzenia analitu. Skutkuje to zaniżeniem bądź zawyżeniem natężenia promieniowania charakterystycznego emitowanego przez analit. Wpływy matrycowe można zredukować metodami korekcji matematycznej.

Budowa spektrometru TXRF

Spektrometr TXRF zbudowany jest z takich samych elementów jak spektrometr EDXRF. Zasadnicza różnica występuje w geometrii pomiarowej. W przypadku techniki EDXRF kąt pomiędzy próbką a promieniowaniem wzbudzającym emitowanym przez lampę rentgenowską wynosi ok. 45° . Przy takim ułożeniu próbki do detektora oprócz promieniowania charakterystycznego oznaczanych pierwiastków dociera również promieniowanie rozproszone. Powoduje to istotny wzrost natężenia promieniowania tła. W technice TXRF pierwotne promieniowanie rentgenowskie kierowane jest na próbkę pod kątem mniejszym niż $0,1^\circ$. W takich warunkach promieniowanie padające na próbkę ulega całkowitemu odbiciu, w efekcie czego dochodzi do znaczącej redukcji promieniowania rozproszonego. Prowadzi to do zminimalizowania tła, co przekłada się bezpośrednio na obniżenie granic wykrywalności oznaczanych pierwiastków [158].

Zasada działania spektrometru TXRF

Schemat budowy i zasadę działania spektrometru TXRF przedstawiono na Rys. 10.



Rys. 10. Schemat spektrometru TXRF [157].

Wiązka pierwotnego promieniowania emitowana przez lampę rentgenowską, po wcześniejszej monochromatyzacji, skierowana zostaje pod kątem bliskim zeru ($<0,1^\circ$) na naniesioną na powierzchnię reflektora próbkę. Promieniowanie padające na próbkę powoduje wzbudzenie oznaczanych pierwiastków, w skutek czego dochodzi do emisji promieniowania charakterystycznego, które następnie jest rejestrowane przez detektor.

Zastosowanie techniki TXRF

Technika TXRF dedykowana jest głównie do analizy próbek ciekłych. Spektrometry TXRF są z powodzeniem stosowane w analizie zanieczyszczeń wód [159,160], w analizie próbek biologicznych (krew [161], osocze [162], płyn mózgowo-rdzeniowy [163], kości [164], włosy [165], tkanka mózgowa [166], nerki [167], wątroba, nerki, śledziona [168], okrężnica, żołądek [169], łożyska i błony płodowe [170]) oraz do badania składu pigmentów w dziełach sztuki [171].

Zalety i ograniczenia techniki TXRF.

Zaletą techniki TXRF jest możliwość jednoczesnego wykonania wielopierwiastkowej analizy dla stosunkowo niewielkich ilości badanego materiału, w przypadku próbek ciekłych są to objętości w zakresie 10–50 μL . Technika ta jest stosowana do oznaczania śladowych ilości pierwiastków (zakres od Al do U) w próbkach roztworowych, które po nakropieniu na idealnie gładką powierzchnię reflektora tworzą warstwy o grubości kilku μm . Analiza próbek wód nie wymaga ich wcześniejszego przygotowania, wystarczy tylko dodać znaną

ilość standardu wewnętrznego, którym może być dowolny pierwiastek niewystępujący w badanej próbce, najczęściej stosuje się Ga, Se bądź Y. Technika TXRF charakteryzuje się dużą czułością oraz niskimi granicami wykrywalności oznaczanych pierwiastków. Dla próbek środowiskowych, mierzonych bezpośrednio, są one na poziomie $\mu\text{g L}^{-1}$. Za uzyskanie tak niskich granic wykrywalność odpowiada bardzo mały kąt padania pierwotnego promieniowania rentgenowskiego na analizowaną próbkę ($<0,1^\circ$). Przy takiej geometrii pomiarowej do detektora dociera przede wszystkim promieniowanie charakterystyczne emitowane przez oznaczane pierwiastki.

5.6. Walidacja metody analitycznej

Zgodnie z definicją podaną w normie ISO/IEC 17025:2005 (p. 5.4.5) „walidacja jest potwierdzeniem, przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione szczególne wymagania dotyczące konkretnego zamierzonego zastosowania”. Wykonanie walidacji pozwala uzyskać pewność, że opracowana metoda analityczna umożliwi otrzymanie rzetelnych i precyzyjnych wyników.

Do najważniejszych parametrów walidacyjnych metody analitycznej zalicza się m.in.: zakres liniowości, czułość, granicę wykrywalności i oznaczalności, współczynnik załadowania, odzysk, precyzję i poprawność metody [172,173].

Zakres liniowości i czułość metody

Zakres liniowości to przedział zawartości analitu, dla którego sygnał generowany przez urządzenie pomiarowe jest proporcjonalny do tej zawartości.

Najczęściej do wyznaczenia zakresu liniowości wykorzystuje się wykres kalibracyjny urządzenia pomiarowego. W praktyce analitycznej kalibrowanie pozwala ustalić zależność pomiędzy zmierzonym sygnałem detektora a stężeniem oznaczanego pierwiastka w próbce. Kalibrację przeprowadza się na podstawie pomiaru serii roztworów wzorcowych o różnym stężeniach analitów. Roztwory wzorcowe powinny być tak dobrane, aby oczekiwana zawartość analitu w badanych próbkach mieściła się w zakresie stężeń wzorców.

Do opisu zależności kalibracyjnej stosuje się równanie regresji liniowej:

$$y = bx + a \quad (5.6.1)$$

gdzie: y – zmierzona przez detektor wartość sygnału analitycznego, w przypadku technik ICP–OES, EDXRF i TRXF jest to natężenie promieniowania, natomiast dla techniki ET–AAS absorbancja; x – zawartość (stężenie) oznaczanego analitu; a – wyraz wolny; b – współczynnik kierunkowy prostej, charakteryzujący czułość metody, czyli najmniejszą ilość analitu, którą można oznaczyć daną metodą analityczną.

Współczynniki a i b oblicza się metodą najmniejszych kwadratów za pomocą następujących równań:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (5.6.2)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i - n \sum_{i=1}^n x_i y_i}{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (5.6.3)$$

gdzie: y_i – wartość zmierzonego sygnału dla analitu w i -tym wzorcu; x_i – stężenie analitu w i -tym wzorcu; n – liczba wzorców.

Do wyznaczenia odchyłek standardowych współczynnika kierunkowego b i wyrazu wolnego a stosuje się następujące równania:

$$S_b = \frac{S_{xy}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}} \quad (5.6.4)$$

$$S_a = S_{xy} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}} \quad (5.6.5)$$

gdzie: S_{xy} – tzw. reszkowe odchylenie standardowe charakteryzujące rozrzut punktów wokół prostej, które obliczane jest z zależności:

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{obl,i})^2}{n - 2}} \quad (5.6.6)$$

gdzie: $y_{obl,i}$ – wartość obliczona na podstawie znalezionej równania regresji.

Do oceny stopnia liniowości zależności otrzymanego sygnału analitycznego względem stężenia (zawartości) analitu w roztworze wzorcowym stosuje się współczynnik korelacji liniowej, który obliczany jest za pomocą równania:

$$R = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \left[n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]}} \quad (5.6.7)$$

W praktyce analitycznej, gdy R przyjmuje wartość co najmniej równą 0,9899 możemy mówić o liniowości metody w danym zakresie stężeń roztworów wzorcowych.

Granica wykrywalności i oznaczalności

Granica wykrywalności (LOD – limit of detection) określa najmniejszą ilość/stężenie analitu (pierwiastka, jonu, związku), jaka może być wykryta daną procedurą analityczną z określonym prawdopodobieństwem.

Granica oznaczalności (LOQ – limit of quantification) określa najmniejsze stężenie analitu, jakie może być oznaczone ilościowo daną procedurą analityczną z założoną precyzją i dokładnością.

Najczęściej granicę wykrywalności wyznacza się jako sumę średniej wartości wyznaczonej dla próbki ślepej i potrojonej wartości odchylenia standardowego, natomiast dla granicy oznaczalności przyjmuje się kryterium sześciu bądź dziewięciu odchyłeń standardowych:

$$LOD = x_{\dot{s}r} + 3s \quad (5.6.8)$$

$$LOQ = x_{\dot{s}r} + 6s \quad \text{lub} \quad LOQ = x_{\dot{s}r} + 9s \quad (5.6.9)$$

Dla technik instrumentalnych, aby LOD i LOQ były wyrażone w jednostkach stężenia uwzględnia się współczynnik kierunkowy b określający czułość metody, który wyznacza się podczas kalibracji, stąd LOD i LOQ są wyznaczone jako:

$$LOD = \frac{3s}{b} \quad (5.6.10)$$

$$LOQ = \frac{6s}{b} \quad \text{lub} \quad LOQ = \frac{9s}{b} \quad (5.6.11)$$

W przypadku techniki ET–AAS, gdy wartość absorbancji dla próbki ślepej jest bliska zeru, wyznacza się odchylenie standardowe dla próbki zawierającej bardzo małą ilość analitu.

W technikach EDXRF i TXRF odchylenie standardowe próby ślepej obliczone jest jako pierwiastek kwadratowy ze średniej wartości zliczonych impulsów (rozkład Poissona), stąd równania (5.6.8) i (5.6.9) przyjmują postać:

$$LOD = N_B + 3\sqrt{N_B} \quad (5.6.12)$$

$$LOQ = N_B + 6\sqrt{N_B} \quad (5.6.13)$$

gdzie: N_B – liczba impulsów dla próby ślepej.

Obliczone z powyższych wzorów granice wykrywalności i oznaczalności wyrażone są w jednostkach natężenia promieniowania rentgenowskiego. W praktyce analitycznej korzystniej jest je wyrażać w jednostkach stężenia analitu, wykorzystując do tego celu współczynnik kierunkowy b odnoszący się do czułości metody:

$$LOD = \frac{3}{b} \cdot \sqrt{\frac{R_B}{t}} \quad (5.6.14)$$

$$LOQ = \frac{6}{b} \cdot \sqrt{\frac{R_B}{t}} \quad (5.6.15)$$

gdzie: R_B – prędkość zliczania impulsów dla próby ślepej ($R_B = \frac{N_B}{t}$: liczba impulsów na sekundę); t – czas zliczania impulsów.

Współczynnik zateżenia

Współczynnik zateżenia (EF – enrichment factor) to wielkość analityczna, która określa stosunek objętości próbki przed i po przeprowadzeniu procedury zateżenia.

$$EF = \frac{V_A}{V_B} \quad (5.6.16)$$

gdzie: V_A i V_B – objętość próbki przed i po etapie zateżenia analitu.

Odzysk

Odzysk jest ważnym parametrem walidacyjnym, określającym wiarygodność danej metody analitycznej. Można go obliczyć ze wzoru:

$$\frac{x_i}{\mu} \cdot 100\% \quad (5.6.17)$$

gdzie: x_i – oznaczona ilość analitu w badanej próbce; μ – rzeczywista ilość analitu w próbce.

W celu wyznaczenie odzysku należy:

- 1) dodać określoną ilość analitu do próbki rzeczywistej;
- 2) zarejestrować wartość sygnału analitycznego dla próbki bez dodatku analitu oraz dla próbki z dodatkiem analitu;
- 3) obliczyć ilość dodanego do próbki analitu (z różnicy pomiędzy próbką z dodatkiem oraz bez dodatku analitu);
- 4) porównać wyznaczoną wartość ze znaną ilością analitu w próbce.

Precyzja

Precyzja charakteryzuje rozrzut wyników uzyskanych w trakcie analizy danej próbki względem wartości średniej.

Najczęściej jest wyznaczona poprzez: odchylenie standardowe, względne odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności CV.

Odchylenie standardowe s (SD – standard deviation) obliczane jest z zależności:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\bar{s}r})^2}{n-1}} \quad (5.6.18)$$

gdzie: x_i – wartość uzyskanego wyniku w i -tym powtórzeniu; $x_{\bar{s}r}$ – średnia wartość uzyskanego wyniku pomiaru; n – liczba powtórzeń mierzonej wielkości.

Względne odchylenie standardowe (RSD – relative standard deviation) uzyskuje się przez podzielenie wartości odchylenia standardowego przez wartość średnią :

$$RSD = \frac{s}{x_{\bar{s}r}} \quad (5.6.19)$$

Współczynnik zmienności (CV – coefficient of variation) otrzymujemy na podstawie zależności:

$$CV = RSD \cdot 100\% \quad (5.6.20)$$

Współczynnik zmienności jest wartością bezwymiarową, zazwyczaj podawaną w procentach, natomiast odchylenie standardowe s oraz względne odchylenie standardowe (RSD) są wyrażane w takich samych jednostkach jak mierzone wartości wyników.

Poprawność

Poprawność oznacza stopień zgodności pomiędzy uzyskanym wynikiem pomiaru, którym jest wartość średnia wyznaczona z serii pomiarów a wartością rzeczywistą (odniesienia). Miarą tej wielkości jest wartość błędu systematycznego, który może być wyrażony jako błąd bezwzględny lub względny bądź odzysk.

Oceny poprawności walidowanej metody analitycznej można dokonać poprzez:

- 1) analizę certyfikowanych materiałów odniesienia;
- 2) oznaczanie znanej ilości analitu, który wcześniej dodano do badanej próbki;
- 3) porównanie otrzymanych wyników z wynikami uzyskanymi metodą odniesienia, której poprawność jest znana.

6. Część eksperymentalna

6.1. Aparatura i odczynniki chemiczne

Wykaz aparatury

1. Wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy z działem polowym 7600F firmy JEOL (FE-SEM) (Peabody, MA, USA) wyposażony w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii (EDS)
2. Dyfraktometr rentgenowski Gemini A Ultra firmy Oxford Diffraction (Tokio, Japonia) o pełnej geometrii kappa wyposażony w automatycznie przełączalne źródło rentgenowskie dla promieniowania Cu K α
3. Wielofunkcyjny spektrometr elektronów PHI 5700/660 firmy Physical Electronics (Chanhassen, MN, USA) wyposażony w lampę rentgenowską z anodą Al z monochromatorem
4. Spektrometr ramanowski InVia firmy Renishaw (New Mills, Wielka Brytania) wyposażony w laser diodowy o wiązce wzbudzającej 830 nm i detektor CCD, zintegrowany z konfokalnym mikroskopem optycznym firmy Leica
5. Spektrometr rentgenowski z dyspersją energii – EDXRF Epsilon 3 firmy PANalytical (Almelo, Holandia) wyposażony w lampę rentgenowską z anodą Rh o maksymalnej mocy 9 W i detektor SDD o rozdzielczości 135 eV
6. Optyczny spektrometr emisyjny ICP–OES firmy SPECTRO Analytical Instruments GmbH (Kleve, Niemcy). Warunki pomiarowe: moc plazmy: 1450 W, prędkość pompy: 30 rpm, gaz chłodzący Ar o przepływie 13 L min⁻¹, gaz pomocniczy Ar o przepływie 1,30 L min⁻¹, przepływ nebulizera: 0,75 L min⁻¹, typ nebulizera: cross-flow, czas pomiaru: 36 s, liczba powtórzeń: 3. Linie analityczne: Ar – 404,442 nm, Cr – 267,716 nm, Co – 230,786 nm, Ni – 231,604 nm, Cu – 324,754 nm, As – 189,042 nm, Cd – 214,438 nm, Pb – 220,353 nm
7. Spektrometr z całkowitym odbiciem promieniowania rentgenowskiego – TXRF S2 PICOFOX firmy Bruker AXS Microanalysis GmbH (Berlin, Niemcy) wyposażony w lampę rentgenowską z anodą wolframową o maksymalnej mocy 50 W, detektor dryftowy oraz monochromator wielowarstwowy
8. Spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR M6 firmy TJA Solutions (Cambridge, Wielka Brytania) wyposażony w atomizer elektrotermiczny, korektor Zeemana i lampę z katodą węgłową do oznaczania Pb

9. Ultra-mikrowaga UYA 6.4Y firmy Radwag (Radom, Polska) o dokładności odczytu 0,1 μg
10. Waga analityczna Adventurer PRO AV264CM firmy Ohaus (Parsippany, NJ, USA) o dokładności odczytu 0,1 mg
11. Wirówka laboratoryjna firmy MPW Med. Instruments (Warszawa, Polska) model MPW-350
12. Suszarka laboratoryjna S-40 firmy Alpina (Konin, Polska)
13. Łaźnia ultradźwiękowa Sonorex Typ RK 52 H (Berlin, Niemcy)
14. pH-metr ze statywem Orion 1115001 4*Star firmy Thermo Scientific wyposażony w szklaną elektrodę pH kombinowaną z podwójnym kluczem elektrolitycznym model Orion 9102DJWP (Waltham, MA, USA)
15. Mieszadło magnetyczne wielostanowiskowe Cimarec i Poły 15 firmy Thermo Scientific (Waltham, MA, USA)
16. Pipeta automatyczna jednokanałowa Discovery Pro DP1000 o pojemności 100–1000 μL firmy HTL LAB SOLUTIONS (Warszawa, Polska)
17. Pipeta automatyczna jednokanałowa OPTIPETTE OP5000 o pojemności 0,5–5 mL firmy HTL LAB SOLUTIONS (Warszawa, Polska)
18. Sączone nitrocelulozowe 0,45 μm firmy Millipore (Darmstadt, Niemcy)
19. Zestaw do sączenia firmy Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Wykaz odczynników chemicznych

1. Roztwór wzorcowy: Cr(III), Cr(VI), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) o stężeniu 1000 mg L⁻¹, Merck (Darmstadt, Niemcy)
2. Arsenian(III) sodu (cz.d.a.; odcz. FP), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)
3. Wodoroarsenian(V) disodu, 7·hydrat ($\geq 98\%$); Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy)
4. Kwas solny (35–38%, cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)
5. Kwas azotowy(V) (65%, cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)
6. Kwas siarkowy(VI) (98%, cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)
7. Amoniak r-r 25% (cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)

8. Nadtlenek wodoru (30%, cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)
9. Azotan(V) sodu (cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)
10. Manganian(VII) potasu (cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)
11. Grafit o wysokiej czystości (99,9995%), Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Niemcy)
12. 3-merkaptopropylotrimetoksysilan (MPTMS, 95%), Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy)
13. 3-aminopropylotrietoksysilan (APTES, 99%), Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy)
14. N-[3-(trimetoksysililo)propylo]etylenodiamina (TMSPEDA, 97%), Sigma Aldrich (Steinheim, Niemcy)
15. N¹-(3-trimetoksysililopropylo)dietylenotriamina (TMSPDETA), Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy)
16. Alkohol etylowy (96%, cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)
17. Alkohol etylowy bezwodny (99,8%; cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska)
18. L-cysteina (97%), Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy)
19. Certyfikowany Materiał Odniesienia BCR-610 (woda gruntowa), Institute for Reference Materials and Measurements of Joint Research Centre (Geel, Belgia)
20. Certyfikowany Materiał Odniesienia LGC6016 (woda z ujścia rzeki), LGC Standards (Londyn, Wielka Brytania)
21. Wody rzeczywiste (z jeziora, morska, rzeczna i wodociągowa) przesączone przez filtr celulozowy o średnicy 0,45 μm, zakwaszone do pH 2 i przechowywane w polietylenowych butelkach w temperaturze 4°C.

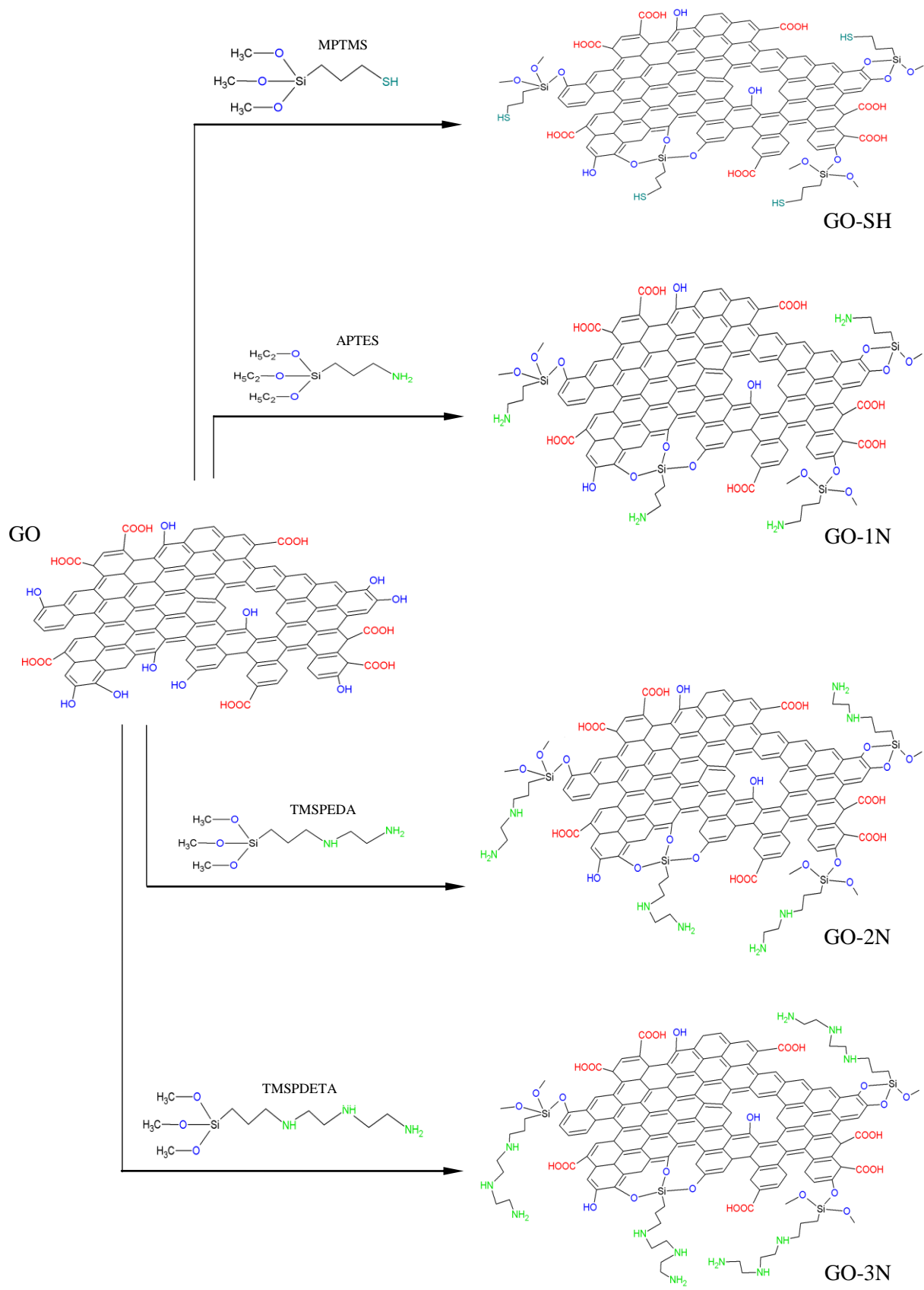
6.2. Synteza tlenku grafenu i jego pochodnych

Synteza tlenku grafenu

Tlenek grafenu otrzymano poprzez utlenienie wysokiej czystości grafitu zmodyfikowaną metodą Hummersa [16]: do zlewki o pojemności 250 mL wprowadzono 3,0 g grafitu oraz 1,5 g azotanu(V) sodu (NaNO_3). Następnie dodano 70 mL stężonego kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4). Otrzymaną mieszaninę ochłodzono w łaźni lodowej do temperatury 0°C , po czym małymi porcjami dodano łącznie 9 g manganianu(VII) potasu (KMnO_4), tak aby temperatura całego układu nie przekroczyła 20°C . Mieszanie kontynuowano przez 12 godzin w temperaturze 35°C stosując mieszadło magnetyczne. Po upływie tego czasu temperaturę układu obniżono do wartości około 20°C . Uzyskaną mieszaninę przeniesiono do zlewki zawierającej 400 mL lodu z dodatkiem 3 mL 30% H_2O_2 , po czym odwirowano z prędkością 5000 rpm i zdekantowano. Następnie powstały produkt przemywano wodą dejonizowaną (20 razy) oraz 5% HCl (35 razy). W tym celu uzyskany GO za każdym razem dyspergowano w łaźni ultradźwiękowej, odwirowywano i dekantowano. Na koniec otrzymany GO przemyto wodą dejonizowaną do uzyskania obojętnego odczynu i wysuszono w temperaturze 100°C .

Synteza GO-SH, GO-1N, GO-2N i GO-3N

Do kolby okrągłodennej dwuszyjnej wprowadzono 1 g GO oraz 300 mL bezwodnego alkoholu etylowego, po czym kolbę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 1 godzinę. Po upływie tego czasu do zdyspergowanej zawiesiny w celu otrzymania GO-SH, GO-1N, GO-2N i GO-3N dodano odpowiednio 10 mL modyfikatora: 3-merkaptopropylo-trimetoksyilanu (MPTMS) [174, 175], 3-aminopropylotrietoksyilanu (APTES), N-[3-(trimetoksyililo)propylo]etylenodiaminy (TMSPEDA) i N^1 -(3 trimetoksyililopropylo)dietylenotriaminy (TMSPDETA) [176, 177, 178]. Następnie całość mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 70°C przez 4 godziny. Uzyskany produkt odwirowano z prędkością 5000 rpm i zdekantowano, po czym przemyto alkoholem etylowym (8 razy) oraz wodą dejonizowaną (8 razy) w celu wymycia nadmiaru modyfikatora. Podczas każdego oczyszczania mieszaninę najpierw poddawano działaniu fali ultradźwiękowych, a następnie wirowano i dekantowano. Otrzymany nanomateriał wysuszono w temperaturze 100°C . Na Rys. 11 przedstawiono schematy struktur zsyntetyzowanych nanomateriałów.



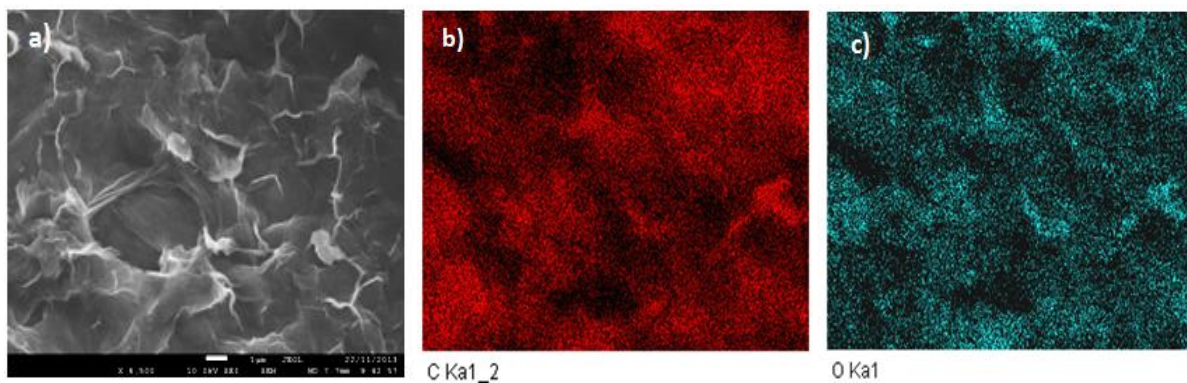
Rys. 11. Schematy struktur zsyntetyzowanych nanomateriałów.

6.3. Badania struktury i składu chemicznego tlenku grafenu i jego pochodnych

Strukturę zsyntetyzowanego GO i jego pochodnych badano metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), spektroskopii Ramana oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF). Badania SEM i XPS wykonała prof. zw. dr hab. Ewa Talik w Pracowni Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, analizę XRD oraz spektroskopię Ramana wykonała dr Anna Gągor w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Tlenek grafenu

Na Rys. 12a przedstawiono obraz mikrostruktury GO uzyskany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Na zdjęciu widoczne są mocno pofałdowane i półprzezroczyste arkusze GO. Na Rys. 12b i 12c pokazano mapy rozmieszczenia atomów węgla i tlenu na powierzchni GO.

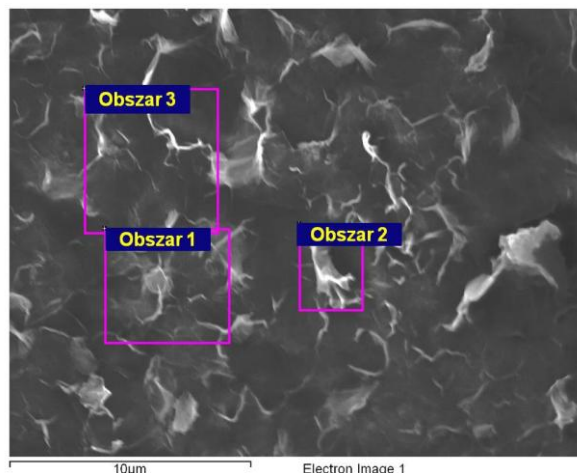


Rys. 12. Obraz SEM mikrostruktury GO (powiększenie 6500) (a), obraz mapowania C (b) i O (c) na powierzchni GO.

W celu określenia składu otrzymanego GO przeprowadzono analizę w trzech wybranych obszarach badanego materiału (Rys. 13). Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 7. Badania potwierdziły wysoką zawartość tlenu w składzie GO ($29\pm 1,4\%$ wagowych), co świadczy o dużej liczbie funkcyjnych grup tlenowych utworzonych na jego powierzchni.

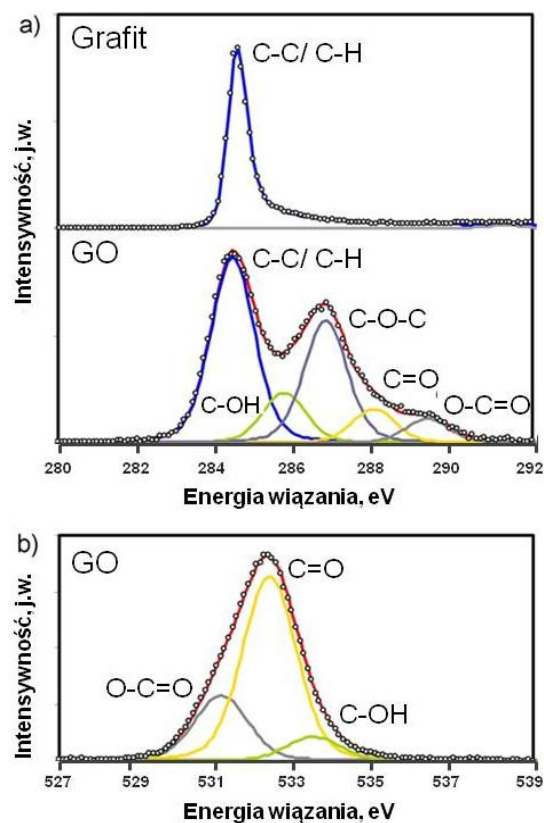
Tabela 7. Skład procentowy GO wyznaczony w trzech obszarach badanego materiału.

Obszar	C	O
Obszar 1	71,35	28,13
Obszar 2	68,45	30,82
Obszar 3	69,95	29,41
Średnia	70,35	29,02
RSD	1,47	1,40
Min.	71,64	30,82
Max.	68,46	27,71



Rys. 13. Obraz SEM z zaznaczonymi obszarami analizy GO.

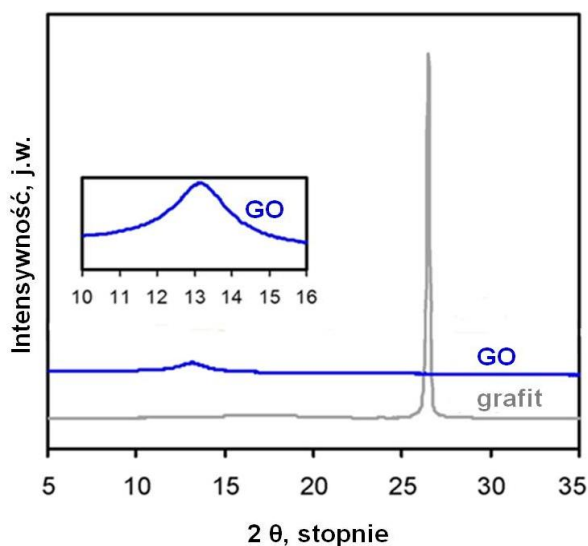
Na Rys. 14 przedstawiono wysokiej rozdzielczości widma XPS zarejestrowane dla grafitu i GO. Na widmie C1s grafitu widoczny jest pojedynczy pik odpowiadający wiązaniu C–C/C–H. Porównując widma C1s obydwu materiałów (Rys. 14a) można zaobserwować pojawienie się czterech dodatkowych pików przy energiach: 285,8; 286,9; 288,1 oraz 289,5 eV w widmie GO, które można przypisać odpowiednio wiązaniom: C–OH, C–O–C, C=O oraz O–C=O. Ponadto na widmie O1s dla GO (Rys. 14b) widoczne są trzy piki o wartościach energii: 531,2; 532,4 oraz 533,6 eV odpowiadające wiązaniom: O–C=O, C=O oraz C–OH. Obecność tych pików dowodzi, że proces utlenienia grafitu metodą Hummersa doprowadził do uzyskania GO.



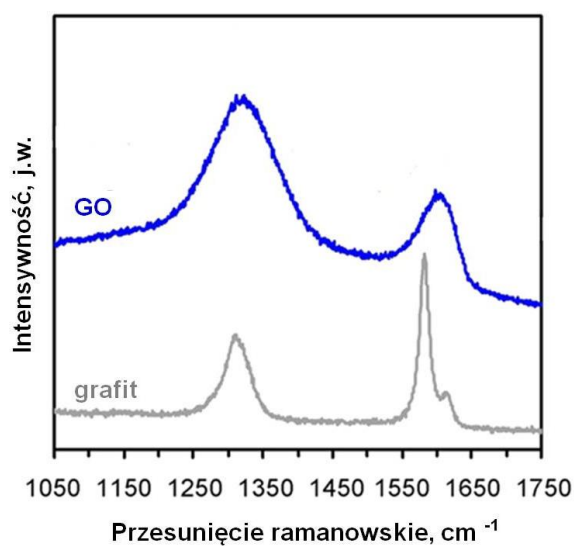
Rys. 14. Widmo XPS C1s (a) oraz widmo O1s (b) dla grafitu i GO [177].

Na Rys. 15 przedstawiono dyfraktogram grafitu i GO. Na widmie grafitu widoczny jest jeden wyraźny pik przy kącie ugięcia $2\theta=26,5^\circ$. Wartość tego kąta określa odległość międzypłaszczyznową pomiędzy heksagonalnymi warstwami grafitu, która wynosi 3,36 Å.

W przypadku GO pik ten zupełnie zanika, a zamiast niego pojawia się szersze pasmo o małej intensywności dla kąta ugięcia $2\theta=13,14^\circ$; które odpowiada odległości międzypłaszczyznowej 6,73 Å. Różnice w widmach grafitu i GO wynikają głównie z obecności tlenowych grup funkcyjnych utworzonych na powierzchni GO. Odległość pomiędzy arkuszami GO wynosi 5–9 Å, natomiast oszacowana grubość agregatu ok. 5 nm wskazuje na 7 jednoatomowych arkuszy.



Rys. 15. Dyfraktogram grafitu i GO [177].

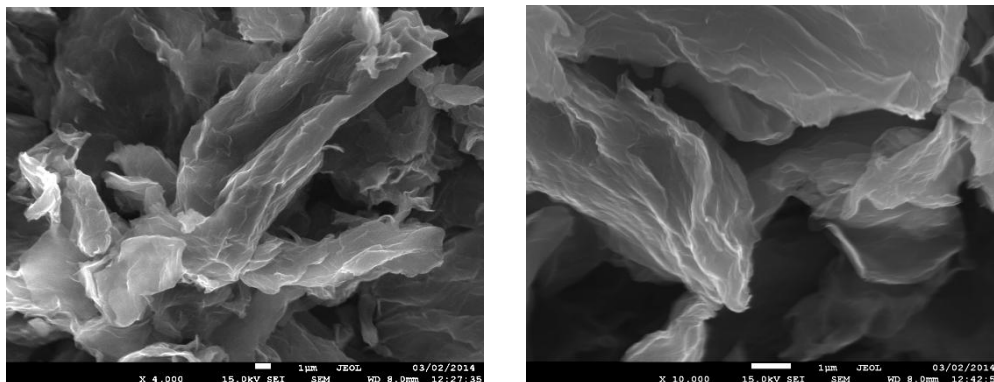


Rys. 16. Widmo Ramana grafitu i GO [177].

Na Rys. 16 pokazano widma Ramana grafitu i GO. Na widmie grafitu można zaobserwować trzy pasma występujące w okolicach liczb falowych: 1312 cm^{-1} (pasmo D), 1582 cm^{-1} (pasmo G) oraz 1612 cm^{-1} (pasmo D'). Pasmo G odpowiadające drganiom o symetrii typu E_{2g} powstaje na skutek planarnych drgań pomiędzy atomami węgla o hybrydyzacji sp^2 . Pasmo D i D' informują o występowaniu defektów i nieuporządkowaniu w sieci krystalicznej grafitu głównie na brzegach arkuszy. Na widmie ramanowskim GO można dostrzec dwa pasma (D i G), które są znacznie szersze niż w przypadku grafitu. Ponadto pasmo D w widmie Ramana GO wykazuje większą szerokość połówkową oraz większą intensywność niż pasmo G. Do określenia stopnia zdeformowania w nanometrycznych strukturach węglowych stosuje się współczynnik intensywności I_D/I_G , który wyraża stosunek intensywności pasma D do intensywności pasma G [179,180]. Dla badanych nanomateriałów, tj. dla grafitu i GO, zmierzone wartości I_D/I_G wyniosły 0,59 i 1,4. Wyższa wartość I_D/I_G dla GO potwierdza przyłączenie do jego arkuszy tlenowych grup funkcyjnych oraz świadczy o dodatkowych zaburzeniach pochodzących od atomów węgla występujących na krawędziach płaszczyzn grafenowych.

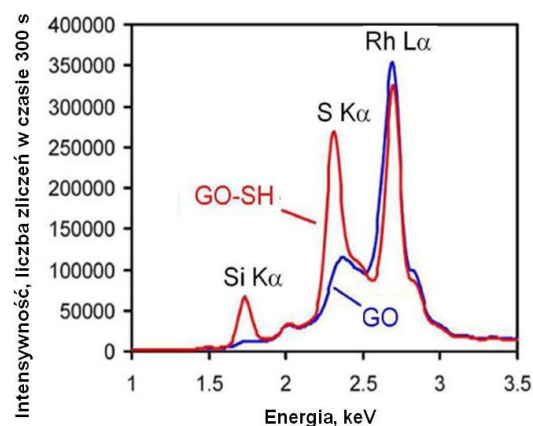
GO-SH

Na Rys. 17 przedstawiono obraz mikrostruktury GO-SH otrzymany przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. Na zdjęciu widoczna jest mocno pofałdowana struktura nanomateriału.

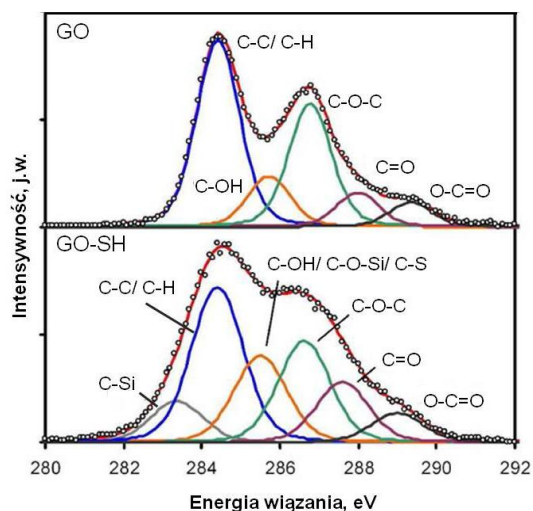


Rys. 17. Obrazy SEM mikrostruktury GO-SH.

Skład chemiczny GO-SH potwierdzono rejestrując widmo XRF dla GO i GO-SH. Dwa intensywne piki $\text{Si K}\alpha$ przy energii 1,75 keV oraz $\text{S K}\alpha$ przy energii 2,40 keV pokazane na widmie XRF (Rys. 18) świadczą o przyłączeniu MPTMS do utworzonych na powierzchni GO tlenowych grup funkcyjnych. Zsyntetyzowany nanomateriał przebadano także techniką XPS. Na Rys. 19 przedstawiono wysokiej rozdzielczości widma XPS C1s dla GO oraz GO-SH. Analizując widmo C1s dla GO można zauważyć pięć pików przypisanych wiązaniom: C-C/C-H (284,5 eV), C-OH (285,8 eV), C-O-C (286,8 eV), C=O (288,0 eV) oraz O-C=O (289,4 eV). W przypadku GO-SH na widmie C1s widać sześć pików przy energiach: 283,3; 284,5; 285,5; 286,7; 287,8 oraz 289,2 eV odpowiadających



Rys. 18. Widmo XRF dla GO i GO-SH [175].

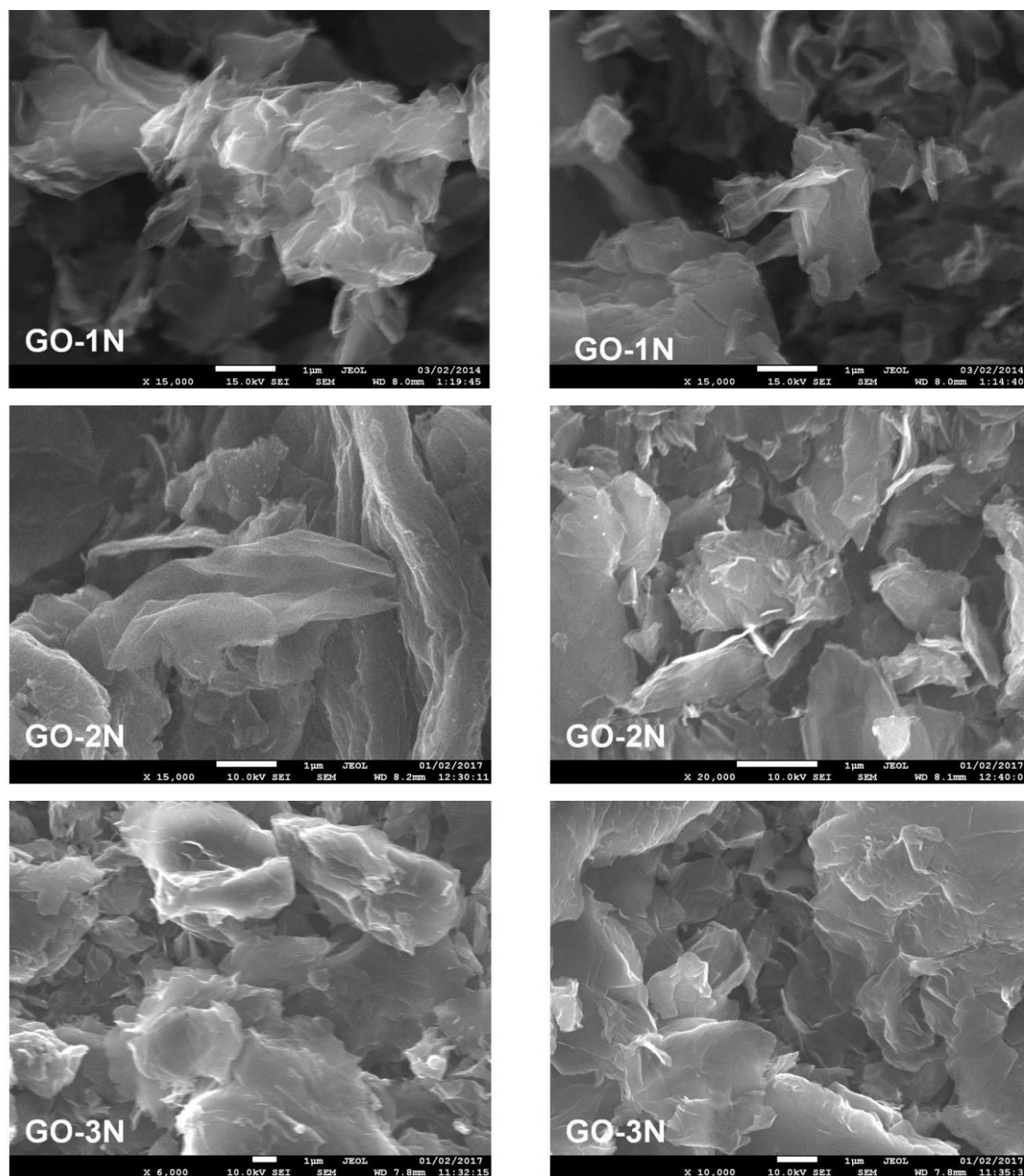


Rys.19. Widmo XPS C1s (c) dla GO i GO-SH [175].

wiązaniom: C–Si, C–C/C–H, C–OH/C–O–Si/C–S, C–O–C, C=O oraz O–C=O. Obecność dodatkowych pików przypisanych wiązaniom C–Si (283,1 eV) i C–O–Si (285,5 eV) na widmie C1s dla GO-SH potwierdza przyłączenie MPTMS do arkuszy GO.

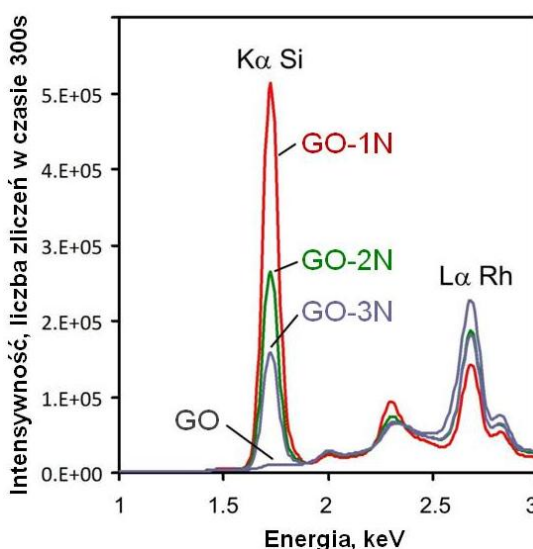
GO-1N, GO-2N, GO-3N

Na Rys. 20 przedstawiono obrazy uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla mikrostruktur GO-1N, GO-2N oraz GO-3N. Na zdjęciach widoczne są półprzezroczyste oraz mocno pofałdowane arkusze otrzymanych nanomateriałów.



Rys. 20. Obrazy SEM GO-1N, GO-2N i GO-3N.

Analiza SEM/EDS wykazała zbliżoną procentową zawartość azotu w składzie zsyntetyzowanych materiałów. Wyniosła ona $4,3\pm 0,22$, $4,3\pm 0,42$ oraz $4,9\pm 0,14\%$ wagowych odpowiednio dla GO-1N, GO-2N, GO-3N. Wyniki te bezpośrednio ukazują, że pomimo takiej samej ilości użytego w trakcie syntezy modyfikatora, jego stopień przyłączenia do powierzchni GO maleje wraz ze wzrostem liczby atomów azotu, jakie posiada każdy z trzech zastosowanych silanów. Również wykonana analiza EDXRF (Rys. 21) potwierdziła tę tendencję. Dla GO-1N ze względu na najwyższą zawartość przyłączonego silanu przeprowadzono również badania techniką XPS.

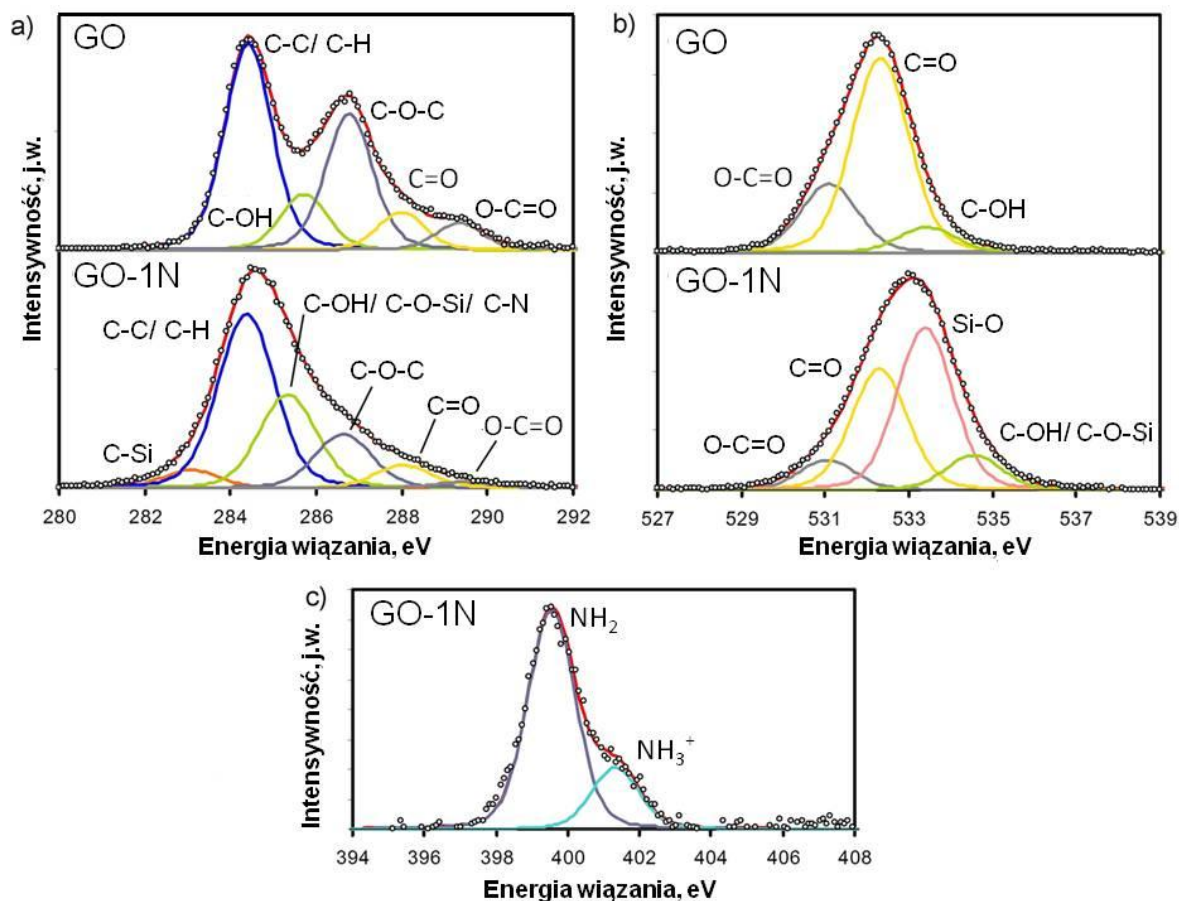


Rys. 21. Widmo EDXRF dla GO, GO-1N, GO-2N i GO-3N [178].

Na Rys. 22 przedstawiono wysokiej rozdzielczości widma XPS C1s (a), O1s (b) i N1s (c) zarejestrowane dla GO i GO-1N. Na widmie C1s dla GO można dostrzec cztery piki przy energiach: 285,8; 286,9; 288,1 oraz 289,5 eV odpowiadające wiązaniom C–OH, C–O–C, C=O oraz O–C=O. W przypadku GO-1N na widmie C1s można zaobserwować sześć pików przy energiach: 283,1 eV (C–Si); 284,4 eV (C–C i C–H); 285,4 eV (C–OH, C–O–Si, C–N); 286,7 eV (C–O–C); 288,1 eV (C=O) oraz 289,5 eV (O–C=O). Na widmie O1s dla GO po dekonwolucji widoczne są trzy piki przypisane wiązaniom: O–C=O (531,2 eV), C=O (532,4 eV) oraz C–OH (533,6 eV), podczas gdy na widmie O1s dla GO-1N można zauważyć cztery piki przy energiach: 531,2 eV (O–C=O); 532,4 eV (C=O); 533,5 eV (Si–O) oraz 534,7 eV (C–OH/ C–O–Si). Na widmie N1s dla GO-1N można dostrzec dwa piki przypisane grupom $-\text{NH}_2$ (399,7 eV) oraz $-\text{NH}_3^+$ (401,4 eV).

Porównanie widm GO i GO-1N ukazuje różnice intensywności i energii tworzenia wiązań. Obydwa zarejestrowane widma C1s oraz O1s potwierdzają modyfikację GO poprzez

APTES. Obecność pików na widmie C1s i O1s dla GO-1N przypisanych wiązaniom C–Si (283,1 eV) i Si–O (533,5 eV) świadczy o tym, że zastosowany modyfikator został przyłączony do GO zarówno przez utworzone na jego powierzchni grupy hydroksylowe jak i grupy epoksydowe.



Rys. 22. Wysokiej rozdzielczości widmo XPS C1s (a), O1s (b) i N1s (c) dla GO i GO-1N [177].

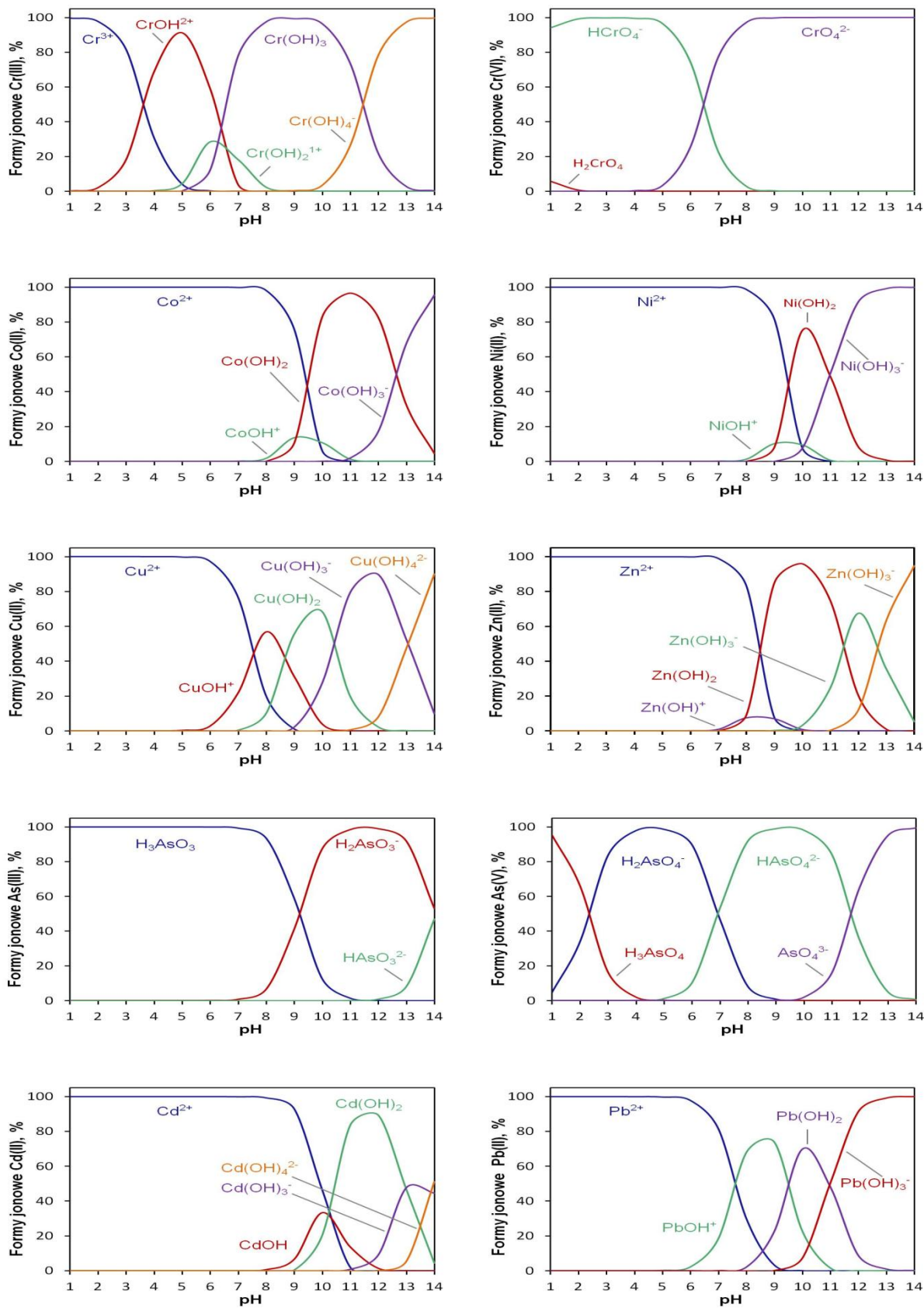
6.4. Badanie adsorpcji jonów metali na otrzymanych nanomateriałach

Celem zsyntetyzowania nanomateriałów było opracowanie nowych procedur analitycznych do oznaczania i ewentualnej specjacji wybranych jonów metali. W pierwszym etapie badań przebadano właściwości adsorpcyjne zsyntetyzowanych materiałów: wpływ pH, czas mieszania i objętość próbki oraz pojemności adsorpcyjne.

6.4.1. Wpływ pH

Odczyn roztworu jest parametrem, który odgrywa bardzo ważną rolę w procesie adsorpcji metali. Wartość pH zależy przede wszystkim od używanego adsorbentu, głównie od grup funkcyjnych obecnych na jego powierzchni, oraz od rodzaju adsorbowanego jonu metalu. W przypadku stosowanego adsorbentu pH roztworu determinuje jego ładunek powierzchniowy. Dla określonego pH istnieje punkt zwany punktem zerowego ładunku (PZC – point of zero charge), przy którym ładunek powierzchniowy danego adsorbentu przyjmuje wartość równą zero. W środowisku o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ładunek na powierzchni adsorbentu ma wartość dodatnią, natomiast poniżej pH_{pzc} przybiera wartość ujemną. W warunkach powyżej punktu PZC wzrasta stopień dysocjacji grup funkcyjnych na powierzchni adsorbentu, co powoduje elektrostatyczne przyciąganie kationów metali obecnych w badanej próbce. Natomiast kiedy pH roztworu jest niższe od wartości PZC, adsorpcja kationowych form metalu jest niemożliwa na naładowanej dodatnio powierzchni adsorbentu.

Wartość pH roztworu wywiera również istotny wpływ na występowanie określonych form jonowych dla danego pierwiastka. W środowisku kwasowym formą dominującą dla większości metali jest kation. Dopiero stopniowy wzrost pH prowadzi do wytrącania się jonów metali w postaci wodorotlenków, a następnie do tworzenia anionowych kompleksów. Na Rys. 23 przedstawiono formy jonowe dla oznaczanych pierwiastków. Wykresy zostały sporządzone w oparciu o program Visual Minteq 3.0 [181].

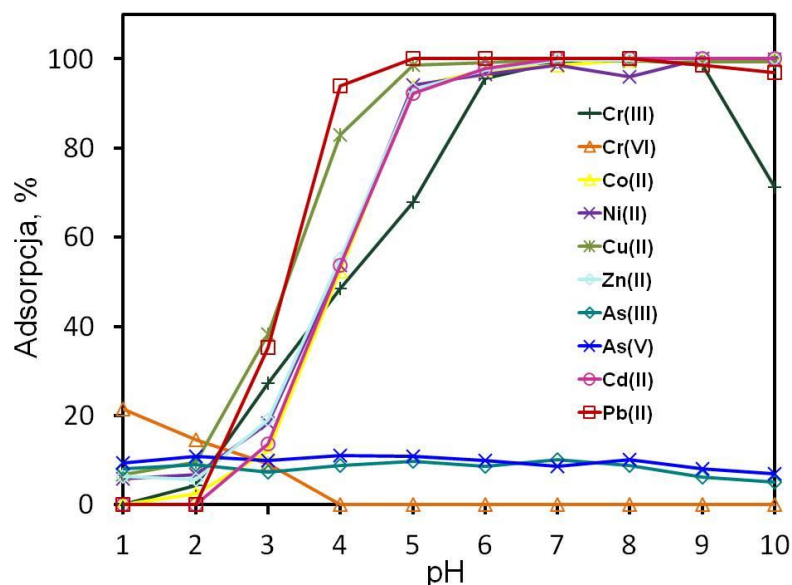


Rys. 23. Formy jonowe pierwiastka w zależności od pH roztworu dla Cr(III), Cr(VI), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), As(III), As(V), Cd(II) oraz Pb(II).

W pracy przebadano zdolności adsorpcyjne GO, GO-SH, GO-1N, GO-2N i GO-3N dla jonów metali ciężkich w zakresie pH 1–10. Procedurę adsorpcji badanych jonów metali ciężkich w zależności od pH środowiska wykonano dla próbek o objętości 25 mL o stężeniu metalu równym $0,25 \text{ mg L}^{-1}$. Po ustaleniu odpowiedniego pH próbki mieszano w temperaturze pokojowej za pomocą mieszadła magnetycznego, a następnie przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem przez filtr nitrocelulozowy o średnicy porów $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. % adsorpcji zaadsorbowanego jonu metalu wyznaczono na podstawie zależności: $100\% \times (C_0 - C_e)/C_0$, gdzie: C_0 – stężenie początkowe jonu metalu w roztworze, C_e – stężenie jonu metalu w roztworze w stanie równowagi (oznaczone techniką ICP–OES). W ten sam sposób przygotowano odpowiednie ślepe próby.

Tlenek grafenu

Na Rys. 24 przedstawiono wpływ pH na adsorpcję pierwiastków na powierzchni GO. Na wykresie zaobserwowano, że w zakresie pH 2–5 następuje intensywny wzrost adsorpcji jonów: Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II). Najlepsze rezultaty (odzyski na poziomie powyżej 90%) osiągnięto dla jonów Pb(II) przy $\text{pH} \geq 4$, następnie dla jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Cd(II) przy $\text{pH} \geq 5$ oraz dla jonów Cr(III) przy $\text{pH} \geq 6$. Wzrost adsorpcji kationów badanych metali przy pH 4 można wytłumaczyć wartością PZC dla GO, która wynosi 3,8–3,9 [24–27]. Powyżej pH 4 następuje jonizacja tlenowych grup funkcyjnych utworzonych na powierzchni GO, dzięki czemu może dochodzić do przyciągania elektrostatycznego pomiędzy ujemnie naładowanymi arkuszami GO a kationowymi formami badanych metali (Rys. 23). Tego typu mechanizm nie zachodzi w stosunku do jonów Cr(VI), As(III) oraz As(V), ponieważ w roztworze wodnym występują w formie anionowej (Rys. 23).



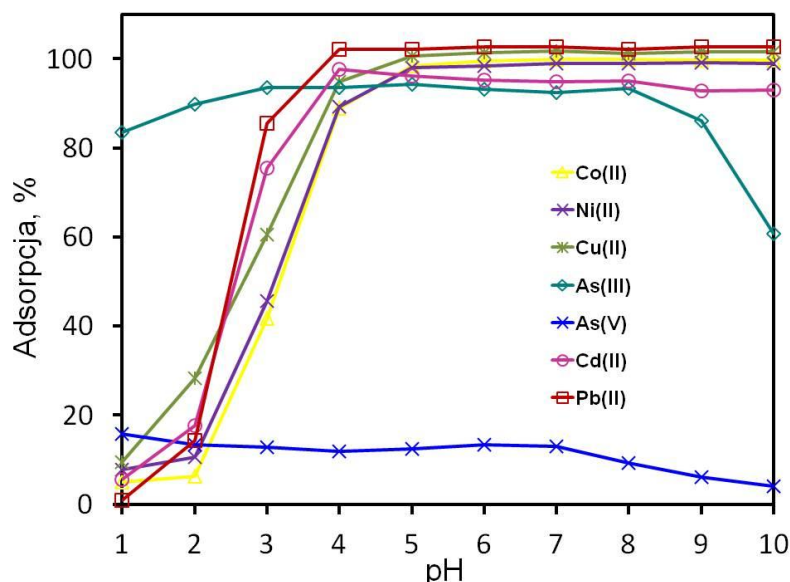
Rys. 24. Wpływ pH na adsorpcję jonów metali na GO; warunki adsorpcji: $T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,25\text{ mg L}^{-1}$; $V=25\text{ mL}$; $m_{\text{GO}}=1\text{ mg}$; czas adsorpcji=90 min.

GO-SH

W przypadku GO-SH (Rys. 25) wysokie odzyski (powyżej 90%) otrzymano dla jonów Cd(II) i Pb(II) w zakresie pH 4–10 oraz dla jonów Co(II), Ni(II) i Cu(II) w zakresie pH 5–10. Kwasowe środowisko ogranicza zdolności adsorpcyjne GO-SH względem badanych metali, ponieważ następuje odpychanie elektrostatyczne pomiędzy kationami metalu a dodatnio naładowaną powierzchnią adsorbentu. Wraz ze wzrostem pH rośnie stopień dysocjacji grup tiolowych, co prowadzi do zwiększenia właściwości kompleksujących pomiędzy zjonizowaną powierzchnią adsorbentu a kationowymi formami metali np.: Pb^{2+} czy PbOH^+ , a w konsekwencji wzrasta adsorpcja jonów. Należy również zaznaczyć, że zbyt zasadowe środowisko (zakres pH 8–14) może powodować wytrącanie się wodorotlenków. Jak można zauważyć podobne właściwości adsorpcyjne względem badanych metali wykazał GO (Rys. 27). Z odmienną sytuacją mamy do czynienia w przypadku jonów As(III) i As(V). Wyniki badań pokazały, że GO-SH posiada selektywne właściwości adsorpcyjne względem jonów As(III) podczas gdy jony As(V) pozostają w roztworze. Za wysoką adsorpcję jonów As(III) na poziomie powyżej 90% (pH 3–8) może odpowiadać mechanizm kompleksowania przez grupy –SH obojętnej formy jonów As(III) (tj. H_3AsO_3) występującej w tym zakresie pH. Widoczny spadek odzysku powyżej pH 8 można tłumaczyć tworzeniem się anionowego kompleksu H_2AsO_3^- , który nie może być adsorbowany na zjonizowanej powierzchni GO-SH. Jony As(V) są tylko w nieznacznym stopniu wiązane przez grupy tiolowe, ponieważ w szerokim zakresie pH występują jako formy anionowe tj. H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} i AsO_4^{3-} .

Ponadto zgodnie z teorią wiązań walencyjnych (theory of valency) jony AsO_4^{3-} nie mogą reagować z grupami $-\text{SH}$, ponieważ kompleks AsO_4^{3-} jest wysycony walencyjnie. Selektywną adsorpcję jonów As(III) na GO-SH można również wytłumaczyć w oparciu o teorię twardych i miękkich kwasów i zasad (HSAB – Hard and Soft Acids and Bases). Zgodnie z teorią HSAB twarde kwasy łączą się z twardymi zasadami, a miękkie kwasy z miękkimi zasadami [182]. Według tej teorii grupa $-\text{RS}^-$ jest miękką zasadą, natomiast jon As^{3+} i As^{5+} zaliczany jest odpowiednio do miękkich i twardych kwasów. Z tego względu utworzone na powierzchni GO grupy $-\text{SH}$ reagują z jonami As^{3+} , zaś nie reagują z jonami As^{5+} .

Do dalszych badań (w tym do wyznaczenia izoterm adsorpcji oraz opracowania metody zateżania na nośniku GO-SH) jako optymalne wybrano pH 5. Przy tej wartości pH uzyskano wysokie odzyski w warunkach, kiedy to żaden z badanych jonów metali (tj.: Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , As(III) , Cd(II) , Pb(II)) nie wytrąca się w postaci wodorotlenku.

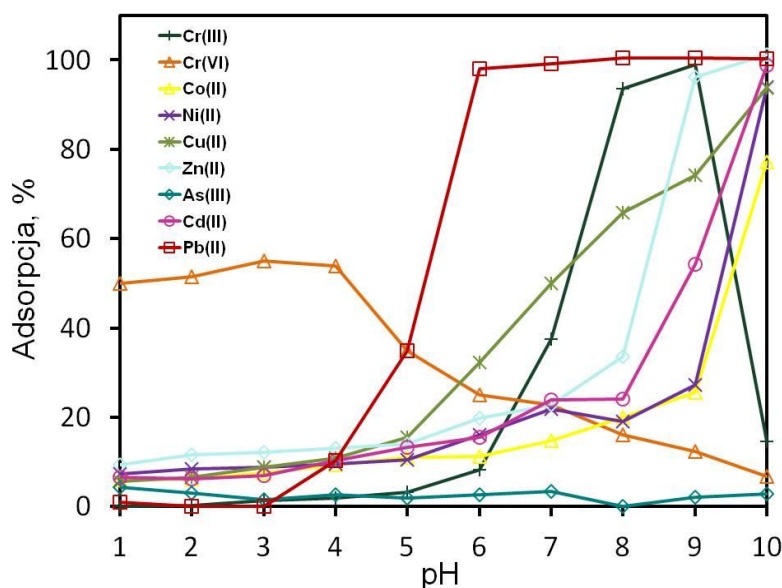


Rys. 25. Wpływ pH na adsorpcję jonów metali na GO-SH ; warunki adsorpcji: $T=25^\circ\text{C}$; $C_0=0,25 \text{ mg L}^{-1}$; $V=25 \text{ mL}$; $m_{\text{GO-SH}}=1 \text{ mg}$; czas adsorpcji=90 min.

GO-1N, GO-2N i GO-3N

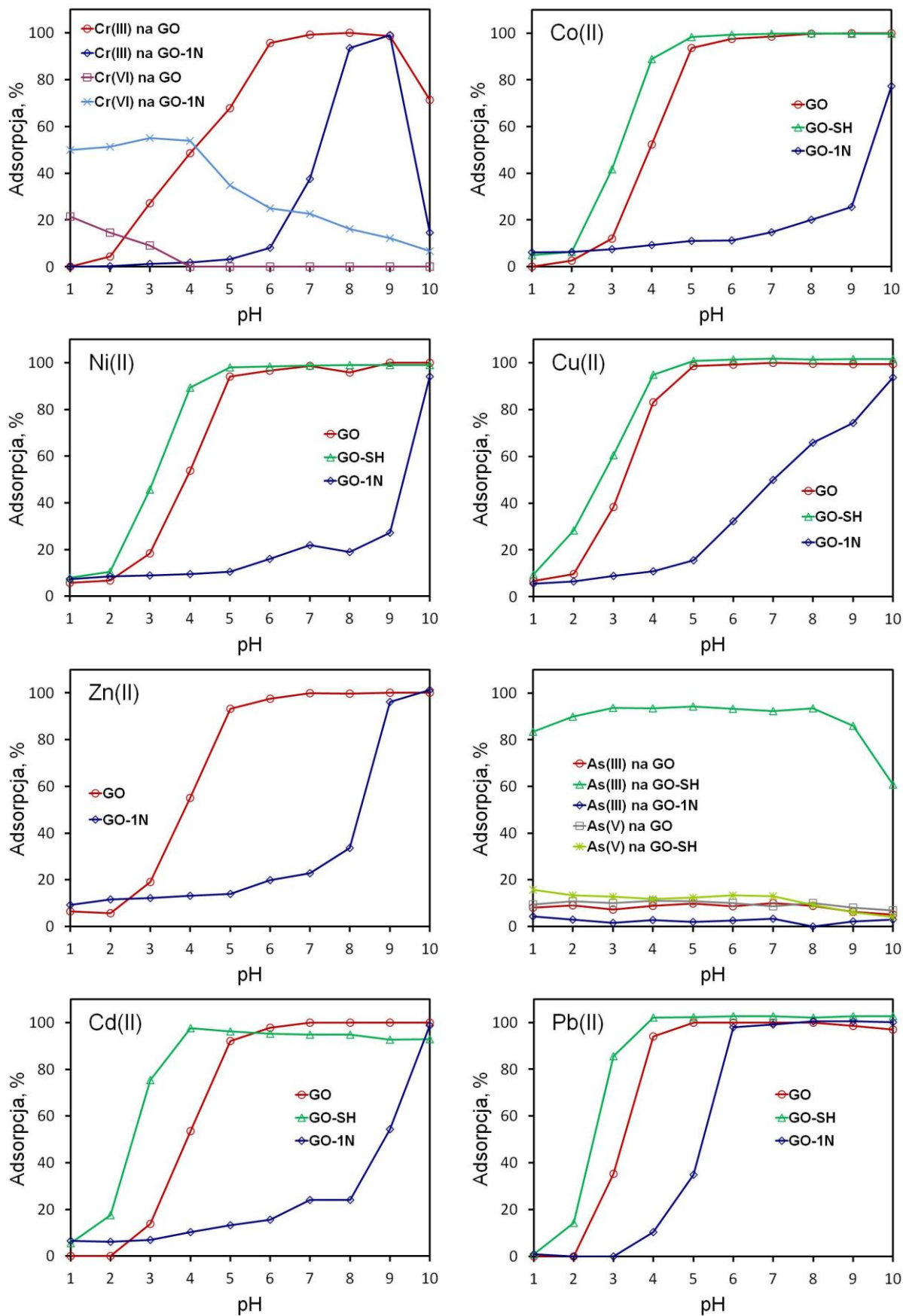
Na początkowym etapie badań przebadano adsorpcję jonów metali na GO-1N . Analizując wykres zaprezentowany na Rys. 26 można zauważyć, że w zakresie pH 1–5 adsorpcja jonów: Cr(III) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , As(III) i Cd(II) na GO-1N jest bardzo niska. Wynika to z elektrostatycznego odpychania się kationów metali i dodatnio naładowanej powierzchni GO-1N w tym zakresie pH, co potwierdzają dostępne dane literaturowe zgodnie z którymi przy pH poniżej 4,5 ładunek na powierzchni węgla zmodyfikowanego APTES ma wartość

dodatnią [183]. Dopiero dla zakresu pH 8–10 jest zauważalny wzrost adsorpcji jonów Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Cd(II). Jednakże jest to wynik wytrącania się jonów tych metali w postaci wodorotlenków (Rys. 23). Na powierzchni GO-1N zatrzymywane są również jony Cr(VI), które w kwasowym środowisku występują w postaci anionowej (CrO_4^{2-}) (Rys. 23). Za adsorpcję jonów Cr(VI) odpowiadają oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowanymi grupami $-\text{NH}_2$ a anionami CrO_4^{2-} . Odzysk Cr(VI) w zakresie pH 1–4 utrzymuje się na poziomie 50–55%. Spośród badanych metali jedynie jony Pb(II) są adsorbowane na poziomie bliskim 100% w zakresie pH 6–10. W głównej mierze wpływa na to obecności wolnej pary elektronowej na atomie azotu grupy aminowej, która tworzy kompleks z jonami Pb^{2+} . Ze względu na to, że jony Pb(II) w zakresie pH 8–11 wytrącają się w postaci $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Rys. 23) jako optymalne wybrano pH 6. Pozostałe metale przy tym pH adsorbują się w nieznacznym stopniu (ok. 15%). Dzięki takiej zależności zaistniała możliwość selektywnego adsorbowania jonów Pb(II) na powierzchni GO-1N.



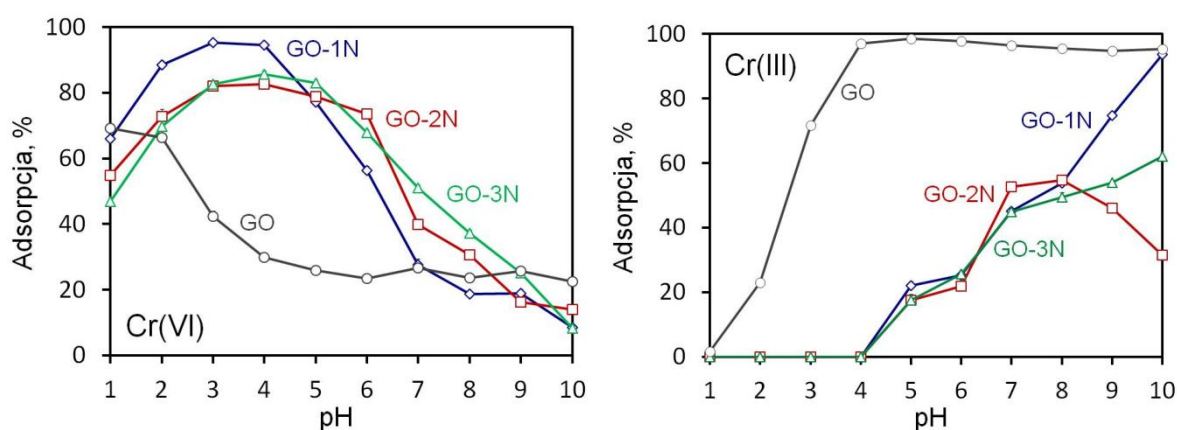
Rys. 26. Wpływ pH na adsorpcję: jonów metali na GO-1N; warunki adsorpcji: $T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,25\text{ mg L}^{-1}$; $V=25\text{ mL}$; $m_{\text{GO-1N}}=1\text{ mg}$; czas adsorpcji=90 min.

Na Rys. 27 porównano właściwości adsorpcyjne trzech zsyntetyzowanych nanomateriałów tzn. GO, GO-SH i GO-1N. Porównując GO-SH i GO-1N względem GO zauważono, że GO-SH adsorbuje jony badanych metali w mocno kwasowym środowisku, podczas gdy dla GO-1N następuje przesunięcie w kierunku wyższych wartości pH.



Rys. 27. Porównanie adsorpcji badanych jonów metali na GO, GO-SH i GO-1N; warunki adsorpcji: $T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,25\text{ mg L}^{-1}$, $V=25\text{ mL}$; $m_{\text{adsorbentu}}=1\text{ mg}$; czas adsorpcji=90 min.

Na podstawie uzyskanych wyników dla złoza GO-1N zaobserwowano, że 1 mg tego nanomateriału adsorbuje jony Cr(VI) z roztworu o objętości 25 mL na poziomie 50%. Stworzyło to potencjalne możliwości do podjęcia dalszych badań. W celu uzyskania wyższej efektywności adsorpcji Cr(VI) zwiększono ilość GO-1N do 5 mg oraz wydłużono czas mieszania do 180 minut. Ponadto zbadano zdolności adsorpcyjne GO zmodyfikowanego TMSPEDA oraz TMSPDETA, tj. silanami zawierającymi w swej strukturze odpowiednio dwie oraz trzy grupy aminowe.



Rys. 28. Wpływ pH na adsorpcję jonów Cr(VI) i Cr(III) na GO, GO-1N, GO-2N i GO-3N; warunki adsorpcji: $T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=0,25\text{ mg L}^{-1}$; $V=25\text{ mL}$; $m_{\text{adsorbentu}}=5\text{ mg}$; czas adsorpcji=180 min [178].

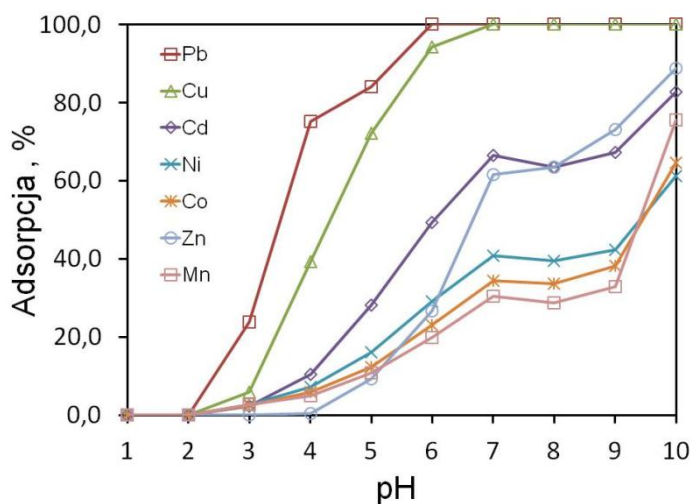
Analizując wykres przedstawiony na Rys. 28 można dostrzec, że dla GO-1N adsorpcja jonów Cr(VI) wzrasta do pH 3, następnie w zakresie pH 3–4 osiąga stałą wartość na poziomie 90%, po czym następuje jej spadek. W przypadku GO-2N i GO-3N zaobserwowano, że obydwa materiały w porównaniu do GO-1N wykazują gorsze właściwości adsorpcyjne (odzysk na poziomie 80%). Przyczyną wysokiej adsorpcji GO-1N względem jonów Cr(VI) są przyciągające oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy anionowymi formami Cr(VI) (tj. HCrO_4^- i CrO_4^{2-}) oraz sprotonowanymi grupami aminowymi w kwasowym środowisku. Dodatkowo w takich warunkach może dochodzić do utworzenia wiązania wodorowego pomiędzy formą HCrO_4^- a wiązaniami typu Si-OH i $-\text{NH}_3^+$, jakie posiada APTES zastosowany do modyfikacji GO [70, 184]. Na podstawie otrzymanych wyników jako optymalne uznano pH 3,5 i takie też stosowano w dalszych badaniach m.in.: do wyznaczenia kinetyki i izoterm adsorpcji oraz do opracowania procedury oznaczania jonów Cr(VI) techniką EDXRF.

Przebadano także zdolności adsorpcyjne niemodyfikowanego GO (5 mg) wobec jonów Cr(VI). Jak można zauważyć adsorpcja jonów Cr(VI) maleje wraz ze wzrostem pH

Najwyższy wynik na poziomie 70% zanotowano dla pH 1. Należy zaznaczyć, że uzyskany odzysk jest wysoki, ponieważ wynika z adsorpcji anionów Cr(VI) na dodatnio naładowanej powierzchni GO, ale nie jest 100%. Brak ilościowego odzysku może wynikać z możliwej redukcji Cr(VI) do Cr(III) w mocno kwasowym środowisku [185]. Wówczas dochodzi do odpychania pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią adsorbentu a jonami Cr(III).

W przypadku GO-1N, GO-2N i GO-3N wykazano, że adsorpcja jonów Cr(III) w zakresie pH 1–4 jest równa zero, co w pełni uzasadnia zachodzące odpychające oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy kationowymi formami Cr(III) takimi jak: Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ i $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ a grupami $-\text{NH}_3^+$. Od $\text{pH} > 4$ następuje wzrost adsorpcji Cr(III), za co może odpowiadać mechanizm chelatowania Cr^{3+} przez grupy funkcyjne lub wytrącanie się Cr(III) w postaci $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Bardzo dobre zdolności adsorpcyjne względem Cr(III) posiada GO (pH 4–10). Jest to rezultat przyciągania elektrostatycznego pomiędzy ujemnym ładunkiem powierzchniowym nanoarkuszy GO a kationami Cr(III).

W ramach dalszych badań sprawdzono również właściwości adsorpcyjne GO-1N względem takich jonów metali jak: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II). Na podstawie wykresu zamieszczonego na Rys. 29 stwierdzono, że metale te nie są ilościowo adsorbowane na 5 mg GO-1N przy pH 3,5; co potwierdza selektywne właściwości badanego nanomateriału względem jonów Cr(VI).



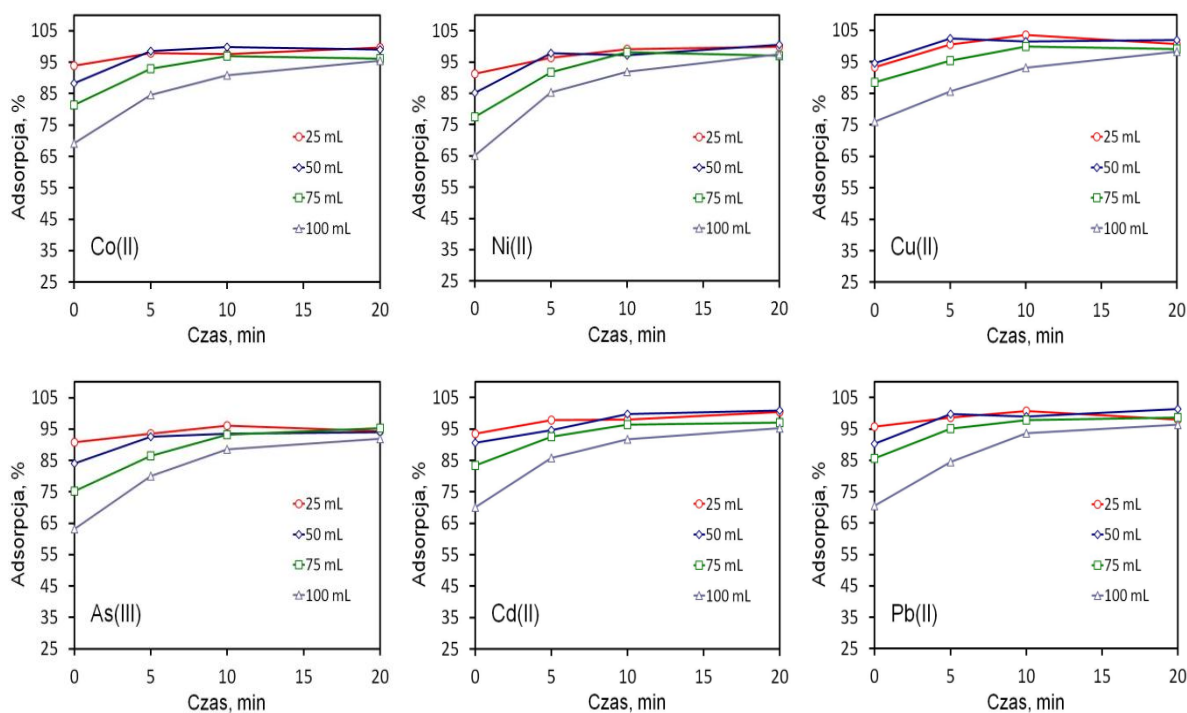
Rys. 29. Wpływ pH na adsorpcje jonów metali na GO-1N; warunki adsorpcji: $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=0,25\text{ mg L}^{-1}$, $V=25\text{ mL}$, $m_{\text{adsorbentu}}=5\text{ mg}$, czas adsorpcji=180 min [178].

6.4.2. Wpływ objętości próbki i czasu mieszania

Czas mieszania i objętość próbki mają istotny wpływ na adsorpcję. Pofałdowana struktura zsyntetyzowanych nanomateriałów (GO-SH, GO-1N, GO-2N i GO-3N) oraz hydrofilowe właściwości sprawiają, że adsorbenty te świetnie rozpraszają się w środowisku wodnym, co sprzyja adsorpcji jonów metali.

GO-SH

W pracy przebadano zależność adsorpcji Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II) i Pb(II) na GO-SH od objętości próbki w zakresie 25–100 mL i czasu mieszania równym 0–20 min. Próbki zostały przygotowane w identyczny sposób jak podczas badania wpływu pH. Na Rys. 30 przedstawiono wpływ tych dwóch parametrów na adsorpcję badanych jonów metali.



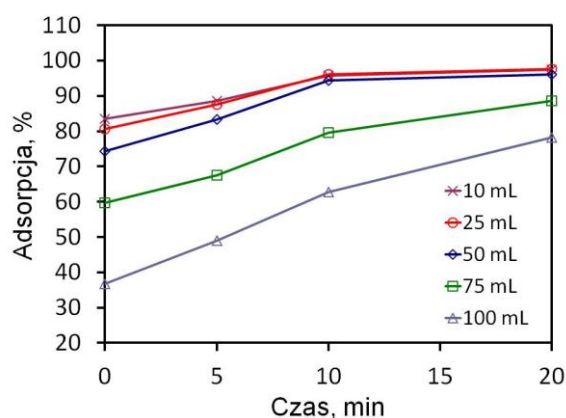
Rys. 30. Wpływ objętości próbki i czasu mieszania na adsorpcję Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II) i Pb(II) na GO-SH; warunki adsorpcji: pH=5,0; $m_{GO-SH}=1$ mg; ilość metalu=25 μ g; V=25–100 mL; czas adsorpcji=0–20 min, T=25°C.

Na podstawie analizy wykresu można stwierdzić, że adsorpcja badanych jonów metali zachodzi szybko. Dla próbek o objętości 25 mL stan równowagi chemicznej ustala się niemal natychmiast. Wraz ze wzrostem objętości próbki czas adsorpcji ulega wydłużeniu. Dla próbek o objętości 50 mL i 75 mL stan równowagi chemicznej uzyskuje się odpowiednio

w zakresie 5–20 min i 10–20 min. Natomiast w przypadku próbek o objętości 100 mL wynosi on 20 min. Z tego względu za optymalną objętość próbki przyjęto 75 mL dla czasu mieszania 10 min. Tak dobrane parametry pozwoliły uzyskać w krótkim czasie zarówno wysoki współczynnik zażycia jak i niskie granice wykrywalności badanych metali w próbkach wód środowiskowych.

GO-1N, GO-2N, GO-3N

Wcześniejsze badania wykazały, że GO-1N posiada selektywne właściwości adsorpcyjne wobec jonów Pb(II) przy pH 6 oraz Cr(VI) przy pH 3,5. W celu ustalenia optymalnej objętości próbki i czasu adsorpcji jonów Pb(II) przebadano odpowiednio zakres 0–20 minut oraz 10–100 mL. Jak można zauważyć na Rys. 31 dla próbek o objętości do 50 mL jony Pb(II) adsorbowane są na stałym poziomie w czasie 10 minut. Spadek adsorpcji następuje dla próbek o większych objętościach (75 i 100 mL).



Rys. 31. Wpływ objętości próbki na adsorpcję Pb(II) na GO-1N; warunki adsorpcji: pH=6,0; $m_{GO-1N}=1$ mg; 12,5 ng Pb(II); $V=10-100$ mL; czas adsorpcji=0–20 min; $T=25^{\circ}C$.

W takim wypadku, aby osiągnąć wyniki na poziomie powyżej 90% wymagane jest wydłużenie czasu mieszania do 20 minut. W rezultacie do dalszych badań wybrano objętość 100 mL i czas mieszania równy 10 minut.

Do opisu kinetyki adsorpcji zastosowano model równania kinetycznego pseudo-drugiego rzędu [186], który wyrażony jest za pomocą wzoru:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

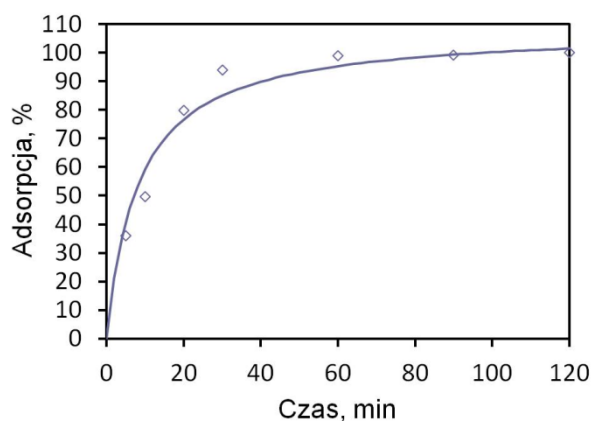
gdzie: q_e – ilość substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbentu w stanie równowagi [$mg\ g^{-1}$]; q_t – ilość substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbentu po czasie t [$mg\ g^{-1}$]; t – czas adsorpcji [min]; k_2 – stała szybkości dla kinetycznego modelu pseudo-drugiego rzędu [$g\ mg^{-1}\ min^{-1}$].

Ilość jonów Pb(II) zaadsorbowanych na GO-1N oznaczono w roztworze uzyskanym po przesączeniu próbki techniką ICP–OES z zależności: $q_t = (C_0 - C_t)V/m_{adsorbentu}$, gdzie:

C_0 – stężenie początkowe jonu metalu w roztworze [mg L^{-1}]; C_t – stężenie jonu metalu w roztworze po czasie t [mg L^{-1}]; V – objętość próbki [mL]; $m_{\text{adsorbentu}}$ – masa adsorbentu [mg].

W przypadku GO-SH nie wyznaczono modelu kinetycznego ze względu na to, że adsorpcja badanych jonów metali następuje niemal natychmiast, tym samym trudno było uzyskać wiarygodne wyniki.

Na Rys. 32 przedstawiono zależność adsorpcji jonów Pb(II) na GO-1N od czasu mieszania. Na podstawie zamieszczonego wykresu można zaobserwować, że przy czasie mieszania wynoszącym 30 minut osiągnięto adsorpcję na poziomie 90%. Ponadto można dostrzec, że po 60 minutach dochodzi do niemal całkowitego zatrzymania jonów Pb(II) na powierzchni GO-1N (poziom 99%).

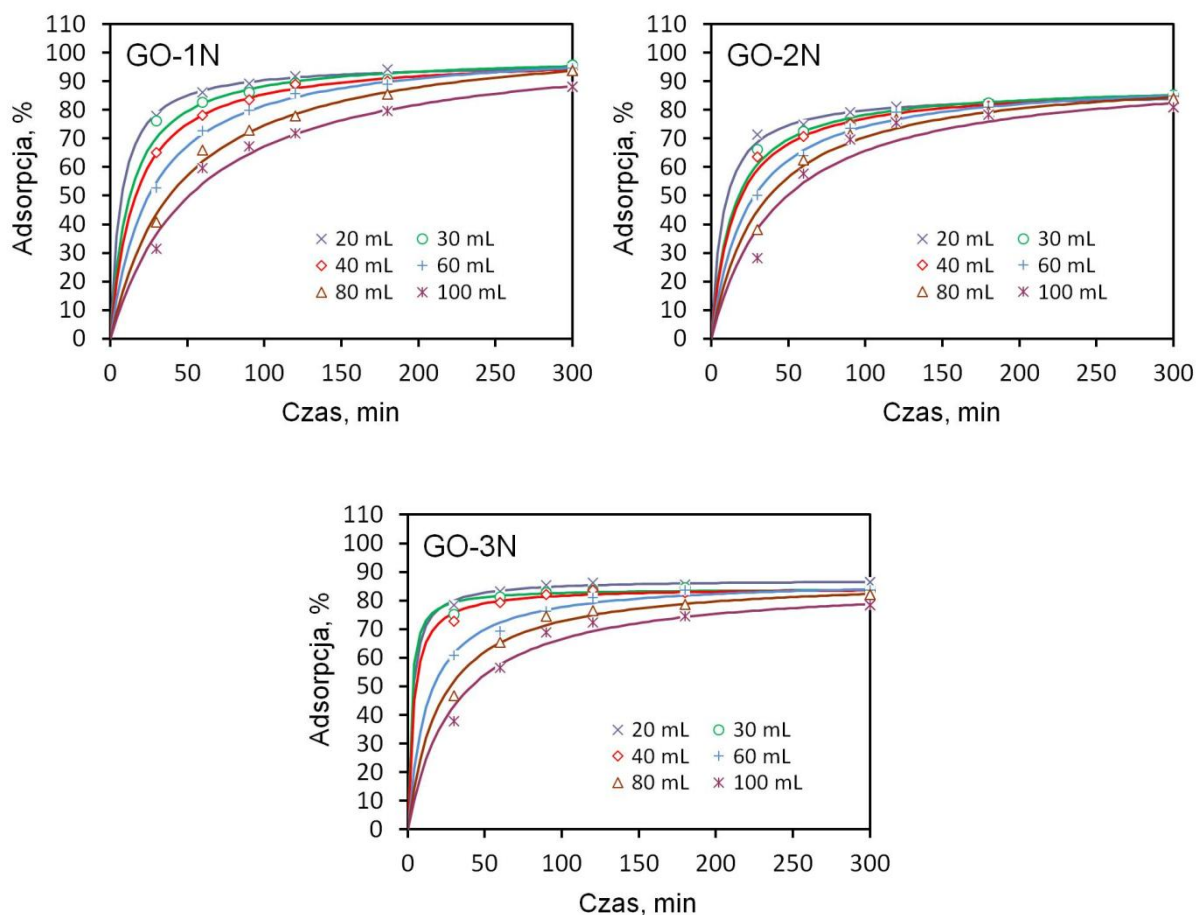


Rys. 32. Wpływ czasu mieszania próbki na adsorpcję jonów Pb(II) na GO-1N; warunki: $\text{pH}=6,0$; $m_{\text{GO-1N}}=1 \text{ mg}$; $25 \mu\text{g Pb(II)}$; $V=25 \text{ mL}$; czas adsorpcji=5–120 min; $T=25^\circ\text{C}$.

Korzystając z równania kinetycznego pseudo-drugiego rzędu na podstawie zależności $t/q_t = f(t)$ wyznaczono stałą szybkości $k_2=0,0046\pm 0,00055 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ oraz wartość $q_e=27,1\pm 1,9$. Uzyskany współczynnik korelacji $R=0,9982$ oraz wartość q_e zbliżona do wartości eksperymentalnej ($q_e=25 \text{ mg g}^{-1}$) mogą sugerować, że do adsorpcji jonów Pb(II) na powierzchni GO-1N dochodzi na skutek kompleksowania przez grupy aminowe przyłączone do powierzchni GO.

W pracy przebadano wpływ objętości próbki i czasu mieszania na adsorpcję jonów Cr(VI) na GO-1N, GO-2N i GO-3N. Badanie dotyczyło wpływu objętości próbki w przedziale 20–100 mL roztworu i czasu mieszania w zakresie 30–300 minut. Z analizy wykresów zaprezentowanych na Rys. 33 wynika, że im większa objętość próbki tym czas adsorpcji ulega wydłużeniu. W początkowym etapie eksperymentu następuje wzrost adsorpcji jonów Cr(VI) na powierzchni badanych nanomateriałów, po czym w zakresie

180–300 minut ustala się stan równowagi chemicznej. Do dalszych badań, tj. do analizy próbek wód rzeczywistych, wybrano objętość 50 mL i czas adsorpcji 180 minut.



Rys. 33. Wpływ objętości i czasu mieszania próbki na adsorpcje jonów Cr(VI) na GO-1N, GO-2N i GO-3N; warunki: pH=3,5; $m_{\text{adsorbentu}}=5$ mg; $6,25 \mu\text{g Cr(VI)}$; $V=20\text{--}100$ mL; czas adsorpcji=30–300 min; $T=25^\circ\text{C}$ [178].

W Tabeli 8 przedstawiono parametry kinetyczne procesu adsorpcji jonów Cr(VI) na GO-1N, GO-2N i GO-3N wyznaczone z równania kinetycznego pseudo-drugiego rzędu. Kinetyka adsorpcji jonów Cr(VI) przebiega zgodnie z modelem pseudo-drugiego rzędu. Świadczy o tym bardzo dobre dopasowanie danych eksperymentalnych do równania modelu $R=0,9921\text{--}1,0000$). Na podstawie danych zwartych w tabeli można dostrzec, że wartość stałej szybkości reakcji k_2 maleje wraz ze wzrostem objętości próbki. Tym samym jony Cr(VI) są szybciej adsorbowane z próbek o mniejszych objętościach. Może to wynikać z proporcji pomiędzy ilością adsorbentu a objętością próbki, bowiem dla małych objętości roztworu dawka adsorbentu jest wyższa niż w przypadku próbek o większych objętościach, przykładowo dla 20 i 100 mL masa nanomateriału przeliczona na objętość roztworu wynosiła odpowiednio $0,25 \text{ g L}^{-1}$ i $0,05 \text{ g L}^{-1}$. Wartość doświadczalna q_e ($1,25 \text{ mg g}^{-1}$) zbliżona jest

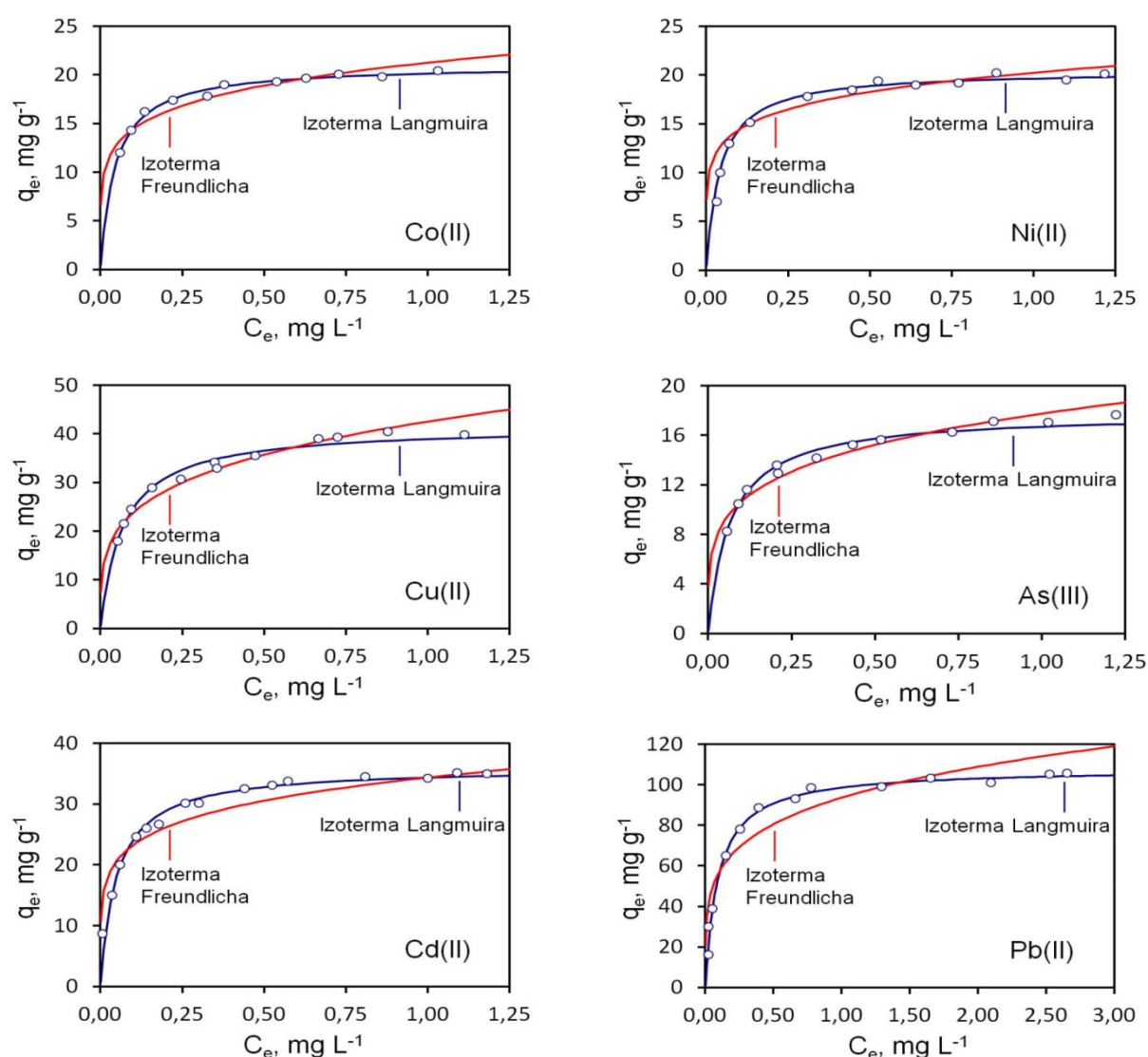
do wartości q_e wyliczonej na podstawie równania kinetycznego pseudo-drugiego rzędu, co może wskazywać, że adsorpcja jonów Cr(VI) na GO-1N, GO-2N i GO-3N ma charakter chemiczny, tak więc zachodzi na skutek przyciągających oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy anionami Cr(VI) (tj. HCrO_4^- i CrO_4^{2-}) a sprotonowanymi grupami aminowymi utworzonymi na powierzchni GO.

Tabela 8. Obliczone parametry kinetyczne (model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu) dla adsorpcji jonów Cr(VI) na GO-1N, GO-2N oraz GO-3N [178].

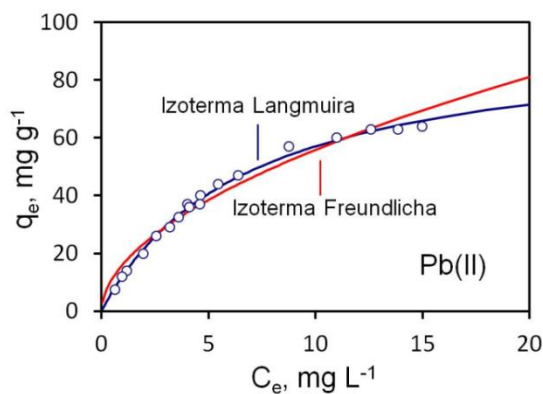
Adsorbent	Objętość próbki, mL	q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2 , $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R
GO-1N	20	1,206±0,005	0,123±0,015	1,0000
	30	1,24±0,01	0,07±0,01	0,9997
	40	1,239±0,007	0,050±0,003	0,9999
	60	1,288±0,008	0,030±0,001	0,9999
	80	1,34±0,02	0,017±0,001	0,9995
	100	1,31±0,04	0,014±0,001	0,9976
GO-2N	20	1,073±0,004	0,125±0,012	1,0000
	30	1,114±0,009	0,065±0,007	0,9998
	40	1,108±0,008	0,060±0,005	0,9999
	60	1,144±0,011	0,038±0,003	0,9998
	80	1,17±0,03	0,026±0,003	0,9987
	100	1,18±0,07	0,019±0,005	0,9921
GO-3N	20	1,091±0,003	0,338±0,065	1,0000
	30	1,052±0,006	0,52±0,30	0,9999
	40	1,056±0,005	0,270±0,064	0,9999
	60	1,094±0,012	0,07±0,01	0,9997
	80	1,10±0,01	0,043±0,005	0,9996
	100	1,08±0,02	0,03±0,04	0,9988

6.4.3. Wyznaczenie pojemności adsorpcyjnej

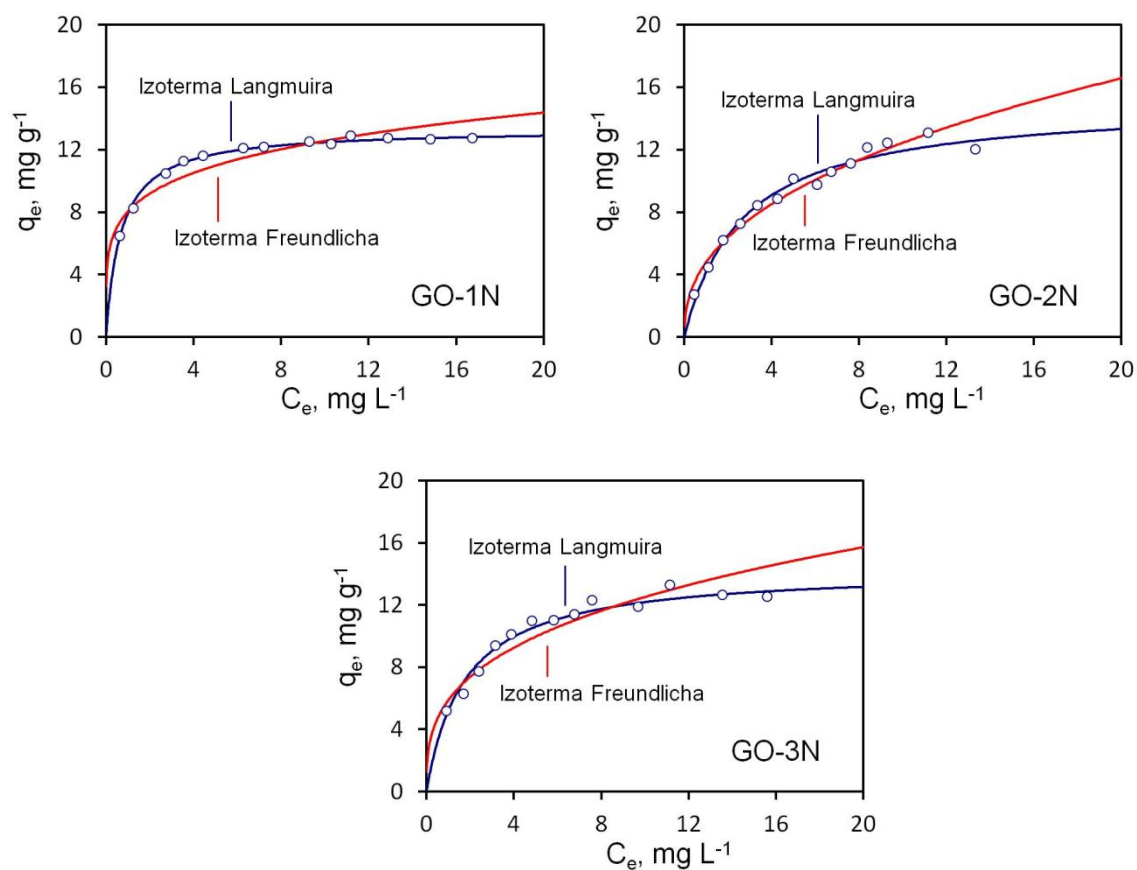
Wyznaczenie pojemności adsorpcyjnej dla nowo zsyntetyzowanego materiału dostarcza istotnych informacji o możliwościach jego praktycznego zastosowania w metodach izolowania i zateżania oznaczanych analitów. Najczęściej do tego celu stosuje się modele izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha, które szczegółowo zostały opisane w podrozdziale 5.3.1. Na Rys. 34, 35 i 36 przedstawiono izotermy adsorpcji Langmuira i Freundlicha dla badanych jonów metali adsorbowanych na GO-SH oraz GO-1N, GO-2N i GO-3N. Natomiast w Tabeli 9 zaprezentowano wyznaczone parametry dla modeli izoterm Langmuira i Freundlicha w stosunku do badanych jonów metali.



Rys. 34. Izotermy adsorpcji Langmuira i Freundlicha dla jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II) i Pb(II) adsorbowanych na GO-SH; warunki: pH=5; $m_{\text{GO-SH}}=1$ mg; $V=25$ mL; $T=25^\circ\text{C}$; czas adsorpcji=90 min [175].



Rys. 35. Izoterma adsorpcji Langmuira i Freundlicha dla jonów Pb(II) adsorbowanych na GO-1N; warunki: pH=6; $m_{GO-1N}=1$ mg; $V=25$ mL; $T=25^{\circ}\text{C}$; czas adsorpcji=90 min.



Rys. 36. Izoterma Langmuira i Freundlicha dla jonów Cr(VI) adsorbowanych na GO-1N, GO-2N, GO-3N; warunki: pH=3,5; $m_{\text{adsorbentu}}=5$ mg; $V=25$ mL; $T=25^{\circ}\text{C}$; czas adsorpcji=180 min [178].

Tabela 9. Wyznaczone parametry modeli izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha dla jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II), Pb(II) oraz Cr(VI) adsorbowanych odpowiednio na GO-SH oraz GO-1N, GO-2N i GO-3N.

Adsorbent	Metal	Model Langmuira			Model Freundlicha		
		q_{max}	K_L	R^2	K_F	n	R^2
GO-SH	Co(II)	21,0±0,17	22,6±1,2	0,9938	21,0±0,41	6,4±0,67	0,9592
GO-SH	Ni(II)	20,8±0,25	20,1±1,4	0,9928	20,2±0,30	7,4±0,80	0,9563
GO-SH	Cu(II)	42,3±0,74	13,6±1,1	0,9886	41,7±0,85	4,3±0,32	0,9780
GO-SH	As(III)	18,1±0,33	14,2±0,87	0,9938	19,4±0,62	3,9±0,40	0,9641
GO-SH	Cd(II)	36,5±0,25	18,5±0,75	0,9959	33,7±0,83	4,9±0,57	0,8993
GO-SH	Pb(II)	108,3±0,82	10,4±0,48	0,9972	93,4±2,50	5,7±0,87	0,9273
GO-1N	Pb(II)	96,0±2,50	0,147±0,008	0,9973	16,0±1,0	1,9±0,10	0,9841
GO-1N	Cr(VI)	13,3±0,61	1,46±0,079	0,9969	8,0±0,55	5,1±0,28	0,9454
GO-2N	Cr(VI)	15,1±0,57	0,38±0,035	0,9947	4,8±0,42	2,4±0,20	0,9770
GO-3N	Cr(VI)	14,3±0,69	0,57±0,040	0,9820	5,9±0,47	3,0±0,27	0,9540

Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że proces adsorpcji jonów metali na powierzchni zsyntetyzowanych adsorbentów ma charakter chemiczny, o czym świadczy lepsze dopasowanie otrzymanych wyników do modelu izoterm Langmuira (wysoki współczynnik korelacji R^2). Otrzymane złoża mają mniejsze pojemności adsorpcyjne wobec badanych jonów metali niż GO, przykładowo q_{max} GO względem jonów Cr(VI) (przy pH 3), Cu(II) i Pb(II) (przy pH 5) wynosi odpowiednio 65, 294 i 842 mg g⁻¹ [24,25,28], ale za to wykazują selektywne właściwości adsorpcyjne dla badanych jonów metali np.: Cr(VI), As(III) i Pb(II).

6.5. Opracowanie procedur analitycznych opartych na ekstrakcji do mikro-fazy stałej z wykorzystaniem zsyntetyzowanych nanomateriałów

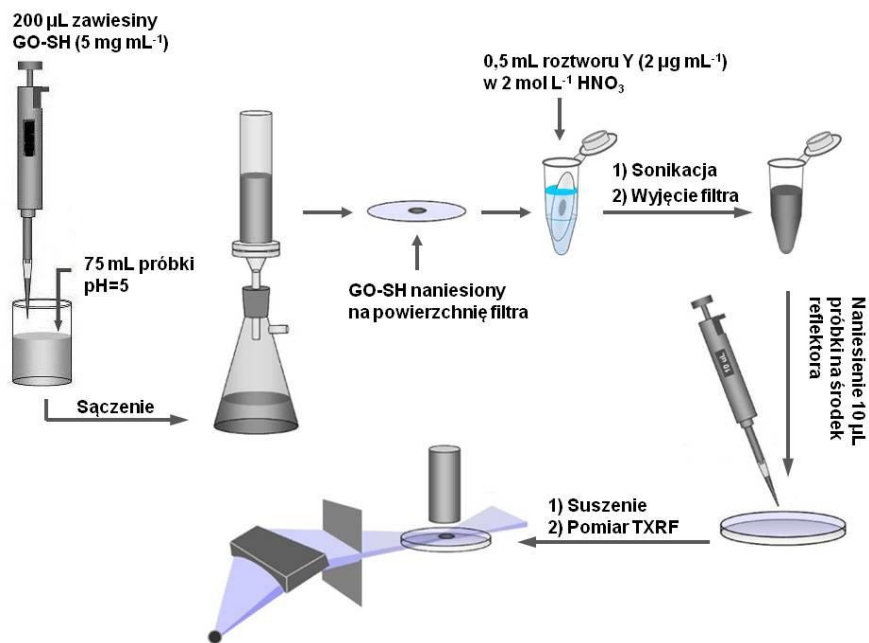
W niniejszej pracy opracowano procedury analityczne umożliwiające zateżanie na zsyntetyzowanych nanomateriałach (tj. GO-SH i GO-1N) jonów metali ciężkich, które w dalszym etapie badań oznaczano w oparciu o czułe techniki spektroskopowe. Zaproponowano procedury analityczne wykorzystujące:

- DMSPE oraz TXRF do jednoczesnego oznaczania jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) i specjacji arsenu;
- DMSPE oraz ET–AAS do oznaczania jonów Pb(II);
- DMSPE oraz EDXRF do oznaczania i specjacji chromu.

Zarówno GO-SH jak i GO-1N wykazują bardzo dobre właściwości dyspersyjne, które pozwalają uzyskać jednorodną zawiesinę, co umożliwia ich praktyczne zastosowanie w technice DMPSE do izolowania i zateżania badanych jonów metali. Otrzymaną zawiesinę nanomateriału w zależności od stosowanej techniki detekcji nakraplano na środek reflektora (TXRF), nastrzykiwano do kuwety grafitowej (ET–AAS) bądź наносzono na powierzchnię filtra nitrocelulozowego (EDXRF).

6.5.1. Metoda zateżniania jonów metali ciężkich i specjacji arsenu połączona z wykorzystaniem GO-SH i techniką TXRF

Na Rys. 37 przedstawiono schemat procedury zateżniania jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II) i Pb(II) na GO-SH połączonej z pomiarem techniką TXRF (DMSPE/TXRF).

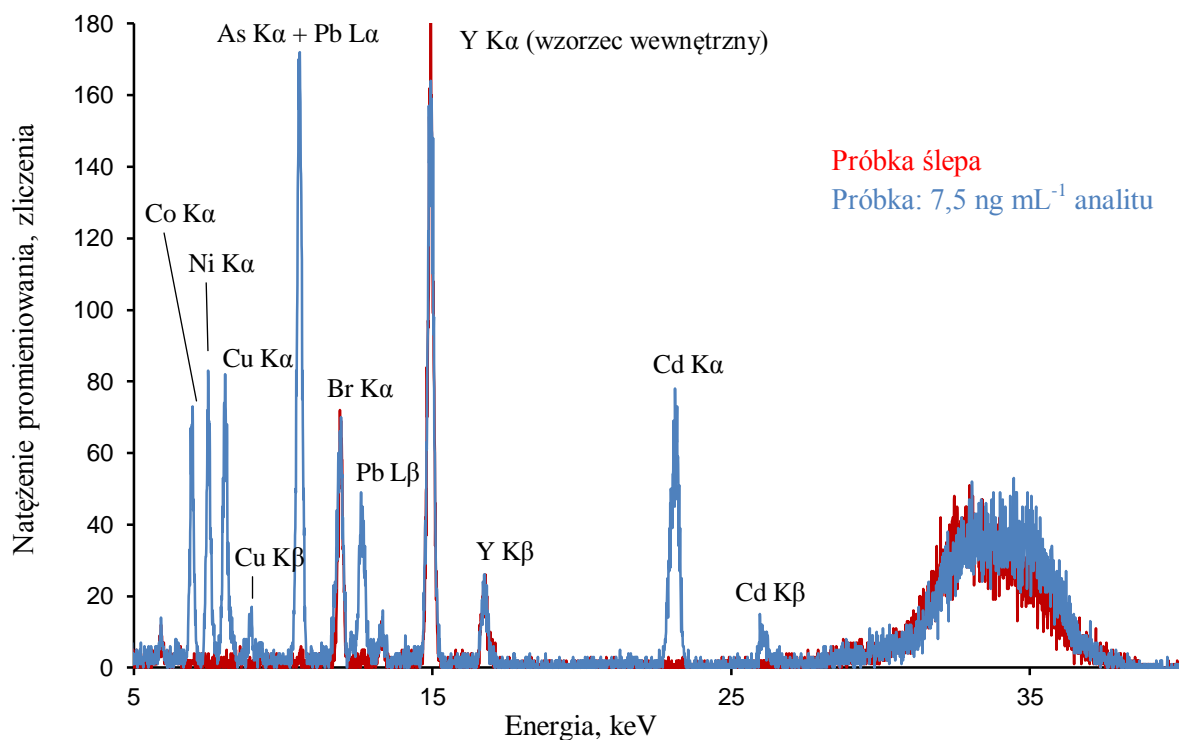


Rys. 37. Schemat procedury zateżniania jonów metali ciężkich i specjacji arsenu na GO-SH [175].

Proces zateżniania jonów metali ciężkich na powierzchni GO-SH wykonano w następujący sposób: do 75 mL roztworu próbki o pH 5 wprowadzono 200 μL roztworu zawiesiny GO-SH (5 mg mL^{-1} GO-SH). Całość sonikowano w łaźni ultradźwiękowej przez 10 minut, po czym próbkę przesączone pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie osadzony na filtrze nanomateriał wraz z zaadsorbowanymi jonami metali umieszczono w probówce typu Eppendorf, wprowadzono 0,5 mL roztworu wzorca wewnętrznego Y o stężeniu $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ i dyspergowano przez 2 minuty. 10 μL tak otrzymanej zawiesiny naniesiono na środek reflektora, wysuszono i zmierzono na spektrometrze TXRF.

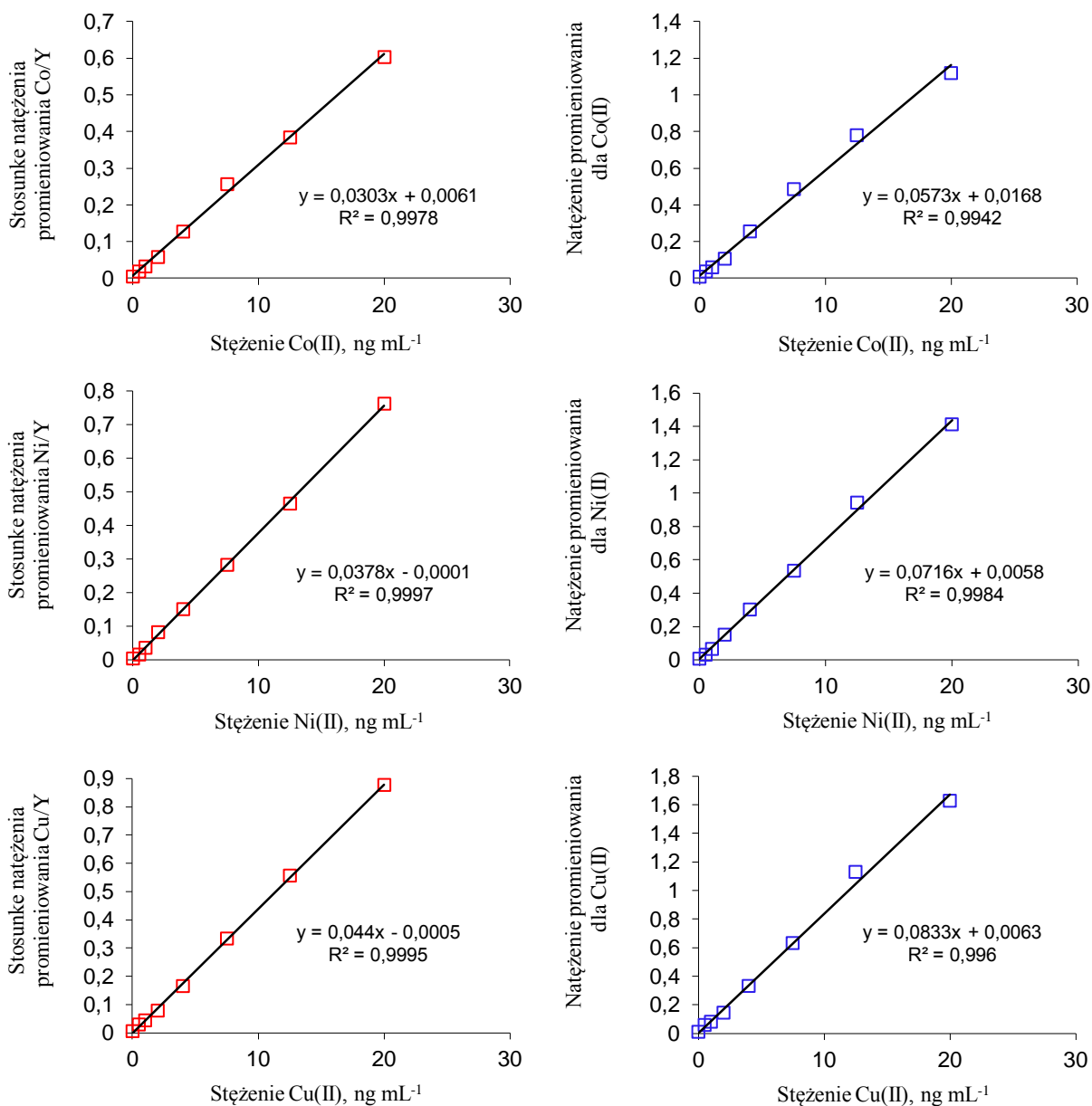
Aby wykonać rzetelną analizę ilościową przy użyciu techniki TXRF zalecane jest stosowanie wzorca wewnętrznego. Jego użycie ma na celu zminimalizowanie błędów związanych z niejednorodnością próbki oraz ograniczenie zróżnicowania natężenia promieniowania wynikającego z powstawania fali stojących podczas naświetlania próbki. Metoda dodatku wzorca wewnętrznego polega na dodawaniu znanej ilości wybranej substancji (standardu wewnętrznego) niewystępującego w badanej próbce. W zasadzie każdy pierwiastek, który nie jest składnikiem badanej próbki może być stosowany jako wzorzec wewnętrzny. W przypadku opracowanej procedury analitycznej jako standard wewnętrzny zastosowano itr (Y), ponieważ nie występuje on w próbkach naturalnych oraz jego linie spektralne nie koincydują z liniami oznaczanych pierwiastków.

Na Rys. 38 przedstawiono widmo TXRF próbki ślepej oraz próbki wzorcowej o stężeniu analitu równym $7,5 \text{ ng mL}^{-1}$. Porównując widma próbki ślepej i próbki wzorcowej można dostrzec piki o wysokiej intensywności promieniowania przypisane oznaczanym metalom. Widmo próbki ślepej zawiera dwa piki dla Y przypisane liniom $K\alpha$ i $K\beta$ oraz pik dla Br o linii $K\alpha$. Obecność bromu w zarówno w próbce ślepej jak i próbce wzorcowej wynika z zanieczyszczenia tym pierwiastkiem kwasu solnego, który stosowano do oczyszczania GO po wykonanej syntezie. Są to jednak zawartości śladowe.

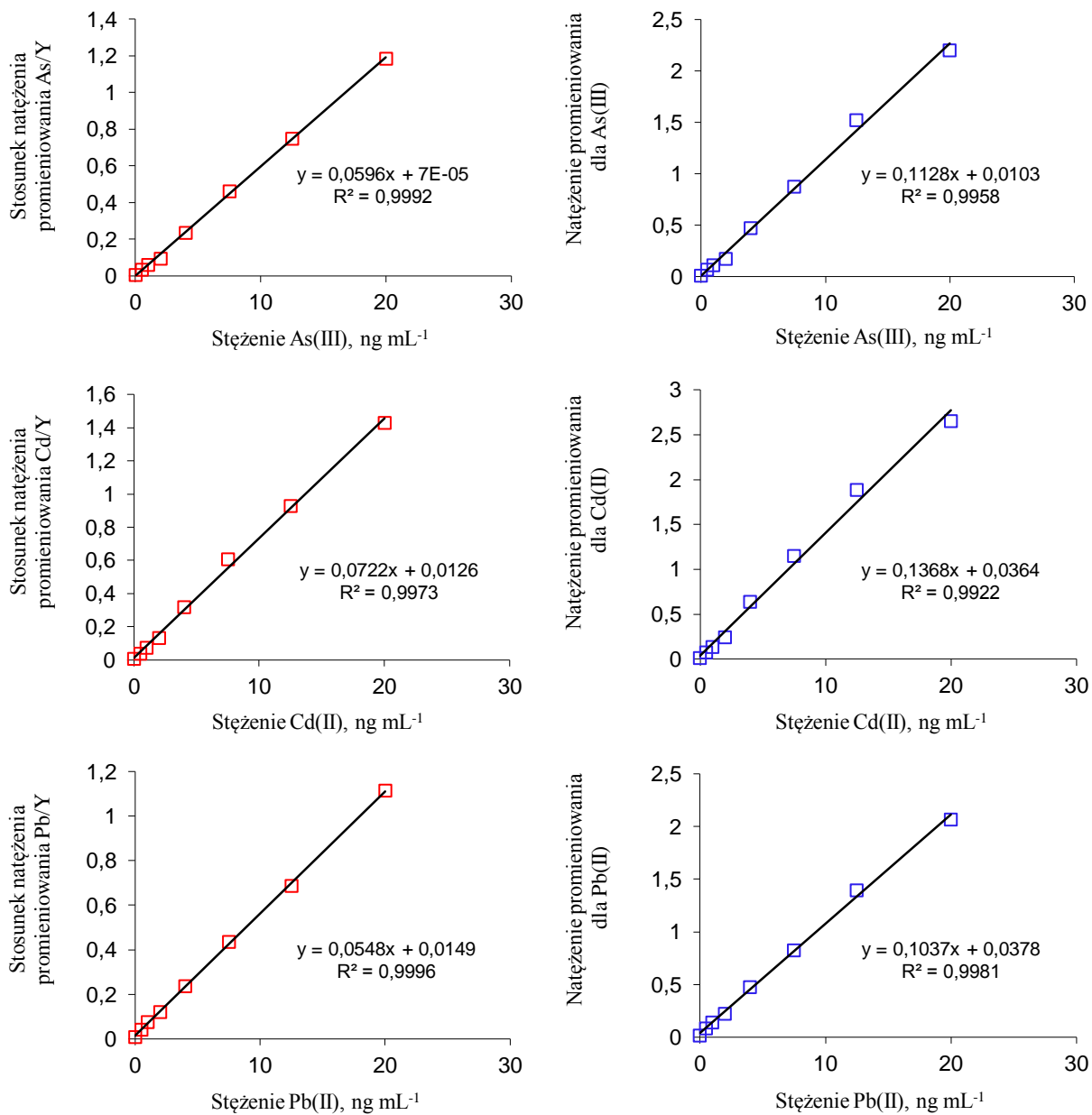


Rys. 38. Porównanie widma TXRF uzyskanego dla próbki ślepej oraz dla próbki zawierającej $7,5 \text{ ng mL}^{-1}$ Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II) i Pb(II); warunki pomiaru: lampa rentgenowska z anodą W o maksymalnej mocy 50 W; napięcie: 50 kV, natężenie: $1000 \mu\text{A}$, czas zliczania impulsów: 2000 s.

Na Rys. 39 zamieszczono krzywe kalibracyjne dla jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II) i Pb(II) wykreślone w zakresie stężeń: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 7,5; 12,5 i 20,0 ng mL⁻¹. Podczas analizy otrzymanych danych zauważono, że również wyniki bez wzorca wewnętrznego posiadają bardzo dobrą korelację, co potwierdza wysoką homogeniczność zsyntetyzowanego adsorbentu.



Rys. 39. Krzywe kalibracyjne Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II) i Pb(II) dla próbek z dodatkiem i bez dodatku wzorca wewnętrznego (Y).



Rys. 39. cd. Krzywe kalibracyjne Co(II), Ni(II), Cu(II), As(III), Cd(II) i Pb(II) dla próbek z dodatkiem i bez dodatku wzorca wewnętrznego (Y).

W Tabeli 10 przedstawiono wyliczone parametry walidacyjne dla opracowanej metody zateżenia połączonej z techniką TXRF.

Tabela 10. Parametry walidacyjne metody zateżenia jonów metali ciężkich na GO-SH połączonej z techniką TXRF [175].

Metal	Odzysk, %	LOD, ng mL ⁻¹	LOQ, ng mL ⁻¹	Czułość, mL ng ⁻¹	R ²
Co(II)	98,3±2,9	0,11	0,37	0,0303±0,0006	0,9978
Ni(II)	98,1±2,7	0,078	0,26	0,0378±0,0003	0,9997
Cu(II)	100,7±3,5	0,079	0,26	0,0440±0,0004	0,9995
As(III)	94,3±4,0	0,064	0,21	0,0596±0,0007	0,9992
Cd(II)	96,2±4,5	0,054	0,18	0,0772±0,0015	0,9973
Pb(II)	102,2±3,0	0,083	0,28	0,0548±0,0004	0,9996

n=3, niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że opracowana procedura analityczna charakteryzuje się dużą czułością, niskimi granicami wykrywalności (w zakresie 0,054–0,11 ng mL⁻¹) i oznaczalności (w zakresie 0,18–0,37 ng mL⁻¹) oraz wysokimi odzyskami wynoszącymi 94–102%. Otrzymanie granic wykrywalności i oznaczalności na tak niskim poziomie było możliwe dzięki osiągnięciu wysokiego współczynnika zateżenia EF=150. Wartość tą uzyskano w wyniku zateżenia 50 mL próbki do objętości 0,5 mL.

Warto podkreślić, że otrzymane granice wykrywalności są niższe od maksymalnego poziomu zanieczyszczeń, jakie mogą występować w wodzie pitnej zgodnie z normami ustanowionymi przez EPA, które dla Cu(II), As(III), Cd(II) i Pb(II) wynoszą odpowiednio 1300; 15; 5 i 15 ng mL⁻¹. W przypadku jonów Ni(II) i Co(II) EPA nie określa takich norm [187].

Poprawność opracowanej procedury sprawdzono analizując próbki wody metodą dodatku wzorca (Tabela 11) oraz certyfikowane materiały odniesienia (Tabela 12).

Tabel 11. Analiza próbek wody metodą dodatku wzorca [175].

Metal	Stężenie wzorca, ng mL ⁻¹	Stężenie oznaczone, ng mL ⁻¹	Odzysk, %
Co(II)	0	<LOD	
	2,0	1,91±0,25	95,5
	5,0	4,82±0,18	96,4
Ni(II)	0	<LOD	
	2,0	2,04±0,21	102,0
	5,0	4,98±0,23	99,6
Cu(II)	0	4,30±0,39	
	2,0	6,17±0,31	93,5
	5,0	9,11±0,15	96,2
As(III)	0	<LOD	
	2,0	1,92±0,15	96,0
	5,0	5,18±0,48	103,6
Cd(II)	0	<LOD	
	2,0	1,98±0,088	99,0
	5,0	5,10±0,14	102,0
Pb(II)	0	0,54±0,30	
	2,0	2,43±0,088	94,5
	5,0	5,52±0,38	99,6

n=3, niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe

W przypadku każdego z badanych metali uzyskano wysoki odzysk przekraczający 93%. Względne odchylenie standardowe (RSD), charakteryzujące precyzję metody, oraz błąd metody wynoszą odpowiednio 6% oraz 3%.

Tabela 12. Analiza certyfikowanych materiałów odniesienia [175].

Certyfikowany materiał odniesienia	Skład matrycy, µg g ⁻¹	Metal	Wartość certyfikowana, ng g ⁻¹	Wartość oznaczona, ng g ⁻¹	Odzysk, %
Woda z ujścia rzeki LGC6016	4700 Na, 570 Mg, 220 Ca, 180 K	Cu(II)	190±4	206±10	108,4
		Ni(II)	186±3	200±14	107,5
		Cd(II)	101±2	101±2,8	100,0
		Pb(II)	196±3	191±5,4	97,4
Woda gruntowa BCR-610	Nie został podany	Cu(II)	45,7±1,5	45,8±3,5	100,2
		As(III)	10,8±0,4	10,1±0,55	93,5
		Cd(II)	2,94±0,08	2,7±0,16	91,8
		Pb(II)	7,78±0,13	8,1±0,48	104,1

n=3, niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe

Analiza wyników zawartych w Tabeli 12 potwierdza tezę, że opracowana procedura analityczna charakteryzuje się dużą poprawnością, o czym świadczy dobra zgodność uzyskanych wyników z danymi certyfikowanymi.

Badania wykazały, że GO-SH selektywnie adsorbuje jony As(III), podczas gdy jony As(V) pozostają w roztworze. Stwarza to możliwość przeprowadzenia analizy specjacyjnej arsenu w próbkach wody. Oznaczanie specjacji As przeprowadzono w trzech etapach. W pierwszej kolejności oznaczono As(III) zgodnie z opracowaną procedurą. Następnie po wcześniejszej redukcji As(V) do As(III) za pomocą L-cysteiny [188] oznaczono całkowitą zawartość As. Ilość As(V) wyznaczono z różnicy pomiędzy wynikami obydwu oznaczeń. Wyniki analizy specjacyjnej przedstawiono w Tabeli 13.

Tabela 13. Analiza specjacyjna As(III) i As(V) w próbkach wody [175].

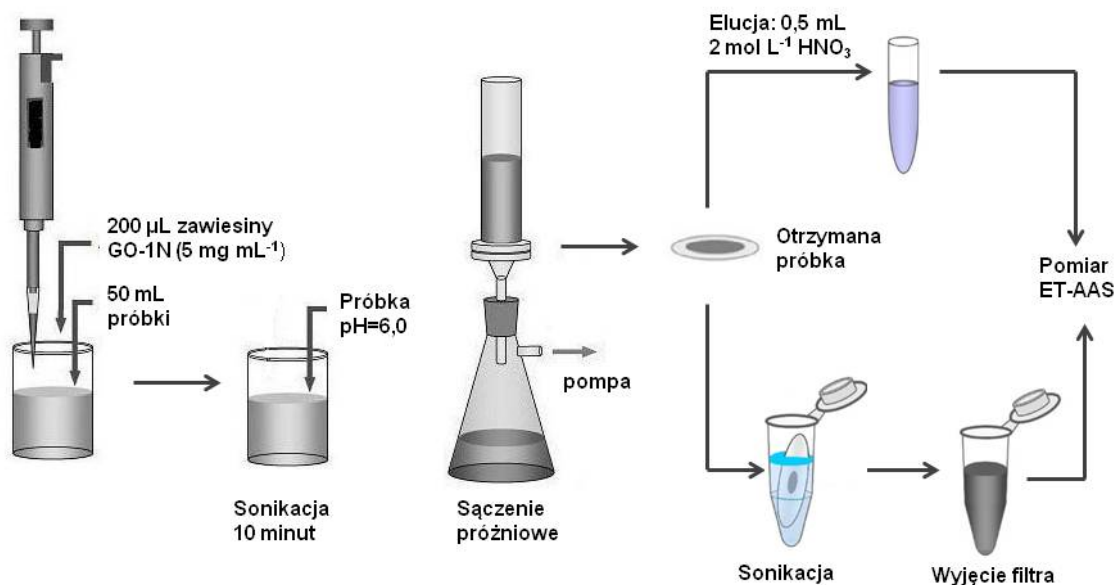
Wprowadzona ilość, ng mL ⁻¹		Oznaczona ilość, ng mL ⁻¹		Odzysk, %	
As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
0	0	<LOD	<LOD		
2,5	0	2,47±0,13	<LOD	98,8	
0	2,5	<LOD	2,23±0,12		89,2
2,5	2,5	2,72±0,15	2,50±0,24	108,9	100,0

n=3, niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że opracowana metoda analityczna pozwala na rzetelne oznaczanie jonów As(III) i As(V).

6.5.2. Metoda zateżania jonów Pb(II) połączona z wykorzystaniem GO-1N i techniką ET-AAS

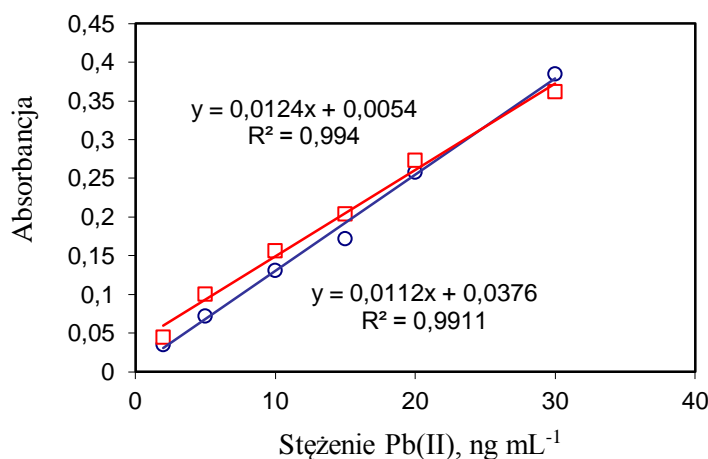
GO-1N wykazuje selektywne właściwości adsorpcyjne względem jonów Pb(II). Z tego względu nośnik ten zastosowano do jego oznaczania techniką ET-AAS w próbkach wód. Na Rys. 40 przedstawiono schemat procedury zateżania jonów Pb(II) na GO-1N połączony z pomiarem techniką ET-AAS (DMSPE/ET-AAS).



Rys. 40. Schemat procedury zateżania jonów Pb(II) na GO-1N.

Proces zateżania jonów Pb(II) na GO-1N przeprowadzono w następujący sposób: do 50 mL roztworu próbki o pH 6 wprowadzono 200 µL zawiesiny GO-1N (5 mg mL⁻¹). Całość dyspergowano w łaźni ultradźwiękowej przez 10 minut, następnie przesącza pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku sączenia otrzymano próbkę, którą stanowił osadzony na filtrze adsorbent wraz z zaadsorbowanymi jonami Pb(II). Zawartość jonów Pb(II) w próbce oznaczono w dwojaki sposób. Pierwsza metoda polegała na wymywaniu analitu z próbki roztworem 2 mol L⁻¹ HNO₃ i oznaczaniu zawartości jonów Pb(II) w eluencie. Druga metoda opierała się na rozproszeniu osadzonego na filtrze GO-1N w 0,5 mL 2 mol L⁻¹ HNO₃. W tym przypadku analizie poddano zawiesinę GO-1N. Wybór ilości i stężenia HNO₃ dokonano na podstawie przeprowadzonej procedury optymalizacyjnej [177].

Na Rys. 41 przedstawiono krzywe kalibracyjne dla jonów Pb(II) oznaczanych w zawieszynie oraz w roztworze po elucji. W celu wykreślenia krzywych kalibracyjnych przygotowano serię roztworów wzorcowych o wzrastającym stężeniu jonów Pb(II): 2; 5; 10; 15; 20 i 30 ng mL⁻¹. Oznaczenie jonów Pb(II) wykonano techniką ET–AAS przy następujących parametrach: linia analityczna Pb – 217,00 nm; temperatura: suszenia=100°C, pirolizy=800°C, atomizacji =1200°C, czyszczenia kuwety=2500°C; modyfikator chemiczny: 5 µL Mg(NO₃)₂. W obydwu przypadkach uzyskano bardzo dobrą korelację (analiza zawiesiny: R=0,997; analiza roztworu po elucji: R=0,996) pomiędzy mierzonym sygnałem analitycznym (absorbancją) a stężeniem jonów Pb(II) oznaczanych w badanych próbkach. W oparciu o otrzymane zależności kalibracyjne wyznaczono zakres liniowości, który wyniósł 2–30 ng mL⁻¹.



Rys. 41. Krzywe kalibracyjne dla jonów Pb(II) oznaczanych w zawieszynie oraz po elucji.

W Tabeli 14 przedstawiono podstawowe parametry walidacyjne dla opracowanej metody zateżnienia jonów Pb(II) na powierzchni GO-1N.

Tabela 14. Parametry walidacyjne metody zateżnienia jonów Pb(II) na GO-1N połączonej z techniką ET–AAS [177].

	Analiza zawiesiny GO-1N	Analiza roztworu po Lucji
Odzysk, %	95,1±5,0	96,3±4,0
RSD, % (n=9, C=250 ng L ⁻¹)	5,3	4,1
EF	100	100
LOD, ng L ⁻¹ (3σ _B)	11,6	9,4
LOQ, ng L ⁻¹ (10σ _B)	38	31
zakres liniowości, ng mL ⁻¹	2–30	2–30
równanie (C w ng L ⁻¹)	Abs=0,0124 x C+0,005	Abs=0,0121 x C+0,030
współczynnik korelacji R	0,997	0,996

Na podstawie danych zawartych w Tabeli 14 można stwierdzić, że obydwie warianty oznaczania zawartości jonów Pb(II) w badanych próbkach (tj. analiza zawiesiny oraz eluentu) dały bardzo podobne wyniki. Należy podkreślić, że uzyskane na poziomie 4–5% względne odchylenie standardowe (RSD), charakteryzujące precyzję metody, jest doskonałym wynikiem w przypadku analizy ultraśladowej. Opracowaną procedurę analityczną zastosowano do oznaczania jonów Pb(II) próbkach wód. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 15.

Tabela 15. Analiza wód metodą dodatku wzorca [177].

Próbka	Wprowadzona ilość, ng L ⁻¹	Oznaczona ilość, ng L ⁻¹	Odzysk, %
woda z jeziora	0	126±12	108
	100	234±16	
	200	320±9	
woda z rzeki	0	208±8	91
	100	299±12	
	200	400±14	

n=3, niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe

Na podstawie otrzymanych odzysków na poziomie 91–108% można stwierdzić, że zsyntetyzowany adsorbent GO-1N może być stosowany do analizy próbek wód rzeczywistych. Poprawność opracowanej procedury analitycznej zweryfikowano przeprowadzając analizę certyfikowanych materiałów odniesienia. Wyniki tej analizy przedstawiono w Tabeli 16.

Tabela 16. Analiza certyfikowanych materiałów odniesienia techniką ET–AAS [177].

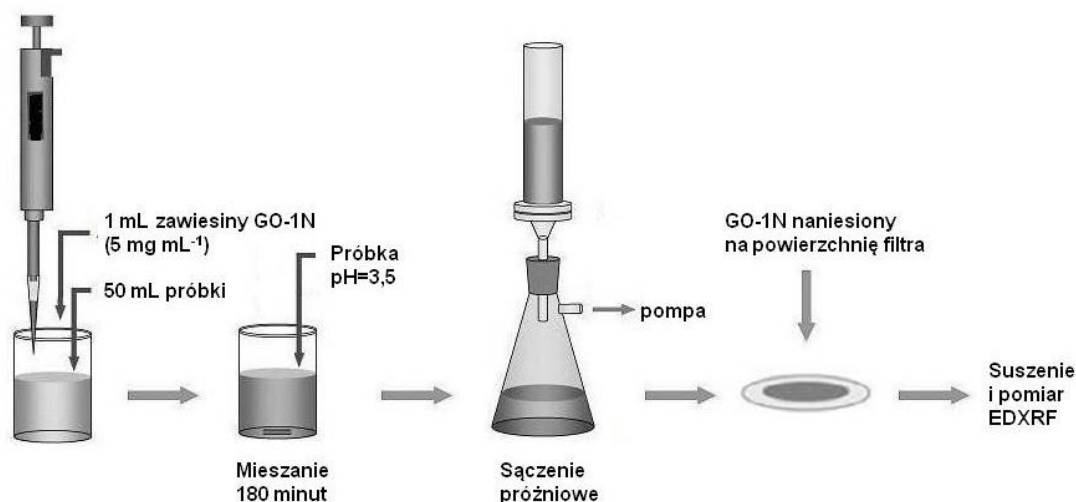
Certyfikowany materiał odniesienia	Skład matrycy, mg g ⁻¹	Certyfikowane stężenie, ng g ⁻¹	Oznaczone stężenie, ng g ⁻¹		Dokładność procedury, %	
			Zawiesiny GO-1N	Roztworu po elucji	Zawiesina GO-1N	Roztworu po Lucji
Woda z ujścia rzeki LGC6016	4,7 Na; 0,57 Mg; 0,22 Ca; 0,18 K	196±3	203±8	199±6	3,6	1,5
Woda gruntowa BCR-610	Nie został podany	7,78±0,13	8,2±0,58	7,5±0,39	4,8	3,7

n=3, niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe

Zgodność uzyskanych wyników z certyfikowanymi materiałami odniesienia potwierdza przydatność opracowanej procedury analitycznej do analizy próbek mocno zasolonych.

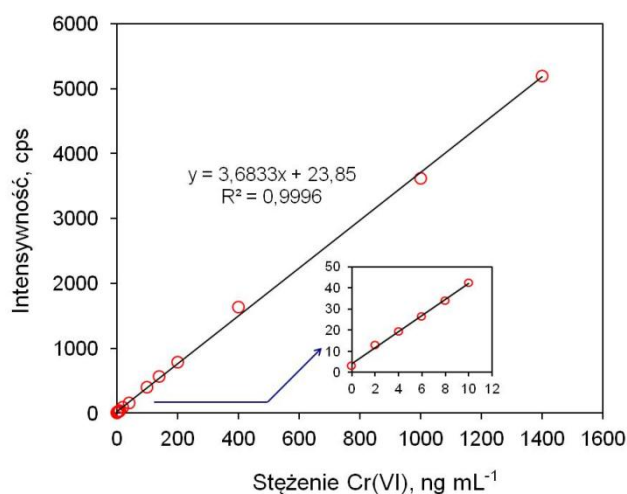
6.5.3. Metoda zateżenia jonów Cr(VI) połączona z wykorzystaniem GO-1N i techniką EDXRF

Na Rys. 42 przedstawiono schemat procedury zateżenia jonów Cr(VI) na GO-1N połączonej z pomiarem techniką EDXRF (DMSPE/EDXRF).



Rys. 42. Schemat procedury zateżenia jonów Cr(VI) na GO-1N.

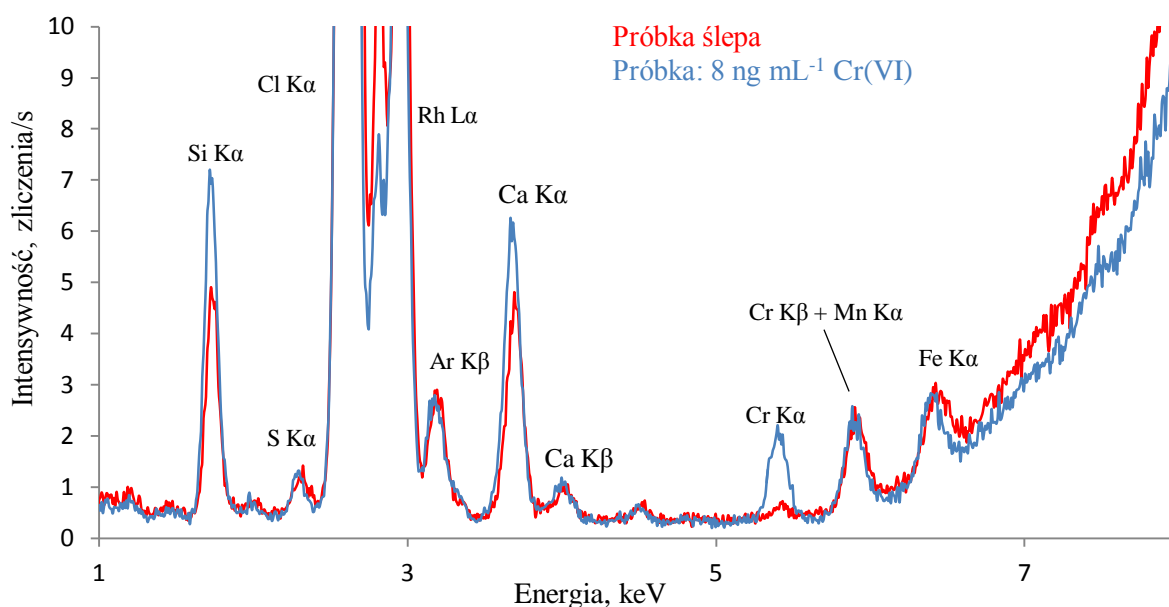
Proces zateżenia jonów Cr(VI) na GO-1N przeprowadzono w następujący sposób: do próbki o objętości 50 mL (pH 3,5) dodano 1 mL zawiesiny GO-1N (5mg mL⁻¹), po czym całość mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 180 minut. Następnie próbkę przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem, wysuszone pod lampą IR i zmierzono techniką EDXRF.



Rys. 43. Krzywa kalibracyjna dla jonów Cr(VI); warunki pomiaru: linia Cr K α ; lampka Rh o maksymalnej mocy 9 W; napięcie: 20 kV; natężenie: 450 μ A; czas zliczania impulsów: 120 s; filtr Al-200 μ m [178].

W celu wyznaczenia parametrów walidacyjnych wykreślono krzywą kalibracyjną (Rys. 43). Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że w zakresie stężeń 2–1400 ng mL⁻¹ występuje prostoliniowa zależność pomiędzy natężeniem promieniowania a stężeniem jonów Cr(VI), co odzwierciedla wysoka wartość współczynnika korelacji R²=0,9996.

Na Rys. 44 przedstawiono widmo EDXRF próbki ślepej oraz próbki zawierającej jony Cr(VI) o stężeniu 8 ng mL⁻¹. Na widmach, oprócz pików Rh L α pochodzącego od lampy rodowej, widoczne są następujące piki: Si K α pochodzący od silanu (tj. APTES) użytego do modyfikacji powierzchni GO, S K α pochodzący od H₂SO₄ stosowanego w syntezie GO, Cl K α pochodzący od pozostałości po HCl zastosowanym do oczyszczania zsyntetyzowanego GO oraz Ca K α pochodzący od atomów Ca wchodzących w skład filtrów membranowych, na których osadzono nanomateriał. Dla próbki roztworu wzorcowego można zaobserwować pik Cr K α i Cr K β .



Rys. 44. Porównanie widm EDXRF próbki ślepej oraz próbki zawierającej 50 μ g jonów Cr(VI); warunki pomiaru: linia Cr K α ; lampa Rh o maksymalnej mocy 9 W; napięcie: 20 kV; natężenie: 450 μ A; czas zliczania impulsów: 120 s; filtr Al–200 μ m .

W Tabeli 17 zamieszczono parametry walidacyjne wyznaczone dla opracowanej procedury analitycznej.

Tabela 17. Parametry walidacyjne metody zateżenia jonów Cr(VI) na GO-1N połączonej z pomiarem techniką EDXRF [178].

Odzysk, % (C=10 ng·mL ⁻¹)	99,7±2,2
RSD, % (C=10 ng·mL ⁻¹)	2,2
LOD, ng·mL ⁻¹	0,17
LOQ, ng·mL ⁻¹	0,51
czułość, mL·ng ⁻¹ ·s ⁻¹	3,70±0,032
zakres liniowości, ng·mL ⁻¹	2–1400
współczynnik korelacji R ²	0,9996

Zastosowanie opracowanej procedury analitycznej pozwoliło uzyskać blisko 300 razy niższą granicę wykrywalności niż dopuszczalne stężenie chromu w wodzie pitnej określone w normach WHO [189] i w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [190]. Ponadto zaproponowana procedura umożliwiła wykonanie oznaczania Cr(VI) z dobrą precyzją i wysokim odzyskiem.

Poprawność procedury sprawdzono w oparciu o analizę pięciu wód metodą dodatku wzorca. Wykonano oznaczenia dla próbek zawierających dodatek 10 i 20 ng mL⁻¹ jonów Cr(VI). Wyniki zamieszczono w Tabeli 18.

Tabela 18. Analiza wód metodą dodatku wzorca [178].

Próbka	Wprowadzona ilość, ng·mL ⁻¹	Oznaczona ilość, ng·mL ⁻¹	Odzysk, %
Woda wodociągowa	0	<LOD	
	10	9,84±0,06	98,4
	20	19,53±0,01	97,6
Woda mineralizowana	0	<LOD	
	10	9,73±0,08	97,3
	20	20,0±0,55	100,0
Woda wysoko- zmineralizowana	0	<LOD	
	10	9,3±0,79	93,0
	20	17,9±0,39	89,5
Woda z jeziora	0	<LOD	
	10	9,3±0,83	93,0
	20	18,3±0,51	91,5
Woda morska	0	<LOD	
	10	9,0±0,28	90,0
	20	18,4±0,47	92,0

n=3, niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe

Dla każdego typu wody osiągnięto bardzo dobre odzyski (89–100%), co pozwala wnioskować, że opracowana procedura analityczna jest odporna na wpływy matrycowe.

Ostatni etap badań dotyczył analizy specjacyjnej chromu. Jej przeprowadzenie przy pH 3,5 było możliwe dzięki selektywnym właściwościom złoża względem jonów Cr(VI) przy jednoczesnym braku powinowactwa do jonów Cr(III). Zawartość jonów Cr(III) określono z różnicy pomiędzy całkowitą ilością chromu a stężeniem Cr(VI). Aby oznaczyć całkowitą zawartość chromu, jony Cr(III) przed adsorpcją na GO-1N utleniono za pomocą KMnO_4 do Cr(VI) [191]. Wyniki zaprezentowano w Tabeli 19.

Tabela 19. Analiza specjacyjna Cr(III) i Cr(VI) w próbkach wody [178].

Wprowadzona ilość, ng mL^{-1}		Oznaczona ilość, ng mL^{-1}		Odzysk, %	
Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
0	0	<LOD	<LOD		
0	10	<LOD	$9,87 \pm 0,016$		98,7
10	0	$9,25 \pm 0,020$	<LOD	92,5	
10	10	$9,30 \pm 0,044$	$9,48 \pm 0,018$	93,0	94,8

n=3, niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe

Dzięki opracowanej procedurze możliwe było wykonanie precyzyjnej analizy specjacyjnej chromu, o czym świadczą wysokie wartości otrzymanych odzysków (92,5–98,7%).

7. Podsumowanie i wnioski końcowe

- Zsyntetyzowano nowe adsorbenty oparte na tlenku grafenu zawierające w swej strukturze grupy tiolowe i aminowe tj. GO-SH, GO-1N, GO-2N i GO-3N.
- GO-SH wykazuje dobre zdolności adsorpcyjne w stosunku do jonów metali ciężkich Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) i Pb(II), a ponadto może być stosowany do specjacji nieorganicznych form arsenu. Uzyskane pojemności adsorpcyjne GO-SH względem badanych jonów metali mieszczą się w granicach 18,1–108,3 mg g⁻¹.
- GO-1N charakteryzuje się selektywną adsorpcją jonów Pb(II) przy pH 6,0 oraz jonów Cr(VI) przy pH 3,5. Wyznaczone pojemności adsorpcyjne GO-1N w stosunku do jonów Pb(II) i Cr(VI) wyniosły odpowiednio 96,0 i 13,3 mg g⁻¹.
- Otrzymane nanomateriały mają niższe pojemności adsorpcyjne względem badanych jonów metali niż GO. Prawdopodobnie wynika to z faktu zablokowania części tlenowych grup funkcyjnych utworzonych na powierzchni GO poprzez przyłączone do nich silany tj. MPTMS, APTES, TMSPEDA i TMSPDETA.
- Na podstawie modelu izotermi Langmuira oraz modelu kinetycznego równania pseudo-drugiego rzędu uznano, że adsorpcja badanych jonów metali na powierzchni GO-SH, GO-1N, GO-2N i GO-3N ma charakter chemiczny.
- Dobre właściwości adsorpcyjne GO-SH i GO-1N oraz ich doskonała rozpraszalność w roztworach wodnych stworzyła możliwość ich praktycznego zastosowania w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) w ilościach od 13 do 100 µg na 1 mL próbki.
- Opracowana procedura analityczna DMSPE/TXRF z wykorzystaniem GO-SH pozwoliła na uzyskanie niskich granic wykrywalności na poziomie 0,054–0,11 ng mL⁻¹. Możliwość jednoczesnej specjacji nieorganicznych form arsenu, analizy próbek zasolonych oraz niskie koszty analizy sprawiają, że może być alternatywą dla innych metod spektroskopowych.
- Procedury DMSPE/ET–AAS oraz DMSPE/EDXRF z wykorzystaniem GO-1N pozwalają na selektywne oznaczanie Pb(II) i Cr(VI) w próbkach wód o bogatej matrycy organicznej. Uzyskane granice wykrywalności wynoszą odpowiednio 0,009 oraz 0,17 ng mL⁻¹.
- Zaletą opracowanych procedur analitycznych jest brak konieczności wymywania oznaczanych metali z powierzchni otrzymanych nanomateriałów, a tym samym niewielkie zużycie odczynników chemicznych, co jest zgodne z zasadami „zielonej” chemii analitycznej.

8. Literatura

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669.
- [2] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications, *Small* 7 (2011) 1876–1902.
- [3] B.Y. Zhu , S. Murali , W. Cai , X. Li , J. W. Suk , J.R. Potts , R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924.
- [4] P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, Graphene: synthesis and applications, *Mater. Today* 15 (2012) 86–97.
- [5] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271.
- [6] Y. Huang, J. Liang, Y. Chen, An Overview of the Applications of graphene-based materials in supercapacitors, *Small* 8 (2012) 1805–1834.
- [7] J. Liu, L. Cui, D. Losic, Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications, *Acta Biomaterialia* 9(12) (2013) 9243–9257, DOI 10.1016/j.actbio.2013.08.016
- [8] M.D. Stoller, S.J. Park, Y.W. Zhu, J.H. An, R.S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498–3502.
- [9] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Graphene as a new sorbent in analytical chemistry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 51 (2013) 33–43.
- [10] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tasco´ n, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir* 24 (2008) 10560–10564.
- [11] X. Cui, C. Zhang, R. Hao, Y. Hou, Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene, *Nanoscale* 3 (2011) 2118–2126.
- [12] B.C. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond.* 149 (1859) 249–259.
- [13] L. Staudenmaier, Verfahren zur darstellung der graphitsäure, *Ber Deutsche Chem. Ges.* 31 (1898) 1481–1487.
- [14] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [15] G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang, F. Zeng, Q. Wu, Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 4400–4409.
- [16] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 4806–4814.
- [17] T. Kuila, S. Bose, A. Kumar Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1061–1105.
- [18] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240.
- [19] M.B. Avinash, K.S. Subrahmanyam, Y. Sundarayya, T. Govindaraju, Covalent modification and exfoliation of graphene oxide using ferrocene, *Nanoscale* 2 (2010) 1762–1766.

-
- [20] Q. Zhang, Z. Wu, N. Li, Y. Pu, B. Wang, T. Zhang, J. Tao, Advanced review of graphene-based nanomaterials in drug delivery systems: Synthesis, modification, toxicity and application, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 77 (2017) 1363–1375.
- [21] C.-H. Lu, H.-H. Yang, C.-L. Zhu, X. Chen, G.-N. Chen, A graphene platform for sensing biomolecules, *Angew. Chem. Int. Edit.* 48 (2009) 4785–4787, DOI: 10.1002/anie.200901479.
- [22] S. Eigler, A. Hirsch, Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists, *Ang. Chem. Int. Edit.* 53 (2014) 7720–7738.
- [23] P. Lin, Y. Cong, C. Sun, B. Zhang, Non-covalent modification of reduced graphene oxide by a chiral liquid crystalline surfactant, *Nanoscale* 8 (2016) 2403–2411.
- [24] R. Sitko, E. Turek, B. Zawisza, E. Malicka, E. Talik, J. Heimann, A. Gagor, B. Feist, R. Wrzalik, Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide, *Dalton Trans.* 42 (2013) 5682–5689.
- [25] G. Zhao, X. Ren, X. Gao, X. Tan, J. Li, C. Chen, Y. Huang, X. Wang, Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets, *Dalton Trans.* 40 (2011) 10945–10952.
- [26] G. Zhao, T. Wen, X. Yang, S. Yang, J. Liao, J. Hu, D. Shao, X. Wang, Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions, *Dalton Trans.* 41 (2012) 6182–6188.
- [27] Y. Sun, Q. Wang, C. Chen, X. Tan, X. Wang, Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 6020–6027.
- [28] L. Fan, C. Luo, M. Sun, H. Qiu, Synthesis of graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin for fast chromium removal, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24577–24583.
- [29] G. Zhao, J. Li, X. Ren, C. Chen, X. Wang, Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 10454–10462.
- [30] P. Tan, J. Sun, Y. Hu, Z. Fang, Q. Bi, Y. Chen, J. Cheng, Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes, *J. Hazard. Mater.* 297 (2015) 251–260.
- [31] H. Shirkhanloo, A. Khaligh, H.Z. Mousavi, A. Rashidi, Graphene oxide-packed micro-column solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of lead (II) and nickel (II) in water samples, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 95 (2015) 16–32.
- [32] S.-T. Yang, Y. Chang, H. Wang, G. Liu, S. Chen, Y. Wang, Y. Liu, A. Cao, Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal, *J. Colloid Interf. Sci.* 351 (2010) 122–127.
- [33] W. Wu, Y. Yang, H. Zhou, T. Ye, Z. Huang, R. Liu, Y. Kuang, Highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution by using graphene oxide, *Water Air Soil Pollut.* 224 (2013) 1372–1379.
- [34] A.Y. Romanchuk, A.S. Slesarev, S.N. Kalmykov, D.V. Kosynkinz, J.M. Tour, Graphene oxide for effective radionuclide removal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2321–2327.
- [35] H. Wang, X. Yuana, Y. Wuc, H. Huang, G. Zenga, Y. Liua, X. Wang, N. Lin, Y. Qi, Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 279 (2013) 432–440.
- [36] L. Liu, C. Li, C. Bao, Q. Jia, P. Xiao, X. Liu, Q. Zhang, Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au(III) and Pd(II), *Talanta* 93 (2012) 350–357.

-
- [37] P. Kaewmee, J. Manyam, P. Opaprakasit, G.T.T. Le, N. Chanlek, P. Sreearunotha, Effective removal of cesium by pristine graphene oxide: performance, characterizations and mechanisms, *RSC Adv.* 7 (2017) 38747–38756.
- [38] C.J. Madadrang, H.Y. Kim, G. Gao, N. Wang, J. Zhu, H. Feng, M. Gorring, M.L. Kasner, S. Hou, Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb(II) removal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 1186–1193.
- [39] S. Dong, Y. Sun, J. Wu, B. Wu, A.E. Creamer, B. Gao, Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution, *Chemosphere* 150 (2016) 759–764.
- [40] Z. Li, F. Chen, L. Yuan, Y. Liu, Y. Zhao, Z. Chai, W. Shi, Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 539–546.
- [41] X. Wang, Q. Fan, S. Yu, Z. Chen, Y. Ai, Y. Sun, A. Hobiny, A. Alsaedi, X. Wang, High sorption of U(VI) on graphene oxides studied by batch experimental and theoretical calculations, *Chem. Eng. J.* 287 (2016) 448–455.
- [42] H. Xu, G. Li, J. Li, C. Chen, X. Ren, Interaction of Th(IV) with graphene oxides: Batch experiments, XPS investigation, and modeling, *J. Mol. Liq.* 213 (2016) 58–68.
- [43] Z.-Q. Bai, Z.-J. Li, C.-Z. Wang, L.-Y. Yuan, Z.-R. Liu, J. Zhang, L.-R. Zheng, Y.-L. Zhao, Z.-F. Chai, W.-Q. Shi, Interactions between Th(IV) and graphene oxide: experimental and density functional theoretical Investigations, *RSC Adv.* 4 (2014) 3340–3347.
- [44] F. Ye, Y. Tang, The modeling evidences for Th(IV) sorption on graphene oxide, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 310 (2016) 565–571.
- [45] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions, *TrAC Trends Anal. Chem.* 37 (2012) 22–31.
- [46] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [47] I. Langmuir, Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [48] H.M.F. Freundlich, Uber die Adsorption in Lasugen, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [49] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, t.1, Wyd. 5, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005, s. 227–237, ISBN 830114484X.
- [50] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, *Carbon* 44 (2006) 3342–3347.
- [51] M. Yari, M. Rajabi, O. Moradi, A. Yari, M. Asif, S. Agarwal, V.K. Gupta, Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 50–57.
- [52] A. Islam, H. Ahmad, N. Zaidi, S. Kumar, Graphene oxide sheets immobilized polystyrene for column preconcentration and sensitive determination of lead by flame atomic absorption spectrometry, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 13257–13265.
- [53] B. Zawisza, A. Baranik, E. Malicka, E. Talik, R. Sitko, Preconcentration of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) with ethylenediamine-modified graphene oxide, *Microchim. Acta* 183 (2016) 231–240.
- [54] A.S.K. Kumar, S.-J. Jiang, Preparation and characterization of exfoliated graphene oxide-L-cystine as an effective adsorbent of Hg(II) adsorption, *RSC Adv.* 5 (2015) 6294–6304.
- [55] F. Najafi, O. Moradi, M. Rajabi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide, *J. Mol. Liq.* 208 (2015) 106–113.

-
- [56] K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Matussek, M. Pilch, B. Hachula, K. Kocot, Glycine modified graphene oxide as a novel sorbent for preconcentration of chromium, copper and zinc ions from water samples prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination, *RSC Adv.* 6 (2016) 42836–42844.
- [57] H. Ge, W. Zou, Preparation and characterization of L-glutamic acid-functionalized graphene oxide for adsorption of Pb(II), *J. Disper. Sci. Technol.* 38 (2017) 241–247.
- [58] H.H. Najafabadi, M. Irani, L. Roshanfekar, A.H. Haratameh, I. Haririan, Removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent, *RSC Adv.* 5 (2015) 16532–16539.
- [59] R. Li, L. Liu, F. Yang, Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg(II), *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 460–468.
- [60] J.H. Chen, H.T. Xing, H.X. Guo, W. Weng, S.R. Hu, S.X. Li, Y.H. Huang, X. Sun, Z.B. Su, Investigation on the adsorption properties of Cr(VI) ions on a novel graphene oxide (GO) based composite adsorbent, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 12561–12570.
- [61] Y. Liu, L. Xu, J. Liu, X. Liu, C. Chen, G. Li, Y. Meng, Graphene oxides cross-linked with hyperbranched polyethylenimines: Preparation, characterization and their potential as recyclable and highly efficient adsorption materials for lead(II) ions, *Chem. Eng. J.* 285 (2016) 698–708.
- [62] H.T. Xing, J.H. Chen, X. Sun, Y.H. Huang, Z.B. Su, S.R. Hu, W. Weng, S.X. Li, H.X. Guo, W.B. Wu, Y.S. He, F.M. Li, Y. Huang, NH_2 -rich polymer/graphene oxide use as a novel adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 280–289.
- [63] S. Li, X. Lu, Y. Xue, J. Lei, T. Zheng, C. Wang, Fabrication of polypyrrole/graphene oxide composite nanosheets and their applications for Cr(VI) removal in aqueous solution, *PLoS ONE* 7(8): e43328, doi:10.1371/journal.pone.0043328.
- [64] R. Hu, D. Shao, X. Wang, Graphene oxide/polypyrrole composites for highly selective enrichment of U(VI) from aqueous solutions, *Polym. Chem.* 5 (2014) 6207–6215.
- [65] Q. Jing, W. Liu, Y. Pan, V.V. Silberschmidt, L. Li, Z.L. Dong, Chemical functionalization of graphene oxide for improving mechanical and thermal properties of polyurethane composites, *Mater. Design* 85 (2015) 808–814.
- [66] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 4632–4638.
- [67] S. Luo, X. Xu, G. Zhou, C. Liu, Y. Tang, Y. Liu, Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Pb(II) from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 274 (2014) 145–155.
- [68] D. Chen, H. Zhang, K. Yang, H. Wang, Functionalization of 4-aminothiophenol and 3-aminopropyltriethoxysilane with graphene oxide for potential dye and copper removal, *J. Hazard. Mater.* 310 (2016) 179–187.
- [69] I.E. Mejias Carpio, J.D. Mangadlao, H.N. Nguyen, R.C. Advincula, D.F. Rodrigues, Graphene oxide functionalized with ethylenediamine triacetic acid for heavy metal adsorption and anti-microbial applications, *Carbon* 77 (2014) 289–301.
- [70] A.S.K. Kumar, S.S. Kakan, N. Rajesh, A novel amine impregnated graphene oxide adsorbent for the removal of hexavalent chromium, *Chem. Eng. J.* 230 (2013) 328–337.
- [71] M. Tan, X. Liu, W. Li, H. Li, Enhancing sorption capacities for copper(II) and lead(II) under weakly acidic conditions by L-tryptophan-functionalized graphene oxide, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 1469–1475.
- [72] G.Z. Kyzas, N.A. Travlou, O. Kalogirou, E.A. Deliyanni, Magnetic graphene oxide: effect of preparation route on reactive black 5 adsorption, *Materials* 6 (2013) 1360–1376.

- [73] A. Tayyebi, M. Outokesh, S. Moradi, A. Doram, Synthesis and characterization of ultrasound assisted “grapheneoxide–magnetite” hybrid and investigation of its adsorption properties for Sr(II) and Co(II) ions, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 350–362.
- [74] X. Wang, J. Yu, Application of Fe₃O₄/graphene oxide composite for the separation of Cs(I) and Sr(II) from aqueous solution, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303 (2015) 807–813.
- [75] H. Yang, H. Li, J. Zhai, L. Sun, Y. Zhao, H. Yu, Magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 10–19.
- [76] M. Liu, T. Wen, X. Wu, C. Chen, J. Hu, J. Lia, X. Wang, Synthesis of porous Fe₃O₄ hollow microspheres/graphene oxide composite for Cr(VI) removal, *Dalton Trans.* 42 (2013) 14710–14717.
- [77] Z. Lotfi, H.Z. Mousavi, S.M. Sajjadi, Covalently bonded double-charged ionic liquid on magnetic graphene oxide as a novel, efficient, magnetically separable and reusable sorbent for extraction of heavy metals from medicine capsules, *RSC Adv.* 6 (2016) 90360–90370.
- [78] S. Debnath, A. Maity, K. Pillay, Magnetic chitosan–GO nanocomposite: Synthesis, characterization and batch adsorber design for Cr(VI) removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 963–973.
- [79] L. Li, H. Duan, X. Wang, C. Luo, Adsorption property of Cr(VI) on magnetic mesoporous titanium dioxide–graphene oxide core–shell microspheres, *New J. Chem.* 38 (2014) 6008–6016.
- [80] H. Yan, H. Li, X. Tao, K. Li, H. Yang, A. Li, S. Xiao, R. Cheng, Rapid removal and separation of iron(II) and manganese(II) from micropolluted water using magnetic graphene oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 9871–9880.
- [81] M. Liu, C. Chen, J. Hu, X. Wu, X. Wang, Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt(II) removal, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 25234–25240.
- [82] J. Sun, Q. Liang, Q. Han, X. Zhang, M. Ding, One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from biological samples, *Talanta* 132 (2015) 557–563.
- [83] L. Chen, S. Lu, S. Wu, J. Zhou, X. Wang, Removal of radiocobalt from aqueous solutions using titanate/graphene oxide composites, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 397–403.
- [84] Z. Dahaghin, H.Z. Mousavi, S.M. Sajjadi, Trace amounts of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) ions monitoring using Fe₃O₄@ graphene oxide nanocomposite modified via 2-mercaptobenzo-thiazole as a novel and efficient nanosorbent, *J. Mol. Liq.* 231 (2017) 386–395.
- [85] L. Cui, Y. Wang, L. Gao, L. Hu, L. Yan, Q. Wei, B. Du, EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 1–10.
- [86] X.-J. Hu, Y.-G. Liu, H. Wang, G.-M. Zeng, X. Hu, Y.-M. Guo, T.-T. Li, A.-W. Chen, L.-H. Jiang, F.-Y. Guo, Adsorption of copper by magnetic grapheneoxide-supported β-cyclodextrin: Effects of pH, ionic strength, background electrolytes, and citric acid, *Chem. Eng. Res. Des.* 93 (2015) 675–683.
- [87] Y.-C. Lee, J.-W. Yang, Self-assembled flower-like TiO₂ on exfoliated graphite oxide for heavy metal removal, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 1178–1185.
- [88] X. Luo, C. Wang, L. Wang, F. Deng, S. Luo, X. Tu, C. Au, Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 98–106.
- [89] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I.-C. Hwang, K.S. Kim, Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal, *ACS Nano* 4 (2010) 3979–3986.

-
- [90] Y. Yoon, W.K. Park, T.-M. Hwang, D.H. Yoon, W.S. Yang, J.-W. Kang, Comparative evaluation of magnetite–graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal, *J. Hazard. Mater.* 304 (2016) 196–204.
- [91] Y. Zhang, B. Chen, S. Wu, M. He, B. Hu, Graphene oxide–TiO₂ composite solid phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the speciation of inorganic selenium in water samples, *Talanta* 154 (2016) 474–480.
- [92] Y. Fu, J. Wang, Q. Liu, H. Zeng, Water-dispersible magnetic nanoparticle–graphene oxide composites for selenium removal, *Carbon* 77 (2014) 710–721.
- [93] J.-H. Deng, X.-R. Zhang, G.-M. Zeng, J.-L. Gong, Q.-Y. Niu, J. Liang, Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 189–200.
- [94] E. Aliyari, M. Alvand, F. Shemirani, Simultaneous separation and preconcentration of lead and cadmium from water and vegetable samples using a diethylenetriamine-modified magnetic graphene oxide nanocomposite, *Anal. Methods* 7 (2015) 7582–7589.
- [95] J. Liu, H. Du, S. Yuan, W. He, Z. Liu, Synthesis of thiol-functionalized magnetic graphene as adsorbent for Cd(II) removal from aqueous systems, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 617–621.
- [96] Y. Wang, S. Liang, B. Chen, F. Guo, S. Yu, Y. Tang, Synergistic removal of Pb(II), Cd(II) and humic acid by Fe₃O₄@mesoporous silica– graphene oxide composites, *PLoS ONE* 8 (2013) 2–9, doi:10.1371/journal.pone.0065634.
- [97] X. Yang, Z. Shi, L. Liu, Adsorption of Sb(III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 444–453.
- [98] Y. Gao, K. Chen, X. Tan, X. Wang, A. Alsaedi, T. Hayat, C. Chen, Interaction mechanism of Re(VII) with zirconium dioxide nanoparticles anchored onto reduced graphene oxides, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 2163–2171.
- [99] S. Wan, F. He, J. Wu, W. Wan, Y. Gu, B. Gao, Rapid and highly selective removal of lead from water using grapheneoxide-hydrated manganese oxide nanocomposites, *J. Hazard. Mater.* 314 (2016) 32–40.
- [100] Y. Wanga, L.L. Li, C. Luo, X. Wang, H. Duan, Removal of Pb²⁺ from water environment using a novel magnetic chitosan/graphene oxide imprinted Pb²⁺, *Int. J. Biol. Macromol.* 86 (2016) 505–511.
- [101] P.N. Diagboya, B.I. Olu-Owolabib, K.O. Adebowale, Synthesis of covalently bonded graphene oxide– iron magnetic nanoparticles and the kinetics of mercury removal, *RSC Adv.* 5 (2015) 2536–2542.
- [102] M. Liu, Z. Tao, H. Wang, F. Zhao, Q. Sun, Study on the adsorption of Hg(II) by one-pot synthesis of amino-functionalized graphene oxide decorated with a Fe₃O₄ microsphere nanocomposite, *RSC Adv.* 6 (2016) 84573–84586.
- [103] S. Seidi, M. Fotouhi, Magnetic dispersive solid phase extraction based on polythiophene modified magnetic graphene oxide for mercury determination in seafood followed by flow-injection cold vapor atomic absorption spectrometry, *Anal. Methods* 9 (2017) 803–813.
- [104] P. Zong, S. Wang, Y. Zhao, H. Wang, H. Pan, C. He, Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 45–52.
- [105] L. Chen, D. Zhao, S. Chen, X. Wang, C. Chen, One-step fabrication of amino functionalized magnetic graphene oxide composite for uranium(VI) removal, *J. Colloid Interf. Sci.* 472 (2016) 99–107.

-
- [106] L. Tan, J. Wang, Q. Liu, Y. Sun, X. Jing, L. Liu, J. Liu, D. Song, The synthesis of a manganese dioxide–iron oxide–graphene magnetic nanocomposite for enhanced uranium(VI) removal, *New J. Chem.* 39 (2015) 868–876.
- [107] D. Zhao, Q. Zhang, H. Xuan, Y. Chen, K. Zhang, S. Feng, A. Alsaedi, T. Hayat, C. Chen, EDTA functionalized Fe₃O₄/graphene oxide for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions, *J. Colloid Interf. Sci.* 506 (2017) 300–307.
- [108] H. Ahmad, A.A. Jalil, S. Triwahyono, Dispersive solid phase extraction of gold with magnetite-graphene oxide prior to its determination via microwave plasma-atomic emission spectrometry, *RSC Adv.* 6 (2016) 88110–88116.
- [109] E. Kazemi, S. Dadfarnia, A.M.H. Shabani, Dispersive solid phase microextraction with magnetic graphene oxide as the sorbent for separation and preconcentration of ultra-trace amounts of gold ions, *Talanta* 141 (2015) 273–278.
- [110] D. Li, B. Zhang, F. Xuan, The sorption of Eu(III) from aqueous solutions by magnetic graphene oxides: A combined experimental and modeling studies, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 203–209.
- [111] M. Tian, W. Feng, J. Ye, Q. Jia, Preparation of Fe₃O₄@TiO₂/graphene oxide magnetic microspheres for microchip-based preconcentration of estrogens in milk and milk powder samples, *Anal. Methods* 5 (2013) 3984–3991.
- [112] K. Aguilar-Arteaga, J.A. Rodriguez, E. Barrado, Magnetic solids in analytical chemistry: a review, *Anal. Chim. Acta* 674 (2010) 157–165.
- [113] Q. Liu, J. Shi, G. Jiang, Application of graphene in analytical sample preparation, *TrAC Trends Anal. Chem.* 37 (2012) 1–11.
- [114] W.A.W. Ibrahim, H.R. Nodeh, M.M. Sanagi, Graphene-based materials as solid phase extraction sorbent for trace metal ions, organic compounds and biological sample preparation, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46:4 (2015) 267–283, DOI: 10.1080/10408347.2015.1034354.
- [115] H. Shir Khanloo, A. Khaligh, H.Z. Mousavi, A. Rashidi, Graphene oxide-packed micro-column solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of lead (II) and nickel (II) in water samples, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 95 (2015) 16–32.
- [116] M. R. Pourjavid, M. Arabieh, S.R. Yousefi, M.R. Jamali, M. Rezaee, M.H. Hosseini, A.A. Sehat, Study on column SPE with synthesized graphene oxide and FAAS for determination of trace amount of Co(II) and Ni(II) ions in real samples, *Mater. Sci. Eng. C* 47 (2015) 114–122.
- [117] M.R. Pourjavid, M. Arabieh, S.R. Yousefi, A.A. Sehat, Interference free and fast determination of manganese(II), iron(III) and copper(II) ions in different real samples by flame atomic absorption spectroscopy after column graphene oxide-based solid phase extraction, *Microchem. J.* 129 (2016) 259–267.
- [118] J. Mo, L. Zhou, X. Li, Q. Li, L. Wang, Z. Wang, On-line separation and preconcentration on a mesoporous silica-grafted graphene oxide adsorbent coupled with solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for the determination of lead, *Microchem. J.* 130 (2017) 353–359.
- [119] R. Sitko, B. Zawisza, E. Talik, P. Janik, G. Osoba, B. Feist, E. Malicka, Spherical silica particles decorated with graphene oxide nanosheets as a new sorbent in inorganic trace analysis, *Anal. Chim. Acta* 834 (2014) 22–29.
- [120] H.R.M. Zadeh, P. Ahmadvand, A. Behbahani, M.M. Amini, O. Sayar, Dithizone-modified graphene oxide nanosheets as a sorbent for pre-concentration and determination of cadmium and lead ions in food, *Food Addit. Contam. A* 32:11 (2015) 1851–1857, DOI: 10.1080/19440049.2015.1066937.

-
- [121] R.S. Canlidinç, O.M. Kalfa, Z. Üstündağ, Y. Erdoğan, Graphene oxide modified expanded perlite as a new sorbent for Cu(II) and Pb(II) prior to determination by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry, *Sep. Sci. Technol. Sci.* 52 (2017) 2069–2078.
- [122] Y. Zhang, C. Zhong, Q. Zhang, B. Chen, M. He, B. Hu, Graphene oxide–TiO₂ composite as a novel adsorbent for the preconcentration of heavy metals and rare earth elements in environmental samples followed by on-line inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection, *RSC Adv.* 5 (2015) 5996–6005.
- [123] A. Islam, H. Ahmad, N. Zaidi, S. Kumar, Graphene oxide sheets immobilized polystyrene for column preconcentration and sensitive determination of lead by flame atomic absorption spectrometry, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 13257–13265.
- [124] H. Razmi, S.J. Musevi, R. Mohammad-Rezaei, Solid phase extraction of mercury(II) using soluble eggshell membrane protein doped with reduced graphene oxide and its quantitation by anodic stripping voltammetry, *Microchim. Acta* 183 (2016) 555–562.
- [125] O. Sayar, K. Mehrani, F. Hoseinzadeh, A. Mehrani, O. Sadeghi, Comparison of the performance of different modified graphene oxide nanosheets for the extraction of Pb(II) and Cd(II) from natural samples, *Microchim. Acta* 181 (2014) 313–320.
- [126] Q. Liu, J. Shi, J. Sun, T. Wang, L. Zeng, G. Jiang, Graphene and graphene oxide sheets supported on silica as versatile and high-performance adsorbents for solid-phase extraction, *Angew. Chem. Int. Edit.* 50 (2011) 5913–5917.
- [127] Q. Qu, Y. Shen, C. Gu, Z. Gu, Q. Gu, C. Wang, X. Hu, Capillary column coated with graphene oxide as stationary phase for gas chromatography, *Anal. Chim. Acta* 757 (2012) 83–87.
- [128] M.O. Aziz-Zanjani, A. Mehdinia, A review on procedures for the preparation of coatings for solid phase microextraction, *Microchim. Acta* 181 (2014) 1169–1190.
- [129] N. Ye, P. Shi, Applications of graphene-based materials in solid-phase extraction and solid-phase microextraction, *Sep. Purif. Rev.* 44:3 (2015) 183–198, DOI: 10.1080/15422119.2014.912664.
- [130] S. Su, B. Chen, M. He, B. Hu, Graphene oxide–silica composite coating hollow fiber solid phase microextraction on line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental water samples, *Talanta* 123 (2014) 1–9.
- [131] T. Khezeli, A. Daneshfar, Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents, *TrAC Trends Anal. Chem.* 89 (2017) 99–118.
- [¹³²] B. Zawisza, R. Sitko, E. Malicka, E. Talik, Graphene oxide as a solid sorbent for the preconcentration of cobalt, nickel, copper, zinc and lead prior to determination by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Methods* 5 (2013) 6425–6430.
- [133] M. Ghazaghi, H.Z. Mousavi, A.M. Rashidi, H. Shirkhanloo, R. Rahighi, Innovative separation and preconcentration technique of coagulating homogenous dispersive micro solid phase extraction exploiting graphene oxide nanosheets, *Anal. Chim. Acta* 902 (2016) 33–42.
- [134] K. Pytlakowska, Dispersive micro solid-phase extraction of heavy metals as their complexes with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol using graphene oxide nanoparticles, *Microchim. Acta* 183 (2016) 91–99.
- [135] M.K. Rofouei, N. Amiri, J.B. Ghasemi, Application of multivariate optimization procedures for preconcentration and determination of Au(III) and Pt(IV) in aqueous samples with graphene oxide by X-ray fluorescence spectrometry, *Environ. Monit. Assess* 187 (2015) 149, DOI 10.1007/s10661-015-4378-9.

-
- [136] J. Sun, Q. Liang, Q. Han, X. Zhang, M. Ding, One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from biological samples, *Talanta* 132 (2015) 557–563.
- [137] H. Ahmad, A.A. Jalil, S. Triwahyono, Dispersive solid phase extraction of gold with magnetite-graphene oxide prior to its determination via microwave plasma-atomic emission spectrometry, *RSC Adv.* 6 (2016) 88110–88116.
- [138] S. Nazaril, A. Mehri, A.S. Hassannia, Fe₃O₄-modified graphene oxide as a sorbent for sequential magnetic solid phase extraction and dispersive liquid phase microextraction of thallium, *Microchim. Acta* 184 (2017) 3239–3246.
- [139] A. Mehdinia, M. Ramezani, A. Jabbari, Preconcentration and determination of lead ions in fish and mollusk tissues by nanocomposite of Fe₃O₄@graphene oxide@polyimide as a solid phase extraction sorbent, *Food Chem.* 237 (2017) 1112–1117.
- [140] S.J. Sadeghi, S. Seidi, J.B. Ghasemi, Graphene oxide–alizarin yellow R–magnetic chitosan nanocomposite: a selective and efficient sorbent for sub-trace determination of aluminum in water samples, *Anal. Methods* 9 (2017) 222–231.
- [141] E. Aliyari, M. Alvand, F. Shemirani, Simultaneous separation and preconcentration of lead and cadmium from water and vegetable samples using a diethylenetriamine-modified magnetic graphene oxide nanocomposite, *Anal. Methods* 7 (2015) 7582–7589.
- [142] M. Khan, E. Yilmaz, B. Sevinc, E. Sahmetlioglu, J. Shah, M.R. Jan, M. Soyak, Preparation and characterization of magnetically amine modified graphene oxide-poly(vinylacetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions, *Talanta* 146 (2016) 130–137.
- [143] E. Ziaei, A. Mehdinia, A. Jabbari, A novel hierarchical nanobiocomposite of graphene oxide–magnetic chitosan grafted with mercapto as a solid phase extraction sorbent for the determination of mercury ions in environmental water samples, *Anal. Chim. Acta* 850 (2014) 49–56.
- [144] M. Alvand, F. Shemirani, Fabrication of Fe₃O₄@graphene oxide core-shell nanospheres for ferrofluid-based dispersive solid phase extraction as exemplified for Cd(II) as a model analyte, *Microchim. Acta* 183 (2016) 1749–1757.
- [145] M.R. Neyestani, F. Shemirani, S. Mozaffari, M. Alvand, A magnetized graphene oxide modified with 2-mercaptobenzothiazole as a selective nanosorbent for magnetic solid phase extraction of gold(III), palladium(II) and silver(I), *Microchim. Acta* 184 (2017) 2871–2879.
- [146] A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wyd. II, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993, 1997, s. 82–87, ISBN 83-204-2095-4.
- [147] J. Borkowska-Burnecka, W. Żywnicki, P. Paślawski, *Atomowa spektrometria emisyjna plazmy indukcyjnie sprzężonej*. W: *Metody analitycznej spektrometrii atomowej*, W. Żywnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd (red). Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2010, s. 107–145, ISBN 978-83-925269-6-4.
- [148] Chemiasoft, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP–OES). <http://www.chemiasoft.com/chemd/node/52>. Dostęp: 16.10. 2017.
- [149] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Podstawy chemii analitycznej: przekład zbiorowy pod red. A. Hulanickiego*, t.2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007, s. 276–276, ISBN 9788301152468.
- [150] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wyd. 5, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008, s. 146–158, ISBN 978-83-01-14210-0.

-
- [151] E. Bulska, D. Barańkiewicz, R. Dobrowolski, *Atomowa spektrometria absorpcyjna*. W: *Metody analitycznej spektrometrii atomowej*, W. Żyrnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd (red). Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2010, s. 70–105, ISBN 978-83-925269-6-4.
- [152] A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wyd. II, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993,1997, s. 137–147, ISBN: 83-204-2095-4.
- [153] J. Sardans, F. Montes, J. Peñuelas, Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 97–112.
- [154] G. Stankiewicz, W. Stankiewicz, *Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna*. W: *Metody analitycznej spektrometrii atomowej*, W. Żyrnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd (red). Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2010, s. 199–239, ISBN 978-83-925269-6-4.
- [155] <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/tiki-index.php?page=Promienie+X>.
Dostęp: 15.12.2017.
- [156] P. Lechner, C. Fiorini, R. Hartmann, J. Kemmer, N. Krause, P. Leutenegger, A. Longoni, H. Soltau, D. Stötter, R. Stötter, L. Strüder, U. Weber, Silicon drift detectors for high count rate X-ray spectroscopy at room temperature, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* 458 (2001) 281–287.
- [157] E. Marguá, B. Zawisza, R. Sitko, Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 53 (2014) 73–83.
- [158] P. Kregsamer, C. Strelí, P. Wobrauschek, Total-Reflection X-ray Fluorescence. W: *Handbook of X-Ray Spectrometry*, R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz (red), Marcel Dekker, New York 2002, s. 570–613, ISBN 0-8247-0600-5.
- [159] V.S. Hatzistavros, N.G. Kallithrakas-Kontos, Determination of trace perchlorate concentrations by anion-selective membranes and total reflection X-ray fluorescence analysis, *Anal. Chem.* 83 (9) (2011) 3386–3391.
- [160] 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.
- [161] A. Khuder, M.A. Bakir, J. Karjou, M.K. Sawan, XRF and TXRF techniques for multi-element determination of trace elements in whole blood and human hair samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 273 (2007) 435–442.
- [162] U. Majewska, P. Łyżwa, K. Łyżwa, D. Banaś, A. Kubala-Kukuś, J. Wudarczyk-Moćko, I. Stabrawa, J. Braziewicz, M. Pajek, G. Antczak, B. Borkowska, S. Góźdź, Determination of element levels in human serum: total reflection X-ray fluorescence applications, *Spectrochim. Acta B* 122 (2016) 56–61.
- [163] B. Ostachowicz, M. Lankosz, B. Tomik, D. Adamek, P. Wobrauschek, C. Strelí, P. Kregsamer, Analysis of some chosen elements of cerebrospinal fluid and serum in amyotrophic lateral sclerosis patients by total reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta B* 61 (2006) 1210–1213.
- [164] M.L. Carvalho, A.F. Marques, M.T. Lima, U. Reus, Trace elements distribution and post-mortem intake in human bones from Middle Age by total reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 1251–1257.
- [165] V.B. Yadav, R.H. Pillay, S.K. Jha, Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multi-elements characterization in human hair, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 300 (2014) 57–60.
- [166] M.W. Lankosz, M. Grzelak, B. Ostachowicz, A. Wandzilak, M. Szczerbowska-Boruchowska, P. Wróbel, E. Radwanska, D. Adamek, Application of the total reflection X-

ray fluorescence method to the elemental analysis of brain tumors of different types and grades of malignancy, *Spectrochim. Acta B* 101 (2014) 98–105.

[167] A. Kubala-Kukuś, M. Arabski, I. Stabrawa, D. Banaś, W. Rózański, M. Lipiński, U. Majewska, J. Wudarczyk-Moćko, J. Braziewicz, M. Pajek, S. Gózdź, Application of TXRF and XRPD techniques for analysis of elemental and chemical composition of human kidney stones, *X-Ray Spectrom.* 46 (2017) 412–420.

[168] P.M. Wróbel, S. Bała, M. Czyżycki, M. Golasik, T. Librowski, B. Ostachowicz, W. Piekoszewski, A. Surówka, M. Lankosz, Combined micro-XRF and TXRF methodology for quantitative elemental imaging of tissue samples, *Talanta* 162 (2017) 654–659.

[169] T. Magalhães, M.L. Carvalho, A. Von Bohlen, M. Becker, Study on trace elements behaviour in cancerous and healthy tissues of colon, breast and stomach: Total reflection X-ray fluorescence applications, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 493–498.

[170] E. Marguí, P. Ricketts, H. Fletcher, A.G. Karydas, A. Migliori, J.J. Leani, M. Hidalgo, I. Queralt, M. Voutchkov, Total reflection X-ray fluorescence as a fast multielemental technique for human placenta sample analysis, *Spectrochim. Acta B* 130 (2017) 53–59.

[171] C. Vázquez, G. Custo, N. Barrio, J. Burucúa, S. Boeykens, F. Marte, Inorganic pigment study of the San Pedro Gonzalez Telmo Sibyls using total reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 852–858.

[172] Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych: praca zbiorowa pod red. P. Konieczki i J. Namieśnika, Wyd. 1, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007, s. 225–330, ISBN 9788320432558.

[173] E. Bulska, *Metrologia chemiczna*, Wyd. II, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2012, s. 71–81, 114–142, ISBN 978-83-9344442-2-9.

[174] M.Z. Corazza, B.F. Somera, M.G. Segatelli, C.R.T. Tarley, Grafting 3-mercaptopropyl trimethoxysilane on multi-walled carbon nanotubes surface for improving on-line cadmium(II) preconcentration from water samples, *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 326–333.

[175] R. Sitko, P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, E. Margui, I. Queralt, Green approach for ultratrace determination of divalent metal ions and arsenic species using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and mercapto-modified graphene oxide nanosheets as a novel adsorbent, *Anal. Chem.* 87 (2015) 3535–3542.

[176] Z. Li, R. Wang, R.J. Young, L. Deng, F. Yang, L. Hao, W. Jiao, W. Liu, Control of the functionality of graphene oxide for its application in epoxy nanocomposites, *Polymer* 54 (2013) 6437–6446.

[177] R. Sitko, P. Janik, B. Feist, E. Talik, A. Gabor, Suspended aminosilanized graphene oxide nanosheets for selective preconcentration of lead ions and ultrasensitive determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 20144–20153.

[178] P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, R. Sitko, Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino-silanes, *Microchim. Acta*, doi: 10.1007/s00604-017-2640-2.

[179] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095–14107.

[180] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H. Martins Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196.

[181] Visual Minteq 3.0 – program komputerowy symulujący obecność form jonów w wodzie w zależności od pH środowiska.

<https://vminteq.lwr.kth.se/download/>. Dostęp: 15.12.2017.

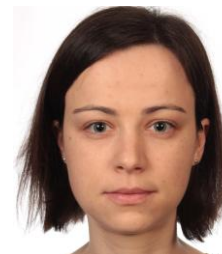
-
- [182] G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, fourth ed., W.H. Freeman and Company, New York, USA 2010, s. 156–162.
- [183] J. Zhu, J. Yang, B. Deng, Enhanced mercury ion adsorption by amine-modified activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 866–872.
- [184] S.H. Araghi, M.H. Entezari, M. Chamsaz, Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Micropor. Mesopor. Mater.* 218 (2015) 101–111.
- [185] W. Chen, X. Zhang, M. Mamadiev, C. Zhao, Z. Wang, H. Xu, Synthesis of interstratified graphene/montmorillonite composite material through organics-pillared, delamination and co-stacking and its application in hexavalent chromium removal from aqueous solution, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 521–533.
- [186] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [187] <http://water.epa.gov/drink/contaminants/>. Dostęp: 21.01.2018.
- [188] B. Staniszewski, P. Freimann, A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 1333–1337.
- [189] Guidelines for drinking-water quality, fourth ed., World Health Organization (2011) http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/. Dostęp: 13.12.2017.
- [190] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych, Dz.U.04.120.1256.
- [191] Z. Tahmasebi, S.S.H. Davarani, Selective and sensitive speciation analysis of Cr(VI) and Cr(III) at sub- $\mu\text{g L}^{-1}$ levels in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after electro membrane extraction, *Talanta* 161 (2016) 640–646.

9. Załączniki

9.1. Curriculum vitae

☐ Dane osobowe

Imię i nazwisko: Paulina Janik
Data urodzenia: 14.02.1988
Adres: Cerekiew 13, 32- Bogucice
Telefon: 506 669 813
E-mail: paulina-janik13@wp.pl



☐ Wykształcenie

2005 – 2007 II Liceum Ogólnokształcące im. Orła Białego w Bochni
Biologia/Chemia/Fizyka

2007 – 2010
Studia pierwszego stopnia
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Praca licencjacka: „Substancje powierzchniowo czynne w analizie chemicznej”

2010 – 2012
Studia drugiego stopnia
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Praca magisterska: „Tlenek grafenu jako nowy sorbent w chemii analitycznej”

2013 – nadal
Studia doktoranckie
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

☐ Języki

angielski
średniozaawansowany

niemiecki
podstawowy

☐ Osiągnięcia

2013 – 2016 Stypendium jakościowe

2014 – 2017 Stypendium doktoranckie

2014 – 2017 Stypendium dla najlepszego doktoranta

9.2. Dorobek naukowy

Publikacje

1. P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, R. Sitko, Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino-silanes, *Microchimica Acta*, doi.org/10.1007/s00604-017-2640-2.

IF = 4,580

2. R. Sitko, P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, E. Margui, I. Queralt, Green approach for ultratrace determination of divalent metal ions and arsenic species using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and mercapto-modified graphene oxide nanosheets as a novel adsorbent, *Analytical Chemistry*, 87 (2015) 3535–3542, DOI:10.1021/acs.analchem.5b00283.

IF = 5,8256

3. R. Sitko, P. Janik, B. Feist, E. Talik, A. Gagor, Suspended aminosilanized graphene oxide nanosheets for selective preconcentration of lead ions and ultrasensitive determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6 (2014) 20144–20153, DOI: 10.1021/am505740d.

IF= 5,900

4. R. Sitko, B. Zawisza, E. Talik, P. Janik, G. Osoba, B. Feist, E. Malicka, Spherical silica particles decorated with graphene oxide nanosheets as a new sorbent in inorganic trace analysis, *Analytica Chimica Acta*, 834 (2014) 22–29, doi: 10.1016/j.aca.2014.05.014.

IF = 4,387

Komunikaty ustne

1. P. Janik, R. Sitko, B. Zawisza, E. Talik, Modified graphene oxide in pre-concentration and speciation of heavy metal ions, *Developments in Analytical Chemistry for Metallurgy and Industry 2017*, Ustroń, 24–27.04.2017

2. P. Janik, R. Sitko, Oznaczanie i specjacja chromu w próbkach wody techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej, *Zjazd Wiosenny SSPTChem*, Stegna, 5–9.04.2017

Plakaty

1. P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, E. Marguí, I. Queralt, R. Sitko, Ultratrace TXRF determination of heavy metal ions preconcentrated using mercapto-modified graphene oxide, The 17th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (TXRF 2017), Brescia, Włochy, 19–22.09.2017
2. P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, R. Sitko, Modyfikowany tlenek grafenu w oznaczaniu metali ciężkich technikami spektroskopowymi, XI Seminarium Naukowe – Aktualne Problemy w Chemii Analitycznej, Katowice, 12.05.2017
3. P. Janik, R. Sitko, Tlenek grafenu modyfikowany aminosilanami w oznaczaniu i specjacji chromu techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej, X Seminarium Naukowe – Aktualne Problemy w Chemii Analitycznej, Katowice, 13.05.2016
4. P. Janik, R. Sitko, Tlenek grafenu modyfikowany 3-aminopropylotrietoksylanem w selektywnej adsorpcji jonów Cr(VI), XXV Poznańskie Konwersatorium Analityczne – Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek i Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków, Poznań, 6–8.04.2016
5. P. Janik, R. Sitko, Badanie zdolności sorpcyjnych tlenku grafenu zmodyfikowanego aminosilanami w stosunku do jonów chromu(VI), Zimowy Zjazd SSPTChem, Kraków, 05.12.2015
6. P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, E. Margui, I. Queralt, R. Sitko, Mercapto-modified graphene oxide for determination of divalent metal ions and arsenic species, Szczyrk, 27–29.05.2015
7. P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, E. Margui, I. Queralt, R. Sitko, Zastosowanie tlenku grafenu zmodyfikowanego grupami tiolowymi do oznaczania metali ciężkich oraz specjacji arsenu technika całkowitego odbicia promieniowania rentgenowskiego (TXRF), IX Seminarium Naukowe – Aktualne Problemy Chemii Analitycznej, Katowice, 15.05.2015
8. P. Janik, B. Feist, E. Talik, A. Gągor, R. Sitko, Tlenek grafenu zmodyfikowany aminosilanami jako selektywny sorbent w oznaczaniu jonów Pb²⁺ technika atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (ET–AAS), Zimowy Zjazd SSPTChem, Wrocław, 13.12.2014
9. P. Janik, R. Sitko, Wpływ obecności kwasów humusowych na sorpcje jonów Pb²⁺ na nanorurkach węglowych zmodyfikowanych grupami aminowymi, Pomędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików, Chorzów, 26.09.2014

10. P. Janik, U. Porada, A. Baranik, R. Sitko, Sulfonic-modified graphene oxide in adsorption of metal ions, The XXXVII Symposium Chromatographic Methods of Investigating the Organic Compounds, Szczyrk, 11–13.06.2014
11. P. Janik, A. Baranik, U. Porada, Badanie pojemności sorpcyjnej tlenku grafenu i nanorurek węglowych zmodyfikowanych grupami aminowymi w stosunku do jonów ołowiu, VIII Seminarium Naukowe – Aktualne Problemy w Chemii Analitycznej, Katowice, 16.05.2014
12. P. Janik, U. Porada, A. Baranik, R. Sitko, Właściwości sorpcyjne tlenku grafenu zmodyfikowanego grupami sulfonowymi w stosunku do jonów metali: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne – Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek i Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków, Poznań, 8–9.05.2014
13. P. Janik, K. Komorowska, E. Turek, B. Zawisza, R. Sitko, Tlenek grafenu jako nowy sorbent w chemii analitycznej, VI Seminarium Naukowe – Aktualne Problemy w Chemii Analitycznej, Katowice 18.05.2012