



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

**Title:** Nanokompozyty węglowe w zateżaniu i oznaczaniu wybranych pierwiastków śladowych

**Author:** Anna Baranik

**Citation style:** Baranik, Anna. (2018). Nanokompozyty węglowe w zateżaniu i oznaczaniu wybranych pierwiastków śladowych. 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 w Katowicach  
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii  
Zakład Chemii Analitycznej



# Nanokompozyty węglowe w zateżaniu i oznaczaniu wybranych pierwiastków śladowych

---

Rozprawa doktorska

**mgr Anna Baranik**

**Promotor naukowy: dr hab. Beata Zawisza**

Katowice 2018

## **Podziękowania**

*Przede wszystkim chciałabym podziękować mojemu promotorowi **Pani dr hab. Beacie Zawiszy**, za stworzenie warunków do pracy laboratoryjnej, naukowej i dydaktycznej, jak również za wszelką otrzymaną pomoc i cenne wskazówki.*

\*\*\*

*Pragnę podziękować **Pani prof. dr hab. Beacie Walczak i Panu prof. dr hab. Rafałowi Sitko**, za wszelką pomoc, rady i uwagi.*

\*\*\*

*Składam podziękowania **Pani dr Marzenie Dabioch**, za cenne wskazówki, uwagi i pomoc w pomiarach ICP-OES, oraz miłą atmosferę podczas pracy.*

\*\*\*

*Serdecznie podziękowania składam mojej rodzinie i bliskim, za wsparcie, wyrozumiałość, cierpliwość, jak również ogromną motywację i pomoc, bez których nie powstałaby niniejsza praca.*

\*\*\*

*Chciałabym również podziękować **mgr Natalii Pawlik, mgr Alicji Menzyk, dr Agacie Szłapie-Kuli i dr Sławomirowi Kuli** za wsparcie i motywację w czasie realizowanych badań.*

\*\*\*

*Wyrazy podziękowań kieruję ponadto do **Pani dr Anny Gągor i Pana prof. dr hab. Leszka Kępińskiego** za przeprowadzone badania strukturalne zsyntezowanych nanokompozytów.*

\*\*\*

*Na koniec podziękowania kieruję do **Pana dr Ignasim Queralt** za przeprowadzone badania mapowania próbek analizą micro-EDXRF.*

## Spis treści

|  |            |
|--|------------|
| <b>1. SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW.....</b>  | <b>4</b>   |
| 1.1. SPIS SKRÓTÓW TECHNIK INSTRUMENTALNYCH.....  | 4          |
| 1.2. SPIS SKRÓTÓW METOD EKSTRAKCYJNYCH.....  | 5          |
| <b>2. STRESZCZENIE.....</b>  | <b>7</b>   |
| <b>3. SUMMARY.....</b>   | <b>8</b>   |
| <b>4. WPROWADZENIE.....</b>  | <b>9</b>   |
| 4.1. MIKROEKSTRAKCJA DO FAZY STAŁEJ (SPME).....  | 10         |
| 4.2. NANOMATERIAŁY WĘGLOWE.....  | 16         |
| 4.2.1. <i>Synteza i właściwości grafenu.....</i>   | <i>16</i>  |
| 4.2.2. <i>Synteza i właściwości tlenku grafenu.....</i>  | <i>21</i>  |
| 4.3. NANOKOMPOZYTY.....  | 26         |
| 4.3.1. <i>Charakterystyka nanokompozytów węglowych.....</i>  | <i>27</i>  |
| 4.3.2. <i>Nanokompozyty G, rGO i GO w analizie śladowej.....</i>   | <i>29</i>  |
| <b>5. CEL PRACY.....</b>   | <b>38</b>  |
| <b>6. ODCZYNNIKI I SPRZĘT LABORATORYJNY.....</b>   | <b>39</b>  |
| <b>7. SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NANOKOMPOZYTÓW GRAFENU I TLENKU GRAFENU Z NANOCZĄSTAKAMI TLENKU CERU(IV) I GLINU.....</b>                                | <b>42</b>  |
| 7.1. BADANIE WPŁYWU PH NA PROCES ADSORPCJI WYBRANYCH JONÓW METALI.....   | 51         |
| 7.2. MAKSYMALNE POJEMNOŚCI SORPCYJNE.....  | 60         |
| 7.3. WPŁYW OBJĘTOŚCI PRÓBK I CZASU KONTAKTU ANALITU Z NANOKOMPOZYTAMI NA ODZYSKI ANALITÓW W PROCESIE ADSORPCJI.....                                      | 64         |
| 7.4. PROBLEM JEDNOCZESNEGO OZNACZANIA ARSENU I OŁOWIU ZA POMOCĄ EDXRF.....   | 68         |
| 7.5. PROBLEM BEZPOŚREDNIEGO OZNACZANIA CHROMU NA G/CEO <sub>2</sub> I GO/CEO <sub>2</sub> ZA POMOCĄ EDXRF.....   | 69         |
| 7.6. OPRACOWANIE DYSPERSYJNEJ EKSTRAKCJI DO MIKRO FAZY STAŁEJ (DMSPE) Z WYKORZYSTANIEM NANOKOMPOZYTÓW W ROLI SORBENTÓW.....                              | 72         |
| 7.7. ZATĘŻANIE JONÓW METALI NA NANOKOMPOZYTACH W UKŁADZIE PRZEPŁYWOWYM..   | 78         |
| 7.8. ANALIZA SPECJACYJNA.....  | 79         |
| 7.9. CHARAKTERYSTYKA OPRACOWANYCH METOD ANALITYCZNYCH.....   | 83         |
| 7.9.1. <i>Granica wykrywalności, oznaczalności, liniowość, precyzja.....</i>   | <i>83</i>  |
| 7.9.2. <i>Badanie jednorodności mas powierzchniowych analizowanych próbek.....</i>   | <i>87</i>  |
| 7.9.3. <i>Dokładność.....</i>  | <i>89</i>  |
| 7.9.4. <i>Współczynniki zateżenia.....</i>   | <i>91</i>  |
| 7.9.5. <i>Analiza próbek rzeczywistych.....</i>  | <i>92</i>  |
| 7.9.6. <i>Porównanie opracowanych metod analitycznych z metodami SPE wykorzystującymi nanosorbenty węglowe do oznaczania pierwiastków śladowych.....</i> | <i>95</i>  |
| <b>8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....</b>  | <b>100</b> |
| <b>9. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH.....</b>   | <b>102</b> |
| <b>10. LITERATURA.....</b>   | <b>106</b> |
| <b>ANEKS – PUBLIKACJE NAUKOWE.....</b>   | <b>125</b> |

# 1. SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW

## 1.1. SPIS SKRÓTÓW TECHNIK INSTRUMENTALNYCH

**EDS** – spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

**EDXRF** – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii (*Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*)

**ETAAS** – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną (*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)

**FAAS** – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

**FI-HG-AAS** – wstrzykowo przepływowa atomowa spektrometria absorpcyjna generowania wodoroków (*Flow Injection - Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*)

**GC-MS** – chromatografia gazowa sprzężona z detektorem spektrometrii mas (*Gas Chromatography – Mass Spectrometry*)

**GFAAS** – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w kuwecie grafitowej (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

**HPLC-DAD** – wysokosprawna chromatografia cieczowa z detektorem diodowym (*High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection*)

**HPLC-UV** – wysokosprawna chromatografia cieczowa z detektorem w zakresie nadfioletu (*High-Performance Liquid Chromatography with UV detector*)

**HG-AAS** – atomowa spektrometria absorpcyjna generowania wodoroków (*Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*)

**HPLC-UV-Vis** – wysokosprawna chromatografia cieczowa z detektorem w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (*High-Performance Liquid Chromatography with UV-Vis detector*)

**ICP-MS** – spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

**ICP-OES** – optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*)

**LC-MS** – spektrometria mas sprzężona z chromatografią cieczową (*Liquid Chromatography – Mass Spectrometry*)

**LC-UV** – chromatografia cieczowa z detektorem w zakresie nadfioletu (*Liquid Chromatography – UV filters*)

**micro-EDXRF** – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii i mikrowiązką promieniowania (*Micro Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*)

**SEM** – skaningowa mikroskopia elektronowa (*Scanning Electron Microscopy*)

**TEM** – transmisyjna mikroskopia elektronowa (*Transmission Electron Microscopy*)

**TXRF** – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z całkowitym odbiciem promieniowania (*Total X-ray Fluorescence Spectrometry*)

**UHPLC-Q-TOF/MS** – ultra wysokosprawna chromatografia cieczowa z kwadrupolowym spektrometrem mas z pomiarem czasu przelotu (*Ultra-High-Performance Liquid Chromatography coupled with Quadrupole Time-Of-Flight tandem Mass Spectrometry*)

**WDXRF** – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją długości fal (*Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*)

**XRF** – rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (*X-ray Fluorescence Spectrometry*)

**XRPD** – proszkowa dyfrakcja rentgenowska (*X-ray Powder Diffraction*)

## **1.2. SPIS SKRÓTÓW METOD EKSTRAKCYJNYCH**

**A $\mu$ E** – mikroekstrakcja adsorpcyjna (*Adsorptive microextraction*)

**CHD- $\mu$ SPE** – dyspersyjna ekstrakcja do mikro fazy stałej w jednorodnej zawieszynie (*Coagulating Homogeneous Dispersive Micro Solid Phase Extraction*)

**DMSPE** – dyspersyjna ekstrakcja do mikro fazy stałej (*Dispersive Micro Solid Phase Extraction*)

**HF-SPME** – mikroekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem porowatej membrany (*Hollow Fiber Solid Phase Microextraction*)

**LLE** – ekstrakcja typu ciecz-ciecz (*Liquid-Liquid Extraction*)

**MC-D $\mu$ SPE** – dyspersyjna ekstrakcja do mikro fazy stałej wspomagana wirowaniem (*Moderate Centrifugation-Assisted Dispersive Micro Solid Phase Extraction*)

**MDSPE** – magnetyczna dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej (*Magnetic Dispersive Solid Phase Extraction*)

**MEPS** – mikroekstrakcja do zapakowanej fazy stałej (*Microextraction by Packed Sorbent*)

**MIPSE** – ekstrakcja do fazy stałej z odwzorowaniem cząsteczkowym (*Molecularly-Imprinted Solid-Phase Extraction*)

**MSPE** – magnetyczna ekstrakcja do fazy stałej (*Magnetic Solid-Phase Extraction*)

**RDSE** – ekstrakcja do fazy stałej metodą wirującego dysku (*Rotating-Disc Sorbent Extraction*)

**SB- $\mu$ -SPE** – ekstrakcja do mikro fazy stałej wspomagana mieszaniem (*Stir-Bar supported Micro Solid-Phase Extraction*)

**SBSE** – ekstrakcja z wykorzystaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (*Stir-Bar Sorptive Extraction*)

**SCSE** – ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem wirującej masy sorpcyjnej (*Stir-Cake Sorptive Extraction*)

**SPDE** – dynamiczna ekstrakcja do fazy stałej (*Solid-Phase Dynamic Extraction*)

**SPE** – ekstrakcja do fazy stałej (*Solid Phase Extraction*)

**SPME** – mikroekstrakcja do fazy stałej (*Solid-Phase Microextraction*)

**SPNE** – nanoekstrakcja do fazy stałej (*Solid-Phase Nanoextraction*)

**SRSE** – ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem wirującego włókna (*Stir-Rod Sorptive Extraction*)

**UA  $\mu$ -SPE** – ekstrakcja do mikro fazy stałej wspomagana ultradźwiękami (*Ultrasound assisted Micro-Solid Phase Extraction*)

**UAMSPE** – magnetyczna ekstrakcja do fazy stałej wspomagana ultradźwiękami (*Ultrasound-Assisted Magnetic Solid Phase Extraction*)

**US-A DIL-M $\mu$ SPE** – magnetyczna ekstrakcja do mikro fazy stałej z podwójną cieczą jonową i wspomagana ultradźwiękami (*Ultrasound-assisted Double Charged Ionic Liquid-linked Magnetic Micro Solid Phase Extraction method*)

**US-A D $\mu$ SPE** – dyspersyjna ekstrakcja do mikro fazy stałej wspomagana ultradźwiękami (*Ultrasound Assisted-Dispersive Micro-Solid Phase Extraction*)

## 2. STRESZCZENIE

Wody pitne i środowiskowe zawierają śladowe ilości jonów metali. Wraz z jonami niezbędnymi w prawidłowym funkcjonowaniu organizmów żywych w wodach, obecne są również jony mające toksyczne, a nawet rakotwórcze właściwości. Monitorowanie stężenia tych jonów w wodach jest istotnym elementem dbałości o środowisko naturalne. Literatura naukowa proponuje wykorzystanie stałych sorbentów w celu zateżnienia/oddzielenia śladowych ilości jonów metali przed ich oznaczaniem. Niestety, większość proponowanych sorbentów wykazuje właściwości adsorpcyjne głównie w stosunku do kationowych form metali. A tylko nieliczne z nich mają dobre właściwości adsorpcyjne w kierunku anionowych form metali.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej zsyntezowano nowe nanokompozyty węglowe na bazie G i GO z nanocząstkami tlenku ceru (IV) (G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>) oraz nanocząstkami tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO), które charakteryzują się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do kationowych jak i anionowych form wybranych metali. Otrzymane nanokompozyty węglowe przebadano technikami spektroskopowymi i mikroskopowymi, które pozwoliły na określenie struktur otrzymanych nanokompozytów i potwierdziły osadzenie nanocząstek CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na arkuszach G i GO. Wyznaczono optymalne wartości pH adsorpcji wybranych jonów metali na zsyntezowanych nanokompozytach i wyznaczono maksymalne pojemności sorpcyjne G/CeO<sub>2</sub> (8,4 - 119,4 mg g<sup>-1</sup>), GO/CeO<sub>2</sub> (5,8 - 30, 0 mg g<sup>-1</sup>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (32,8 mg g<sup>-1</sup>) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (43,9 - 53,9 mg g<sup>-1</sup>) w oparciu o model izotermi Langmuira.

Proces adsorpcji jonów metali na nanokompozytach przebadano pod kątem wpływu czasu adsorpcji i objętości próbek oraz potencjalnych interferentów i kwasu humusowego na odzyski analitów. Otrzymane nanokompozyty węglowe wykorzystano do opracowania nowych metod analitycznych pozwalających na oznaczenie pierwiastków śladowych. Opracowano metody dyspersyjnej ekstrakcji do mikro fazy stałej (DMSPE), w których nanokompozyty wykorzystano jako sorbenty do zateżnienia, specjacji i oznaczania jonów metali w próbkach wód. Po procesie adsorpcji pierwiastki były oznaczane bezpośrednio na nanokompozytach za pomocą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Połączenie metody DMSPE z analizą EDXRF pozwoliło na pominięcie etapu wymywania analitu z sorbentu, a więc wyeliminowanie użycia szkodliwych rozpuszczalników. DMSPE/EDXRF eliminuje źródła błędów związanych z ewentualnymi stratami analitów i zanieczyszczeniem próbki, a także pozostaje w zgodzie z zasadami Zielonej Chemii Analitycznej. W przypadku oznaczania chromu ze względu na koincydencje spektralne linii chromu Cr K<sub>α</sub> (5,41 keV) z liniami ceru Ce L<sub>α</sub> (4,84 keV) i Ce L<sub>β</sub> (5,26 keV) pochodzących od G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>, konieczne było wyekstrahowanie analitu z tych nanokompozytów i oznaczenie go za pomocą optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES).

Dla opracowanych metod analitycznych wyznaczono parametry walidacyjne takie jak: granica wykrywalności i oznaczalności, liniowość, precyzję, dokładność i selektywność. Selektywna adsorpcja wybranych jonów selenu (Se(IV)) w obecności Se(VI)), arsenu (As(V)) w obecności As(III)) i chromu (Cr(III)) w obecności Cr(VI)) na zsyntezowanych nanokompozytach, dały podstawy do przeprowadzenia analizy specjacyjnej i oznaczenia wybranych form specjacyjnych pierwiastków w próbkach wód.



### 3. SUMMARY

Drinking and natural environmental waters contain trace amount of metal ions. On the one hand, metal ions are necessary in order to regulate biological system of living organisms. On the other hand, some metal ions have harmful, toxic and carcinogenic effect. Scientific literature have proposed to use solid sorbents in order to preconcentration/separation of trace amount of metal ions from environmental waters. Most of them show adsorption properties towards cationic species of elements, and only few towards anionic species.

The aim of the dissertation is synthesis of new carbon nanocomposites based on graphene (G) and graphene oxide (GO) decorated with cerium (IV) oxide nanoparticles (G/CeO<sub>2</sub> and GO/CeO<sub>2</sub>) and aluminium oxide nanoparticles (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO). The synthesized carbon nanocomposites are characterized by good adsorption properties towards cationic as well as anionic species of selected elements. Obtained nanocomposites were investigated by spectroscopic and microscopic techniques, which confirmed that the structure of nanocomposites and the surfaces of G and GO were covered by CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. The pH conditions of adsorption of selected metal ions on synthesized nanocomposites were investigated.

The maximum adsorption capacities of carbon nanocomposites were calculated using Langmuir isotherms and they were in the range 8.4 – 119.4 mg g<sup>-1</sup> for G/CeO<sub>2</sub>, 5.8 – 30.0 mg g<sup>-1</sup> for GO/CeO<sub>2</sub>, 32.8 mg g<sup>-1</sup> for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G and 43.9 – 53.9 mg g<sup>-1</sup> for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO. Adsorption of selected metal ions on nanocomposites were studied for simultaneously influence contact times and sample volumes, influence of coexisting ions and humic acid (HA) the analyte recoveries. Each of obtained carbon nanocomposites was used to develop a new analytical procedures.

Dispersive micro solid phase extraction (DMSPE) with nanocomposites as solid sorbents in preconcentration and determination of metal ions in water samples was developed. Preconcentrated analytes were directly determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) without elution step. DMSPE/EDXRF procedure eliminates sources of errors related to possible analytes losses and sample contamination, as well as the principles of Green Analytical Chemistry are regulated. In order to obtained a good results for determination of chromium ions, analyte preconcentrated onto G/CeO<sub>2</sub> and GO/CeO<sub>2</sub> was eluted and determined by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES). In this case EDXRF analysis was impossible due to the spectral coincidences between Cr K<sub>α</sub> (5.41 keV) and Ce L<sub>α</sub> (4.84 keV), Ce L<sub>β</sub> (5.26 keV) observed in EDXRF spectra.

Developed analytical procedures were validated. The following parameters were determined: linearity, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), precision and accuracy. Selective adsorption of nanocomposite towards Se(IV) in presence of Se(VI), As(V) in presence of As(III) and Cr(III) in presence of Cr(VI) allowed to carry on speciation analysis as well as determination of selected metal species.

## 4. WPROWADZENIE

Metale są jednym z głównych zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Na ich występowanie i stężenie wpływają nie tylko procesy naturalne takie jak erupcja wulkanów, wietrzenie skał, parowanie oceanów, lecz również przemysł hutniczy, górniczy, samochodowy, chemiczny, czy budowlany [1, 2]. Światowa Organizacja Zdrowia (**WHO** – *World Health Organization*) [3], Agencja Ochrony Środowiska z siedzibą w USA (**USEPA** – *United State Environmental Protection Agency*) [4] oraz aktualne rozporządzenie ministra środowiska (Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 11 grudnia 2017 roku [5]) określają maksymalne dopuszczalne stężenia jonów metali w wodach pitnych. Zgodnie z WHO, USEPA i rozporządzeniem ministra środowiska, maksymalne dopuszczalne stężenia jonów chromu, miedzi, arsenu, seleniu i ołowiu w wodach pitnych nie może przekraczać odpowiednio 100, 2000, 10, 50 i 15  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Arsen w środowisku naturalnym występuje na III i V stopniu utlenienia. Nieorganiczne formy specjacyjne As(III) i As(V) są bardziej toksyczne od związków organicznych takich jak kwas metyloarsenowy (**MMA**), kwas dimetyloarsenowy (**DMA**) i tlenek trimetyloarsenowy (**TMO**) [6]. Nieorganiczne formy specjacyjne As(III) są od 2 do 10 razy bardziej toksyczne od nieorganicznych form specjacyjnych As(V) [6]. Odnotowano, że niewielki wzrost nieorganicznych form specjacyjnych As(III) i As(V) może powodować zmęczenie, biegunki, odwodnienie. Natomiast zaburzenia układu: krążenia, nerwowego, pokarmowego, moczowego i oddechowego (nowotwór płuc) są skutkiem ciągłego kontaktu z jonami tego metalu [6 – 8].

Nieorganiczne formy specjacyjne seleniu i organiczne formy seleniu (selenocysteina i selenometionina) są powszechne w środowisku naturalnym. Selen jest ważnym mikroelementem w codziennej diecie. Maksymalne dopuszczalne stężenie seleniu dla osoby dorosłej wynosi 60  $\mu\text{g/dzień}$  (dla kobiet) i 70  $\mu\text{g/dzień}$  (dla mężczyzn) [9]. Selen wchodzi w skład enzymów, które odpowiadają za procesy antyoksydacyjne, tworzenie się hormonów tarczycy i zapobieganie powstawaniu nowotworów [9]. Z drugiej strony nadmierna ilość spożywania seleniu, i wzrost jego ilości we krwi może powodować zmęczenie, uszkodzenie obwodowego układu nerwowego i uszkodzenie narządów wewnętrznych (np. wątroby, nerek) [6, 8].

Chrom jest pierwiastkiem wszechobecnym w litosferze, hydrosferze i atmosferze. W analizie specjacyjnej jonów chromu ważny jest jego stopień utlenienia. Kationowa forma Cr(III) jest niezbędnym mikroelementem wspomagającym procesy metabolizmu glukozy, tłuszczu, białek [6]. Chrom zawarty w suplementach diety zapobiega odkładaniu się cholesterolu w naczyniach krwionośnych [10]. Przenikanie jonów Cr(III) przez błony komórkowe nie jest tak dobre, jak w przypadku jonów Cr(VI), które przenikają z łatwością. Anionowa forma Cr(VI) o właściwościach toksycznych i rakotwórczych powoduje mutacje komórek, zniszczenie struktury DNA i białek, uszkodzenia wielonarządowe, nowotwór żołądka, czy nowotwór płuc [7, 10].

Nadmierne stężenie dwuwartościowych jonów metali (Cu(II) i Pb(II)) w środowisku naturalnym jest równie szkodliwe jak w przypadku wielowartościowych jonów metali. Niewielkie ilości jonów Cu(II) są potrzebne organizmowi do kontroli wolnych rodników,

oddychania komórkowego, tworzeniu tkanki łącznej i w metabolizmie żelaza [10]. W przypadku wzrostu stężenia jonów Cu(II) we krwi może dojść do uszkodzenia wielonarządowego [8]. Równie poważne skutki powoduje wzrost stężenie jonów Pb(II) we krwi. Ból brzucha, ból głowy, słaba koncentracja, zanik pamięci w tym uszkodzenie mózgu, anemia i przewlekłe zapalenie nerek, to tylko nieliczne dolegliwości wpływu jonów Pb(II) na organizm człowieka.

Tak więc wykrywanie i oznaczanie poszczególnych form specyjalnych metali jest ważne z powodu ich toksyczności i rakotwórczości. Odnotowano, że stężenie jonów ołowiu mogą zostać z łatwością przekroczone z powodu odpadów z przemysłu akumulatorowego, z produkcji kominków, z nawozów, z pestycydów, z dodatków benzyn i barwników [7]. Wzrost stężenia arsenu w wodzie podziemnej może być spowodowany czynnikami geologicznymi (minerałami zawierającymi arsen) lub czynnikami antropogenicznymi (górnictwo, przetwarzanie rud) [7]. Chrom jest pierwiastkiem wszechobecnym, występuje w skałach, w glebie, w wodzie pitnej, w osadach wodnych. Głównymi źródłami wzrostu stężenia jonów chromu jest przemysł malarski, środki do konserwacji drewna, procesy przetwarzania skóry surowej w produkty z wyrobów skórzanym, produkcja cementu [7]. Również kontrola miedzi i seleniu w środowisku naturalnym jest istotna, ponieważ wzrost ich stężenia ma szkodliwe skutki zdrowotne.

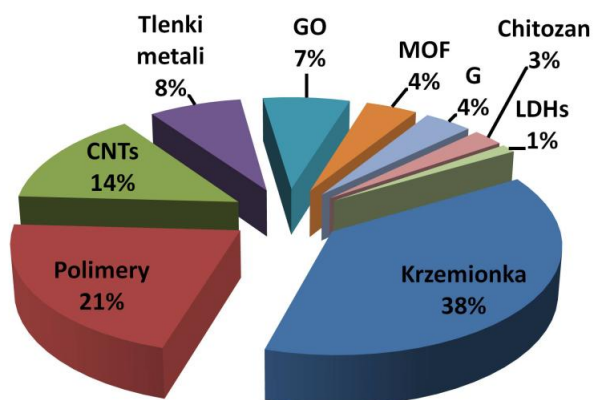
Bezpośrednie oznaczanie ultraśladowych zawartości pierwiastków w próbkach środowiskowych za pomocą wielu technik analitycznych jest niemożliwe głównie ze względu na niewystarczające granice wykrywalności lub/i znaczące wpływy matrycowe. Ważnym elementem badań jest zatem opracowanie nowych metod zatażających/oddzielających anality ze złożonych matryc i pozwalających na ich oznaczanie. W literaturze odnotowuje się znaczny rozwój w dziedzinie syntezy nowych sorbentów. Ważnym elementem badań jest opracowywanie nowych metod analitycznych pozwalających na oznaczenie pierwiastków śladowych zgodnych z zasadami Zielonej Chemii Analitycznej (**GAC** – *Green Analytical Chemistry*) [11].

#### **4.1. Mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME)**

SPME to popularna zminiaturyzowana odmiana klasycznej techniki SPE. Po raz pierwszy SPME została wprowadzona w 1990 roku, jako nowa technika zastępująca ekstrakcję do fazy stałej (SPE) i ekstrakcję typu ciecz-ciecz (LLE) [12]. Obecnie, technika SPME jest jedną z najpopularniejszych metod. SPME charakteryzuje się prostotą, szybkością przygotowania próbki, możliwością automatyzacji, zmniejszeniem zużycia szkodliwych rozpuszczalników, dobrą czułością (możliwość zatażania i oznaczania analitów na poziomie ultraśladowym) i możliwością sprzężenia z technikami chromatograficznymi i spektroskopowymi.

Od momentu jej wprowadzenia do dnia dzisiejszego, opracowano wiele alternatywnych rodzajów techniki SPME [13 – 19] (np. ekstrakcja do mikro fazy stałej wspomaganą mieszaniem (**SB- $\mu$ -SPE**), magnetyczna ekstrakcja do fazy stałej (**MSPE**), mikroekstrakcja do zapakowanej fazy stałej (**MEPS**), dyspersyjna ekstrakcja do mikro fazy stałej (**DMSPE**) lub ekstrakcja do mikro fazy stałej wspomaganą ultradźwiękami

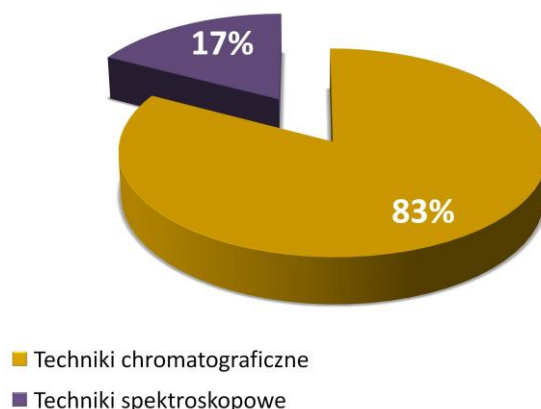
(UA  $\mu$ -SPE). W zateżaniu analitów za pomocą technik SPME stosowano sorbenty na bazie krzemionki i żelów krzemionkowych z grupami oktadecylowymi (C18) [20 – 26], polimerów z całkowitym odwzorowaniem [27 – 31], sorbentów zmodyfikowanych polimerami [16, 31 – 33], magnetycznych i niemagnetycznych nanocząstek (MNPs, NPs) [16, 30, 31, 33, 34], nanorurek węglowych (CNTs) [16, 30, 31, 33 – 36], G i GO [16, 30 – 34], związków o strukturze metaloorganicznej (MOFs) [16, 33, 34, 37], chitozanu (CS) [20] i podwójnych warstw wodorotlenków metali (LDHs) [16]. Na rys. 4.1.1 przedstawiono udział procentowy stosowanych stałych sorbentów w technikach SPME.



**Rys. 4.1.1.** Procentowy udział stałych sorbentów zastosowanych w technikach SPME (baza Skopus, lata: 2008 – 2018, słowa kluczowe: solid phase extraction, silica, poly, chitosan, carbon nanotube, graphene, graphene oxide, metal organic frameworks, double hydroxide, metal oxide).

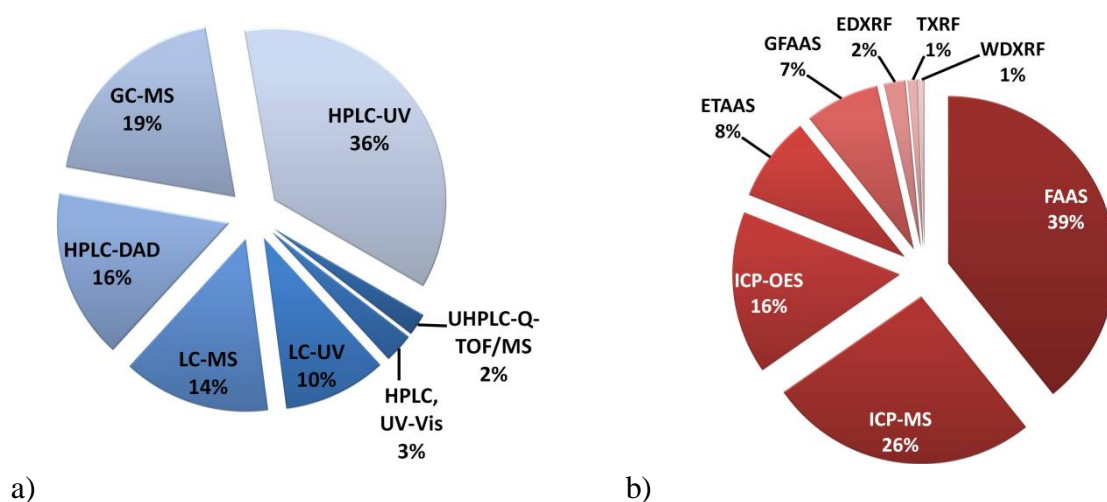
Sorbenty w technikach SPME znalazły zastosowanie w zateżaniu związków organicznych (np. barwników, leków, białek, herbicydów, rozpuszczalników organicznych, związków fenolowych, policyklicznych węglowodorów aromatycznych) [21, 22, 24 – 30, 34, 37] i jonów metali [20, 30, 32, 34] w próbkach o złożonej matrycy.

Po etapie zateżenia anality są oznaczane technikami chromatograficznymi (związki organiczne) lub technikami spektroskopowymi (jony metali). W oparciu o przegląd literaturowy (baza Scopus; lata 2008 – 2018) (rys. 4.1.2) można stwierdzić, że techniki SPME są znacznie częściej sprzęgane z technikami chromatograficznymi (około 83%) niż z spektroskopowymi (17%). Fakt ten potwierdza, że techniki SPME są w znacznej większości wykorzystywane w zateżaniu związków organicznych.



**Rys. 4.1.2.** Udział procentowy technik chromatograficznych i technik spektroskopowych w oznaczaniu analitów po zateżeniu z wykorzystaniem SPME (źródło: **baza Scopus**, lata: 2008 – 2018, *słowa kluczowe*: solid phase microextraction, chromatography, spectroscopy, metal ions, organic compound, determination).

Na **rys. 4.1.3 a i b** przedstawiono udział procentowy wykorzystywanych rodzajów technik chromatograficznych i technik spektroskopowych w oznaczaniu zateżonych analitów.



**Rys. 4.1.3.** Udział procentowy rodzajów stosowanych technik w oznaczaniu zateżonych analitów: chromatograficznych (a), spektroskopowych (b) (źródło: **baza Scopus**, lata: 2008 – 2018), *słowa kluczowe*: solid phase extraction, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, electrothermal atomic absorption spektrometry, flame atomic absorption spectrometry, gas chromatography – mass spectrometry, graphite furnace atomic absorption spectrometry, high-performance liquid chromatography with diode-array detection, high-performance liquid chromatography with UV detektor, high-performance liquid chromatography with UV-Vis detektor, inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma-optical emission Spectrometry, liquid chromatography – UV filters, liquid chromatography – mass spektrometry, total X-ray fluorescence, ultra-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry).

HPLC-UV (36 %), GC-MS (19 %), HPLC-DAD (16 %) i LC-MS (14 %) są najczęściej wykorzystywanymi technikami do oznaczania związków organicznych po etapie zateżania z wykorzystaniem techniki SPME. Do oznaczania jonów metali najchętniej wykorzystywane są: FAAS (39 %), ICP-MS (26 %) i ICP-OES (16 %).

W **Tablicy 4.1.1** zestawiono zalety i wady technik SPME w zatężaniu analitów z próbek o złożonych matrycach.

**Tablica 4.1.1.** Zestawienie zalet i wad technik SPME w procesie zatężania analitów [14, 15, 19].

| <b>Technika</b> | <b>Zalety</b>  | <b>Wady</b>  |
|-----------------|--|--|
| <b>SPME</b>     | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie rozpuszczalników;</li> <li>2. Metoda szybka, prosta i wygodna w codziennej pracy;</li> <li>3. Możliwość zatężania analitów (organicznych i nieorganicznych) w próbkach o złożonej matrycy;</li> <li>4. Możliwość automatyzacji;</li> <li>5. Sorbent zapakowany w porowatym włóknie;</li> <li>6. Dobre sprzężenie z technikami chromatograficznymi i spektroskopowymi.</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ograniczona dostępność faz stacjonarnych;</li> <li>2. Wysoki koszt faz stacjonarnych;</li> <li>3. Kruchość włókien.</li> </ol> |
| <b>SPDE</b>     | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wyższa wartość współczynnika zatężania od techniki SPME;</li> <li>2. Niższe wartości granic wykrywalności od techniki SPME;</li> <li>3. Duża odporność termiczna i chemiczna powłoki w procesie mieszania;</li> <li>4. Dobre sprzężenie z technikami rozdzielania i oznaczania.</li> </ol>   | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ciągła kontrola warunków ekstrakcji.</li> </ol>  |
| <b>SBSE</b>     | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Współczynnik zatężenia wyższy od techniki SPME;</li> <li>2. Szeroki wybór sorbentów w zależności od rodzaju zatężanego analitu/-ów;</li> <li>3. Wysoka stabilność termiczna i chemiczna włókien w etapie ekstrakcji;</li> <li>4. Dobre sprzężenie z technikami oznaczania;</li> <li>5. Możliwość zastosowania fazy nadpowierzchniowej (<b>HS</b>) lub zanurzeniowej.</li> </ol>  | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wysoki koszt utrzymania i konserwacji;</li> <li>2. Ciągła kontrola warunków ekstrakcyjnych.</li> </ol>                         |
| <b>AμE</b>      | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wyższy współczynnik zatężenia od techniki SBSE;</li> <li>2. Metoda łatwa w użytkowaniu o niskich kosztach;</li> <li>3. Możliwość przygotowania sorbenta dla wielu analitów;</li> </ol>   | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Metoda mało przydatna w szczególności dla analitów niepolarnych.</li> </ol>  |

|             |   |  |
|-------------|---|--|
|             | 4. Dobre sprzężenie z technikami chromatograficznymi i spektroskopowymi.  |  |
| <b>SCSE</b> | 1. Wyższe wartości odzysków i lepsza powtarzalność wyników od techniki SPME;<br>2. Metoda prosta, uniwersalna o szerokim zastosowaniu;<br>3. Wysoka wydajność ekstrakcji.   | 1. Ustalenie równowagi ekstrakcji wymaga długiego czasu.   |
| <b>RDSE</b> | 1. Dyski w technice ekstrakcyjnej wielorazowego użytku;<br>2. Dobra powtarzalność, wysokie wartości odzysków analitu/-ów;<br>3. Możliwość długotrwałego stosowania sorbentów ekstrakcyjnych;<br>4. Dobre sprzężenie z technikami oznaczania.  | 1. Ciągła kontrola warunków ekstrakcyjnych.  |
| <b>SRSE</b> | 1. Łatwość w przygotowaniu fazy stacjonarnej;<br>2. Metoda szybka, łatwa i o szerokim zakresie stosowania;<br>3. Dobre sprzężenie z technikami oznaczania.  | 1. Ciągła kontrola warunków ekstrakcyjnych.  |
| <b>SPNE</b> | 1. Wysokie współczynniki załężenia;<br>2. Metoda szybka, łatwa i o niskim koszcie użytkowania;<br>3. Stan równowagi ekstrakcji i desorpcji ustala się natychmiastowo;<br>4. Możliwość automatyzacji metody;<br>5. Bezpośrednie połączenie techniki ekstrakcyjnej z techniką GC;<br>6. Możliwość pobierania próbek <i>in-vivo</i> i <i>in-situ</i> . | 1. Słaba wytrzymałość włókien;<br>2. Ograniczona dostępność faz stacjonarnych.   |
| <b>MSPE</b> | 1. Metoda prosta;<br>2. Ekstrakcja analitów ze złożonych matryc próbek;<br>3. Izolacja magnetycznego sorbentu z załężonymi analitami za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego;<br>4. Szeroki dobór eluentów.   | 1. Sorbenty wyłącznie na bazie magnetycznych nanocząstek.  |
| <b>MEPS</b> | 1. Metoda szybka, prosta i o niskim koszcie użytkowania;<br>2. Niewielka objętość próbki (10-100 $\mu$ L) istotna dla próbek biologicznych;<br>3. Możliwość wielokrotnej regeneracji  | 1. Zatykanie porów sorbentów dla próbek o dużej lepkości;<br>2. Próbki o dużych objętościach (do 10 mL) uniemożliwiają ponowne wykorzystanie sorbenta. |

|              |  |  |
|--------------|--|--|
|              | sorbentów;<br>4. Metoda przyjazna dla środowiska naturalnego pod względem utylizacji odpadów, ścieków, zużytych elementów;<br>5. Wysokie wartości odzysków analitów;<br>6. Szybkie ustalenie się równowagi procesu ekstrakcji;<br>7. Możliwość automatyzacji;<br>8. Kontrola warunków ekstrakcji zmniejsza wpływ składników matrycy na proces ekstrakcji;<br>9. Metoda ulepszania do większej dostępności sorbentów.   |  |
| <b>DMSPE</b> | 1. Metoda szybka, prosta;<br>2. Ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie rozpuszczalników;<br>3. Niewielka masa sorbenta (od kilkuset mikrogramów ( $\mu\text{g}$ ) do kilku miligramów ( $\text{mg}$ ));<br>4. Wysokie wartości odzysków;<br>5. Metoda powtarzalna;<br>6. Szeroki dobór sorbentów;<br>7. Wyższe współczynniki zateżania od techniki SPME;<br>8. Niski koszt metody;<br>9. Szybkie ustalenie się równowagi procesu ekstrakcji;<br>10. Dobre sprzężenie z technikami spektroskopowymi. | 1. Kontrola warunków ekstrakcji;<br>2. Zateżanie związków głównie o charakterze polarnym.                          |
| <b>MISPE</b> | 1. Metoda łatwa, prosta o niskim koszcie;<br>2. Sorbent MIP stabilny mechanicznie i chemicznie;<br>3. Sorbent MIP przeznaczony do danego analitu lub do analitów o wspólnej strukturze.  | 1. Ekstrakcja przeznaczona wyłącznie dla sorbentów MIP;<br>2. Zalecana głównie do zateżania związków organicznych. |

Podsumowując, SPME to przydatne i chętnie wykorzystywane techniki na etapie zateżania związków organicznych i nieorganicznych. Sorbenty stosowane w technice SPME charakteryzują się dużą różnorodnością. Szeroki wachlarz stałych sorbentów i rodzajów SPME, daje wiele możliwości w doborze najlepszego układu ekstrakcyjnego (**Tablicy 4.1.1**) w zależności od rodzaju zateżanego analitu (lub analitów) i matrycy próbki.

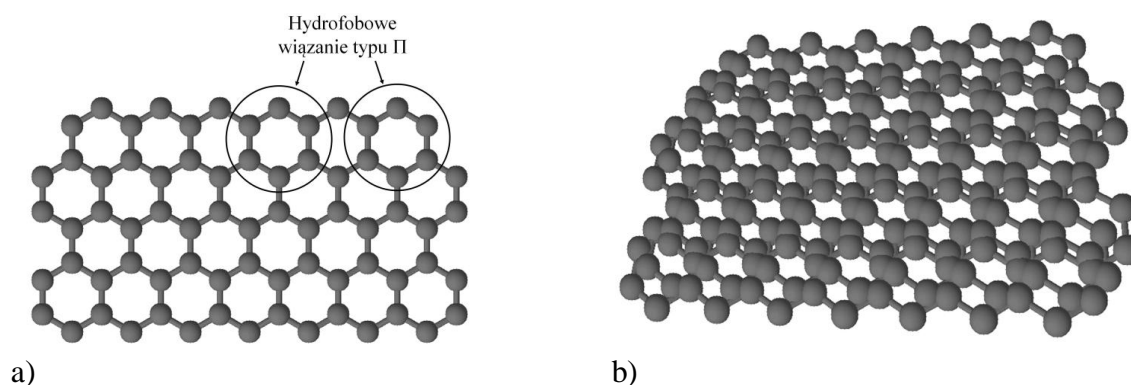


## 4.2. Nanomateriały węglowe

### 4.2.1. Synteza i właściwości grafenu

Grafen (**G**) zbudowany jest z pojedynczej warstwy atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ , kształtem przypominający plaster miodu o charakterze hydrofobowym [38]. Otrzymanie jednoatomowych warstw grafenowych jest trudne. Literatura naukowa proponuje otrzymywanie kilkuatomowych warstw grafenowych (**FLG**). FLG zaliczany jest do grupy wieloatomowych warstw grafenowych (**MLG**) charakteryzujących się liczbą warstw atomowych od 2 do 5 [38]. Dla MGL liczba warstw atomowych mieści się w zakresie od 2 do 10 [38].

W roku 2004, K. S. Novoselov i współpracownicy [39] opublikowali pracę dotyczącą otrzymywania trwałych i stabilnych warstw FLG o grubości kilku atomów. FLG otrzymywano w wyniku mechanicznego odrywania kolejnych warstw grafitowych. W 2010 roku, K. S. Novoselov i A. K. Geim za wyizolowanie FLG z warstw grafitowych i przebadanie jego właściwości fizycznych, chemicznych, termicznych, mechanicznych zostali nagrodzeni Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki [40]. Jednoatomowy arkusz grafenowy (**SLG**) charakteryzuje się dobrą przewodnością cieplną ( $\sim 4840 - 5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [41], elastycznością arkuszy [42], wysoką ruchliwością elektronów w temperaturze pokojowej ( $250,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) dla gęstości elektronowej  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [43] i wysokim modułem Younga (1 TPa) [42]. Przewodność elektryczna  $G$  ( $6 \cdot 10^5 \text{ S m}^{-1}$ ) jest największa spośród wszystkich nanomateriałów węglowych [44]. Powierzchnia właściwa wynosi  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [45]. Na **rys. 4.2.1.1 a** przedstawiono SLG z zaznaczeniem wiązań typu II oraz na **rys. 4.2.1.1 b** przedstawiono FLG zbudowany z trzech atomowych warstw grafenowych.



**Rys. 4.2.1.1.** Schemat budowy SLG z zaznaczonymi wiązaniami typu II (a), schemat budowy FLG z trzech warstw atomowych (b).

Ilość warstw grafenowych, a także ich czystość wpływają na właściwości chemiczne, elektryczne, optyczne, mechaniczne, termiczne nanomateriału FLG [46]. Badania związane z właściwościami FLG udowodniły, że jego przewodność elektryczna maleje wraz ze wzrostem liczby warstw grafenowych. Liczba warstw grafenowych zależy również od wydajności syntezy i rodzaju użytych substratów. Wytrzymałość mechaniczna, dla pojedynczej warstwy G jest nawet 200 razy większa od stali. Im więcej warstw tym właściwości mechaniczne słabną. Poszukiwane są metody otrzymywania G, których syntezy

będą wydajne, produkty czyste, a arkusze jednowarstwowe. Literatura naukowa proponuje otrzymywanie FLG w wyniku mechanicznego [46], termicznego [47], elektrochemicznego „złuszczenia” warstw grafitowych [48, 49], chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) [50, 51], „rozpakowywania” dwuciennych nanorurek węglowych (DWCNTs) [47], prażenia minerałów glinokrzemianowych [47] lub metodą spalania magnezu w suchym lodzie [52]. Możliwe jest również otrzymywanie zredukowanego tlenku grafenu (rGO). Redukcję GO do rGO można przeprowadzić na kilka sposobów. W **Tablicy 4.2.1.1** przytoczono najczęściej wykorzystywane odczynniki w redukcji GO do rGO, stosunek węgla do tlenu (C/O) w rGO i przewodność elektryczną.

**Tablica 4.2.1.1.** Spis odczynników i warunków redukcji w otrzymywaniu rGO wraz z otrzymanym stosunkiem węgla do tlenu i przewodnością elektryczną.

| Metoda redukcji i warunki  | Stosunek C/O | $\sigma$ , S m <sup>-1</sup> | Lit. |
|--|--------------|------------------------------|------|
| T = 700 °C, t = 30 min, atm. Ar lub H <sub>2</sub> ,                                   | 28,6         | 5000-8100                    | [53] |
| T = 1000 °C, t = 30 min, atm. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ,                          | 50,2         | 142,500                      | [54] |
| T = 700 °C, t = 20 s, atm. CH <sub>4</sub> ,   | 9,2          | 34,500                       | [55] |
| T = 95 °C, t = 240 min, NH <sub>3</sub> do uzyskania pH ~ 9<br>w roztworze wodnym      | 3,3-5,0      | 0,05-0,32                    |      |
| T = 95 °C, t = 60-240 min, KOH do uzyskania pH ~ 9<br>w roztworze wodnym               | 3,3-5,0      | 0,02-0,19                    |      |
| T = 95 °C, t = 15-45 min, NaBH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub>                           | 3,3-5,0      | 0,26-1,55                    | [56] |
| T = 95 °C, t = 60 min, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>   | 5,5          | 488                          |      |
| T = 95 °C, t = 15-180 min, kwas L-askorbinowy/NH <sub>3</sub>                          | 12,5         | 2690-7700                    |      |
| T = 95 °C, t = 15 min, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O/NH <sub>3</sub> | 12,5         | 4160-9960                    |      |
| T = 100 °C, t = 24h, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> bezwodny                            | 10,3         | 2420                         | [57] |
| T = 80 °C, t = 1 h, NaBH <sub>4</sub>  | 4,8          | 82,0                         | [58] |
| T = 80 °C, t = 12 h, NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>                                   | 14,2         | 19,300                       | [59] |
| T = 40 °C, t = 40 h, HI/CH <sub>3</sub> COOH   | 11,5         | 30,400                       | [60] |
| T = 150 °C, t = 1 h, DMF/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,6 mol L <sup>-1</sup> )     | 8,4          | 1223                         | [61] |
| T = 24 °C, t = 1 min, Zn/HCl   | 33,5         | 15,000                       | [62] |

Redukcję GO do rGO przeprowadza się w wysokiej temperaturze (od 700 do 1000 °C) w atmosferze gazu obojętnego lub w obecności plazmy, w temperaturze 95 °C w środowisku zasadowym lub poprzez dodanie odczynnika redukującego takiego jak: bezwodna hydrazyna (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), uwodniona hydrazyna (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), NaBH<sub>4</sub>, a także mieszaniny: NaBH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, kwasu L-askorbinowego/NH<sub>3</sub>, HI/CH<sub>3</sub>COOH, DMF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i Zn/HCl. W oparciu o przegląd metod zamieszczonych w **Tablicy 4.2.1.1** można stwierdzić, że brak odczynnika redukującego i zapewnienie wyłącznie środowiska zasadowego przyczynia się do syntezy rGO z niewielką przewodnością elektryczną od 0,02 do 0,32 S m<sup>-1</sup>. rGO otrzymany w wyniku obróbki termicznej charakteryzuje się większą przewodnością elektryczną (142,500 S m<sup>-1</sup> w obecności C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) i wysokim stosunkiem węgla do tlenu atomowego (50,2). Niski stosunek C/O i wysoka przewodność elektryczna, dla rGO są możliwe do osiągnięcia z zastosowaniem NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> lub HI/CH<sub>3</sub>COOH.

## Zastosowania

G wykorzystywany jest w produkcji baterii, kondensatorów do gromadzenia energii [63, 64], wysoce trwałych przewodów elektronicznych o niskiej wadze, dla urządzeń mobilnych [65], w medycynie np. jako nośniki leków [66], do określania poziomu glukozy, białek, DNA [67], w elektrochemii jako elektroda do wykrywania jonów metali [68], sorbent w odsalaniu wody morskiej, w przygotowywaniu ultraczystej wody [69]. Niezmodyfikowany G i rGO charakteryzują się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do związków organicznych [70 – 73], a po funkcjonalnej modyfikacji powierzchni do adsorpcji jonów metali [71 – 73].

W niniejszej rozprawie doktorskiej, termin „grafen” stosowany będzie zarówno, dla SLG jak również, dla FLG. Zdecydowana większość autorów artykułów cytowanych w przedstawionej rozprawie doktorskiej nie określa ilości warstw atomowych, stosując uproszczoną nazwę grafen.

## Właściwości adsorpcyjne

Hydrofobowy charakter G i zdelokalizowane wiązania typu  $\Pi$  na arkuszach G i rGO odgrywa główną rolę w adsorpcji związków organicznych zawierających pierścienie węglowe [74]. G i rGO znalazły zastosowanie w adsorpcji błękitu metylowego (**MB**) [75, 76], fusyn (barwników trifenylo-metylowych) [77], rodaminy B (**RhB**) [76, 78], soli sodowej kwasu 4-(2-hydroksy-1-naftylazo) benzenosulfonowego (**OII**) [78], czy bisfenolu A (**BPA**) [79]. Maksymalne pojemności sorpcyjne G i rGO wynoszą 7,9 – 154 mg g<sup>-1</sup> dla MB, 34 mg g<sup>-1</sup> dla fusyn, 29 mg g<sup>-1</sup> dla RhB i 19 – 44 mg g<sup>-1</sup> dla BPA.

Bezpośrednie wykorzystanie arkuszy G w adsorpcji jonów metali jest trudne z powodu jego hydrofobowego charakteru i z powodu braku grup funkcyjnych biorących udział w wiązaniu jonów metali. W polepszeniu właściwości adsorpcyjnych G i rGO w stosunku do jonów metali można zastosować odczynnik kompleksujący lub zmodyfikować G i rGO wprowadzając odpowiednie grupy funkcyjne. Najczęściej wykorzystywanymi związkami kompleksowymi są: pirolidynoditiokarbaminian amonu (**APDC**) [80 – 82], kupferon [83], 8-hydroksychinolina (**8-HQ**) [84, 85] i ditizon [86]. Odczynnik kompleksujący reaguje z jonem metalu. Otrzymany związek kompleksowy adsorbowany jest następnie na G lub rGO. W procesie adsorpcji jonów metali na G i rGO przydatna jest również ich powierzchniowa modyfikacja. W **Tablicy 4.2.1.2** zestawiono przykłady sorbentów grafenowych i ich maksymalne pojemności sorpcyjne ( $Q_{max}$ ) w stosunku do wybranych jonów metali.

**Tablica 4.2.1.2.** Przegląd sorbentów opartych na G i rGO i ich maksymalne pojemności sorpcyjne ( $Q_{max}$ ) w stosunku do wybranych jonów metali.

| Analit | Sorbent | pH   | $Q_{max}$ , mg g <sup>-1</sup> | Lit. |
|--------|---------|------|--------------------------------|------|
| Co(II) |         |      | 23,7                           |      |
| Ni(II) | DG      | 10,0 | 33,5                           | [87] |
| Cd(II) |         |      | 27,5                           |      |
| Pb(II) |         |      | 39,4                           |      |

|         |                                     |         |       |       |
|---------|-------------------------------------|---------|-------|-------|
| As(V)   | G-COOH                              | 3,5     | 125,4 | [88]  |
| Ni(II)  | G/ $\delta$ -MnO <sub>2</sub>       | 7,0     | 46,6  | [89]  |
| Pb(II)  | SiO <sub>2</sub> /G                 | 6,0     | 113,6 | [90]  |
| Cr(III) |                                     |         | 125,8 |       |
| Cd(II)  | G-SiO <sub>2</sub>                  | 6,0     | 132,5 | [91]  |
| Pb(II)  |                                     |         | 146,3 |       |
| Cr(VI)  |                                     | 1-3,5   | 39,9  |       |
| Ni(II)  |                                     | 6,0-7,0 | 158,5 |       |
| Cd(II)  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GS  | 6,0-7,0 | 163,6 | [92]  |
| Hg(II)  |                                     | 6,0-7,0 | 167,8 |       |
| Pb(II)  |                                     | 6,0-7,0 | 157,9 |       |
| Pb(II)  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO | 6,0     | 106,3 | [93]  |
|         | Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> /rGO |         | 285,7 |       |
| Ni(II)  | MoS <sub>2</sub> -rGO               | 6,8     | 294,0 | [94]  |
| Pb(II)  |                                     |         | 322,0 |       |
| Cr(III) | HM                                  | 7,2     | 529,2 | [95]  |
| Fe(III) |                                     | 6,0     | 549,3 |       |
| Hg(II)  | rGO                                 | 6,0     | 60,0  | [96]  |
|         | rGO-Thy                             |         | 128,0 |       |
| Cr(VI)  |                                     | 3,0     | 63,0  |       |
| Cu(II)  |                                     | 5,5     | 37,0  |       |
| As(V)   | IT-PRGO                             | 2,5     | 19,0  | [97]  |
| Hg(II)  |                                     | 5,0     | 624,0 |       |
| Pb(II)  |                                     | 5,5     | 101,5 |       |
| Cd(II)  | PDA-GH                              | 6,0     | 145,5 | [98]  |
| Pb(II)  |                                     |         | 336,3 |       |
| Cr(VI)  | GDPC                                | 5,1     | 317,9 | [99]  |
| Pb(II)  | PAM-g-grafen                        | 6,0     | 819,7 | [100] |

**Wyjaśnienie akronimów:** **DG** - grafen zmodyfikowany ditizonem; **G-COOH** – nanoporowaty grafen zmodyfikowany grupami karboksylowymi; **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GS** – magnetyczny materiał grafenowy; **HM** – grafen zmodyfikowany grupami iminowymi; **rGO-Thy** – kompozyt zredukowanego tlenku grafenu i tyminy; **IT-PRGO** – częściowo zredukowany tlenek grafenu zmodyfikowany amidotiomocznikiem do utworzenia 2-imino-4-tiobiuretu; **PDA-GH** – hydrożel grafenu zmodyfikowany polidopaminą; **GDPC** – grafen zmodyfikowany porowatym tlenkiem glinu; **PAM-g-grafen** – grafen zmodyfikowany poliakryloamidem.

Zgodnie z **Tablicą 4.2.1.2**, G i rGO mogą być zmodyfikowane m. in. tlenkami metali ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), siarczkami metali (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, MoS<sub>2</sub>), związkami zawierającymi grupy iminowe (-C=N-), związkami na bazie tyminy, amidotiomocznikiem i polimerami.

Przytoczone w **Tablicy 4.2.1.2** zmodyfikowane sorbenty G i rGO charakteryzują się dobrymi pojemnościami adsorpcyjnymi w stosunku do Cr(III), Cr(VI), Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), As(V), Cd(II), Hg(II) i Pb(II). Adsorpcja zachodzi głównie w wyniku reakcji przyłączonych grup funkcyjnych na powierzchni G i rGO z jonami metali. Funkcjonalne modyfikacje G i RGO w przeważającej większości charakteryzują się właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do kationowych form metali. G-COOH i GDPC wykazują

właściwości adsorpcyjne odpowiednio w stosunku do anionowych form metali As(V) i Cr(VI). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GS i IT-PRGO może adsorbować zarówno kationowe i anionowe formy metali.

W **Tablicy 4.2.1.3** przedstawiono przykładowe zastosowania sorbentów grafenowych w analizie śladowej.

**Tablica 4.2.1.3.** Przegląd prac dotyczący zastosowania zmodyfikowanych sorbentów G i rGO w analizie śladowej.

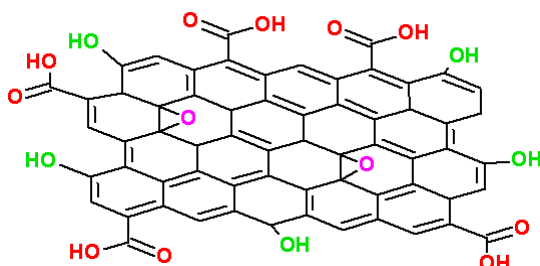
| Sorbent (mg)               | Analit  | pH  | Metoda zateżenia | Eluent, mol L <sup>-1</sup> | Technika oznaczania | LOD, ng mL <sup>-1</sup> | Matryca                                 | Lit.  |
|----------------------------|---------|-----|------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------------|---|-------|
| DG (100)                   | Co(II)  | 10  | DMSPE            | -                           | WDXRF               | 1,3 · 10 <sup>0</sup>    | Próbki wód środowiskowych               | [87]  |
|                            | Ni(II)  |     |                  |                             |                     | 1,1 · 10 <sup>0</sup>    |   |       |
|                            | Cd(II)  |     |                  |                             |                     | 6,1 · 10 <sup>0</sup>    |   |       |
|                            | Pb(II)  |     |                  |                             |                     | 2,0 · 10 <sup>0</sup>    |   |       |
| MG/Triton X-114 (0,5)      | Cd(II)  | 6,0 | MDSPE            | HNO <sub>3</sub><br>2,0     | ETAAS               | 1,6 · 10 <sup>-1</sup>   | Próbki żywnościowe                      | [101] |
|                            | Pb(II)  |     |                  |                             |                     | 5,0 · 10 <sup>-1</sup>   |   |       |
| G-SiO <sub>2</sub> (2,0)   | Cr(III) | 6,0 | MC-D $\mu$ SPE   | HNO <sub>3</sub>            | ETAAS               | 1,0 · 10 <sup>-2</sup>   | Próbki wody rzecznej i biologiczne      | [91]  |
|                            | Cd(II)  |     |                  |                             |                     | 4,0 · 10 <sup>-3</sup>   |   |       |
|                            | Pb(II)  |     |                  |                             |                     | 9,0 · 10 <sup>-2</sup>   |   |       |
| G-COOH (10)                | As(V)   | 3,5 | US-A D $\mu$ SPE | NaOH<br>0,5                 | FI-HG-AAS           | 2,1 · 10 <sup>-3</sup>   | Próbki wód środowiskowych i biologiczne | [88]  |
| MoS <sub>2</sub> -rGO (25) | Ni(II)  | 6,8 | SPE              | HNO <sub>3</sub><br>2,0     | FAAS                | 2,1 · 10 <sup>-1</sup>   | Próbki wody rzecznej i biologiczne      | [94]  |
|                            | Pb(II)  |     |                  |                             |                     | 7,1 · 10 <sup>-1</sup>   |   |       |
| HM (25)                    | Cr(III) | 7,2 | SPE              | HNO <sub>3</sub>            | ICP-OES             | 3,4 · 10 <sup>0</sup>    | Próbki wody pitnej i środowiskowej      | [95]  |
|                            | Fe(III) | 6,0 |                  |                             |                     | 1,3 · 10 <sup>0</sup>    |   |       |
| G-CL (5,0)                 | Cd(II)  | 5,0 | US-A D $\mu$ SPE | HNO <sub>3</sub>            | ETAAS               | 4,0 · 10 <sup>-3</sup>   | Próbki biologiczne                      | [102] |
|                            | Pb(II)  |     |                  |                             |                     | 7,0 · 10 <sup>-2</sup>   |   |       |
| NDNPG (1,4)                | Cr(III) | 6,4 | US-A D $\mu$ SPE | HNO <sub>3</sub>            | FAAS                | 9,0 · 10 <sup>-1</sup>   | Próbki biologiczne                      | [103] |
|                            | Cd(II)  |     |                  |                             |                     | 3,0 · 10 <sup>-1</sup>   |   |       |
|                            | Pb(II)  |     |                  |                             |                     | 1,5 · 10 <sup>0</sup>    |   |       |

**Wyjaśnienie akronimów:** MG/Triton X-114 – zawiesina magnetycznego grafenu w Tritonie X-114; HM – grafen zmodyfikowany grupami iminowymi; G-CL – grafen osadzony na klinoptylolicie zeolitu; NDNPG – nanoporowaty grafen domieszkowany azotem.

Najczęściej wykorzystywanymi technikami w oznaczaniu jonów metali są techniki FAAS, ETAAS i ICP-OES, wymagające desorpcji zateżonych analitów ze złoza do roztworu. Najczęściej wykorzystywanymi roztworami wymywającymi są roztwory HNO<sub>3</sub>.

## 4.2.2. Synteza i właściwości tlenku grafenu

GO to arkusz grafenowy, na którego powierzchni obecne są grupy hydroksylowe (-OH), karboksylowe (-COOH) i epoksydowe (-O-) (rys. 4.2.2.1) nadając mu charakter hydrofilowy [74].



Rys. 4.2.2.1. Struktura GO.

GO można otrzymać utleniając grafit za pomocą mieszaniny stęż.  $\text{HNO}_3$  z stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{KClO}_3$  (metoda Staudenmaiera) [104], z wykorzystaniem stęż.  $\text{HNO}_3$  i  $\text{KClO}_3$  (metoda Hoffmana) [105] lub z użyciem stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{KMnO}_4$  (metoda Hummersa) [106].

W **Tablicy 4.2.2.1.** zestawiono wyniki analizy elementarnej zsyntezowanego GO za pomocą metody Staudenmaiera, Hoffmana i Hummersa [107].

**Tablica 4.2.2.1.** Zestawienie wyników analizy elementarnej zsyntezowanego GO za pomocą trzech różnych metod [107].

| Metoda        | Analiza elementarna GO, % |       |       |      |        |
|---------------|---------------------------|-------|-------|------|--------|
|               | Węgiel                    | Tlen  | Wodór | Azot | Siarka |
| Staudenmaiera | 58,73                     | 23,28 | 17,99 | -    | -      |
| Hoffmana      | 50,64                     | 28,54 | 20,82 | -    | -      |
| Hummersa      | 37,33                     | 33,04 | 28,05 | 0,89 | 0,69   |

Warto zauważyć, że metoda Hummersa pozwala najefektywniej utlenić grafit do GO. Potwierdzeniem efektywności syntezy jest ilość tlenu atomowego, która dla metody Hummersa jest wyższa odpowiednio o około 10 % i 4,5 % w stosunku do metody Staudenmaiera i Hofmanna. Ze względu na duże ilości zużywanych odczynników w syntezie GO metodą Hummersa [106] (100 g grafitu, 50 g  $\text{NaNO}_3$ , 2,3 L stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 300 g  $\text{KMnO}_4$ , 14 L ciepłej wody z 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) i duże ilości powstałych odpadów we wszystkich etapach syntezy podjęto próby jej zmodyfikowania [108]. Obecnie GO otrzymuje się za pomocą zmodyfikowanej lub ulepszonej metody Hummersa, w których ilość zużywanych odczynników i ilości powstałych odpadów chemicznych została znacząco zredukowana, a czas syntezy odpowiednio wydłużony w celu lepszego utlenienia grafitu do GO [108].

### Właściwości adsorpcyjne GO

Właściwości hydrofilowe GO pozwalają na uzyskanie trwałych zawiesin GO w roztworach wodnych i praktycznie natychmiastową adsorpcję jonów metali. Na całej powierzchni arkuszy GO obecne są grupy funkcyjne (-OH, -COOH, -O-), które biorą udział w procesie adsorpcji jonów metali. GO wykazuje dobre właściwości adsorpcyjne w stosunku

do wielu jonów metali. Maksymalne pojemności sorpcyjne GO w stosunku do wybranych jonów metali przedstawiono w **Tablicy 4.2.2.2**.

**Tablica 4.2.2.2.** Maksymalne pojemności sorpcyjne ( $Q_{\max}$ ) GO w stosunku do wybranych jonów metali.

| Anality | $Q_{\max}$ , mg g <sup>-1</sup> | Lit.                      |
|---------|---------------------------------|---------------------------|
| Cr(III) | 92,6                            | [109]                     |
| Fe(III) | 587,6                           | [110]                     |
| Co(II)  | 15,5 – 21,3                     | [111, 112]                |
| Ni(II)  | 14,3 – 62,3                     | [111, 113]                |
| Cu(II)  | 26,6 – 294                      | [111 – 113]               |
| Zn(II)  | 16,7 – 345                      | [111, 114, 115]           |
| Cd(II)  | 26,8 – 530                      | [110, 111, 113, 114, 116] |
| Sb(III) | 36,5 – 78,3                     | [116, 117]                |
| Pb(II)  | 107,9 – 1119,0                  | [110, 111, 114, 116]      |
| Bi(III) | 1170,0                          | [116]                     |
| Eu(III) | 175,4                           | [118]                     |
| U(VI)   | 97,5 – 299,0                    | [119, 120]                |

W **Tablicy 4.2.2.3** zestawiono wartości maksymalnych pojemności sorpcyjnych, dla GO po modyfikacjach chemicznych.

**Tablica 4.2.2.3.** Maksymalne pojemności sorpcyjne ( $Q_{\max}$ ) GO po chemicznej modyfikacji.

| Sorbent             | Anality | pH    | $Q_{\max}$ , mg g <sup>-1</sup> | Lit.       |
|---------------------|---------|-------|---------------------------------|------------|
| CSGO                | Pd(II)  | 3,0   | 216,9                           | [121]      |
|                     | Au(III) | 4,0   | 1076,6                          |            |
| GO-Ch               | U(VI)   | 4,0   | 225,8                           | [122]      |
| GO@SiO <sub>2</sub> | Cu(II)  | 5,5   | 6,0                             | [123]      |
|                     | Pb(II)  |       | 13,6                            |            |
| GO-NH <sub>2</sub>  | Ni(II)  |       | 110,0                           | [124, 125] |
|                     | Cu(II)  |       | 142,0                           |            |
|                     | Zn(II)  | 6,0   | 125,0                           |            |
|                     | Cd(II)  |       | 178,0                           |            |
|                     | Pb(II)  |       | 96,0 – 210,0                    |            |
| mf-GO               | Cr(III) | 8,0   | 9,6                             | [126]      |
|                     | Cr(VI)  | 2,0   | 16,4                            |            |
| GO-SH               | Co(II)  |       | 21,0                            | [127]      |
|                     | Ni(II)  |       | 20,8                            |            |
|                     | Cu(II)  | 5,0   | 42,3                            |            |
|                     | As(III) |       | 18,1                            |            |
|                     | Cd(II)  |       | 36,5                            |            |
| Pb(II)              |         | 108,3 |                                 |            |
| MGO-SH              | Hg(II)  | 9,0   | 289,9                           | [128]      |

|   |         |     |       |       |
|---|---------|-----|-------|-------|
| M-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO                      | Cd(II)  | 5,0 | 125,0 | [129] |
| MBT-GO  | Hg(II)  | 6,9 | 107,5 | [130] |
|   | Cr(III) |     | 29,5  |       |
|   | Ni(II)  |     | 18,1  |       |
|   | Cu(II)  | 6,0 | 33,6  | [131] |
| DIL-MGO   | Cd(II)  |     | 24,9  |       |
|   | Pb(II)  |     | 47,6  |       |
|   | Cr(VI)  | 5,0 | 14,9  | [132] |
| mGO-bead  | As(V)   | 7,0 | 6,9   |       |
|   | As(III) |     | 7,5   |       |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /GO      | As(V)   | 4,0 | 11,5  | [133] |
|   | Al(III) |     | 5,9   |       |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -GO-AAIL | Cr(III) | 9,0 | 6,0   | [134] |
|   | Cu(II)  |     | 5,0   |       |
|   | Pb(II)  |     | 11,7  |       |
| GO-DPA  | Ni(II)  |     | 180,9 |       |
|   | Cu(II)  | 5,0 | 358,8 | [135] |
|   | Cd(II)  |     | 257,2 |       |
|   | Pb(II)  |     | 369,7 |       |
| PAMAM-GO  | Se(IV)  | 6,0 | 60,9  |       |
|   | Se(VI)  | 3,0 | 127,0 | [136] |
|   |         | 6,0 | 77,9  |       |

**Wyjaśnienie akronimów:** CSGO – tlenek grafenu zmodyfikowany chitozanem; GO-Ch – tlenek grafenu osadzony na chitozanie; GO@SiO<sub>2</sub> – sferyczne cząstki krzemionki osadzone na nanoarkuszach tlenku grafenu; GO-NH<sub>2</sub> – tlenek grafenu zmodyfikowany 3-aminopropylotrietoksylsilanem; mf-GO - magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany trietylenotetraaminą; GO-SH – tlenek grafenu zmodyfikowany 3-merkaptopropyltrimetoksylsilanem; MGO-SH - hybrydowy magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany grupami tiolowymi; M-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO - kompozyt magnetycznego grafenu zmodyfikowany 3-merkaptopropyltrimetoksylsilanem; MBT-GO – tlenek grafenu zmodyfikowany 2-merkaptobenzotiazolem; DIL-MGO – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany podwójną cieczą jonową; mGO-bead - magnetyczny tlenek grafenu w perłach alginianowych; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/GO - tlenek grafenu zmodyfikowany magnetyczną krzemionką; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-GO-AAIL - tlenek grafenu z osadzonymi tlenkami Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> i zmodyfikowany cieczą jonową pochodzącą od aminokwasu; GO-DPA - tlenek grafenu zmodyfikowany 2,2'-dipirydyloaminą; PAMAM-GO – tlenek grafenu zmodyfikowany dendrynami poli (amido-aminowymi).

Zgodnie z **Tablicą 4.2.2.3**, GO modyfikowany może być chitozanem, krzemionką, odczynnikami zawierającymi grupy aminowe (-NH<sub>2</sub>), grupy sulfonowe (-SH), związkami zawierającymi grupy iminowe (-C=N=), cieczami jonowymi, polimerami. Zmodyfikowany GO wykazuje dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do licznych jonów metali, w tym metali szlachetnych (Pd(II), Pt(IV), Au(III)) i pierwiastków ziem rzadkich (U(VI)). Można zauważyć, że modyfikacja GO przyczyniła się do polepszenia właściwości sorpcyjnych w stosunku do anionowych form metali. mf-GO, GO-SH wykazują właściwości adsorpcyjne w stosunku do zarówno anionowych i kationowych form metali. mGO-bead, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/GO i PAMAM-GO adsorbują wyłącznie anionowe formy metali.



Sorbenty na bazie GO znajdują zastosowanie w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości jonów metali z próbek o złożonych matrycach. W **Tablicy 4.2.2.4** i **4.2.2.5** przedstawiono zastosowanie odpowiednio GO i GO po modyfikacjach chemicznych w analizie próbek środowiskowych, biologicznych i żywnościowych.

**Tablica 4.2.2.4.** Przegląd prac dotyczący zastosowania GO w analizie próbek wód (pitnych, wodociągowych, mineralnych, środowiskowych), biologicznych i żywnościowych.

| Odcz. kompl. | Masa, mg | Analit                      | pH  | $Q_{\max}$ , mg g <sup>-1</sup> | Metoda zateżania               | Technika oznaczania (eluent)                       | LOD, ng mL <sup>-1</sup>  | Matryca  | Lit.  |
|--------------|----------|-----------------------------|-----|---------------------------------|--------------------------------|--|---|--|-------|
| AMT          | 25       | Pt(IV)<br>Au(III)           | 2,5 | 0,16<br>0,17                    | SPE                            | WDXRF<br>(-)                                       | $6,0 \cdot 10^0$<br>$8,0 \cdot 10^0$                              | Próbki wody pitnej, środowiskowej                      | [137] |
| MPPC         | 30       | Mn(II)<br>Fe(III)           | 6,0 | 21,6<br>24,0                    | SPE z użyciem kolumny szklanej | FAAS (HNO <sub>3</sub> ; 2,5 mol L <sup>-1</sup> ) | $1,5 \cdot 10^{-1}$<br>$1,6 \cdot 10^{-1}$                        | Próbki wody pitnej, wodociągowej, mineralnej, rzecznej | [138] |
| MHE          | 30       | Co(II)<br>Ni(II)            | 6,0 | 6,8<br>7,0                      | SPE z użyciem kolumny szklanej | FAAS (HNO <sub>3</sub> ; 3,0 mol L <sup>-1</sup> ) | $2,5 \cdot 10^{-1}$<br>$1,8 \cdot 10^{-1}$                        | Próbki wody rzecznej, mineralnej, żywnościowe          | [139] |
| PTT          | 30       | Mn(II)<br>Fe(III)<br>Cu(II) | 6,0 | 7,7<br>8,5<br>7,2               | SPE z użyciem kolumny szklanej | FAAS (HNO <sub>3</sub> ; 2,0 mol L <sup>-1</sup> ) | $4,9 \cdot 10^{-1}$<br>$3,7 \cdot 10^{-1}$<br>$6,0 \cdot 10^{-2}$ | Próbki wodne, żywnościowe, biologiczne                 | [140] |
| MIMI         | 30       | Fe(III)<br>Cu(II)<br>Zn(II) | 6,0 | 7,0<br>6,3<br>6,8               | SPE z użyciem kolumny szklanej | FAAS (HNO <sub>3</sub> ; 2,5 mol L <sup>-1</sup> ) | $6,2 \cdot 10^{-1}$<br>$2,8 \cdot 10^{-1}$<br>$5,0 \cdot 10^{-2}$ | Próbki wodne, żywnościowe                              | [141] |

**Wyjaśnienie akronimów:** **AMT** – 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiadiazol; **MPPC** – kwas 3-(1-metylo-1H-pirol-2-ilo)-1H-pirazolo-5-karboksyłowy; **MHE** – N-(5-metylo-2-hydroksyacetofenon)-N'-(2-hydroksyacetofenon) etylenodiamina; **PTT** – 1-fenylo-3-(2-dienylometylo) tiomocznik; **MIMI** – 3-(chloro(2-metylo-1H-indol-3-ilo)metylo)-2-metylo-1H-indol.

Najczęściej wykorzystywaną techniką w zateżaniu śladowych ilości jonów metali jest technika SPE i MSPE. W technice SPE masy sorbentów są relatywnie duże i wynoszą od 25 mg (dla GO w obecności AMT) do 200 mg (dla GO@SiO<sub>2</sub>). W przypadku DMSPE, CHD-μSPE, HF-SPME i US-assisted DIL-MμSPE masy sorbentów wynoszą odpowiednio 1 mg, 0,2 mg, 30 mg i 40 mg. Dla techniki MSPE masy te mieszczą się w granicach 10 mg - 50 mg.

**Tablica 4.2.2.5.** Przegląd prac dotyczący zastosowania modyfikowanego GO w analizie próbek środowiskowych, biologicznych i żywnościowych.

| Sorbent (mg)  | Analit               | pH  | Metoda zatężania               | Eluent, mol L <sup>-1</sup> | Technika oznaczania | LOD, ng mL <sup>-1</sup>                     | Matryca  | Lit.  |
|---|----------------------|-----|--------------------------------|-----------------------------|---------------------|--|--|-------|
| GO-PEI (0,2)  | Cr(III)              | 6,0 | CHD-μSPE                       | b.d.                        | ETAAS               | 1,2·10 <sup>-3</sup>                         | Próbki wód środowiskowych, biologiczne             | [142] |
|   | Cd(II)               |     |                                |                             |                     | 5,0·10 <sup>-4</sup>                         |  |       |
|   | Pb(II)               |     |                                |                             |                     | 3,5·10 <sup>-3</sup>                         |  |       |
| GO-SiO <sub>2</sub> (30)                                  | Mn(II)               | 5,0 | HF-SPME                        | HNO <sub>3</sub><br>0,5     | ICP-MS              | 7,5·10 <sup>-3</sup>                         | Próbki wód środowiskowych                          | [143] |
|   | Co(II)               |     |                                |                             |                     | 3,9·10 <sup>-4</sup>                         |  |       |
|   | Ni(II)               |     |                                |                             |                     | 2,0·10 <sup>-2</sup>                         |  |       |
|   | Cu(II)               |     |                                |                             |                     | 2,3·10 <sup>-2</sup>                         |  |       |
|   | Cd(II)               |     |                                |                             |                     | 6,7·10 <sup>-3</sup>                         |  |       |
| Pb(II)  | 2,8·10 <sup>-2</sup> |     |                                |                             |                     |  |  |       |
| GO@SiO <sub>2</sub> (200)                                 | Cu(II)<br>Pb(II)     | 5,5 | SPE                            | HNO <sub>3</sub><br>1,0     | FAAS                | 8,0·10 <sup>-2</sup><br>2,7·10 <sup>-1</sup> | Próbki wód środowiskowych, mineralnej, żywnościowe | [123] |
| GO-NH <sub>2</sub> (1,0)                                  | Pb(II)               | 6,0 | DMSPE                          | HNO <sub>3</sub><br>2,0     | ETAAS               | 9,4·10 <sup>-3</sup>                         | Próbki wód środowiskowych                          | [124] |
| GO-NH <sub>2</sub> (100)                                  | Ni(II)               | 6,0 | SPE z użyciem kolumny szklanej | HCl<br>1,0                  | FAAS                | 2,0·10 <sup>-1</sup>                         | Próbki wody pitnej, rzecznej, żywnościowe          | [125] |
|   | Cu(II)               |     |                                |                             |                     | 5,0·10 <sup>-2</sup>                         |  |       |
|   | Zn(II)               |     |                                |                             |                     | 1,0·10 <sup>-1</sup>                         |  |       |
|   | Cd(II)               |     |                                |                             |                     | 3,0·10 <sup>-2</sup>                         |  |       |
|   | Pb(II)               |     |                                |                             |                     | 1,0·10 <sup>0</sup>                          |  |       |
| mf-GO (50)  | Cr(III)              | 8,0 | MSPE                           | NH <sub>3</sub> aq<br>2,0   | FAAS                | 1,6·10 <sup>0</sup>                          | Próbki wody rzecznej i ścieki                      | [126] |
|   | Cr(VI)               | 2,0 |                                |                             |                     | 1,4·10 <sup>0</sup>                          |  |       |
| GO-SH (1,0)   | Co(II)               | 5,0 | DMSPE                          | HNO <sub>3</sub><br>2,0     | TXRF                | 1,1·10 <sup>-1</sup>                         | Próbki wód środowiskowych                          | [127] |
|   | Ni(II)               |     |                                |                             |                     | 8,0·10 <sup>-2</sup>                         |  |       |
|   | Cu(II)               |     |                                |                             |                     | 8,0·10 <sup>-2</sup>                         |  |       |
|   | As(III)              |     |                                |                             |                     | 6,0·10 <sup>-2</sup>                         |  |       |
|   | Cd(II)               |     |                                |                             |                     | 5,0·10 <sup>-2</sup>                         |  |       |
| Pb(II)  | 8,0·10 <sup>-2</sup> |     |                                |                             |                     |  |  |       |
| DIL-MGO (40)  | Cr(III)              | 6,0 | US-A<br>DIL-MμSPE              | HNO <sub>3</sub><br>1,0     | FAAS                | 7,4·10 <sup>-1</sup>                         | Próbki medyczne                                    | [131] |
|   | Ni(II)               |     |                                |                             |                     | 2,0·10 <sup>-1</sup>                         |  |       |
|   | Cu(II)               |     |                                |                             |                     | 1,8·10 <sup>0</sup>                          |  |       |
|   | Cd(II)               |     |                                |                             |                     | 2,3·10 <sup>-1</sup>                         |  |       |
|   | Pb(II)               |     |                                |                             |                     | 9,2·10 <sup>-1</sup>                         |  |       |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /GO (40) | As(III)<br>As(V)     | 4,0 | MSPE                           | HCl<br>0,3                  | ICP-MS              | 7,9·10 <sup>-3</sup><br>2,8·10 <sup>-2</sup> | Próbki wody wodociągowej i środowiskowe            | [133] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -GO-     | Al(III)<br>Cr(III)   | 9,0 | MSPE                           | HCl<br>0,1                  | ICP-OES             | 6,2·10 <sup>-3</sup><br>1,6·10 <sup>-3</sup> | Próbki wód środowiskowych                          | [134] |

|      |        |                     |        |
|------|--------|---------------------|--------|
| AAIL | Cu(II) | $5,2 \cdot 10^{-4}$ | kowych |
| (10) | Pb(II) | $3,0 \cdot 10^{-4}$ |        |

**Wyjaśnienie akronimów:** **GO-PEI** – tlenek grafenu zmodyfikowany polietylenoiminą; **mf-GO** – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany trietylenotetraaminą; **DIL-MGO** – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany podwójną cieczą jonową; **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/GO** – tlenek grafenu zmodyfikowany magnetyczną krzemionką; **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-GO-AAIL** – tlenek grafenu z osadzonymi tlenkami Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> i zmodyfikowany cieczą jonową pochodzącą od aminokwasu.

Przytoczone przykłady w **Tablicy 4.2.2.5** potwierdzają, że sorbenty na bazie GO w znacznej mierze wykorzystane zostały do zateżnienia kationowych form metali: Al(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II). Nieliczne sorbenty takie jak mf-GO, GO-SH i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/GO adsorbują anionowe formy metali: Cr(VI), As(III) i As(V).

Dominującymi technikami spektroskopowymi wykorzystywanymi do oznaczania śladowych ilości jonów metali po etapie zateżenia są techniki: FAAS, ETAAS, ICP-OES i ICP-MS. W technikach tych zateżone jony metali oznaczane są w próbkach ciekłych. Fakt ten wiąże się z wydłużeniem czasu przygotowania próbki do analizy o wymywanie analitów z sorbentów i może być źródłem dodatkowych zanieczyszczeń. Rozcieńczone roztwory HNO<sub>3</sub> (0,5 - 3 mol L<sup>-1</sup>), HCl (0,1 - 1 mol L<sup>-1</sup>) i NH<sub>3</sub>aq (o stęż. 2 mol L<sup>-1</sup>) zostają najczęściej wykorzystywane do wymywania jonów metali z sorbentów.

### 4.3. Nanokompozyty [144 – 146]

Nanokompozyty (podobnie jak kompozyty) są materiałami zbudowanymi z minimum dwóch faz, pomiędzy którymi występują wiązania kowalencyjne, lecz w przeciwieństwie do kompozytów, jedna z faz ma strukturę nanometryczną (poniżej 100 nm). Klasyfikacja nanokompozytów może przebiegać ze względu na ich wewnętrzną macierzystą osnowę: nanokompozyty z osnową ceramiczną (**CMNC**), nanokompozyty z osnową metaliczną (**MMNC**) i nanokompozyty z osnową polimerową (**PMNC**). Wewnętrzna osnowa nanokompozytów może mieć postać nanocząstek, nanopłytek, nanowłókien, nanowarstw, nanorurek lub nanorakuszy. Właściwości nanokompozytów zależą od właściwości nanowypełniaczy (kształtu i wielkości osnowy) oraz od rozmieszczenia i rozmiarów osadzanych cząstek. Ze względu na mikrostrukturę nanokompozytów ceramicznych możemy wyróżnić nanokompozyty ceramiczne o strukturze wewnątrzkrystalicznej, międzykrystalicznej, hydrofobowe i nano/nano. W strukturach wewnątrzkrystalicznych, międzykrystalicznych i hydrofobowych, osadzana faza lub osnowa nanokompozytu ma rozmiary nanometryczne. Dla struktur nano/nano obie fazy mają rozmiary nanometryczne.

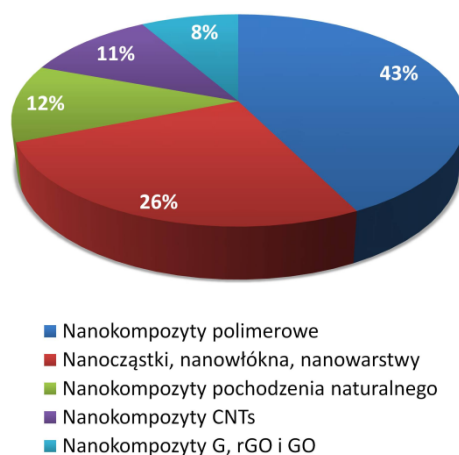
Przykładem nanokompozytów z osnową ceramiczną są włókna osnowy ceramiczno węglowej z osadzonymi nanocząstkami Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (**C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C MNP**) [147], węgiel cyrkonu/węgiel krzemu (**ZrC/SiC**) [148] lub częściowo porowaty SiC z nanowłóknami β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (**β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC**) [149]. Przykładami nanokompozytów z matrycą metaliczną są nanocząstki CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [150 – 152], kompozyty z osnową metaliczną glinu wzmocnione zróżnicowaną frakcją objętościową nanocząstek SiC (**Al-SiC**) [153], mikrocząsteczkowa mieszanka proszków niklu i węgliku krzemu (**Ni-SiC**) [154]. Przykładem

nanokompozytów z osnową polimerową są: nanokompozyt tlenku niklu domieszkowanego srebrem i polipirolem (**PPy/Ag-NiO**) [155], organiczno-nieorganiczne hybrydowe cząstki nanokrzemionki zamknięte w poli (metakrylanie metylu w połączeniu z akrylanem butylu) (**poliakrylan MMA/SiO<sub>2</sub>**) [156], nanocząstki złota zmodyfikowane politiofenem (**PT/Au**) [157], nanokompozyt srebra i poli (metakrylanu metylu) (**PMMA/Ag**) [158].

Nanokompozyty charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi (odporne są na pękanie, kruszenie, złamanie) i dobrą stabilnością chemiczną. Nanokompozyty z amorficzną osnową (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) pokryte krystalitami (węgliki, azotki metali przejściowych) charakteryzują się dobrą elastycznością, wytrzymałością i twardością. Nanokompozyty z metaliczną osnową (nanocząstki, nanowarstwy, nanowłókna) [159 – 164] i polimerową [165 – 168] znalazły zastosowanie w medycynie i naukach pokrewnych, a także w usuwaniu zanieczyszczeń z środowiska naturalnego i w elektrochemii.

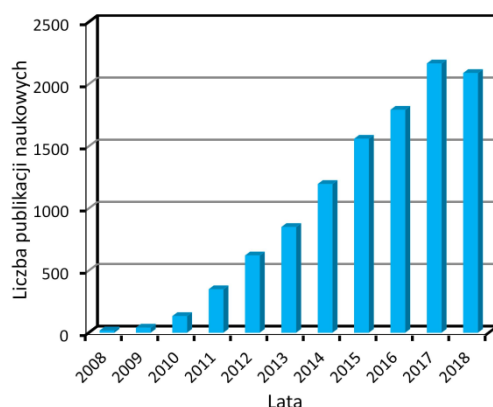
### 4.3.1. Charakterystyka nanokompozytów węglowych

Synteżowane są nanokompozyty w połączeniu z związkami pochodzenia naturalnego [169, 170] lub z nanomateriałami węglowymi (CNTs, G, rGO i GO) [74, 171 – 174]. Na **rys. 4.3.1.1** przedstawiono udział procentowy nanokompozytów polimerowych, metalicznych (nanocząstki, nanowłókna, nanowarstwy), z związkami pochodzenia naturalnego i z nanomateriałami węglowymi.



**Rys. 4.3.1.1.** Udział procentowy nanokompozytów polimerowych, metalicznych (nanocząstki, nanowłókna, nanowarstwy), ze związkami pochodzenia naturalnego i z nanomateriałami węglowymi (źródło: **baza Scopus**, lata: 2008 - 2018, *słowa kluczowe*: polymer, chitosan, biomacromolecule, hydroxyapatite, carbon nanotube, graphene, nanowire, nanoparticle, nanolayer, nanocomposite).

Przegląd literaturowy pokazuje, że w ciągu ostatnich 10 lat liczba prac naukowych dotyczących nanokompozytów G, rGO i GO rośnie. Na **rys. 4.3.1.2**, można zauważyć rosnące zainteresowania naukowców nanokompozytami na bazie G, rGO i GO.



**Rys. 4.3.1.2.** Wykres przedstawiający szacunkową liczbę prac naukowych dotyczących nanokompozytów węglowych z G, rGO i GO (źródło: **baza Scopus**, lata: 2008 - październik 2018; *słowa kluczowe*: graphene, nanocomposite).

Dobre właściwości elektryczne, termiczne, mechaniczne G (**podrozdział 4.2.1**) wpływają na właściwości nanokompozytów. Nanokompozyty na bazie G, rGO i GO można otrzymać z nanocząstkami niemagnetycznymi [175], magnetycznymi [176], biomakromolekułami (DNA, białka) [177], polimerami [178, 179] i chalcogenkami (siarczkami, selenkami i tellurkami metali przejściowych) [180]. W **Tablicy 4.3.1.1** zestawiono nanokompozyty na bazie G, rGO i GO pod względem ich powierzchni właściwych wyznaczonych metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (**BET**) i rozmiarów rozmieszczonych nanocząstek na powierzchni arkuszy węglowych.

**Tablica 4.3.1.1.** Przegląd nanokompozytów na bazie G, rGO i GO wraz z ich powierzchniami właściwymi i średnicą nanocząstek.

| Arkusz | Osadzone nanocząstki                             | Powierzchnia właściwa, $m^2 g^{-1}$ | Średnica nanocząstek, nm | Lit.       |
|--------|--|-------------------------------------|--------------------------|------------|
| G      | NiO  | 26,1                                | b. d.                    | [181]      |
| G      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                   | 27,4 - 256,0                        | 3,7 – 10,0               | [182, 183] |
| rGO    | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                   | 25,0                                | 9,4                      | [184]      |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MnO <sub>2</sub> | 58,0                                | 24,2                     |            |
| rGO    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 120,0                               | 11,0                     | [185]      |
| rGO    | Ce-Fe  | 322,0                               | 1,0 – 2,0                | [186]      |
| rGO    | Ag-TiO <sub>2</sub>                              | 180,5                               | 10,0                     | [187]      |
| GO     | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                   | 119,5 – 341,0                       | 5,0 - 13,2               | [188, 189] |
| GO     | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MnO <sub>2</sub> | 60,1                                | 12,2                     |            |
| GO     | ZrO(OH) <sub>2</sub>                             | 420,0                               | < 5,0                    | [190]      |
| GOF    | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                   | 574,0                               | 7,0                      | [191]      |
| GO     | MnO <sub>2</sub>                                 | 2001,0                              | b. d.                    | [192]      |

b. d. –brak danych

Nanokompozyty na bazie G, rGO i GO mogą osiągać powierzchnię właściwą od 25 do 2001  $m^2 g^{-1}$ . Średnica osadzonych nanocząstek jest w granicach od 1 do 24 nm.

Nanokompozyty znalazły zastosowanie w usuwaniu zanieczyszczeń z środowiska naturalnego [176], w uzdatnianiu wody, w dezynfekcji i w kontroli mikroorganizmów w wodach [193] w monitorowaniu emisji gazów do atmosfery [194]. Nanokompozyty na bazie G, rGO i GO są dobrymi nośnikami do gromadzenia i konwersji energii w bateriach [195, 196], kondensatorach, ogniwach paliwowych [196] i ogniwach słonecznych [197]. Dodatkowo mogą zostać wykorzystane w badaniach immunologicznych w wykrywaniu antygenów rakotwórczych [198] i w elektrochemii [175].

#### 4.3.2. Nanokompozyty G, rGO i GO w analizie śladowej

Nanokompozyty na bazie G, rGO i GO charakteryzują się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do związków organicznych. W **Tablicy 4.3.2.1** zestawiono maksymalne pojemności sorpcyjne ( $Q_{\max}$ ) nanokompozytów na bazie G, rGO i GO w stosunku do związków organicznych.

**Tablica 4.3.2.1.** Przegląd prac związanych ze zmodyfikowanymi i niezmodyfikowanymi nanokompozytami węglowymi na bazie G, rGO i GO i ich właściwości adsorpcyjne w stosunku do barwników organicznych.

| Nanokompozyt                                 | Analit  | pH           | $Q_{\max}$ , mg g <sup>-1</sup> | Lit.       |
|--|---|--------------|---------------------------------|------------|
| G-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>             | chlorowodorek pararosaniliny (Basic Red 9)                      | 6,6          | 198,2                           | [182, 183] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – porowaty G  | fiolet krystaliczny (CV)  | 7,0          | 460,0                           | [199]      |
| MGO  | błękit metylowy (MB)<br>oranż G (OG)                            | 6,0          | 64,2<br>20,8                    | [200]      |
| NGNS   | czerwień kongo (CR)   | 7,0          | 123,9                           | [181]      |
| Ce-Fe/RGO                                    | czerwień kongo (CR)   | b.d.         | 179,5                           | [186]      |
| G-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CA         | błękit metylowy (MB)  | 9,0          | 17,3                            | [201]      |
| GS/PANI/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>       | czerwień kongo (CR)   | 4,0          | 248,8                           | [202]      |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @G-TEOS-MTMOS | polarne i niepolarne pestycydy fosforoorganiczne (OPPs)         | 7,0          | 54,4 – 76,3                     | [203]      |
| rGO/Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | disulfonian indygo (ID)<br>rodamina B (RB)                      | b.d.         | 397,0<br>197,4                  | [204]      |
| MgSi/RGO                                     | błękit metylowy (MB)  | 7,0          | 433,0                           | [205]      |
| QDs-RGO                                      | błękit metylowy (MB)  | 6,5          | 40,8                            | [206]      |
| PSSMA/M-rGO                                  | fusyna (BF)<br>fiolet krystaliczny (CV)<br>błękit metylowy (MB) | 7,0          | 588,2<br>384,6<br>270,3         | [207]      |
| MCCG   | błękit metylowy (MB)  | 11,0         | 84,3                            | [208]      |
| GO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>            | kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D)                          | 3,0          | 67,3                            | [209]      |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @GO           | rodamina B (RB)   | 4,0          | 387,4                           | [210]      |
| GO-Chi                                       | kwas pikrynowy  | 7,0          | 39,5                            | [211]      |
| GAS  | błękit metylowy (MB)  | 8,0          | 1,8                             | [212]      |
| GAD  | błękit metylowy (MB)  | 8,0          | 2,3                             | [212]      |
| GO/PPy                                       | błękit metylowy (MB)  | 8,0          | 323,2                           | [213]      |
| GO/PAMAM                                     | czerwień kongo (CR)   | 10,0<br>11,0 | 85,9<br>80,1                    | [214]      |

|  |                            |      |       |       |
|--|----------------------------|------|-------|-------|
|  |                            | 12,0 | 77,8  |       |
|  |                            | 13,0 | 81,0  |       |
| GO-PDA-PSPSH                             | błękit metylowy (MB)       | 7,0  | 186,5 | [215] |
| MGO                                      | błękit metylowy (MB)       | 7,0  | 70,0  | [216] |
| PAA/MGO                                  |                            |      | 291,0 |       |
| GO/PANI/Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | indygokarmin (IC)          | 2,0  | 76,4  | [217] |
|  | oranż metylenowy (MO)      |      | 585,0 |       |
| GOs/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI | czerwień kongo (CR)        | 4,0  | 166,5 | [218] |
|  | błękit metylowy (MB)       |      | 109,4 |       |
| CS/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO    | błękit metylowy (MB)       | 10,5 | 30,1  | [219] |
| GO-CA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>     | błękit metylowy (MB)       | 10,0 | 112,0 | [220] |
| MG@m-SiO <sub>2</sub>                    | błękit metylowy (MB)       | 11,0 | 139,6 | [221] |
| IL-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CS@GO | błękit metylowy (MB)       | 11,0 | 262,0 | [222] |
| IL-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO    | hem (składnik hemoglobiny) | 7,0  | 200,0 | [223] |
| GO/MWCNTs/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | błękit metylowy (MB)       | 7,0  | 69,4  | [224] |

b.d. – brak danych

**Wyjaśnienie akronimów:** NGNS – grafen z osadzonym NiO; G-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CA – grafen z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami i zmodyfikowany alginianem wapnia; GS/PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – grafen zmodyfikowany polianiliną i z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@G-TEOS-MTMOS – żolowo-żelowy hybrydowy nanokompozyt magnetycznego grafenu zmodyfikowany tetraetoksylanem i metylotrimetoksylanem; MgSi/RGO – nanokompozyt zredukowanego tlenku grafenu i krzemianu magnezu; QDs-RGO – nanokompozyt zredukowanego tlenku grafenu i kropek kwantowych SnO<sub>2</sub>; PSSMA/M-rGO – magnetyczny zredukowany tlenek grafenu zmodyfikowany polimerem soli disowodej kwasu 4-styrenosulfonowego i kwasu maleinowego; MCCG – magnetyczny chitozan zmodyfikowany β-cyklodekstrynami przyłączony do tlenku grafenu; GO-Chi – tlenek grafenu osadzony na chitozanie; GAS – pojedyncza sieć nanokompozytu grafen/alginian; GAD – podwójna sieć nanokompozytu grafen/alginian; GO/PPy – tlenek grafenu z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami i zmodyfikowany polipirolem; GO/PAMAM – tlenek grafenu zmodyfikowany poli(amidoaminą); GO-PDA-PSPSH – tlenek grafenu zmodyfikowany amino poli(p-styrenosulfonianem sodu); MGO – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu; PAA/MGO – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany kwasem poliakrylowym; GO/PANI/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – tlenek grafenu zmodyfikowany polialaniną i z osadzonymi nanocząstkami Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; GOs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI – tlenek grafenu z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami i zmodyfikowany polianiliną; CS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO – nanokompozyt tlenku grafenu, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> chitozanu; GO-CA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – nanokompozyt magnetycznego tlenku grafenu zmodyfikowany kwasem cytrynowym; MG@m-SiO<sub>2</sub> – magnetyczny grafen zmodyfikowany warstwą mezoporowatej krzemionki; IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CS@GO – tlenek grafenu z przyłączonym chitozaniem i z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami zmodyfikowany cieczą jonową; IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO – tlenek grafenu i magnetyczne nanocząstki pokryte cieczą jonową: chlorkiem 1,3-didecylo-2-metyloimidazoliowym.

Nanokompozyty na bazie G, rGO i GO z osadzonymi nanocząstkami (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>), zmodyfikowane polimerami, związkami pochodzenia naturalnego (chitozan), cieczami jonowymi i MWCNTs charakteryzują się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi głównie w stosunku do barwników organicznych (CV, MB, OG, CR, BF, RhB, IC, MO), ale również do kwasu pikrynowego, pestycydów i hemu (składnika hemoglobiny). Przytoczone w **Tablicy 4.3.2.1** nanokompozyty na bazie G, rGO i GO adsorbują w przeważającej większości MB (1,8 – 433,0 mg g<sup>-1</sup>). Basic Red 9 i OG adsorbowane są wyłącznie przez G-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (198,2 mg g<sup>-1</sup>) i MGO (20,8 mg g<sup>-1</sup>). GO/PANI/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i GOs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI jako jedyne z przytoczonych nanokompozytów wykazują właściwości adsorpcyjne odpowiednio w stosunku do IC (76,4 mg g<sup>-1</sup>) i MO (585,0 mg g<sup>-1</sup>). OPPs adsorbowany jest przez Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@G-TEOS-MTMOS (54,4 – 76,3 mg g<sup>-1</sup>). GO-Chi i IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO charakteryzują się



wysoką pojemnością sorpcyjną odpowiednio w stosunku do kwasu pikrynowego ( $39,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) i hemu ( $200,0 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Adsorpcja barwników organicznych zachodzi dzięki oddziaływaniu  $\Pi$ - $\Pi$  pomiędzy pierścieniami (i), oddziaływaniami elektrostatycznymi pomiędzy ładunkiem powierzchniowym złoza i ładunkiem barwnika organicznego (ii) lub w wyniku wiązań wodorowych (iii). Adsorpcja IC na GO/PANI/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zachodzi w wyniku wiązań wodorowych [217]. Główną rolę w adsorpcji MB na PAA/MGO odgrywa oddziaływanie typu  $\Pi$ - $\Pi$  [216]. Natomiast w przypadku MB i GO-CA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dominuje oddziaływanie elektrostatyczne [220].

Adsorpcja jonów metali na nanokompozytach na bazie G, rGO i GO zachodzi głównie w wyniku oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy jonem metalu i ładunkiem powierzchniowym złoza lub w wyniku reakcji kompleksowania. W **Tablicy 4.3.2.2** zestawiono przegląd literaturowy dotyczący niezmodyfikowanych i zmodyfikowanych nanokompozytów na bazie G, rGO i GO i ich maksymalnych pojemności sorpcyjnych w stosunku do jonów metali.

**Tablica 4.3.2.2.** Niezmodyfikowane i zmodyfikowane nanokompozyty na bazie G, rGO i GO i ich maksymalne pojemności sorpcyjne ( $Q_{\max}$ ) w stosunku do jonów metali.

| Nanokompozyt  | Analit  | pH      | $Q_{\max}, \text{mg g}^{-1}$ | Lit.       |
|---|---------|---------|------------------------------|------------|
| G/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                      | Fe(III) |         | 78,0                         |            |
|   | Cu(II)  | 7,0     | 77,0                         | [225]      |
|   | Pb(II)  |         | 58,0                         |            |
| GN- $\alpha$ -FeOOH                                   | As(III) | 8,0-9,0 | 13,4                         | [226]      |
|   | As(V)   |         | 81,3                         |            |
|   | Cr(III) |         | 46,3                         |            |
| G-ZnO   | Cu(II)  | 6,0     | 37,5                         | [227]      |
|   | Pb(II)  |         | 23,4                         |            |
| ZnO-Gr  | Ni(II)  | 8,2     | 66,7                         | [228]      |
| M-rGO   | As(III) | 7,0     | 57,0                         | [229]      |
|   | As(V)   |         | 12,0                         |            |
| rGONF   | Cr(III) | 4,0     | 126,6                        |            |
|   | Pb(II)  | 5,0     | 121,6                        | [230, 231] |
|   | U(VI)   | 3,5     | 200,0                        |            |
|   | Th(IV)  | 3,5     | 126,6                        |            |
| rGO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                    | Cr(VI)  | 3,0     | 208,8                        | [232]      |
| MgSi/RGO  | Pb(II)  | 7,0     | 416,0                        | [205]      |
| MnO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO | U(VI)   | 6,0     | 95,2                         | [184]      |
| ZnO NR-rGO  | Co(II)  | 6,0     | 36,4                         | [233]      |
|   | Cu(II)  |         | 67,4                         |            |
| Mg-Al LDH/pRGO  | Pb(II)  | 4,5     | 116,2                        | [234]      |
| CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -rGO                 | Hg(II)  | 4,6     | 157,9                        | [235]      |
|   | Pb(II)  | 5,3     | 299,4                        |            |
| PPy-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO               | Cr(VI)  | 3,0     | 293,3                        | [236]      |



|   |         |     |        |            |
|---|---------|-----|--------|------------|
| GO-TiO <sub>2</sub>                                   | Se(IV)  | 6,0 | 3,8    | [237]      |
|   | Cu(II)  |     | 0,8    |            |
|   | Pb(II)  |     | 13,5   |            |
|   | La(III) |     | 3,8    |            |
| GO-TiO <sub>2</sub>                                   | Ce(III) | 5,0 | 2,9    | [238]      |
|   | Eu(III) |     | 2,8    |            |
|   | Dy(III) |     | 2,7    |            |
|   | Yb(III) |     | 3,2    |            |
| GO-Zr   | As(III) | 2,0 | 212,3  | [239]      |
|   | As(V)   |     | 232,5  |            |
|   | Cu(II)  |     | 328,6  |            |
| GO-Zr-P   | Zn(II)  | 6,0 | 251,6  | [240]      |
|   | Cd(II)  |     | 232,4  |            |
|   | Pb(II)  |     | 363,4  |            |
| GO-ZrO(OH) <sub>2</sub>                               | As(III) | 7,0 | 95,2   | [190]      |
|   | As(V)   |     | 84,9   |            |
|   | Co(II)  |     | 1,3    |            |
|   | Ni(II)  |     | 1,6    |            |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO                    | Cu(II)  | 6,5 | 6,6    | [241]      |
|   | Cd(II)  |     | 1,6    |            |
|   | Pb(II)  |     | 9,7    |            |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO                    | U(VI)   | 5,5 | 69,5   | [242]      |
| M-GO  | As(III) | 7,0 | 85,0   | [229]      |
|   | As(V)   |     | 38,0   |            |
|   | Cr(III) |     |        |            |
|   | Co(II)  |     |        |            |
| žel/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO/IL             | Cu(II)  | 9,0 | 312,5  | [243]      |
|   | Zn(II)  |     |        |            |
|   | Cd(II)  |     |        |            |
|   | Pb(II)  |     |        |            |
| MGO   | Cd(II)  | 6,0 | 91,3   | [200]      |
|   | Cr(III) | 4,0 | 45,5   |            |
| GONF  | Pb(II)  | 5,5 | 25,0   | [231, 244] |
|   | U(VI)   | 3,5 | 135,1  |            |
|   | Th(IV)  | 3,5 | 88,5   |            |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -xGO                   | Hg(II)  | 7,0 | 118,6  | [245]      |
| GOMNPs  | Hg(II)  | 5,0 | 16,6   | [246]      |
| GOF/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                    | Cr(VI)  | 2,0 | 258,6  | [191]      |
| MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -GO                  | La(III) | 7,0 | 1001,0 | [247]      |
|   | Ce(III) |     | 982,0  |            |
| GO-AYR-MC   | Al(III) | 6,0 | 11,6   | [248]      |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @mTiO <sub>2</sub> @GO | Cr(VI)  | 2,0 | 117,9  | [249]      |
| MnO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO  | Cr(VI)  | 2,0 | 193,1  | [188]      |

|   |         |     |       |       |
|---|---------|-----|-------|-------|
|   |         | 5,0 | 175,4 |       |
| AMGO  | Cr(VI)  | 2,0 | 123,4 | [250] |
| LDH/GO  | U(VI)   |     | 129,9 | [251] |
|   | As(III) | 8,0 | 42,7  |       |
| EDTA-MCS/GO   | Cu(II)  | 5,5 | 207,3 | [252] |
|   | Pb(II)  | 5,0 | 206,5 |       |
| GFP   | Cr(VI)  | 2,0 | 348,4 | [253] |
|   | Cu(II)  |     | 156,0 |       |
| GO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MBT                        | Cd(II)  | 6,0 | 164,0 | [254] |
|   | Pb(II)  |     | 179,0 |       |
|   | Pd(II)  |     | 28,0  |       |
| mag-GO@MBT/SDS NPs  | Ag(I)   | 4,0 | 45,0  | [255] |
|   | Au(III) |     | 37,0  |       |
| MCGO-IL   | Cr(VI)  | 3,0 | 145,4 | [256] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @chitozan/GO | Cr(VI)  | 2,0 | 145,0 | [257] |
|   | Y(III)  |     | 8,1   |       |
|   | La(III) |     | 15,5  |       |
|   | Ce(III) |     | 8,6   |       |
|   | Pr(III) |     | 11,1  |       |
|   | Nd(III) |     | 8,5   |       |
|   | Sm(III) |     | 7,7   |       |
|   | Eu(III) |     | 11,0  |       |
| MPANI-GO  | Gd(III) | 4,0 | 16,3  | [258] |
|   | Tb(III) |     | 11,8  |       |
|   | Dy(III) |     | 16,0  |       |
|   | Ho(III) |     | 8,1   |       |
|   | Er(III) |     | 15,2  |       |
|   | Tm(III) |     | 10,4  |       |
|   | Yb(III) |     | 10,3  |       |
|   | Lu(III) |     | 14,9  |       |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO@PI                         | Pb(II)  | 6,0 | 340,0 | [259] |
| GO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PEI                        | Cu(II)  | 5,0 | 157,0 | [260] |
|   | Cr(III) |     | 98,0  |       |
|   | Cu(II)  |     | 201,0 |       |
| mGO/SiO <sub>2</sub> @coPPy-Th                                | Zn(II)  | 5,8 | 125,0 | [261] |
|   | Cd(II)  |     | 80,0  |       |
|   | Pb(II)  |     | 230,0 |       |
|   | Pd(II)  |     | 45,0  |       |
| mGO@SiO <sub>2</sub> @PPy-PTh                                 | Ag(I)   | 4,5 | 49,0  | [262] |
|   | Pt(II)  |     | 50,0  |       |
|   | Au(III) |     | 50,0  |       |

**Wyjaśnienie akronimów:** GN- $\alpha$ -FeOOH – kompozyt trójwymiarowego aerożelowego tlenku grafenu i nanocząstek tlenku żelaza; M-rGO – zredukowany tlenek grafenu z magnetytem; rGONF – nanokompozyt porowatego zredukowanego tlenku grafenu z odwróconym spinelowo-niklowym ferrytem; MgSi/RGO –

nanokompozyt zredukowanego tlenku grafenu i krzemianu magnezu; **ZnO NR-rGO** – nanokompozyt zredukowanego tlenku grafenu z nanopętami ZnO; **Mg-Al LDH/pRGO** – nanokompozyt częściowo zredukowanego tlenku grafenu i trójwymiarowej podwójnej warstwy wodorotlenku magnezu i glinu; **PPy-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO** – zredukowany tlenek grafenu z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami i zmodyfikowany polipirolem; **GO-Zr-P** – nanokompozyt tlenku grafenu z osadzonym fosforanem cyrkonu; **GO-ZrO(OH)<sub>2</sub>** – tlenek grafenu z osadzonymi uwodnionymi nanocząstkami tlenku cyrkonu(IV); **M-GO** – tlenek grafenu z magnetytem; **żel/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/IL** – magnetyczny żel tlenku grafenu zmodyfikowany cieczą jonową; **MGO** – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu; **GONF** – nanokompozyt porowatego tlenku grafenu z odwróconym spinelowo-niklowym ferrytem; **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-xGO** – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany kwasem ksantogenowym; **GOMNPs** – tlenek grafenu z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami; **GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** – magnetyczny nanokompozyt trójwymiarowej pianki tlenku grafenu; **MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-GO** – magnetyczny tlenek grafenu z osadzonym MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; **GO-AYR-MC** – magnetyczny nanokompozyt chitozanu przyłączony do tlenku grafenu zmodyfikowanego żołącią alizarynową; **AMGO** – tlenek grafenu zmodyfikowany grupami aminowymi wraz z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami; **LDH/GO** – kompozyt tlenku grafenu z osadzonymi podwójnymi nanowarstwami wodorotlenków magnezu i glinu; **EDTA-MCS/GO** – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu i chitozanu zmodyfikowany kwasem etylenodiaminotetraoctowym; **GFP** – nanokompozyt grafenu z magnetycznymi nanocząstkami i zmodyfikowany polipirolem; **GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MBT** – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu zmodyfikowany 2-merkaptobenzotiazolem; **mag-GO@MBT/SDS NPs** – tlenek grafenu z osadzonymi nanocząstkami MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zmodyfikowany 2-merkaptobenzotiazolem i dodecylosiarczanem sodu; **MCGO-IL** – kompozyt magnetycznego chitozanu i tlenku grafenu zmodyfikowanego cieczą jonową; **MPANI-GO** – kompozyt tlenku grafenu z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami przyłączonymi do SiO<sub>2</sub> i zmodyfikowany polianiliną; **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO@PI** – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu zmodyfikowany poliimidem; **GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEI** – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany polietylenoiminą; **mGO/SiO<sub>2</sub>@coPPy-Th** – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany SiO<sub>2</sub> i pirolotiofenem; **mGO@SiO<sub>2</sub>@PPy-PTh** – nanosorbent magnetycznego tlenku grafenu z przyłączoną krzemionką i zmodyfikowany kopolimerem polipirolo-politiofenowym.

Zestawione w **Tablicy 4.3.2.2** nanokompozyty na powierzchni G, rGO i GO mają osadzone nanotlenki jednego rodzaju (np. ZnO, TiO<sub>2</sub>), nanotlenki mieszane (np. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>), oraz zmodyfikowane są za pomocą polimerów (np. PPy, PANI, PEI), cieczy jonowych, związków zawierającymi grupy -NH<sub>2</sub>, -SH lub podwójnych warst wodorotlenków metali. Nanokompozyty charakteryzują się dobrymi pojemnościami adsorpcyjnymi w stosunku do licznych jonów metali. Z przytoczonych nanokompozytów, GO-Zr-P ma najwyższą maksymalną pojemność sorpcyjną w stosunku do Cu(II) (328,6 mg g<sup>-1</sup>), Zn(II) (251,6 mg g<sup>-1</sup>), Cd(II) (232,4 mg g<sup>-1</sup>) i Pb(II) (363,4 mg g<sup>-1</sup>). Nanokompozyt MgSi/RGO wykazuje właściwości sorpcyjne wyłącznie w stosunku do Pb(II) (416,0 mg g<sup>-1</sup>).

Przedstawione nanokompozyty wykazują również właściwości adsorpcyjne w stosunku do anionowych form metali, metali szlachetnych i pierwiastków ziem rzadkich. Maksymalne pojemności sorpcyjne mag-GO@MBT/SDS NPs i mGO@SiO<sub>2</sub>@PPy-PTh w stosunku do metali szlachetnych sięgają 50,0 mg g<sup>-1</sup>. MPANI-GO pozwala na jednoczesne grupowe adsorbowanie jonów metali ziem rzadkich. Na uwagę zasługuje MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-GO, który osiągnął maksymalną pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów La(III) i Ce(III) równą odpowiednio 1001 i 982 mg g<sup>-1</sup>. Tak wysoką maksymalną pojemność sorpcyjną (powyżej 1000 mg g<sup>-1</sup>) osiągnął do tej pory (w oparciu o przegląd literaturowy w niniejszej pracy) GO w stosunku do jonów Pb(II) (1119 mg g<sup>-1</sup>) [114] i Bi(III) (1170 mg g<sup>-1</sup>) [116] oraz CSGO w stosunku do Au(III) (1077 mg g<sup>-1</sup>) [121]. Wymienione w **Tablicy 4.3.2.2** nanokompozyty nie posiadają dużo lepszych pojemności sorpcyjnych od niezmodyfikowanych arkuszy GO.

Są jednak atrakcyjnymi sorbentami z powodu adsorpcji anionowych form jonów metali i również dobrej selektywności.

W **Tablicy 4.3.2.3** zamieszczono nanokompozyty wykorzystane do oznaczania śladowych ilości jonów metali w materiałach środowiskowych, biologicznych, żywnościowych i przemysłowych.

**Tablica 4.3.2.3.** Nanokompozyty na bazie G, rGO i GO i metody analityczne w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości wybranych jonów metali.

| Nanokompozyt (masa, mg)                        | Analit  | pH  | Metoda zateżania               | Technika oznaczania (eluent)                      | LOD, ng mL <sup>-1</sup>  | Matryca                                   | Lit.  |
|--|---|-----|--------------------------------|---|---|---|-------|
| G/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (100)         | Fe(III)<br>Cu(II)<br>Pb(II)   | 7,0 | SPE z użyciem kolumny szklanej | FAAS (HNO <sub>3</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> )    | 1,5 · 10 <sup>-1</sup><br>1,7 · 10 <sup>-1</sup><br>8,1 · 10 <sup>-1</sup>  | Próbki wód środowiskowych i żywnościowych | [225] |
| G-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (50)          | Cd(II)-PAN  | 6,0 | MSPE                           | FAAS (HNO <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> )    | 3,2 · 10 <sup>-1</sup>  | Próbki wód środowiskowych i wody morskiej | [263] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Chi-GQDs (20)  | Cu(II)  | 6,0 | UAMSPE                         | ICP-OES (HCl 1 mol L <sup>-1</sup> )              | 2,0 · 10 <sup>-2</sup>  | Próbki żywnościowe                        | [264] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO (6,0)       | Co(II)<br>Ni(II)<br>Cu(II)<br>Cd(II)<br>Pb(II)                          | 6,5 | MSPE                           | ICP-MS (HNO <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> )  | 2,0 · 10 <sup>-2</sup><br>5,0 · 10 <sup>-2</sup><br>3,9 · 10 <sup>-1</sup><br>4,0 · 10 <sup>-2</sup><br>1,6 · 10 <sup>-1</sup>  | Próbki biologiczne                        | [241] |
| żel/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO/IL (60) | Cr(III)<br>Co(II)<br>Cu(II)<br>Zn(II)<br>Cd(II)<br>Pb(II)               | 9,0 | MSPE                           | ICP-OES (HNO <sub>3</sub> stęż.)                  | 8,0 · 10 <sup>-1</sup><br>3,0 · 10 <sup>-1</sup><br>1,0 · 10 <sup>-1</sup><br>1,0 · 10 <sup>-1</sup><br>5,0 · 10 <sup>-1</sup><br>1,0 · 10 <sup>0</sup>                           | Próbki wód środowiskowych                 | [243] |
| GO-TiO <sub>2</sub> (30)                       | Se(IV)  | 6,0 | Mikro-kolumna SPE              | GFAAS (HNO <sub>3</sub> 3 mol L <sup>-1</sup> )   | 4,0 · 10 <sup>-2</sup>  | Próbki wód środowiskowych                 | [237] |
| GO-TiO <sub>2</sub> (50)                       | Cu(II)<br>Pb(II)<br>La(III)<br>Ce(III)<br>Eu(III)<br>Dy(III)<br>Yb(III) | 5,0 | SPE                            | ICP-OES (HNO <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> ) | 4,8 · 10 <sup>-1</sup><br>2,6 · 10 <sup>0</sup><br>4,1 · 10 <sup>-1</sup><br>2,4 · 10 <sup>-1</sup><br>1,3 · 10 <sup>-1</sup><br>2,6 · 10 <sup>-1</sup><br>2,1 · 10 <sup>-1</sup> | Próbki wód i gleb środowiskowych          | [238] |
| GO-AYR-MC (90)                                 | Al(III)   | 6,0 | MDSPE                          | FAAS (HNO <sub>3</sub> 5 mol L <sup>-1</sup> )    | 5,0 · 10 <sup>0</sup>   | Próbki wód środowiskowych                 | [248] |

|  |  |     |  |  |   |  |       |
|--|--|-----|--|--|---|--|-------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HAP/<br>GQDs<br>(20)   | Cu(II)   | 5,0 | UAMSPE                                     | ICP-AES<br>(HNO <sub>3</sub><br>1 mol L <sup>-1</sup> )  | 5,8 · 10 <sup>-1</sup>  | Próbki<br>żywnościowe                                  | [265] |
| GO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>@MBT<br>(15)      | Cu(II)<br>Cd(II)<br>Pb(II)   | 6,0 | MSPE                                       | FAAS<br>(HCl<br>0,4 mol L <sup>-1</sup> )  | 2,4 · 10 <sup>-1</sup><br>1,9 · 10 <sup>-1</sup><br>3,5 · 10 <sup>-1</sup>  | Próbki wód<br>środowisko-<br>wych i żywnoś-<br>ciowych | [254] |
| mag-<br>GO@MBT/<br>SDS NPs<br>(50)                     | Pd(II)<br>Ag(I)<br>Au(III)   | 4,0 | MSPE                                       | ICP-OES<br>(Tiomocznik<br>1mol L <sup>-1</sup><br>w HNO <sub>3</sub><br>0,02 mol L <sup>-1</sup> ) | 8,0 · 10 <sup>-2</sup><br>5,0 · 10 <sup>-2</sup><br>6,0 · 10 <sup>-2</sup>  | Próbki skał,<br>osadów, stopów<br>metali               | [255] |
| MGO-DVB-VA<br>(100)                                    | Co(II)<br>Ni(II)<br>Cu(II)<br>Cd(II)<br>Pb(II)   | 6,0 | MSPE<br>wspoma-<br>gana<br>wirowa-<br>niem | FAAS<br>(HCl<br>0,5 mol L <sup>-1</sup> )  | 1,2 · 10 <sup>0</sup><br>1,4 · 10 <sup>0</sup><br>2,3 · 10 <sup>0</sup><br>3,7 · 10 <sup>-1</sup><br>2,4 · 10 <sup>0</sup>  | Próbki wód<br>środowisko-<br>wych i żywnoś-<br>ciowych | [266] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO/<br>2-PTSC<br>(8,0) | Hg(II)   | 5,0 | MSPE                                       | ICP-OES<br>(HCl<br>0,1 mol L <sup>-1</sup> )   | 7,9 · 10 <sup>-3</sup>  | Próbki wód<br>środowisko-<br>wych i żywnoś-<br>ciowych | [267] |
| MPANI-GO<br>(10)                                       | Y(III)<br>La(III)<br>Ce(III)<br>Pr(III)<br>Nd(III)<br>Sm(III)<br>Eu(III)<br>Gd(III)<br>Tb(III)<br>Dy(III)<br>Ho(III)<br>Er(III)<br>Tm(III)<br>Yb(III)<br>Lu(III) | 4,0 | MSPE                                       | ICP-MS<br>(HNO <sub>3</sub><br>0,5 mol L <sup>-1</sup> )   | 1,5 · 10 <sup>-1</sup><br>1,6 · 10 <sup>-1</sup><br>2,1 · 10 <sup>-1</sup><br>6,9 · 10 <sup>-1</sup><br>1,5 · 10 <sup>0</sup><br>1,8 · 10 <sup>-1</sup><br>7,0 · 10 <sup>-2</sup><br>5,4 · 10 <sup>-1</sup><br>4,0 · 10 <sup>-2</sup><br>2,1 · 10 <sup>-1</sup><br>5,0 · 10 <sup>-2</sup><br>7,0 · 10 <sup>-2</sup><br>4,0 · 10 <sup>-2</sup><br>2,0 · 10 <sup>-1</sup><br>4,0 · 10 <sup>-2</sup> | Próbki wód<br>środowisko-<br>wych i żywnoś-<br>ciowych | [258] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO<br>@PI<br>(45)      | Pb(II)   | 6,0 | MSPE                                       | FAAS<br>(HCl<br>0,5 mol L <sup>-1</sup> )  | 2,5 · 10 <sup>-1</sup>  | Próbki<br>żywnościowe                                  | [259] |
| mGO/SiO <sub>2</sub> @<br>coPPy-Th<br>(22)             | Cr(III)<br>Cu(II)<br>Zn(II)<br>Cd(II)<br>Pb(II)  | 5,8 | MSPE                                       | FAAS<br>(HNO <sub>3</sub><br>0,8 mol L <sup>-1</sup> )   | 3,6 · 10 <sup>-1</sup><br>1,5 · 10 <sup>-1</sup><br>2,3 · 10 <sup>-1</sup><br>2,1 · 10 <sup>-1</sup><br>6,5 · 10 <sup>-1</sup>  | Próbki wód<br>środowisko-<br>wych i żywnoś-<br>ciowych | [261] |
| mGO@SiO <sub>2</sub><br>@PPy-PTh<br>(19)               | Pd(II)<br>Ag(I)<br>Pt(II)  | 4,5 | MSPE                                       | FAAS<br>(Tiomocznik<br>1,5 mol L <sup>-1</sup> w   | 5,0 · 10 <sup>-1</sup><br>1,0 · 10 <sup>-1</sup><br>1,0 · 10 <sup>0</sup>   | Próbki wód<br>środowisko-<br>wych ścieków,             | [262] |

---

Au(III)

HCl 1 mol L<sup>-1</sup>) 1,5·10<sup>-1</sup> pyłu drogowego  
i rudy złota

---

**Wyjaśnienie akronimów:** **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Chi-GQDs** – grafenowe kropki kwantowe zmodyfikowane chitozaniem z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami; **GO-AYR-MC** – magnetyczny nanokompozyt chitozanu przyłączony do tlenku grafenu zmodyfikowanego żółcią alizarynową; **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HAP/GQDs** – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu osadzonymi na hydroksyapatycie; **GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MBT** – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu zmodyfikowany 2-merkaptobenzotiazolem; **MGO-DVB-VA** – magnetyczny tlenek grafenu-poli(winylo octan diwinylobenzenu) zmodyfikowany alliloaminą; **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO/2-PTSC** - tlenek grafenu z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami i zmodyfikowany grupami tiosemikarbazonowymi pochodzącymi od 2-pirydynokarboksyaldehydu; **MPANI-GO** – kompozyt tlenku grafenu z osadzonymi magnetycznymi nanocząstkami przyłączonymi do SiO<sub>2</sub> i zmodyfikowany polianiliną; **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO@PI** – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu zmodyfikowany poliimidem; **mGO/SiO<sub>2</sub>@coPPy-Th** – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany SiO<sub>2</sub> i pirolotiofenem; **mGO@SiO<sub>2</sub>@PPy-PTh** – nanosorbent magnetycznego tlenku grafenu z przyłączoną krzemionką i zmodyfikowany kopolimerem polipirolo-politiofenowym.

We wszystkich przytoczonych metodach analitycznych (**Tablica 4.3.2.3**) zatężone jony metali na nanokompozytach były z nich wymywane i następnie oznaczane w roztworach technikami FAAS, ICP-OES, ICP-AES, ICP-MS i GFAAS. Głównie do zatężania jonów metali na nanokompozytach były wykorzystywane MSPE i UAMSPE. Opracowane metody analityczne znalazły zastosowanie w oznaczaniu śladowych ilości pierwiastków w próbkach wód środowiskowych, wody morskiej, ścieków, próbkach żywnościowych, biologicznych, próbkach pyłu drogowego, w rudzie złota, stopach metali, skałach i osadach.

Praca nad syntezą nowych nanokompozytów węglowych i badanie ich właściwości nadal trwa.

## **5. CEL PRACY**

Celem badań niniejszej rozprawy doktorskiej było zsyntezowanie nowych nanokompozytów węglowych na bazie grafenu (G)/nano-grafitu i tlenku grafenu (GO) z nanotlenkami ceru (IV) i glinu.

Zbadanie właściwości adsorpcyjnych nowych nanokompozytów w stosunku do wybranych jonów metali, ze szczególnym uwzględnieniem anionowych form pierwiastków.

Opracowanie nowych metod analitycznych, z wykorzystaniem zsyntezowanych nanokompozytów do zateżania, specjacji i oznaczania wybranych pierwiastków śladowych w wodach z zastosowaniem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF).

## 6. ODCZYNNIKI I SPRZĘT LABORATORYJNY

**Grafit** (99,9995%, średnica porów 325  $\mu\text{m}$ ) (*Alfa Aesar; Karlsruhe, Germany*); **Grafen** (99,99%, rozmiar arkuszy 8 nm) (*Graphene Supermarket; New York, USA*). **Jednopierwiastkowe roztwory wzorcowe** o stężeniu 1000  $\text{mg L}^{-1}$ : **Cr(VI)**; **As(III)**; **Se(IV)** (*Sigma-Aldrich; St. Louis, USA*) oraz **Cr(III)**; **Cu(II)**; **As(V)** i **Pb(II)** (*MERCK; Darmstadt, Germany*); Wodorooarsenian(V) sodu siedmiokrotnie uwodniony, **Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O** ( $\geq 98\%$ ); Asenian(III) sodu, **NaAsO<sub>2</sub>** ( $\geq 98\%$ ); Selenian(IV) sodu, **Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>** (99 %); Selenian(VI) sodu, **Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>** ( $\geq 98\%$ ); Kwas humusowy (*Sigma-Aldrich; St. Louis, USA*); Kwas azotowy(V), **HNO<sub>3</sub>** (65 %, Suprapur); Kwas solny, **HCl** (35-38 %, cz.d.a.); Roztwór amoniaku, **NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O** (25 %, cz.d.a.); Kwas siarkowy(VI), **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** (96 %, cz.d.a.); Nadtlenek wodoru, **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** (30 %, cz.d.a.); Alkohol etylowy, **CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH** (96 %, cz.d.a.); Triton X-100, **t-Oct-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OH**, x = 9,10 (cz.d.a.); Manganian(VII) potasu, **KMnO<sub>4</sub>** (cz.d.a.); Wodorotlenek sodu, **NaOH** (cz.d.a.); Azotan(V) ceru(III) sześciokrotnie uwodniony, **Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Azotan(V) glinu dziewięciokrotnie uwodniony, **Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Azotan(V) sodu, **NaNO<sub>3</sub>** (cz.d.a.); Chlorek sodu, **NaCl** (cz.d.a.); Azotan(V) potasu, **KNO<sub>3</sub>** (cz.d.a.); Chlorek potasu, **KCl** (cz.d.a.); Bromek potasu, **KBr** (cz.d.a.); Dichromian(VI) potasu, **K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** (cz.d.a.); Azotan(V) miedzi(II) trzykrotnie uwodniony, **Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Azotan(V) ołowu(II), **Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** (cz.d.a.); Azotan(V) wapnia czterokrotnie uwodniony, **Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Chlorek wapnia dwukrotnie uwodniony, **CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Azotan(V) magnezu sześciokrotnie uwodniony, **Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Chlorek magnezu sześciokrotnie uwodniony, **MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Azotan(V) żelaza(III) dziewięciokrotnie uwodniony, **Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Fosforan(V) sodu dwunastokrotnie uwodniony, **Na<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 12H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Siarczan(VI) sodu, **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** (cz.d.a.); Tetraboran sodu dziesięciokrotnie uwodniony, **Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.); Chlorek strontu sześciokrotnie uwodniony, **SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O** (cz.d.a.) (*Avantor Performance Materials Poland S.A.; Gliwice, Polska*); Wodorowęglan sodu, **NaHCO<sub>3</sub>** (cz.d.a.) (*Chempur; Piekary Śląskie, Polska*); Azotan(V) chromu(III) dziewięciokrotnie uwodniony, **Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O** (min. 99 %) w (*Interntional Enzymes Limited; Windsor, England*).

### **Certyfikowane Materiały Odniesienia:**

Woda gruntowa (**BCR-610**); Nerka wieprzowa (**ERM-BB186**) z Instytutu Certyfikowanych Materiałów i Pomiarów Odniesienia (*Geel, Belgium*); Woda naturalna (**NIST 1640a**) z Narodowego Instytutu Certyfikowanych Materiałów i Technologii Odniesienia (*Gaithersburg, USA*).

### **Analizowane wody:**

**Woda rzeczna** pobrana z okolic Gliwic. Wodę przesączono przez filtr nitrocelulozowy o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$ , zakwaszono stęż. HNO<sub>3</sub> (do pH około 2,00) i przechowywano w temp. 4°C. **Woda wodociągowa** z systemu uzdatniania wody miasta Katowice. Wodę pobierano w dniu analizy. **Wody butelkowane niskozmineralizowane** zakupiono w sklepach na terenie województwa Śląskiego. **Syntetyczna woda morska**: 21,03g (NaCl), 3,52g (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 0,61g (KCl), 0,088g (KBr), 0,034g (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O), 9,50g (MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O),



1,32g ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 0,02g ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) i 0,02g ( $\text{NaHCO}_3$ ) w 1L wody z systemu Milli-Q [268].

#### **Aparatura:**

**Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)** z firmy Thermo Fisher Scientific, model FEI Nova NanoSEM 230 (*Oregon, the United States of America*, [www.fei.com](http://www.fei.com)) z spektroskopem rentgenowskiej dyspersji energii (EDS) wyposażony w spektrometr EDAX Pegasus XM4 z detektorem dryfowo-krzemowym SDD Apollo 40 (*Tilburg, the Netherlands*, [www.edax.com](http://www.edax.com)). **Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM)** Philips CM-20 SuperTwin: napięcie przyspieszające 200 kV, zdolność rozdzielcza 0,24 nm. **Dyfraktometr proszkowy promieni rentgenowskich (XRPD)** (*PANalytical; Almelo, the Netherlands*, [www.panalytical.com/Home.htm](http://www.panalytical.com/Home.htm)) model X'Pert PRO wyposażony w detektor PIXcel. Pomiar wykonywano w oparciu o geometrię Bragga-Brentano. **Spektrometr Ramana** (*Renishaw; New Mills, Wotton w pobliżu Edge Gloucestershire, the United Kingdom*, <http://www.renishaw.com/en/1030.aspx>) model RenishawInVia, wyposażony w konfokalny mikroskop optyczny DM 2500 Leica i detector Ren Cam sprzężenia ładunku CCD (CCD – Charge Coupled Device) chłodzony termoelektrycznie. Pomiar wykonywany z wykorzystaniem lasera diodowego dla długości fali 830 nm. **Optyczny spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES)** (*Spectro Analytical Instruments GmbH; Kleve, Germany*, [www.spectro.com](http://www.spectro.com)) model SpectroBlue FMS16 wyposażony w plazmę sprzężoną indukcyjnie (ICP) i w detektor CCD. Parametry wprowadzania próbki i plazmy: moc plazmy – 1,45 kW; szybkość przepływu gazu chłodzącego – Ar, 12 L min<sup>-1</sup>; szybkość przepływu gazu pomocniczego – Ar, 1 L min<sup>-1</sup>; szybkość przepływu gazu przez nebulizer – Ar, 1 L min<sup>-1</sup>; ciśnienie w nebulizerze typu Crossflow – 3,2 barów; nebulizer o układzie krzyżowym; szybkość pobierania próbki – 2 mL min<sup>-1</sup>. **Rentgenowski spektrometr fluorescencyjny z dyspersją energii (EDXRF)** (*PANalytical; Almelo, the Netherlands*, [www.panalytical.com](http://www.panalytical.com)) model Epsilon 3 wyposażony w lampę Rh o mocy 9 W i z okienkiem berylowym o grubości 50 μm. Spektrometr wyposażony jest dodatkowo w detektor SDD schładzany termoelektrycznie z okienkiem berylowym o grubości 8 μm i wielokanałowym analizatorem zliczania impulsów (135 eV – 5,9 keV). Dodatkowe wyposażenie spektrometru to filtry pomiarowe (Ag o grubości 100 μm, Al o grubości 200 μm, Al o grubości 50 μm, Cu o grubości 500 μm), dziesięć stanowisk pomiarowych automatycznie zmienianych i butla z helem (min 99,99990 %). **Rentgenowski spektrometr fluorescencyjny z dyspersją energii z mikrowiązką promieniowania (micro-EDXRF)** (*Helmut Fischer GmbH; Germany*, [www.helmut-fischer.de/en/germany/](http://www.helmut-fischer.de/en/germany/)) model XDV wyposażony w lampę W (w zakresie napięciowym 10 – 50 kV i natężeniowym 0,1 – 1,0 mA) o mocy 50 W i detektorem SSD ze schładzaniem w układzie Peltiera do -50 °C. Spektrometr wyposażony jest w filtry pomiarowe (Ni o grubości 10 μm, Mo o grubości 70 μm, Al o grubości 500 μm, Al o grubości 1000 μm i Ti o grubości 300 μm).

#### **Warunki pomiarowe:**

**Widmo EDXRF, charakterystyka G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>:** 30 kV, 300 μA, filtr Ag o grubości 100 μm, atmosfera powietrza, czas pomiaru 300 s. Linie analityczne: Ce L<sub>α</sub> 4,84 keV, Ce L<sub>β</sub> 5,26 keV.

**Widmo EDXRF, charakterystyka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO:** 5 kV, 1000  $\mu$ A, brak filtra, atmosfera helu, czas pomiaru 300 s. Linie analityczne: Al K $_{\alpha}$  1,49 keV, Al K $_{\beta}$  1,55 keV.

**ICP-OES, badania wpływu pH na proces adsorpcji Cr(III), Cr(VI), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), As(III), As(V), Se(IV), Se(VI), Cd(II), Pb(II), Bi(III) i wyznaczenie maksymalnych pojemności sorpcyjnych:** P<sub>plazmy</sub> = 1,45 kW, szybkość pobierania próbki = 2 mL min<sup>-1</sup>, Linie analityczne: Cr 267,716 nm, Mn 259,373 nm, Co 228,616 nm, Ni 232,003 nm, Cu 324,754 nm, Zn 213,856 nm, As 193,759 nm, Se 196,090 nm, Cd 214,438 nm, Pb 220,353 nm, Bi 206,170 nm.

**EDXRF, oznaczanie Cu, As, Se, Pb po adsorpcji na nanokompozytach:** 30 kV, 300  $\mu$ A, filtr Ag o grubości 100  $\mu$ m, atmosfera powietrza, czas pomiaru 300 s. Linie analityczne: Cu K $_{\alpha}$  8,05 keV, As K $_{\alpha}$  10,54 keV, Se K $_{\alpha}$  11,22 keV, Pb L $_{\alpha}$  10,55 keV (G/CeO<sub>2</sub>), Pb L $_{\beta}$  12,51 keV (GO/CeO<sub>2</sub>).

**EDXRF, oznaczanie Cr po adsorpcji na nanokompozytach:** 20 kV, 450  $\mu$ A, filtr Al o grubości 200  $\mu$ m, atmosfera powietrza, czas pomiaru 300 s. Linia analityczna: Cr K $_{\alpha}$  5,41 keV.

#### ***Drobny sprzęt laboratoryjny:***

**Wirówka laboratoryjna** (MPW, model MPM-250; Warszawa, Polska); **Piec muflowy** (Czyłok, model FCF 26SH; Jastrzębie Zdrój, Polska); **Waga analityczna** o maksymalnym obciążeniu 100 g i dokładności  $\pm$  10 mg (Radwag, model XA 100/2X; Kraków, Polska); **Waga mikroanalityczna** o maksymalnym obciążeniu 2 g i dokładności  $\pm$  0,1 mg (Radwag, model MYA 2.3Y; Kraków, Polska); **Łaźnia ultradźwiękowa** z grzaniem, z zakresem temp. 25 – 80 °C, moc łaźni 150 W, moc grzania 200 W, częstotliwość 45 kHz (EMAG, model Emmi 20HC; Juszczyn, Polska); **pH-metr** z elektrodą kombinowaną, model FiveEasy®FE20-Basic kalibrowany na bufor o wartości pH 4,00  $\pm$  0,05 i 7,00  $\pm$  0,05, z dokładnością pomiarową  $\pm$  0,05 (Mettler Toledo; Port Melbourne, Australia); **Mieszadło wielopozycyjne** wyposażone w 15 stanowisk bez grzania, model VARIOMAG® POLY15 o zakresie prędkości 10 – 990 obr min<sup>-1</sup> (Thermo SCIENTIFIC; Schwerte, Germany); **Mieszadło jednopozycyjne** z grzaniem, model ES 21H z zakresem prędkości 50 – 1000 obr min<sup>-1</sup> i zakresem temperatury zależnym od objętości cieczy (WIGO; Pruszków, Polska); **Wytrząsarka** laboratoryjna orbitalna wyposażona w system grzania, model Unimax 1010 (K – 1751) z zakresem wytrząsania 25 – 500 obr min<sup>-1</sup> i zakresem temp. 25 – 65 °C (Heidolph; Schwabach, Germany); **Suszarka** laboratoryjna, model UE 200 z zakresem temp. 20 – 300 °C (Memmert; Schwabach, Germany); **Mineralizator mikrofalowy** jednopozycyjny wyposażony w pojemnik teflonowy o poj. 100 mL, model UniClever BM-1z (Plasmatronika; Wrocław, Polska); **Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem** (LABO24; Gliwice, Polska). Zestaw do sączenia zawiera kolbę ssawkową o poj. 250 mL, spiek szklany, klamrę i obciążnik ołowiowy. Komin szklany o średnicy 5mm wykonano w Instytucie Chemii, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

## 7. SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NANOKOMPOZYTÓW GRAFENU I TLENKU GRAFENU Z NANOCZĄSTKAMI TLENKU CERU(IV) I GLINU

### Synteza grafenu z osadzonymi nanocząstkami tlenku ceru(IV) (G/CeO<sub>2</sub>)

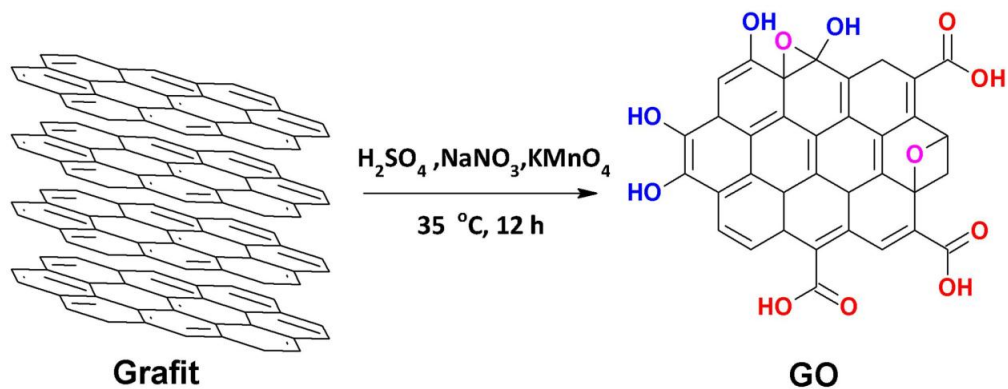
W zlewce o poj 150 mL zdyspergowano 1 g grafenu z 300 mg Tritonu X-100 w 20 mL wody z systemu Milli-Q. Następnie zlewkę umieszczono na mieszadle magnetycznym dodając kropla po kropli 25 mL roztworu Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O o stęż. 0,035 mg L<sup>-1</sup>. Za pomocą 0,5 % roztworu NaOH ustalono pH mieszaniny reakcyjnej 9. Odsączony osad wysuszono w suszarce, a następnie utarto w moździerzu i wyprażono w 450 °C przez 20 minut otrzymując G/CeO<sub>2</sub>.

### Synteza nano-grafitu z osadzonymi nanocząstkami tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G)

W zlewce o poj. 150 mL dyspergowano grafen (1 g) z Tritonem X-100 (300 mg) w wodzie z systemu Milli-Q (100 mL) przez 1 h. Do dokładnie zdyspergowanej zawiesiny G dodano Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (5 g). Mieszaninę reakcyjną dyspergowano przez 2 h kontrolując temperaturę i utrzymując ją poniżej 30 °C. Otrzymany produkt odsączono od mieszaniny reakcyjnej, wysuszono, urato i wyprażono (500 °C, 2 h).

### Synteza tlenku grafenu [108]

Do zlewki o poj. 150 mL zawierającej 3 g grafitu i 1,5 g NaNO<sub>3</sub> dodano 70 mL stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reagenty dokładnie wymieszano i zlewkę umieszczono w łaźni lodowej do schłodzenia układu do temperatury 0 °C. Ciągłe mieszając, powoli dodawano 9 g KMnO<sub>4</sub>, aby temperatura reakcji nie wzrosła powyżej 20 °C. Zlewkę z mieszaniną reakcyjną ogrzano do temperatury pokojowej (ciągłe mieszając). Reakcję utlenienia grafitu do tlenku grafenu przeprowadzano w ciągu 12 h w temperaturze 35 °C (kontrolując temperaturę grzania) utrzymując zlewkę w łaźni wodnej na mieszadle magnetycznym. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie dodano do 400 mL lodu z 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %). Otrzymany GO odwirowano od mieszaniny poreakcyjnej. Zsyntezowany GO oczyszczano kilkakrotnie 5 % roztworem HCl i wodą do uzyskania pH około 7. Oczyszczony GO przeniesiono do parownicy, suszono w 80 °C przez 12 h, utarto i suszono w 100 °C przez kolejne 12 h. Na **rys. 7.1** przedstawiono schemat syntezy GO.

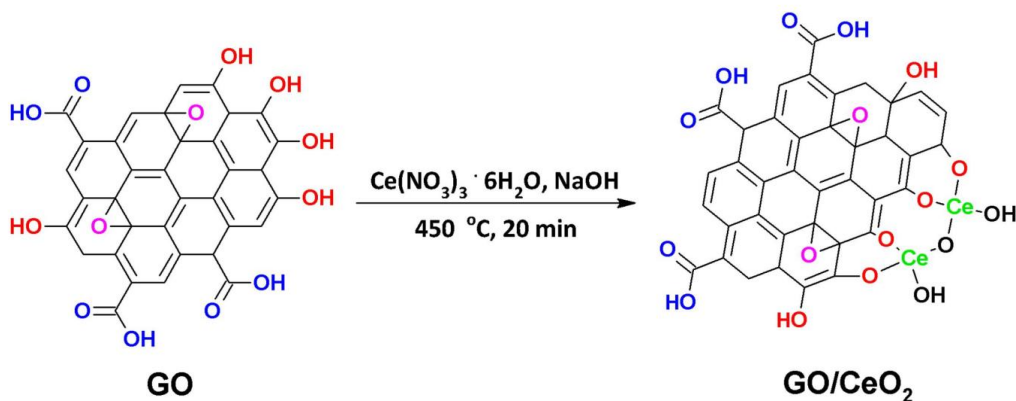


Rys. 7.1. Schemat syntezy GO.

### Synteza nanokompozytu tlenku grafenu z nanocząstkami tlenku ceru(IV) (GO/CeO<sub>2</sub>)

1 g zsyntezowanego GO dyspergowano przez 1 h w łaźni ultradźwiękowej w 20 mL wody z systemu Milli-Q. Następnie zlewkę z GO umieszczono na mieszadło magnetycznym i ciągle mieszając dodawano powoli kroplami 25 mL roztworu  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o stęż.  $0,035\text{ mg L}^{-1}$ . Mieszanie kontynuowano przez następną 1 h. Do mieszaniny reakcyjnej powoli dodano 60 mL 0,5 % roztworu NaOH do uzyskania pH 9. Otrzymany produkt suszono w  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , a następnie prażono w  $450\text{ }^\circ\text{C}$  przez 20 minut w piecu otrzymując szary proszek GO/CeO<sub>2</sub>. Na rys. 7.2 przedstawiono schemat syntezy GO/CeO<sub>2</sub>, opisany reakcjami:

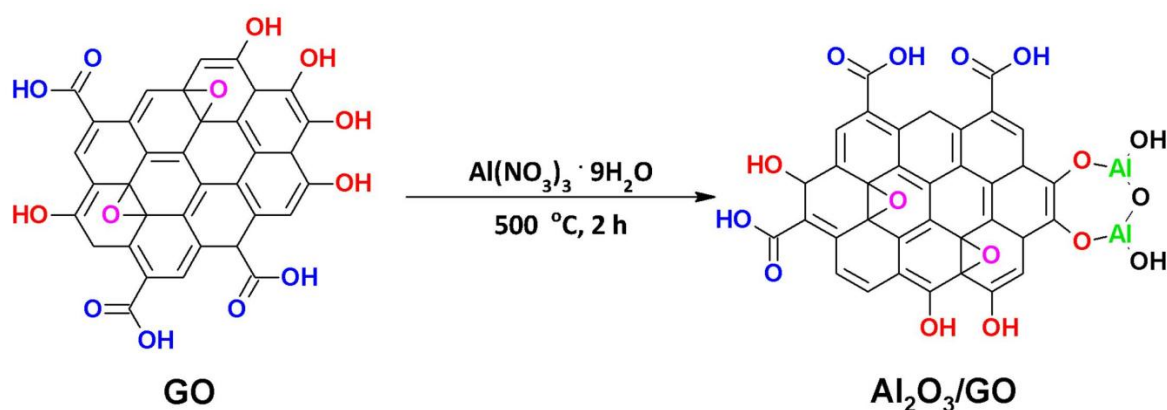
- 1)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} + \text{GO} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})_3/\text{GO} + 3\text{NaNO}_3$
- 2)  $2\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{GO} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3/\text{GO} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3)  $2\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{GO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CeO}_2/\text{GO}$



Rys. 7.2. Schemat syntezy GO/CeO<sub>2</sub>.

### Synteza nanokompozytu tlenku grafenu z nanocząstkami tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO)

1 g zsyntezowanego GO dyspergowano w 100 mL wody z systemu Milli-Q przez 1 h. Do zawiesiny GO dodano 5 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  utrzymując mieszaninę reakcyjną przez 2 h w łaźni ultradźwiękowej (kontrolując temperaturę reakcji poniżej  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ). Zawiesinę odączono od mieszaniny reakcyjnej, osad wysuszono, utarło i wyprażano w temp.  $500\text{ }^\circ\text{C}$  przez 2 h otrzymując szary produkt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO. Na rys. 7.3 przedstawiono schemat syntezy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO.



**Rys. 7.3.** Schemat syntezy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ .

### Badania strukturalne nanokompozytów

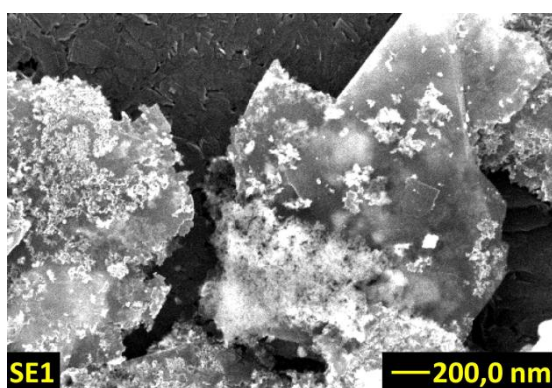
Strukturę zsyntezowanych nanokompozytów  $\text{G}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$ ,  $\text{GO}/\text{CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  przebadano wykorzystując SEM, TEM, XRPD i spektroskopię Ramanowską w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. W. Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu we współpracy z Dr Anną Gągor i z Prof. dr hab. Leszkiem Kępińskim.

Analizę jakościową zsyntezowanych nanokompozytów wykonano techniką EDXRF w Zakładzie Chemii Analitycznej, Instytutu Chemii, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

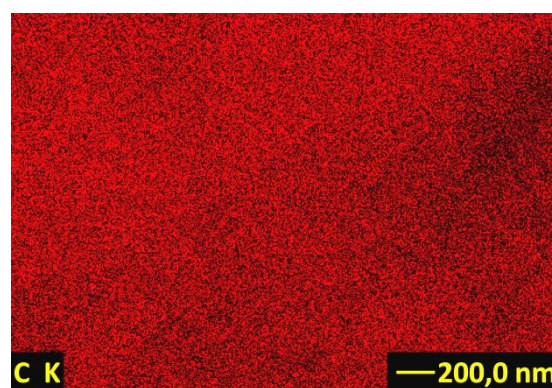
Analizę micro-EDXRF  $\text{GO}/\text{CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  przeprowadzono w Zakładzie Geologii, Instytutu Oceny Środowiska i Badań Wody w Barcelonie (Hiszpania) we współpracy z Dr Ignasim Queralt.

### Badania SEM i TEM

Przykładowe obrazy SEM nanokompozytów i obrazy analizy elementarnej SEM  $\text{G}/\text{CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$  przedstawiono odpowiednio na **rys. 7.4** i **7.5**. **Rys. 7.6** przedstawia obraz SEM nanokompozytu  $\text{GO}/\text{CeO}_2$ . **Rys. 7.7** przedstawia obrazy SEM i TEM nanokompozytu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ .

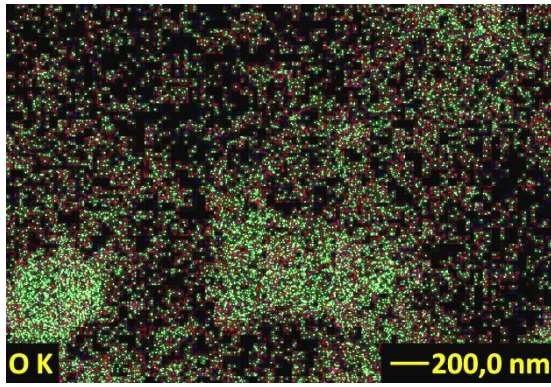


a)

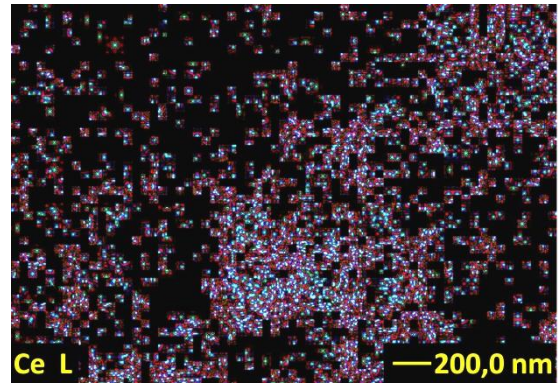


b)



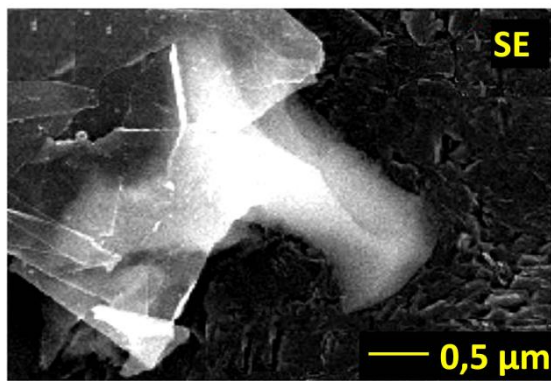


c)

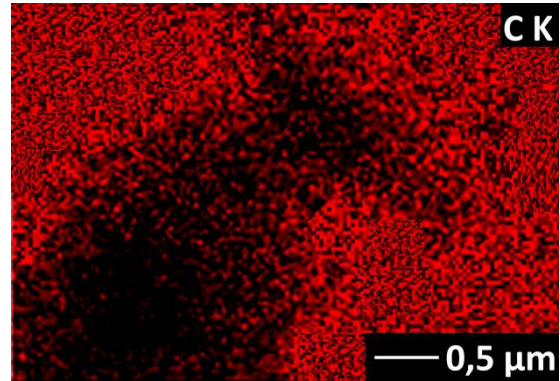


d)

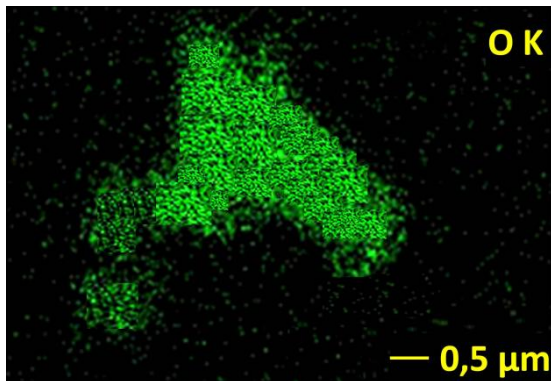
**Rys. 7.4.** Obraz SEM G/CeO<sub>2</sub> (a) i obrazy analizy elementarnej SEM rozmieszczenia węgla (b), tlenu (c) i ceru (d) w nanokompozycie.



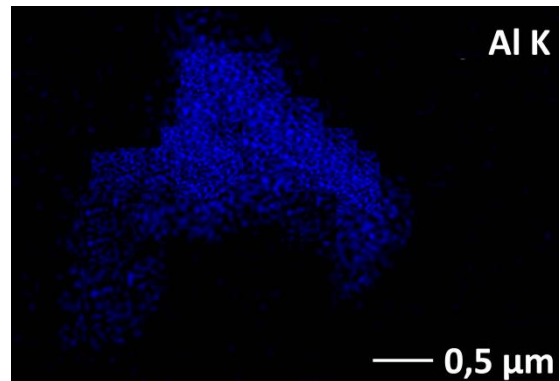
a)



b)

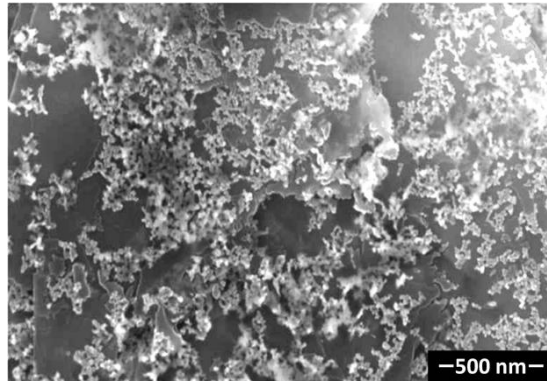


c)

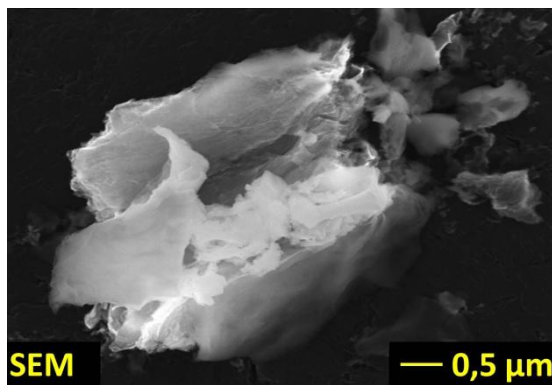


d)

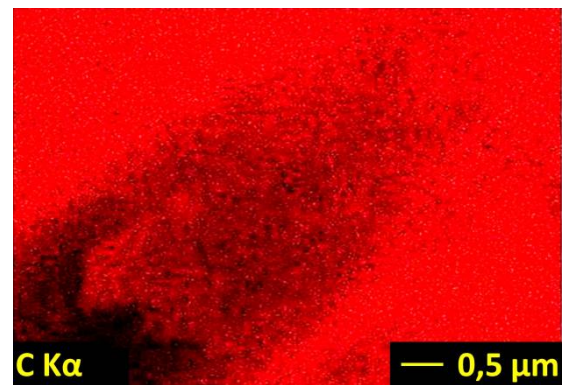
**Rys. 7.5.** Obraz SEM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (a) i obrazy analizy elementarnej SEM rozmieszczenia węgla (b), tlenu (c) i glinu (d) w nanokompozycie.



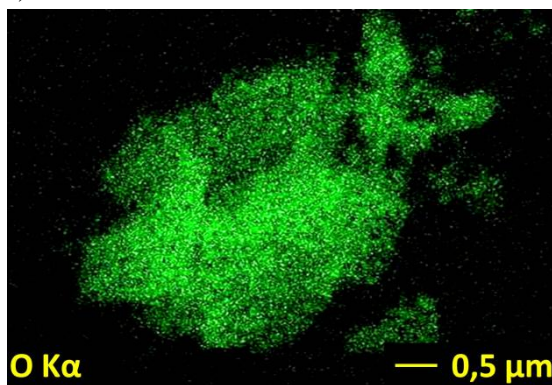
Rys. 7.6. Obraz SEM zsyntezowanego GO/CeO<sub>2</sub>.



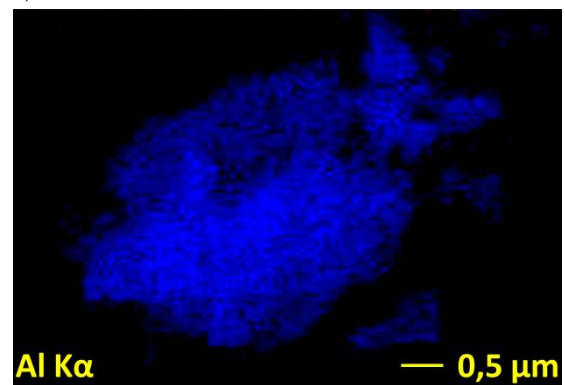
a)



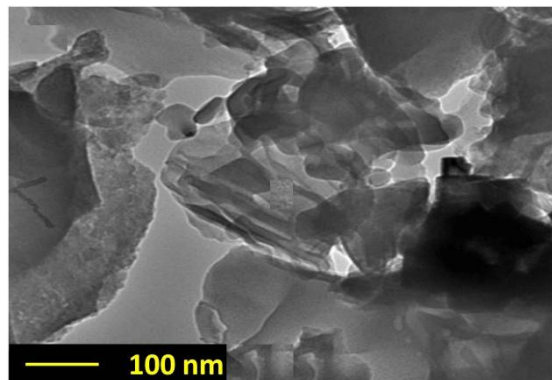
b)



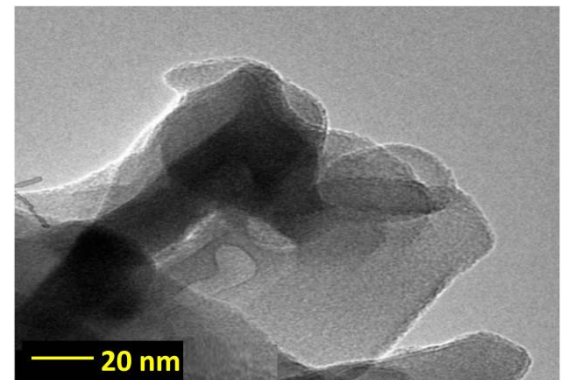
c)



d)



e)



f)

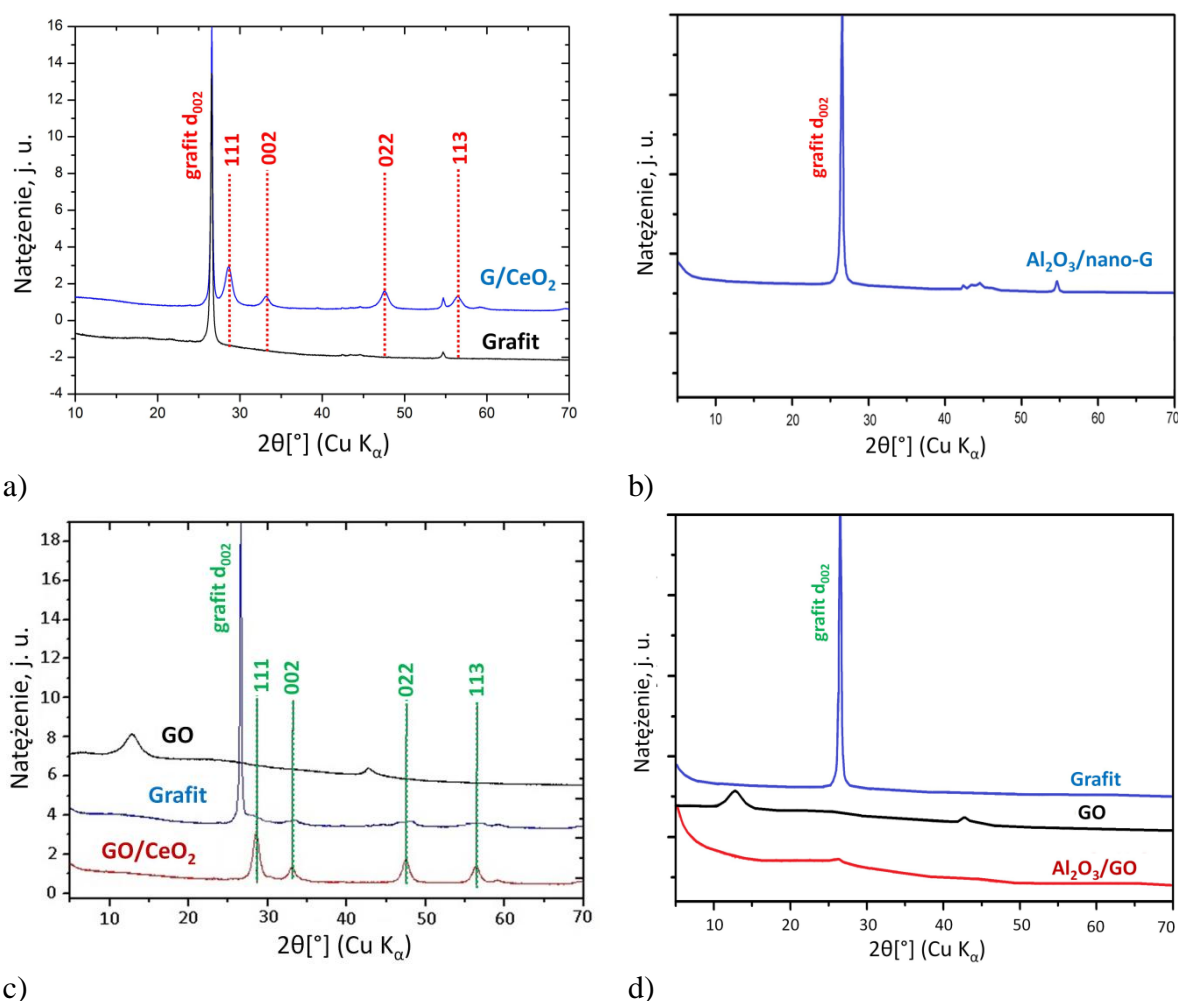
Rys. 7.7. Obraz SEM (a), obrazy TEM nanokompozytu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (e-f), oraz obrazy analizy elementarnej SEM rozmieszczenia węgla (b), tlenu (c) i glinu (d) w nanokompozycie.



Otrzymane obrazy analizy elementarnej SEM nanokompozytów G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO przedstawiają dobrą korelację pomiędzy atomami tlenu i ceru w G/CeO<sub>2</sub> oraz pomiędzy atomami tlenu i glinu w Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO. Obrazy analizy elementarnej potwierdzają fakt osadzenia tlenków metali na arkuszach G, nano-G i GO. Na obrazach SEM i TEM zauważalne są nanometryczne rozmiary tlenków ceru(IV) i glinu rozmieszczonych na płatkach grafenowych, nano-grafitu lub tlenku grafenu.

## Badania XRPD

Dyfraktogramy proszkowe zsyntezowanych nanokompozytów, grafitu i GO przedstawiono na rys. 7.8 a-d.



**Rys. 7.8.** Dyfraktogramy proszkowe XRPD: grafitu, G/CeO<sub>2</sub> (a); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (b); grafitu, GO, GO/CeO<sub>2</sub> (c); grafitu, GO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (d).

**Rys. 7.8 a** przedstawia dyfraktogramy proszkowe grafitu i G/CeO<sub>2</sub>. **Rys. 7.8 b** przedstawia dyfraktogram proszkowy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G. Na dyfraktogramie proszkowym grafitu (rys. 7.8 a, rys. 7.8 c, rys. 7.8 d) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (rys. 7.8 b) uwidaczniają się wyraźne piki dyfrakcyjne przy kącie ugięcia  $2\theta = 26,59^\circ$  odpowiadające rozproszeniu koherentnemu na płaszczyznach węglowych o ułożeniu heksagonalnym, dla odległości



międzyplaszczynowych  $d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$ . Dyfraktogram proszkowy GO (**rys. 7.8 c i 7.8 d**) charakteryzuje się pikiem dyfrakcyjnym przy kącie ugięcia  $2\theta \sim 13^\circ$  odpowiadającym odległości międzyplaszczynowej w GO. Pik dyfrakcyjny GO jest prawdopodobnie związany z brakiem efektu dalekiego zasięgu oddziaływań w miarę wzrostu zawartości fazy GO. Szerokość pików dyfrakcyjnych GO jest prawdopodobnie związana z obecnością grup funkcyjnych bogatych w atomy tlenu charakterystyczne dla GO.

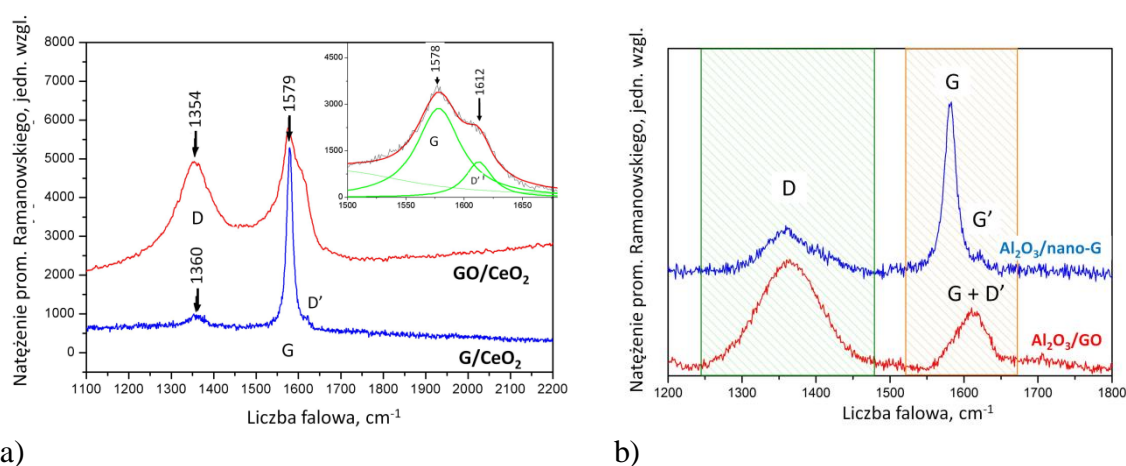
Na dyfraktogramach proszkowych G/CeO<sub>2</sub> (**rys. 7.8 a**) i GO/CeO<sub>2</sub> (**rys. 7.8 c**) obserwowane są charakterystyczne piki dyfrakcyjne przy kątach ugięcia  $2\theta$  około  $28^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $47^\circ$  i  $56^\circ$ , które pochodzą od cerianitu. Obserwowane refleksy od cerianitu dla G/CeO<sub>2</sub> (**rys. 7.8 a**) i GO/CeO<sub>2</sub> (**rys. 7.8 c**) pokrywają się z refleksami zamieszczonymi w katalogu Baz Danych Nieorganicznych Struktur Krystalograficznych (ICSD- *The Inorganic Crystal Structure and Data Base*): CeO<sub>2</sub> (cerianite, 28709-ICSD - układ regularny, grupa przestrzenna *Fm-3m*).

Średnia wielkość krystalitów cerianitu, obliczona z równania Scherera wynosi 9 nm, a parametr komórki elementarnej dla nano-CeO<sub>2</sub> w nanokompozycie GO/CeO<sub>2</sub> wynosi 5,415,4150(2) Å.

W dyfraktogramach proszkowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (**rys. 7.8 b**) i GO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**rys. 7.8 d**) brak jest charakterystycznych pików dyfrakcyjnych dla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w całym zakresie kątów ugięcia (0 - 70°). Brak charakterystycznych refleksów dla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> najprawdopodobniej spowodowany jest amorficzną strukturą Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w obu nanokompozytach. Pojawienie amorficznej struktury Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> może być wynikiem m. in. prażenia nanokompozytów w temp.  $\leq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Spektroskopia Ramanowska

Na **rys. 7.9 a i b** przedstawiono widma Ramana sproszkowanych próbek G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO.



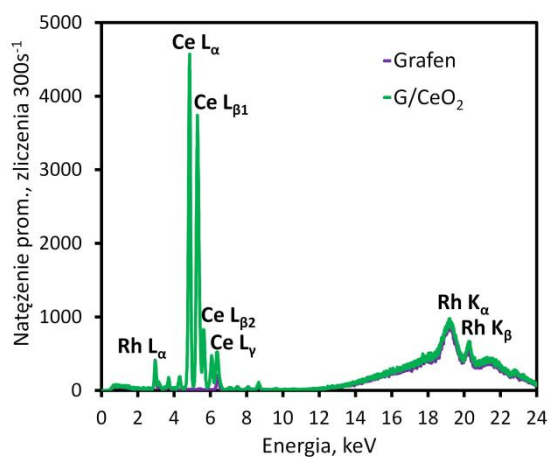
**Rys. 7.9.** Widma Ramana G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> (a) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (b).

Zsyntezowane nanokompozyty posiadają dwa charakterystyczne pasma Ramanowskie, odpowiadające tzw. modom wibracyjnym G i D. Pasma G (o częstości  $\sim 1579 \text{ cm}^{-1}$ ) generowane przez drgania rozciągające w wiązaniach pomiędzy atomami węgla o hybrydyzacji  $sp^2$  i symetrii typu  $E_{2g}$  jest charakterystyczne w pierścieniach aromatycznych

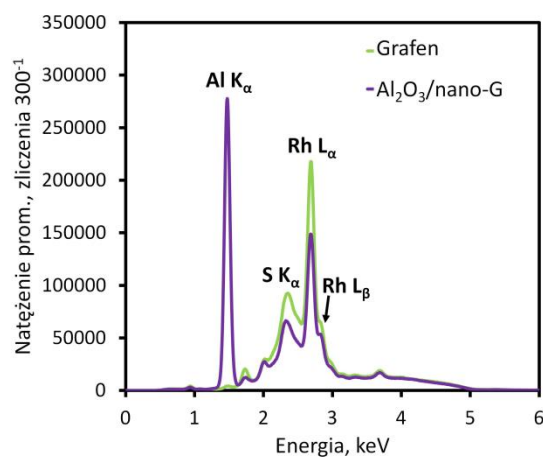
tworzących warstwy grafenowe i policyklicznych struktur węglowodorowych. Pasma D i D', pochodzące od pulsacyjnych modów wibracyjnych pierścieni węglowych, niosą informację o nieuporządkowaniu warstwy grafenowej i jej zdefektowaniu. Linie D w sieci grafitu (dla  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$ ) i grafenu (dla  $\text{G}/\text{CeO}_2$ ) pojawiają się wraz z redukcją średnich rozmiarów krystalitów i są zawsze obecne w widmach Ramana dla nanometrycznych struktur węglowych. Badając intensywność i szerokość pasm G i D można w przybliżeniu określić stopień nieuporządkowania w sieci krystalicznej analizowanej próbki. Wzrost szerokości pasm G i D oraz wzrost wartości liczbowego stosunku  $I_D/I_G$  wskazuje na rosnący stopień nieuporządkowania sieci. Pasma D w widmie Ramana  $\text{GO}/\text{CeO}_2$  i  $\text{GO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o maksimum przy częstotliwości  $\sim 1354\text{ cm}^{-1}$  jest intensywne i szerokie. Pasma G jest poszerzone i wysoce asymetryczne. Widmo po dekonwolucji pasma G (dla  $\text{GO}/\text{CeO}_2$ ) na linie składowe G i D' zaprezentowano w wewnętrznym okienku na **rys. 7.9 a**. Wartości stosunków liczbowych  $I_D/I_G$  dla  $\text{G}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{GO}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  wynoszą odpowiednio 0,18, 0,90, 0,51 i 2,00. Wzrost wartości  $I_D/I_G$  potwierdza wzrastającą gęstość defektów strukturalnych, mających miejsce po funkcjonalizacji podstawowych płaszczyzn grafitowych. Zgodnie z otrzymanymi wynikami, najwięcej defektów strukturalnych ma  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ . Obecność linii D i D' w widmie Ramana  $\text{GO}/\text{CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  świadczy o dużej liczbie peryferyjnych, granicznych atomów węgla, obecnych w płaszczyznach tworzących sieć grafenu w próbce, co przekłada się na małe rozmiary płatków GO. W widmie Ramana  $\text{G}/\text{CeO}_2$  pasma D i D' o maksimach przy częstotliwościach 1360 i 1618  $\text{cm}^{-1}$  nie są intensywne, co wskazuje na niewielką liczbę granicznych atomów węgla w próbce.

### Analiza EDXRF

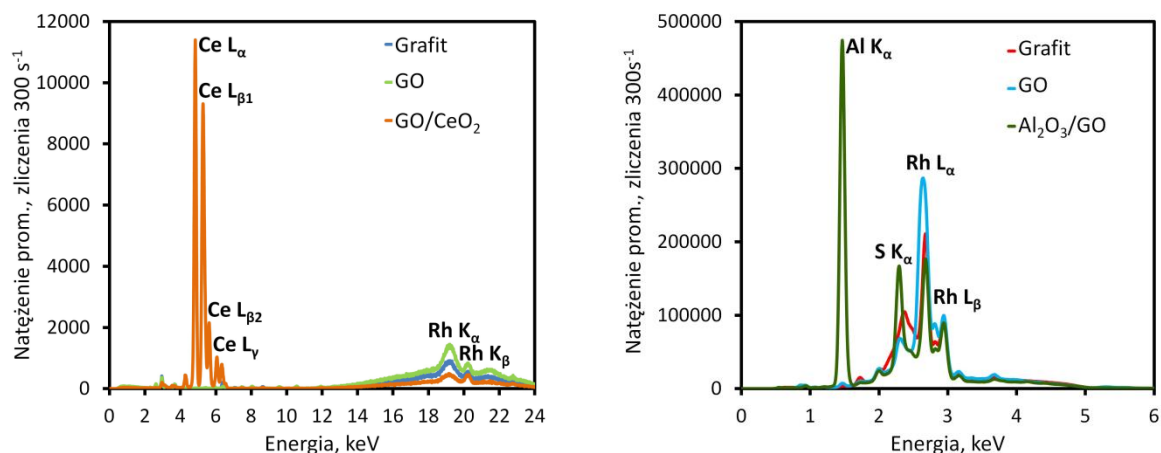
Analiza EDXRF nanokompozytów miała na celu potwierdzenie obecności metali pochodzących od nanotlenków w zsyntezowanych nanokompozytach. Przykładowe widma EDXRF przedstawiono na **rys. 7.10 a-d**.



a)



b)



c)

d)

**Rys. 7.10.** Widma EDXRF dla G/CeO<sub>2</sub> (a), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (b), GO/CeO<sub>2</sub> (c), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (d).  
*Warunki pomiarowe G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>:* 30 kV, 300 μA, filtr Ag 100 μm, atm. powietrza, czas pomiaru 300 s.  
*Warunki pomiarowe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO:* 5 kV, 1000 μA, brak filtra, atm. helu, czas pomiaru 300 s.

Na widmach EDXRF zsyntezowanych nanokompozytów obserwowane są charakterystyczne piki dla glinu: Al K<sub>α</sub> pochodzące od osadzonych nanocząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**rys. 7.10 a, c**) oraz charakterystyczne piki dla ceru: Ce L<sub>α</sub>, Ce L<sub>β</sub> i Ce L<sub>γ</sub> od nanocząstek CeO<sub>2</sub>. (**rys. 7.10 b, d**). Otrzymane widma EDXRF potwierdzają obecność Ce i Al w odpowiednich nanokompozytach. W widmach EDXRF nanokompozytów Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (**rys. 7.9 b i d**) obserwowany jest sygnał analityczny S K<sub>α</sub>, który może pochodzić od folii mylarowej, w którą zapakowane były próbki podczas pomiaru EDXRF i/lub od H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> użytego do syntezy GO. Piki od siarki niewidoczne są w widmach nanokompozytów z CeO<sub>2</sub> ze względu na inne warunki pomiarowe, optymalne dla oznaczania ceru, lecz nie odpowiednie dla oznaczania siarki. We wszystkich widmach EDXRF obecne są piki Rh K<sub>α</sub>, K<sub>β</sub>, L<sub>α</sub> i L<sub>β</sub> pochodzące od używanej lampy rentgenowskiej. Brak pików od innych pierwiastków w widmach EDXRF świadczy o czystości zsyntezowanych nanokompozytów.

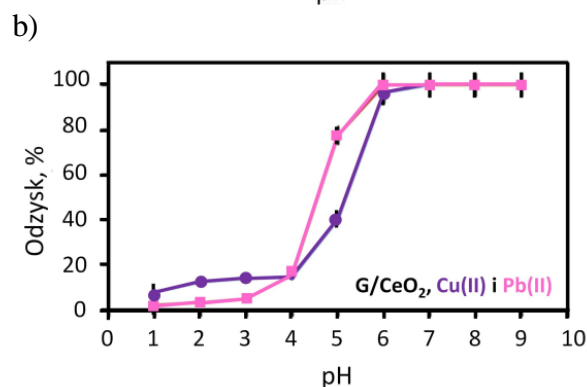
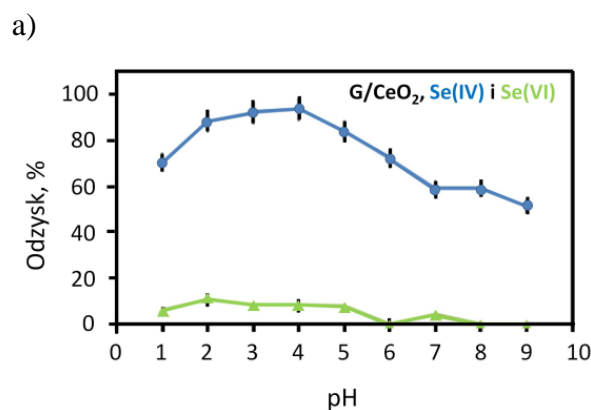
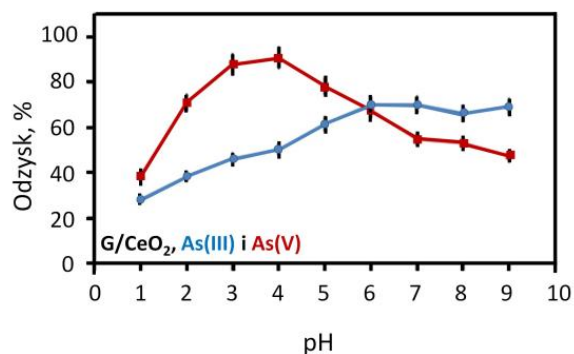
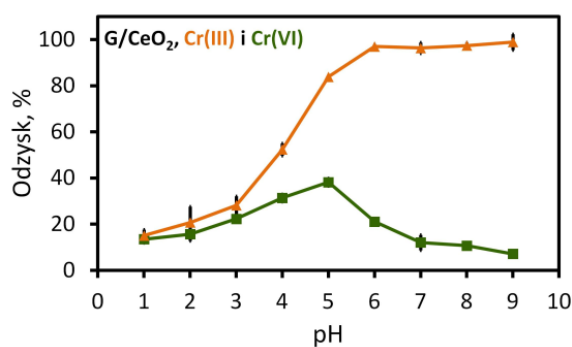
Podsumowując, wszystkie przeprowadzone analizy potwierdzają osadzenie nanocząstek CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na arkuszach G i GO. W przypadku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, pojedyncze arkusze G są wielowarstwowe tworząc w ostateczności nano-grafit. G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> mają budowę krystaliczną, a na dyfraktogramach XRPD obserwowane są charakterystyczne piki dyfrakcyjne od cerianitu. Na dyfraktogramach proszkowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO brak charakterystycznych refleksów od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> może sugerować o amorficznej strukturze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W widmach Ramana wszystkich nanokompozytów pojawiają się dwa pasma D i G, które są typowe dla związków o budowie aromatycznej i hybrydyzacji atomów węgla sp<sup>2</sup>. Analiza EDXRF (**rys. 7.10**) potwierdza obecność Ce i Al w odpowiednich nanokompozytach. Porównując natężenie pików Ce L<sub>α</sub> i Al K<sub>α</sub> w nanokompozytach z GO i G można stwierdzić, że na arkuszach GO ilość osadzonych nanocząstek CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest liczniejsza niż na arkuszach G i nano-G. Liczniejsza ilość osadzonych nanocząstek CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na GO jest potwierdzona wyższym natężeniem promieniowania rentgenowskiego linii analitycznej Ce K<sub>α</sub> w widmie GO/CeO<sub>2</sub> (~12 tys. zliczeń 300 s<sup>-1</sup>) i linii analitycznej Al K<sub>α</sub> w widmie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO

(~500 tys. zliczeń  $300\text{ s}^{-1}$ ) od natężenia linii Ce  $K_{\alpha}$  w widmie G/CeO<sub>2</sub> (~5 tys. zliczeń  $300\text{ s}^{-1}$ ) i linii analitycznej Al  $K_{\alpha}$  w widmie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (~300 tys. zliczeń  $300\text{ s}^{-1}$ ).

## 7.1. Badanie wpływu pH na proces adsorpcji wybranych jonów metali

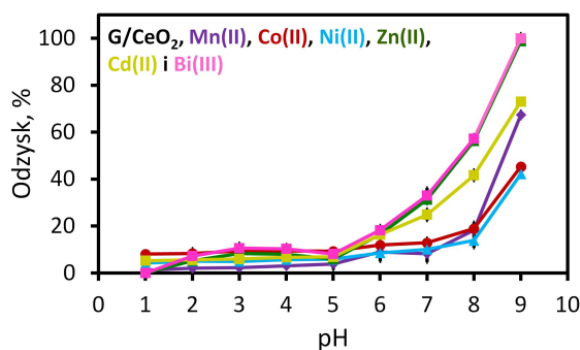
pH jest jednym z najważniejszych parametrów w procesie adsorpcji jonów metali przez sorbenty. W środowisku wodnym jony metali występują w różnych formach specjacyjnych: w formie zdysocjowanej (np. HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) lub w formie niezdisocjowanej (np. H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>). Ponadto, w środowisku wodnym wiązania chemiczne w grupach funkcyjnych sorbentów ulegają protonowaniu lub deprotonowaniu wpływając istotnie na proces adsorpcji analitów. W środowisku zasadowym należy się liczyć z procesami strącania i/lub współstrącania analitów.

Wpływ pH na adsorpcję wybranych analitów badano w szerokim zakresie od 1,0 do 9,0. Wyniki badań wpływu pH na adsorpcję jonów metali na G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO przedstawiono odpowiednio na **rys. 7.1.1 - 7.1.4** i w **Tablicach 7.1.1 - 7.1.4**.



c)

d)



e)

**Rys. 7.1.1.** Wyniki badania wpływu pH na adsorpcję jonów metali na G/CeO<sub>2</sub>, n = 3.

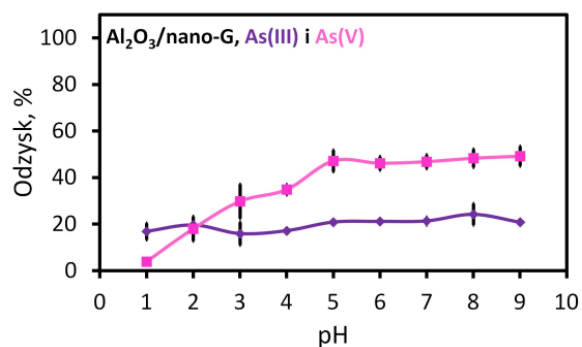
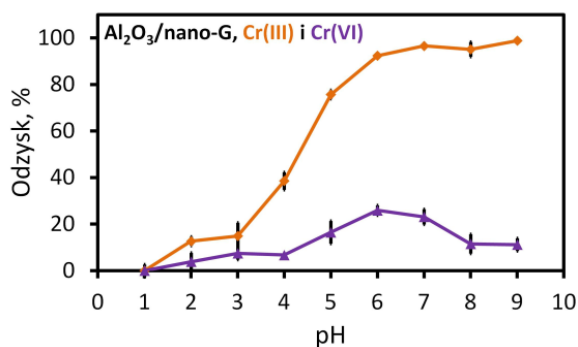
**Warunki:** m<sub>G/CeO<sub>2</sub></sub> = 1 mg, C<sub>analitu</sub> = 250 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 90 min, pomiar ICP-OES.

**Tablica 7.1.1 a.** Wyniki wpływu pH na adsorpcję Cr(III), Cr(VI), As(III), As(V), Se(IV), Se(VI), Cu(II), Pb(II) na G/CeO<sub>2</sub>, n = 3.

| pH | Odzysk, % ± RSD   |            |            |                   |                   |           |                   |                    |
|----|-------------------|------------|------------|-------------------|-------------------|-----------|-------------------|--------------------|
|    | Cr(III)           | Cr(VI)     | As(III)    | As(V)             | Se(IV)            | Se(VI)    | Cu(II)            | Pb(II)             |
| 1  | 15,1 ± 2,6        | 13,5 ± 0,6 | 27,9 ± 2,7 | 48,4 ± 1,6        | 70,9 ± 2,2        | 3,0 ± 0,3 | 7,9 ± 3,4         | 2,2 ± 4,4          |
| 2  | 20,7 ± 6,9        | 15,7 ± 0,9 | 39,4 ± 2,4 | 70,4 ± 2,1        | 89,2 ± 4,0        | 7,6 ± 0,6 | 12,3 ± 0,9        | 3,1 ± 0,4          |
| 3  | 28,2 ± 1,5        | 22,3 ± 1,0 | 46,9 ± 2,5 | 87,6 ± 3,9        | <b>95,1 ± 4,0</b> | 4,0 ± 0,2 | 14,0 ± 0,8        | 4,8 ± 0,6          |
| 4  | 52,4 ± 1,0        | 31,4 ± 0,6 | 49,4 ± 2,8 | <b>92,2 ± 3,5</b> | 94,8 ± 4,2        | 4,6 ± 0,6 | 14,5 ± 1,0        | 15,6 ± 0,5         |
| 5  | 83,9 ± 0,7        | 38,2 ± 0,7 | 59,0 ± 3,4 | 78,4 ± 3,0        | 85,0 ± 3,9        | 4,2 ± 0,1 | 40,1 ± 1,4        | 77,5 ± 2,5         |
| 6  | <b>97,0 ± 0,9</b> | 21,1 ± 0,9 | 63,3 ± 3,6 | 63,0 ± 3,4        | 72,0 ± 3,5        | 0,0 ± 0,6 | <b>94,6 ± 2,9</b> | <b>100,0 ± 0,5</b> |
| 7  | 96,4 ± 1,3        | 12,1 ± 1,3 | 63,8 ± 2,9 | 56,3 ± 2,1        | 58,7 ± 3,2        | 1,0 ± 0,2 | 100,0 ± 3,9       | 100,0 ± 0,4        |
| 8  | 97,4 ± 0,3        | 10,7 ± 0,3 | 61,3 ± 3,2 | 56,6 ± 1,8        | 60,1 ± 2,0        | 0,0 ± 0,1 | 100,0 ± 4,0       | 100,0 ± 0,3        |
| 9  | 98,9 ± 3,4        | 7,2 ± 2,4  | 64,3 ± 3,2 | 45,6 ± 1,7        | 52,5 ± 2,0        | 0,0 ± 0,1 | 100,0 ± 4,0       | 100,0 ± 0,6        |

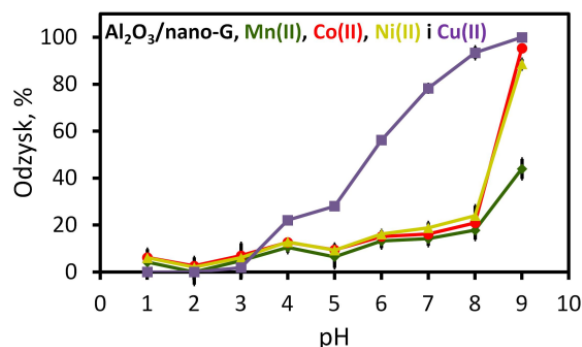
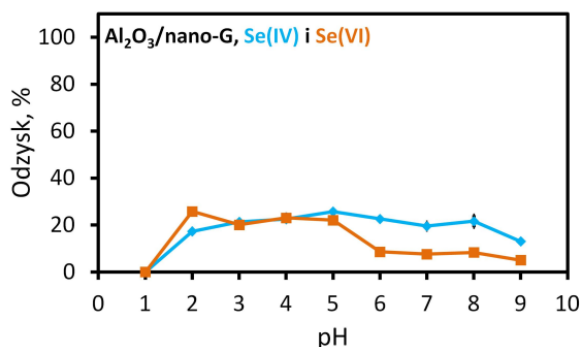
**Tablica 7.1.1 b.** Wyniki wpływu pH na adsorpcję Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) i Bi(III) na G/CeO<sub>2</sub>, n = 3.

| pH | Odzysk, % ± RSD |            |            |            |            |             |
|----|-----------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
|    | Mn(II)          | Co(II)     | Ni(II)     | Zn(II)     | Cd(II)     | Bi(III)     |
| 1  | 1,2 ± 0,8       | 8,1 ± 0,1  | 4,2 ± 0,1  | 0,0 ± 0,1  | 5,3 ± 0,6  | 0,0 ± 0,3   |
| 2  | 2,0 ± 0,3       | 8,4 ± 0,7  | 5,1 ± 0,6  | 5,2 ± 0,4  | 5,5 ± 0,9  | 7,2 ± 0,4   |
| 3  | 2,3 ± 0,4       | 9,5 ± 0,8  | 5,0 ± 0,5  | 8,3 ± 0,7  | 6,0 ± 0,2  | 10,6 ± 0,4  |
| 4  | 3,1 ± 0,1       | 9,4 ± 0,8  | 5,7 ± 0,9  | 8,0 ± 0,3  | 6,7 ± 0,3  | 10,3 ± 0,9  |
| 5  | 3,9 ± 0,9       | 9,3 ± 0,3  | 5,9 ± 0,3  | 6,0 ± 0,5  | 6,9 ± 0,2  | 8,2 ± 1,0   |
| 6  | 8,9 ± 0,2       | 11,9 ± 0,6 | 8,6 ± 0,2  | 16,5 ± 0,5 | 16,3 ± 0,1 | 18,3 ± 0,3  |
| 7  | 8,2 ± 0,6       | 12,9 ± 0,4 | 10,1 ± 0,7 | 31,3 ± 0,4 | 24,9 ± 0,7 | 33,0 ± 0,2  |
| 8  | 18,3 ± 0,7      | 18,9 ± 0,1 | 13,9 ± 0,6 | 56,2 ± 0,5 | 41,7 ± 0,4 | 57,3 ± 0,6  |
| 9  | 67,4 ± 0,4      | 45,3 ± 0,3 | 42,2 ± 0,2 | 98,8 ± 0,4 | 73,1 ± 0,5 | 100,0 ± 0,5 |



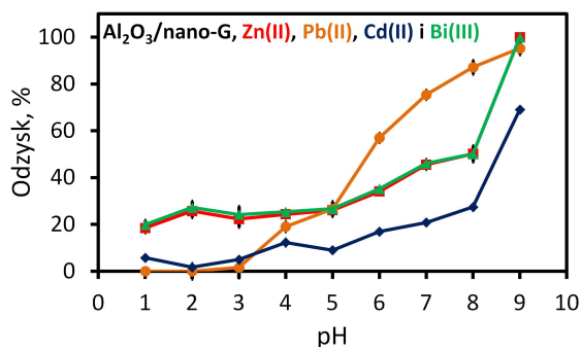
a)

b)



c)

d)



e)

**Rys. 7.1.2.** Wyniki badania wpływu pH na adsorpcję jonów metali na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$ ,  $n = 3$ .

**Warunki:**  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}} = 1 \text{ mg}$ ,  $C_{\text{analitu}} = 250 \text{ ng mL}^{-1}$ ,  $V_{\text{próbki}} = 25 \text{ mL}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{mieszania}} = 90 \text{ min}$ , pomiar ICP-OES.

**Tablica 7.1.2 a.**

Wyniki wpływu pH na adsorpcję Cr(III), Cr(VI), As(III), As(V), Se(IV) i Se(VI) na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$ ,  $n = 3$ .

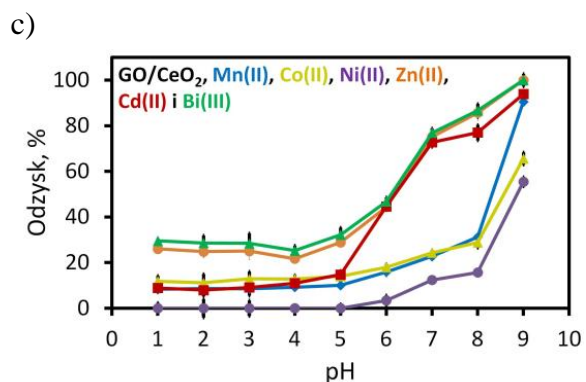
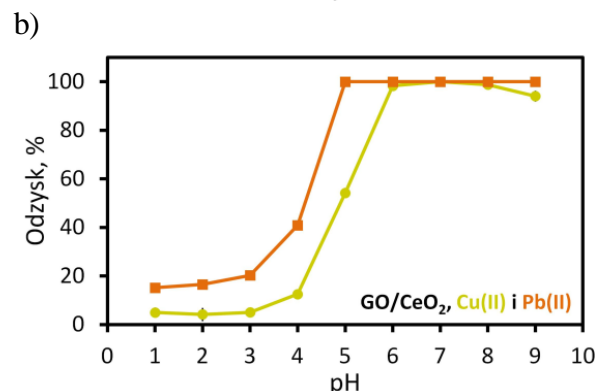
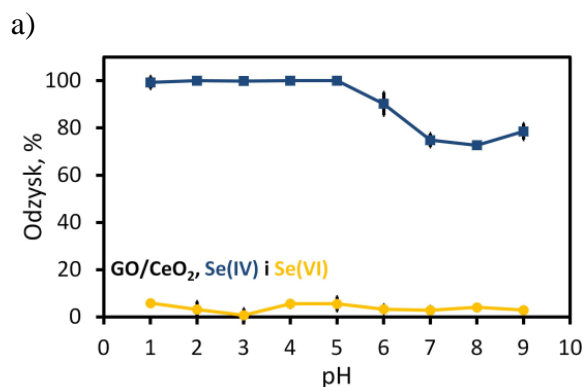
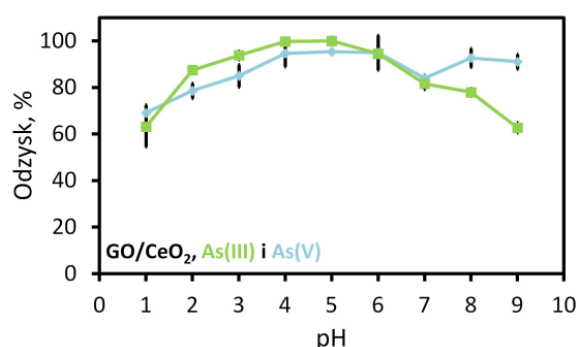
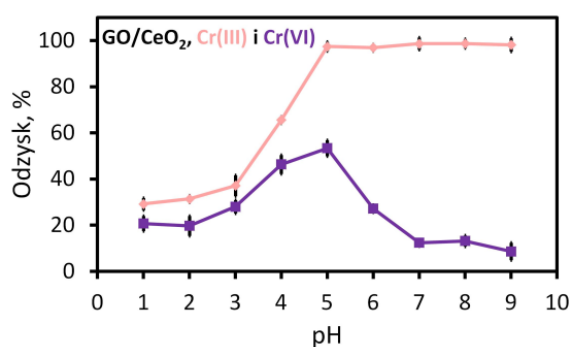
| pH  | Odzysk, % $\pm$ RSD              |                |                |                |                |                |
|-----|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|     | Cr(III)                          | Cr(VI)         | As(III)        | As(V)          | Se(IV)         | Se(VI)         |
| 1   | 0,0 $\pm$ 1,7                    | 0,0 $\pm$ 2,7  | 16,9 $\pm$ 3,6 | 3,9 $\pm$ 1,1  | 0,0 $\pm$ 1,6  | 0,0 $\pm$ 1,1  |
| 2   | 15,7 $\pm$ 1,9                   | 3,8 $\pm$ 3,9  | 19,6 $\pm$ 3,3 | 18,0 $\pm$ 5,3 | 17,3 $\pm$ 1,3 | 25,8 $\pm$ 1,3 |
| 3   | 17,3 $\pm$ 5,7                   | 7,5 $\pm$ 2,7  | 15,9 $\pm$ 4,9 | 29,8 $\pm$ 7,4 | 21,4 $\pm$ 0,9 | 20,1 $\pm$ 1,4 |
| 4   | 38,0 $\pm$ 3,7                   | 6,7 $\pm$ 0,7  | 17,2 $\pm$ 0,1 | 34,9 $\pm$ 2,3 | 22,5 $\pm$ 0,1 | 23,1 $\pm$ 2,2 |
| 5   | 77,6 $\pm$ 1,9                   | 16,5 $\pm$ 4,9 | 20,9 $\pm$ 0,6 | 47,2 $\pm$ 4,7 | 25,7 $\pm$ 0,6 | 22,1 $\pm$ 1,7 |
| 6   | 88,7 $\pm$ 0,1                   | 25,9 $\pm$ 2,1 | 21,2 $\pm$ 0,3 | 46,2 $\pm$ 2,9 | 22,6 $\pm$ 0,3 | 8,6 $\pm$ 0,9  |
| 6,5 | <b>93,7 <math>\pm</math> 1,3</b> | 24,5 $\pm$ 3,3 | -              | -              | -              | -              |
| 7   | 97,6 $\pm$ 3,2                   | 23,1 $\pm$ 4,2 | 23,1 $\pm$ 1,7 | 47,3 $\pm$ 3,0 | 20,5 $\pm$ 1,7 | 8,1 $\pm$ 1,0  |
| 8   | 96,3 $\pm$ 0,7                   | 11,5 $\pm$ 2,7 | 24,2 $\pm$ 4,6 | 48,3 $\pm$ 4,0 | 21,7 $\pm$ 2,6 | 8,3 $\pm$ 2,0  |
| 9   | 99,2 $\pm$ 0,7                   | 11,2 $\pm$ 2,7 | 20,8 $\pm$ 0,1 | 49,2 $\pm$ 4,3 | 13,1 $\pm$ 0,1 | 5,1 $\pm$ 1,3  |



**Tablica 7.1.2 b.**

Wyniki wpływu pH na adsorpcję Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) i Bi(III) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, n=3.

| pH | Odzysk, % ± RSD |            |            |             |             |            |            |             |
|----|-----------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|
|    | Mn(II)          | Co(II)     | Ni(II)     | Cu(II)      | Zn(II)      | Cd(II)     | Pb(II)     | Bi(III)     |
| 1  | 4,2 ± 1,1       | 6,2 ± 3,6  | 6,1 ± 2,4  | 0,0 ± 1,6   | 18,5 ± 2,0  | 5,7 ± 1,1  | 0,0 ± 1,1  | 19,9 ± 2,0  |
| 2  | 0,0 ± 5,3       | 2,6 ± 3,3  | 2,0 ± 4,2  | 0,0 ± 1,3   | 25,7 ± 2,8  | 1,7 ± 1,3  | 0,0 ± 3,3  | 27,2 ± 2,7  |
| 3  | 4,8 ± 7,4       | 6,9 ± 4,9  | 6,1 ± 6,2  | 1,9 ± 0,9   | 22,3 ± 3,6  | 5,0 ± 1,4  | 1,6 ± 4,4  | 24,2 ± 0,5  |
| 4  | 10,5 ± 2,2      | 12,7 ± 0,1 | 12,8 ± 1,2 | 22,1 ± 0,1  | 24,3 ± 0,6  | 12,3 ± 2,2 | 19,1 ± 2,2 | 25,4 ± 1,1  |
| 5  | 6,5 ± 4,7       | 9,4 ± 0,6  | 9,3 ± 2,6  | 28,1 ± 0,6  | 26,1 ± 1,6  | 9,0 ± 1,7  | 26,6 ± 3,2 | 26,7 ± 0,7  |
| 6  | 13,2 ± 2,9      | 15,1 ± 0,3 | 16,2 ± 1,6 | 56,2 ± 0,3  | 34,1 ± 1,0  | 16,9 ± 0,9 | 57,0 ± 1,9 | 35,2 ± 1,1  |
| 7  | 14,2 ± 3,0      | 16,2 ± 1,7 | 18,9 ± 2,3 | 78,3 ± 1,7  | 45,6 ± 2,0  | 20,8 ± 1,0 | 75,4 ± 2,0 | 46,1 ± 0,7  |
| 8  | 17,8 ± 3,9      | 20,9 ± 4,6 | 24,0 ± 4,3 | 93,4 ± 2,6  | 50,2 ± 3,5  | 27,4 ± 2,0 | 87,2 ± 3,0 | 50,1 ± 0,3  |
| 9  | 44,0 ± 4,3      | 95,4 ± 0,1 | 88,6 ± 2,2 | 100,0 ± 0,1 | 100,0 ± 1,1 | 69,1 ± 1,3 | 95,3 ± 2,8 | 100,0 ± 1,2 |



e)

**Rys. 7.1.3.** Wyniki badania wpływu pH na adsorpcję jonów metali na GO/CeO<sub>2</sub> n = 3.

**Warunki:** m<sub>GO/CeO<sub>2</sub></sub> = 1 mg, C<sub>analitu</sub> = 250 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 90 min, pomiar ICP-OES.

**Tablica 7.1.3 a.**

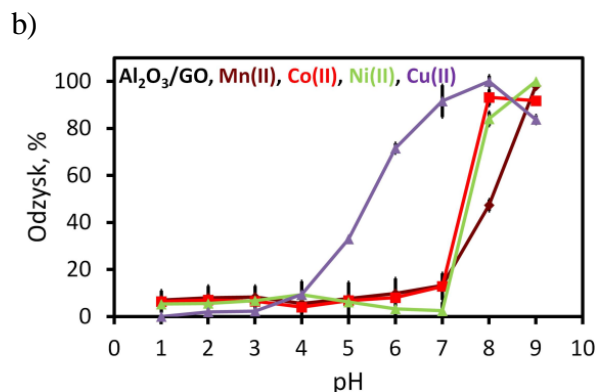
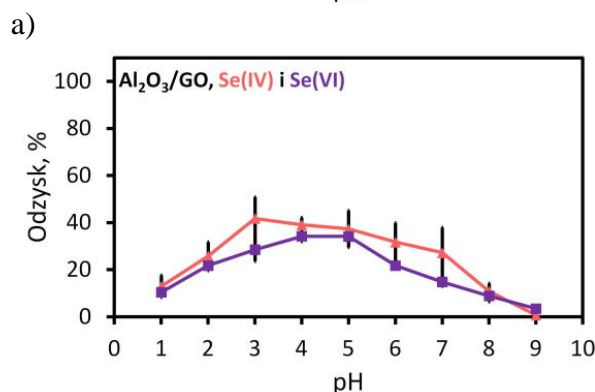
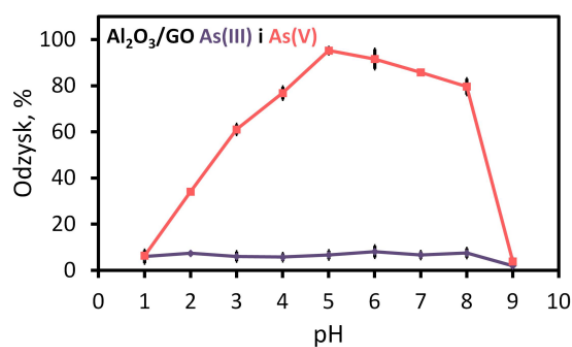
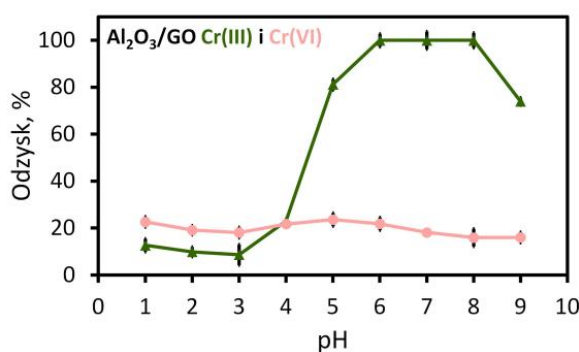
Wyniki wpływu pH na adsorpcję Cr(III), Cr(VI), As(III), As(V), Se(IV), Se(VI), Cu(II) i Pb(II) na GO/CeO<sub>2</sub>, n = 3.

| pH | Odzysk, % ± RSD |            |            |             |             |           |             |             |
|----|-----------------|------------|------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
|    | Cr(III)         | Cr(VI)     | As(III)    | As(V)       | Se(IV)      | Se(VI)    | Cu(II)      | Pb(II)      |
| 1  | 29,2 ± 2,0      | 20,7 ± 1,8 | 69,1 ± 7,2 | 63,1 ± 2,2  | 97,7 ± 1,8  | 3,7 ± 0,1 | 5,0 ± 0,8   | 15,2 ± 0,4  |
| 2  | 31,4 ± 0,5      | 19,7 ± 3,6 | 78,6 ± 0,5 | 87,4 ± 2,3  | 100,0 ± 0,4 | 2,5 ± 2,6 | 4,2 ± 0,1   | 16,5 ± 0,1  |
| 3  | 37,2 ± 3,5      | 28,0 ± 1,4 | 85,0 ± 0,7 | 93,8 ± 3,8  | 100,0 ± 0,5 | 0,4 ± 2,4 | 5,0 ± 0,7   | 20,2 ± 0,3  |
| 4  | 65,6 ± 0,2      | 46,3 ± 1,8 | 94,7 ± 0,6 | 99,8 ± 3,4  | 100,0 ± 0,5 | 4,8 ± 0,5 | 12,5 ± 0,7  | 40,9 ± 0,6  |
| 5  | 97,5 ± 1,9      | 53,4 ± 2,1 | 95,4 ± 0,4 | 100,0 ± 0,4 | 100,0 ± 0,3 | 5,0 ± 2,5 | 54,2 ± 0,3  | 100,0 ± 0,7 |
| 6  | 96,9 ± 0,8      | 27,2 ± 0,7 | 95,0 ± 7,5 | 94,5 ± 0,7  | 88,9 ± 3,2  | 1,7 ± 1,8 | 98,3 ± 0,4  | 100,0 ± 0,1 |
| 7  | 98,7 ± 2,2      | 12,4 ± 0,3 | 84,0 ± 1,6 | 81,6 ± 0,5  | 74,0 ± 1,9  | 0,3 ± 0,9 | 100,0 ± 0,8 | 100,0 ± 0,1 |
| 8  | 98,7 ± 0,7      | 13,2 ± 0,5 | 92,7 ± 0,8 | 77,9 ± 2,8  | 73,0 ± 0,6  | 0,7 ± 0,6 | 98,8 ± 0,3  | 100,0 ± 0,2 |
| 9  | 98,1 ± 2,2      | 8,6 ± 2,0  | 91,1 ± 1,5 | 62,8 ± 1,8  | 79,5 ± 2,2  | 0,5 ± 0,8 | 94,1 ± 0,1  | 100,0 ± 0,4 |

**Tablica 7.1.3 b.**

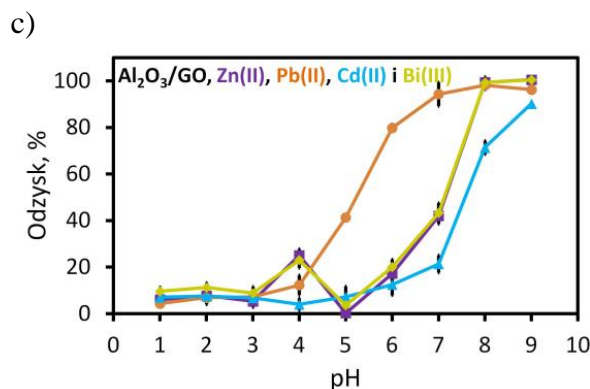
Wyniki wpływu pH na adsorpcję Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) i Bi(III) na GO/CeO<sub>2</sub>, n = 3.

| pH | Odzysk, % ± RSD |            |            |             |            |             |
|----|-----------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
|    | Mn(II)          | Co(II)     | Ni(II)     | Zn(II)      | Cd(II)     | Bi(III)     |
| 1  | 8,3 ± 1,7       | 11,8 ± 2,4 | 0,0 ± 2,4  | 26,0 ± 2,0  | 8,9 ± 2,0  | 29,6 ± 1,1  |
| 2  | 8,6 ± 3,2       | 11,2 ± 3,9 | 0,0 ± 4,1  | 24,8 ± 2,7  | 8,0 ± 2,8  | 28,6 ± 3,3  |
| 3  | 8,5 ± 4,1       | 13,0 ± 3,2 | 0,0 ± 3,5  | 25,0 ± 3,6  | 9,1 ± 3,6  | 28,4 ± 4,4  |
| 4  | 9,2 ± 1,1       | 12,8 ± 1,8 | 0,0 ± 1,7  | 21,7 ± 1,1  | 11,0 ± 0,6 | 25,3 ± 2,2  |
| 5  | 10,0 ± 1,7      | 14,1 ± 2,4 | 0,0 ± 2,0  | 28,9 ± 1,7  | 14,7 ± 1,6 | 32,2 ± 3,2  |
| 6  | 15,9 ± 2,3      | 18,0 ± 1,4 | 3,4 ± 2,4  | 44,4 ± 1,0  | 44,6 ± 1,0 | 46,8 ± 1,9  |
| 7  | 22,8 ± 0,8      | 24,4 ± 1,3 | 12,4 ± 0,1 | 75,2 ± 1,8  | 72,7 ± 2,0 | 76,9 ± 2,0  |
| 8  | 31,2 ± 1,3      | 28,8 ± 2,4 | 15,7 ± 0,4 | 85,7 ± 3,3  | 77,0 ± 3,4 | 86,7 ± 3,0  |
| 9  | 90,5 ± 1,1      | 65,6 ± 2,7 | 55,5 ± 2,1 | 100,0 ± 1,2 | 93,9 ± 1,1 | 100,0 ± 2,8 |



d)





e)

**Rys. 7.1.4.** Wyniki badania wpływu pH na adsorpcję jonów metali na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$   $n = 3$ .

**Warunki:**  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}} = 1 \text{ mg}$ ,  $C_{\text{analitu}} = 250 \text{ ng mL}^{-1}$ ,  $V_{\text{próbki}} = 25 \text{ mL}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{mieszania}} = 90 \text{ min}$ , pomiar ICP-OES.

**Tablica 7.1.4 a.**

Wyniki wpływu pH na adsorpcję Cr(III), Cr(VI), As(III), As(V), Se(IV) i Se(VI) na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ,  $n=3$ .

| pH | Odzysk, % $\pm$ RSD |                |               |                |                 |                |
|----|---------------------|----------------|---------------|----------------|-----------------|----------------|
|    | Cr(III)             | Cr(VI)         | As(III)       | As(V)          | Se(IV)          | Se(VI)         |
| 1  | 12,7 $\pm$ 2,8      | 23,6 $\pm$ 1,2 | 6,0 $\pm$ 0,8 | 6,3 $\pm$ 0,4  | 13,0 $\pm$ 4,7  | 10,4 $\pm$ 0,7 |
| 2  | 9,9 $\pm$ 1,1       | 19,1 $\pm$ 0,9 | 7,4 $\pm$ 0,6 | 34,1 $\pm$ 0,7 | 25,7 $\pm$ 6,0  | 21,8 $\pm$ 1,1 |
| 3  | 8,6 $\pm$ 3,4       | 18,1 $\pm$ 1,4 | 6,1 $\pm$ 2,7 | 61,1 $\pm$ 2,0 | 41,7 $\pm$ 9,1  | 28,5 $\pm$ 4,9 |
| 4  | 23,0 $\pm$ 1,0      | 23,7 $\pm$ 1,1 | 5,7 $\pm$ 2,5 | 76,9 $\pm$ 2,8 | 39,1 $\pm$ 3,2  | 34,2 $\pm$ 2,2 |
| 5  | 81,2 $\pm$ 0,9      | 25,6 $\pm$ 1,9 | 6,7 $\pm$ 2,6 | 92,3 $\pm$ 0,4 | 37,3 $\pm$ 7,8  | 34,2 $\pm$ 1,2 |
| 6  | 100,0 $\pm$ 2,8     | 23,8 $\pm$ 2,0 | 8,1 $\pm$ 3,0 | 87,6 $\pm$ 4,0 | 31,7 $\pm$ 8,2  | 21,7 $\pm$ 1,0 |
| 7  | 100,0 $\pm$ 3,9     | 18,2 $\pm$ 0,9 | 6,7 $\pm$ 2,5 | 83,8 $\pm$ 0,7 | 27,3 $\pm$ 10,1 | 14,8 $\pm$ 1,8 |
| 8  | 100,0 $\pm$ 3,0     | 16,0 $\pm$ 2,9 | 7,5 $\pm$ 2,5 | 79,7 $\pm$ 2,9 | 10,9 $\pm$ 3,4  | 8,9 $\pm$ 2,4  |
| 9  | 73,9 $\pm$ 0,8      | 16,0 $\pm$ 1,3 | 2,0 $\pm$ 0,7 | 3,9 $\pm$ 0,3  | 0,7 $\pm$ 1,3   | 3,5 $\pm$ 0,6  |

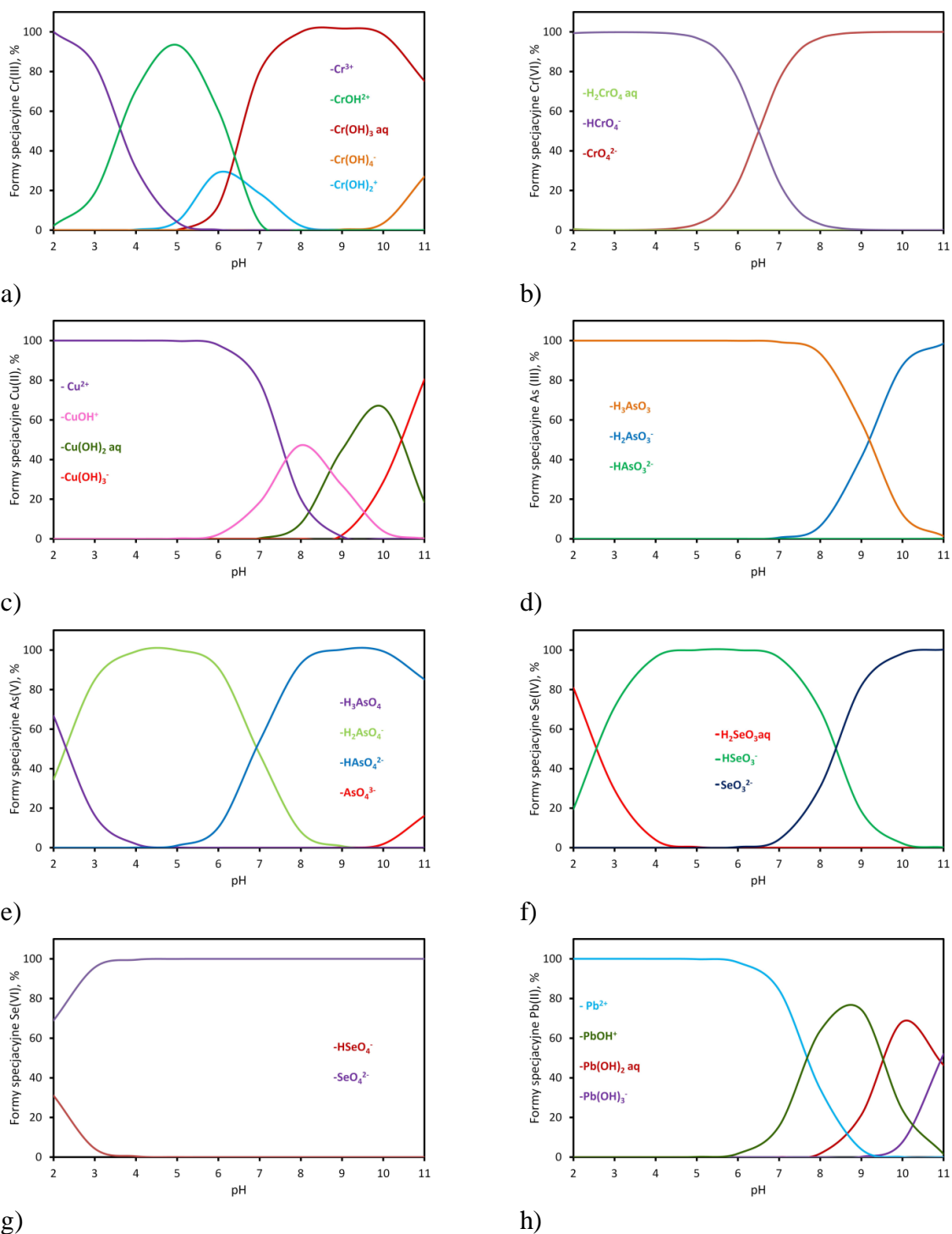
**Tablica 7.1.4 b.**

Wyniki wpływu pH na adsorpcję Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) i Bi(III) na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ,  $n=3$ .

| pH | Odzysk, % $\pm$ RSD |                |                 |                 |                 |                |                |                 |
|----|---------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
|    | Mn(II)              | Co(II)         | Ni(II)          | Cu(II)          | Zn(II)          | Cd(II)         | Pb(II)         | Bi(III)         |
| 1  | 7,0 $\pm$ 0,7       | 6,4 $\pm$ 4,7  | 5,3 $\pm$ 2,7   | 0,0 $\pm$ 0,7   | 6,0 $\pm$ 0,3   | 4,3 $\pm$ 2,7  | 7,1 $\pm$ 0,5  | 9,6 $\pm$ 1,8   |
| 2  | 8,0 $\pm$ 1,0       | 7,0 $\pm$ 6,0  | 5,6 $\pm$ 3,6   | 2,0 $\pm$ 0,1   | 7,8 $\pm$ 0,1   | 6,8 $\pm$ 3,6  | 7,5 $\pm$ 0,1  | 11,2 $\pm$ 2,1  |
| 3  | 8,3 $\pm$ 4,8       | 6,5 $\pm$ 3,1  | 6,8 $\pm$ 4,0   | 2,3 $\pm$ 1,7   | 5,3 $\pm$ 0,8   | 7,3 $\pm$ 4,0  | 6,8 $\pm$ 1,3  | 8,8 $\pm$ 2,8   |
| 4  | 5,6 $\pm$ 2,2       | 4,0 $\pm$ 3,2  | 9,3 $\pm$ 2,7   | 9,4 $\pm$ 5,7   | 25,0 $\pm$ 2,8  | 12,3 $\pm$ 2,7 | 4,0 $\pm$ 4,3  | 23,0 $\pm$ 3,4  |
| 5  | 7,7 $\pm$ 1,2       | 6,8 $\pm$ 7,8  | 6,2 $\pm$ 4,5   | 33,0 $\pm$ 0,7  | 0,3 $\pm$ 0,4   | 41,3 $\pm$ 4,5 | 7,3 $\pm$ 0,5  | 3,6 $\pm$ 2,8   |
| 6  | 9,8 $\pm$ 0,9       | 8,1 $\pm$ 8,2  | 3,3 $\pm$ 4,6   | 71,6 $\pm$ 2,1  | 17,2 $\pm$ 1,0  | 79,8 $\pm$ 4,6 | 12,5 $\pm$ 1,6 | 20,1 $\pm$ 3,3  |
| 7  | 13,2 $\pm$ 1,8      | 12,8 $\pm$ 5,6 | 2,5 $\pm$ 3,7   | 91,6 $\pm$ 6,8  | 42,0 $\pm$ 3,4  | 94,3 $\pm$ 3,7 | 21,4 $\pm$ 5,1 | 43,3 $\pm$ 4,3  |
| 8  | 47,4 $\pm$ 2,4      | 93,2 $\pm$ 3,4 | 84,1 $\pm$ 2,9  | 100,0 $\pm$ 2,4 | 99,3 $\pm$ 1,2  | 98,2 $\pm$ 2,9 | 71,4 $\pm$ 1,8 | 99,3 $\pm$ 2,4  |
| 9  | 98,1 $\pm$ 0,8      | 91,7 $\pm$ 1,3 | 100,0 $\pm$ 1,0 | 83,8 $\pm$ 1,8  | 100,0 $\pm$ 0,9 | 96,3 $\pm$ 1,0 | 90,2 $\pm$ 1,3 | 100,0 $\pm$ 1,1 |

Z przeprowadzonych badań wpływu pH na adsorpcję analitów przez zsyntezowane nanokompozyty wynika, że  $\text{G}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{GO}/\text{CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  wykazują właściwości adsorpcyjne zarówno w stosunku do anionowych (As(V), Se(IV)) jak i kationowych (Cr(III), Cu(II), Pb(II)) form wybranych pierwiastków.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$  charakteryzuje się wysoką selektywnością w stosunku do Cr(III).

Znając formy specjacyjne jonów metali w roztworach wodnych o danym pH oraz wartość zerowego ładunku powierzchniowego złoża ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$  – *point of zero charge*) można określić rodzaj oddziaływania pomiędzy jonami metali i sorbentem. **Rys. 7.1.5 a - h** przedstawia formy specjacyjne Cr(III), Cr(VI), Cu(II), As(III), As(V), Se(IV), Se(VI) i Pb(II) w roztworach wodnych w zależności od pH (zakres 2 – 11), które sporządzono z wykorzystaniem danych z programu Visual Minteq 3.1 [269].



**Rys. 7.1.5.** Formy specjacyjne jonów Cr(III) (a), Cr(VI) (b), Cu(II) (c), As(III) (d), As(V) (e), Se(IV) (f), Se(VI) (g) i Pb(II) (h) w zależności od pH.

Wyniki przeprowadzonych badań pokazały, że zsyntezowane nanokompozyty wykazują wysokie właściwości adsorpcyjne w stosunku do anionowych form metali takich jak: As(V) i Se(IV). Jony As(V) są adsorbowane przez G/CeO<sub>2</sub> w pH 4 z 92 % odzyskiem, przez GO/CeO<sub>2</sub> w pH 5 z 100 % odzyskiem i przez Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO w pH 5 z 92 % odzyskiem. Poniżej pH 4 i powyżej pH 5, adsorpcja jonów As(V) przez nanokompozyty nie jest zadowalająca, a wartości odzysków są na średnich i niskich poziomach (tj. poniżej 80 %). Jony As(III) adsorbowane są jedynie na poziomie 50 % lub 7 % odpowiednio na G/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO. Tylko nanokompozyt GO/CeO<sub>2</sub> wykazuje wysokie właściwości adsorpcyjne zarówno w stosunku do As(V) jak również do As(III). W pH 5,0 jony As(V) (jako H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>; **rys. 7.1.5 e**) i As(III) (jako H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>; **rys. 7.1.5 d**) są adsorbowane przez GO/CeO<sub>2</sub> odpowiednio na poziomie 95 i 100 %. Zsyntezowane nanokompozyty G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> wykazują również właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów Se(IV) (odzysk w zakresie 92 – 100 %) w pH 3. W tych samych warunkach jony Se(VI) (odzysk ≤ 4%) pozostają w roztworze wodnym. Daje to podstawy do przeprowadzenia analizy specjacyjnej tego pierwiastka. W oparciu o **rys. 7.1.5 f**, można stwierdzić, że jony Se(IV) są adsorbowane przez G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> w formie H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> lub/i HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Zgodnie z danymi literaturowymi, można oszacować wartość pHPZC dla G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> (pHPZC ~ 6,0) [270] oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (pHPZC ~ 7,1) [185]. Poniżej wartości pHPZC (pH < pHPZC) powierzchnia sorbentów naładowana jest dodatnio. Przykładowo nanocząstki CeO<sub>2</sub> mogą mieć postać ≡Ce-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> i/lub ≡Ce-OH. G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO adsorbują jony As(V), Se(IV) w wyniku m. in. elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią nanokompozytów, a ujemnie naładowanymi jonami w roztworach wodnych (HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Powyżej wartości pHPZC (pH > pHPZC) powierzchnia nanokompozytów obdarzona jest ładunkiem ujemnym (≡Ce-OH<sup>-</sup>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>). Powstający w środowisku zasadowym (pH ≥ 8) Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (kwas Lewisa) oddziałuje ze zdelokalizowanymi wiązaniami typu II arkuszy tlenku grafenu (zasada Lewisa) [271]. Powstające oddziaływanie pomiędzy kwasem i zasadą Lewisa jest przyczyną braku lub słabego adsorbowania jonów arsenianowych, i chromianowych w wyniku zablokowania grup hydroksylowych pochodzących od Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> [272].

Wyniki badań wpływu pH na adsorpcję Cr(III) pokazały, że najwyższe odzyski (> 90 %) osiągnięto, dla GO/CeO<sub>2</sub> z roztworów o pH = 5, dla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO i G/CeO<sub>2</sub> o pH = 6,0 i dla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G o pH = 6,5. W roztworze wodnym o pH 5,0, jony Cr(III) są adsorbowane przez GO/CeO<sub>2</sub> głównie jako CrOH<sup>2+</sup> (**rys. 7.1.5 a**). W pH 6,0 – 6.5 jony Cr(III) są adsorbowane przez G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G jako CrOH<sup>2+</sup> lub/i Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Jony Cu(II) z maksymalnymi odzyskami (> 94 %) adsorbowane są przez G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> z roztworów o pH 6,0. Natomiast maksymalne wartości odzysków (100 %) jonów Pb(II) odnotowano dla G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> odpowiednio w pH 6,0 i 5,0. Jony Cu(II) i Pb(II) są adsorbowane jako Cu<sup>2+</sup> (**rys. 7.1.5 c**) i Pb<sup>2+</sup> (**rys. 7.2.5 h**). Powyżej pH 6,0 jony Cu(II) i Pb(II) strącają się w postaci wodorotlenków (Cu(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>) i hydroksosoli (CuOH<sup>+</sup>, PbOH<sup>+</sup>). Adsorpcja kationowych form metali (Cr(III), Cu(II) i Pb(II)) przez G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO może zachodzić w wyniku reakcji kompleksowania. Z drugiej strony, adsorpcja kationowych form metali na GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO może być również spowodowana oddziaływaniem elektrostatycznym. Możliwe, że grupy hydroksylowe

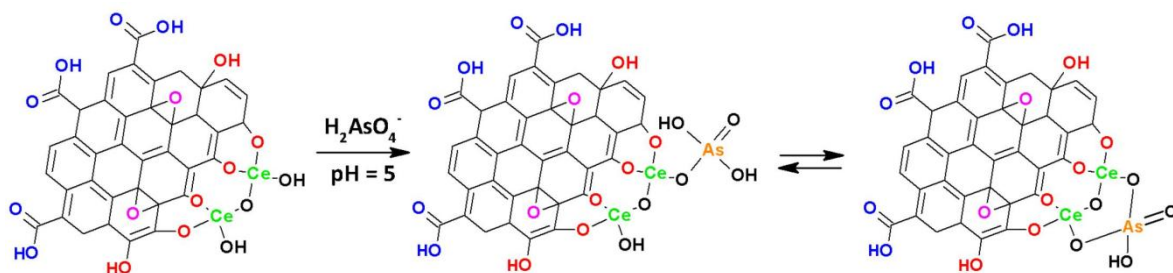
i karboksylowe obecne na powierzchni GO nie przereagowały całkowicie z CeO<sub>2</sub> lub z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i część grup funkcyjnych od GO uczestniczy w adsorpcji kationowych form jonów metali.

W **Tablicy 7.1.5** przedstawiono krótkie podsumowanie dotyczące możliwych reakcji i oddziaływań w procesie adsorpcji wybranych analitów przez G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO.

**Tablica 7.1.5.** Rodzaje możliwych reakcji lub oddziaływań w procesie adsorpcji Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) z G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO.

| Nanokompozyt (pH <sub>PZC</sub> )                | Analit  | pH  | Adsorbowana forma jonu metalu  | Rodzaj reakcji / oddziaływania                       |
|--|---------|-----|--|--|
| G/CeO <sub>2</sub><br>(~6,0)                     | Cr(III) | 6,0 | CrOH <sup>2+</sup> /Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                               | Kompleksowania<br>≡Ce-OH                             |
|  | Cu(II)  | 6,0 | Cu <sup>2+</sup>   | Kompleksowania<br>≡Ce-OH                             |
|  | As(V)   | 4,0 | H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                       | Elektrostatyczne<br>≡Ce-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
|  | Se(IV)  | 3,0 | H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> /HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                    | Elektrostatyczne<br>≡Ce-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
|  | Pb(II)  | 6,0 | Pb <sup>2+</sup>   | Kompleksowania<br>≡Ce-OH                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /nano-G<br>(~7,1) | Cr(III) | 6,5 | CrOH <sup>2+</sup> /Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>ew. Cr(OH) <sub>3</sub> aq | Kompleksowania<br>≡Al-OH                             |
| GO/CeO <sub>2</sub><br>(~6,0)                    | Cr(III) | 5,0 | CrOH <sup>2+</sup>   | Elektrostatyczne<br>-O- lub -COO <sup>-</sup> od GO  |
|  | Cu(II)  | 6,0 | Cu <sup>2+</sup>   | Elektrostatyczne<br>-O- lub -COO <sup>-</sup> od GO  |
|  | As(V)   | 5,0 | H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                       | Elektrostatyczne<br>≡Ce-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
|  | Se(IV)  | 3,0 | H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> /HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                    | Elektrostatyczne<br>≡Ce-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
|  | Pb(II)  | 5,0 | Pb <sup>2+</sup>   | Elektrostatyczne<br>-O- lub -COO <sup>-</sup> od GO  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO<br>(~7,1)     | Cr(III) | 6,0 | CrOH <sup>2+</sup> /Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                               | Elektrostatyczne<br>-O- lub -COO <sup>-</sup> od GO  |
|  | As(V)   | 5,0 | H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                       | Elektrostatyczne<br>≡Al-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> |

Na **rys. 7.1.6** przedstawiono przykładową adsorpcję jonów As(V) na GO/CeO<sub>2</sub> w pH 5,0.



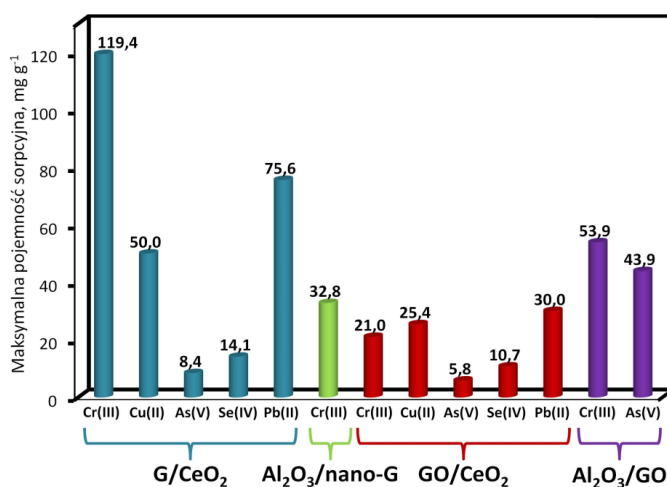
**Rys. 7.1.6.** Schemat adsorpcji jonów  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  na  $\text{GO}/\text{CeO}_2$ .

## 7.2. Maksymalne pojemności sorpcyjne

Maksymalne pojemności sorpcyjne zsyntezowanych nanokompozytów w stosunku do  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{As}(\text{V})$ ,  $\text{Se}(\text{IV})$  i  $\text{Pb}(\text{II})$  obliczono w oparciu model izotermi Langmuira [273, 274]. Wyznaczono również izotermi adsorpcji w oparciu o model Freundlicha [275].

Tok postępowania wyznaczania maksymalnych pojemności sorpcyjnych nanokompozytów w stosunku do  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{As}(\text{V})$ ,  $\text{Se}(\text{IV})$  i  $\text{Pb}(\text{II})$  w optymalnych wartościach pH przebiegał następująco: do wody dodano 1 mg odważonego nanokompozytu i próbkę dyspergowano (15 min lub 30 min) w łaźni ultradźwiękowej. Do kolejnych zlewek zawierających zawiesinę nanokompozytu dodawano wrastające stężenia analitów ( $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  -  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Końcowa objętość próbek wynosiła 25 mL. Za pomocą roztworów  $\text{HNO}_3$  i  $\text{NH}_3\text{aq}$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$  -  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) ustalono rządadaną wartość pH. Próbki mieszano 90 minut na mieszadle magnetycznym i przesączano pod zmniejszonym ciśnieniem na filtry nitrocelulozowym o średnicy porów  $0,45 \mu\text{m}$  zbierając przesącz do analizy ICP-OES. Pomiędzy sączeniami spiek, komin szklany i probówka do zbierania przesączy były przemywane kwasem  $\text{HNO}_3$  o stęż.  $1 \text{ mol L}^{-1}$  w celu uniknięcia sumowania stężeń.

Maksymalne pojemności sorpcyjne zsyntezowanych nanokompozytów w stosunku do  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{As}(\text{V})$ ,  $\text{Se}(\text{IV})$  i  $\text{Pb}(\text{II})$  przedstawiono na wykresie słupkowym na **rys. 7.2.1**.



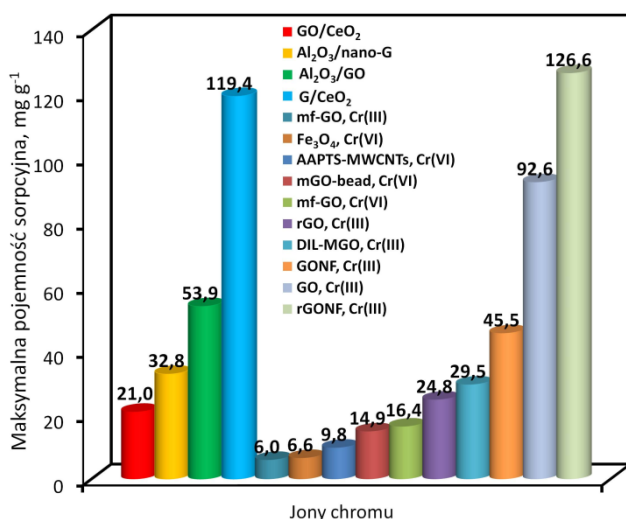
**Rys. 7.2.1.** Maksymalne pojemności sorpcyjne zsyntezowanych nanokompozytów w stosunku do adsorbowanych jonów metali w oparciu o model izotermi Langmuira ( $m_{\text{nanokompozytu}} = 1 \text{ mg}$ ,  $V_{\text{próbki}} = 25 \text{ mL}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{mieszania}} = 90 \text{ min}$ , pomiar ICP-OES).

G/CeO<sub>2</sub> charakteryzuje się najwyższą wartością maksymalnej pojemności sorpcyjnej w stosunku do jonów Cr(III) wśród wszystkich zsyntezowanych nanokompozytów (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO). Maksymalna pojemność sorpcyjna G/CeO<sub>2</sub> (119,4 mg g<sup>-1</sup>) w stosunku do jonów Cr(III) jest 2-krotnie wyższa od maksymalnej pojemności sorpcyjnej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (53,9 mg g<sup>-1</sup>), 3,5-krotnie wyższa od pojemności Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (32,8 mg g<sup>-1</sup>) i 5,5-krotnie wyższa od pojemności GO/CeO<sub>2</sub> (21,0 mg g<sup>-1</sup>). Maksymalne pojemności sorpcyjne G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> w stosunku do jonów Cu(II) wynoszą odpowiednio 50,0 mg g<sup>-1</sup> i 25,4 mg g<sup>-1</sup>.

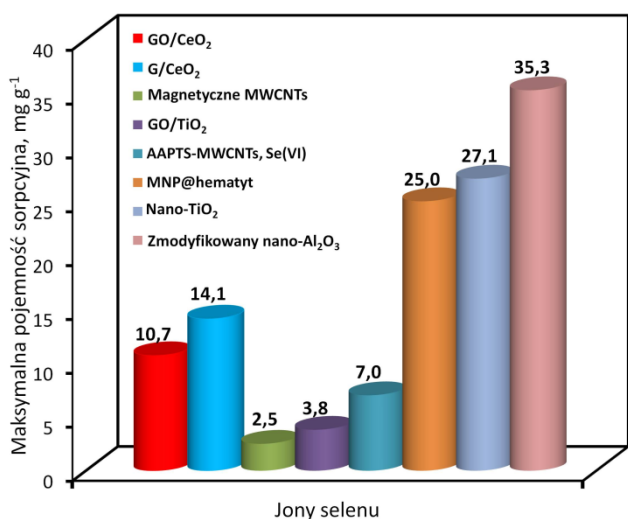
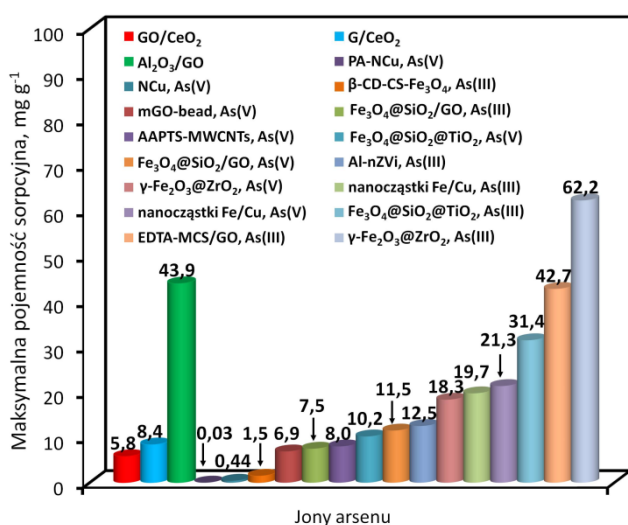
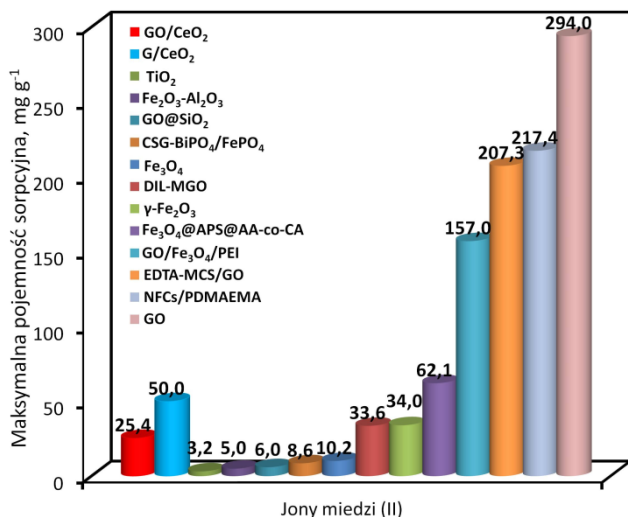
Wśród zsyntezowanych nanokompozytów, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (43,9 mg g<sup>-1</sup>) ma najwyższą wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej w stosunku do jonów As(V), większą 7,5 razy od maksymalnej pojemności GO/CeO<sub>2</sub> (5,8 mg g<sup>-1</sup>) i 5 razy większą od maksymalnej pojemności G/CeO<sub>2</sub> (8,4 mg g<sup>-1</sup>). Maksymalne pojemności sorpcyjne GO/CeO<sub>2</sub> (10,7 mg g<sup>-1</sup>) i G/CeO<sub>2</sub> (14,1 mg g<sup>-1</sup>) w stosunku do Se(IV) są porównywalne. Zdecydowanie wyższe maksymalne pojemności sorpcyjne charakteryzują GO/CeO<sub>2</sub> i G/CeO<sub>2</sub> w stosunku do jonów Pb(II) równe odpowiednio 30,0 mg g<sup>-1</sup> i 75,6 mg g<sup>-1</sup>.

Przeprowadzone badania wyznaczenia maksymalnych pojemności sorpcyjnych G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO w stosunku do Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) potwierdziły, że adsorpcja analitów przez nanokompozyty ma charakter chemisorpcji z powodu lepszego dopasowania do modelu izotermi Langmuira.

Otrzymane wartości maksymalnych pojemności sorpcyjnych zsyntezowanych nanokompozytów G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO w stosunku do jonów chromu, miedzi, arsenu, selenu i ołowiu porównano z innymi nanosorbentami. Wyniki przedstawiono na **rys. 7.2.2**.



**Wyjaśnienie akronimów:** **mf-GO** – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany trietylenotetraaminą [126]; **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** [276]; **AAPTS-MWCNTs** – wielościenne nanorurki węglowe zmodyfikowane 3-(2-aminoetyloamino)propylo-trimetoksylanem [277]; **mGO-bead** – magnetyczny tlenek grafenu w perłach alginianowych [132]; **rGO** [85]; **DIL-MGO** – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany podwójną cieczą jonową [131]; **GONF** – nanokompozyt porowatego tlenku grafenu z odwróconym spinelowo-niklowym ferrytem [109]; **rGONF** – nanokompozyt porowatego zredukowanego tlenku grafenu z odwróconym spinelowo-niklowym ferrytem [230].

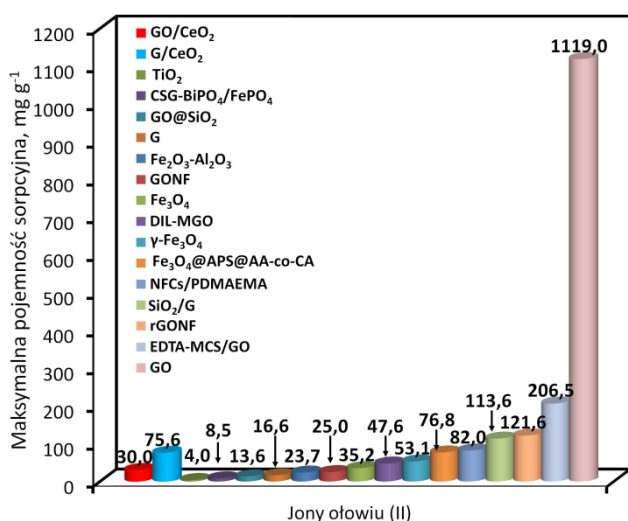


TiO₂ [278]; Fe₂O₃-Al₂O₃ [279]; GO@SiO₂ [123]; CSG-BiPO₄/FePO₄ – żel chitozanu z nanocząstkami fosanu(V) bizmutu(III) i fosforanu(V) żelaza(III) [280]; Fe₃O₄ [281]; DIL-MGO – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany podwójną cieczą jonową [131]; γ-Fe₂O₃ [282]; Fe₃O₄@APS@AA-co-CA – magnetyczne nanocząstki zmodyfikowane 3-aminopropylotrietoksylanem i kopolimerami kwasu akrylowego i kwasu krotonowego [283]; GO/Fe₃O₄/PEI – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany polietylenoiminą [260]; EDTA-MCS/GO – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu i chitozanu zmodyfikowany kwasem etylenodiaminotetraoctowym [252]; NFCs/PDMAEMA – nanoceluloza zmodyfikowana polimerem poli(2-(dimetyloamino)etylowym) [284]; GO [114].

PA-NCu – nanocząstki Cu osadzone na poliamidzie [285]; NCu [285]; β-CD-CS-Fe₃O₄ – nanokompozyt Fe₃O₄ z przyłączonym chitozaniem i zmodyfikowany β-cyklodekstrynami [286]; mGO-bead – magnetyczny tlenek grafenu w perłach alginianowych [132]; Fe₃O₄@SiO₂/GO – tlenek grafenu zmodyfikowany magnetyczną krzemionką [133]; AAPTS-MWCNTs – wielościenne nanorurki węglowe zmodyfikowane 3-(2-aminoetyloamino) propylotrimetoksylanem [277]; Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ [287]; Al-nZVI – nanocząstki żelaza zdyspergowane na tlenku glinu [288]; γ-Fe₂O₃@ZrO₂ [289]; nanocząstki Fe/Cu [290]; EDTA-MCS/GO – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu zmodyfikowany kwasem etylenodiaminotetraoctowym [252].

magnetyczne MWCNTs [291]; GO-TiO₂ [237]; AAPTS-MWCNTs – wielościenne nanorurki węglowe zmodyfikowane 3-(2-aminoetyloamino)propylotrimetoksylanem [277]; MNP@hematyt – magnetyczne nanocząstki zmodyfikowane hematytym [292]; nano-TiO₂ [293]; zmodyfikowany nano-Al₂O₃ – nanocząstki Al₂O₃ zmodyfikowane chlorkiem trimetylometyl-amoniowym [294].





**Rys. 7.2.2.** Porównanie maksymalnych pojemności sorpcyjnych nanorosbentów w stosunku do jonów chromiu, miedzi, asenu, selenu i ołowiu.

Maksymalne pojemności sorpcyjne G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO w stosunku do jonów Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) są wysokie i porównywalne do wartości innych nanosorbentów. G/CeO<sub>2</sub> (119,4 mg g<sup>-1</sup>) i rGONF (126,6 mg g<sup>-1</sup>) mają porównywalne maksymalne pojemności sorpcyjne w stosunku do jonów chromu i wyższe od maksymalnych pojemności sorpcyjnych pozostałych nanosorbentów na **rys. 7.2.2.** Masymalna pojemność sorpcyjna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (53,9 mg g<sup>-1</sup>) w stosunku do jonów Cr(III) jest niższa od maksymalnej pojemności sorpcyjnej GO (92,6 mg g<sup>-1</sup>), lecz nadal wyższa od innych nanosorbentów zamieszczonych na **rys. 7.2.2.** Maksymalne pojemności sorpcyjne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (32,8 mg g<sup>-1</sup>) i GO/CeO<sub>2</sub> (21,0 mg g<sup>-1</sup>) są wyższe od maksymalnych pojemności sorpcyjnych mf-GO (6,0 – 16,4 mg g<sup>-1</sup>), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (6,6 mg g<sup>-1</sup>), AAPTS-MWCNTs (9,8 mg g<sup>-1</sup>), mGO-bead (14,9 mg g<sup>-1</sup>).

Maksymalne pojemności sorpcyjne G/CeO<sub>2</sub> (50,0 mg g<sup>-1</sup>) i GO/CeO<sub>2</sub> (25,4 mg g<sup>-1</sup>) w stosunku do jonów Cu(II) są wyższe od m. in. nanotlenków (3,2 – 10,2 mg g<sup>-1</sup>), GO@SiO<sub>2</sub> (6,0 mg g<sup>-1</sup>) i CSG-BiPO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> (8,6 mg g<sup>-1</sup>). W oparciu o przegląd literaturowy, możliwe jest znalezienie nanosorbentów o wyższych maksymalnych pojemnościach sorpcyjnych m. in. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@APS@AA-co-CA (62,1 mg g<sup>-1</sup>), GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEI (157,0 mg g<sup>-1</sup>), EDTA-MCS/GO (207,3 mg g<sup>-1</sup>), NFCs/PDMAEMA (217,4 mg g<sup>-1</sup>) i GO (294,0 mg g<sup>-1</sup>) od zsyntezowanych nanokompozytów.

Maksymalne pojemności sorpcyjne nanosorbentów w stosunku do jonów arsenowych są w zakresie od 0,03 mg g<sup>-1</sup> (dla PA-NCu) do 62,2 mg g<sup>-1</sup> (dla γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ZrO<sub>2</sub>). Na tle przeglądu literaturowego, maksymalna pojemność sorpcyjna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (43,9 mg g<sup>-1</sup>) w stosunku do jonów As(V) jest wysoka i porównywalna do maksymalnej pojemności sorpcyjnej EDTA-MCS/GO (42,7 mg g<sup>-1</sup>) w stosunku do jonów As(III). Maksymalne pojemności sorpcyjne G/CeO<sub>2</sub> (8,4 mg g<sup>-1</sup>) i GO/CeO<sub>2</sub> (5,8 mg g<sup>-1</sup>) w stosunku do jonów As(V) można uznać za zadowalające.

TiO<sub>2</sub> [278]; CSG-BiPO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> – żel chitozanu z nanocząstkami fosanu(V) bizmutu(III) i fosforanu(V) żelaza(III) [280]; GO@SiO<sub>2</sub> [123]; G [86]; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [279]; GONF – nanokompozyt porowatego tlenku grafenu z odwróconym spinelowo-niklowym ferrytem [244]; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [281]; DIL-MGO – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany podwójną cieczą jonową [131]; γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [282]; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@APS@AA-co-CA – magnetyczne nanocząstki zmodyfikowane 3-aminopropylotrietyloksysilanem i kopolimerami kwasu akrylowego i kwasu krotonowego [283]; NFCs/PDMAEMA – nanoceluloza zmodyfikowana polimerem poli(2-(dimetyloamino)etylowym) [284]; SiO<sub>2</sub>/G [90]; rGONF – nanokompozyt porowatego zredukowanego tlenku grafenu z odwróconym spinelowo-niklowym ferrytem [230]; EDTA-MCS/GO – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu i chitozanu zmodyfikowany kwasem etylenodiaminotetraoctowym [252]; GO [114].



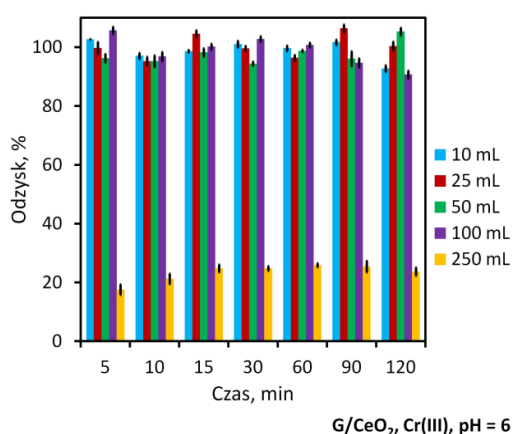
Zgodnie z **rys. 7.2.2**, właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów selenowych wykazuje niewiele nanorobników. Maksymalne pojemności sorpcyjne GO/CeO<sub>2</sub> (10,7 mg g<sup>-1</sup>) i G/CeO<sub>2</sub> (14,1 mg g<sup>-1</sup>) są wyższe od maksymalnych pojemności sorpcyjnych magnetycznych MWCNTs (2,5 mg g<sup>-1</sup>), GO-TiO<sub>2</sub> (3,8 mg g<sup>-1</sup>) i AAPTS-MWCNTs (7,0 mg g<sup>-1</sup>), ale niższe od maksymalnych pojemności sorpcyjnych MNP@hematyt (25,0 mg g<sup>-1</sup>), nano-TiO<sub>2</sub> (27,1 mg g<sup>-1</sup>) i zmodyfikowany nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (35,3 mg g<sup>-1</sup>).

Maksymalne pojemności sorpcyjne w stosunku do jonów Pb(II) są w zakresie od 4,0 mg g<sup>-1</sup> (dla TiO<sub>2</sub>) do 1119,0 mg g<sup>-1</sup> (dla GO). Maksymalne pojemności sorpcyjne G/CeO<sub>2</sub> (75,6 mg g<sup>-1</sup>) i GO/CeO<sub>2</sub> (30,0 mg g<sup>-1</sup>) są znacznie niższe od pojemności sorpcyjnej SiO<sub>2</sub>/G (113,6 mg g<sup>-1</sup>), rGONF (121,6 mg g<sup>-1</sup>), EDTA-MCS/GO (206,5 mg g<sup>-1</sup>) i GO (1119,0 mg g<sup>-1</sup>), ale wyższe od maksymalnej pojemności sorpcyjnej TiO<sub>2</sub> (4,0 mg g<sup>-1</sup>), CSG-BiPO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> (8,5 mg g<sup>-1</sup>), GO@SiO<sub>2</sub> (13,6 mg g<sup>-1</sup>), G (16,6 mg g<sup>-1</sup>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23,7 mg g<sup>-1</sup>) i GONF (25,0 mg g<sup>-1</sup>).

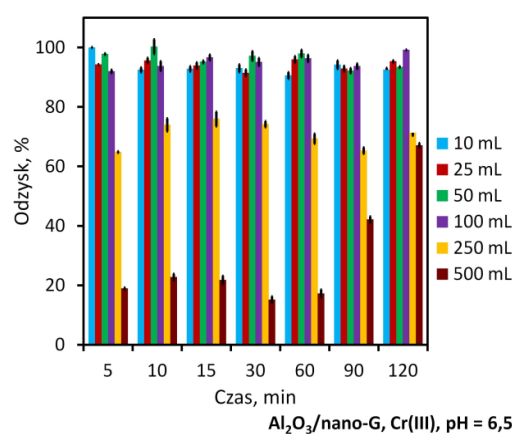
Maksymalne pojemności sorpcyjne zsyntezowanych nanokompozytów pozwalają na zastosowanie niewielkich mas tych materiałów do zateżania i oznaczania pierwiastków śladowych.

### 7.3. Wpływ objętości próbki i czasu kontaktu analitu z nanokompozytami na odzyski analitów w procesie adsorpcji

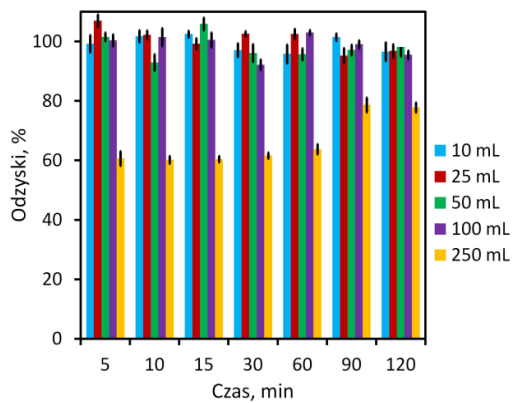
Wpływ objętości próbki wraz z wpływem czasu kontaktu nanokompozytu z analitem przebadano w zakresach objętości od 10 mL do 500 mL i czasu od 5 min do 120 min. Zateżanie śladowych ilości jonów metali w próbkach o większej objętości wpływa na wzrost wartości współczynników zateżania (**EF**) i obniżenie wartości granic wykrywalności (**LOD**). Wyniki wpływu objętości próbki i czasu mieszania na proces adsorpcji Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) na zsyntezowanych nanokompozytach przedstawiono na **rys. 7.3.1 – 7.3.5**.



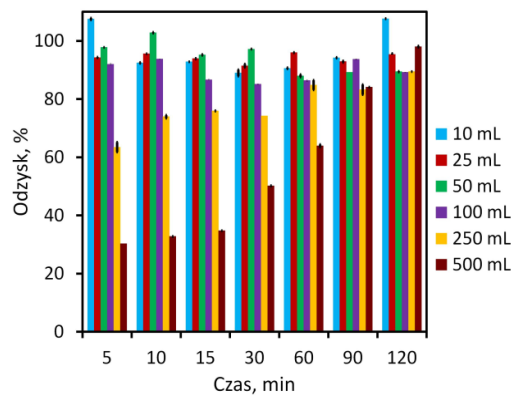
a)



b)



GO/CeO<sub>2</sub>, Cr(III), pH = 5



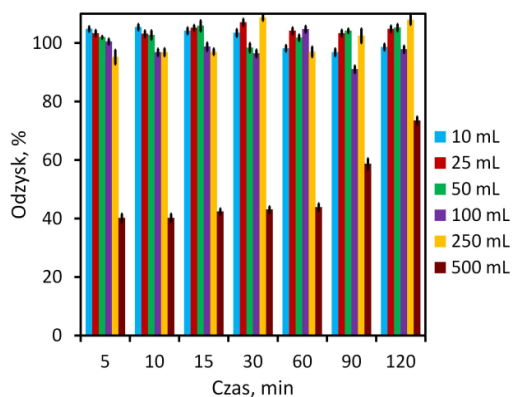
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO, Cr(III), pH = 6

c)

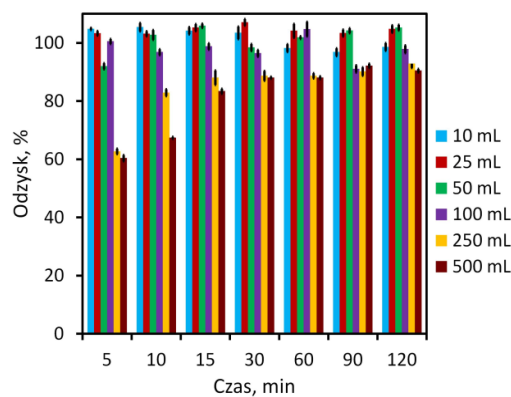
d)

**Rys. 7.3.1.** Wpływ objętości próbki z jednoczesnym wpływem czasu kontaktu Cr(III) z sorbentem: G/CeO<sub>2</sub> (a), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (b), GO/CeO<sub>2</sub> (c), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (d), n = 3.

**Warunki zatężania:**  $m_{\text{nanokompozytu}} = 1 \text{ mg}$ ,  $t_{\text{dyspersji}} = 15 \text{ lub } 30 \text{ min}$ ,  $m_{\text{Cr(III)}} = 250 \text{ ng lub } 1000 \text{ ng}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF lub ICP-OES.



G/CeO<sub>2</sub>, Cu(II), pH = 6



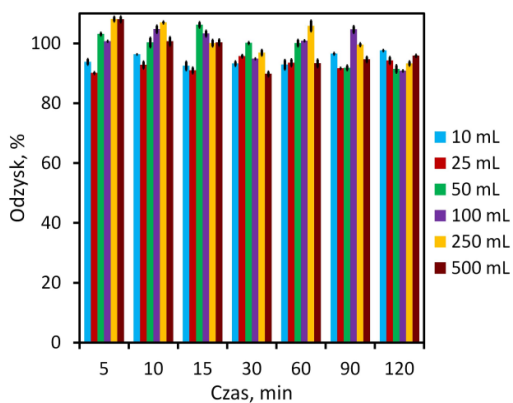
GO/CeO<sub>2</sub>, Cu(II), pH = 6

a)

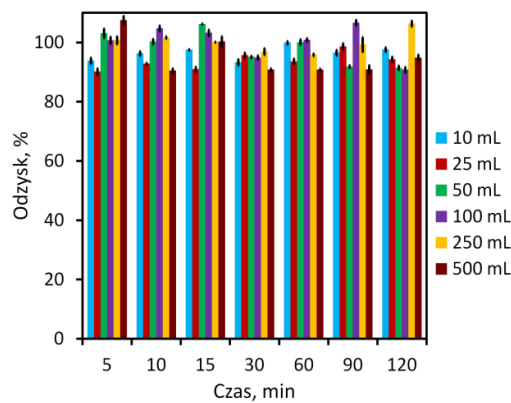
b)

**Rys. 7.3.2.** Wpływ objętości próbki z jednoczesnym wpływem czasu kontaktu Cu(II) z sorbentem: G/CeO<sub>2</sub> (a), GO/CeO<sub>2</sub> (b), n = 3.

**Warunki zatężania:**  $m_{\text{nanokompozytu}} = 1 \text{ mg}$ ,  $t_{\text{dyspersji}} = 15 \text{ lub } 30 \text{ min}$ ,  $m_{\text{Cu(II)}} = 250 \text{ ng}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.



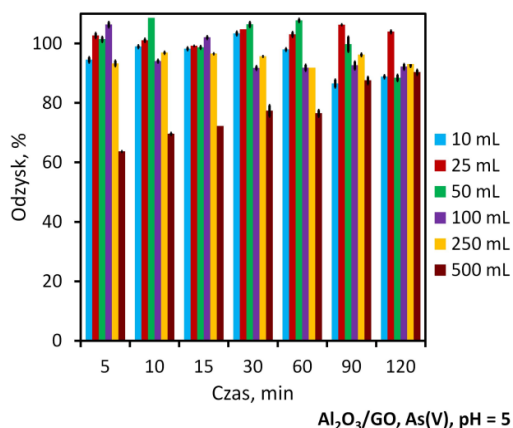
G/CeO<sub>2</sub>, As(V), pH = 4



GO/CeO<sub>2</sub>, As(V), pH = 5

a)

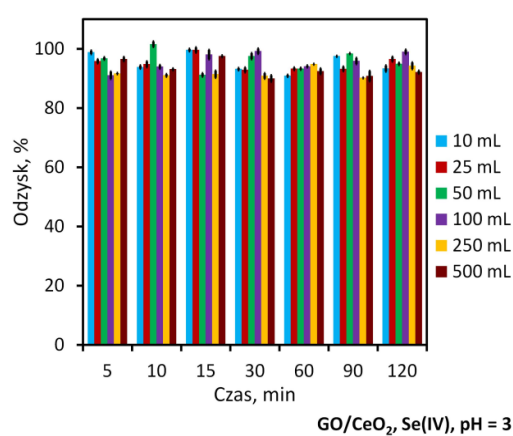
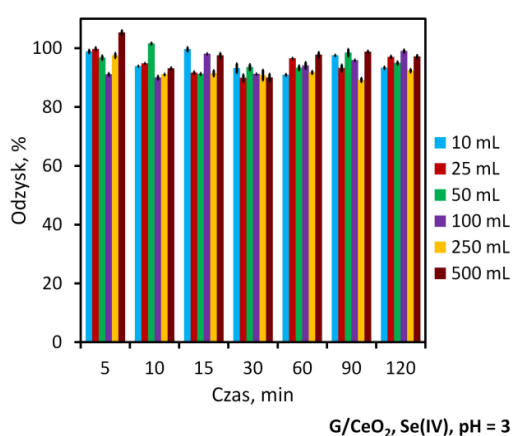
b)



**Rys. 7.3.3.** Wpływ objętości próbki z jednoczesnym wpływem czasu kontaktu As(V) z sorbentem: G/CeO<sub>2</sub> (a), GO/CeO<sub>2</sub> (b), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (c), n = 3.

**Warunki zateżania:**  $m_{\text{nanokompozytu}} = 1 \text{ mg}$ ,  $t_{\text{dyspersji}} = 15$  lub 30 min,  $m_{\text{As(V)}} = 250 \text{ ng}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

c)

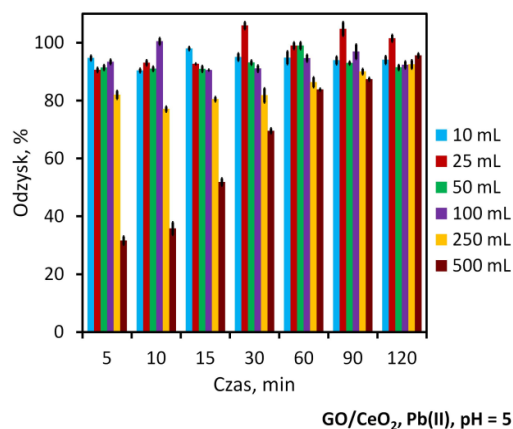
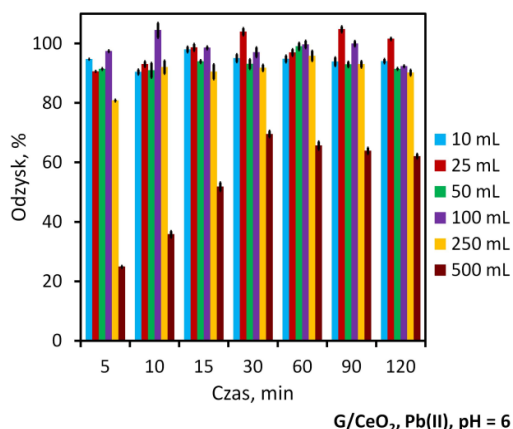


a)

b)

**Rys. 7.3.4.** Wpływ objętości próbki z jednoczesnym wpływem czasu kontaktu Se(IV) z sorbentem: G/CeO<sub>2</sub> (a), GO/CeO<sub>2</sub> (b), n = 3.

**Warunki zateżania:**  $m_{\text{nanokompozytu}} = 1 \text{ mg}$ ,  $t_{\text{dyspersji}} = 15$  lub 30 min,  $m_{\text{Se(IV)}} = 250 \text{ ng}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.



a)

b)

**Rys. 7.3.5.** Wpływ objętości próbki z jednoczesnym wpływem czasu kontaktu Pb(II) z sorbentem: G/CeO<sub>2</sub> (a), GO/CeO<sub>2</sub> (b), n = 3.

**Warunki zateżania:**  $m_{\text{nanokompozytu}} = 1 \text{ mg}$ ,  $t_{\text{dyspersji}} = 15$  lub 30 min,  $m_{\text{Pb(II)}} = 250 \text{ ng}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

Przeprowadzone badania, potwierdzają, że ilościowa adsorpcja jonów Cr(III) na wszystkich zsyntezowanych nanokompozytach (odzysk 90 - 110 %) w próbkach o objętościach 10 - 100 mL praktycznie nie zależy od czasu kontaktu z sorbentem. W całym zakresie czasu adsorpcji (5 - 120 min) odzyski analitu pozostają na tym samym wysokim poziomie. Wyniki wskazują, że adsorpcja jonów Cr(III) nawet w próbkach 100 mL zachodzi praktycznie natychmiastowo tj. w ciągu 5 minut.

Adsorpcja jonów Cr(III) na G/CeO<sub>2</sub> w próbkach o poj. 250 mL maleje do ~20 % odzysku nawet po 120 minutach mieszania, a na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G do 65 - 75 %. Adsorpcja jonów Cr(III) na GO/CeO<sub>2</sub> w próbkach o objętości 250 mL wynosi 70 %. W przypadku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO, odzyski jonów Cr(III) po adsorpcji na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO w próbkach o objętości 250 mL i 500 mL stopniowo rosną wraz z wydłużeniem czasu sorpcji i w konsekwencji w czasie 120 minut odzysk Cr(III) wynosi odpowiednio 90 % i 100 %.

Jony Cu(II) są adsorbowane na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> z odzyskami powyżej 90 %, dla próbek o objętościach odpowiednio 10-250 mL i 10-100 mL w ciągu 5 minut. Maksymalny odzysk jonów Cu(II) po adsorpcji na G/CeO<sub>2</sub> w próbkach o obj. 500 mL wynosi około 75 % po 120 minutach mieszania. Adsorpcja jonów Cu(II) na GO/CeO<sub>2</sub> w próbkach o obj. 250 mL i 500 mL stopniowo rośnie z czasem adsorpcji osiągając odzyski bliskie 90 % po 90 minutach mieszania.

Badania jednoczesnego wpływu objętości próbki i czasu kontaktu G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> z jonami As(V) przebiega z ~100 % odzyskiem w całym badanym zakresie objętości i czasu. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO adsorbuje jony As(V) z wysokimi wartościami odzysków (> 90 %) w próbkach o obj. 10-250 mL. W maksymalnych objętościach próbek (tj. 500 mL), wartości odzysków jonów As(V) po adsorpcji na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO stopniowo rosną z czasem adsorpcji, w konsekwencji uzyskując odzysk bliski 90 % po czasie mieszania 120 min.

Adsorpcja jonów Se(IV) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> przebiega z ~100 % odzyskiem w całym badanym zakresie i zachodzi natychmiastowo (w ciągu 5 minut) nawet, dla próbek o maksymalnych objętościach 500 mL.

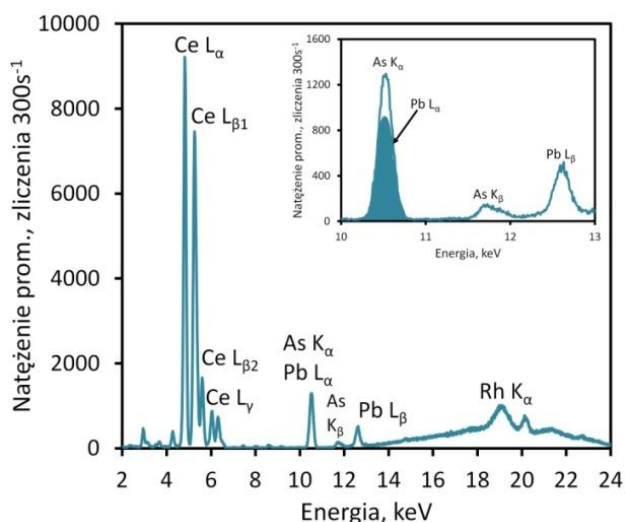
Wyniki jednoczesnego wpływu objętości próbki i czasu kontaktu G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> z jonami Pb(II) pokazały odzyski powyżej 90 %, dla próbek od 10 do 100 mL. Zarówno dla próbek o objętości 10 mL jak również, dla próbek o objętości 100 mL adsorpcja Pb(II) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> zachodzi w ciągu 5 minut. W próbkach o objętości 250 mL, odzysk jonów Pb(II) po adsorpcji na G/CeO<sub>2</sub> wynosi powyżej 90 %, dla czasu adsorpcji ≥ 10 minut. Maksymalna wartość odzysku jonów Pb(II) na G/CeO<sub>2</sub> w próbkach o objętości 500 mL wynosi około 65 % powyżej 30 minut mieszania. Wartości odzysków Pb(II) na GO/CeO<sub>2</sub> w próbkach o objętościach 250 mL są na poziomie 90% po 90 minutach mieszania. W próbkach o objętościach 500 mL, odzysk Pb(II) po adsorpcji na GO/CeO<sub>2</sub> jest na poziomie 95 % po czasie mieszania równym 120 miut.

Dobra adsorpcja analitów, z próbek o dużych objętościach może być efektem dobrego rozproszenia nanokompozytów w całej objętości roztworu i dużej powierzchni styku nanokompozytów z analitami.

## 7.4. Problem jednoczesnego oznaczania arsenu i ołowiu za pomocą EDXRF

Badanie wpływu pH na adsorpcję jonów metali na zsyntezowanych nanokompozytach (**rozdział 7.1.**) pokazały, że As(V) i Pb(II) z najwyższym odzyskiem (100 %) adsorbowane są na GO/CeO<sub>2</sub> z roztworów o pH 5.

Jednoczesne oznaczenie jonów arsenu i ołowiu techniką EDXRF jest praktycznie niemożliwe ze względu na silne koincydencje spektralne linii As K<sub>α</sub> (10,54 keV) i linii Pb L<sub>α</sub> (10,55 keV). Rozdzielczość detektora SDD (135 eV przy energii 5,9 keV) w spektrometrze EDXRF jest za mała, aby móc rozdzielić linie analityczne As K<sub>α</sub> od Pb L<sub>α</sub>, dla których różnica energii wynosi 0,01 keV i oznaczyć te pierwiastki w jednej próbce. Na **rys. 7.4.1** przedstawiono nakładające się linie analityczne arsenu i ołowiu.



**Rys. 7.4.1.** Widmo EDXRF GO/CeO<sub>2</sub> po załadowaniu jonów As(V) i Pb(II) z zaznaczeniem linii analitycznych As K<sub>α</sub>, As K<sub>β</sub>, Pb L<sub>α</sub> i Pb L<sub>β</sub>.

Istnieje kilka sposobów w rozwiązaniu zaistniałego problemu. Jednym z nich, często stosowanym jest usunięcie jonów ołowiu z próbki w celu oznaczenia jonów arsenu. Rozwiązanie to nie jest jednak zalecane ze względu na prącochłonność i ewentualne straty analitu. Kolejnym sposobem jest jednoczesne oznaczanie jonów arsenu i ołowiu w próbce z wykorzystaniem linii analitycznej As K<sub>β</sub> (11,73 keV) i Pb L<sub>α</sub> (10,55 keV). Wybór linii analitycznej As K<sub>β</sub> nie jest jednak najlepszym rozwiązaniem zwłaszcza w przypadku analizy śladowej. Linia analityczna As K<sub>β</sub> jest mało czuła i charakteryzuje się znacznie niższym natężeniem w porównaniu do linii analitycznej As K<sub>α</sub>. Alternatywnym rozwiązaniem tego problemu jest jednoczesne oznaczenie jonów arsenu i ołowiu w próbce z wykorzystaniem linii analitycznej As K<sub>α</sub> (10,54 keV) i Pb L<sub>β</sub> (12,61 keV). Linie Pb L<sub>α</sub> i Pb L<sub>β</sub> mają porównywalną czułość, co daje możliwości jej wykorzystania do oznaczenia Pb.

W pracy doktorskiej podjęto próby jednoczesnego oznaczenia jonów As(V) i Pb(II) z wykorzystaniem linii analitycznej As K<sub>α</sub> (10,54 keV) i Pb L<sub>β</sub> (12,61 keV). Jednoczesne oznaczanie tych pierwiastków wiąże się jednak z ryzykiem uzyskania mniej dokładnych wyników, dlatego też zbadano wpływ zmiennej ilości Pb(II) na oznaczenie As(V). W tym celu do próbki o stałym stężeniu jonów As(V) (10 ng mL<sup>-1</sup>) dodawano wzrastające stężenia jonów

Pb(II) ( $1 - 50 \text{ ng mL}^{-1}$ ) i sprawdzono wartości odzysków dla obu oznaczanych pierwiastków. Wyniki przedstawiono w **Tablicy 7.4.1**.

**Tablica 7.4.1.** Jednoczesne oznaczenie jonów As(V) i Pb(II) techniką EDXRF po załadowaniu ich metodą DMSPE na GO/CeO<sub>2</sub>, n = 3.

*Warunki załadowania:* masa<sub>GO/CeO<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, pH = 5, T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

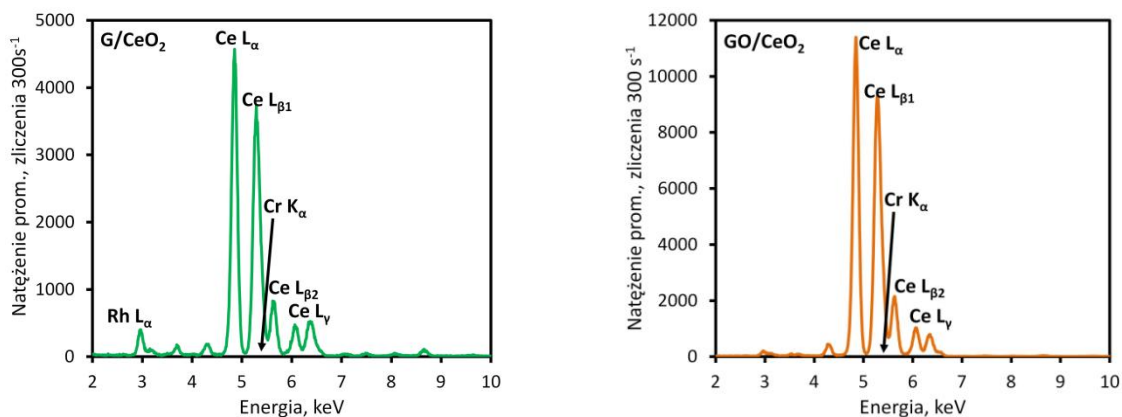
| Stężenie wprowadzone,<br>ng mL <sup>-1</sup> |        | Stężenie<br>oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> | Odzysk,<br>% | Stężenie<br>oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> | Odzysk,<br>% |
|--|--------|--|--------------|--|--------------|
| As(V)  | Pb(II) | As(V)                                      |              | Pb(II)                                     |              |
| 10   | 1,0    | 10,08 ± 0,31                               | 100,8        | 1,00 ± 0,05                                | 100,0        |
| 10   | 2,0    | 9,66 ± 0,29                                | 96,6         | 2,14 ± 0,07                                | 107,0        |
| 10   | 10     | 9,34 ± 0,28                                | 93,4         | 9,41 ± 0,29                                | 94,1         |
| 10   | 20     | 9,82 ± 0,29                                | 98,2         | 19,46 ± 0,58                               | 97,3         |
| 10   | 30     | 10,46 ± 0,33                               | 104,6        | 28,24 ± 0,89                               | 94,1         |
| 10   | 40     | 9,22 ± 0,32                                | 92,2         | 37,39 ± 1,28                               | 93,5         |
| 10   | 50     | 9,75 ± 0,35                                | 97,5         | 52,30 ± 1,61                               | 104,6        |

Przeprowadzone badania pokazują, że nawet przy pięciokrotnym nadmiarze w próbce jonów Pb (w stosunku do jonów As) możliwe jest oznaczenie śladowych ilości As. Nadmiar jonów Pb nie wpływa na zmianę dokładności oznaczenia jonów As. Zaletą jednoczesnego oznaczenia jonów arsenu i ołowiu z wykorzystaniem linii analitycznych As K<sub>α</sub> (10,54 keV) i Pb L<sub>β</sub> (12,61 keV) jest możliwość oznaczenia As i Pb w jednej próbce, bez konieczności wstępnego usuwania któregoś z jonów. Fakt ten znacząco skraca czas analizy.

W przypadku oznaczania pierwiastków po adsorpcji na pozostałych nanokompozytach nie zaobserwowano niepokojących interferencji spektralnych pomiędzy liniami analitów.

## 7.5. Problem bezpośredniego oznaczania chromu na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> za pomocą EDXRF

Bezpośrednie oznaczenie załadowanych jonów Cr(III) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> techniką EDXRF jest niemożliwe z powodu silnych koincydencji spektralnych linii Cr K<sub>α</sub> (5,41 keV) z liniami Ce L<sub>α</sub> (4,84 keV) i Ce L<sub>β</sub> (5,26 keV) (**rys. 7.5.1 a i b**). Dlatego w tym przypadku jony chromu wymywano ze złoża za pomocą roztworu HNO<sub>3</sub>. Eluent zebrano w kolbce o poj. 10 mL i poddano analizie ICP-OES.



a)

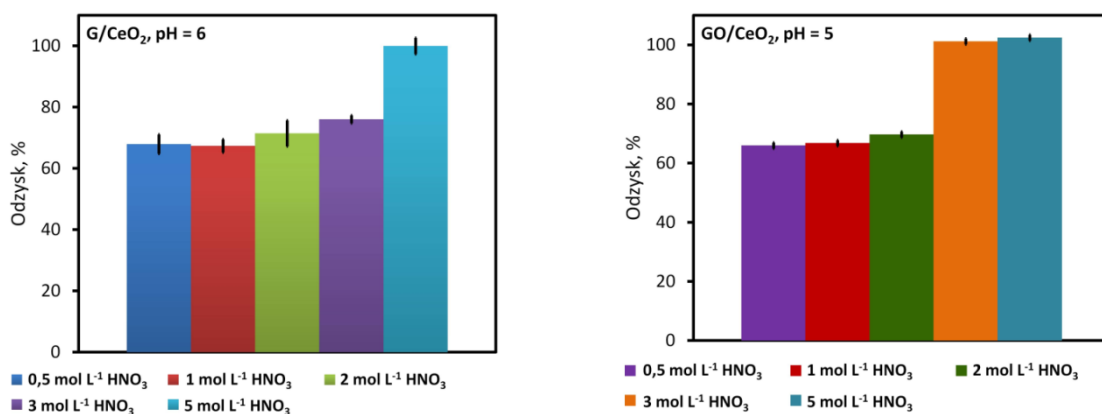
b)

**Rys. 7.5.1.** Widmo EDXRF G/CeO<sub>2</sub> (a) i GO/CeO<sub>2</sub> (b) z zaznaczeniem linii Cr K<sub>α</sub> i Ce L<sub>α</sub>, Ce L<sub>β</sub>, Ce L<sub>γ</sub>.

**Warunki pomiarowe G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>:** 30 kV, 300 μA, filtr Ag 100 μm, atm. powietrza, czas pomiaru 300 s, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

### Badanie wpływu stężenia, objętości i szybkości przepływu HNO<sub>3</sub> na efektywność wmywania jonów Cr(III) z nanokompozytów

Zatężone jony Cr(III) wmywano z powierzchni G/CeO<sub>2</sub> lub GO/CeO<sub>2</sub> za pomocą 10 mL roztworu HNO<sub>3</sub> o stężeniach od 0,5 do 5 mol L<sup>-1</sup>. Zebrany przesącz analizowano techniką ICP-OES. Otrzymane wyniki przedstawiono na **rys. 7.5.2 a i b**.



a)

b)

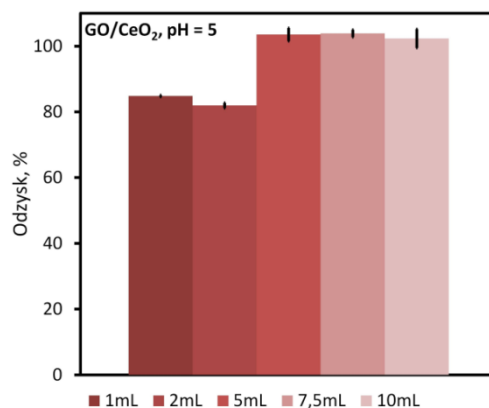
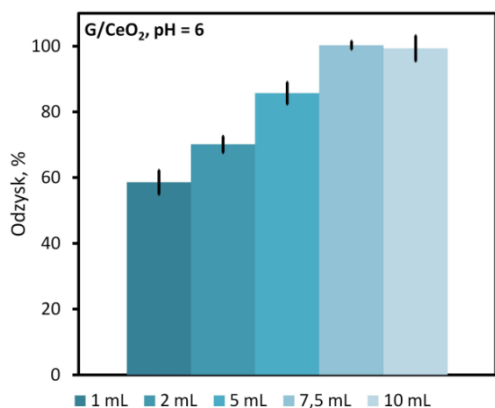
**Rys. 7.5.2.** Dobór stężenia eluenta w wmywaniu jonów Cr(III) z powierzchni G/CeO<sub>2</sub> (a) i z powierzchni GO/CeO<sub>2</sub> (b), n = 3.

**Warunki zatężania:** m<sub>nanokompozytu</sub> = 1 mg, C<sub>analitu</sub> = 40 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 90 min.

**Warunki wmywania:** V<sub>eluenta</sub> = 10 mL HNO<sub>3</sub>, szybkość przepływu = 1 mL min<sup>-1</sup>, pomiar ICP-OES.

Objętość roztworu wmywającego jony Cr(III) z powierzchni G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> przebadano w zakresie od 1 do 10 mL. Wyniki przedstawiono na **rys. 7.5.3 a i b**.





a)

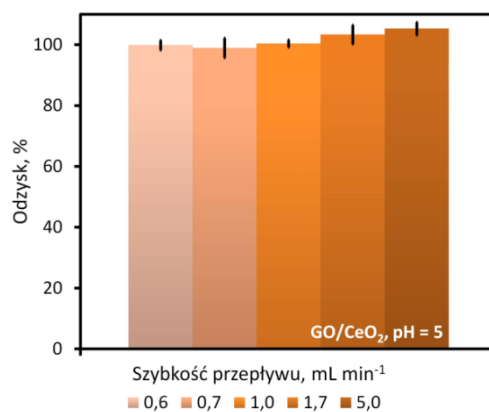
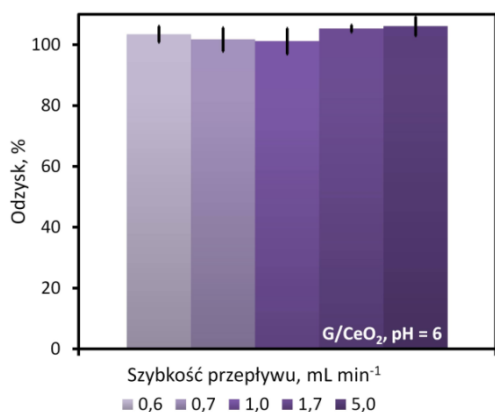
b)

**Rys. 7.5.3.** Wpływ objętości roztworu wymywającego na odzyski jonów Cr(III) z powierzchni G/CeO<sub>2</sub> (a) i GO/CeO<sub>2</sub> (b), n = 3.

**Warunki zateżenia:** m<sub>nanokompozytu</sub> = 1 mg, C<sub>analitu</sub> = 40 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 90 min.

**Warunki wymywania:** C<sub>eluenta</sub> = 5 mol L<sup>-1</sup> (dla G/CeO<sub>2</sub>) i 3 mol L<sup>-1</sup> (dla GO/CeO<sub>2</sub>), szybkość przepływu = 1 mL min<sup>-1</sup>, pomiar ICP-OES.

Szybkość przepływu roztworu wymywającego przebadano w zakresie od 0,6 do 5,0 mL min<sup>-1</sup>. Wyniki przedstawiono na **rys. 7.5.4 a i b**.



**Rys. 7.5.4.** Wpływ szybkości przepływu roztworu wymywającego na odzyski jonów Cr(III) z powierzchni G/CeO<sub>2</sub> (a) i GO/CeO<sub>2</sub> (b), n = 3.

**Warunki zateżenia:** m<sub>nanokompozytu</sub> = 1 mg, C<sub>analitu</sub> = 40 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 90 min.

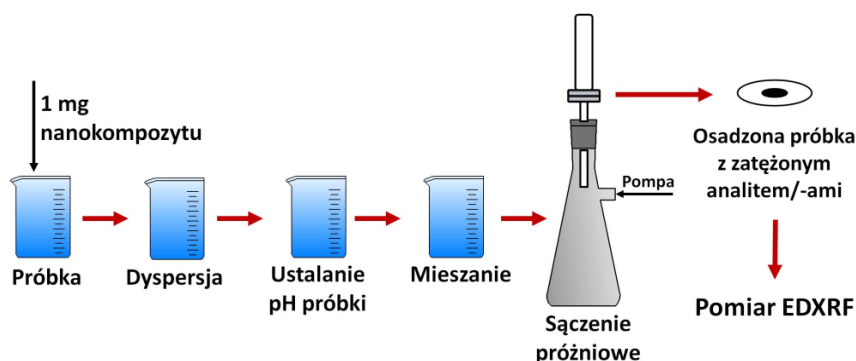
**Warunki wymywania:** V<sub>eluenta</sub> = 7,5 mL, C<sub>eluenta</sub> = 5 mol L<sup>-1</sup> (dla G/CeO<sub>2</sub>), V<sub>eluenta</sub> = 5 mL, C<sub>eluenta</sub> = 3 mol L<sup>-1</sup> (dla GO/CeO<sub>2</sub>), pomiar ICP-OES.

Reasumując, wymywanie jonów Cr z odzyskiem bliskim 100 % za pomocą HNO<sub>3</sub> odnotowano, dla następujących warunków:

- stężenie eluenta 5 mol L<sup>-1</sup> (G/CeO<sub>2</sub>); 3 mol L<sup>-1</sup> (GO/CeO<sub>2</sub>)
- objętość eluenta 7,5 mL (G/CeO<sub>2</sub>); 5 mL (GO/CeO<sub>2</sub>)
- czas przepływu eluenta 5 mL min<sup>-1</sup>

## 7.6. Opracowanie dyspersyjnej ekstrakcji do mikro fazy stałej (DMSPE) z wykorzystaniem nanokompozytów w roli sorbentów

Biorąc pod uwagę optymalne warunki sorpcji analitów na zsyntezowanych nanomateriałach, opracowano nowe metody DMSPE z wykorzystaniem nanokompozytów do oznaczania śladowych ilości Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) w wodach. Schemat opracowanego postępowania analitycznego przedstawiono na rys. 7.6.1.



**Rys. 7.6.1.** Schemat postępowania analitycznego oznaczania śladowych ilości Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) na zsyntezowanych nanokompozytach za pomocą EDXRF.

Opracowane metody polegały na dodaniu 1 mg odpowiedniego nanokompozytu G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO lub Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nanoG do 25 mL próbki zawierającej anality. Próbkę dyspergowano 15 min (G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub>) lub 30 min (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G) w łaźni ultradźwiękowej. Następnie za pomocą roztworów HNO<sub>3</sub> i NH<sub>3</sub>aq ustalono żądaną wartość pH. Próbkę mieszano przez 5 min za pomocą mieszadła magnetycznego i przesączono używając zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Osadzone próbki na filtrze nitrocelulozowym o średnicy 5 mm po wysuszeniu pod promiennikiem IR gotowe były do analizy EDXRF. W przypadku oznaczania chromu, przed analizą ICP-OES chrom wyekstrahowano za pomocą 7,5 mL roztworu HNO<sub>3</sub> o stężeniu 5 mol L<sup>-1</sup> z G/CeO<sub>2</sub> i 5 mL roztworu HNO<sub>3</sub> o stężeniu 3 mol L<sup>-1</sup> z GO/CeO<sub>2</sub> z szybkościami przepływu eluentu 5 mL min<sup>-1</sup>.

### Wpływ jonów współwystępujących w wodach i kwasu humusowego na oznaczanie wybranych pierwiastków śladowych metodą DMSPE

Woda jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Ochrona źródeł wód pinych [295] jest szczególnie ważna, ponieważ ilość ich zasobów jest ograniczona, a podatność na zanieczyszczenia wysoka. W związku z powyższym, maksymalne dopuszczalne stężenia toksycznych jonów są ściśle przestrzegane przepisami krajowymi [5] i światowymi [3, 4]. Skład wód środowiskowych, podobnie jak wód pitnych jest określony. W skład wód środowiskowych wchodzi materia nieorganiczna w tym jony metali jak i naturalna materia organiczna (NOM – *Natural Organic Mater*) w tym kwas humusowy (HA – *Humic Acid*) i/lub kwas fulwowy (FA – *Fluvic Acid*). Substancje humusowe (HS – *Humic Substances*) są głównymi zanieczyszczeniami wód powierzchniowych i gruntowych stanowiących źródło wód pitnych. Wysokie stężenia HS

w wodach może spowodować zmianę koloru, wzrost odczynu kwasowego lub może wpływać na wiązanie jonów metali (szkodliwych i współwystępujących) w kompleksy z powodu posiadanych przez związki HS grup funkcyjnych takich jak: karboksylowe, hydroksylowe, fenylowe, czy aminowe [296]. Wiązanie jonów metali w związki kompleksowe przez HA lub FA może powodować wzrost stężeń tychże jonów w wodach.

Przebadany w pracy zakres stężeń jonów współwystępujących  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (20 – 200  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (0,1 – 10  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  (100 – 300  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  (0,1 – 1,0  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $\text{NO}_3^-$  (100 – 800  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $\text{Cl}^-$  (50 – 400  $\text{mg L}^{-1}$ ) i HA (0,5 - 5,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) dostosowano do ich maksymalnych dopuszczalnych stężeń w różnych rodzajach wód, które zawarto w **Tablicy 7.6.1**.

**Tablica 7.6.1.** Przegląd literaturowy dotyczący maksymalnych dopuszczalnych stężeń jonów współwystępujących i kwasów humusowych w różnych rodzajach wód.

| Jon/HA             | Maksymalne stężenia jonów i kwasów humusowych w wodach, $\text{mg L}^{-1}$ |                                |                               |                                     |   |
|--------------------|--|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---|
|                    | Pitna,<br>[4, 5, 298,<br>299]  | Powierzchniowa,<br>[300 – 302] | Gruntowa,<br>[301, 303 – 305] | Rzeczna,<br>[297, 300, 303,<br>305] | Morska, $\text{mg kg}^{-1}$<br>lub $\text{mg L}^{-1}$ *,<br>[268, 303, 305] |
| $\text{Na}^+$      | 200  | b.d.                           | b.d.                          | b.d.                                | 10760   |
| $\text{K}^+$       | 8 - 164  | b.d.                           | b.d.                          | b.d.                                | 387   |
| $\text{Mg}^{2+}$   | $\leq 125$   | b.d.                           | $\leq 50$                     | b.d.                                | 1294  |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 2,0 - 80   | b.d.                           | $\leq 100$                    | $\leq 61$                           | 413   |
| $\text{Al}^{3+}$   | 0,05 - 2,0   | b.d.                           | b.d.                          | b.d.                                | b.d.  |
| $\text{Fe}^{3+}$   | $\leq 0,3$   | b.d.                           | 0,2 - 2,0                     | b.d.                                | b.d.  |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | $\leq 250$   | $\leq 250$                     | $\leq 230$                    | $\leq 250$                          | 2712  |
| $\text{PO}_4^{3-}$ | 0,2  | b.d.                           | 0,5 - 0,7                     | $\leq 0,1$                          | b.d.  |
| $\text{NO}_3^-$    | 10 - 50  | 0 - 18                         | $\leq 50$                     | $\leq 0,3$                          | b.d.  |
| $\text{Cl}^-$      | 250  | b.d.                           | 250                           | b.d.                                | 19 353  |
| HA                 | b.d.   | 0,1 - 20                       | 0,03 - 0,6                    | 0,5 - 4,0                           | 0,06 - 0,6*   |

b.d. –brak danych

Wyniki badań wpływu jonów metali i HA na adsorpcję Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) na nowo zsyntezowanych nanokompozytach przedstawiono w **Tablicach 7.6.2 – 7.6.6**.

**Tablica 7.6.2.** Wpływ jonów współwystępujących i HA na adsorpcję jonów Cr(III) na G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO, n = 3.

**Warunki zateżania:**  $m_{\text{nanokompozytu}} = 1,0 \text{ mg}$ ,  $t_{\text{dyspersji}} = 15 \text{ lub } 30 \text{ min}$ ,  $C_{\text{analitu}} = 10 \text{ lub } 40 \text{ ng mL}^{-1}$ ,  $V_{\text{próbki}} = 25 \text{ mL}$ , pH = 6 (dla G/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO), 6,5 (dla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G), 5 (dla GO/CeO<sub>2</sub>), T = 25 °C,  $t_{\text{mieszania}} = 5 \text{ min}$ , średnica próbki na filtrze 5 mm, pomiar EDXRF lub ICP-OES.

| Jon/HA           | Stężenie,<br>$\text{mg L}^{-1}$ | Dodana sól   | Odzysk, %          |  |                     |                                    |
|------------------|---------------------------------|--|--------------------|--|---------------------|------------------------------------|
|                  |                                 |  | G/CeO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /nano-G | GO/CeO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO |
| $\text{Na}^+$    | 200                             | $\text{NaNO}_3$                                      | $108 \pm 0,9$      | $95 \pm 0,6$                           | $108 \pm 2,5$       | $95 \pm 0,4$                       |
| $\text{K}^+$     | 200                             | $\text{KNO}_3$                                       | $98 \pm 2,1$       | $105 \pm 0,1$                          | $104 \pm 3,5$       | $95 \pm 0,1$                       |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 200                             | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $96 \pm 1,5$       | $96 \pm 0,2$                           | $100 \pm 0,3$       | $103 \pm 0,1$                      |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 200                             | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $95 \pm 0,8$       | $95 \pm 0,6$                           | $100 \pm 1,0$       | $96 \pm 0,5$                       |
| $\text{Al}^{3+}$ | 10                              | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $21 \pm 1,7$       | -                                      | $8 \pm 0,7$         | -                                  |

|                               |     |  |           |           |           |           |
|-------------------------------|-----|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Al <sup>3+</sup>              | 0,1 |  | 109 ± 1,4 | -         | 95 ± 1,2  | -         |
| Fe <sup>3+</sup>              | 10  |  | 30 ± 0,9  | 76 ± 0,2  | 57 ± 0,9  | 87 ± 0,1  |
| Fe <sup>3+</sup>              | 5,0 |  | 58 ± 1,4  | 82 ± 0,8  | 60 ± 1,8  | 94 ± 0,1  |
| Fe <sup>3+</sup>              | 2,5 | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | 70 ± 1,2  | 97 ± 0,9  | 76 ± 1,5  | 92 ± 0,3  |
| Fe <sup>3+</sup>              | 1,0 |  | 80 ± 0,8  | 99 ± 0,5  | 96 ± 1,1  | 100 ± 0,7 |
| Fe <sup>3+</sup>              | 0,5 |  | 102 ± 1,3 | 98 ± 1,1  | 109 ± 0,8 | 99 ± 0,3  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 300 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 82 ± 2,5  | 100 ± 1,6 | 107 ± 1,4 | -         |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 250 |  | 94 ± 2,8  | 101 ± 0,8 | 106 ± 1,0 | -         |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 1,0 | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O  | 90 ± 1,3  | 92 ± 1,4  | 105 ± 0,9 | 96 ± 1,2  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 800 | KNO <sub>3</sub>                                     | 96 ± 1,3  | 93 ± 1,1  | 99 ± 1,7  | 98 ± 0,6  |
| Cl <sup>-</sup>               | 400 |  | 97 ± 2,1  | 65 ± 1,1  | 108 ± 1,8 | 91 ± 0,5  |
| Cl <sup>-</sup>               | 200 | NaCl   | 98 ± 1,8  | 94 ± 0,5  | 104 ± 0,9 | 93 ± 0,7  |
| HA                            | 5,0 |  | 106 ± 3,1 | 81 ± 0,6  | 105 ± 2,4 | 91 ± 0,1  |
| HA                            | 3,0 | HA   | 101 ± 1,0 | 95 ± 1,7  | 101 ± 0,8 | 91 ± 0,2  |

**Tablica 7.6.3.** Wpływ jonów współwystępujących i HA na adsorpcję jonów Cu(II) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>, n = 3.

*Warunki zateżania:* m<sub>nanokompozytu</sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, C<sub>analitu</sub> = 10 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, pH = 6, T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5 mm, pomiar EDXRF.

| Jon/HA                        | Stężenie, mg L <sup>-1</sup> | Dodana sól   | Odzysk, %          |                     |
|-------------------------------|------------------------------|--|--------------------|---------------------|
|                               |                              |  | G/CeO <sub>2</sub> | GO/CeO <sub>2</sub> |
| Na <sup>+</sup>               | 200                          | NaNO <sub>3</sub>                                    | 101 ± 0,2          | 99 ± 1,0            |
| K <sup>+</sup>                | 200                          | KNO <sub>3</sub>                                     | 95 ± 0,5           | 97 ± 0,5            |
| Mg <sup>2+</sup>              | 200                          | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 92 ± 0,2           | 108 ± 1,0           |
| Ca <sup>2+</sup>              | 200                          | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 95 ± 0,1           | 100 ± 0,1           |
| Al <sup>3+</sup>              | 10                           |  | 74 ± 0,5           | 99 ± 0,9            |
| Al <sup>3+</sup>              | 2,5                          | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | 94 ± 0,8           | 93 ± 0,1            |
| Fe <sup>3+</sup>              | 10                           |  | 93 ± 0,7           | 61 ± 0,3            |
| Fe <sup>3+</sup>              | 2,5                          | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | 94 ± 0,2           | 95 ± 0,8            |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 250                          | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 101 ± 0,7          | 98 ± 0,2            |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 1,0                          | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O  | 96 ± 0,9           | 98 ± 0,2            |
| NO <sub>3</sub>               | 800                          | KNO <sub>3</sub>                                     | 102 ± 0,3          | 102 ± 0,7           |
| HA                            | 5,0                          | HA   | 102 ± 0,5          | 100 ± 0,7           |

**Tablica 7.6.4.** Wpływ jonów współwystępujących i HA na adsorpcję jonów As(V) na G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO, n = 3.

*Warunki zateżania:* m<sub>nanokompozytu</sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 lub 30 min, C<sub>analitu</sub> = 10 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, pH = 4 (dla G/CeO<sub>2</sub>), 5 (dla GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO), T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5 mm, pomiar EDXRF.

| Jon/HA           | Stężenie, mg L <sup>-1</sup> | Dodana sól   | Odzysk, %          |                     |                                    |
|------------------|------------------------------|--|--------------------|---------------------|------------------------------------|
|                  |                              |  | G/CeO <sub>2</sub> | GO/CeO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO |
| Na <sup>+</sup>  | 200                          | NaNO <sub>3</sub>                                    | 102 ± 0,2          | 99 ± 2,3            | 94 ± 0,4                           |
| K <sup>+</sup>   | 200                          | KNO <sub>3</sub>                                     | 106 ± 0,2          | 93 ± 1,6            | 99 ± 0,1                           |
| Mg <sup>2+</sup> | 200                          | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 101 ± 0,3          | 94 ± 1,6            | 96 ± 0,4                           |
| Ca <sup>2+</sup> | 200                          | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 106 ± 0,3          | 98 ± 2,5            | 109 ± 0,6                          |
| Al <sup>3+</sup> | 10                           | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | 97 ± 0,5           | 93 ± 1,9            | -                                  |
| Fe <sup>3+</sup> | 10                           |  | 31 ± 0,2           | 97 ± 1,5            | 71 ± 0,2                           |
| Fe <sup>3+</sup> | 2,5                          | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | 92 ± 0,7           | 96 ± 1,3            | 77 ± 0,1                           |

|                               |      |   |           |           |           |
|-------------------------------|------|---|-----------|-----------|-----------|
| Fe <sup>3+</sup>              | 0,5  |   | 98 ± 0,1  | 99 ± 0,8  | 90 ± 0,2  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 250  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | 95 ± 0,4  | 93 ± 0,5  | -         |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 1,0  |   | 47 ± 0,2  | 75 ± 0,4  | 25 ± 0,9  |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0,75 |   | 68 ± 0,1  | 94 ± 1,0  | 26 ± 0,1  |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0,25 | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O | 95 ± 0,5  | 101 ± 0,1 | 44 ± 0,2  |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0,1  |   | 108 ± 0,2 | 105 ± 0,1 | 110 ± 0,5 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 800  | KNO <sub>3</sub>                                    | 105 ± 0,1 | 98 ± 0,3  | 97 ± 0,4  |
| Cl <sup>-</sup>               | 400  | NaCl  | -         | -         | 94 ± 0,3  |
| HA                            | 5,0  |   | 103 ± 0,7 | 78 ± 2,3  | 92 ± 0,5  |
| HA                            | 4,0  | HA  | 96 ± 0,1  | 96 ± 1,3  | 102 ± 0,2 |

**Tablica 7.6.5.** Wpływ jonów współwystępujących i HA na adsorpcję jonów Se(IV) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>, n = 3.

*Warunki zateżania:* m<sub>nanokompozytu</sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, C<sub>analitu</sub> = 10 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, pH = 3, T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5 mm, pomiar EDXRF.

| Jon/HA                        | Stężenie, mg L <sup>-1</sup> | Dodana sól   | Odzysk, %          |                     |
|-------------------------------|------------------------------|--|--------------------|---------------------|
|                               |                              |  | G/CeO <sub>2</sub> | GO/CeO <sub>2</sub> |
| Na <sup>+</sup>               | 200                          | NaNO <sub>3</sub>                                    | 105 ± 0,5          | 97 ± 0,9            |
| K <sup>+</sup>                | 200                          | KNO <sub>3</sub>                                     | 96 ± 0,1           | 95 ± 0,9            |
| Mg <sup>2+</sup>              | 200                          | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 100 ± 0,2          | 96 ± 1,1            |
| Ca <sup>2+</sup>              | 200                          | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 94 ± 0,5           | 96 ± 1,1            |
| Al <sup>3+</sup>              | 10                           | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | 104 ± 0,7          | 98 ± 0,8            |
| Fe <sup>3+</sup>              | 10                           |  | 72 ± 0,1           | 96 ± 1,0            |
| Fe <sup>3+</sup>              | 2,5                          | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | 91 ± 0,8           | 101 ± 1,4           |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 250                          |  | 91 ± 0,1           | 86 ± 0,6            |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 100                          | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 94 ± 0,2           | 91 ± 0,4            |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 1,0                          | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O  | 98 ± 0,5           | 93 ± 0,3            |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 800                          | KNO <sub>3</sub>                                     | 101 ± 0,2          | 104 ± 0,6           |
| HA                            | 5,0                          | HA   | 100 ± 0,9          | 98 ± 1,0            |

**Tablica 7.6.6.** Wpływ jonów współwystępujących i HA na adsorpcję jonów Pb(II) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>, n = 3.

*Warunki zateżania:* m<sub>nanokompozytu</sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, C<sub>analitu</sub> = 10 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, pH = 6 (dla G/CeO<sub>2</sub>), 5 (dla GO/CeO<sub>2</sub>), T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5 mm, pomiar EDXRF.

| Jon/HA                        | Stężenie, mg L <sup>-1</sup> | Dodana sól   | Odzysk, %          |                     |
|-------------------------------|------------------------------|--|--------------------|---------------------|
|                               |                              |  | G/CeO <sub>2</sub> | GO/CeO <sub>2</sub> |
| Na <sup>+</sup>               | 200                          | NaNO <sub>3</sub>                                    | 101 ± 0,1          | 91 ± 2,7            |
| K <sup>+</sup>                | 200                          | KNO <sub>3</sub>                                     | 97 ± 0,2           | 91 ± 0,2            |
| Mg <sup>2+</sup>              | 200                          | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 103 ± 0,4          | 94 ± 2,6            |
| Ca <sup>2+</sup>              | 200                          | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 101 ± 0,2          | 92 ± 3,3            |
| Al <sup>3+</sup>              | 10                           | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | 99 ± 0,2           | 99 ± 2,4            |
| Fe <sup>3+</sup>              | 10                           |  | 89 ± 0,8           | 96 ± 1,1            |
| Fe <sup>3+</sup>              | 5,0                          | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | 100 ± 0,5          | 97 ± 2,8            |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 250                          | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 98 ± 0,3           | 93 ± 0,5            |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 1,0                          | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O  | 102 ± 0,4          | 100 ± 0,3           |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 800                          | KNO <sub>3</sub>                                     | 100 ± 0,2          | 95 ± 0,3            |
| HA                            | 5,0                          | HA   | 96 ± 0,2           | 99 ± 3,2            |

Zgodnie z **Tablicą 7.6.2** można stwierdzić, że adsorpcja jonów Cr(III) przebiega ilościowo (odzysk  $\geq 90\%$ ) po dodaniu maksymalnych stężeń  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $300 \text{ mg L}^{-1}$  -  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) i  $\text{NO}_3^-$  ( $800 \text{ mg L}^{-1}$ ). Adsorpcja jonów Cr(III) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> jest powyżej 90 %, kiedy stężenie jonów  $\text{Al}^{3+}$  nie przekracza  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , dla obu nanokompozytów. Stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$   $5 \text{ mg L}^{-1}$  nie wpływa negatywnie na adsorpcję jonów Cr(III) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (odzysk 94 %). Podczas gdy maksymalne badanie stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) powoduje, że adsorpcja jonów Cr(III) na G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO zachodzi z odzyskiem odpowiednio równym 30 %, 76 %, 57 % i 87 %. Adsorpcja jonów Cr(III) na G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i GO/CeO<sub>2</sub> zachodzi ilościowo (97 % – 102 %), kiedy stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  w próbce badanej nie przekracza odpowiednio  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  i  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Stężenie jonów  $\text{Cl}^-$  ( $400 \text{ mg L}^{-1}$ ) i HA ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) nie wpływa negatywnie na wartości odzysków jonów Cr(III) po adsorpcji na G/CeO<sub>2</sub> (97 % – 106 %), GO/CeO<sub>2</sub> (105 % - 108 %) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO ( $> 90\%$ ). Aby adsorpcja jonów Cr(III) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G zachodziła z odzyskiem powyżej 90 %, stężenie jonów  $\text{Cl}^-$  i HA w próbce badanej nie może przekraczać odpowiednio  $200 \text{ mg L}^{-1}$  i  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Podsumowując, odzyski jonów Cr(III) po adsorpcji na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO są powyżej 90 % w próbkach o złożonej matrycy tj. po dodaniu maksymalnych badanych stężeń jonów współwystępujących, HA i przy stężeniu  $\text{Fe}^{3+} \leq 5 \text{ mg L}^{-1}$ . Pozostałe nanokompozyty (G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i GO/CeO<sub>2</sub>) również mogą zostać wykorzystane w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości jonów Cr(III) w próbkach wód pitnych i niskozmineralizowanych, lecz stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  i HA nie może przekraczać odpowiednio  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $200 \text{ mg L}^{-1}$  i  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Adsorpcja jonów Cu(II) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> (**Tablica 7.5.2.3**) przebiega z wysokimi odzyskami (92 % – 108 %) nawet po wprowadzeniu maksymalnych stężeń  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $250 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $800 \text{ mg L}^{-1}$ ) i HA ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Niewielki wpływ na proces adsorpcji jonów Cu(II) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> mają jony  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Ilościowa adsorpcja jonów Cu(II) na G/CeO<sub>2</sub> (odzysk 94 %) zachodzi, kiedy stężenie jonów  $\text{Al}^{3+}$  jest powyżej i równe  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , podczas gdy adsorpcja jonów Cu(II) na GO/CeO<sub>2</sub> zachodzi ilościowo (odzysk 99 %) po wprowadzeniu maksymalnego badanego stężenia  $\text{Al}^{3+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Adsorpcja Cr(III) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> przebiega z odzyskiem powyżej 90 %, kiedy stężenie  $\text{Fe}^{3+}$  w próbce badanej nie przekroczy odpowiednio  $10 \text{ mg L}^{-1}$  i  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Zarówno G/CeO<sub>2</sub> jak również GO/CeO<sub>2</sub> mogą z powodzeniem zostać wykorzystane do adsorpcji jonów Cu(II) w próbkach wód pitnych i niskozmineralizowanych, ze względu na wysokie wartości odzysków (92 % – 108 %).

W **Tablicy 7.6.4** przedstawiono wyniki wpływu jonów współwystępujących i HA na adsorpcję jonów As(V). Adsorpcja jonów As(V) na G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO charakteryzuje się odzyskiem 93 % – 109 % podczas dodania  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Al}^{3+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $250 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $800 \text{ mg L}^{-1}$ ) i  $\text{Cl}^-$  ( $400 \text{ mg L}^{-1}$ ). Adsorpcja jonów As(V) na G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO zachodzi z 92%, 97 % i 90 % odzyskiem, kiedy stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  odpowiednio jest  $\leq 2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$  i  $\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Odzysk jonów As(V) po adsorpcji na GO/CeO<sub>2</sub> jest bliski 100%, kiedy stężenie HA nie przekracza  $4 \text{ mg L}^{-1}$ . Przeprowadzone badania pokazały, że jony  $\text{PO}_4^{3-}$  znacznie wpływają na adsorpcję jonów As(V) na każdym z nanokompozytów. Fakt ten można

tłumaczyć podobieństwem pomiędzy jonami  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{As(V)}$  ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Być może oba jony konkurują podczas procesu adsorpcji na  $\text{G/CeO}_2$ ,  $\text{GO/CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  [306]. Adsorpcja jonów  $\text{As(V)}$  na  $\text{G/CeO}_2$  (95 %)  $\text{GO/CeO}_2$  (94 %) i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (110 %) zachodzi ilościowo, gdy stężenie jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  w próbce badanej jest odpowiednio równe lub poniżej  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,75 \text{ mg L}^{-1}$  i  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ . Jak można zauważyć największy wpływ jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) jest w przypadku adsorpcji jonów  $\text{As(V)}$  na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (110 %). Najmniejszy wpływ jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $0,75 \text{ mg L}^{-1}$ ) jest w przypadku adsorpcji jonów  $\text{As(V)}$  przez  $\text{GO/CeO}_2$  (94 %).

Adsorpcja jonów  $\text{As(V)}$  na  $\text{GO/CeO}_2$  zachodzi ilościowo (93 % – 105 %) nawet po dodaniu maksymalnych stężeń ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) jonów  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  o stężeniu  $0,75 \text{ mg L}^{-1}$ . Pozostałe nanokompozyty również można zastosować w zateżaniu śladowych ilości jonów  $\text{As(V)}$  w próbkach wód o złożonych matrycach, lecz w przypadku znacznego stężenia jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $> 0,25 \text{ mg L}^{-1}$  i  $> 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), adsorpcja  $\text{As(V)}$  odpowiednio na  $\text{G/CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  nie będzie zachodzić ilościowo.

Adsorpcja jonów  $\text{Se(IV)}$  na  $\text{G/CeO}_2$  i  $\text{GO/CeO}_2$  (**Tablica 7.6.5**) w próbkach po dodaniu  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Al}^{3+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $800 \text{ mg L}^{-1}$ ) i  $\text{HA}$  ( $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) przebiega ilościowo (91 – 105 %). Niewielki negatywny wpływ na adsorpcję jonów  $\text{Se(IV)}$  na  $\text{G/CeO}_2$  i  $\text{GO/CeO}_2$  powoduje dodatek takich jonów jak:  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ilościowa adsorpcja jonów  $\text{Se(IV)}$  na  $\text{G/CeO}_2$  i  $\text{GO/CeO}_2$  przebiega z wartościami odzysków 91 % i 96 %, kiedy stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  jest równe lub nie przekracza odpowiednio stężenia  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  i  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Jak można zauważyć z przeprowadzonych badań, jony  $\text{SO}_4^{2-}$  wpływają na adsorpcję  $\text{Se(IV)}$  na  $\text{GO/CeO}_2$ . Fakt ten można tłumaczyć podobieństwem pomiędzy jonami  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Se(IV)}$  [307], jaki został również dostrzeżony w przypadku jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{As(V)}$  w procesie adsorpcji na  $\text{G/CeO}_2$ ,  $\text{GO/CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ . Ilościowa adsorpcja jonów  $\text{Se(IV)}$  na  $\text{G/CeO}_2$  i  $\text{GO/CeO}_2$  zachodzi, dla obu nanokompozytów z 91 % odzyskiem, kiedy stężenie jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  odpowiednio  $\leq 250 \text{ mg L}^{-1}$  i  $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$ . Pomimo nieznacznego wpływu jonów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  na adsorpcję jonów  $\text{Se(IV)}$  odpowiednio na  $\text{G/CeO}_2$  i  $\text{GO/CeO}_2$ , oba nanokompozyty mogą z powodzeniem zostać zastosowane w zateżaniu śladowych ilości  $\text{Se(IV)}$  w próbkach wód pitnych, niskozmineralizowanych i rzecznych.

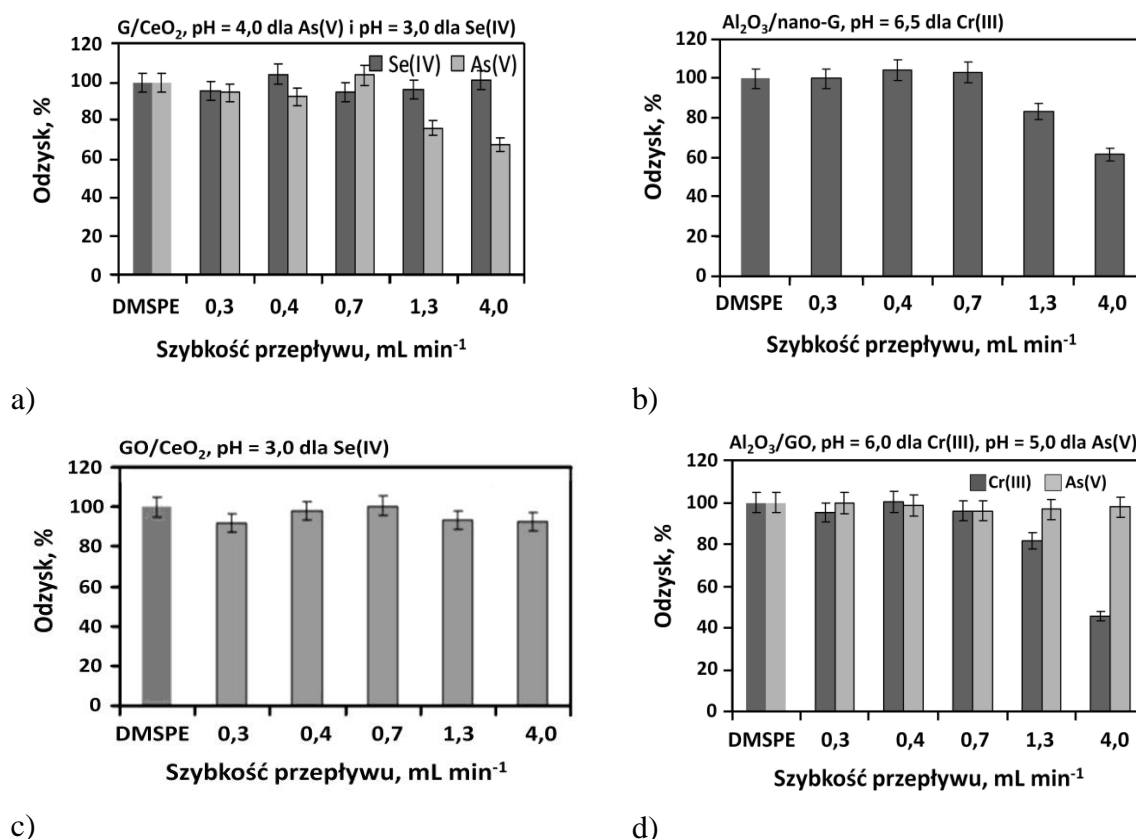
Adsorpcja jonów  $\text{Pb(II)}$  na  $\text{G/CeO}_2$  i  $\text{GO/CeO}_2$  (**Tablica 7.6.6**) charakteryzuje się wysokimi wartościami odzysków (od 90 % do 103 %) po dodaniu  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Al}^{3+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $250 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $800 \text{ mg L}^{-1}$ ) i  $\text{HA}$  ( $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nieznacznym wpływem na adsorpcję jonów  $\text{Pb(II)}$  na  $\text{G/CeO}_2$  mają jony  $\text{Fe}^{3+}$ . Jak można zauważyć, adsorpcja jonów  $\text{Pb(II)}$  na  $\text{G/CeO}_2$  i  $\text{GO/CeO}_2$  zachodzi z 100 % i 96 % odzyskiem, kiedy stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  jest równe lub niższe odpowiednio od  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  i  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Również w tym przypadku,  $\text{G/CeO}_2$  i  $\text{GO/CeO}_2$  mogą zostać wykorzystane jako sorbenty w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości  $\text{Pb(II)}$  w próbkach wód pitnych, niskozmineralizowanych i rzecznych.



## 7.7. Zatężanie jonów metali na nanokompozytach w układzie przepływowym

W ramach przedstawionej pracy doktorskiej zbadano zatężanie wybranych jonów pierwiastków nie tylko w układzie dyspersyjnym, lecz również przepływowym. W tym celu roztwór badanej próbki przepuszczany był przez nanokompozyt osadzony na sączku. W szczególności proces wyglądał następująco: 1 mg nanokompozytu zdyspergowano w wodzie do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Nanokompozyt osadzono na filtrze nitrocelulozowym wykorzystując zestaw do sączenia próżniowego o średnicy 2 cm. Osadzony nanokompozyt kondycjonowano 10 mL roztworu buforowego o żądanej wartości pH z szybkością przepływu  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Tak przygotowane złożo było gotowe do przepuszczenia 20 mL analizowanej próbki również o żądanej wartości pH. Próbkę przepuszczano przez sorbent z szybkością  $0,3 - 4,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Próbki ślepe przygotowano analogicznie do próbek badanych, lecz przepuszczano roztwór wodny o danym pH.

Uzyskane w ten sposób wyniki porównano z wynikami DMSPE (patrz **rys. 7.7.1**). W celu porównania wyników, zarówno w przypadku metody przepływowej i dyspersyjnej analizowano próbki o takich samych masach powierzchniowych tj.  $0,32 \text{ mg cm}^{-2}$ .



**Rys. 7.7.1.** Wpływ przepływu próbki na zatężanie wybranych jonów metali na G/CeO<sub>2</sub> (a), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (b), GO/CeO<sub>2</sub> (c) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (d), n=3.

**Warunki przepływu:**  $m_{\text{nanokompozytu}} = 1 \text{ mg}$ ,  $\text{masa}_{\text{powierzchniowa}} = 0,32 \text{ mg cm}^{-2}$ ,  $m_{\text{analitu}} = 1,0 \text{ }\mu\text{g}$ ,  $V_{\text{próbki}} = 20 \text{ mL}$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{przepływu}} = 5 - 60 \text{ min}$ , pomiar EDXRF.

Przeprowadzone badania pokazują, że nanokompozyty mogą być zastosowane do adsorpcji wybranych jonów metali również w układzie przepływowym (wartości odzysków są powyżej 90 %). Jony Se(IV) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> oraz jony As(V) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO są adsorbowane z odzyskiem powyżej 90 % w całym badanym zakresie szybkości przepływu próbki tj. od 0,3 do 4,0 mL min<sup>-1</sup>. Jony As(V) na G/CeO<sub>2</sub> i jony Cr(III) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G są adsorbowane z równie wysokimi odzyskami (na poziomie 100 %) w zakresie szybkości przepływu próbki od 0,3 do 0,7 mL min<sup>-1</sup>. Powyżej szybkości przepływu 0,7 mL min<sup>-1</sup> wartości odzysków jonów As(V) na G/CeO<sub>2</sub> spadają do 60 %, a odzyski jonów Cr(III) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO i na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G spadają odpowiednio do wartości 50 % i 70 %.

Zgodnie z otrzymanymi wynikami można stwierdzić, że jony Se(IV) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> oraz jony As(V) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO w tym samym czasie sorbowane są zarówno w układzie przepływowym jak i dyspersyjnym (prędkość przepływu próbki 4 mL min<sup>-1</sup> odpowiada czasowi adsorpcji 5 minut). Natomiast adsorpcja jonów As(V) na G/CeO<sub>2</sub> i Cr(III) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G lub Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO wymaga dłuższego czasu w układzie przepływowym tj. 0,7 mL min<sup>-1</sup>, co odpowiada czasowi adsorpcji bliskiemu 30 minutom.

Reasumując, oznaczanie jonów Cr(III), As(V) i Se(IV) za pomocą DMSPE na zsyntezowanych nanokompozytach jest szybsza (ekstrakcja do fazy stałej zachodzi, dla każdego z jonu w ciągu 5 minut) w porównaniu do metody w układzie przepływowym (z użyciem kolumny), w której anality są adsorbowane z wysokimi odzyskami w czasie 5 minut – 30 minut.

## 7.8. Analiza specjacyjna [308]

Specjacją w chemii nazywa się występowanie danego pierwiastka w różnych formach tj. w postaci jonów lub związków chemicznych, na różnych stopniach utlenienia oraz w połączeniu z różnymi ligandami. Analiza specjacyjna to identyfikacja i oznaczenie ilościowe poszczególnych indywiduów chemicznych.

Analiza specjacyjna pierwiastków jest ważnym rodzajem badań w chemii analitycznej, ponieważ pierwiastki w zależności od formy występowania, stopnia utlenienia charakteryzują się różnymi właściwościami fizykochemicznymi i działaniami fizjologicznymi jak zostało opisane w **rozdziale 4**. Dodatkową trudnością w analizie specjacyjnej jest fakt, że dotyczy ona głównie oznaczania związków na poziomie śladowym. Dlatego, wyodrębnienie formy specjacyjnej analitów zwykle wymaga wzbogacania przed oznaczeniem. Analizę specjacyjną przeprowadza się dla próbek środowiskowych (wodnych, glebowych, osadowych), żywnościowych, a nawet próbek tkanek roślinnych i zwierzęcych.

W niniejszej rozprawie doktorskiej analizę specjacyjną przeprowadzono dla jonów chromu, arsenu i selenu. O przeprowadzeniu analizy specjacyjnej zdecydowały badania wpływu pH na adsorpcję Cr(III) i Cr(VI), As(III) i As(V), a także Se(IV) i Se(VI) na poszczególnych nanokompozytach. Przeprowadzone badania (**rozdział 7.2**) wskazały, że wybrane formy chemiczne chromu, arsenu i selenu adsorbowane są z roztworów o różnym pH. Fakt ten wykorzystano do przeprowadzenia analizy specjacyjnej wspomnianych pierwiastków.

W próbkach badanych jony As(V), Cr(III) i Se(IV) zateżane i oznaczane były bezpośrednio na nanokompozytach z wykorzystaniem opracowanych metod DMSPE/EDXRF oraz DMSPE/ICP-OES. W celu oznaczenia całkowitego arsenu w próbkach zawierających jony As(III) i As(V), przeprowadzono utlenienie jonów As(III) do As(V), które przebiegało następująco: do 25 mL próbki dodano 150  $\mu$ L roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Próbkę mieszano przez 10 minut na mieszadle magnetycznym, a następnie utlenione jony As(III) do As(V) zateżono na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  zgodnie z opracowaną metodą DMSPE (**rozdział 7.6**) i oznaczono techniką EDXRF.

W celu oznaczenia całkowitego chromu w próbkach zawierających jony Cr(III) i Cr(VI), jony Cr(VI) zredukowano do Cr(III) w następujący sposób: do 25 mL próbki umieszczonej na mieszadle magnetycznym kolejno dodawano 0,5 mL stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 0,5 mL 96 % alkoholu etylowego. Następnie próbkę umieszczono na wytrząsarce orbitalnej lub na mieszadle magnetycznym. Przebadano czas redukcji od 1 minuty do 15 minut. Wpływy czasu redukcji Cr(VI) na odzyski Cr(III) przedstawiono w **Tablicy 7.8.1**.

**Tablica 7.8.1.** Wyniki wpływu czasu wytrząsania i mieszania na redukcję jonów Cr(VI) do Cr(III).

| Czas, min | Odzysk, %      |                |
|-----------|----------------|----------------|
|           | Wytrząsanie    | Mieszanie      |
| 1,0       | $57,8 \pm 0,8$ | $38,4 \pm 0,4$ |
| 3,0       | $69,1 \pm 0,5$ | $39,3 \pm 0,8$ |
| 5,0       | $95,9 \pm 0,9$ | $51,0 \pm 1,2$ |
| 10        | $98,4 \pm 0,4$ | $49,0 \pm 0,7$ |
| 15        | $98,9 \pm 1,0$ | $63,8 \pm 1,7$ |

W niniejszej rozprawie doktorskiej, redukcję Cr(VI) do Cr(III) przeprowadzono z wykorzystaniem wytrząsarki orbitanej w ciągu 5 minut (odzysk 96 %).

Całkowity selen w próbkach zawierających jony Se(IV) i Se(VI) oznaczono po redukcji Se(VI) do Se(IV). Zbadano wpływ czasu (5 – 60 minut) na proces redukcji Se(VI) do Se(IV). W zlewce o poj. 50 mL redukcję jonów Se(VI) przeprowadzono za pomocą roztworu HCl o stężeniu 5 mol  $\text{L}^{-1}$ , a następnie zlewkę przykryto szkiełkiem zegarkowym, umieszczono w łaźni wodnej i powoli gotowano przez 5 – 60 minut nie doprowadzając do gwałtownego wrzenia. Wpływ czasu redukcji Se(VI) przedstawiono w **Tablicy 7.8.2**.

**Tablica 7.8.2.** Wyniki wpływu czasu gotowania na redukcję jonów Se(VI) do Se(IV).

| Czas, min | Odzysk, %      |
|-----------|----------------|
| 5         | $58,8 \pm 0,1$ |
| 10        | $76,2 \pm 1,0$ |
| 15        | $96,0 \pm 0,4$ |
| 20        | $99,4 \pm 0,1$ |
| 30        | $96,8 \pm 0,9$ |
| 60        | $97,2 \pm 0,1$ |

Ilościowa redukcja jonów Se(VI) do Se(IV) przebiega już w ciągu 15 minut gotowania, wartość odzysku jest na poziomie 96 %. Dłuższe gotowanie (20 – 60 minut)

próbki nie powoduje spadków wartości odzysków (~100 %). Ostatecznie, w niniejszej pracy redukcję Se(VI) do Se(IV) przeprowadzono w ciągu 15 minut. Po etapie redukcji, zlewkę ochłodzono do temperatury pokojowej i przeprowadzono proces zatężania na nanokompozytach.

Stężenie jonów As(III), Cr(VI) i Se(VI) obliczono, jako różnice pomiędzy stężeniem całkowitego As i stężeniem As(V), stężeniem całkowitego Cr i stężeniem Cr(III), oraz stężeniem całkowitego Se i stężeniem Se(IV). Wyniki analizy specjacyjnej wybranych jonów metali na G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO przedstawiono w **Tablicach 7.8.3. – 7.8.8.**

**Tablica 7.8.3.** Wyniki analizy specjacyjnej selenu po zatężeniu i oznaczeniu na G/CeO<sub>2</sub> metodą DMSPE/EDXRF, n = 3.

*Warunki redukcji jonów selenu:* C<sub>analitu</sub> = 10 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, C<sub>HCl</sub> = 5 mol L<sup>-1</sup>, V<sub>HCl</sub> = 25 mL, t<sub>redukcji</sub> = 15 min, T ~ 100 °C. *Warunki zatężania jonów:* masa<sub>G/CeO<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, pH = 3, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Stężenie wprowadzone, ng mL <sup>-1</sup> |        | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> |             | Odzysk, % |        |
|---|--------|---|-------------|-----------|--------|
| Se(IV)                                    | Se(VI) | Se(IV)                                  | Se(VI)      | Se(IV)    | Se(VI) |
| 0   | 0      | < LOD                                   | < LOD       | -         | -      |
| 10,0                                      | 0      | 10,3 ± 0,10                             | < LOD       | 103,0     | -      |
| 0   | 10,0   | < LOD                                   | 10,3 ± 0,69 | -         | 103,0  |
| 10,0                                      | 10,0   | 9,8 ± 0,18                              | 9,8 ± 0,21  | 98,0      | 98,0   |

**Tablica 7.8.4.** Wyniki analizy specjacyjnej chromu po zatężeniu i oznaczeniu na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G metodą DMSPE/EDXRF, n = 3.

*Warunki redukcji jonów chromu:* C<sub>analitu</sub> = 10 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, V<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(c)</sub> = 0,5 mL, V<sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</sub> = 0,5 mL, t<sub>redukcji</sub> = 5 min, T = 25 °C. *Warunki zatężania jonów:* C<sub>zawiesiny</sub> = 5 mg mL<sup>-1</sup>, t<sub>dyspersji</sub> = 30 min, V<sub>zawiesiny</sub> = 200 µL, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, pH = 6,5, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Stężenie wprowadzone, ng mL <sup>-1</sup> |        | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> |             | Odzysk, % |        |
|---|--------|---|-------------|-----------|--------|
| Cr(III)                                   | Cr(VI) | Cr(III)                                 | Cr(VI)      | Cr(III)   | Cr(VI) |
| 0   | 0      | < LOD                                   | < LOD       | -         | -      |
| 10,0                                      | 0      | 9,22 ± 0,68                             | < LOD       | 92,2      | -      |
| 0   | 10,0   | < LOD                                   | 9,51 ± 0,14 | -         | 95,1   |
| 10,0                                      | 10,0   | 9,65 ± 1,12                             | 9,38 ± 0,90 | 96,5      | 93,8   |

**Tablica 7.8.5.** Wyniki analizy specjacyjnej selenu po zatężeniu i oznaczeniu na GO/CeO<sub>2</sub> metodą DMSPE/EDXRF, n = 3.

*Warunki częściowej redukcji jonów selenu:* C<sub>analitu</sub> = 10 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, C<sub>HCl</sub> = 5 mol L<sup>-1</sup>, V<sub>HCl</sub> = 25 mL, t<sub>redukcji</sub> = 15 min, T ~ 100 °C. *Warunki zatężania jonów:* masa<sub>GO/CeO<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, pH = 3, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Stężenie wprowadzone, ng mL <sup>-1</sup> |        | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> |             | Odzysk, % |        |
|---|--------|---|-------------|-----------|--------|
| Se(IV)                                    | Se(VI) | Se(IV)                                  | Se(VI)      | Se(IV)    | Se(VI) |
| 0   | 0      | < LOD                                   | < LOD       | -         | -      |
| 10,0                                      | 0      | 10,53 ± 0,42                            | < LOD       | 105,3     | -      |
| 0   | 10,0   | < LOD                                   | 9,33 ± 0,25 | -         | 93,3   |

|      |      |              |              |       |       |
|------|------|--------------|--------------|-------|-------|
| 10,0 | 10,0 | 10,32 ± 0,73 | 10,61 ± 0,61 | 103,2 | 106,1 |
|------|------|--------------|--------------|-------|-------|

**Tablica 7.8.6.** Wyniki analizy specjacyjnej chromu po zateżeniu i oznaczeniu na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO metodą DMSPE/EDXRF, n = 3.

*Warunki redukcji jonów chromu:* C<sub>analitu</sub> = 10 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, V<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(c)</sub> = 0,5 mL, V<sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</sub> = 0,5 mL, t<sub>redukcji</sub> = 5 min, T = 25 °C. *Warunki zateżenia jonów:* masa<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO</sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 30 min, pH = 6, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Stężenie wprowadzone, ng mL <sup>-1</sup> |        | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> |              | Odzysk, % |        |
|---|--------|---|--------------|-----------|--------|
| Cr(III)                                   | Cr(VI) | Cr(III)                                 | Cr(VI)       | Cr(III)   | Cr(VI) |
| 0   | 0      | < LOD                                   | < LOD        | -         | -      |
| 10,0                                      | 0      | 9,52 ± 0,26                             | < LOD        | 95,2      | -      |
| 0   | 10,0   | < LOD                                   | 11,13 ± 0,33 | -         | 111,3  |
| 10,0                                      | 10,0   | 9,40 ± 0,71                             | 10,50 ± 0,63 | 94,0      | 105,0  |

**Tablica 7.8.7.** Wyniki analizy specjacyjnej arsenu po zateżeniu i oznaczeniu na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO metodą DMSPE/EDXRF, n = 3.

*Warunki utlenienia jonów arsenu:* C<sub>analitu</sub> = 10 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, C<sub>KMnO<sub>4</sub></sub> = 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, V<sub>KMnO<sub>4</sub></sub> = 150 μL, t<sub>redukcji</sub> = 10 min, T = 25 °C. *Warunki zateżenia jonów:* masa<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO</sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 30 min, pH = 5, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Stężenie wprowadzone, ng mL <sup>-1</sup> |       | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> |              | Odzysk, % |       |
|---|-------|---|--------------|-----------|-------|
| As(III)                                   | As(V) | As(III)                                 | As(V)        | As(III)   | As(V) |
| 0   | 0     | < LOD                                   | < LOD        | -         | -     |
| 10,0                                      | 0     | 10,01 ± 1,00                            | < LOD        | 100,1     | -     |
| 0   | 10,0  | < LOD                                   | 10,22 ± 0,60 | -         | 102,2 |
| 10,0                                      | 10,0  | 10,44 ± 0,89                            | 10,03 ± 0,40 | 104,4     | 100,3 |

**Tablica 7.8.8.** Wyniki analizy specjacyjnej chromu po zateżeniu i oznaczeniu na G/CeO<sub>2</sub> metodą DMSPE/ICP-OES, n = 3.

*Warunki redukcji jonów chromu:* C<sub>analitu</sub> = 40 ng mL<sup>-1</sup>, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, V<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(c)</sub> = 0,5 mL, V<sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</sub> = 0,5 mL, t<sub>redukcji</sub> = 5 min, T = 25 °C. *Warunki zateżenia jonów:* masa<sub>G/CeO<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, pH = 6, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar ICP-OES.

| Stężenie wprowadzone, ng mL <sup>-1</sup> |        | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> |              | Odzysk, % |        |
|---|--------|---|--------------|-----------|--------|
| Cr(III)                                   | Cr(VI) | Cr(III)                                 | Cr(VI)       | Cr(III)   | Cr(VI) |
| 0   | 0      | < LOD                                   | < LOD        | -         | -      |
| 40  | 0      | 43,40 ± 0,90                            | < LOD        | 108,5     | -      |
| 0   | 40     | < LOD                                   | 41,83 ± 3,41 | -         | 104,6  |
| 40  | 40     | 39,81 ± 2,73                            | 43,30 ± 1,07 | 99,5      | 108,3  |

Wartości odzysków wybranych jonów na nanokompozytach mieszczą się w granicach 92,2 % - 111,3 %. Należy podkreślić, że przeprowadzenie analizy specjacyjnej jest możliwe dla selenu na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>, ze względu na znaczne różnice w odzyskach obu form specjacyjnych tego pierwiastka. G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> wykazują wyłącznie właściwości adsorpcyjne w stosunku do Se(IV) (odzysk 95 % - 100 %) w pH 3. W tych samych warunkach jony Se(VI) (odzysk < 4 %) pozostają prawie w całości w roztworze wodnym.

Podobną sytuację można zaobserwować w przypadku specjacji arsenu na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$  adsorbuje  $\text{As}(\text{V})$  z odzyskiem 92 % z roztworów o pH 5. W tych samych warunkach jony  $\text{As}(\text{III})$  pozostają w roztworze wodnym (odzysk < 7 %). Ponadto wysokie powinowactwo  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$  (w pH 6,5) i  $\text{G}/\text{CeO}_2$  (w pH 6,0) w stosunku do jonów  $\text{Cr}(\text{III})$  (odzyski 94 % – 97 %) (podczas gdy jony  $\text{Cr}(\text{VI})$  są adsorbowane z odzyskami 21 % - 24 %) pozwoliło na przeprowadzenie analizy specjacyjnej tego pierwiastka na wyżej wymienionych sorbentach.

Niestety, w kilku przypadkach przeprowadzenie analizy specjacyjnej było niemożliwe, ze względu na znaczną adsorpcję obu form danego pierwiastka w tych samych warunkach pH. Nie przeprowadzono analizy specjacyjnej arsenu na  $\text{G}/\text{CeO}_2$  ze względu na prawie 50 % odzysk  $\text{As}(\text{III})$  i 92 %  $\text{As}(\text{V})$ , a także chromu na  $\text{GO}/\text{CeO}_2$  ze względu na wysokie odzyski obu form tego pierwiastka, tj. 97 %  $\text{Cr}(\text{III})$  i 53 %  $\text{Cr}(\text{VI})$ .

Na nanokompozycie  $\text{GO}/\text{CeO}_2$  ze względu na wysokie wartości odzysków  $\text{As}(\text{III})$  (odzysk 95 %) i  $\text{As}(\text{V})$  (odzysk 100 %) oznacza się arsen całkowity.

## 7.9. Charakterystyka opracowanych metod analitycznych

### 7.9.1. Granica wykrywalności, oznaczalności, liniowość, precyzja

Wartość LOD, dla techniki EDXRF obliczono ze wzoru:

$$LOD = \left(\frac{3}{k}\right) \cdot \left(\frac{B}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.9.1.1.)$$

gdzie:

$k$  – czułość metody (współczynnik „a” z równania krzywej kalibracyjnej:  $y = ax + b$ ),

$B$  – natężenie sygnału analitycznego, dla próbki ślepej (zliczenia  $\text{s}^{-1}$ ),

$t$  – czas pomiaru (300 s)

Wartość LOD, dla techniki ICP-OES obliczono ze wzoru:

$$LOD = \frac{c \cdot I_T \cdot s_r \cdot F}{(I_{L+T} - I_T) \cdot 100\%} \quad (7.9.1.2.)$$

gdzie:

$c$  – stężenie wyekstrahowanego analitu,

$I_T$  – natężenie sygnału mierzonego dla próbki ślepej,

$I_{L+T}$  – natężenie sygnału mierzonego analitu po wyekstrahowaniu,

$s_r$  – względne odchylenie standardowe,

$F$  – współczynnik określający pewność statystyczną próby;  $F = 3$  dla granicy wykrywalności

Wartość LOQ, dla techniki EDXRF i ICP-OES obliczono ze wzoru:

$$LOQ = 3 \cdot LOD \quad (7.9.1.3.)$$

Precyzję opracowanych metod analitycznych wyrażono za pomocą względnego odchylenia standardowego (**RSD** – *Relative Standard Deviation*) o wzorze:

$$RSD = \frac{SD}{x_{\text{sr}}} \quad (7.9.1.4.)$$

gdzie:

SD – odchylenie standardowe

$x_{\text{sr}}$  – wartość średnia dla danej serii pomiarowej

Odchylenie standardowe (**SD** – *Standard Deviation*) obliczono ze wzoru:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{sr}})^2}{n-1}} \quad (7.9.1.5.)$$

gdzie:

$x_i$  – otrzymany wynik pomiarowy

$x_{\text{sr}}$  – wartość średnia danej serii pomiarowej

W **Tablicach 7.9.1.1 – 7.9.1.5** przedstawiono zakres liniowości, współczynniki korelacji krzywych kalibracyjnych, granice wykrywalności i oznaczalności, a także RSD będące miarą precyzji metod analitycznych wykorzystujących zsyntezowane nanokompozyty jako sorbenty.

**Tablica 7.9.1.1.** Parametry walidacyjne opracowanej metody DMSPE/EDXRF wykorzystującej G/CeO<sub>2</sub> jako sorbent do zateżnienia i oznaczania Cu(II), As(V), Se(IV), Pb(II), n = 10.

**Warunki zateżnienia:** masa<sub>G/CeO<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg,  $t_{\text{dyspersji}}$  = 15 min,  $V_{\text{próbki}}$  = 25 mL, pH = 6 (dla Cu), 4 (dla As), 3 (dla Se), 6 (dla Pb), T = 25 °C,  $t_{\text{mieszania}}$  = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Sorbent            | Analit | Zakres krzywej kalibracyjnej, ng mL <sup>-1</sup> | Współczynnik korelacji, R | LOD, ng mL <sup>-1</sup> | LOQ, ng mL <sup>-1</sup> | RSD, % |
|--------------------|--------|---|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|
| G/CeO <sub>2</sub> | Cu(II) | 2,0 - 50  | 0,9974                    | 0,19                     | 0,57                     | 4,3    |
|                    | As(V)  |   | 0,9997                    | 0,10                     | 0,30                     | 2,0    |
|                    | Se(IV) |   | 0,9999                    | 0,11                     | 0,33                     | 2,1    |
|                    | Pb(II) |   | 0,9996                    | 0,21                     | 0,63                     | 2,2    |

**Tablica 7.9.1.2.** Parametry walidacyjne metody DMSPE/EDXRF wykorzystującej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G jako sorbent do zateżnienia i oznaczania Cr(III), n = 10.

**Warunki zateżnienia:** C<sub>zawiesiny sorbentu</sub> = 5 mg mL<sup>-1</sup>, V<sub>zawiesiny</sub> = 200 μL,  $t_{\text{dyspersji}}$  = 30 min,  $V_{\text{próbki}}$  = 25 mL, pH = 6,5, T = 25 °C,  $t_{\text{mieszania}}$  = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Sorbent                                | Analit  | Zakres krzywej kalibracyjnej, ng mL <sup>-1</sup> | Współczynnik korelacji, R | LOD, ng mL <sup>-1</sup> | LOQ, ng mL <sup>-1</sup> | RSD, % |
|--|---------|---|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /nano-G | Cr(III) | 2,0 - 50  | 0,9988                    | 0,04                     | 0,12                     | 3,5    |



**Tablica 7.9.1.3.** Parametry walidacyjne metody DMSPE/EDXRF wykorzystującej GO/CeO<sub>2</sub> jako sorbent do zateżania i oznaczania Cu(II), As(V), Se(IV), Pb(II), n = 10.

*Warunki zateżania:* masa<sub>GO/CeO<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, pH = 6 (dla Cu), 5 (dla As i Pb), 3 (dla Se), T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Sorbent             | Analit | Zakres krzywej kalibracyjnej, ng mL <sup>-1</sup> | Współczynnik korelacji, R | LOD, ng mL <sup>-1</sup> | LOQ, ng mL <sup>-1</sup> | RSD, % |
|---------------------|--------|---|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|
| GO/CeO <sub>2</sub> | Cu(II) | 2,0 - 50  | 0,9970                    | 0,17                     | 0,51                     | 3,7    |
|                     | As(V)  |   | 0,9980                    | 0,07                     | 0,21                     | 3,8    |
|                     | Se(IV) |   | 0,9999                    | 0,10                     | 0,30                     | 1,3    |
|                     | Pb(II) |   | 0,9990                    | 0,07                     | 0,21                     | 2,8    |

**Tablica 7.9.1.4.** Parametry walidacyjne opracowanej metody DMSPE/EDXRF wykorzystującej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO jako sorbent do zateżania i oznaczania Cr(III), As(V), n = 10.

*Warunki zateżania:* masa<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO</sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 30 min, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, pH = 6 (dla Cr), 5 (dla As), T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Sorbent                            | Analit  | Zakres krzywej kalibracyjnej, ng mL <sup>-1</sup> | Współczynnik korelacji, R | LOD, ng mL <sup>-1</sup> | LOQ, ng mL <sup>-1</sup> | RSD, % |
|------------------------------------|---------|---|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO | Cr(III) | 2,0 - 50  | 0,9989                    | 0,11                     | 0,33                     | 4,0    |
|                                    | As(V)   |   | 0,9995                    | 0,02                     | 0,06                     | 2,7    |

**Tablica 7.9.1.5.** Parametry walidacyjne metod DMSPE/ICP-OES wykorzystujących G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> jako sorbenty do zateżania i oznaczania Cr(III), n = 10.

*Warunki zateżania:* masa<sub>sorbentu</sub> = 1,0 mg, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, pH = 6 (dla G/CeO<sub>2</sub>), 5 (dla GO/CeO<sub>2</sub>), T = 25 °C, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar ICP-OES.

| Sorbent             | Analit  | Zakres krzywej kalibracyjnej, ng mL <sup>-1</sup> | Współczynnik korelacji, R | LOD, ng mL <sup>-1</sup> | LOQ, ng mL <sup>-1</sup> | RSD, % |
|---------------------|---------|---|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|
| G/CeO <sub>2</sub>  | Cr(III) | 4,0 - 100   | 0,9971                    | 0,77                     | 2,31                     | 5,8    |
| GO/CeO <sub>2</sub> |         |   | 0,9995                    | 0,29                     | 0,87                     | 4,3    |

Opracowane metody analityczne wykorzystujące nowe nanokompozyty w roli sorbentów charakteryzują się niskimi wartościami granic wykrywalności zarówno w połączeniu z analizą EDXRF (0,02 – 0,21 ng mL<sup>-1</sup>) jak i ICP-OES (0,29 – 0,77 ng mL<sup>-1</sup>). W oznaczeniu śladowych ilości jonów Cr(III) opracowano zarówno metody analityczne DMSPE/EDXRF z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO jako sorbentami jak również metody DMSPE/ICP-OES z G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>. Najniższą granicę wykrywalności uzyskano, dla jonów Cr(III) oznaczanych bezpośrednio na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G wykorzystując metodę DMSPE/EDXRF (0,04 ng mL<sup>-1</sup>). Otrzymana granica wykrywalności jest około 3, 7 i 19 razy niższa w porównaniu do opracowanej metody DMSPE/EDXRF wykorzystującej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (0,11 ng mL<sup>-1</sup>), a także metod, które wymagają wymywania analitu przed pomiarem ICP-OES wykorzystujących GO/CeO<sub>2</sub> (0,29 ng mL<sup>-1</sup>) i G/CeO<sub>2</sub> (0,77 ng mL<sup>-1</sup>). Wynika stąd, że sprzężenie DMSPE z pomiarem ICP-OES nie tylko wydłuża czas przygotowania próbki, ale również wiąże się z uzyskaniem gorszych granic wykrywalności dla Cr(III).

Analiza EDXRF dedykowana jest, dla pierwiastków na poziomie głównym i domieszkowym, których granice wykrywalności są rzędu µg mL<sup>-1</sup>. Zastosowanie

zsyntezowanych sorbentów i opracowanych dla nich metod (DMSPE/EDXRF) pozwala obniżyć granice wykrywalności nawet około 250 tys. razy. Tak znaczne obniżenie granic wykrywalności jest ważną zaletą sorbentów i opracowanych, dla nich metod DMSPE/EDXRF.

Liniowość opracowanych metod mieści się w zakresie 2 – 50 ng mL (DMSPE/EDXRF) i 4,0 – 100 ng mL<sup>-1</sup> (DMSPE/ICP-OES), a precyzje 1,3 – 5,8 %. Gorsza precyzja oznaczania jonów Cr(III) za pomocą DMSPE/ICP-OES wynikać może z wieloetapowości przygotowania próbki do pomiaru. Niewątpliwą zaletą DMSPE/EDXRF jest fakt oznaczania analitów bezpośrednio na sorbentach bez konieczności ich wymywania. Współczynniki korelacji krzywych kalibracyjnych nie są nigdy niższe niż 0,997.

W **Tablicy 7.9.1.6** porównano wartości otrzymanych granic wykrywalności, dla poszczególnych pierwiastków wraz z maksymalnymi dopuszczalnymi ich stężeniami w próbkach wód pitnych wg. zaleceń USEPA i WHO.

**Tablica 7.9.1.6.** Porównanie otrzymanych granic wykrywalności z wytycznymi USEPA i WHO dotyczącymi maksymalnych stężeń pierwiastków w wodach pitnych.

| Analit  | Nanokompozyt                           | Metoda analityczna | LOD, ng mL <sup>-1</sup> | USEPA [4], ng mL <sup>-1</sup> | WHO [3], ng mL <sup>-1</sup> |
|---------|--|--------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| As(V)   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO     | DMSPE/EDXRF        | 0,02                     | 10*                            | 10**                         |
|         | GO/CeO <sub>2</sub>                    | DMSPE/EDXRF        | 0,07                     |                                |                              |
|         | G/CeO <sub>2</sub>                     | DMSPE/EDXRF        | 0,10                     |                                |                              |
| Se(IV)  | GO/CeO <sub>2</sub>                    | DMSPE/EDXRF        | 0,10                     | 50                             | 40                           |
|         | G/CeO <sub>2</sub>                     | DMSPE/EDXRF        | 0,11                     |                                |                              |
| Cr(III) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /nano-G | DMSPE/EDXRF        | 0,04                     | 100***                         | 50***                        |
|         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO     | DMSPE/EDXRF        | 0,11                     |                                |                              |
|         | GO/CeO <sub>2</sub>                    | DMSPE/ICP-OES      | 0,29                     |                                |                              |
| Cu(II)  | G/CeO <sub>2</sub>                     | DMSPE/ICP-OES      | 0,77                     | 1300                           | 2000                         |
|         | GO/CeO <sub>2</sub>                    | DMSPE/EDXRF        | 0,17                     |                                |                              |
|         | G/CeO <sub>2</sub>                     | DMSPE/EDXRF        | 0,19                     |                                |                              |
| Pb(II)  | GO/CeO <sub>2</sub>                    | DMSPE/EDXRF        | 0,07                     | 15                             | 10                           |
|         | G/CeO <sub>2</sub>                     | DMSPE/EDXRF        | 0,21                     |                                |                              |

\* – dotyczy stężenia jonów As(III); \*\* – dotyczy stężenia arsenu całkowitego; \*\*\* - dotyczy stężenia chromu całkowitego

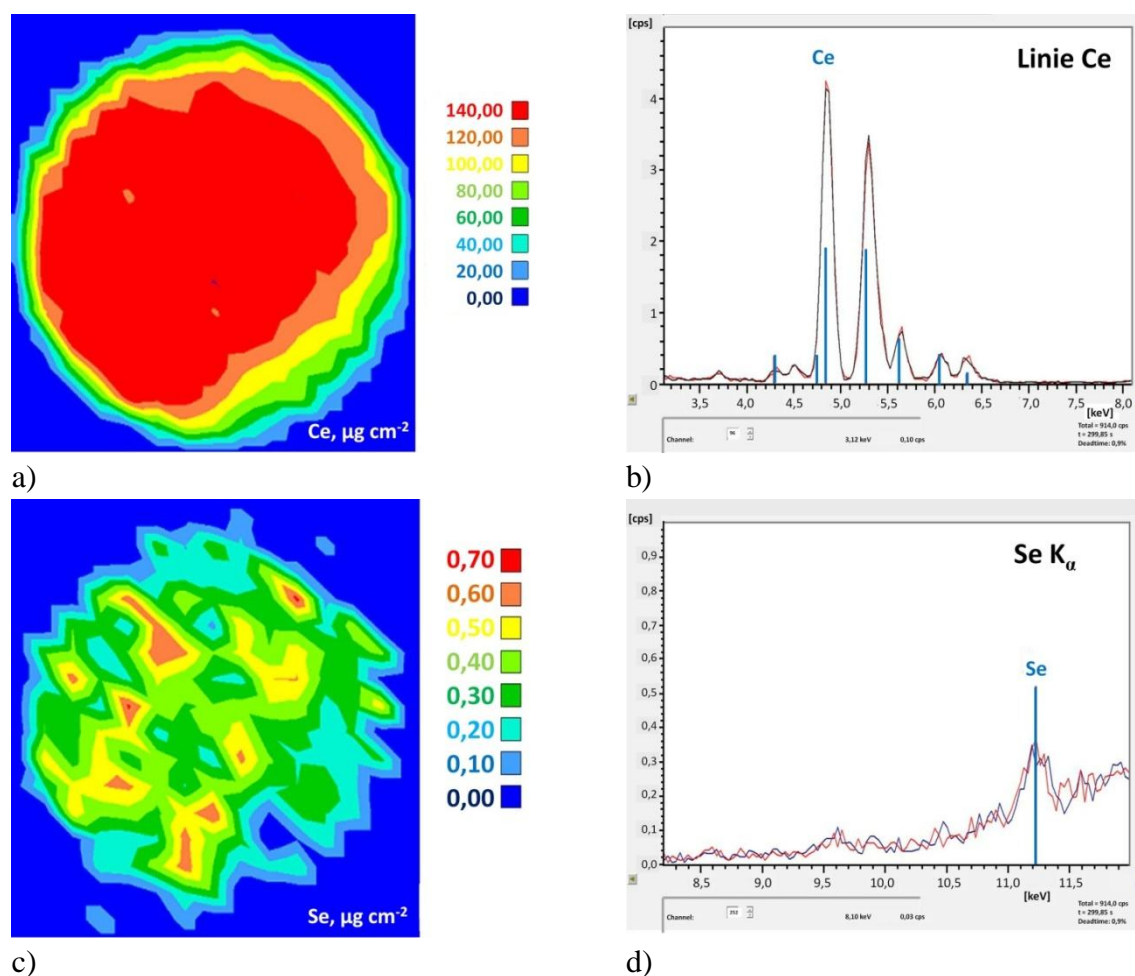
Otrzymane granice wykrywalności jonów As(V) są 100 - 500 razy niższe od maksymalnych dopuszczalnych stężeń jonów arsenowych w wodach pitnych zgodnie z USEPA i WHO (10 ng mL<sup>-1</sup>). Otrzymane granice wykrywalności Se(IV) są odpowiednio 450 – 500 razy niższe od maksymalnych stężeń jonów selenowych w wodach pitnych wg. USEPA (50 ng mL<sup>-1</sup>) i 360 – 400 wg. WHO (40 ng mL<sup>-1</sup>). Według USEPA i WHO maksymalne całkowite stężenie jonów chromianowych w wodach pitnych nie może przekraczać 100 i 50 ng mL<sup>-1</sup>. Otrzymane granice wykrywalności dla Cr(III) są około 130 – 2500 (USEPA) i 65 – 1250 (WHO) razy niższe od maksymalnych dopuszczalnych stężeń. Otrzymane granice wykrywalności jonów Cu(II) są około 7650, a nawet 11765 razy niższe od maksymalnych stężeń jonów miedzi w wodach wg. USEPA (1300 ng mL<sup>-1</sup>) i WHO (2000 ng mL<sup>-1</sup>). Jak można zauważyć, maksymalne dopuszczalne stężenie jonów Pb(II)

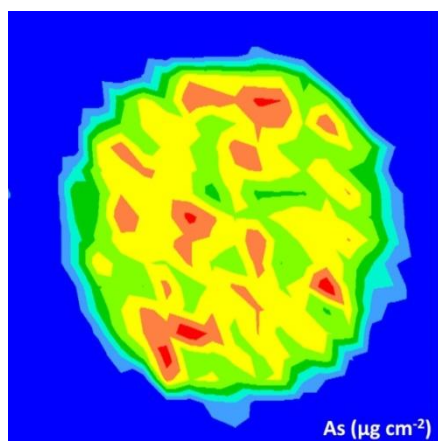
w wodach pitnych nie może przekraczać  $15$  i  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  zgodnie z rozporządzeniami USEPA i WHO. Otrzymane granice wykrywalności opracowanych metod analitycznych, dla Pb(II) są około 215 i 143 razy niższe od tych stężeń.

## 7.9.2. Badanie jednorodności mas powierzchniowych analizowanych próbek

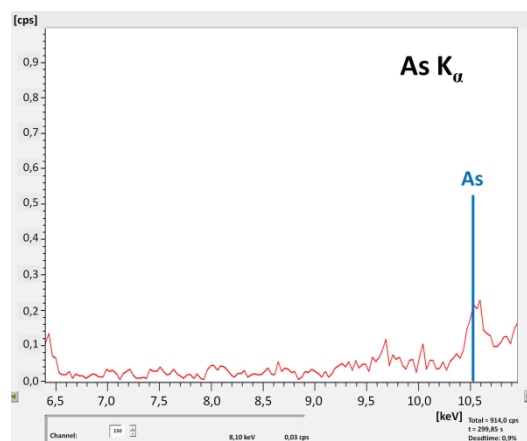
Próbki po załadowaniu pierwiastków śladowych na nanokompozytach, analizowane były na filtrach nitrocelulozowych w postaci cienkich warstw. W analizie XRF błędy wynikające z niejednorodności mas powierzchniowych badanych próbek należą do jednych z najpoważniejszych.

W związku z powyższym, w celu sprawdzenia jednorodności rozmieszczenia sorbentu i analitów po procesie adsorpcji na nanokompozytach wykonano mapowanie powierzchni filtrów za pomocą techniki micro-EDXRF. Badanie jednorodności mas powierzchniowych próbek ślepych i badanych wykonano dla przykładowych nanokompozytów GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO. Obrazy mapowania wraz z widmami micro-EDXRF przedstawiono na **rys. 7.9.2.1.**





e)



f)

**Rys. 7.9.2.1.** Obrazy mapowania i widma micro-EDXRF sączków z GO/CeO<sub>2</sub> (a,b) i GO/CeO<sub>2</sub> z załężonymi jonami Se(IV) (c,d) oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO i załężonymi jonami As(V) (e,f).

**Warunki pomiarowe:** lampa W, 30 kV, 1000 μA, kolimator 1 mm, detektor SDD, czas pomiaru 100s punkt<sup>-1</sup>, (widma - 300 s), wymiary 20 x 20, liczba punktów 400.

Otrzymane obrazy mapowania przedstawiają rozmieszczenie ceru pochodzącego z GO/CeO<sub>2</sub> (**rys. 7.9.2.1 a**) i selenu po załężeniu na GO/CeO<sub>2</sub> osadzonego na sączku nitrocelulozowym (**rys. 7.9.2.1 c**), a także arsenu po załężeniu na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO osadzonego na sączku (**rys. 7.9.2.1 e**). Cer rozproszony jest na całej powierzchni filtra jednorodnie. Średnia wartość masy ceru przypadająca na jednostkę powierzchni wynosi  $144,4 \pm 8,8 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Selen jest również rozmieszczony na całej powierzchni filtra, ale masa na jednostkę powierzchni nie jest tak jednolita jak w przypadku ceru. Różnice w rozmieszczeniu Ce i Se wynikają ze stężenia tych dwóch pierwiastków. Wysokie stężenie ceru umożliwia pokrycie całej powierzchni filtra, tymczasem śladowe stężenie selenu nie jest wystarczające. Biorąc pod uwagę ten fakt, rozmieszczenie selenu można uznać za jednorodne. Średnia masa powierzchniowa selenu powierzchni wynosi  $0,44 \pm 0,19 \mu\text{g cm}^{-2}$ .

Podobnie sytuacja wygląda w przypadku rozmieszczenia arsenu po załężeniu na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO i osadzeniu na filtrze (**rys. 7.9.2.1 e**). Jak można zauważyć na **rys. 7.9.2.1 e** arsen rozmieszczony jest na całej powierzchni filtra. Niewielka niejednorodność masy przypadającej na jednostkę powierzchni wynika z śladowych ilości arsenu na filtrze. Śladowe ilości arsenu nie wystarczają do równomiernego pokrycia całej powierzchni filtra. Średnia masa powierzchniowa wynosi w tym przypadku  $0,50 \mu\text{g cm}^{-2} \pm 0,18 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Wysoki poziom RSD można wytłumaczyć małym natężeniem promieniowania Se K<sub>α</sub> i As K<sub>α</sub> w widmach.

Nie wykonano obrazu mapowania glinu i nie wyznaczono masy powierzchniowej tego pierwiastka pochodzącego z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO, ze względu na trudności w dobraniu warunków pomiarowych, dla linii analitycznej Al K<sub>α</sub> (1,49 keV).

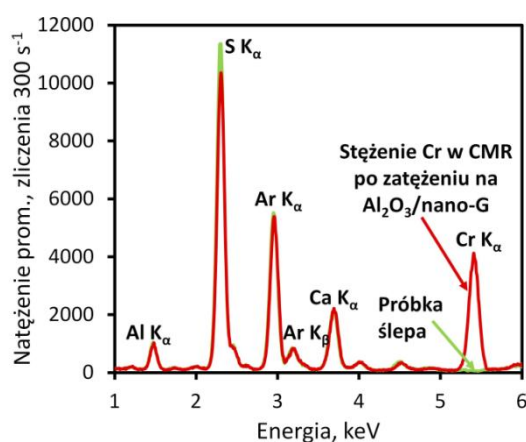
Podsumowując, przedstawione obrazy mapowania filtrów z osadzonymi nanokompozytami i z załężonymi analitami charakteryzują się jednorodnymi masami powierzchniowymi. Widoczne większe zakresy rozbieżności w masach powierzchniowych Se(IV) po adsorpcji na GO/CeO<sub>2</sub> i As(V) po adsorpcji na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO są spowodowane jedynie

śladowymi ilościami wprowadzonych analitów, a nie niejednorodnością mas powierzchniowych.

### 7.9.3. Dokładność

Dokładność opracowanych metod analitycznych obliczono na podstawie Certyfikowanych Materiałów Odniesienia (CRMs – *Certificate Reference Materials*). W niniejszej rozprawie doktorskiej wykorzystano następujące CRMs: woda gruntowa (BCR-610), woda naturalna (NIST 1640a) i materiał biologiczny (nerka wieprzowa, ERM-BB186). Przed pobraniem wód BCR-610 i NIST 1640a doprowadzono je do temperatury pokojowej. W celu oznaczenia analitów pobrano odpowiednią objętość wody BCR-610 i NIST 1640a i zważono ją na wadze analitycznej z dokładnością  $\pm 10$  mg. Materiał biologiczny ERM-BB186 (150 mg) zmineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym pod ciśnieniem 0,45 atm. z użyciem stężonego  $\text{HNO}_3$ , a następnie przeniesiono ilościowo do kolbki o pojemności 25 mL.

W celu oznaczenia całkowitego As w CRMs przeprowadzono utlenienie jonów z As(III) do As(V). Natomiast w celu oznaczenia całkowitego Se i Cr przeprowadzono redukcję Se(VI) do Se(IV) i Cr(VI) do Cr(III). Jony Cu i Pb zatężano bezpośrednio. Na **rys. 7.9.3.1** przedstawiono widmo EDXRF wody naturalnej (NIST 1640a) po zatężeniu zredukowanych jonów Cr(VI) do Cr(III) na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$  wraz z widmem próbki ślepej.



**Rys. 7.9.3.1.** Widmo EDXRF NIST 1640a po zatężeniu zredukowanych jonów Cr(VI) do Cr(III) na  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$  i próbki ślepej.

**Warunki pomiarowe:** 20 kV, 450  $\mu\text{A}$ , filtr Al 200  $\mu\text{m}$ , atm. powietrza, czas pomiaru 300 s, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

Na widmie EDXRF można zaobserwować piki analityczne charakterystyczne dla Al, S, Ar, Ca i Cr. Linia analityczna  $\text{Al K}_\alpha$  (1,49 keV) pochodzi od nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , które obecne są w  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}$ . Linia analityczna  $\text{S K}_\alpha$  (2,31 keV) pochodzi od stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dodawanego podczas redukcji jonów Cr(VI) do Cr(III). Linie analityczne  $\text{Ar K}_\alpha$  (2,96 keV) i  $\text{Ar K}_\beta$  (3,19 keV) pochodzą od warunków pomiarowych. Linia analityczna  $\text{Ca K}_\alpha$  (3,69 keV) jest obserwowana, ponieważ wapń jest składnikiem folii mylarowej, do której zapakowana była analizowana próbka. Pik chromu ( $\text{Cr K}_\alpha$  (5,41 keV)) obecny w widmie świadczy

o obecności Cr(III) w próbce po zateżeniu. W **Tablicy 7.9.3.1** przedstawiono wyniki analizy CRMs zgodnie z opracowanymi metodami analitycznymi.

**Tablica 7.9.3.1.** Wyniki analizy CRMs, n = 3.

**Warunki zateżenia jonów metali metodą DMSPE:**  $m_{\text{nanokompozytu}} = 1,0 \text{ mg}$ ,  $C_{\text{zawiesiny}}(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}) = 5 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $V_{\text{zawiesiny}}(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-G}) = 200 \text{ }\mu\text{L}$ ,  $t_{\text{dyspersji}} = 15 \text{ min}$  (dla G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>) lub 30 min (dla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO),  $V_{\text{próbki}} = 25 \text{ mL}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{mieszania}} = 5 \text{ min}$ , średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF lub ICP-OES.

| Sorbent                                | Analit | CRMs                    | Stężenie certyfikowane, $\mu\text{g L}^{-1}$ lub $^*\mu\text{g kg}^{-1}$ | Stężenie oznaczone, $\mu\text{g L}^{-1}$ lub $^*\mu\text{g kg}^{-1}$ | Błąd, % |
|--|--------|-------------------------|--|--|---------|
| G/CeO <sub>2</sub>                     | Cr     | NIST 1640a <sup>1</sup> | 40,54 ± 0,30   | 38,59 ± 0,93   | 4,8     |
|  | Cu     |                         | 85,75 ± 0,51   | 87,83 ± 0,24   | 2,4     |
|  | As     |                         | 8,075 ± 0,070  | 8,273 ± 0,139  | 2,4     |
|  | Se     |                         | 20,13 ± 0,17   | 19,33 ± 0,41   | 4,0     |
|  | Pb     |                         | 12,101 ± 0,050   | 11,992 ± 0,473   | 0,9     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /nano-G | Cr     | NIST 1640a              | 40,54 ± 0,30   | 39,38 ± 0,39   | 2,9     |
|  | Cr     | NIST 1640a              | 40,54 ± 0,30   | 43,26 ± 0,43   | 6,7     |
| GO/CeO <sub>2</sub>                    | Cu     | BCR-610 <sup>2</sup>    | 45,7 ± 1,5*  | 43,7 ± 0,5*  | 4,4     |
|  | As     |                         | 10,8 ± 0,4*  | 10,6 ± 0,6*  | 1,8     |
|  | Pb     |                         | 7,73 ± 0,13*   | 7,61 ± 0,37*   | 1,6     |
|  | Cu     | ERM-BB186 <sup>3</sup>  | 36,5 ± 1,8**   | 34,1 ± 0,6**   | 6,6     |
|  | Se     |                         | 10,3 ± 0,9**   | 9,7 ± 0,2**  | 5,8     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO     | Cr     | NIST 1640a              | 40,54 ± 0,30   | 41,30 ± 0,83   | 1,9     |
|  | As     |                         | 8,075 ± 0,070  | 7,612 ± 0,521  | 5,7     |

\*\* - stężenie wyrażone w jednostce  $\text{mg kg}^{-1}$

<sup>1</sup> **NIST 1640a** – pozostałe składniki: Ca ( $5,615 \pm 0,021 \text{ mg L}^{-1}$ ), Mg ( $1,0586 \pm 0,0041 \text{ mg L}^{-1}$ ), K ( $0,5799 \pm 0,0023 \text{ mg L}^{-1}$ ), Si ( $5,210 \pm 0,021 \text{ mg L}^{-1}$ ), Na ( $3,137 \pm 0,031 \text{ mg L}^{-1}$ ), Al ( $53,0 \pm 1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Ba ( $151,80 \pm 0,83 \mu\text{g L}^{-1}$ ), B ( $303,1 \pm 3,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Co ( $20,24 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Fe ( $36,8 \pm 1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Mn ( $40,39 \pm 0,36 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Mo ( $45,60 \pm 0,61 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Ni ( $25,32 \pm 0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Sr ( $126,03 \pm 0,27 \mu\text{g L}^{-1}$ ), U ( $25,35 \pm 0,27 \mu\text{g L}^{-1}$ ), V ( $15,05 \pm 0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Zn ( $55,64 \pm 0,35 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

<sup>2</sup> **BCR-610** – pozostałe składniki: Al ( $159 \pm 4 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Cd ( $2,94 \pm 0,08 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Ni ( $22,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ , wartość niecertyfikowana).

<sup>3</sup> **ERM-BB186** – pozostałe składniki: Ca ( $0,29 \text{ g kg}^{-1}$ ), Cl ( $7,1 \text{ g kg}^{-1}$ ), K ( $12,0 \text{ g kg}^{-1}$ ), Mg ( $0,79 \text{ g kg}^{-1}$ ), Na ( $6,0 \text{ g kg}^{-1}$ ), Cd ( $1,09 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Fe ( $255 \pm 13 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Mn ( $7,26 \pm 0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pb ( $0,040 \pm 0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Zn ( $134 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), As ( $0,008 \pm 0,006 \text{ mg kg}^{-1}$ , wartość niecertyfikowana), Hg ( $0,023 \pm 0,011 \text{ mg kg}^{-1}$ , wartość niecertyfikowana), Co ( $0,106 \text{ mg kg}^{-1}$ , wartość niecertyfikowana).

Błąd oznaczeń z zastosowaniem opracowanych metod analitycznych wykorzystujących zsyntezowane nanokompozyty nie przekracza 6,7 %. Wysoka dokładność opracowanych metod pozwala na wykorzystanie G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO również w analizach próbek rzeczywistych o nieznanym składzie.

### 7.9.4. Współczynniki zateżenia

Współczynnik zateżenia (**EF** – *Enrichment Factor*) określa stosunek ilości analitu w próbce po zateżeniu do rzeczywistej ilości analitu w próbce badanej z pominięciem etapu zateżenia.

Współczynniki zateżenia z wykorzystaniem techniki EDXRF obliczono jako iloraz wartości „a” określającej współczynnik kierunkowy z równania ( $y = ax + b$ ) krzywej kalibracyjnej otrzymanej po zateżeniu analitów metodą DMSPE do współczynnika kierunkowego krzywej kalibracyjnej, dla próbek ciekłych bez etapu zateżenia zgodnie z wzorem:

$$EF_{EDXRF} = \frac{a_1}{a_2} \quad (7.9.4.1)$$

gdzie:

$a_1$  – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej po zateżeniu analitów z próbek ciekłych na nanokompozytach

$a_2$  – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej z pomiaru próbek ciekłych z pominięciem etapu zateżenia analitów

Współczynnik zateżenia z wykorzystaniem techniki ICP-OES obliczono, jako iloraz maksymalnej objętości próbki, z której zateżano anality metodą DMSPE do objętości roztworu wymywającego, zgodnie z wzorem:

$$EF_{ICP-OES} = \frac{V_{maks}}{V_{eluenta}} \quad (7.9.4.2)$$

gdzie:

$V_{maks}$  - maksymalna objętość próbki przed zateżeniem analitów

$V_{eluenta}$  - objętość roztworu wymywającego zateżone anality z sorbentu

Wyniki otrzymanych wartości współczynników zateżenia, dla opracowanych metod DMSPE/EDXRF i DMSPE/ICP-OES przedstawiono w **Tablicy 7.9.4.1**.

**Tablica 7.9.4.1.** Współczynniki zateżenia Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) otrzymane po zateżeniu na nanokompozytach.

| Nanokompozyt                           | Analit  | EF   |
|--|---------|------|
| G/CeO <sub>2</sub>                     | Cr(III) | 13*  |
|  | Cu(II)  | 325  |
|  | As(V)   | 295  |
|  | Se(IV)  | 294  |
|  | Pb(II)  | 309  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /nano-G | Cr(III) | 1228 |
| GO/CeO <sub>2</sub>                    | Cr(III) | 20*  |
|  | Cu(II)  | 295  |
|  | As(V)   | 251  |
|  | Se(IV)  | 272  |



|                                    |         |     |
|------------------------------------|---------|-----|
|                                    | Pb(II)  | 351 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO | Cr(III) | 935 |
|                                    | As(V)   | 294 |

\* DMSPE/ICP-OES

Współczynniki zateżenia jonów Cr(III) po adsorpcji na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO i analizie EDXRF są imponująco wysokie i wynoszą odpowiednio 1228 i 935. Tak wysokie współczynniki zateżenia jonów Cr(III) nie są możliwe do uzyskania metodami DMSPE/ICP-OES. Współczynniki zateżenia jonów Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) na G/CeO<sub>2</sub>, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO i zastosowaniu DMSPE/EDXRF są w zakresie 251 – 351.

### 7.9.5. Analiza próbek rzeczywistych

Ze względu na brak istotnych wpływów jonów współwystępujących w wodach i HA na odzyski analitów na nowo zsyntezowanych nanokompozytach, a także niskie granice wykrywalności opracowanych metod analitycznych, podjęto próby zateżenia i oznaczania Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) na G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO w wodzie wodociągowej, rzecznej i morskiej (syntetycznej) oraz w wodach mineralnych. Wyniki przedstawiono w **Tablicach 7.9.5.1 – 7.9.5.6**.

**Tablica 7.9.5.1.** Wyniki oznaczenia śladowych ilości jonów Cu(II), As(V), Se(IV), Pb(II) na G/CeO<sub>2</sub> z wykorzystaniem metody DMSPE/EDXRF w próbkach wód rzeczywistych z dodatkiem analitu, n = 3.

**Warunki zateżenia jonów Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II):** masa<sub>G/CeO<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, pH = 3 (dla Se), 4 (dla As), 6 (dla Cu i Pb), t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Próbka                   | Stężenie dodane, ng mL <sup>-1</sup> | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> |          |          |           | Odzysk, % |       |        |        |
|--------------------------|--------------------------------------|---|----------|----------|-----------|-----------|-------|--------|--------|
|                          |                                      | Cu(II)                                  | As(V)    | Se(IV)   | Pb(II)    | Cu(II)    | As(V) | Se(IV) | Pb(II) |
| Woda wodociągowa         | 0                                    | < LOD                                   | < LOD    | < LOD    | < LOD     | -         | -     | -      | -      |
|                          | 7,5                                  | 6,9±0,1                                 | 7,1±0,2  | 7,1±0,1  | 7,6±0,2   | 92,0      | 94,7  | 94,7   | 101,3  |
|                          | 15                                   | 14,7±0,1                                | 15,8±0,2 | 15,7±0,2 | 14,7±0,2  | 98,0      | 105,3 | 104,7  | 98,0   |
|                          | 30                                   | 32,0±0,3                                | 32,3±0,3 | 29,7±0,2 | 29,4±0,3  | 106,7     | 107,7 | 99,0   | 98,0   |
| Woda rzeczna             | 0                                    | 2,31±0,01                               | < LOD    | < LOD    | 0,93±0,01 | -         | -     | -      | -      |
|                          | 7,5                                  | 9,8±0,3                                 | 7,8±0,1  | 6,9±0,1  | 8,0±0,1   | 99,9      | 104,0 | 92,0   | 94,3   |
|                          | 15                                   | 18,4±0,1                                | 13,9±0,1 | 14,3±0,2 | 15,9±0,1  | 107,3     | 92,7  | 95,3   | 99,8   |
|                          | 30                                   | 33,3±0,2                                | 28,3±0,3 | 28,0±0,3 | 29,2±0,3  | 103,3     | 94,3  | 93,3   | 94,2   |
| Woda morska <sup>1</sup> | 0                                    | < LOD                                   | < LOD    | < LOD    | < LOD     | -         | -     | -      | -      |
|                          | 7,5                                  | 6,9±0,1                                 | 7,0±0,2  | 5,9±0,1  | 7,6±0,4   | 92,0      | 93,3  | 78,7   | 101,3  |
|                          | 15                                   | 14,5±0,1                                | 14,3±0,1 | 10,7±0,2 | 14,4±0,2  | 96,7      | 95,3  | 71,3   | 96,0   |
|                          | 30                                   | 31,3±0,4                                | 29,6±0,3 | 22,0±0,2 | 29,2±0,2  | 104,3     | 98,7  | 73,3   | 97,3   |

**Tablica 7.9.5.2.** Wyniki oznaczenia śladowych ilości jonów Cr(III) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G z wykorzystaniem metody DMSPE/EDXRF w próbkach wód rzeczywistych z dodatkiem analitu, n = 3.

**Warunki zateżania jonów Cr(III):** C<sub>zawiesiny</sub> = 5 mg mL<sup>-1</sup>, V<sub>zawiesiny</sub> = 200 μL, t<sub>dyspersji</sub> = 30 min, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, pH = 6,5, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Próbka                      | Stężenie dodane, ng mL <sup>-1</sup> | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> | Odzysk, % |
|-----------------------------|--------------------------------------|---|-----------|
| Woda                        | 0                                    | 1,3 ± 0,5                               | -         |
| wodociągowa                 | 7,5                                  | 8,3 ± 1,1                               | 93,3      |
|                             | 15                                   | 17,3 ± 1,3                              | 106,7     |
| Woda mineralna <sup>2</sup> | 0                                    | < LOD                                   | -         |
|                             | 7,5                                  | 7,9 ± 0,5                               | 105,3     |
|                             | 15                                   | 16,0 ± 1,5                              | 106,7     |
| Woda mineralna <sup>3</sup> | 0                                    | < LOD                                   | -         |
|                             | 7,5                                  | 7,7 ± 1,0                               | 102,7     |
|                             | 15                                   | 15,9 ± 0,9                              | 106,0     |

**Tablica 7.9.5.3.** Wyniki oznaczenia śladowych ilości jonów Cu(II), As(V), Se(IV), Pb(II) na GO/CeO<sub>2</sub> z wykorzystaniem metody DMSPE/EDXRF w próbkach wód rzeczywistych z dodatkiem analitu, n = 3.

**Warunki zateżania jonów Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II):** masa<sub>GO/CeO2</sub> = 1,0 mg, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, pH = 3 (dla Se), 5 (dla As i Pb), 6 (dla Cu), t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Próbka                      | Stężenie dodane, ng mL <sup>-1</sup> | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> |          |          |           | Odzysk, % |       |        |        |
|-----------------------------|--------------------------------------|---|----------|----------|-----------|-----------|-------|--------|--------|
|                             |                                      | Cu(II)                                  | As(V)    | Se(IV)   | Pb(II)    | Cu(II)    | As(V) | Se(IV) | Pb(II) |
| Woda mineralna <sup>4</sup> | 0                                    | < LOD                                   | < LOD    | < LOD    | 0,56±0,03 | -         | -     | -      | -      |
|                             | 7,5                                  | 7,1±0,5                                 | 7,4±0,5  | 7,5±0,3  | 8,2±0,6   | 94,7      | 98,7  | 100,0  | 101,9  |
|                             | 15                                   | 15,7±1,1                                | 14,9±0,8 | 15,3±0,7 | 15,9±1,0  | 104,7     | 99,3  | 102,0  | 102,3  |

**Tablica 7.9.5.4.** Wyniki oznaczenia śladowych ilości jonów Cr(III), As(V) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO z wykorzystaniem metody DMSPE/EDXRF w próbkach wód rzeczywistych z dodatkiem analitu, n = 3.

**Warunki zateżania jonów Cr(III), As(V):** masa<sub>Al2O3/GO</sub> = 1,0 mg, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, t<sub>dyspersji</sub> = 30 min, pH = 6 (dla Cr), 5 (dla As), t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar EDXRF.

| Próbka                      | Stężenie dodane, ng mL <sup>-1</sup> | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> |            | Odzysk, % |       |
|-----------------------------|--------------------------------------|---|------------|-----------|-------|
|                             |                                      | Cr(III)                                 | As(V)      | Cr(III)   | As(V) |
| Woda                        | 0                                    | 0,29 ± 0,13                             | < LOD      | -         | -     |
| wodociągowa                 | 7,5                                  | 7,6 ± 0,6                               | 7,8 ± 0,4  | 97,5      | 104,0 |
|                             | 15                                   | 16,2 ± 0,2                              | 15,2 ± 0,9 | 106,1     | 101,3 |
| Woda mineralna <sup>3</sup> | 0                                    | < LOD                                   | < LOD      | -         | -     |
|                             | 7,5                                  | 7,6 ± 0,3                               | 7,0 ± 0,7  | 101,3     | 93,3  |
|                             | 15                                   | 16,1 ± 0,2                              | 15,0 ± 2,0 | 107,3     | 100,0 |

**Tablica 7.9.5.5.** Wyniki oznaczenia śladowych ilości jonów Cr(III) na G/CeO<sub>2</sub> z wykorzystaniem metody DMSPE/ICP-OES w próbkach wód rzeczywistych z dodatkiem analitu, n = 3.

**Warunki zateżenia jonów Cr(III):** masa<sub>G/CeO<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, pH = 6, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, średnica próbki na filtrze 5mm, pomiar ICP-OES.

| Próbka                      | Stężenie dodane, ng mL <sup>-1</sup> | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> | Odzysk, % |
|-----------------------------|--------------------------------------|---|-----------|
| Woda                        | 0                                    | < LOD                                   |           |
| wodociągowa                 | 30                                   | 29,8 ± 1,7                              | 99,3      |
|                             | 50                                   | 52,8 ± 2,1                              | 105,6     |
| Woda mineralna <sup>3</sup> | 0                                    | < LOD                                   | -         |
|                             | 30                                   | 30,2 ± 2,6                              | 100,7     |
|                             | 50                                   | 51,0 ± 1,4                              | 102,0     |

**Tablica 7.9.5.6.** Wyniki oznaczenia śladowych ilości jonów Cr(III) na GO/CeO<sub>2</sub> z wykorzystaniem metody DMSPE/ICP-OES w próbkach wód rzeczywistych z dodatkiem analitu, n=3.

**Warunki zateżenia jonów Cr(III):** masa<sub>GO/CeO<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg, V<sub>próbki</sub> = 25 mL, T = 25 °C, t<sub>dyspersji</sub> = 15 min, pH = 5, t<sub>mieszania</sub> = 5 min, śr. próbki na filtrze 5mm, pomiar ICP-OES.

| Próbka                 | Stężenie dodane, ng mL <sup>-1</sup> | Stężenie oznaczone, ng mL <sup>-1</sup> | Odzysk, % |
|------------------------|--------------------------------------|---|-----------|
| Woda                   | 0                                    | < LOD                                   | -         |
| mineralna <sup>2</sup> | 30                                   | 32,4 ± 0,8                              | 108,0     |
|                        | 50                                   | 48,0 ± 1,8                              | 96,0      |
| Woda                   | 0                                    | < LOD                                   | -         |
| mineralna <sup>3</sup> | 30                                   | 31,5 ± 1,1                              | 105,0     |
|                        | 50                                   | 49,6 ± 0,9                              | 99,2      |

<sup>1</sup>**matryca:** 21,03 g NaCl, 3,52 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,61 g KCl, 0,088 g KBr, 0,034 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O, 9,50 g MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 1,32 g, CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 0,02 g SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O i 0,02 g NaHCO<sub>3</sub> rozpuszczono w 1 L wody o wysokiej czystości [268].

<sup>2</sup>**matryca:** 5,00 mg L<sup>-1</sup> (Na<sup>+</sup>), 1,35 mg L<sup>-1</sup> (K<sup>+</sup>), 46,09 mg L<sup>-1</sup> (Ca<sup>2+</sup>), 8,51 mg L<sup>-1</sup> (Mg<sup>2+</sup>), 0,25 mg L<sup>-1</sup> (F), 5,30 mg L<sup>-1</sup> (Cl), 172,68 mg L<sup>-1</sup> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

<sup>3</sup>**matryca:** 9,65 mg L<sup>-1</sup> (Na<sup>+</sup>), 41,69 mg L<sup>-1</sup> (Ca<sup>2+</sup>), 5,62 mg L<sup>-1</sup> (Mg<sup>2+</sup>), 0,07 mg L<sup>-1</sup> (F), 131,06 mg L<sup>-1</sup> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

<sup>4</sup>**matryca:** 8,12 mg L<sup>-1</sup> (Na<sup>+</sup>), 1,35 mg L<sup>-1</sup> (K<sup>+</sup>), 74,15 mg L<sup>-1</sup> (Ca<sup>2+</sup>), 13,37 mg L<sup>-1</sup> (Mg<sup>2+</sup>), 19,5 mg L<sup>-1</sup> (Cl), 260,1 mg L<sup>-1</sup> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Śladowe ilości analitów w próbkach wód rzeczywistych mogą z powodzeniem zostać oznaczone na G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO z wartościami odzysków pomiędzy 90 %, a 110 %. Wartości odzysków zaadsorbowanych jonów Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II) na odpowiednich nanokompozytach w próbkach wody wodociągowej i wód mineralnych są powyżej 90 %. Bardzo wysokie odzyski (92 % - 107 %) uzyskano również w przypadku zateżenia i oznaczania analitów na G/CeO<sub>2</sub> w wodzie rzecznej. W przypadku analizy próbek wody morskiej z dodatkiem analitów średni odzysk jonów Se(IV) wynosił ~75 %. Niższe wartości odzysków Se(IV) po adsorpcji na G/CeO<sub>2</sub> są prawdopodobnie spowodowane wysokim stężeniem jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, które wchodzi w skład matrycy wody morskiej (2,4 g L<sup>-1</sup> jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Stężenie jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w wodzie morskiej jest około 320 tys. razy wyższe w stosunku do najniższego wprowadzonego stężenia jonów

Se(IV) (7,5 ng mL<sup>-1</sup>) w analizowanej próbce. Jak pokazano w **podrozdziale 7.6.** jony SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w znaczącym stopniu wpływają na adsorpcję jonów Se(IV).

### 7.9.6. Porównanie opracowanych metod analitycznych z metodami SPE wykorzystującymi nanosorbenty węglowe do oznaczania pierwiastków śladowych

W **Tablicy 7.9.6.1** porównano opracowane metody analityczne DMSPE wykorzystujące G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO jako stałe sorbenty z metodami SPE wykorzystującymi nanomateriały węglowe i nanokompozyty na bazie G, rGO i GO.

**Tablica 7.9.6.1.** Opracowane metody analityczne i zsyntezowane nanokompozyty G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO na tle innych sorbentów węglowych i metod SPE.

| Sorbent<br>(masa, mg)                       | Analit   | pH         | Metoda<br>zateżnienia<br>(czas, min) | LOD,<br>ng mL <sup>-1</sup>          | RSD,<br>%                       | Technika | Matryca                                      | Lit.  |
|---|--|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------|--|-------|
| MWCNTs-<br>Aliquat 336<br>(5,0)             | Cr(VI)   | 2,0<br>7,5 | DMSPE<br>(20)                        | 3,00<br>2,00                         | <11,9<br><9,5                   | TXRF     | Próbki wód                                   | [309] |
| AAPTS-<br>MWCNTs<br>(40)                    | Cr(VI)<br>As(V)<br>Se(VI)                      | 2,2        | Mikrokolumna<br>SPE<br>(2,0)         | 0,04<br>0,02<br>0,02                 | 2,4<br>7,4<br>6,2               | ICP-MS   | Próbki wód                                   | [277] |
| Magnetyczne<br>MWCNTs<br>(10)               | Se(IV)   | 4,0        | MSPE<br>(20)                         | 0,01                                 | 2,3                             | HG-AFS   | Próbki wód,<br>żywnościowe<br>i gleby        | [291] |
| G/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(100)   | Fe(III)<br>Cu(II)<br>Pb(II)                    | 7,0        | SPE<br>(10)                          | 0,15<br>0,17<br>0,81                 | 2,2<br>1,8<br>1,9               | FAAS     | Próbki wód,<br>gleb, ścieków,<br>żywnościowe | [225] |
| G-SiO <sub>2</sub><br>(2,0)                 | Cr(III)<br>Cd(II)<br>Pb(II)                    | 6,0        | MCD <sub>μ</sub> SPE<br>(1,0)        | 0,01<br>4 · 10 <sup>-3</sup><br>0,09 | 3,8<br>3,2<br>3,1               | ETAAS    | Próbki wód<br>i materiał<br>biologiczny      | [91]  |
| NDNPG<br>(1,4)                              | Cr(III)<br>Cd(II)<br>Pb(II)                    | 6,4        | US-A D <sub>μ</sub> SPE<br>(1,0)     | 0,90<br>0,30<br>1,50                 | 2,9<br>4,4<br>3,6               | FAAS     | Próbki<br>biologiczne                        | [103] |
| GO@SiO <sub>2</sub><br>(200)                | Cu(II)<br>Pb(II)                               | 5,5        | SPE<br>(57-67)                       | 0,08<br>0,27                         | 0,9<br>1,0                      | FAAS     | Próbki wód,<br>żywnościowe                   | [123] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO<br>(6,0) | Co(II)<br>Ni(II)<br>Cu(II)<br>Cd(II)<br>Pb(II) | 6,5        | MSPE<br>(7,0)                        | 0,02<br>0,05<br>0,39<br>0,04<br>0,16 | 3,8<br>1,8<br>3,5<br>5,4<br>5,5 | ICP-MS   | Próbki<br>biologiczne                        | [241] |
| GO-TiO <sub>2</sub><br>(30)                 | Se(IV)   | 6,0        | Mikrokolumna<br>SPE<br>(14,5)        | 0,04                                 | 9,4                             | GFAAS    | Próbki wód                                   | [237] |
| GO-TiO <sub>2</sub>                         | Cu(II)   | 5,0        | SPE                                  | 0,48                                 | 6,4                             | ICP-OES  | Próbki wód                                   | [238] |

|   |         |       |   |      |     |      |         |                             |       |
|---|---------|-------|---|------|-----|------|---------|-----------------------------|-------|
| (50)  | Pb(II)  | (3,5) |   | 2,64 | 9,8 |      |         | i gleb                      |       |
|   | La(III) |       |   | 0,41 | 8,6 |      |         |                             |       |
|   | Ce(III) |       |   | 0,24 | 3,2 |      |         |                             |       |
|   | Eu(III) |       |   | 0,13 | 5,6 |      |         |                             |       |
|   | Dy(III) |       |   | 0,26 | 4,5 |      |         |                             |       |
|   | Yb(III) |       |   | 0,21 | 6,2 |      |         |                             |       |
|   | Co(II)  |       |   | 0,11 |     |      |         |                             |       |
|   | Ni(II)  |       |   | 0,08 |     |      |         |                             |       |
| GO-SH<br>(1,0)  | Cu(II)  | 5,0   | DMSPE<br>(10)                                 | 0,08 |     | <6,8 | TXRF    | Próbki wód                  | [127] |
|   | As(III) |       |   | 0,06 |     |      |         |                             |       |
|   | Cd(II)  |       |   | 0,05 |     |      |         |                             |       |
|   | Pb(II)  |       |   | 0,08 |     |      |         |                             |       |
| mf-GO<br>(50)   | Cr(III) | 8,0   | Dyspersyjna<br>MSPE<br>(10)                   | 1,60 | 3,4 |      | FAAS    | Próbki wód<br>i ścieków     | [126] |
|   | Cr(VI)  | 2,0   |   | 1,40 | 3,0 |      |         |                             |       |
|   | Cr(III) |       |   | 0,74 | 1,8 |      |         |                             |       |
| DIL-MGO<br>(40)                                       | Ni(II)  |       | US-A DIL-                                     | 0,20 | 2,3 |      |         |                             |       |
|   | Cu(II)  | 6,0   | M $\mu$ SPE<br>(4,0)                          | 1,81 | 4,0 |      | FAAS    | Próbki<br>medyczne          | [131] |
|   | Cd(II)  |       |   | 0,23 | 3,1 |      |         |                             |       |
|   | Pb(II)  |       |   | 0,92 | 2,1 |      |         |                             |       |
|   | Cr(III) |       |   | 0,80 |     |      |         |                             |       |
|   | Co(II)  |       |   | 0,30 |     |      |         |                             |       |
| żel/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /<br>GO/IL<br>(60) | Cu(II)  | 9,0   | MSPE<br>(10)                                  | 0,10 |     | <3,2 | ICP-OES | Próbki wód                  | [243] |
|   | Zn(II)  |       |   | 0,10 |     |      |         |                             |       |
|   | Cd(II)  |       |   | 0,50 |     |      |         |                             |       |
|   | Pb(II)  |       |   | 1,00 |     |      |         |                             |       |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HAP/<br>GQDs<br>(20)  | Cu(II)  | 5,0   | UAMSPE<br>(10)                                | 0,58 | 4,5 |      | FAAS    | Próbki<br>żywnościowe       | [265] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @<br>GO@PI<br>(45)     | Pb(II)  | 6,0   | MSPE<br>(15)                                  | 0,25 | 7,3 |      | FAAS    | Próbki<br>żywnościowe       | [259] |
|   | Cr(III) |       |   | 0,36 |     |      |         |                             |       |
| mGO/SiO <sub>2</sub> @<br>coPPy-Th<br>(22)            | Cu(II)  | 5,8   | MSPE<br>(6,5)                                 | 0,15 |     | <6,0 | FAAS    | Próbki wód,<br>żywnościowe  | [261] |
|   | Zn(II)  |       |   | 0,23 |     |      |         |                             |       |
|   | Cd(II)  |       |   | 0,21 |     |      |         |                             |       |
|   | Pb(II)  |       |   | 0,65 |     |      |         |                             |       |
|   | Co(II)  |       |   | 1,18 |     |      |         |                             |       |
| MGO-DVB-<br>VA<br>(100)                               | Ni(II)  | 6,0   | MSPE<br>wspomagana<br>wirowaniem<br>(5,0)     | 1,37 |     |      | FAAS    | Próbki wód,<br>żywnościowe  | [266] |
|   | Cu(II)  |       |   | 2,34 |     |      |         |                             |       |
|   | Cd(II)  |       |   | 0,37 |     |      |         |                             |       |
|   | Pb(II)  |       |   | 2,39 |     |      |         |                             |       |
| $\beta$ -FeOOH<br>@GO-COOH<br>(1,0)                   | As(V)   | 6,5   | $\mu$ SPE<br>wspomagana<br>wirowaniem<br>(15) | 0,03 | 5,2 |      | HG-AFS  | Próbki wód<br>i biologiczna | [310] |
|   | Cr(III) | 6,0   |   | 0,77 | 5,8 |      | ICP-OES |                             |       |
| G/CeO <sub>2</sub><br>(1,0)                           | Cu(II)  | 6,0   | DMSPE<br>(5,0)                                | 0,19 | 4,3 |      | EDXRF   | Próbki wód                  |       |
|   | As(V)   | 4,0   |   | 0,10 | 2,0 |      |         |                             |       |

|  |         |     |                |      |     |         |             |
|--|---------|-----|----------------|------|-----|---------|-------------|
|  | Se(IV)  | 3,0 |                | 0,11 | 2,1 |         |             |
|  | Pb(II)  | 6,0 |                | 0,21 | 2,2 |         |             |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G</b><br>(1,0) | Cr(III) | 6,5 | DMSPE<br>(5,0) | 0,04 | 3,5 | EDXRF   | Próbki wód  |
|  | Cr(III) | 5,0 |                | 0,29 | 4,3 | ICP-OES | Próbki wód  |
| <b>GO/CeO<sub>2</sub></b><br>(1,0)                 | Cu(II)  | 6,0 |                | 0,17 | 3,7 |         |             |
|  | As(V)   | 5,0 | DMSPE<br>(5,0) | 0,07 | 3,8 |         | Próbki wód  |
|  | Se(IV)  | 3,0 |                | 0,10 | 1,3 | EDXRF   | i materiał  |
|  | Pb(II)  | 5,0 |                | 0,07 | 2,8 |         | biologiczny |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO</b><br>(1,0)     | Cr(III) | 6,0 | DMSPE<br>(5,0) | 0,11 | 4,0 |         |             |
|  | As(V)   | 5,0 |                | 0,02 | 2,7 | EDXRF   | Próbki wód  |

**Wyjaśnienie akronimów:** MWCNTs-Aliquat 336 – wielościennie nanorurki węglowe zmodyfikowane chlorkiem trimetylometylamoniowy (Aliquat 336); AAPTS-MWCNTs – wielościennie nanorurki węglowe zmodyfikowane 3-(2-aminoetyloamino) propylotrimetoksylanem; NDNPG – nanoporowaty grafen domieszkowany azotem; mf-GO - magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany trietylenotetraaminą; DIL-MGO – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany podwójną cieczą jonową; żel/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/IL – magnetyczny żel tlenku grafenu zmodyfikowany cieczą jonową; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HAP/GQDs – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu osadzonymi na hydroksyapatycie; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO@PI – magnetyczny nanokompozyt tlenku grafenu zmodyfikowany poliimidem; mGO/SiO<sub>2</sub>@coPPy-Th – magnetyczny tlenek grafenu zmodyfikowany SiO<sub>2</sub> i pirolofiofenem; MGO-DVB-VA – magnetyczny tlenek grafenu-poli(winylo octan diwinylobenzenu) zmodyfikowany alliloaminą; β-FeOOH@GO-COOH – karboksylowy tlenek grafenu zmodyfikowany akagenitem (β-FeOOH).

Zgodnie z zamieszczonymi danymi w **Tablicy 7.9.6.1** można stwierdzić, że granica wykrywalności opracowanej metody DMSPE/EDXRF wykorzystującej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (0,04 ng mL<sup>-1</sup>) jest porównywalna do metody mikrokolumnowej SPE/ICP-MS (0,04 ng mL<sup>-1</sup>) z AAPTS-MWCNTs do oznaczenia jonów Cr(VI). Dodatkową zaletą opracowanej metody DMSPE/EDXRF jest bezpośrednia analiza próbek w porównaniu do mikrokolumnowej SPE/ICP-MS, gdzie analyty muszą zostać wyekstrahowane i oznaczone w roztworze, co wiąże się z dłuższym przygotowaniem próbek.

Granice wykrywalności opracowanych metod DMSPE/EDXRF wykorzystujących Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G (0,04 ng mL<sup>-1</sup>) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (0,11 ng mL<sup>-1</sup>) oraz metody DMSPE/ICP-OES wykorzystującej GO/CeO<sub>2</sub> (0,29 ng mL<sup>-1</sup>) dla jonów Cr(III) są niższe w porównaniu z US-A D<sub>μ</sub>SPE/FAAS z NDNPG (0,90 ng mL<sup>-1</sup>), dyspersyjną MSPE/FAAS z mf-GO (1,6 ng mL<sup>-1</sup>), metodą USA-DIL M<sub>μ</sub>SPE z DIL-MGO (0,74 ng mL<sup>-1</sup>), metodą MSPE/ICP-OES z żel/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/IL (0,80 ng mL<sup>-1</sup>) i metodą MSPE/FAAS z mGO/SiO<sub>2</sub>@coPPy-Th (0,36 ng mL<sup>-1</sup>). Granica wykrywalności opracowanej metody DMSPE/ICP-OES wykorzystującej G/CeO<sub>2</sub> (0,77 ng mL<sup>-1</sup>) jest porównywalna do granicy wykrywalności metody MSPE/FAAS z żel/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/IL (0,80 ng mL<sup>-1</sup>) i nieco lepsza od metody dyspersyjnej MSPE/FAAS z mf-GO (1,6 ng mL<sup>-1</sup>). Zgodnie z danymi zamieszczonymi w **Tablicy 7.9.6.1** można stwierdzić, że metoda MCD<sub>μ</sub>SPE/ETAAS wykorzystująca G-SiO<sub>2</sub> (0,01 ng mL<sup>-1</sup>) pozwala na uzyskanie najniższej granicy wykrywalności w stosunku do jonów Cr(III). Z drugiej strony, pomimo najniższej wartości granicy wykrywalności, metoda MCD<sub>μ</sub>SPE/ETAAS wymaga zoptymalizowania doboru czynnika ekstrahującego, co wydłuża czas przygotowania próbek i może być źródłem dodatkowych błędów.

Granice wykrywalności, dla jonów Cu(II) równe 0,19 ng mL<sup>-1</sup> i 0,17 ng mL<sup>-1</sup> uzyskano odpowiednio z wykorzystaniem opracowanych metod DMSPE/EDXRF z G/CeO<sub>2</sub>

oraz z GO/CeO<sub>2</sub> i są porównywalne do granic wykrywalności metod SPE/FAAS z G/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0,17 ng mL<sup>-1</sup>) i MSPE/FAAS z mGO/SiO<sub>2</sub>@coPPy-Th (0,15 ng mL<sup>-1</sup>), a także niższe od metody MSPE/ICP-MS z Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO (0,39 ng mL<sup>-1</sup>), SPE/ICP-OES z GO/TiO<sub>2</sub> (0,48 ng mL<sup>-1</sup>), US-A DIL-M $\mu$ SPE/FAAS z DIL-MGO (1,81 ng mL<sup>-1</sup>), UAMSPE/FAAS z Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HAP/GQDs (0,58 ng mL<sup>-1</sup>) i MSPE/FAAS z MGO-DVB-VA (2,34 ng mL<sup>-1</sup>). Metody SPE/FAAS z GO@SiO<sub>2</sub> (0,08 ng mL<sup>-1</sup>), DMSPE/TXRF z GO-SH (0,08 ng mL<sup>-1</sup>) i MSPE/ICP-OES z żel/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/IL (0,10 ng mL<sup>-1</sup>) pozwalają na uzyskanie niższych granic wykrywalności od granic wykrywalności opracowanych metod DMSPE/EDXRF wykorzystujących G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub>. Pomimo niższych granic wykrywalności, wymienione wyżej metody wymagają zastosowania dodatkowego etapu związanego z wyekstrahowaniem analitów ze złóż i oznaczeniu ich w roztworze (FAAS i ICP-OES) lub etapu związanego z przygotowaniem zawiesiny i wprowadzeniem roztworu wzorca wewnętrznego (TXRF). W przypadku opracowanych metod DMSPE/EDXRF anality bezpośrednio oznaczane są na nanokompozytach (zarówno wyekstrahowanie analitów jak również zastosowanie wzorca wewnętrznego jest zbędne).

Opracowane metody DMSPE/EDXRF w zateżaniu i oznaczaniu jonów As(V) na G/CeO<sub>2</sub> i GO/CeO<sub>2</sub> charakteryzują się nieco gorszymi wartościami granic wykrywalności (0,10 ng mL<sup>-1</sup> i 0,07 ng mL<sup>-1</sup>) w porównaniu do metody wykorzystującej mikrokolumnową SPE/ICP-MS z AAPTS-MWCNTs (0,02 ng mL<sup>-1</sup>) i  $\mu$ SPE wspomaganą wirowaniem/HG-AFS z  $\beta$ -FeOOH@GO-COOH (0,03 ng mL<sup>-1</sup>). Należy jednak podkreślić, że zastosowanie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO do oznaczania jonów As(V) pozwala na uzyskanie LOD na poziomie 0,02 ng mL<sup>-1</sup>. Otrzymana granica wykrywalności opracowanej metody DMSPE/EDXRF ze złożem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO, dla jonów As(V) jest porównywalna do granic wykrywalności mikrokolumnowej SPE/ICP-MS z AAPTS-MWCNTs (0,02 ng mL<sup>-1</sup>) i  $\mu$ SPE wspomaganą wirowaniem/HG-AFS z  $\beta$ -FeOOH@GO-COOH (0,03 ng mL<sup>-1</sup>).

Opracowane metody analityczne DMSPE/EDXRF z G/CeO<sub>2</sub> lub GO/CeO<sub>2</sub> w roli sorbentów pozwalają na uzyskanie granic wykrywalności, dla jonów Se(IV) na poziomie odpowiednio 0,11 ng mL<sup>-1</sup> i 0,10 ng mL<sup>-1</sup>. Niższe granice wykrywalności uzyskano w przypadku MSPE/HG-AFE z magnetycznymi MWCNTs (0,01 ng mL<sup>-1</sup>) lub mikrokolumnowej SPE/GFAAS z GO-TiO<sub>2</sub> (0,04 ng mL<sup>-1</sup>). Zaletą metod DMSPE/EDXRF z G/CeO<sub>2</sub> lub GO/CeO<sub>2</sub> nad wyżej wymienionymi metodami jest bezpośrednia analiza próbek z pominięciem etapu wyekstrahowania jonów Se(V), który jest niezbędny, dla pozostałych metod.

Zgodnie z **Tablicą 7.9.6.1**, granice wykrywalności, dla jonów Pb(II) uzyskane za pomocą opracowanych metod DMSPE/EDXRF wykorzystujących G/CeO<sub>2</sub> (0,21 ng mL<sup>-1</sup>) i GO/CeO<sub>2</sub> (0,07 ng mL<sup>-1</sup>) są niższe od granic wykrywalności metod SPE/FAAS z G/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0,81 ng mL<sup>-1</sup>), US-A D $\mu$ SPE/FAAS z NDNPG (1,50 ng mL<sup>-1</sup>), SPE/ICP-OES z GO-TiO<sub>2</sub> (2,64 ng mL<sup>-1</sup>), US-A DIL-M $\mu$ SPE/FAAS z DIL-MGO (0,92 ng mL<sup>-1</sup>), MSPE/ICP-OES z żel/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/IL (1,00 ng mL<sup>-1</sup>), MSPE/FAAS z mGO/SiO<sub>2</sub>@coPPy-Th (0,65 ng mL<sup>-1</sup>) i MSPE wspomaganą wirowaniem/FAAS z MGO-DVB-VA (2,93 ng mL<sup>-1</sup>). Metoda DMSPE/EDXRF z G/CeO<sub>2</sub> pozwala na uzyskanie porównywalnych granic wykrywalności z metodami SPE/FAAS z GO@SiO<sub>2</sub> (0,27 ng mL<sup>-1</sup>) i MSPE/FAAS z Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO@PI (0,25 ng mL<sup>-1</sup>). Natomiast metoda DMSPE/EDXRF wykorzystująca GO/CeO<sub>2</sub> (0,07 ng mL<sup>-1</sup>) jest porównywalna z metodami MCD $\mu$ SPE/ETAAS z G-SiO<sub>2</sub> (0,09 ng mL<sup>-1</sup>) i DMSPE/TXRF



z GO-SH ( $0,08 \text{ ng mL}^{-1}$ ). Podobnie jak w przypadku pozostałych analitów, zaletą metod DMSPE/EDXRF ze złożami G/CeO<sub>2</sub> lub GO/CeO<sub>2</sub> jest krótszy czas przygotowania próbek do analizy ze względu na bezpośredni pomiar analitów po zateżeniu i osadzeniu na filtrach.

Wartości względnego odchylenia standardowego opisujące precyzję opracowanych metod analitycznych z G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO jako nowymi sorbentami nie przewyższają 5,8 %. Przytoczone w **Tablicy 7.9.6.1** metody analityczne charakteryzują się wartościami RSD na poziomie od 0,9 %, dla metody SPE/FAAS z GO@SiO<sub>2</sub> (oznaczenie Cu(II)) do 11,9 %, dla DMSPE/TXRF z MWCNTs-Aliquat336 (oznaczenie Cr(VI)). Precyzja opracowanych metod analitycznych wykorzystujących zsintezowane nanokompozyty nie odbiega od precyzji pozostałych metod analitycznych.

W **Tablicy 7.9.6.1** dodatkowo porównano masy sorbentów i czasy adsorpcji analitów na sorbentach. Opracowane metody analityczne DMSPE/EDXRF lub DMSPE/ICP-OES wymagają użycia zaledwie 1 mg nanokompozytów (G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO). Takie same masy sorbentów użyto w przypadku metody DMSPE/TXRF ze złożem GO-SH i  $\mu$ SPE wspomaganą wirowaniem/HG-AFS ze złożem  $\beta$ -FeOOH@GO-COOH. Pozostałe metody wymagały zastosowania od 2 mg (MCD $\mu$ SPE/ETAAS ze złożem G-SiO<sub>2</sub>) do 200 mg (SPE/FAAS ze złożem GO@SiO<sub>2</sub>) odpowiedniego sorbenta.

Jony Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV), Pb(II) są adsorbowane natychmiastowo w ciągu 5 minut na G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO z wykorzystaniem opracowanych metod DMSPE/EDXRF lub DMSPE/ICP-OES. Taki sam czas adsorpcji analitów zastosowano w metodzie MSPE wspomaganą wirowaniem/FAAS z MGO-DVB-VA jako sorbentem. Z drugiej strony anality mogą być adsorbowane szybciej (< 5 minut) na: G-SiO<sub>2</sub> (MCD $\mu$ SPE/ETAAS) i NDNPG (US-A D $\mu$ SPE/FAAS) (1 minuta); AAPTS-MWCNTs (mikrokolumna SPE/ICP-MS) (2 minuty); GO-TiO<sub>2</sub> (SPE/ICP-OES) i DIL-MGO (US-A DIL-M $\mu$ SPE) (4 minuty). Zdecydowana większość metod wymaga dłuższego czasu adsorpcji. Dłuższe czasy adsorpcji analitów wymagane są w przypadku zastosowania następujących sorbentów: 7 minut mGO/SiO<sub>2</sub>@coPPy-Th (MSPE/FAAS) i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO (MSPE/ICP-MS); 10 minut G/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (SPE/FAAS), GO-SH (DMSPE/TXRF), mf-GO (dyspersyjna MSPE/FAAS), żel/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/IL (MSPE/ICP-OES) i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HAP/GQDs (UAMSPE/FAAS); 15 minut GO-TiO<sub>2</sub> (mikrokolumna SPE/GFAAS), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO@PI (SPE/FAAS) i  $\beta$ -FeOOH@GO-COOH ( $\mu$ SPE wspomaganą wirowaniem/HG-AFS); 20 minut MWCNTs-aliquat 336 (DMSPE/TXRF) i magnetyczne MWCNTs (MSPE/HG-AFS).

## 8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zsyntezowano nowe nanokompozyty węglowe na bazie G, nano-G i GO z nanotlenkami  $\text{CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Strukturę zsyntezowanych nanokompozytów G/ $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /nano-G, GO/ $\text{CeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /GO przebadano technikami: SEM, TEM, XRPD i spektroskopią Ramana. Skład jakościowy wyznaczono techniką EDXRF. Przeprowadzone badania strukturalne potwierdzają osadzenie nanotlenków  $\text{CeO}_2$  na G i GO oraz nanotlenków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na nano-G i GO. Wyniki badań mikroskopowych potwierdzają dobrą korelację pomiędzy rozmieszczeniem atomów węgla, tlenu, ceru lub glinu w odpowiednich nanokompozytach. Potwierdzono krystaliczną strukturę nanotlenku  $\text{CeO}_2$  oraz amorficzną strukturę nanotlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Średni rozmiar osadzonych nanocząstek  $\text{CeO}_2$  wynosi 9 nm. Wyniki wszystkich badań potwierdziły skuteczność przeprowadzonych syntez i otrzymanie nanokompozytów.

Stwierdzono, że pH ma istotny wpływ na selektywną adsorpcję poszczególnych analitów na nanokompozytach. W zależności od pH roztworu, możliwa jest zarówno adsorpcja anionowych (As(V), Se(IV)) jak również kationowych (Cr(III), Cu(II), Pb(II)) form pierwiastków na zsyntezowanych nanokompozytach. Optymalne wartości pH w adsorpcji jonów As(V) wynoszą 4 (na G/ $\text{CeO}_2$ ) i 5 (na GO/ $\text{CeO}_2$ ), jonów Se(VI) wynoszą 3 (na G/ $\text{CeO}_2$  i GO/ $\text{CeO}_2$ ), jonów Cr(III) wynoszą 6 (na G/ $\text{CeO}_2$ ), 6,5 (na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /nano-G) i 5,0 (na GO/ $\text{CeO}_2$ ), jonów Cu(II) wynoszą 6 (na G/ $\text{CeO}_2$  i GO/ $\text{CeO}_2$ ) oraz jonów Pb(II) wynoszą 6 (na G/ $\text{CeO}_2$ ) i 5 (GO/ $\text{CeO}_2$ ). Ponadto stwierdzono, że możliwa jest analiza specjacyjna chromu na G/ $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /nano-G i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /GO, arsenu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /GO i selenu na G/ $\text{CeO}_2$  i GO/ $\text{CeO}_2$ .

Wyznaczono maksymalne pojemności sorpcyjne nanokompozytów, które wynoszą odpowiednio: 21,0 – 119,4  $\text{mg g}^{-1}$  Cr(III), 25,4 – 50,0  $\text{mg g}^{-1}$  Cu(II), 5,8 – 43,9  $\text{mg g}^{-1}$  As(V), 10,7 – 14,1  $\text{mg g}^{-1}$  Se(IV) i 30,0 – 75,6  $\text{mg g}^{-1}$  Pb(II).

Rozwiązano problem jednoczesnego oznaczania jonów As i Pb na GO/ $\text{CeO}_2$  i G/ $\text{CeO}_2$  za pomocą EDXRF. Przeprowadzone badania potwierdzają, że jednoczesne występowanie w analizowanym materiale tych dwóch pierwiastków nie jest przeszkodą w ich oznaczaniu, a problem interferencji spektralnych można skutecznie rozwiązać w zależności od stosowanego nanokompozytu.

Ze względu na silne koincydencje spektralne linii ceru Ce  $L_\alpha$  (4,84 keV) i Ce  $L_\beta$  (5,26 keV) z linią Cr  $K_\alpha$  (5,41 keV) w EDXRF opracowano metody oznaczania Cr za pomocą techniki ICP-OES.

Opracowano metody analityczne DMSPE/EDXRF lub DMSPE/ICP-OES z nowo zsyntezowanymi nanokompozytami w roli sorbentów do oznaczania śladowych ilości Cr(III), Cu(II), As(V), Se(IV) i Pb(II). Opracowane metody mogą zostać zastosowane do oznaczania śladowych ilości analitów w próbkach o objętościach nawet 500 mL z wykorzystaniem zaledwie 1 mg nanokompozytu i 5 minutowym czasem sorpcji. Koszt przygotowania jednej próbki do analizy wynosi ok. 5 groszy. Masy powierzchniowe otrzymanych próbek są jednorodne. Przeprowadzone badania pokazały również, że anality mogą być adsorbowane na nanokompozytach nie tylko w układzie dyspersyjnym, ale również w układzie przepływowym.

Opracowane metody zostały walidowane. Wyznaczono parametry walidacyjne takie jak: granica wykrywalności i oznaczalności, zakres liniowości, selektywność, precyzję i dokładność. Dokładność wyznaczono w oparciu o analizę CRM. Opracowane metody DMSPE w połączeniu z EDXRF pozwoliły obniżyć granice wykrywalności Cr, Cu, As, Se i Pb około 250 tys. razy. Uzyskano również wysokie współczynniki załężenia z zastosowaniem metod DMSPE/EDXRF wykorzystujących G/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-G, GO/CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO w roli sorbentów. Opracowane metody DMSPE/EDXRF spełniają zasady Zielonej Chemii Analitycznej, ponieważ nie wymagają użycia dodatkowych szkodliwych i toksycznych rozpuszczalników koniecznych do wyekstrahowania analitów z nanokompozytów. Bezpośrednie oznaczenie analitów na nanokompozytach za pomocą EDXRF pozwala na uniknięcie strat analitów i zanieczyszczenia próbki, a więc źródeł dodatkowych błędów. W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono istotnych wpływów ze strony HA i pierwiastków mogących występować w znacznych ilościach w różnych rodzajach wód rzeczywistych na odzyski analitów na zsyntezowanych nanokompozytach. Wyniki przeprowadzonych badań, a także uzyskane granice wykrywalności (0,02 – 0,77 ng mL<sup>-1</sup>), dla oznaczanych analitów są znacznie poniżej maksymalnych dopuszczalnych stężeń jonów zgodnie z USEPA i WHO, co pozwoliło na zastosowanie opracowanych metod analitycznych do analizy wód wodociągowych, mineralnych, rzecznych i morskich.

## 9. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

### Publikacje:

1. A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, I. Queralt, E. Marguí, B. Zawisza, Graphene oxide decorated with cerium(IV) oxide in determination of ultra-trace metal ions and speciation of selenium, **Anal. Chem.** 90 (2018) 4150 – 4159, **IF = 6,320**;
2. A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, B. Zawisza, Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminium oxide supported on graphene oxide, **Talanta** 185 (2018) 264 – 274, **IF = 4,162**;
3. A. Baranik, A. Gagor, I. Queralt, E. Marguí, R. Sitko, B. Zawisza, Ceria nanoparticles deposited on graphene nanosheets for adsorption of copper(II) and lead(II) ions and of anionic species of arsenic and selenium, **Microchim. Acta** 185 (2018) 264 – 273, **IF = 5,705**;
4. A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, B. Zawisza, Alumina/nano-graphite composite as a new nanosorbent for the selective adsorption, preconcentration, and determination of chromium in water samples by EDXRF, **Anal. Bioanal. Chem.**, 410 (2018) 7793 – 7802, **IF = 3,307**;
5. 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, **IF = 4.831**.

### Prezentacje ustne:

1. **A. Baranik**, A. Gagor, B. Zawisza, Tlenek grafenu z przyłączonymi nanocząstkami tlenku glinu (GO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jako nowy sorbent w analizie specjacyjnej jonów arsenowych i chromianowych w próbkach wodnych, XII Konferencja „Analiza specjacyjna - możliwości i kierunki rozwoju”, Poznań, 01 – 02.03.2018;
2. **A. Baranik**, B. Zawisza, R. Sitko, A. Gagor, Graphene oxide and graphene nanocomposites in sorption, speciation and determination of trace metal ions by X-ray fluorescence spectrometry, Analytical Chemistry for Metallurgy and Industry 2017, Ustroń k/Wisły, 24.04 – 27.04. 2017;
3. B. Zawisza, R. Sitko, **A. Baranik**, Microextraction as a method of sample preparation for X-ray fluorescence spectrometry, Analytical Chemistry for Metallurgy and Industry 2017, Ustroń k/Wisły, 24.04 – 27.04. 2017;
4. B. Zawisza, **A. Baranik**, R. Sitko, A. Gagor, I. Queralt, E. Marguí, Nanokompozyt tlenku grafenu i tlenku ceru(IV) w sorpcji i oznaczaniu śladowych ilości jonów wybranych pierwiastków za pomocą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej, Konferencja Spektrometrii Atomowej, Ustroń k/Wisły, 19 – 21.09.2016;
5. B. Zawisza, **A. Baranik**, R. Sitko, A. Gagor, I. Queralt, E. Marguí, Cerium (IV) oxide decorated with graphene oxide as a novel nanocomposite in sorption of trace metal ions and speciation of arsenic and selenium determined by X-ray fluorescence spectrometry, European Conference on X-Ray Spectrometry, Gothenburg, Sweden, 19 – 24.06.2016;

### Prezentacje plakatowe:

1. **A. Baranik**, I. Queralt, B. Zawisza, New carbon nanocomposites based on graphene oxide in adsorption of metal ions, The 40<sup>th</sup> Chromatographic Methods of Investigating Organic Compounds, Szczyrk, 20 – 22.06.2018;
2. **A. Baranik**, B. Zawisza, Nano-grafit z osadzonymi nanocząstkami tlenku glinu w zateżaniu, oznaczaniu i w analizie specjacyjnej jonów chromu, XII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 11.05.2018;
3. J. Niedbała, **A. Baranik**, B. Zawisza, Badanie właściwości sorpcyjnych nowo zsyntezowanego nanotlenku cyrkonu, XII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 11.05.2018;
4. **A. Baranik**, A. Gągor, B. Zawisza, Zateżanie śladowych ilości jonów chromu (III) na nanokompozycie tlenku grafenu z osadzonymi nanocząstkami tlenku ceru (IV) (GO/CeO<sub>2</sub>), XI Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 12.05.2017;
5. M. Michalik, B. Zawisza, **A. Baranik**, Badanie wpływu jonów obcych na sorpcję wybranych metali na TiO<sub>2</sub>, XI Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 12.05.2017;
6. T. Rozmus, **A. Baranik**, B. Zawisza, Wyznaczenie pojemności sorpcyjnych nowego nanosorbentu opartego na tlenku cyrkonu (IV), XI Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 12.05.2017;
7. A. Suchecka, **A. Baranik**, B. Zawisza, Badanie właściwości sorpcyjnych nanotlenku manganu (IV), XI Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 12.05.2017;
8. R. Kudła, **A. Baranik**, B. Zawisza, Porównanie właściwości sorpcyjnych nanosorbentów opartych na tlenku cynku, XI Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 12.05.2017;
9. K. Bożek, **A. Baranik**, B. Zawisza, Badania specjacyjne dla jonów arsenu, chromu i seleniu, XI Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 12.05.2017;
10. M. Mikunda, **A. Baranik**, B. Zawisza, Badanie wpływu objętości próbki i czasu wytrząsania na sorpcję wybranych pierwiastków, XI Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 12.05.2017;
11. **A. Baranik**, B. Zawisza, A. Gągor, Tlenek grafenu z powierzchniowo osadzonym tlenkiem glinu (GO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jako nowy sorbent w chemii analitycznej, Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików, V Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów, Chorzów, 16.09.2016;
12. **A. Baranik**, B. Zawisza, A. Gągor, R. Sitko, Speciation and determination of trace and ultratrace amount of arsenic and selenium on the graphene oxide decorated with cerium oxide, The 39<sup>th</sup> Symposium, Chromatographic Methods of Investigating the Organic Compound, Szczyrk, Poland, 01-03.06.2016;
13. **A. Baranik**, B. Zawisza, A. Gągor, Oznaczenie śladowych ilości wybranych pierwiastków w materiale biologicznym i w wodzie za pomocą rentgenowskiej

- spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii, X Seminarium Naukowe, Aktualne problemy chemii analitycznej, Katowice, 13.05.2016;
14. E. Fornalczyk, **A. Baranik**, B. Zawisza, Nanokompozyt GO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jako nowy sorbent do oznaczania śladowych ilości metali ciężkich za pomocą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii, X Seminarium Naukowe, Aktualne problemy chemii analitycznej, Katowice, 13.05.2016;
  15. B. Zawisza, R. Sitko, E. Malicka, **A. Baranik**, E. Talik, Tlenek grafenu zmodyfikowany etylenodiaminą jako sorbent do wzbogacania śladowych ilości wybranych jonów metali ciężkich, Jubileuszowe XXV Poznańskie Konwersatorium Analityczne - Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek i Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków, Poznań, 06 – 08.04.2016;
  16. **A. Baranik**, B. Zawisza, A. Gągor, R. Sitko, Oznaczanie śladowych i ultraśladowych ilości As(V), Se(IV), Cu(II) i Pb(II) na nanokompozytach węglowych, Zimowy Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, Kraków, 05.12.2015;
  17. **A. Baranik**, B. Zawisza, R. Sitko, Zatężanie i oznaczanie śladowych ilości arsenu, selenu, miedzi i ołowiu na GO/CeO<sub>2</sub>, Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików, IV Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów, Chorzów, 18.09.15;
  18. B. Zawisza, R. Sitko, **A. Baranik**, I. Queralt, E. Margui, B. Walczak, Nanocomposite as sorbents in analytical chemistry, 45th World Chemistry Congress, Analytical Chemistry & Environment, Seoul, Korea, 09 – 19.08.2015;
  19. **A. Baranik**, B. Zawisza, R. Sitko, Sorption of selected heavy metal ions on graphene oxide decorated cerium (IV) oxide, II Międzynarodowe Forum Zielonej Energii i Czystej Wody, Ustroń, 27 – 29.05.2015;
  20. B. Zawisza, R. Sitko, **A. Baranik**, E. Margui, I. Queralt, E. Malicka, E. Talik, B. Walczak, Wybrane nanokompozyty węglowe – wykorzystanie w analizie śladowej i specjacyjnej, IX Polska Konferencja Chemii Analitycznej: Chemia analityczna to ciągle wyzwania, Poznań, 06 – 10.07.2015;
  21. **A. Baranik**, B. Zawisza, R. Sitko, Nanokompozyt GO/CeO<sub>2</sub> jako nowy sorbent dla wybranych jonów metali ciężkich, IX Seminarium Naukowe: Aktualne problemy chemii analitycznej, Katowice, 15.05.2015;
  22. J. Korytowski, **A. Baranik**, B. Zawisza, R. Sitko, Synteza i zastosowanie nanokompozytu MnO<sub>2</sub>/GO w procesie sorpcji wybranych jonów metali, IX Seminarium Naukowe: Aktualne problemy chemii analitycznej, Katowice, 15.05.2015;
  23. K. Dutka, **A. Baranik**, B. Zawisza, R. Sitko, Sorpcja wybranych jonów metali na nanokompozycie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO, IX Seminarium Naukowe: Aktualne problemy chemii analitycznej, Katowice, 15.05.2015;
  24. M. Bacia, **A. Baranik**, B. Zawisza, R. Sitko, Magnetyczny tlenek grafenu jako efektywny sorbent jonów wybranych metali, IX Seminarium Naukowe: Aktualne problemy chemii analitycznej, Katowice, 15.05.2015;
  25. P. Król-Puzoń, **A. Baranik**, B. Zawisza, R. Sitko, Zastosowanie tlenku grafenu modyfikowanego grupami aminowymi do zatężania śladowych ilości metali ciężkich przed analizą EDXRF, Zjazd Zimowy SSPTChem, Wrocław, 13.12.2014;

26. **A. Baranik**, P. Janik, U. Porada, R. Sitko, Sorption of heavy metal ions on graphene oxide modified with (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane, The XXXVII Symposium Chromatographic Methods of Investigating the Organic Compounds, Szczyrk, 11 – 13.06.2014;
27. **A. Baranik**, P. Janik, U. Porada, R. Sitko, Tlenek grafenu modyfikowany grupami tiolowymi i jego zastosowanie w procesie sorpcji jonów metali, VIII Seminarium Naukowe: Aktualne Problemy Chemii Analitycznej, Katowice, 16.05.2014;
28. P. Janik, **A. Baranik**, U. Porada, R. Sitko, Badanie pojemności sorpcyjnej tlenku grafenu i nanorurek węglowych zmodyfikowanych grupami aminowymi w stosunku do jonów ołowiu, VIII Seminarium Naukowe: Aktualne Problemy Chemii Analitycznej, Katowice, 16.05.2014;
29. **A. Baranik**, P. Janik, U. Porada, R. Sitko, Sorpcja metali ciężkich na tlenku grafenu modyfikowanym grupami tiolowymi, XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne: Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek i Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków, Poznań, 08 – 09.05.2014;
30. 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, 08 – 09.05.2014.

### **Wyróżnienia:**

1. **Dyplom** przyznany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne (Oddział w Katowicach) za wyróżnienie prezentacji plakatowej zaprezentowanej podczas X Seminarium Naukowego „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej” w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w dniu 13.05.2016, Katowice;
2. **Dyplom** przyznany przez Organizatorów Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej za wyróżnienie prezentacji plakatowej zaprezentowanej podczas Jubileuszowego XXV Poznańskiego Konwersatorium Analitycznego „Nowoczesne metody przygotowywania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków” na Politechnice Poznańskiej w dniach 06 – 08.04.2016, Poznań.

## 10. Literatura

1. J. Wen, Y. Fang, G. Zeng, Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metaleorganic frameworks: A review of studies from the last decade, *Chemosphere*, 201 (2018) 627-643.
2. J. Ciazela, M. Siepak, P. Wojtowicz, Tracking heavy metal contamination in a complex river-oxbow lake system: Middle Odra Valley, Germany/Poland, *Sci. Total Environ.*, 616-617 (2018) 996-1006.
3. Światowa Organizacja Zdrowia, Przewodnik w jakości wody pitnej, Wydanie 4, 2011, Szwajcaria, link:  
[http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151\\_eng.pdf;jsessionid=32A53A080168041E674EA37C893C2AFE?sequence=1](http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf;jsessionid=32A53A080168041E674EA37C893C2AFE?sequence=1)
4. Agencja Ochrony Środowiska z siedzibą w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, Zanieczyszczenia wody pitnej - Normy i Przepisy Krajowe, link:  
<https://www.epa.gov/dwstandardsregulations>, ostatnia aktualizacja strony internetowej w dniu 22.03.2018
5. Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej Poz. 2294, Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Warszawa, 11.12.2017
6. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton, Heavy metals toxicity and the environment, *National Institute of Health Public Access*, 101 (2012) 133-164.
7. M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, K. N. Beeregowda, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdiscip. Toxicol.*, 7 (2014) 60-72.
8. A. P. Tylor, *The Biochemistry and Toxicology of Metals*, str. 723-735, w D. L. Williams, V. Marks, *Scientific Foundations of Biochemistry in Clinical Practice*, Wyd. Butterworth Heinemann, Londyn, 1994.
9. Y. Mehdi, J.-L. Hornick, L. Istasse, I. Dufrasne, Selenium in the environment, metabolism and involvement in body functions, *Molecules*, 18 (2013) 3292-3311.
10. M. A. Saghiri, A. Asatourian, J. Orangi, C. M. Sorenson, N. Sheibani, Functional role of inorganic trace elements in angiogenesis - Part II: Cr, Si, Zn, Cu, and S, *Crit. Rev. Oncol. Hemat.*, 96 (2015) 143-155.
11. S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia, *Green Analytical Chemistry*, *Trend Anal. Chem.*, 27 (2008) 497-511.
12. C. L. Arthur, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 2145-2148.
13. M. Sajid, J. Płotka-Wasyłka, Combined extraction and microextraction techniques: Recent trends and future perspectives, *Trend Anal. Chem.*, 103 (2018) 74-86.
14. J. Płotka-Wasyłka, N. Szczepańska, M. de la Guardia, J. Namieśnik, Miniaturized solid-phase extraction techniques, *Trend Anal. Chem.*, 73 (2015) 19-38.
15. I. Vasconcelos, C. Fernandes, Magnetic solid phase extraction for determination of drugs in biological matrices, *Trend Anal. Chem.*, 89 (2017) 41-52.
16. T. Khezeli, A. Daneshfar, Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents, *Trend Anal. Chem.*, 89 (2017) 99-118.
17. M. Sajid, Porous membrane protected micro-solid-phase extraction: A review of features, advancements and applications, *Anal. Chim. Acta*, 965 (2017) 36-53.
18. M. He, B. Chen, B. Hu, Recent developments in stir bar sorptive extraction, *Anal. Bioanal. Chem.*, 406 (2014) 2001-2026.
19. M. Mahdi Moein, A. Abdel-Rehim, M. Abdel-Rehim, Microextraction by packed sorbent (MEPS), *Trend Anal. Chem.*, 67 (2015) 34-44.



20. E. Vunain, A. K. Mishra, B. B. Mamba, Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review, *Int. J. Biol. Macromol.*, 86 (2016) 570-586.
21. Z. Es'haghi, E. Esmaeili-Shahri, Sol-gel-derived magnetic SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite reinforced hollow fiber-solid phase microextraction for enrichment of non-steroidal anti-inflammatory drugs from human hair prior to high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. B*, 973 (2014) 142-151.
22. S. Dziomba, M. Araya-Farias, C. Smadja, M. Taverna, B. Carbonnier, N. T. Tran, Solid supports for extraction and preconcentration of proteins and peptides in microfluidic devices: A review, *Anal. Chim. Acta*, 955 (2017) 1-26.
23. N. Jalbani, M. Soylak, Separation-preconcentration of nickel and lead in food samples by a combination of solid-liquid-solid dispersive extraction using SiO<sub>2</sub> nanoparticles, ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction, *Talanta*, 131 (2015) 361-365.
24. S. S. Saini, A. L. J. Rao, B. Singh, A. K. Malik, A miniaturised analytical protocol for highly sensitive determination of bisphenol A in bottled drinking water, *Anal. Methods*, 7 (2015) 9365-9372.
25. S. Zhou, J. Qiu, Y. Liang, Y. Ma, W. Wang, Q. Zhou, X. Chen, P. Shi, A. Li, Development of a magnetic solid-phase extraction coupled with gas chromatography and mass spectrometry method for the analysis of semivolatile organic compounds, *J. Sep. Sci.* 38 (2015) 3295-3303.
26. X. Mao, M. He, B. Chen, B. Hu, Membrane protected C18 coated stir bar sorptive extraction combined with high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples, *J. Chromatogr. A*, 1472 (2016) 27-34.
27. M. R. Gama, C. B. G. Bottoli, Molecularly imprinted polymers for bioanalytical sample preparation, *J. Chromatogr. B*, 1043 (2017) 107-121.
28. S. Ansari, M. Karimi, Novel developments and trends of analytical methods for drug analysis in biological and environmental samples by molecularly imprinted polymers, *Trend Anal. Chem.*, 89 (2017) 146-162.
29. M. Marć, T. Kupka, P. P. Wiczorek, J. Namieśnik, Computational modeling of molecularly imprinted polymers as a green approach to the development of novel analytical sorbents, *Trend Anal. Chem.*, 98 (2018) 64-78.
30. J. Płotka-Wasyłka, N. Szczepańska, M. de la Guardia, J. Namieśnik, Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media, *Trend Anal. Chem.*, 77 (2016) 23-43.
31. M. Ahmadi, H. Elmongy, T. Madrakian, M. Abdel-Rehim, Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review, *Anal. Chim. Acta*, 958 (2017) 1-21.
32. K. Dutta, S. De, Aromatic conjugated polymers for removal of heavy metal ions from wastewater: a short review, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 3 (2017) 793-805.
33. B. Socas-Rodríguez, J. González-Sálamo, J. Hernández-Borges, M. Á. Rodríguez-Delgado, Recent applications of nanomaterials in food safety, *Trend Anal. Chem.*, 96 (2017) 172-200.
34. J. González-Sálamo, B. Socas-Rodríguez, J. Hernández-Borges, M. Á. Rodríguez-Delgado, Nanomaterials as sorbents for food sample analysis, *Trend. Anal. Chem.* 85 (2016) 203-220.
35. C. Herrero-Latorre, J. Barciela-García, S. García-Martín, R.M. Peña-Crecente, J. Otárola-Jiménez, Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review, *Anal. Chim. Acta*, 892 (2015) 10-26.
36. M. T. García-Valverde, R. Lucena, S. Cárdenas, M. Valcárcel, Titanium-dioxide nanotubes as sorbents in (micro)extraction techniques, *Trend Anal. Chem.*, 62 (2014) 37-45.

37. B. Hashemi, P. Zohrabi, N. Raza, K.-H. Kim, Metal-organic frameworks as advanced sorbents for the extraction and determination of pollutants from environmental, biological, and food media, *Trend Anal. Chem.*, 97 (2017) 65-82.
38. A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J. M. D. Tascon, J. Zhang, All in the graphene family - a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon*, 65 (2013) 1-6.
39. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (2004) 666-669.
40. M. S. Dresselhaus, P. T. Araujo, Perspectives on the 2010 Nobel Prize in physics for graphene, *ACS Nano*, 4 (2010) 6297-6302.
41. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.*, 8 (2008) 902-907.
42. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321 (2008) 385-388.
43. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.*, 146 (2008) 351-355.
44. L. De Marchi, C. Pretti, B. Gabriel, P. A. A. P. Marques, R. Freitas, V. Neto, An overview of graphene materials: Properties, applications and toxicity on aquatic environments, *Sci. Total Environ.*, 631-632 (2018) 1440-1456
45. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors, *Nano Lett.*, 8 (2008) 3498-3502.
46. J. Phiri, P. Gane, T. C. Maloney, General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Mater. Sci. Eng. B*, 215 (2017) 9-28.
47. H. C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, A. Aziz, C.-S. Khe, N. M. S. Hidayah, U. Hashim, Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene, *RSC Adv.*, 7 (2017) 15644-15693.
48. C. T. J. Low, F. C. Walsh, M. H. Chakrabarti, M. A. Hashim, M. A. Hussain, Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications, *Carbon*, 54 (2013) 1-21.
49. K. Parvez, Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Müllen, Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6083-6091.
50. M. I. Kairi, M. Khavarian, S. A. Bakar, B. Vigolo, A. R. Mohamed, Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors, *J. Mater. Sci.*, 53 (2018) 851-879.
51. S. Naghdi, K. Y. Rhee, S. J. Park, A catalytic, catalyst-free, and roll-to-roll production of graphene via chemical vapor deposition: Low temperature growth, *Carbon*, 127 (2018) 1-12.
52. A. Chakrabarti, J. Lu, J. C. Skrabutenas, T. Xu, Z. Xiao, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 9491-9493.
53. C. Vallés, J. D. Núñez, A. M. Benito, W. K. Maser, Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper, *Carbon*, 50 (2012) 835-844.
54. Y. Liang, J. Frisch, L. Zhi, H. Norouzi-Arasi, X. Feng, J. P. Rabe, N. Koch, K. Müllen, Transparent, highly conductive graphene electrodes from acetylene-assisted thermolysis of graphite oxide sheets and nanographene molecules, *Nanotechnology*, 20 (2009) 434007-434013.
55. Z.-S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities, *Nat. Commun.*, 4 (2013) 2487-2495.

56. M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso J. M. D. Tascón, Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 6426-6432.
57. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.
58. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat. Chem.*, 1 (2009) 403-408.
59. V. H. Pham, S. H. Hur, E. J. Kim, B. S. Kim, J. S. Chung, Highly efficient reduction of graphene oxide using ammonia borane, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 6665-6667.
60. I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, H. Lee, Reduced graphene oxide by chemical graphitization, *Nat. Commun.*, 1 (2010) 73-79.
61. H. N. Tien, V. H. Luan, T. K. Lee, B. Kong, J. S. Chung, E. J. Kim, S. H. Hur, Enhanced solvothermal reduction of graphene oxide in a mixed solution of sulfuric acid and organic solvent, *Chem. Eng. J.*, 211-212 (2012) 97-103.
62. X. Mei, J. Ouyang, Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature, *Carbon*, 49 (2011) 5389-5397.
63. S. T. Bulbula, Y. Lu, Y. Dong, X.-Y. Yang, Hierarchically porous graphene for batteries and supercapacitors, *New J. Chem.*, 42 (2018) 5634-5655.
64. J. Mao, J. Iocozzia, J. Huang, K. Meng, Y. Lai, Z. Lin, Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion, *Energ. Environ. Sci.*, 11 (2018) 772-799.
65. S. J. Kim, D. H. Shin, Y. S. Choi, H. Rho, M. Park, B. J. Moon, Y. Kim, S.-K. Lee, D. S. Lee, T.-W. Kim, S. H. Lee, K. S. Kim, B. H. Hong, S. Bae, Ultrastrong graphene-copper core-shell wires for high-performance electrical cables, *ACS Nano*, 12 (2018) 2803-2808.
66. 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*, 77 (2017) 1363-1375.
67. M. E. Foo, S. C. B. Gopinath, Feasibility of graphene in biomedical applications, *Biomed. Pharmacother.*, 94 (2017) 354-361.
68. J. Molina, F. Cases, L.M. Moretto, Graphene-based materials for the electrochemical determination of hazardous ions, *Anal. Chim. Acta*, 946 (2016) 9-39.
69. N. Song, X. Gao, Z. Ma, X. Wang, Y. Wei, C. Gao, A review of graphene-based separation membrane: Materials, characteristics, preparation and applications, *Desalination*, 437 (2018) 59-72.
70. G. Ersan, O. G. Apul, F. Perreault, T. Karanfil, Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review, *Water Res.*, 126 (2017) 385-398.
71. S. Chowdhury, R. Balasubramanian, Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater, *Adv. Colloid Interfac.*, 204 (2014) 35-56.
72. X. Wang, B. Liu, Q. Lu, Q. Qu, Graphene-based materials: Fabrication and application for adsorption in analytical chemistry, *J. Chromatogr. A*, 1362 (2014) 1-15.
73. J.-G. Yu, L.-Y. Yu, H. Yang, Q. Liu, X.-H. Chen, X.-Y. Jiang, X.-Q. Chen, F.-P. Jiao, Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions, *Sci. Total Environ.*, 502 (2015) 70-79.
74. R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Graphene as a new sorbent in analytical chemistry, *Trend Anal. Chem.*, 51 (2013) 33-43.
75. T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, *Colloid. Surface B*, 90 (2012) 197-203.

76. J. N. Tiwari, K. Mahesh, N. H. Le, K. C. Kemp, R. Timilsina, R. N. Tiwari, K. S. Kim, Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions, *Carbon*, 56 (2013) 173-182.
77. Ş. Tokaloğlu, E. Yavuz, A. Aslantaş, H. Şahan, F. Taşkın, Ş Patat, Spectrophotometric determination of basic fuchsin from various water samples after vortex assisted solid phase extraction using reduced graphene oxide as an adsorbent, *Spectrochim. Acta A*, 149 (2015) 378-384.
78. P. Avetta, M. Sangermano, M. Lopez-Manchado, P. Calza, Use of graphite oxide and/or thermally reduced graphite oxide for the removal of dyes from water, *J. Photoch. Photobio. A*, 312 (2015) 88-95.
79. J. Kwon, B. Lee, Bisphenol A adsorption using reduced graphene oxide prepared by physical and chemical reduction methods, *Chem. Eng. Res. Des.*, 104 (2015) 519-529.
80. K. Kocot, R. Leardi, B. Walczak, R. Sitko, Determination and speciation of trace and ultra trace selenium ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid adsorbent in dispersive micro-solid phase extraction, *Talanta*, 134 (2015) 360-365.
81. K. Kocot, R. Sitko, Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction, *Spectrochim. Acta B*, 94-95 (2014) 7-13.
82. V. Romero, I. Costas-Mora, I. Lavilla, C. Bendicho, Graphene membranes as novel preconcentration platforms for chromium speciation by total reflection X-ray fluorescence, *RSC Adv.*, 6 (2016) 669-676.
83. K. Pytlakowska, Graphene-based preconcentration system prior to energy dispersive X-Ray fluorescence spectrometric determination of Co, Ni, and Cu ions in wine samples, *Food Anal. Methods*, 9 (2016) 2270-2279.
84. K. Pytlakowska, Preconcentration of Zn, Cu, and Ni ions from coffee infusions via 8-hydroxyquinoline complexes on graphene prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry determination, *Appl. Spectrosc.*, 70 (2016) 1891-1899.
85. Q. Chang, S. Song, Y. Wang, J. Li, J. Ma, Application of graphene as a sorbent for preconcentration and determination of trace amounts of chromium(III) in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Methods*, 4 (2012) 1110-1116.
86. Y. Wang, S. Gao, X. Zang, J. Li, J. Ma, Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples, *Anal. Chim. Acta*, 716 (2012) 112-118.
87. H. Zheng, B. Jia, Z. Zhu, Z. Tang, S. Hu, Determination of trace amounts of Pb, Cd, Ni and Co by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with dithizone functionalized graphene, *Anal. Methods* 6 (2014) 8569-8576.
88. A. Khaligh, H. Z. Mousavi, H. Shirkhanloo, A. Rashidi, Speciation and determination of inorganic arsenic species in water and biological samples by ultrasound assisted-dispersive-micro-solid phase extraction on carboxylated nanoporous graphene coupled with flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry, *RSC Adv.*, 5 (2015) 93347-93359.
89. Y. Ren, N. Yan, Q. Wen, Z. Fan, T. Wei, M. Zhang, J. Ma, Graphene/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater, *Chem. Eng. J.*, 175 (2011) 1-7.
90. L. Hao, H. Song, L. Zhang, X. Wan, Y. Tang, Y. Lv, SiO<sub>2</sub>/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion, *J. Colloid Interf. Sci.*, 369 (2012) 381-387.
91. M. Ghazaghi, H. Z. Mousavi, A. M. Rashidi, H. Shirkhanloo, R. Rahighi, Graphene-silica hybrid in efficient preconcentration of heavy metal ions via novel single-step method of moderate centrifugation-assisted dispersive micro solid phase extraction, *Talanta*, 150 (2016) 476-484.

92. X. Guo, B. Du, Q. Wei, J. Yang, L. Hu, L. Yan, W. Xu, Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water, *J. Hazard. Mater.*, 278 (2014) 211-220.
93. L. Kong, Z. Li, X. Huang, S. Huang, H. Sun, M. Liu, L. Li, Efficient removal of Pb(II) from water using magnetic Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/reduced graphene oxide composites, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 19333-19342.
94. M. J. Aghagoli, F. Shemirani, Hybrid nanosheets composed of molybdenum disulfide and reduced graphene oxide for enhanced solid phase extraction of Pb(II) and Ni(II), *Microchim. Acta*, 184 (2017) 237-244.
95. M. Karabörk, H. Z. Sami, M. Tümer, A new efficient adsorbent in the preconcentration studies of the Cr(III) and Fe(III) ions, *Appl. Organomet. Chem.*, 32 (2018) 4158-4170.
96. L. Liu, L. Ding, X. Wu, F. Deng, R. Kang, X. Luo, Enhancing the Hg(II) removal efficiency from real wastewater by novel thymine-grafted reduced graphene oxide complexes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 6845-6853.
97. F. S. Awad, K. M. AbouZeid, W. M. Abou El-Maaty, A. M. El-Wakil, M. S. El-Shall, Efficient removal of heavy metals from polluted water with high selectivity for mercury(II) by 2-imino-4-thiobiuret-partially reduced graphene oxide (IT-PRGO), *ACS Appl. Mater. Interf.*, 9 (2017) 34230-34242.
98. H. Gao, Y. Sun, J. Zhou, R. Xu, H. Duan, Mussel-inspired synthesis of polydopamine-functionalized graphene hydrogel as reusable adsorbents for water purification, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 5 (2013) 425-432.
99. S. Wang, W. Yang, G. Chen, Graphene-decorated porous ceramics for efficient removal of Cr(VI), *RSC Adv.*, 5 (2015) 65982-65990.
100. Z. Xu, Y. Zhang, X. Qian, J. Shi, L. Chen, B. Li, J. Niu, L. Liu, One step synthesis of polyacrylamide functionalized graphene and its application in Pb(II) removal, *Appl. Surf. Sci.*, 316 (2014) 308-314.
101. M. Ezoddin, B. Majidi, K. Abdi, N. Lamei, Magnetic graphene-dispersive solid-phase extraction for preconcentration and determination of lead and cadmium in dairy products and water samples, *B. Environ. Contam. Tox.*, 95 (2015) 830-835.
102. M. Ghazaghi, H. Shirkhanloo, H. Z. Mousavi, A. M. Rashidi, Ultrasound-assisted dispersive solid phase extraction of cadmium(II) and lead(II) using a hybrid nanoadsorbent composed of graphene and the zeolite clinoptilolite, *Microchim. Acta*, 182 (2015) 1263-1272.
103. Z. Lotfi, H. Z. Mousavi, S. M. Sajjadi, Nitrogen doped nano porous graphene as a sorbent for separation and preconcentration trace amounts of Pb, Cd and Cr by ultrasonic assisted in-syringe dispersive micro solid phase extraction, *Appl. Organomet. Chem.*, 32 (2018) 4162-4174.
104. L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31 (1898) 1481-1487.
105. U. Hofmann, E. König, Untersuchungen über graphitoxyd, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 234 (1937) 311-336.
106. W. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339.
107. H. L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale*, 4 (2012) 3515-3522.
108. 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.

109. S. Yang, L. Li, Z. Pei, C. Li, J. Lv, J. Xie, B. Wen, S. Zhang, Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr(III) on graphene oxide, *Colloid. Surfaces A*, 457 (2014) 100-106.
110. Y. Lei, F. Chen, Y. Luo, L. Zhang, Synthesis of three-dimensional graphene oxide foam for the removal of heavy metal ions, *Chem. Phys. Lett.*, 593 (2014) 122-127.
111. R. Sitko, M. Musielak, B. Zawisza, E. Talik, A. Gagor, Graphene oxide/cellulose membranes in adsorption of divalent metal ions, *RSC Adv.*, 6 (2016) 96595-96605.
112. L. P. Lingamdinne, J. R. Koduru, H. Roh, Y.-L. Choi, Y.-Y. Chang, J.-K. Yang, Adsorption removal of Co(II) from waste-water using graphene oxide, *Hydrometallurgy*, 165 (2016) 90-96.
113. P. Tan, J. Sun, Y. Hu, Z. Fang, Q. Bi, Y. Chen, J. Cheng, Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes, *J. Hazard. Mater.*, 297 (2015) 251-260.
114. 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.
115. H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, H. Huang, G. Zeng, Y. Liu, 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.
116. D. Deng, X. Jiang, L. Yang, X. Hou, C. Zheng, Organic solvent-free cloud point extraction-like methodology using aggregation of graphene oxide, *Anal. Chem.*, 86 (2014) 758-765.
117. X. Yang, Z. Shi, M. Yuan, L. Liu, Adsorption of trivalent antimony from aqueous solution using graphene oxide: Kinetic and thermodynamic studies, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 806-813.
118. 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.
119. 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.
120. 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.
121. 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.
122. W. Cheng, M. Wang, Z. Yang, Y. Sun, C. Ding, The efficient enrichment of U(VI) by graphene oxide-supported chitosan, *RSC Adv.*, 4 (2014) 61919-61926.
123. 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.
124. 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 Appl. Mater. Interf.*, 6 (2014) 20144-20153.
125. M. Behbahani, N. A. G. Tapeh, M. Mahyari, A. R. Pourali, B. G. Amin, A. Shaabani, Monitoring of trace amounts of heavy metals in different food and water samples by flame atomic absorption spectrophotometer after preconcentration by amine-functionalized graphene nanosheet, *Environ. Monit. Assess.* 186 (2014) 7245-7257.

126. A. Islam, H. Ahmad, N. Zaidi, S. Kumar, A graphene oxide decorated with triethylenetetramine-modified magnetite for separation of chromium species prior to their sequential speciation and determination via FAAS, *Microchim. Acta*, 183 (2016) 289-296.
127. R. Sitko, P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, E. Marguí, 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.
128. J. Bao, Y. Fu, Z. Bao, Thiol-functionalized magnetite/graphene oxide hybrid as a reusable adsorbent for Hg<sup>2+</sup> removal, *Nanoscale Res. Lett.*, 8 (2013) 486-472.
129. 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.
130. A. S. K. Kumar, S.-J. Jiang, W.-L. Tseng, Facile synthesis and characterization of thiol-functionalized graphene oxide as effective adsorbent for Hg(II), *J. Environ. Chem. Eng.*, 4 (2016) 2052-2065.
131. 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.
132. H. C. Vu, A. D. Dwivedi, T. T. Le, S.-H. Seo, E.-J. Kim, Y.-S. Chang, Magnetite graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced adsorption of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions: Role of crosslinking metal cations in pH control, *Chem. Eng. J.*, 307 (2017) 220-229.
133. H. R. Nodeh, W. A. W. Ibrahim, I. Ali, M. M. Sanagi, Development of magnetic graphene oxide adsorbent for the removal and preconcentration of As(III) and As(V) species from environmental water samples, *Environ. Sci. Pollut. R.*, 23 (2016) 9759-9773.
134. W. Gu, Xi. Zhu, Nanoparticles of type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-graphene oxide and coated with an amino acid-derived ionic liquid for extraction of Al(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) prior to their determination by ICP-OES, *Microchim. Acta*, 184 (2017) 4279-4286.
135. R. Zare-Dorabei, S. M. Ferdowsi, A. Barzin, A. Tadjarodi, Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2,20-dipyridylamine: Central composite design optimization, *Ultrason. Sonochem.*, 32 (2016) 265-276.
136. W. Xiao, B. Yan, H. Zeng, Q. Liu, Dendrimer functionalized graphene oxide for selenium removal, *Carbon*, 105 (2016) 655-664.
137. 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) 1-15.
138. M. R. Pourjavid, A. A. Sehat, M. Arabieh, S. R. Yousefi, M. H. Hosseini, M. Rezaee, Column solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of manganese(II) and iron(III) ions in water, food and biological samples using 3-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid on synthesized graphene oxide, *Mater. Sci. Eng. C*, 35 (2014) 370-378.
139. 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.
140. 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.

141. M. R. Pourjavid, M. H. Hosseini, M. Rezaee, M. Ashouri, Investigation of adsorption mechanism of Fe, Cu, and Zn ions in extraction and preconcentration process on synthesized graphene oxide using an indole derivative, *Struct. Chem.*, 29 (2018) 615-624.

142. 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.

143. S. Su, B. Chen, M. He, B. Hu, Graphene oxide - silica composite coating hollow fiber solid phase microextraction online coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental water samples, *Talanta*, 123 (2014) 1-9.

144. M. Lewandowska, K. Kurzydłowski, *Nanokompozyty*, str. 186-218, w M. Lewandowska, K. Kurzydłowski, *Nanomateriały inżynierskie - konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wyd. Naukowe PWN, 2010.

145. P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities*, *Mater. Res.*, 12 (2009) 1-39.

146. J. Parameswaranpillai, N. Hameed, T. Kurian, Y. Yu, *Intriduction of nanomaterial and nanocomposites*, str. 1-4 w J. Parameswaranpillai, N. Hameed, T. Kurian, Y. Yu, *Nanocomposite material. Synthesis, properties and application*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2016.

147. H. Heidari, H. Razmi, A. Jouyban, Preparation and characterization of ceramic/carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticle nanocomposite as a solid-phase microextraction adsorbent, *J. Chromatogr. A*, 1245 (2012) 1-7.

148. J. P. Y. Gaviria, R. H. Goldschmidt A. Kiminami, Microwave-assisted synthesis of a ZrC-SiC nanocomposite by carbothermal reduction and its effect on mean particle size, *Mater. Res.*, 19 (2016) 47-51.

149. S. S. Mendoza-Barraza, C. I. Villa Velázquez-Mendoza, M. I. Levy-Padilla, J. L. Rodriguez, V. Ibarra-Galván, P. J. Herrera-Franco, A. Zamudio-Ojeda, G. Méndez-Montealvo, M. I. Pech-Canul, V. M. Araujo-Monsalvo, V. M. Domínguez-Hernández, In situ reinforcement of particulate SiC porous samples with β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-nanofibers synthesized by the CVI method without catalytic precursors, *Particul. Sci. Technol.*, 36 (2018) 263-269.

150. S. Recillas, A. García, E. González, E. Casals, V. Puentes, A. Sánchez, X. Font, Use of CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the removal of lead from water toxicity of nanoparticles and derived compounds, *Desalination*, 277 (2011) 213-220.

151. A. Mirabi, Z. Dalirandeh, A. S. Rad, Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry, *J. Magn. Magn. Mater.*, 381 (2015) 138-144.

152. S. Hassanpoor, G. Khayatian, A. R. J. Azar, Ultra-trace determination of arsenic species in environmental waters, food and biological samples using a modified aluminum oxide nanoparticle sorbent and AAS detection after multivariate optimization, *Microchim. Acta*, 182 (2015) 1957-1965.

153. M. A. Himyan, M. Penchal Reddy, F. Ubaid, R. A. Shakoor, A. M. A. Mohamed, Scanning electron microscopic studies of microwave sintered Al-SiC nanocomposites and their properties, *Scanning*, 2018 (2018) 1-8.

154. A. Yazdani, A. Zakeri, Fabrication and characterization of Ni-SiC nanocomposite coatings on Al substrates by ball impact deposition method, *Metall. Mater. Trans A*, 48A (2017) 4180-4192.



155. M. T. Ramesan, V. Santhi, Synthesis, characterization, conductivity and sensor application study of polypyrrole/silver doped nickel oxide nanocomposites, *Compos. Interface*, 25 (2018) 725-741.
156. H. Riazi, A. Jalali-Arani, F. A. Taromi, In situ synthesis of silica/polyacrylate nanocomposite particles simultaneously bearing carboxylate and sulfonate functionalities via soap-free seeded emulsion polymerization, *Mater. Chem. Phys.*, 207 (2018) 470-478.
157. C. S. Inagaki, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin, Direct and one-step synthesis of polythiophene/gold nanoparticles thin films through liquid/liquid interfacial polymerization, *J. Colloid Interf. Sci.*, 516 (2018) 498-510.
158. N. Siddiqui, A. Bhardwaj, R. Hada, V. S. Yadav, D. Goya, Synthesis, characterization and antimicrobial study of poly (methyl methacrylate)/Ag nanocomposites, *Vacuum*, 153 (2018) 6-11.
159. L. Khanna, N. K. Verma, S. K. Tripathi, Burgeoning tool of biomedical applications - superparamagnetic nanoparticles, *J. Alloy Compd.*, 752 (2018) 332-353.
160. H. N. Abdelhamid, H.-F. Wu, Gold nanoparticles assisted laser desorption/ionization mass spectrometry and applications: from simple molecules to intact cells, *Anal. Bioanal. Chem.*, 408 (2016) 4485-4502.
161. N. B. Allou, P. Saikia, A. Borah, R. L. Goswamee, Hybrid nanocomposites of layered double hydroxides: an update of their biological applications and future prospects, *Colloid Polym. Sci.*, 295 (2017) 725-747.
162. A. Syafiuddin, S. Salmiati, J. Jonbi, M. A. Fulazzaky, Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents, *J. Environ. Manage.*, 218 (2018) 59-70.
163. I. Anastopoulos, A. Hosseini-Bandegharai, J. Fu, A. C. Mitropoulos, G. Z. Kyzas, Use of nanoparticles for dye adsorption: review, *J. Disper. Sci. Technol.*, 39 (2018) 836-847.
164. M. Omair Noor, U. J. Krull, Silicon nanowires as field-effect transducers for biosensor development: A review, *Anal. Chim. Acta*, 825 (2014) 1-25.
165. W. Qi, X. Zhang, H. Wang, Self-assembled polymer nanocomposites for biomedical application, *Curr. Opin. Colloid In.*, 35 (2018) 36-41.
166. E. N. Zare, A. Motahari, M. Sillanpää, Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review, *Environ. Res.*, 162 (2018) 173-195.
167. G. Lofrano, M. Carotenuto, G. Libralato, R. F. Domingos, A. Markus, L. Dini, R. K. Gautam, D. Baldantoni, M. Rossi, S. K. Sharma, M. C. Chattopadhyaya, M. Giugni, S. Meric, Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview, *Water Res.*, 92 (2016) 22-37.
168. D. Feldman, Polymer nanocomposite barriers, *J. Macromol. Sci. A*, 50 (2013) 441-558.
169. A. Ali, S. Ahmed, A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery, *Int. J. Biol. Macromol.*, 109 (2018) 273-286.
170. S. Olivera, H. B. Muralidhara, K. Venkatesh, V. K. Guna, K. Gopalakrishna, Y. Kumar, Potential applications of cellulose and chitosan nanoparticles/composites in wastewater treatment: A review, *Carbohydr. Polym.*, 153 (2016) 600-618.
171. K. Pyrzynska, Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions, *Trend Anal. Chem.*, 29 (2010) 718-727.
172. R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions, *Trend Anal. Chem.*, 37 (2012) 22-31.
173. B. Sarkar, S. Mandal, Y. F. Tsang, P. Kumar, K.-H. Kim, Y. Sik Ok, Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review, *Sci. Total Environ.*, 612 (2018) 561-581.

174. P. Ramnani, N. M. Saucedo, A. Mulchandani, Carbon nanomaterial-based electrochemical biosensors for label-free sensing of environmental pollutants, *Chemosphere*, 143 (2016) 85-98.
175. I. Khalil, S. Rahmati, N. M. Julkapli, W. A. Yehye, Graphene metal nanocomposites - recent progress in electrochemical biosensing applications, *J. Ind. Eng. Chem.*, 59 (2018) 425-439.
176. A. I. A. Sherlala, A. A. A. Raman, M. M. Bello, A. Asghar, A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption, *Chemosphere*, 193 (2018) 1004-1017.
177. L. Wang, Y. Zhang, A. Wu, G. Wei, Designed graphene-peptide nanocomposites for biosensor applications: A review, *Anal. Chim. Acta*, 985 (2017) 24-40.
178. M. Zhang, Y. Li, Z. Su, G. Wei, Recent advances in the synthesis and applications of graphene-polymer nanocomposites, *Polym. Chem.*, 6 (2015) 6107-6124.
179. N. Saravanan, R. Rajasekar, S. Mahalakshmi, T. P. Sathishkumar, K. S. K. Sasikumar, S. Sahoo, Graphene and modified graphene-based polymer nanocomposites - A review, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 33 (2014) 1158-1170.
180. Z. Wang, C. Zhao, R. Gui, H. Jin, J. Xia, F. Zhang, Y. Xia, Synthetic methods and potential applications of transition metal dichalcogenide/graphene nanocomposites, *Coord. Chem. Rev.*, 326 (2016) 86-110.
181. X. Rong, F. Qiu, J. Qin, H. Zhao, J. Yan, D. Yang, A facile hydrothermal synthesis, adsorption kinetics and isotherms to Congo Red azo-dye from aqueous solution of NiO/graphene nanosheets adsorbent, *J. Ind. Eng. Chem.*, 26 (2015) 354-363.
182. Q. Wu, C. Feng, C. Wang, Z. Wang, A facile one-pot solvothermal method to produce superparamagnetic graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its application in the removal of dye from aqueous solution, *Colloid Surface. B*, 101 (2013) 210-214.
183. C. Santhosh, P. Kollu, S. Doshi, M. Sharma, D. Bahadur, M. T. Vanchinathan, P. Saravanan, B.-S. Kim, A. N. Grace, Adsorption, photodegradation and antibacterial study of graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for multipurpose water purification application, *RSC Adv.*, 4 (2014) 28300-28308.
184. 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.
185. A. M. Jastrzębska, J. Karcz, R. Letmanowski, D. Zabost, E. Ciecierska, J. Zdunek, E. Karwowska, M. Siekierski, A. Olszyna, A. Kunicki, Synthesis of the RGO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements, *Appl. Surf. Sci.*, 362 (2016) 577-594.
186. Q. Ling, M. Yang, C. Li, A. Zhang, Preparation of highly dispersed Ce-Fe bimetallic oxides on graphene and their superior adsorption ability for Congo red, *RSC Adv.*, 4 (2014) 4020-4027.
187. L. Zhang, C. Ni, H. Jiu, C. Xie, J. Yan, G. Qi, One-pot synthesis of Ag-TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite for high performance of adsorption and photocatalysis, *Ceram. Int.*, 43 (2017) 5450-5456.
188. Y. Liu, C. Luo, G. Cui, S. Yan, Synthesis of manganese dioxide/iron oxide/graphene oxide magnetic nanocomposites for hexavalent chromium removal, *RSC Adv.*, 5 (2015) 54156-54164.
189. H. Su, Z. Ye, N. Hmidi, High-performance iron oxide-graphene oxide nanocomposite adsorbents for arsenic removal, *Colloid Surface. A*, 522 (2017) 161-172.
190. 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.

191. Y. Lei, F. Chen, Y. Luo, L. Zhang, Three-dimensional magnetic graphene oxide foam/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as an efficient adsorbent for Cr(VI) removal, *J. Mater. Sci.*, 49 (2014) 4236-4245.
192. N. Pan, L. Li, J. Ding, S. Li, R. Wang, Y. Jin, X. Wang, C. Xia, Preparation of graphene oxide-manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(IV)/U(VI), *J. Hazard. Mater.*, 309 (2016) 107-115.
193. X. Zeng, G. Wang, Y. Liu, X. Zhang, Graphene-based antimicrobial nanomaterials: rational design and applications for water disinfection and microbial control, *Environ. Sci.: Nano*, 4 (2017) 2248-2266.
194. G. Chatterjee, S. Chatterjee, A. K. Ray, A. K. Chakraborty, Graphene-metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review, *Sensor. Actuat. B*, 221 (2015) 1170-1181.
195. J.-Y. Liu, X.-X. Li, J.-R. Huang, J.-J. Li, P. Zhou, J.-H. Liu, X.-J. Huang, Three-dimensional graphene-based nanocomposites for high energy density Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 5977-5994.
196. N. Mahmood, C. Zhang, H. Yin, Y. Hou, Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 15-32.
197. A. M. Díez-Pascual, J. A. L. Sánchez, R. P. Capilla, P. G. Díaz, Recent developments in graphene/polymer nanocomposites for application in polymer solar cells, *Polymers*, 10 (2018) 217-239.
198. J. H. T. Luong, S. K. Vashist, Immunosensing procedures for carcinoembryonic antigen using graphene and nanocomposites, *Biosens. Bioelectron.*, 89 (2017) 293-304.
199. G. Bharath, E. Alhseinat, N. Ponpandian, M. A. Khan, M. R. Siddiqui, F. Ahmed, E. H. Alsharaeh, Development of adsorption and electrosorption techniques for removal of organic and inorganic pollutants from wastewater using novel magnetite/porous graphene-based nanocomposites, *Sep. Purif. Technol.*, 188 (2017) 206-218.
200. 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.
201. N. Song, X.-L. Wu, S. Zhong, H. Lin, J.-R. Chen, Biocompatible G-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CA nanocomposites for the removal of Methylene Blue, *J. Mol. Liq.*, 212 (2015) 63-69.
202. B. Mu, J. Tang, L. Zhang, A. Wang, Facile fabrication of superparamagnetic graphene/polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for fast magnetic separation and efficient removal of dye, *Sci. Rep.*, 7 (2017) 5347-5359.
203. H. R. Nodeh, W. A. W. Ibrahim, M. A. Kamboh, M. M. Sanagi, New magnetic graphene-based inorganic-organic sol-gel hybrid nanocomposite for simultaneous analysis of polar and non-polar organophosphorus pesticides from water samples using solid-phase extraction, *Chemosphere*, 166 (2017) 21-30.
204. L. Pan, S. Liu, O. Oderinde, K. Li, F. Yao, G. Fu, Facile fabrication of graphene-based aerogel with rare earth metal oxide for water purification, *Appl. Surf. Sci.*, 427 (2018) 779-786.
205. C.-X. Gui, Q.-Q. Wang, S.-M. Hao, J. Qu, P.-P. Huang, C.-Y. Cao, W.-G. Song, Z.-Z. Yu, Sandwichlike magnesium silicate/reduced graphene oxide nanocomposite for enhanced Pb<sup>2+</sup> and methylene blue adsorption, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 6 (2014) 14653-14659.
206. D. Dutta, S. Thiyagarajan, D. Bahadur, SnO<sub>2</sub> quantum dots decorated reduced graphene oxide nanocomposites for efficient water remediation, *Chem. Eng. J.*, 297 (2016) 55-65.
207. Y.-B. Song, X.-D. Song, C.-J. Cheng, Z.-G. Zhao, Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid)-sodium-modified magnetic reduced graphene oxide for enhanced adsorption performance toward cationic dyes, *RSC Adv.*, 5 (2015) 87030-87042.

208. L. Fan, C. Luo, M. Sun, H. Qiu, X. Li, Synthesis of magnetic  $\beta$ -cyclodextrin-chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal, *Colloid Surface B*, 103 (2013) 601-607.
209. S. Nethaji, A. Sivasamy, Graphene oxide coated with porous iron oxide ribbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal, *Ecotox. Environ. Safe.*, 138 (2017) 292-297.
210. T. R. Das, S. Patra, R. Madhuri, P. K. Sharma, Bismuth oxide decorated graphene oxide nanocomposites synthesized via sonochemical assisted hydrothermal method for adsorption of cationic organic dyes, *J. Colloid Interf. Sci.*, 509 (2018) 82-93.
211. M. M. Kafshgari, H. Tahermansouri, Development of a graphene oxide/chitosan nanocomposite for the removal of picric acid from aqueous solutions: Study of sorption parameters, *Colloid Surface B.*, 160 (2017) 671-681.
212. Y. Zhuang, F. Yu, J. Chen, J. Ma, Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: comparison of single-network and double-network hydrogels, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4 (2016) 147-156.
213. A. A. Nezhad, M. Alimoradi, M. Ramezani, One-step Preparation of graphene oxide/polypyrrole magnetic nanocomposite and its application in the removal of methylene blue dye from aqueous solution, *Mater. Res. Express*, 5 (2018) 025508-025522.
214. M. Rafi, B. Samiey, C.-H. Cheng, Study of adsorption mechanism of congo red on graphene oxide/PAMAM nanocomposite, *Materials*, 11 (2018) 496-520.
215. Q. Wan, M. Liu, Y. Xie, J. Tian, Q. Huang, F. Deng, L. Mao, Q. Zhang, X. Zhang, Y. Wei, Facile and highly efficient fabrication of graphene oxide-based polymer nanocomposites through mussel-inspired chemistry and their environmental pollutant removal application, *J. Mater. Sci.*, 52 (2017) 504-518.
216. J. Zhang, Md. S. Azam, C. Shi, J. Huang, B. Yan, Q. Liu, H. Zeng, Poly(acrylic acid) functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite for removal of methylene blue, *RSC Adv.*, 5 (2015) 32272-32282.
217. A. H. Gemeay, R. G. Elsharkawy, E. F. Aboelfetoh, Graphene oxide/polyaniline/manganese oxide ternary nanocomposites, facile synthesis, characterization, and application for indigo carmine removal, *J. Polym. Environ.*, 26 (2018) 655-669.
218. J. Li, Z. Shao, C. Chen, X. Wang, Hierarchical GOs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI magnetic composites as adsorbent for ionic dye pollution treatment, *RSC Adv.*, 4 (2014) 38192-38198.
219. H. V. Tran, L. T. Bui, T. T. Dinh, D. H. Le, C. D. Huynh, A. X. Trinh, Graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanocomposite: a recoverable and recyclable adsorbent for organic dyes removal. Application to methylene blue, *Mater. Res. Express*, 4 (2017) 035701-035711.
220. M. Namvari, H. Namazi, Synthesis of magnetic citric-acid-functionalized graphene oxide and its application in the removal of methylene blue from contaminated water, *Polym. Int.*, 63 (2014) 1881-1888.
221. X.-L. Wu, Y. Shi, S. Zhong, H. Lin, J.-R. Chen, Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene@mesoporous SiO<sub>2</sub> nanocomposites for efficient removal of methylene blue, *Appl. Surf. Sci.*, 378 (2016) 80-86.
222. L. Li, H. Duan, X. Wang, C. Luo, Fabrication of novel magnetic nanocomposite with a number of adsorption sites for the removal of dye, *International J. Biol. Macromol.*, 78 (2015) 17-22.
223. L. Farzin, M. Shamsipur, S. Sheibani, Solid phase extraction of hemin from serum of breast cancer patients using an ionic liquid coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide nanocomposite, and its quantitation by using FAAS, *Microchim. Acta*, 183 (2016) 2623-2631.
224. Z. Long, Y. Zhan, F. Li, X. Wan, Y. He, C. Hou, H. Hu, Hydrothermal synthesis of graphene oxide/multiwalled carbon nanotube/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ternary nanocomposite for removal of Cu(II) and methylene blue, *J. Nanopart. Res.*, 19 (2017) 318-334.

225. E. Yavuz, Ş. Tokalıoğlu, H. Şxahan, Ş. Patat, A graphene/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a new adsorbent for solid phase extraction of Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions in various samples, *RSC Adv.*, 3 (2013) 24650-24657.
226. I. Andjelkovic, D. N. H. Tran, S. Kabiri, S. Azari, M. Markovic, D. Losic, Graphene aerogels decorated with  $\alpha$ -FeOOH nanoparticles for efficient adsorption of arsenic from contaminated waters, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 7 (2015) 9758-9766.
227. X. Zhao, B. Hu, J. Ye, Q. Jia, Preparation, characterization, and application of graphene-zinc oxide composites (G-ZnO) for the adsorption of Cu(II), Pb(II), and Cr(III), *J. Chem. Eng. Data*, 58 (2013) 2395-2401.
228. M. Hadadian, E. K. Goharshadi, M. M. Fard, H. Ahmadzadeh, Synergistic effect of graphene nanosheets and zinc oxide nanoparticles for effective adsorption of Ni (II) ions from aqueous solutions, *Appl. Phys. A*, 124 (2018) 239-249.
229. 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.
230. L. P. Lingamdinne, I.-S. Kim, J.-H. Ha, Y.-Y. Chang, J. R. Koduru, J.-K. Yang, Enhanced adsorption removal of Pb(II) and Cr(III) by using nickel ferrite-reduced graphene oxide nanocomposite, *Metals*, 7 (2017) 225-240.
231. L. P. Lingamdinne, Y.-L. Choi, I.-S. Kim, J.-K. Yang, J. R. Koduru, Y.-Y. Chang, Preparation and characterization of porous reduced graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nanocomposite for adsorption removal of radionuclides, *J. Hazard. Mater.*, 326 (2017) 145-156.
232. A. A. Nafiey, A. Addad, B. Sieber, G. Chastanet, A. Barras, S. Szunerits, R. Boukherroub, Reduced graphene oxide decorated with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (rGO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanocomposite: A reusable catalyst for highly efficient reduction of 4-nitrophenol, and Cr(VI) and dye removal from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 322 (2017) 375-384.
233. K. S. Ranjith, P. Manivel, R. T. Rajendrakumar, T. Uyar, Multifunctional ZnO nanorod-reduced graphene oxide hybrids nanocomposites for effective water remediation: Effective sunlight driven degradation of organic dyes and rapid heavy metal adsorption, *Chem. Eng. J.*, 325 (2017) 588-600.
234. G. B. B. Varadwaj, O. A. Oyetade, S. Rana, B. S. Martincigh, S. B. Jonnalagadda, V. O. Nyamori, Facile synthesis of three-dimensional Mg-Al layered double hydroxide/partially reduced graphene oxide nanocomposites for the effective removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 9 (2017) 17290-17305.
235. Y. Zhang, L. Yan, W. Xu, X. Guo, L. Cui, L. Gao, Q. Wei, B. Du, Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide, *J. Mol. Liq.*, 191 (2014) 177-182.
236. H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, X. Chen, L. Leng, H. Wang, H. Li, G. Zeng, Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composites and its application for the Cr(VI) removal, *Chem. Eng. J.*, 262 (2015) 597-606.
237. Y. Zhang, B. Chen, S. Wu, M. He, B. Hu, Graphene oxide-TiO<sub>2</sub> 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.
238. Y. Zhang, C. Zhong, Q. Zhang, B. Chen, M. He, B. Hu, Graphene oxide-TiO<sub>2</sub> 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.
239. S. Pourbeyram, S. Alizadeh, S. Gholizadeh, Simultaneous removal of arsenate and arsenite from aqueous solutions by graphene oxide-zirconium (GO-Zr) nanocomposite, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4 (2016) 4366-4373.

240. S. Pourbeyram, Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by graphene oxide-zirconium phosphate (GO-Zr-P) nanocomposite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 5608-5617.
241. 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.
242. 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 solutions, *Chem. Eng. J.*, 220 (2013) 45-52.
243. M. K. Rofouei, S. Jamshidi, S. Seidi, A. Saleh, A bucky gel consisting of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, graphene oxide and ionic liquid as an efficient sorbent for extraction of heavy metal ions from water prior to their determination by ICP-OES, *Microchim. Acta*, 184 (2017) 3425-3432.
244. L. P. Lingamdinne, J. R. Koduru, Y.-L. Choi, Y.-Y. Chang, J.-K. Yang, Studies on removal of Pb(II) and Cr(III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nanocomposite as sorbent, *Hydrometallurgy*, 165 (2016) 64-72.
245. L. Cui, X. Guo, Q. Wei, Y. Wang, L. Gao, L. Yan, T. Yan, B. Du, Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: Sorption kinetic and uptake mechanism, *J. Colloid Interf. Sci.*, 439 (2015) 112-120.
246. P. N. Diagboya, B. I. Olu-Owolabi, K. O. Adebowale, Synthesis of covalently bonded graphene oxide-iron magnetic nanoparticles and the kinetics of mercury removal, *RSC Adv.*, 5 (2015) 2536-2542.
247. M. Ghobadi, M. Gharabaghi, H. Abdollahi, Z. Boroumand, M. Moradian, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene oxide magnetic nanoparticles as a high-performance adsorbent for rare earth elements: Synthesis, isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption, *J. Hazard. Mater.*, 351 (2018) 308-316.
248. 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.
249. 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.
250. D. Zhao, X. Gao, C. Wu, R. Xie, S. Feng, C. Chen, Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the adsorption of Cr(VI), *Appl. Surf. Sci.*, 384 (2016) 1-9.
251. W. Linghu, H. Yang, Y. Sun, G. Sheng, Y. Huang, One-pot synthesis of LDH/GO composites as highly effective adsorbents for decontamination of U(VI), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5 (2017) 5608-5616.
252. A. Shahzad, W. Miran, K. Rasool, M. Nawaz, J. Jang, S.-R. Lim, D. S. Lee, Heavy metals removal by EDTA-functionalized chitosan graphene oxide nanocomposites, *RSC Adv.*, 7 (2017) 9764-9771.
253. W. Yao, T. Ni, S. Chen, H. Li, Y. Lu, Graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polypyrrole nanocomposites as synergistic adsorbent for Cr(VI) ion removal, *Compos. Sci. Technol.*, 99 (2014) 15-22.
254. Z. Dahaghin, H. Z. Mousavi, S. M. Sajjadi, Trace amounts of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) ions monitoring using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene oxide nanocomposite modified via 2-mercaptobenzothiazole as a novel and efficient nanosorbent, *J. Mol. Liq.*, 231 (2017) 386-395.
255. 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.

256. Li, C. Luo, X. Li, H. Duan, X. Wang, Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment, *Int. J. Biol. Macromol.*, 66 (2014) 172-178.
257. B. Huang, Y. Liu, B. Li, G. Zeng, X. Hu, B. Zheng, T. Li, L. Jiang, X. Tan, L. Zhou, Synthesis of graphene oxide decorated with core@double-shell nanoparticles and application for Cr(VI) removal, *RSC Adv.*, 5 (2015) 106339-106349.
258. S. Su, B. Chen, M. He, B. Hu, Z. Xiao, Determination of trace/ultra-trace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polyaniline-graphene oxide composite, *Talanta*, 119 (2014) 458-466.
259. A. Mehdinia, M. Ramezani, A. Jabbari, Preconcentration and determination of lead ions in fish and mollusk tissues by nanocomposite of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene oxide@polyimide as a solid phase extraction sorbent, *Food Chem.*, 237 (2017) 1112-1117.
260. N. Sui, L. Wang, X. Wu, X. Li, J. Sui, H. Xiao, M. Liu, J. Wan, W. W. Yu, Polyethylenimine modified magnetic graphene oxide nanocomposites for Cu<sup>2+</sup> removal, *RSC Adv.*, 5 (2015) 746-752.
261. K. Molaei, H. Bagheri, A. A. Asgharinezhad, H. Ebrahimzadeh, M. Shamsipur, SiO<sub>2</sub>-coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole-polythiophene: A novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals, *Talanta*, 167 (2017) 607-616.
262. N. Jalilian, H. Ebrahimzadeh, A. A. Asgharinezhad, K. Molaei, Extraction and determination of trace amounts of gold(III), palladium(II), platinum(II) and silver(I) with the aid of a magnetic nanosorbent made from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-decorated and silica-coated graphene oxide modified with a polypyrrole-polythiophene copolymer, *Microchim. Acta*, 184 (2017) 2191-2200.
263. M. Alvand, F. Shemirani, Preconcentration of trace cadmium ion using magnetic graphene nanoparticles as an efficient adsorbent, *Microchim. Acta*, 181 (2014) 181-188.
264. N. Limchoowong, P. Sricharoen, Y. Areerob, P. Nuengmatcha, T. Sripakdee, S. Techawongstien, S. Chanthai, Preconcentration and trace determination of copper (II) in Thai food recipes using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Chi-GQDs nanocomposites as a new magnetic adsorbent, *Food Chem.*, 230 (2017) 388-397.
265. P. Sricharoen, N. Limchoowong, Y. Areerob, P. Nuengmatcha, S. Techawongstien, S. Chanthai, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydroxyapatite/graphene quantum dots as a novel nano-sorbent for preconcentration of copper residue in Thai food ingredients: Optimization of ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction, *Ultrason. Sonochem.*, 37 (2017) 83-93.
266. M. Khan, E. Yilmaz, B. Sevinc, E. Sahmetlioglu, J. Shah, M. R. Jan, M. Soylak, Preparation and characterization of magnetic allylamine modified graphene oxide-poly(vinyl acetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions, *Talanta*, 146 (2016) 130-137.
267. A. Keramat, R. Zare-Dorabei, Ultrasound-assisted dispersive magnetic solid phase extraction for preconcentration and determination of trace amount of Hg(II) ions from food samples and aqueous solution by magnetic graphene oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO/2-PTSC): Central composite design optimization, *Ultrason. Sonochem.*, 38 (2017) 421-429.
268. D. R. Kester, I. W. Duedall, D. N. Connors, R. M. Pytkowicz, Preparation of artificial sea water, *Limnol. Oceanogr.*, 12 (1967) 176-179.
269. Visual Minteq 3.1 - program symulujący obecność form specyjalnych jonów metali w roztworze wodnym w zależności od środowiska, © 2010 KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, <https://vminteq.lwr.kth.se/>
270. L. Yu, Y. Ma, C. N. Ong, J. Xie, Y. Liu, Rapid adsorption removal of arsenate by hydrous cerium oxide-graphene composite, *RSC Adv.*, 5 (2015) 64983-64990.

271. X. Ren, J. Li, X. Tan, W. Shi, C. Chen, D. Shao, T. Wen, L. Wang, G. Zhao, G. Sheng, X. Wang, Impact of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the aggregation and deposition of graphene oxide, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 5493-5500.
272. R. Prabhakar, S. R. Samadder, Low cost and easy synthesis of aluminium oxide nanoparticles for arsenite removal from groundwater: A complete batch study, *J. Mol. Liq.*, 250 (2018) 192-201.
273. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221-2295.
274. I. Langmuir, Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 136-1403.
275. H. M. F. Freundlich, Uber die adsorption in lasugen, *Z. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385-470.
276. M. Kumari, C. U. Pittman Jr., D. Mohan, Heavy metals [chromium(VI) and lead(II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanospheres, *J. Colloid Interf. Sci.*, 442 (2015) 120-132.
277. H. Peng, N. Zhang, M. He, B. Chen, B. Hu, Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed micro column solid phase extraction and ICP-MS, *Talanta*, 131 (2015) 266-272.
278. J. Hu, H. J. Shipley, Evaluation of desorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from titanium dioxide nanoparticles, *Sci. Total Environ.*, 431 (2012) 209-220.
279. A. Mahapatra, B. G. Mishra, G. Hota, Electrospun Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 258-259 (2013) 116-123.
280. S. Kheirandish, M. Ghaedi, K. Dashtian, R. Jannesar, M. Montazerzohori, F. Pourebrahim, M. A. Zare, Simultaneous removal of Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Cu(II) ions via their complexation with HBANSA based on a combined ultrasound-assisted and cloud point adsorption method using CSG-BiPO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> as novel adsorbent: FAAS detection and optimization process, *J. Colloid Interf. Sci.*, 500 (2017) 241-252.
281. L. Giraldo, A. Erto, J. C. Moreno-Piraján, Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization, *Adsorption*, 19 (2013) 465-474.
282. S. Rajput, L. P. Singh, C. U. Pittman Jr., D. Mohan, Lead (Pb<sup>2+</sup>) and copper (Cu<sup>2+</sup>) remediation from water using superparamagnetic maghemite (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP), *J. Colloid Interf. Sci.*, 492 (2017) 176-190.
283. F. Ge, M.-M. Li, H. Ye, B.-X. Zhao, Effective removal of heavy metal ions Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, 211-212 (2012) 366-372.
284. J. Li, Z. Xu, W. Wu, Y. Jing, H. Dai, G. Fang, Nanocellulose/poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) interpenetrating polymer network hydrogels for removal of Pb(II) and Cu(II) ions, *Colloid Surface A*, 538 (2018) 474-480.
285. S. Contreras, L. Henríquez-Vargas, P. I. Álvarez, Arsenic transport and adsorption modeling in columns using a copper nanoparticles composite, *J. Water Process Eng.*, 19 (2017) 212-219.
286. J. T. Tsiepe, B. B. Mamba, Inamuddin, A. S. Abd-El-Aziz, A. K. Mishra, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-β-cyclodextrin-chitosan bionanocomposite for arsenic removal from aqueous solution, *J. Inorg. Organomet. P.*, 28 (2018) 467-480.
287. C. Feng, C. Aldrich, J. J. Eksteen, D. W. M. Arrigan, Removal of arsenic from alkaline process waters of gold cyanidation by use of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanosorbents, *Miner. Eng.*, 110 (2017) 40-46.



288. A. Jain, M. Agarwal, Kinetic equilibrium and thermodynamic study of arsenic removal from water using alumina supported iron nano particles, *J. Water Process Eng.*, 19 (2017) 51-59.
289. C. Feng, C. Aldrich, J. J. Eksteen, D. W. M. Arrigan, Removal of arsenic from alkaline process waters of gold cyanidation by use of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@ZrO}_2$  nanosorbents, *Hydrometallurgy*, 174 (2017) 71-77.
290. Y. Babae, C. N. Mulligan, M. S. Rahaman, Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions through adsorption by Fe/Cu nanoparticles, *J. Chem. Technol. Biot.*, 93 (2018) 63-71.
291. Y. Wang, J. Xie, Y. Wu, X. Hu, C. Yang, Q. Xu, Determination of trace amounts of Se(IV) by hydride generation atomic fluorescence spectrometry after solid phase extraction using magnetic multi-walled carbon nanotubes, *Talanta*, 112 (2013) 123-128.
292. Z. Ma, C. Shan, J. Liang, M. Tong, Efficient adsorption of selenium(IV) from water by hematite modified magnetic nanoparticles, *Chemosphere*, 193 (2018) 134-141.
293. J. Fu, X. Zhang, S. Qian, L. Zhang, Preconcentration and speciation of ultra-trace Se (IV) and Se(VI) in environmental water samples with nano-sized  $\text{TiO}_2$  colloid and determination by HG-AFS, *Talanta*, 94 (2012) 167-171.
294. L. Nyaba, J. M. Matong, K. M. Dimpe, P. N. Nomngongo, Speciation of inorganic selenium in environmental samples after suspended dispersive solid phase microextraction combined with inductively coupled plasma spectrometric determination, *Talanta*, 159 (2016) 174-180.
295. Agencja Ochrony Środowiska z siedzibą w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, Ochrona źródeł wód pitnych, link: <https://www.epa.gov/sourcewaterprotection>, ostatnia aktualizacja strony: 18.10.2018.
296. D. Barloková, J. Ilavský, Removal of humic substances in water by coagulation, *J. Fac. Food Eng.*, 9 (2012) 31-36.
297. J. Cotruvo, J. Bartram, Calcium and magnesium in drinking-water: public health significance, Switzerland, 2009.
298. R. P. Disicahyani, B. Rumhayati, A. Atikah, Removal of  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  using ferrihidrit-chelex 100 gel by adsorption coloumn, *J. Pure Appl. Chem. Res.*, 3 (2014) 44-46.
299. Potassium in drinking-water, Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, Switzerland, 2011.
300. G. J. A. Speijers, Nitrate and nitrite in drinking-water; Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, Switzerland, 2011.
301. Agencja Ochrony Środowiska z siedzibą w Stanach Zjednoczonych, Parametry jakości wody: interpretacja i przepisy, Agencja Ochrony Środowiska, 2001, Irlandia
302. S. Basumallick, S. Santra, Monitoring of ppm level humic acid in surface water using ZnO-chitosan nano-composite as fluorescence probe, *Appl. Water Sci.*, 7 (2017) 1025-1031.
303. F. H. Frimmel, Aquatic Humic Substances, str. 304 w A. Steinbüchel, *Biopolymers*, Wyd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Niemcy, 2005.
304. J. Cotruvo, Hardness in drinking-water; Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, Switzerland, 2011.
305. J. Fawell, R. Mascarenhas, Sulfate in drinking-water, Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, Switzerland, 2004.
306. I. M. Rivas-Pérez, R. Paradelo-Núñez, J. C. Nóvoa-Muñoz, M. Arias-Estévez, M. J. Fernández-Sanjurjo, E. Álvarez-Rodríguez, A. Núñez-Delgado, As(V) and P competitive sorption on soils, by-products and waste materials, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 12 (2015) 15706-15715.

307. L. V. Constantino, J. N. Quirino, A. M. Monteiro, T. Abrão, P. S. Parreira, A. Urbano, M. J. Santos, Sorption-desorption of selenite and selenate on Mg-Al layered double hydroxide in competition with nitrate, sulfate and phosphate, *Chemosphere*, 181 (2017) 627-634.
308. E. Bulska, Wprowadzenie. O specjacji słów kilka, str. 13, w D. Barańkiewicz, E. Bulska, *Specjacja chemiczna, problemy i możliwości*, Wyd. MALAMUT, Warszawa, 2009.
309. Z. Bahadir, V. N. Bulut, M. Hidalgo, M. Soylak, E. Marguí, Determination of trace amounts of hexavalent chromium in drinking waters by dispersive microsolid-phase extraction using modified multiwalled carbon nanotubes combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 107 (2015) 170-177.
310. M.-L. Chen, Y. Sun, C.-B. Huo, C. Liu, J.-H. Wang, Akaganeite decorated graphene oxide composite for arsenic adsorption/removal and its preconcentration at ultra-trace level, *Chemosphere*, 130 (2015) 52-58.

## ANEKS - PUBLIKACJE NAUKOWE

1. A. Baranik, A. Gagor, I. Queralt, E. Marguí, R. Sitko, B. Zawisza, Ceria nanoparticles deposited on graphene nanosheets for adsorption of copper(II) and lead(II) ions and of anionic species of arsenic and selenium, **Microchim. Acta** 185 (2018) 264 – 273.

**IF = 5,705**

2. A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, B. Zawisza, Alumina/nano-graphite composite as a new nanosorbent for the selective adsorption, preconcentration, and determination of chromium in water samples by EDXRF, **Anal. Bioanal. Chem.**, 410 (2018) 7793 – 7802.

**IF = 3,307**

3. A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, I. Queralt, E. Marguí, B. Zawisza, Graphene oxide decorated with cerium(IV) oxide in determination of ultra-trace metal ions and speciation of selenium, **Anal. Chem.** 90 (2018) 4150 – 4159.

**IF = 6,320**

4. A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, B. Zawisza, Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminium oxide supported on graphene oxide, **Talanta** 185 (2018) 264 – 274.

**IF = 4,162**