



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

Title: Modyfikowane membrany krzemionkowo-celulozowe w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości pierwiastków techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii

Author: Ewa Jamroz

Citation style: Jamroz Ewa. (2021). Modyfikowane membrany krzemionkowo-celulozowe w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości pierwiastków techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

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



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIWERSYTET ŚLĄSKI

**Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego**



Rozprawa doktorska

**Modyfikowane membrany krzemionkowo-celulozowe
w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości pierwiastków
techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej
z dyspersją energii**

mgr inż. Ewa Jamroz

Promotor: Prof. dr hab. Rafał Sitko

Katowice 2021

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

*Ponadto pragnę zdedykować pracę tą moim wspaniałym Rodzicom **Ewie i Bogusławowi Łukojko**, którzy przez cały okres trwania studiów wspierali mnie, dodawali otuchy i nieustannie motywowali.*

1. Streszczenie	5
1. Summary	7
2. Spis skrótów stosowanych w pracy	9
3. Wstęp	11
4. Cel pracy	12
5. Część literaturowa	13
5.1. Metody zateżenia pierwiastków	13
5.2. Analiza specyjacyjna	20
5.3. Metody zateżenia pierwiastków w XRF	24
5.3.1. Fizyczne metody zateżenia.....	25
5.3.2. Elektrochemiczne metody zateżenia	26
5.3.3. Chemiczne metody zateżenia	27
5.4. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna	34
5.4.1. Podstawy teoretyczne	34
5.4.2. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materia.....	36
5.4.3. Natężenie promieniowania fluorescencyjnego, a efekty matrycowe	40
5.4.4. Technika EDXRF	44
6. Część eksperymentalna	47
6.1. Aparatura i odczynniki	47
6.2. Synteza modyfikowanych membran krzemionkowo-celulozowych	49
6.3. Badania struktury i składu chemicznego otrzymanych membran	52
6.3.1. Badanie punktu ładunku zerowego membran (PZC)	52
6.3.2. Charakterystyka membran celuloza/SiO ₂ /SH	53
6.3.3. Charakterystyka membran celuloza/SiO ₂ /1N,2N,3N.....	56
6.4. Adsorpcja jonów metali	60
6.4.1. Wpływ pH	60
6.4.2. Wpływ czasu adsorpcji i objętości próbki.....	69
6.4.3. Pojemność sorpcyjna adsorbentu	71
6.4.4. Siła jonowa, jony obce	78
6.5. Opracowanie procedur analitycznych	82
6.5.1. Opis procedury analitycznej.....	82
6.5.2. Warunki pomiarowe	83
6.5.3. Grubość warstwy krytycznej (metoda E-T)	87

6.6. Walidacja metody analitycznej	91
6.6.1. Zakres liniowości, czułość metody	91
6.6.2. Granice wykrywalności i oznaczalności	95
6.6.3. Współczynnik wzbogacenia	97
6.6.4. Odzysk.....	99
6.6.5. Precyzja	100
6.6.6. Poprawność	101
6.6.7. Analiza specjacyjna chromu i arsenu	103
7. Podsumowanie i wnioski.....	105
8. Literatura.....	107

1. Streszczenie

Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (XRF) jest techniką analityczną powszechnie stosowaną w analizie elementarnej szerokiej gamy próbek stałych. Niemniej jednak bezpośrednia analiza próbek ciekłych nadal wiąże się z trudnościami technicznymi, które przyczyniają się do znacznych błędów w otrzymanych wynikach. Co więcej, typowe granice wykrywalności na poziomie mg L^{-1} są niezadawalające w badaniach próbek środowiskowych i przemysłowych. W związku z tym w analizie XRF próbek ciekłych konieczne jest zastosowanie procedur wstępnego zateżenia. Biorąc pod uwagę charakter pomiaru XRF, korzystne jest zastosowanie metod zateżenia prowadzące do otrzymania cienkich próbek (np. membran). Dla cienkiej warstwy można zaniedbać efekty matrycowe będące jednym z głównych źródeł błędów w analizie XRF oraz uzyskać niskie granice detekcji nawet na poziomie ng L^{-1} , dzięki wysokiemu stosunkowi sygnału do tła.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano nowe procedury analityczne, oparte na adsorpcji jonów metali na powierzchni membran oraz ich bezpośrednim pomiarze techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Nowe adsorbenty stanowiące membrany krzemionkowo-celulozowe tj.: celuloza/SiO₂/SH, celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N otrzymano w wyniku pokrycia powierzchni włókien celulozowych krzemionką, uzyskaną przez hydrolizę tetraetoksyilanu w środowisku zasadowym. Następnie przeprowadzono modyfikację jej powierzchni przy użyciu organosilanów zawierających grupy tiolowe oraz aminowe. Strukturę i skład chemiczny uzyskanych membran przebadano techniką skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską, dyfrakcją promieniowania rentgenowskiego oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Ponadto wyznaczono wartość pH punktu ładunku zerowego membran metodą miareczkowania potencjometrycznego. Kolejnym etapem badań było sprawdzenie właściwości adsorpcyjnych otrzymanych membran względem wybranych jonów metali, tj. Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, CrO₄²⁻, AsO₃³⁻, AsO₄³⁻, SeO₃²⁻ i SeO₄²⁻. W tym celu przebadano wpływ pH, objętości próbki i czasu adsorpcji. Następnie wyznaczono pojemności adsorpcyjne otrzymanych membran dla wybranych jonów metali oraz sprawdzono wpływ jonów obcych na adsorpcję. Badania wykazały, że membrany modyfikowane grupami tiolowymi selektywnie adsorbują jony As(III), natomiast membrany modyfikowane grupami aminowymi jony Cr(VI). W dalszej części pracy opracowano metody analityczne do zateżenia i oznaczania śladowych ilości jonów As(III) oraz Cr(VI) z wykorzystaniem miniaturowych membran o średnicy 5 mm oraz spektrometru EDXRF

wyposażonego w lampę rentgenowską o mocy 9W. Uzyskano granice wykrywalności jonów As(III) i Cr(VI) na poziomie $0,045 \mu\text{g L}^{-1}$ i $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$. Otrzymanie tak niskich granic wykrywalności, niższych o 3-4 rzędy wielkości w porównaniu do bezpośredniej analizy XRF próbek ciekłych, możliwe było dzięki niskiemu tłu oraz wysokim współczynnikom wzbogacenia wynoszącym odpowiednio 972 oraz 650. Opracowane procedury analityczne z powodzeniem zastosowano do analizy próbek wody pitnej, wodociągowej, morskiej, gruntowej oraz ścieków.

1. Summary

X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is a commonly used analytical technique in the elemental analysis of a wide variety of solid samples. Nevertheless, direct analysis of liquid samples is still associated with technical difficulties, which contribute to significant errors in the obtained results. Moreover, the typical detection limits at the level of mg L^{-1} are unsatisfactory for environmental and industrial requirements. Therefore, most of the research related to the analysis of liquid samples using the XRF technique requires preconcentration procedures prior to analysis. Considering that solid samples are favorable in XRF analysis, it is preferable to use preconcentration methods leading to thin solid samples (e.g., membranes). For the thin layer, the matrix effects, which are one of the significant sources of error in XRF analysis, can be neglected, and the low detection limits at the level of ng L^{-1} can be achieved due to the high signal to background ratio.

The aim of the PhD thesis was to develop the new analytical procedures based on the metal ion adsorption on the surface of cellulose-silica membranes and their direct detection by energy dispersive X-Ray fluorescence spectrometry (EDXRF). New adsorbents such as cellulose/SiO₂/SH, cellulose/SiO₂/1N, cellulose/SiO₂/2N, and cellulose/SiO₂/3N were prepared by covering the fibers of the cellulose filter with silica via the hydrolysis of tetraethoxysilane in an alkaline solution. Next, the surface of the membranes was modified using organosilanes containing thiol and amino groups. The structure and chemical composition of obtained membranes were characterized by scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, and X-ray fluorescence spectrometry. Moreover, the pH value of the zero point of the membranes was determined by the potentiometric titration method. In the next step, adsorptive properties of obtained membranes toward selected ions of metals, i.e., Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, CrO₄²⁻, AsO₃³⁻, AsO₄³⁻, SeO₃²⁻ and SeO₄²⁻ were investigated. For this purpose, the influence of pH, sample volume, and adsorption time were investigated. Then, the adsorption capacity of the obtained membranes for selected ions of metals was determined, and the influence of foreign ions on adsorption was verified. The studies showed that the thiol-modified membranes selectively adsorb As(III) ions, while the amino-modified membranes groups adsorb Cr(VI) ions. In the next part of the work, analytical methods for the concentration and determination of trace amounts of As(III) and Cr(VI) ions were developed using miniaturized membranes with 5 mm diameter and an EDXRF spectrometer equipped with an X-ray tube of 9W power. Detection limits were obtained at the level of 0,045 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$ for As(III) and Cr(VI),

respectively. Obtaining such low detection limits, lower by 3-4 orders of magnitude compared with direct XRF analysis of liquid samples, was possible due to the low background and high enrichment factors of 972 and 650, respectively. The developed analytical procedures were successfully applied to the analysis of drinking, tap, sea, ground-water, and sewage samples.

2. Spis skrótów stosowanych w pracy

Skrót	Termin polskojęzyczny	Termin anglojęzyczny
AAS	Atomowa spektrometria absorpcyjna	Atomic absorption spectrometry
AFS	Atomowa spektrometria fluorescencyjna	Atomic fluorescence spectrometry
APTES	3-aminopropylotrietoksylan	3-aminopropyltriethoxysilane
CV	Generowanie zimnych par rtęci	Cold vapor
DLLME	Dyspersyjna mikroekstrakcja typu ciecz-ciecz	Dispersive liquid-liquid microextraction
DMSPE	Dyspersyjna ekstrakcja do mikro-fazy stałej	Dispersive micro-solid phase extraction
EDXRF	Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii	Energy dispersive X-Ray fluorescence spectrometry
EF	Współczynnik wzbogacenia	Enrichment factor
EPA	Agencja Ochrony Środowiska	Environmental Protection Agency
ETAAS	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną	Electrothermal atomic absorption spectrometry
FAAS	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu	Flame atomic absorption spectrometry
GC-MS	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas	Gas chromatography mass spectrometry
GFAAS	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym	Graphite furnace atomic absorption spectrometry
GO	Tlenek grafenu	Graphene oxide
HG	Generowanie wodorków	Hydride generation
IARC	Agencja ds. Badań nad Rakiem	International Agency for Research on Cancer
ICP-MS	Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Atomowa spektrometria optyczna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
LLE	Ekstrakcja ciecz-ciecz	Liquid-liquid extraction
LOD	Granica wykrywalności	Limit of detection
LPME	Mikroekstrakcja do fazy ciekłej	Liquid phase microextraction
MWCNTs	Wielościennie nanorurki węglowe	Multi-wall carbon nanotubes
PZC	Punkt ładunku zerowego	Point of zero charge

RSD	Względne odchylenie standardowe	Relative standard deviation
SDME	Mikroekstrakcja do pojedynczej kropli ekstrahentu	Single drop microextraction
SD	Odchylenie standardowe	Standard deviation
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa	Scanning electron microscopy
SEM/EDS	Skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektroskopią promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii	Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy
SPE	Ekstrakcja do fazy stałej	Solid phase extraction
TMSPDETA	N1-(3-trimetoksypropyl) dietylenotriamina	N1-(3-trimethoxypropyl) diethylenetriamine
TMSPEDA	N-(3-trimetoksypropyl) etylenodiamina	N-(3-trimethoxypropyl) ethylenediamine
TXRF	Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z całkowitym odbiciem promieniowania	Total reflection X-ray fluorescence spectrometry
WDXRF	Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją długości fali	Wavelength-dispersive X-ray fluorescence
WHO	Światowa Organizacja Zdrowia	World Health Organization
XRD	Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego	X-Ray diffraction
XRF	Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna	X-Ray fluorescence

3. Wstęp

Intensywny wzrost zanieczyszczeń środowiska naturalnego jest jednym z wielu problemów dzisiejszego świata. Rozwój sfery gospodarczej oraz związany z tym popyt na coraz wyższy standard życia przyczynia się do degradacji różnych ekosystemów w skali globalnej. Nawet śladowe zawartości toksycznych związków w wodzie, powietrzu czy glebie stanowią poważne zagrożenie dla życia organizmów. Dlatego tak ważne jest regularne kontrolowanie poziomu zanieczyszczeń przenikających do środowiska zarówno drogą naturalną jak i antropogeniczną.

Oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków w badanym materiale jest złożonym procesem. Obejmuje zarówno odpowiednie pobranie i przygotowanie próbki do analizy, pomiar stężenia analitu, wykonanie koniecznych obliczeń oraz oceny zebranych danych. Do technik pomiarowych stosowanych w analizie śladowej zaliczyć można m.in. metody elektrochemiczne, emisyjną spektrometrię optyczną ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), spektrometrię mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS), atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją w płomieniu (FAAS) i atomizacją elektrotermiczną (ETAAS), spektrometrię rentgenowską (XRF) oraz chromatografię jonową (IC) [1,2]. Pomimo wysoce rozwiniętej aparatury pomiarowej, oznaczanie śladowych stężeń pierwiastków w próbkach o złożonej matrycy jest wciąż sporym wyzwaniem dla analityków. Utrudnienia zwykle wynikają z niewystarczającej czułości technik analitycznych, jak i znaczącego wpływu pierwiastków matrycowych. W związku z tym często wymagana jest wstępna separacja i zatężanie analitów.

Spośród szerokiego wachlarza stosowanych technik separacyjnych dużym zainteresowaniem cieszą się techniki ekstrakcyjne, w szczególności ekstrakcja do fazy stałej (SPE). Podstawową zasadą SPE jest sorpcja analitów z roztworu na powierzchni sorbentów. Dlatego też o efektywności procesu zatężenia (oddzielania) analitów decyduje odpowiedni dobór materiału sorpcyjnego. Popularnymi materiałami sorpcyjnymi są adsorbenty na bazie krzemionki. Zaliczany jest do materiałów porowatych, posiadających dużą powierzchnię właściwą. Dzięki specyficznym właściwościom strukturalnym i fizykochemicznym, a także ogólnodostępności i względnie niskiej cenie, adsorbent ten znalazł liczne zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu.

4. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było:

- synteza nowych membran na bazie krzemionki osadzonej na filtrze celulozowym modyfikowanej silanami zawierającymi grupy aminowe i tiolowe;
- przebadanie właściwości adsorpcyjnych otrzymanych membran w stosunku do wybranych jonów metali;
- opracowanie metod oznaczania śladowych ilości wybranych jonów metali techniką rentgenowskiej spektrometrii, po ich uprzednim załężeniu na zsyntezowanych membranach.

5. Część literaturowa

5.1. Metody zateżenia pierwiastków

Etap wstępnego przygotowania próbki do analizy jest procesem czasochłonnym i podatnym na błędy w procedurze analitycznej. Niemniej jednak jest on powszechnie stosowany ze względu na znaczące polepszenie czułości i selektywności oznaczeń. Metody wzbogacania pierwiastków można przeprowadzić w sposób zautomatyzowany (*on-line*) [3-5] bądź klasyczny (*off-line*) [6-8]. Zateżanie *on-line* wykonuje się najczęściej w układzie zamkniętym, tuż przed pomiarem. Dzięki temu ogranicza się zużycie próbki i odczynników oraz zwiększa się precyzja i dokładność pomiarów. Ponadto minimalizuje się ryzyko zanieczyszczenia próbki. Metody *off-line* stosowane są gdy konieczne jest osiągnięcie wyższego współczynnika zateżenia analitu, lecz wymagają większej ilości reagentów. Do najczęściej wykorzystywanych technik zateżania w analityce zaliczyć można: metody elektrochemiczne, strącanie i współstrącanie, ekstrakcję typu ciec-ciecz (LLE) oraz ekstrakcję do fazy stałej (SPE) [9].

Elektrozateżanie oparte jest na procesie elektrolizy podczas której płynący prąd powoduje zajście reakcji utleniania i redukcji. W rezultacie na elektrodzie osadza się analit. Metody elektrozateżania najczęściej połączone są z techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Elektrolizę przeprowadzić można *in-situ*, bezpośrednio wewnątrz atomizera elektrotermicznego [10,11] bądź poza spektrometrem. Wówczas elektrodę wraz osadem przenosi się do atomizera [12,13] lub roztwarza się osad na elektrodzie i wprowadza do atomizera w postaci roztworu [14-18]. Zateżanie elektrochemiczne to wysoce wydajny proces, cechujący się łatwością wykonania, dobrą selektywnością oraz wysokim współczynnikiem zateżania.

Metody strąceniowe oparte są na tworzeniu nierozpuszczalnych związków. W przypadku gdy nie ma możliwości przekroczenia iloczynu rozpuszczalności pierwiastka w bezpośrednim strąceniu (niskie stężenie pierwiastka w próbce), wykorzystuje się zjawisko współstrącania. Analit zostaje wytrącony wraz z osadem dodanego nośnika przez adsorpcję na powierzchni osadu lub wbudowanie jonu metalu w strukturę osadu. Istotne jest to, aby móc w łatwy sposób oddzielić powstały osad od roztworu matrycy. Można tego dokonać przy użyciu prostych technik rozdzielania: filtracji lub odwirowania. Jako nośniki stosowane są zarówno związki nieorganiczne np. $Mg(OH)_2$ [19], $Ti(OH)_4$ - $Fe(OH)_3$ [20], $Zr(OH)_4$ [21], jak i organiczne np. triazole [22], 8-hydroksychinolina [23] czy 1-(2-pirydylazo)-2-naftol

(PAN) [24]. Po oddzieleniu osad może być rozpuszczony w odpowiednim rozpuszczalniku i analizowany techniką spektrometrii atomowej lub osadzony na sączku i badany techniką XRF [25]. Metody strąceniowe wykorzystuje się przede wszystkim do zateżania i oznaczania śladowych stężeń jonów metali [23-28].

Szeroko stosowanymi metodami zateżania są techniki ekstrakcyjne, w szczególności ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (LLE) oraz ekstrakcja do fazy stałej (SPE). Podstawą ekstrakcji ciecz-ciecz jest dyfuzja rozpuszczonego analitu pomiędzy dwiema niemieszającymi się fazami ciekłymi: organiczną (ekstrahent) oraz wodną (roztwór badanej próbki). Po dodaniu do próbki ekstrahentu oraz intensywnym wytrząsaniu jej, oznaczany składnik przechodzi do fazy organicznej (większa rozpuszczalność analitu) zgodnie z prawem podziału Nernsta, a następnie jest oddzielany od roztworu bazowego. Ekstrakcja ciecz-ciecz jest metodą powszechnie znaną i szeroko stosowaną, choć coraz mniej atrakcyjną i zastępowaną przez inne. Przyczyną jest m. in. stosowanie dużych objętości próbek i toksycznych rozpuszczalników organicznych, a tym samym generowanie sporych ilości zanieczyszczeń. Powoduje to, że praca metodą LLE jest pracochłonna, kosztowna i nieprzyjemna dla środowiska [29]. Na przestrzeni ostatnich lat podjęto znaczne wysiłki, aby udoskonalić istniejące metody zateżania oraz opracować nowe procedury analityczne. Kluczem była miniaturyzacja techniki LLE poprzez drastyczne zmniejszenie objętości fazy ekstrahentu. Oparte na tym założeniu powstały trzy nowe sposoby zateżania: ekstrakcja do pojedynczej kropli (SDME), mikroekstrakcja za pomocą cieczy z wykorzystaniem membrany (HF-LPME) oraz dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz (DLLME) [30]. W technikach tych wykorzystuje się niewielką ilość próbki i rozpuszczalnika do analizy, ograniczając tym samym liczbę wykonywanych czynności podczas ekstrakcji oraz zużycie szkodliwych odczynników. Uzyskana w wyniku ekstrakcji objętość fazy organicznej waha się od kilku do kilkunastu mikrolitrów. Tym samym mikroekstrakcja do fazy ciekłej (LPME) stosowana jest w połączeniu z technikami instrumentalnymi, które wymagają niewielkiej objętości próbki do wykonania pomiaru np. ETAAS [31], TXRF [32] lub EDXRF [33]. Techniki te mogą być także łączone z systemami detekcji, w których konieczne jest rozcieńczenie wzbogaconej fazy organicznej przed pomiarem np. FAAS [34] lub ICP-OES [35,36]. Przyczyną jest niewystarczająca objętość ekstrahenta uzyskana po zateżaniu. Mikroekstrakcja jest niezwykle przydatna w analizach biologicznych, kryminalistycznych lub medycznych, gdzie dostępna jest tylko niewielka ilość próbki. Techniki LPME stosowane są przeważnie w oznaczaniu związków organicznych i metabolitów, choć również wykorzystywano w analizie

nieorganicznej. Dokładną charakterystykę przytoczonych metod mikroekstrakcji do fazy ciekłej można znaleźć w publikacji przeglądowej [37].

Popularną metodą zateżania jest także ekstrakcja do fazy stałej, która rozwiązuje wiele problemów występujących w LLE, takich jak: niecałkowite rozdzielanie faz, skłonność do tworzenia emulsji czy zużycie dużych ilości rozpuszczalników organicznych. Zasada działania jest podobna do ekstrakcji ciecz-ciecz. Jednak zamiast dwóch niemieszających się faz ciekłych analit zostaje rozdzielony między ciecz (matryca), a fazę stałą (sorbent). W klasycznej ekstrakcji SPE próbkę roztworową przepuszcza się przez uprzednio kondycjonowane złożo sorbentu (w postaci kolumny, wkładu, rurki lub dysku), na którym zachodzi selektywna adsorpcja analitów na powierzchni fazy stałej. Zatrzymane związki następnie są wmywane poprzez elucję odpowiednim rozpuszczalnikiem [38]. Dobór właściwej fazy stałej zależy od zrozumienia mechanizmów interakcji zachodzących między sorbentem, a analitem. Najpopularniejsze mechanizmy retencji w SPE oparte są na:

- oddziaływaniach hydrofobowych: siły van der Waalsa;
- oddziaływaniach polarnych: dipol-dipol, wiązania wodorowe, oddziaływania $\pi - \pi$;
- wymianie jonowej: przyciąganie elektrostatyczne między jonami analitu o znaku przeciwnym, niż jony fazy stacjonarnej [39].

Rozwój SPE nastąpił w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku po pojawieniu się łatwo dostępnych i trwałych sorbentów o zróżnicowanych właściwościach chemicznych. Najpopularniejszymi fazami stałymi są zmodyfikowane powierzchniowo materiały na bazie krzemionki lub polimerów podobne do tych szeroko stosowanych w HPLC [40]. W Tabeli 1 przedstawiono przykładowe sorbenty wykorzystywane w SPE. Ekstrakcja do fazy stałej jest najczęściej wykorzystywaną metodą do oczyszczania [41-43], izolowania i frakcjonowania związków organicznych [44,45], zateżania zanieczyszczeń śladowych pochodzących ze środowiska [46,47], próbek biologicznych [48], spożywczych [49] czy napoi [50]. Służy do wykrywania m.in. leków w wodach ściekowych [51], wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w powietrzu cząstek stałych [52] czy antybiotyków weterynaryjnych w glebie [53]. Ponadto Agencja Ochrony Środowiska (EPA) uznała SPE jako zalecaną procedurę wstępnej obróbki zanieczyszczeń organicznych [54].

Tabela 1. Sorbenty stosowane w ekstrakcji do fazy stałej [55,56].

Typ fazy stałej	Sorbent	Eluent
niepolarna (odwrócona faza)	oktylowy (C8) oktadecylowy (C18) fenylowy (Ph)	heksan, chloroform (dla niepolarnych analitów); metanol (dla polarnych analitów)
normalna (tworzenie wiązań)	aminowy (NH ₂) nitrylowy (CN) diolowy (COHCOH)	metanol
normalna (adsorpcja)	żel krzemionkowy (SiO ₂) tlenek glinu (Al ₂ O ₃) florisil (Mg ₂ SiO ₃)	metanol
wymieniacz jonowy: anionowy	aminowy (NH ₂) 1°, 2°-amina (NH/NH ₂) amina czwartorzędowa (N ⁺)	bufor (pH = pKa+2) rozpuszczalnik o wysokiej sile jonowej bufor (pH = pKa-2)
wymieniacz jonowy: kationowy	kwasy karboksylowe (COOH) kwas sulfonowy (SO ₂ OH)	pH = sorbent lub analit neutralny rozpuszczalnik o wysokiej sile jonowej
polimery	polimer styrenowo-diwinylbenzenowych (SDVB)	metanol, acetonitryl

Podobnie jak LLE, SPE przeszła szereg modyfikacji z których większość opiera się na miniaturyzacji oraz automatyzacji [57]. Najpopularniejszą bezrozpuszczalnikową techniką przygotowania próbek do analizy jest technika mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME), która została opracowana przez Arthura i Pawliszyna w 1990 roku [58]. W klasycznej i dostępnej na rynku formie urządzenie SPME składa się z topionego włókna krzemionkowego lub włókna ze stali nierdzewnej, pokrytego cienką warstwą sorbentu (5-100 μm). Włókno zamocowane jest do igły, która z kolei umieszczona jest w układzie przypominającym strzykawkę [59,60]. Alternatywą dla stosowania powlekanych włókien jest wewnętrznie pokryta fazą stacjonarną kapilara lub igła, która stanowi tak zwaną technikę SPME w rurce (*in-tube* SPME) [61]. Podczas ekstrakcji adsorbent może być bezpośrednio zanurzony w próbce roztworowej (DI-SPME) [62] lub umieszczony w przestrzeni nad próbką ciekłą lub stałą (HS-SPME) [63]. Po ekstrakcji anality desorbowane są termicznie lub z użyciem rozpuszczalników organicznych i kierowane do odpowiedniej aparatury pomiarowej (najczęściej GC-MS [64], ale również HPLC [65] czy CE [66]). Inną cenniejszą odmianą mikroekstrakcji jest dyspersyjna ekstrakcja do mikro-fazy stałej (DMSPE). Polega na rozproszeniu stałego sorbentu w całej objętości próbki ciekłej. Po procesie sorpcji następuje separacja sorbentu od fazy roztworowej na drodze wirowania, sączenia lub przez

wykorzystanie zewnętrznego pola magnetycznego (dla sorbentów o właściwościach magnetycznych). Dodatkowo metodę DSPME można podzielić na trzy wersje, ze względu na używane urządzenia do rozproszenia sorbentu w próbce: tradycyjny, wspomagany vortexem (VA-DSPME) oraz wspomagany ultradźwiękami (UA-DSPME) [67].

Osiągnięcia w zakresie inżynierii materiałowej i nanotechnologii sprawiają, że klasyczne adsorbenty wykorzystywane w ekstrakcji coraz częściej są zastępowane przez różnego rodzaju nanomateriały. Materiały te posiadają wielkość cząstek od 1 do 100 nm. Występują w różnych formach jako nanocząsteczki, nanorurki, nanowłókna, nanoarkusze i nanokompozyty [68]. Nanomateriały charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, pojemnością sorpcyjną oraz umożliwiają szybką i ilościową sorpcję analitów. Ponadto odznaczają się wysokim stopniem dyspersji w roztworach, co jest wyjątkowo ważne podczas analizowania próbek ciekłych. Nanomateriały które stosuje się w SPME, można podzielić na dwie główne grupy:

- organiczne (alotropowe formy węgla): nanorurki węglowe (CNTs), nanowłókna węglowe (CNFs), grafen, tlenek grafenu (GO), fulereny;
- nieorganiczne: krzemionka, metale (np. Au, Ag), tlenki metali (np. TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) [68-70].

Nanomateriały poddaje się również modyfikacji, w celu otrzymania bardziej selektywnych adsorbentów. Najprostszą modyfikacją jest proces utlenienia CNTs, który wprowadza na ich powierzchnie grupy karboksylowe. Modyfikacje można również przeprowadzić przez chemiczną funkcjonalizację powierzchni lub impregnację. W pierwszym przypadku grupy chemiczne, które tworzą kompleksy z analitami, związane są chemicznie z powierzchnią adsorbentu np. etylenodiamina z GO [71], glicyna z GO [72] czy trietylenotetramina z MWCNTs [73]. W drugim przypadku mogą zostać zaimpregnowane środkiem chelatującym, który nie jest związany chemicznie z powierzchnią adsorbentu np. batofenantrolina [74], dietyloditiokarbaminian (DDTC) [75] lub ditizon [76]. Nanomateriały z powodzeniem znalazły zastosowanie jako faza stała do separacji oraz czułego oznaczania związków organicznych jak i jonów metali. W Tabeli 2 zebrano szereg prac naukowych przedstawiających wykorzystanie nanomateriałów w technikach mikroekstrakcyjnych.

Tabela 2. Przegląd literaturowy zastosowania nanomateriałów do zateżnienia ultraśladowych stężeń analitów.

Analit	Sorbent	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	Badany materiał	Tech. detekcji	Poz. lit.
benzen, toluen, etylobenzen, ksylen	Co_3O_4 NPs	0,001- 0,011	woda rzeczna, ścieki	GC-MS	[77]
Pb(II)	TiO_2 NPs	0,2	woda	FAAS	[78]
Be(II)	CrO_2 NPs	0,16	woda, stopy	FAAS	[79]
naftalen, antracen, fluorena, fluoranten, bifenyl	Cr_2O_3 NPs	0,02-0,2	wody deszczowe	GC- FID ^a	[80]
Se(IV), Se(VI)	Al_2O_3 NPs	0,0014	wody powierzchniowe	ICP- OES	[81]
2-hydroksy-4- metoksybenzofenon, 2-etyloheksyl-4- metoksycynaminian, 2-etyloheksyl	Ti- TiO_2 - ZrO_2 NPs	0,032- 0,082	woda rzeczna, ścieki	HPLC- UV	[82]
Co(II), Ni(II), Cu(II)	aluminium NPs	0,0025- 0,0028	woda rzeczna, wodociągowa, morska, z studni	ETAAS	[83]
Cu(II), Pb(II)	mag- MoS_2 - Fe_3O_4 NCs	1,8, 3,3	woda, próbki roślinne	FAAS	[84]
pesocytydy chloroorganiczne	Au NPs	0,13	woda wodociągowa, z studni, stawu	GC- ECD ^b	[85]
naftalen, difenyl, fenantren, fluoranten, benzo[a]piren	Au NPs	0,008- 0,037	woda rzeczna, ścieki	HPLC- UV	[86]
WWA	Ag NPs	0,06	wody podziemne	GC-FID	[87]
Hg(II)	Ag NPs	0,005	woda	ETAAS	[88]
benzen, toluen, etylobenzen, o-, m-, p-ksylen	ZnO NTs	0,005- 0,01	woda	GC-MS	[89]
naftalen, fenantren, fluoranten, piren, benzopiren	SiO_2 NPs	0,013- 0,108	woda deszczowa, rzeczna	HPLC- UV	[90]
chlorfenwinfos, chloropiryfos	SiO_2 - Fe_3O_4 NPs	0,05-0,1	ścieki	HPLC	[91]
naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren	CNFs	0,01-0,1	woda deszczowa, gruntowa	HPLC	[92]
kwas 2-aminotiazolino- 4-karboksyłowy	magnetyczne CNTs	<25	próbki biologiczne	GC-MS	[93]
Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr	$\text{AC@Fe}_2\text{O}_3$ $@\text{MnO}_2$	0,001- 0,07	ścieki	ICP- OES	[94]
As(III)	CNFs	2,0	wody gruntowe, jezioro	ICP-MS	[95]
naftalen, fluor, piren, antracen	SiO_2 -Au NPs	0,1-0,89	woda rzeczna, mineralna, ścieki	HPLC- UV	[96]

Tabela 2 c.d. Przegląd literaturowy zastosowania nanomateriałów do zateżania ultrasładowych stężeń analitów.

Analit	Sorbent	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	Badany materiał	Tech. detekcji	Poz. lit.
Hg(II)	ox-CNTs ^c	0,0019	woda rzeczna, morska, ścieki	CVAAS	[97]
As(III)	MWCNTs	0,008	woda, ryż, popiół	GFAAS	[98]
Pb(II), Cd(II)	MWCNTs	<0,001	woda	FAAS	[99]
2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4-dimetylofenol	MWCNTs- COOH	0,25-3,67	woda rzeczna, ścieki	HPLC- UV	[100]
fluoksetyna, norfluoksetyna	β CD-MWCNTs ^d	0,3-0,4	woda, ludzki mocz	HPLC	[101]
Ni(II)	MWCNTs-Ph- SO ₃ H ^e	0,4-0,5	ścieki petrochemiczne	FAAS	[102]
Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II)	TETA-MWCNTs ^f	0,3-3,7	woda, papierosy, nawóz	FAAS	[103]
Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II)	MWCNTs-EDDA ^g	0,04-0,89	ścieki, zioła	FAAS	[104]
Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Fe(III)	GO	0,06-0,25	woda, żywność	ICP- OES	[74]
Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), As(III), As(V)	GO-SiO ₂	0,00039- 0,028	woda z jeziora, studni i stawu	ICP-MS	[105]
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /GO	0,0079- 0,28	woda źródlana, z jeziora, z rzeki, wodociągowa	ICP-MS	[106]
Pb(II)	phen-GO ^h	0,046	woda naturalna, morska, rzeczna, próbki biologiczne	ICP- OES	[107]
Cu(II), Pb(II)	GO@SiO ₂ NSs	0,084-0,27	woda morska, gruntowa, ścieki,	FAAS	[108]
Tl(I)	GO-Fe ₃ O ₄	0,012	woda morska, wodociągowa, ścieki	GFAAS	[109]
Pb(II)	GO-NH ₂ NSs	0,0094	woda	ETAAS	[110]
bis(2-etylo heksylo)ftalan	GO-MIPs ⁱ	0,003	wody środowiskowe	HPLC- UV	[111]

^aGC-FID – chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, ^bGC-ECD – chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów, ^cox-CNTs – utlenione nanorurki węglowe, ^d β CD – β -cyklodekstryna, ^ePh-SO₃H – kwas fenylosulfonowy, ^fTETA – trietylenotetramina, ^gEDDA – kwas etylenodiamino-N,N-dioctowy, ^hphen – 5-amino-1,10-fenantrolina, ⁱGO-MIPs – tlenek grafenu z polimerowanym nadrukiem molekularnym.

5.2. Analiza specjacyjna

Toksyczność, biodostępność i szlaki metaboliczne pierwiastków są ściśle powiązane z formami chemicznymi (specjacyjnymi), w których występują. W związku z tym poszczególne postacie chemiczne pierwiastków mogą mieć różny wpływ na organizmy żywe. Najbardziej widocznym przykładem powiązania toksyczności danego pierwiastka z jego stopniem utlenienia, jest odmienny wpływ form specjacyjnych chromu na organizm człowieka. Chrom występuje w środowisku głównie w dwóch stanach walencyjnych: trójwartościowym i sześciowartościowym. Cr(VI) wykazuje toksyczne działanie na organizmy żywe, ze względu na swoje właściwości utleniające. Sześciowartościowe związki chromu uszkadzają m. in. układ oddechowy, przewód pokarmowy, a także powodują zmiany skórne [112]. Międzynarodowa Agencja ds. Badań nad Rakiem (IARC) od 1990 r. zaklasyfikowała związki Cr(VI) do pierwszej grupy jako czynnik rakotwórczy [113]. Z kolei związki Cr(III) uznaje się za nietoksyczne dla ludzi. Cr(III) przez lata uważany był jako składnik pokarmowy człowieka (niezbędny mikroelement w organizmie), który łączy się z różnymi enzymami w przekształcaniu cukrów i białek [114,115]. Chociaż w ostatnich latach zakwestionowano jego niezbędność, to badania [116] wykazały, że Cr(III) w odpowiednich farmakologicznie dawkach wywiera korzystny wpływ na działanie insuliny i poziom cholesterolu u gryzoni. Innym przykładem zróżnicowania toksyczności form specjacyjnych pierwiastka wobec organizmów żywych jest arsen. Wyróżnia się zarówno formy nieorganiczne, jak i organiczne tego pierwiastka. Arsen w związkach nieorganicznych w naturalnych wodach pojawia się głównie w dwóch postaciach oksyanionów: arsenianu(III) (dominuje w warunkach beztlenowych) i arsenianu(V). W formie organicznej metaloid ten występuje jako kwas monometyloarsonowy (MMA) czy kwas dimetyloarsenowy (DMA). Natomiast związki o rozbudowanej strukturze organicznej syntezowane są podczas złożonych cykli metabolicznych [117]. Najbardziej toksycznymi formami specjacyjnymi są nieorganiczne połączenia As(III). Przyczyną jest silne wiązanie się As(III) z grupami tiolowymi białek enzymów, powodując ich dezaktywację. Z kolei As(V) wykazuje słabe powinowactwo do grup -SH, dlatego też szybciej usuwany jest z organizmu. Jednak poprzez swoje podobieństwo chemiczne do fosforanów, As(V) ze względną łatwością zastępuje fosforany w reakcjach chemicznych przebiegających w organizmach. Tym samym doprowadza to do poważnych zakłóceń metabolicznych. Podobnie jak sześciowartościowy chrom, nieorganiczne formy arsenu są zaklasyfikowane przez IARC do pierwszej grupy ryzyka rakotwórczości. Spośród organicznych połączeń tego pierwiastka, metylowe pochodne

arsenianów(III) i (V) o prostej budowie uważane są za toksyczne [118]. Z kolei związki organiczne takie jak arsenobetaina lub arsenocukry, uznane są za nieszkodliwe dla organizmów żywych [119]. Z toksycznością arsenu wiąże się również fakt, że ma tendencję do akumulacji w różnych tkankach. Chroniczne narażenie się prowadzi do chorób układu nerwowego, krwionośnego, oddechowego czy przewodu pokarmowego [120]. Jak pokazały powyższe przykłady, całkowita koncentracja pierwiastka jest niewystarczająca do oceny ryzyka zdrowotnego. Z tego powodu oznaczenie różnych postaci chemicznych analitów często jest ważniejsze, niż wiedza o jego całkowitym stężeniu w próbce. Dlatego też analiza specjacyjna stała się nieocenionym narzędziem w ocenie ryzyka dla zdrowia ludzi, kontroli jakości produktów spożywczych, kosmetycznych czy monitoringu środowiska [121].

Analiza specjacyjna jest procesem identyfikacji i oznaczania różnych postaci chemicznych i/lub fizycznych w jakich dany pierwiastek występuje w badanej próbce. Przeprowadzenie analizy specjacyjnej wymaga wyizolowania interesującej formy pierwiastka od matrycy przed wykonaniem pomiaru. Stąd też specjację przeprowadza się w dwóch etapach: (i) separacji i/lub zateżenia poszczególnej formy analitu oraz (ii) oznaczenie wyizolowanej formy pierwiastka. W specjacji pierwiastków stosowane są strategie oparte na reakcjach chemicznych analitów z selektywnymi odczynnikami kompleksującymi. Przykładem są fotometryczne metody oznaczania Cr(VI) i Fe(II) z użyciem odpowiednio 1,5-difenylokarbazydki i 1,10-fenantroliny [122,123]. Metody te łączone są z układami przepływowymi w celu automatyzacji procesu oraz ograniczenia zużycia odczynników. W przypadku Fe(III) i Cr(III) oznaczenie odbywa się poprzez wcześniejsze zastosowanie etapu redukcji Fe(III) do Fe(II) i utlenienia Cr(III) do Cr(VI). Innym popularnym sposobem przeprowadzenia specjacji jest technika generowania par (CVG), łączona najczęściej z absorpcyjną spektrometrią atomową (AAS) lub atomową spektrometrią fluorescencyjną (AFS). Wyróżnia się dwie odmiany: generowanie zimnych par rtęci (CV) dla oznaczania Hg oraz generowania wodorków (HG) dla pierwiastków tworzących gazowe wodorki np. As, Sb, Se [124]. Technika generowania wodorków polega na tworzeniu w temperaturze pokojowej lotnych wodorków metali tj. AsH₃, H₂Se, SbH₃ przez reakcję jonów metali z wodorem, powstałym w wyniku rozkładu tetrahydroboranu sodu (NaBH₄) w środowisku kwasowym. Formę pierwiastka o niższym stopniu utlenienia, która tworzy wodorki z największą wydajnością, oznacza się w odpowiednich warunkach przez kontrolę pH i stosowanie środków maskujących. Wodorki As(III) i Sb(III) tworzone są w obecności cytrynianu lub 8-hydroksychinoliny, który działa jako środek maskujący odpowiednio dla As(V) i Sb(V). Całkowite stężenie As i Sb wyznaczana się po wcześniejszym etapie redukcji przy użyciu

kwasu askorbinowego, L-cysteiny, jodku, bromku lub tiomocznika. Natomiast stężenie As(V) i Sb(V) obliczane jest z różnicy między całkowitym As i As(III) [125] oraz całkowitym Sb i Sb(III) [126]. W przypadku specjacji selenu, oddzielenie jonów Se(IV) od matrycy przeprowadzić można bez wstępnego przygotowania próbki, gdyż tylko selen na +4 stopniu utlenienia tworzy wodorek. Całkowity nieorganiczny Se oznacza się po uprzedniej redukcji Se(VI) do Se(IV) w reakcji m. in. z kwasem bromowodorowym, kwasem solnym czy mieszaniną kwasu solnego z bromkiem potasu w wysokiej temperaturze [127]. Z kolei w technice CV generuje się pary elementarnej rtęci w wyniku działania reduktora np. SnCl₂. Nieorganiczne jony Hg(II) obecne w próbce są zredukowane do postaci Hg(0) i przenoszone strumieniem gazu nośnego do układu pomiarowego. Stosując różne warunki redukcji można selektywnie oznaczyć nieorganiczny Hg(II) lub jednocześnie nieorganiczne i organiczne związki rtęci. Przykładowo kwas mrówkowy może redukować tylko nieorganiczny Hg(II) w świetle widzialnym, podczas gdy organiczny związek rtęci – metylortęć (MeHg) jest rozkładany i redukowany do rtęci elementarnej w obecności promieniowania UV [128]. Zawartość MeHg oblicza się odejmując Hg(II) od całkowitego stężenia Hg w roztworze. Technika CVG pozwala na wyizolowanie analitów z matrycy organicznej lub środowiskowej, często silnie interferującej, oferując przy tym możliwość bezpośredniego prowadzenia oznaczeń w próbkach i uzyskania bardzo niskich granic wykrywalności. W specjacji związków wykorzystuje się również techniki sprzężone, w których nowoczesne systemy chromatograficzne łączy się z czułymi technikami detekcji np. HPLC-ICP-MS [129] czy GC-MS [130]. Techniki te stwarzają ogromne możliwości, a ich główne zalety to bardzo niskie granice wykrywalności i oznaczalności, znikomy wpływ efektów matrycowych oraz bardzo dobra powtarzalność i dokładność oznaczeń. Co więcej dobierając odpowiednie warunki pracy aparatury, można oznaczyć jednocześnie nawet do 5 różnych form pierwiastka [131]. Jednakże wspomniane systemy mają swoje ograniczenia. Wysoka cena przyrządów pomiarowych oraz ich złożoność powoduje, że są to techniki drogie, wykorzystywane przeważnie do prac naukowych niż do rutynowych analiz. Jako alternatywę dla metod chromatograficznych stosuje się proste procedury ekstrakcyjne np. ekstrakcję do fazy stałej, która obejmuje oddzielenie i jednoczesne zateżenie jednego lub kilku interesujących form pierwiastka z matrycy próbki. Przykładem jest procedura analityczna zaproponowana przez Peng i in. [132] do jednoczesnej analizy specjacyjnej nieorganicznych form arsenu, chromu i selenu w wodach środowiskowych, poprzez ekstrakcję analitów do fazy stałej i ich detekcję techniką ICP-MS. Jako adsorbent zastosowano MWCNTs modyfikowane AAPTS, które adsorbowały jony As(V), Cr(VI) i Se(VI) w pH 2, podczas gdy jony As(III), Cr(III) i Se(IV)

przechodziły niezatrzymane przez mikrokolumnę (brak powinowactwa do grup aminowych). Całkowitą zawartość As, Cr i Se wyznaczono po utlenieniu pierwiastków za pomocą KMnO_4 . Natomiast stężenie jonów As(III), Cr(III) i Se(IV) obliczono odejmując stężenie jonów As(V), Cr(VI) i Se(VI) od całkowitej zawartości As, Cr i Se. Nanorurki węglowe wykorzystano również w specjacji arsenu techniką SPE-HG-AFS [133]. Procedura oparta jest na selektywnej adsorpcji chelatów utworzonych między jonami As(III), a APDC na MWCNTs w zakresie pH 2,0-5,0. Kompleksy całkowicie wymyto kwasem chlorowodorowym. Przesącz z niezaadsorbowanymi jonami As(V) oznaczono stosując tiomocznik i kwas askorbinowy jako środki redukujące As(V) do As(III). Zaproponowaną metodę zastosowano do analizy nieorganicznych form arsenu w wodach podziemnych i jeziorze z odzyskiem 98-102%. W publikacji [134] wykorzystano mezoporowatą krzemionkę funkcjonalizowaną grupami karboksylowymi (CFMS) do specjacji chromu w próbkach wód środowiskowych. Jony Cr(III) ilościowo adsorbowane były w zakresie pH 5,0-9,0, podczas gdy jony Cr(VI) nie były zatrzymywane na CFMS w zakresie pH 1,0-9,0. Do elucji zaadsorbowanych jonów Cr(III) użyto HNO_3 , a do detekcji ICP-MS. Z kolei autorzy pracy [135] przedstawili zastosowanie magnetycznego tlenku grafenu pokrytego polianiliną (MGO@PANI) w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej jonów Cr(IV) z próbek środowiskowych. Jony Cr(VI) selektywnie adsorbowane były w pH 5,6. Do elucji użyto kwas H_2SO_4 , natomiast do detekcji ETAAS.

Główną siłą napędową rozwoju technik i metodologii analizy specjacyjnej jest silna zależność toksyczności niektórych pierwiastków od ich form chemicznych, nawet na poziomie śladowym. Najpowszechniejszymi narzędziami w analizie specjacyjnej jest połączenie rozdziału chromatograficznego z czułymi metodami wykrywania. Jednakże nie wszystkie laboratoria mają możliwość użytkowania wspomnianych systemów. Dlatego też istnieje tendencja do opracowywania nowych, prostych metod wstępnego zatężania i rozdziału, które w łatwy sposób można wykorzystać do specjacji. Jednym z takich sposobów jest technika SPE, w której stosując funkcjonalizowane adsorbenty oraz odpowiednie pH roztworu można selektywnie przeprowadzić ekstrakcję analitów z roztworu.

5.3. Metody zateżania pierwiastków w XRF

Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (XRF) jest powszechnie stosowaną techniką analityczną w analizie elementarnej szerokiej gamy próbek stałych. Dzięki takim cechom jak szybkość i ekonomiczność pomiarów, łatwość automatyzacji i wszechstronność sprawiły, że jest to odpowiednia technika analityczna do rutynowej kontroli jakości w wielu branżach, jak i zaplecze analityczne laboratorium badawczego. Jednak pomimo postępu w konfiguracjach spektrometrów, bezpośrednia analiza XRF próbek ciekłych nadal wiąże się z trudnościami technicznymi, które skutkują znacznymi błędami w otrzymanych wynikach. Analiza roztworów wymaga kilku mililitrów próbki umieszczonej w kasecie pomiarowej z cienkowarstwowym dnem (folia Mylar, polietylen). Pomiar nie może być przeprowadzony w próżni. Wymagana jest więc atmosfera powietrza lub najczęściej helu, w celu minimalizacji absorpcji promieniowania. Ogrzewanie próbki podczas pomiaru oraz uwalnianie się pęcherzyków gazów w wyniku oddziaływania z promieniowaniem rentgenowskim stwarzają pewne problemy. Co więcej pierwiastki o małych liczbach atomowych stanowiące matrycę próbek ciekłych, intensywnie rozpraszają promieniowanie rentgenowskie. Skutkuje to wysokim tłem, a co za tym idzie słabym stosunkiem sygnałów do szumów [136]. Ponieważ próbki stałe są bardziej korzystne dla XRF niż próbki ciekłe, można przekształcić ciecz w próbki quasi-stałe, poprzez zwiększenie ich lepkości za pomocą środków zagęszczających. Procedurę tą można stosować bezpośrednio do próbek ciekłych lub do próbek uzyskanych po ekstrakcji pierwiastków [137]. Przykładem jest użycie żelu agarowego do przygotowania próbek do analizy Zn w koncentraty cynkowych [138], oznaczeniu jonów metali w wodzie ściekowej [139] lub oznaczeniu Zn, Pb, Fe w próbkach mineralnych [140].

Granice wykrywalności technik XRF silnie zależą od liczby atomowej pierwiastka i osiągają najniższe wartości (na poziomie mg L^{-1}) dla pierwiastków o średnich i wysokich liczbach atomowych [141]. W obecnych czasach wyniki na tym poziomie nie są satysfakcjonujące dla wymagań środowiskowych i przemysłowych. Czułość można poprawić stosując inną technikę analityczną opartą na promieniowaniu rentgenowskim, a mianowicie na rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem (TXRF). System TXRF wykorzystuje fakt, że przy bardzo niskim kącie padania pierwotnego promieniowania fluorescencyjnego ($\sim 0,1^\circ$) fotony są prawie całkowicie odbijane od reflektora, na który nakroplona jest próbka w ilości kilku μL . Dzięki znikomemu rozpraszaniu promieniowania lampy rentgenowskiej uzyskuje się bardzo niskie tło [142]. Dlatego też w przypadku takich próbek jak woda pitna [143], źródłana [144] i rzeczna [145]

można oznaczać stężenia na poziomie kilku dziesiątych $\mu\text{g L}^{-1}$. Jednak w przypadku analizy próbek o złożonych matrycach (np. ścieki, woda morska), należy zastosować specjalną metodę przygotowania, w celu oddzielenia zawiesiny i usunięcia matrycy przed pomiarem. W większości badań związanych z analizą próbek cieczy technikami XRF, przed analizą konieczna jest procedura wstępnego zateżenia [136]. Opracowane do tej pory techniki zateżenia opierają się na zjawiskach fizycznych i/lub chemicznych. Związku z tym metody wzbogacania stosowane w technikach spektrometrii rentgenowskiej można podzielić na dwie główne kategorie:

- fizyczne (liofilizacja, suszenie);
- oraz chemiczne (strącanie i współstrącanie, elektroosadzanie, ekstrakcja ciecz-ciecz, ekstrakcja ciecz-ciało stałe) [146].

5.3.1. Fizyczne metody zateżenia

Liofilizacja to proces odwadniania próbki, który polega na szybkim zamrożeniu, a następnie sublimacji zamrożonej wody w materiale, bezpośrednio z fazy stałej do gazu. Procedura ta była zwykle wykorzystywana w celu ułatwienia analizy ciekłych próbek w analizie XRF [147] lub zachowania próbki do kolejnej procedury wstępnego zateżenia [148]. Obecnie liofilizacja rzadko jest używana do zateżenia analitów.

Prostym sposobem wzbogacania jonów metali z próbek roztworowych jest odparowanie rozpuszczalnika. W metodzie tej znaną objętość próbki cieczy (μL lub mL) umieszcza się na cienkowarstwowym podłożu i pozostawia się do odparowania rozpuszczalnika. Zaletą procedury tej w porównaniu z bezpośrednią analizą próbek ciekłych jest zminimalizowanie efektów matrycy oraz zateżenie analitów próbki, dzięki czemu zwiększa się czułość analizy. Jednak w literaturze opisano kilka wad: (a) etap odparowania jest czasochłonny, (b) wymagane jest dodanie standardu wewnętrznego w celu zminimalizowania efektów związanych z nierównomiernym tworzeniem się osadu, (c) użycie tej metody ogranicza się do próbek o niskim stopniu zasolenia. Przyczyną jest tworzenie się kryształów podczas suszenia, które mogą powodować znaczne efekty absorpcji promieni rentgenowskich oraz efekty ziarnistości. Pomimo wspomnianych ograniczeń metoda odparowania ciekłej matrycy z powodzeniem znalazła zastosowanie do zateżenia próbek roztworowych [136]. Przykładem jest praca [149], w której oznaczano śladowe stężenia pierwiastków w wodzie pitnej i powierzchniowej. Przefiltrowaną wodę o objętości 1000 mL

odparowano do 45 ml (woda powierzchniowa) lub do 20 ml (woda pitna). Następnie osadzono 1 i 2 ml otrzymanych roztworów na folii Mylar i pozostawiono do wysuszenia. W celu zapewnienia równomiernego rozprowadzenia próbki na podłożu dodano również 0,5 ml 1% roztworu eteru polioksyetylenolaurylowego (środek powierzchniowo czynny). Granice wykrywalności uzyskane dla metali wahały się od 0,1 do 9,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ przy użyciu spektrometru WDXRF. Fizyczne zatężanie zastosowano także do oznaczania Fe i Cu w próbkach benzyny [150]. Inną metodą analizy śladowych pierwiastków jest odparowanie i pomiar niewielkich „plamek” we fluorescencji mikro-rentgenowskiej (μ -XRF). W tym przypadku niewielka ilość ciekłej próbki osadzana jest na cienkowiarskowym podłożu, która następnie suszona jest do postaci stałej. Wysuszona plamka jest wzbudzana przez skolimowaną wiązkę promieni rentgenowskich. Zwykle plamki tworzy się z 1 do 100 μl próbki. Dzięki wstępnemu zatężaniu analitów możliwe jest osiągnięcie niskich granic wykrywalności na poziomie $\mu\text{g L}^{-1}$ [151]. Suszenie plamek można wspomóc poprzez zastosowanie mikrofal w celu zatrzymywania lotnych analitów, zminimalizowania zmienności plamek czy zapobiegnięciu kontaminacji próbki [152]. Technika ta również jest powszechną procedurą przygotowania próbek do spektrometrii TXRF [153,154].

5.3.2. Elektrochemiczne metody zatężania

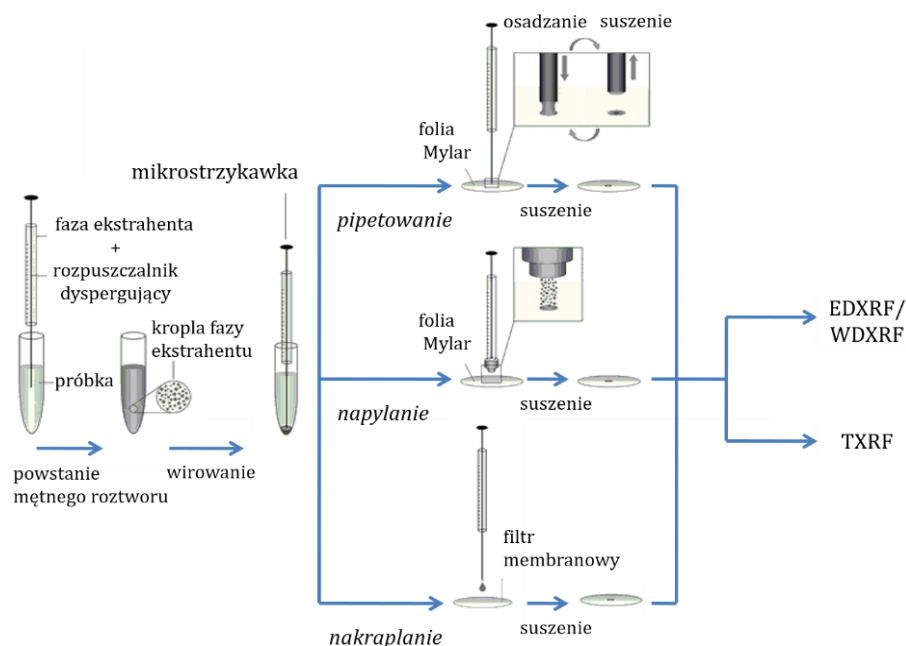
Kolejną metodą wzbogacania stosowaną w analizie XRF jest elektroosadzanie analitów na katodzie. Ze względu na gładką powierzchnię otrzymanych próbek, nadają się one do pomiarów techniką TXRF [155]. Powłoka osadzona elektrolitycznie nie zawsze jest jednorodna lub odtwarzalna. Stosuje się więc standard wewnętrzny w celu otrzymania wiarygodnych wyników. Elektrochemiczne zatężanie z powodzeniem zostało wykorzystane do oznaczania metali ciężkich w próbkach roztworowych o bogatej matrycy np. wodzie morskiej [156,157]. W literaturze również można znaleźć zastosowanie spektrometrii WDXRF do detekcji śladowych zawartości pierwiastków takich jak Sb, Te, Bi, Au [158], Ni, Se i Te [159] w kwasowych roztworach wodnych osadzonych na miedziowej katodzie, bądź spektrometru EDXRF do oznaczania Fe, Co, Ni i Zn poprzez elektroosadzanie na katodzie aluminiowej [160].

5.3.3. Chemiczne metody zateżenia

Strącanie i współstrącanie jest jedną z chemicznych metod stosowanych do zateżenia jonów metali i oznaczania ich techniką XRF. Osad nie jest roztwarzany jak ma to miejsce w technikach „mokrych”, a jedynie osadzany na sączku poprzez proste sączenie analizowanego roztworu i bezpośrednio analizowany techniką XRF. Grubość utworzonego osadu ($\sim 5-10 \mu\text{g cm}^{-2}$) można uznać za cienką warstwę, więc nie jest konieczne stosowanie poprawki na efekty matrycowe w analizie XRF [146]. W metodach strąceniowych karbaminiany są bardzo popularnymi i atrakcyjnymi odczynnikami ze względu na niską rozpuszczalność w wodzie ich kompleksów z metalami [161]. Ponadto tworzą stabilne chelaty z dużą liczbą pierwiastków. Najpopularniejszymi czynnikami są dibenzyloditiokarbaminian sodu (Na-DBDTC), pirolidynoditiokarbaminian amonu (APDC) oraz PAN [162-165]. Do strącania również wykorzystuje się wodorotlenki oraz siarczki [166,167]. Metoda ta jest prostą, szybką i ekonomiczną techniką wstępnego zateżenia. Wysokie współczynniki wzbogacenia osiąga się przez optymalizację warunków zateżenia oraz dobór odpowiedniego środka kompleksującego [168]. Ten sposób postępowania wykorzystano do zateżenia pierwiastków śladowych ziem rzadkich: Sm, Eu i Gd, stosując czynnik kompleksujący kwas 2,2'-(1,8-dihydrokso-3,6-disulfonaftyleno-2,7-bisazo)-bisbenzenoarsenowy (Arsenazo III) [169] bądź kwas o-[3,6-disulfo-2-hydrokso-1-naftylozo]-benzenoarsenowy (Thorin) [170].

Na przestrzeni ostatnich lat techniki ekstrakcyjne stały się najpopularniejszymi metodami wstępnego zateżenia stosowanymi w spektrometrii atomowej [146]. Większość prac wykorzystujących ekstrakcję ciecz-ciecz do późniejszej analizy rentgenowskiej opiera się na kompleksowaniu analitów przy użyciu karbaminianów, a następnie ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym. Niemieszająca się z wodą faza ciekła jest zbierana i suszona na filtrze, a następnie bezpośrednio analizowana techniką XRF [171-175]. Jednak ze względu na konieczność odparowania dużych objętości rozpuszczalnika organicznego oraz uzyskania niskich współczynników zateżenia, klasyczne techniki LLE zostały wyparte przez techniki mikroekstrakcyjne, szczególnie przez DLLME. Dzięki mikroekstrakcji zmniejszono analizowaną objętość z kilkuset do kilku mililitrów. Na Rys. 1 zaprezentowano schemat zateżenia i oznaczania analitów metodą DLLME-XRF. Procedurę tą można podzielić na trzy podstawowe etapy: (i) wstrzyknięcie mieszaniny ekstrahent/dyspergator do próbki, a następnie odwirowanie mętnego roztworu, (ii) naniesienie fazy organicznej na podłoże

poprzez pipetowanie lub napyłanie w strumieniu gazu, oraz (iii) pomiar techniką XRF po odparowaniu rozpuszczalnika.



Rys. 1. Procedura analityczna oznaczania śladowych stężeń analitów metodą DLLME-XRF [176].

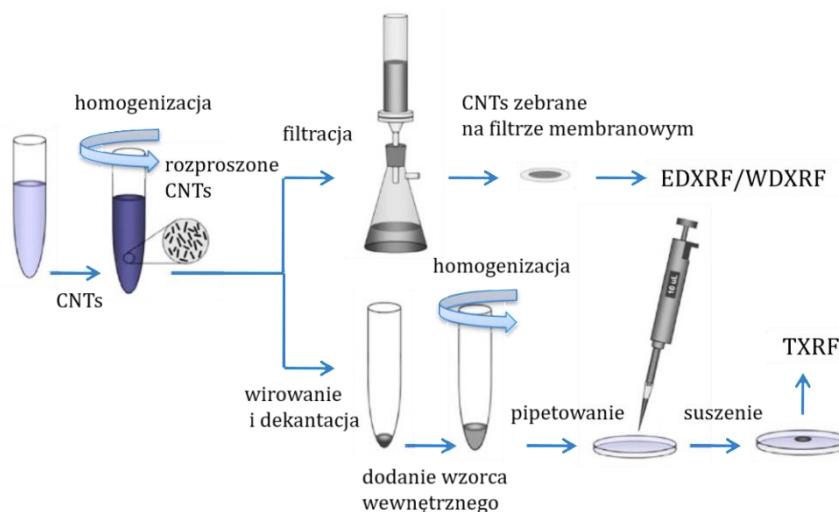
Tabela 3. Metody oparte na DLLME i XRF w śladowej i ultrasładowej analizie nieorganicznej.

Analit	Czynnik kompleksujący	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	EF	Warunki pracy lampy XRF	Badany materiał	Poz. lit.
Fe, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II)	DDTC	1,5-3,9	250	50 kV, 1,4 mA,	woda rzeczna	[177]
Zn(II), Cu(II)	5-Br-PADAP ^a	1,7-1,8	250	45 kV, 0,7 mA, 600 s	wody powierzch.	[33]
Co(II), Cr, Cu(II), Ni(II), Pb(II)	TAC ^b	0,1-0,5 (mg kg ⁻¹)	58-158	30 kV, 0,3 mA, 60 s	gleba	[178]
Fe, Co(II), Zn(II), Ga, Se, Pb(II)	APDC	1,7-4,7	250	50 kV, 1,4 mA	woda	[176]
Cr(VI)	APDC	0,8	200	50 kV, 1 mA, 2000 s	woda pitna, ścieki	[179]
Hg(II)	benzen	0,021	-	50 kV, 0,6mA, 1000 s	woda pitna	[180]
Sb(III), Sb(V)	DDTC	0,09	-	50 kV, 1 mA, 2000 s	wody środowiskowe	[181]
U	-	0,39	-	50 kV, 0,7m A, 1000 s	woda	[182]

^a 5-Br-PADAP – 2-(5-bromo-2-pirydylazo)-5-dietyloamino-fenol, ^b TAC – 2-(2-tiazolilazo)-p-krezol.

Zatężanie mikroekstrakcyjne prowadzi do otrzymania stałej, cienkiej próbki, która jest odpowiednia dla analizy XRF (możliwe jest zaniedbanie efektów matrycowych). W porównaniu z technikami spektroskopowymi zwykle łączonymi z DLLME, w XRF nie ma potrzeby rozcieńczania fazy ekstrahenta przed pomiarami, więc uzyskane współczynniki wzbogacenia (EF) są znacznie wyższe [176]. W Tabeli 3 przedstawiono metody oparte na DLLME i XRF do oznaczania śladowych stężeń pierwiastków w różnych matrycach.

Interesującym sposobem wzbogacania analitów jest także ekstrakcja do fazy stałej. Tendencja do stosowania ekstrakcji ciecz – ciało stałe związana jest z syntezą nowych adsorbentów oraz możliwością łatwego przygotowania jednorodnych próbek (w postaci cienkiej warstwy). Zatężanie przeprowadzić można na drodze rozproszenia adsorbentu w analizowanym roztworze lub adsorpcji na adsorbencie w postaci cienkiej warstwy. W pierwszym przypadku używa się nanomateriałów w mikroekstrakcji dyspersyjnej (Rys. 2). Określoną objętość zawiesiny adsorbentu wprowadza się do próbki. Po upływie ustalonego czasu sorpcji, adsorbent osadzany jest na sączku podczas filtracji lub za pomocą pipety nanoszony jest na filtr, po wcześniejszym odwirowaniu próbki. Wysuszony adsorbent mierzony jest bezpośrednio techniką XRF.



Rys. 2. Procedura analityczna oznaczania śladowych stężeń analitów metodą DSPME-XRF [146].

Do tej pory wykorzystano adsorbenty takie jak krzemionka [183] i jej pochodne [184], żywice syntetyczne [185], pianki poliuretanowe [186] oraz węgiel aktywny [187]. Obecnie nowymi materiałami stosowanymi w technikach mikroekstrakcyjnych są nanorurki węglowe, grafen i tlenek grafenu, które są również przedmiotem badań prowadzonych w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego [71,72,74,188-198]. Zastosowanie nanomateriałów węglowych

w spektrometrii rentgenowskiej jest szczególnie korzystne ze względu na fakt, że atomy węgla nie emitują charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego w interesującym obszarze widma. Ponadto można pominąć wpływ wielkości cząstek na pomiar XRF, zważywszy na ich bardzo mały rozmiar. Stosując niemodyfikowany grafen lub CNT jako fazę stałą w DMSPE, konieczny jest dodatek środka chelatującego z powodu silnych właściwości hydrofobowych tychże adsorbentów [36]. Połączenie mikroekstrakcji do fazy stałej z analizą XRF pozwala wyeliminować etap elucji analitów z powierzchni stałych adsorbentów, który z kolei jest wymagany przy detekcji technikami „mokrymi” (np. ICP-OES). Prowadzi to do skrócenia czasu przygotowania próbki i uproszczenia całej procedury analitycznej. O ile granice wykrywalności oferowane przez technikę XRF nie są wystarczające do bezpośrednich analiz śladowych lub ultraśladowych, to przy zastosowaniu DMSPE w połączeniu z pomiarem XRF realne jest osiągnięcie poziomu nawet kilkudziesięciu ng L^{-1} . Uzyskanie tak niskich granic detekcji jest możliwe dzięki wysokiemu współczynnikowi wzbogacenia oraz bardzo niskiemu tłu osiągalnemu dla cienkich próbek. Dzieje się tak, gdyż nanomateriały charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, w związku z tym ilość adsorbentu wymagana do uzyskania ilościowego odzysku jest niewielka (kilka mg). Pozwala to na otrzymanie cienkiej próbki o małej średnicy, dla której uzyskuje się wysoki stosunek sygnału do tła. Techniki mikroekstrakcyjne można stosować nie tylko do zatężania i oznaczania pierwiastków, ale także do przeprowadzenia analizy specjacyjnej. Modyfikacja nanomateriałów różnymi grupami funkcyjnymi (lub też użycie środka chelatującego) umożliwia przeprowadzenie selektywnej ekstrakcji jonów metali z roztworów w odpowiednich warunkach. Przykładem jest użycie GO modyfikowanego APTES [195]. Poprzez wprowadzenie grup aminowych do struktury tlenu grafenu, adsorbent ten selektywnie adsorbuje jony Cr(VI) w obecności jonów Cr(III) przy pH 3,5. Całkowite stężenie Cr obliczono po utlenieniu Cr(III) do Cr(VI) za pomocą KMnO_4 . Natomiast zawartość Cr(III) wyznaczono jako różnicę między całkowitym stężeniem Cr i Cr(VI) . Z kolei w pracy [193] do analizy specjacyjnej selenu wykorzystano nanokompozyt składający się z grafenu i nanocząstek tlenku ceru, który selektywnie adsorbował jony Se(IV) z roztworu o pH 3. Oznaczenie całkowitej zawartości Se dokonano poprzez redukcję Se(VI) do Se(IV) i oznaczenie go opracowaną metodą. Natomiast stężenie Se(VI) obliczono odejmując Se(IV) od całkowitej ilości Se. W Tabeli 4 zaprezentowano metody oparte na DSPME i XRF do oznaczania śladowych i ultraśladowych stężeń pierwiastków w różnych materiałach.

Tabela 4. Metody oparte na DMSPE i XRF w śladowej i ultraśladowej analizie nieorganicznej.

Analit	Adsorbent	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	EF	Warunki pracy lampy XRF	Badany materiał	Poz. lit.
As(V)	MWCNTs	0,1	10^4	75 kV, 40 mA, 100 s	olej z konopi indyjskich	[199]
As(V)	MWCNTs - Aliquat 336 ^a	0,1	10^4	75 kV, 40 mA, 100 s	woda pitna	[200]
Cr(III)	Al ₂ O ₃ / nano-G	0,04	-	20 kV, 0,45 mA, 300 s	woda	[192]
Se(IV), As(V), As(III), Cu(II) Pb(II)	G/CeO ₂	0,10- 0,21	-	-	wody środowiskowe	[193]
Pb(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III)	GO- EDA ^b	0,07-0,1	-	5 kV, 1 mA	wody środowiskowe	[71]
Cr(III), Zn(II), Cu(II)	GO-Gly ^c	0,08- 0,15	810- 1575	30 kV, 0,3 mA, 300 s	woda	[72]
Se(IV)	grafen	0,032	1013	30 kV, 0,3 mA, 300 s,	woda rzeczna, wodociągowa, morska	[194]
Cr(VI)	GO- APTES ^d	0,17	-	-	wody środowiskowe	[195]
Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II)	grafen	0,07- 0,20	418- 2553	20-30 kV, 0,1- 0,45 mA, 300 s	woda wodociągowa, rzeczna, mineralna	[196]
Se(IV)	MWCNTs	0,06	-	40 kV, 1,21 mA, 600 s	woda mineralna, próbki biologiczne	[197]
Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II)	MoS ₂ - rGO ^e	0,07- 0,12	50	30 kV, 0,3 mA, 300 s,	woda	[198]
Cr(VI)	CNTs- Aliquat 336	3	-	50 kV, 1 mA, 2000 s	woda wodociągowa, mineralna	[201]

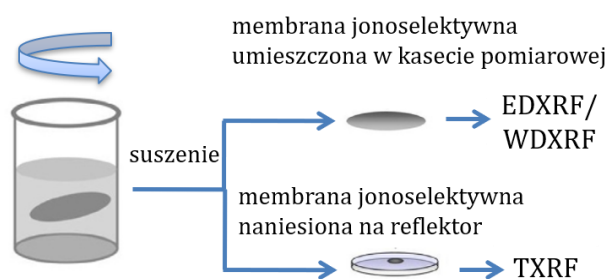
^a Aliquat 336 – chlorek trikaprylometyloamoniowy, ^b EDA – etylenodiamina, ^c Gly – gliceryna, ^d APTES – 3-aminopropylotrimetoksylian, ^e MoS₂-rGO – zredukowany tlenek grafenu modyfikowany dwusiarczkiem molibdenu.

Ze względu na specyfikę pomiaru XRF szczególnie korzystne jest zastosowanie stałych sorbentów w postaci cienkiej warstwy. Do sorbentów tych można zaliczyć komercyjne filtry czy dyski ekstrakcyjne [202] lub otrzymane laboratoryjnie cienkie warstwy membranowe zawierające na powierzchni centra aktywne [203]. Funkcjonalizowany filtr lub dysk

(wykonane m.in. z celulozy, octanu celulozy, nitrocelulozy, polistyrenu, poliamidów) umieszczony jest między szklaną podstawą filtra (dolna nasadka, spiek), a lejkiem i zabezpieczony aluminiowym zaciskiem. Następnie pod ciśnieniem roztwór jest przesączany. Po filtracji dysk z adsorbowanymi jonami jest suszony i analizowany techniką XRF. Komercyjne dyski ekstrakcyjne funkcjonalizowane grupą iminodioctanową z powodzeniem wykorzystano do zateżania śladowych ilości pierwiastków Cd, Ni, Cu i Pb w próbkach wody pitnej [204]. Metoda może być zastosowana w szerokim zakresie pH (6-14) oraz wysokim nadmiarze pierwiastków alkalicznych. Współczynnik zateżania znacznie przekracza 1600 przy objętości próbki wody 1000 mL, dzięki czemu uzyskano granice wykrywalności od 0,3 do 3,8 $\mu\text{g L}^{-1}$. Co więcej kolor używanej tarczy ekstrakcyjnej umożliwia wstępne oszacowanie stopnia zanieczyszczenia niektórymi metalami (na przykład Ni i Cu). Z kolei autorzy pracy [205] wykorzystali dyski iminodioctanowe do zateżenia śladowych ilości pierwiastków Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg i Pb w próbkach wody wodociągowej i deszczowej, osiągając granice wykrywalności na poziomie kilku $\mu\text{g L}^{-1}$. W publikacji [206] opisano szybką i taną metodę oznaczania zawartości Zn, Ni, Cr, Fe, V, Pb i Co w wodzie pitnej po wstępnym zateżeniu próbki na filtrze jonowymiennym. Filtr ten przygotowano z wymienniczą jonowego Oxin z 8-hydroksychinolinowymi grupami funkcyjnymi związanymi z włóknami celulozy. Granice wykrywalności analitów dla maksymalnej objętości próbki (500 ml) mieszczą się w zakresie od 0,28 do 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Autorzy pracy [207] do ekstrakcji Hg z próbek wody wykorzystali siarczek cynku osadzony na filtrze membranowym z octanu celulozy. Podczas przepuszczania roztworu przez membranę, analit adsorbował się na utworzonej warstwie siarczku cynku. Stosując chemofiltrację uzyskano LOD 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ dla próbki o objętości 1000 mL. Pierwiastki zateżane na dyskach ekstrakcyjnych umożliwiają także bezpośrednie pomiary XRF w terenie (*in situ*) za pomocą przenośnych urządzeń. Przykładem jest oznaczanie Cu, Ni, Zn, Pb i Cd przy użyciu ręcznego spektrometru XRF [208]. Anality zostały zateżone z roztworów wodnych (woda wodociągowa, ścieki) z wykorzystaniem dysków ekstrakcyjnych funkcjonalizowanych także grupami iminodioctanowymi. Zaletą stosowania dysków ekstrakcyjnych i filtrów jest zateżanie pierwiastków do fazy stałej za pomocą prostej procedury filtracji. System ten pozwala na użycie dużych objętości próbek (1000 mL lub więcej), umożliwiając tym samym uzyskanie wysokich współczynników wzbogacenia.

Procedury analityczne oparte o aktywną cienką warstwę mogą być przeprowadzane poprzez umieszczenie membrany w roztworze i wytrząsanie jej przez określony czas. Po wyciągnięciu z naczynia membrana przemywana jest wodą dejonizowaną, suszona

i analizowana techniką XRF (Rys. 3). Ten rodzaj ekstrakcji zastosowano w niniejszej pracy. Zespół badawczy Wydziału Chemii Uniwersytetu Girona w Hiszpanii opracował dwie strategie przygotowania aktywnej cienkiej warstwy: (i) przez impregnację komercyjnego nośnika polimerowego organicznym roztworem ekstrahenta bądź (ii) fizyczne włączenie



Rys. 3. Procedura analityczna oznaczania śladowych stężeń analitów metodą SPME-XRF z zastosowaniem aktywnej cienkiej warstwy (membrana jonoselektywna) [146].

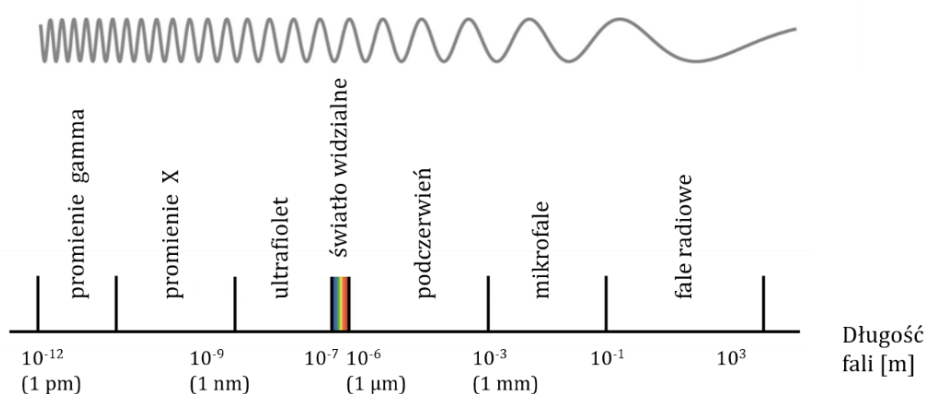
ekstrahenta do matrycy polimerowej (mieszanka polimeru i plastyfikatora) [209-213]. Jako ekstrahent zastosowano Aliquat 336, którego zdolność ekstrakcji opiera się na tworzeniu pary jonowej w membranie pomiędzy kationową częścią czwartorzędowej soli amoniowej, a odpowiednim anionowym kompleksem metalu. Procedury zatężania oparte o aktywną membranę w połączeniu z różnymi konfiguracjami spektrometrów XRF, z powodzeniem zastosowano do selektywnego oznaczania śladowych ilości Cr(VI) [209], Cd(II) [210], Pd(II) i Pt(IV) [212] w próbkach cieczy o złożonej matrycy (woda galwaniczna, woda morska). Z kolei grupa badawcza kierowana przez Kallithrakas-Kontos opracowała selektywne membrany zawierające kilka mikrogramów odczynników kompleksujących w matrycy polimerowej, które posłużyły do zatężania metali przed pomiarem TXRF [214-218]. Membrany umieszczone na środku reflektorów kwarcowych, zanurzano w roztworach wodnych o objętości od 5 do 500 ml i czasie adsorpcji od kilku do kilkudziesięciu godzin. Po analizie TXRF, membrany usuwano z powierzchni reflektora przez przemycie i/lub zanurzenie w odpowiednim rozpuszczalniku. Zaletą otrzymanych adsorbentów jest mała ilość odczynników użytych do ich wytworzenia (mikrogramy lub mikrolitry), natomiast wadą długi czas ekstrakcji. Przykładem zastosowania wspomnianej cienkiej warstwy jest użycie membrany Nafton z czynnikiem kompleksującym PAN do zatężania Ni, Cu, Mn i V [215] bądź membrany Nafton z 4-(2-pirydyłazo)rezorcynol (PAR) do zatężania Cu, Co, Ni i Zn [217]. Oprócz oznaczania całkowitej zawartości metalu, możliwe jest również przeprowadzenie analizy specjacyjnej, poprzez dobór odpowiednich środków kompleksujących i składu matrycy membran. Na przykład membrana wykonana z Naftonu i kwasu hydroksyetylenodiaminotrioctowego (HEDTA) selektywnie adsorbowała jony Cr(III), podczas gdy membrana z PVC i Aliquat 336 skutecznie zatężyła jony Cr(VI). Przy użyciu wspomnianych adsorbentów możliwe było oznaczenie $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III) i $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) w próbkach wody pitnej [218].

Stosowanie konwencjonalnej spektrometrii EDXRF i WDXRF w analizie cieczy jest ograniczone ze względu na niską czułość, co jest nieodłącznie związane z bezpośrednią analizą roztworów. Jednak opracowane strategie wstępnego zateżania doprowadziły do znacznej poprawy możliwości analitycznych XRF. Szczególnie korzystne jest użycie membran w ekstrakcji analitów, ze względu na możliwość bezpośredniego pomiaru membrany po etapie zateżania (bez konieczności stosowania elucji) oraz możliwość eliminacji efektów matrycowych podczas pomiarów. Pomimo że techniki spektrometrii atomowej nadal są preferowanymi technikami analiz próbek cieczy, to ostatnie badania podkreśliły potencjał analizy rentgenowskiej w tej dziedzinie. Dlatego też XRF można uznać za uzupełniające narzędzie analityczne w stosunku do innych technik pomiarowych.

5.4. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna

5.4.1. Podstawy teoretyczne

Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna należy do technik analitycznych, których podstawą jest interpretacja widm atomowych uzyskanych w wyniku emisji wtórnego (fluorescencyjnego) promieniowania rentgenowskiego przez analizowaną próbkę. Promieniowanie rentgenowskie obejmuje zakres długości fal od 0,01 do 10 nm. W obszarze długofalowym graniczy z promieniowaniem UV, podczas gdy w zakresie krótkofalowym częściowo pokrywa się z promieniowaniem gamma (Rys. 4).



Rys. 4. Zakresy promieniowania elektromagnetycznego w zależności od długości fali.

W analizie widm rentgenowskich stosuje się zarówno jednostki długości fal promieniowania wyrażone w nm lub angstrmach ($1\text{\AA} = 0,1\text{nm}$), jak i energię fotonu wyrażoną w keV. Zależność pomiędzy energią promieniowania, a długością fali jest następująca:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

gdzie:

E – energia fotonu $1\text{ [eV]} = 1,602176 \cdot 10^{-19}\text{ [J]}$;

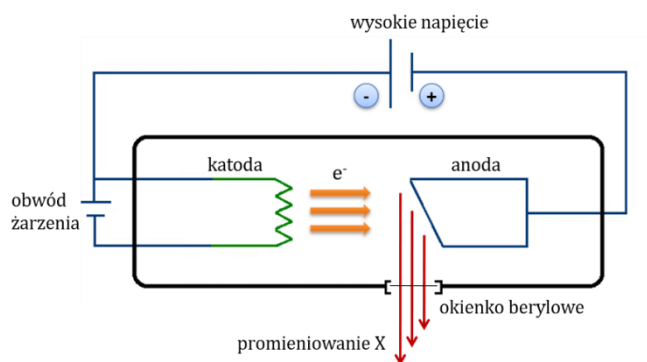
h – stała Plancka $6,63 \cdot 10^{-34}\text{ [J}\cdot\text{s]}$;

c – prędkość światła w próżni $2,998 \cdot 10^8\text{ [km s}^{-1}\text{]}$;

λ – długość fali [nm].

W rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej emisja promieniowania charakterystycznego wywołana jest promieniowaniem pierwotnym. Źródłem tego promieniowania mogą być: izotopy promieniotwórcze (emitujące promieniowanie rentgenowskie lub promieniowanie gamma, obecnie już praktycznie nieużywane), synchrotrony oraz powszechnie stosowane w spektrometrach lampy rentgenowskie.

Lampa rentgenowska zbudowana jest z dwóch elektrod: katody stanowiącej cienki drut wolframowy oraz anody w postaci tarczy wykonanej z odpowiedniego metalu (np. Rh, Mo, W). Całość umieszczona jest w szklanej bańce, z której wypompowano powietrze (Rys. 5).



Rys. 5. Schemat budowy lampy rentgenowskiej.

Pod wpływem prądu elektrycznego przepływającego przez obwód żarzenia następuje rozgrzanie katody, a następnie emisja elektronów (zjawisko termoemisji). Poprzez przyłożenie dużej różnicy potencjałów pomiędzy elektrody (obwód wysokiego napięcia) elektrony są przyspieszane w polu elektrycznym, uzyskując tym samym energię kinetyczną proporcjonalną do napięcia:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU \quad (2)$$

gdzie:

m – masa elektronu $9,10956 \cdot 10^{-31}$ [kg];

v – prędkość elektronu [m s^{-1}];

e – ładunek elektronu $1,60218 \cdot 10^{-19}$ [C];

U – różnica potencjałów [kV].

Następnie elektrony uderzają w anodę, na której ulegają wyhamowywaniu w polu jąder pierwiastka z którego wykonana jest elektroda. Zjawisku temu towarzyszy emisja charakterystycznego i ciągłego promieniowania rentgenowskiego. Duża część energii elektronów tracona jest w postaci ciepła. Dlatego też aby zapobiec stopieniu anody lampa wymaga ciągłego chłodzenia.

Natężenie promieniowania ciągłego zależy od napięcia i natężenia prądu oraz rodzaju metalu użytego do konstrukcji anody, zgodnie z równaniem:

$$I \propto i * Z * U^2 \quad (3)$$

gdzie:

I – natężenie promieniowania ciągłego lampy;

i – natężenie prądu;

Z – liczba atomowa pierwiastka;

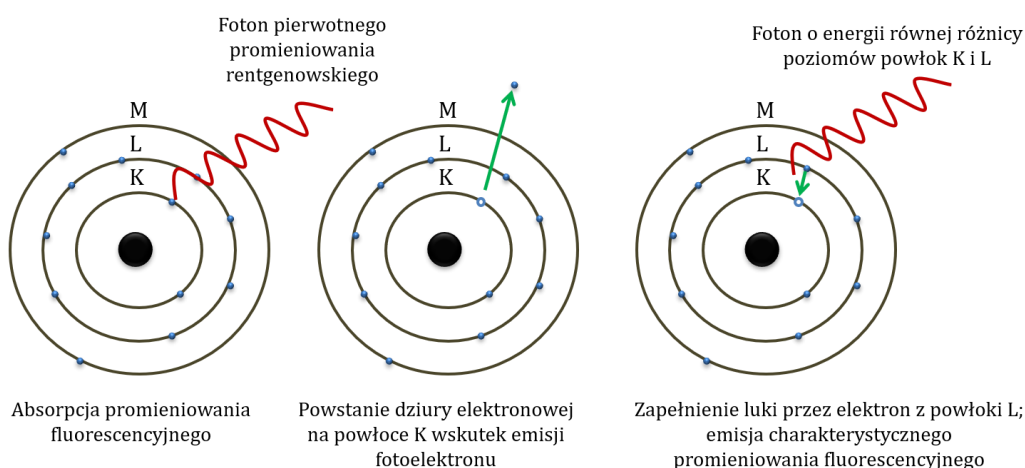
U – napięcie prądu lampy.

Używając lampy z różnymi anodami uzyskuje się odmienny rozkład promieniowania, będący skutkiem absorpcji promieniowania hamowania w materiale elektrody oraz emisji linii charakterystycznych. Przykładowo lampa z anodą chromową intensywnie wzbudza pierwiastki lekkie do fluorescencji, podczas gdy lampa z anodą molibdenową pierwiastki ciężkie. W spektrometrach rentgenowskich często wbudowane są lampy z anodą rodową, które emitują linie w zakresie krótkofalowym jak i długofalowym, zapewniając efektywne wzbudzanie pierwiastków ciężkich i lekkich (odpowiednio liniami serii K i L).

5.4.2. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią

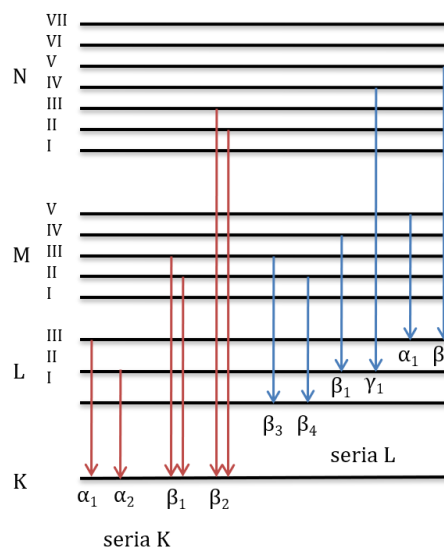
Pierwotne promieniowanie rentgenowskie pada na powierzchnię próbki, w której ulega rozproszeniu i absorpcji. Rozproszenie promieniowania może zajść bez straty energii – tzw. efekt Rayleigha (rozproszenie koherentne, spójne) lub ze stratą energii – tzw. efekt Comptona (rozproszenie niekoherentne, niespójne). W przypadku absorpcji następuje wybicie

elektronów z powłok atomowych. Ponieważ padające fotony posiadają dużą energię, wybiciu ulegają elektrony z wewnętrznych poziomów np. K lub L (Rys. 6). Wówczas pozbawiony elektronu atom znajduje się w stanie wzbudzonym. Powrót do pierwotnej i stabilnej konfiguracji zachodzi poprzez przejście elektronów z wyższych powłok. Towarzyszy temu emisja fotonu o energii równej różnicy energii poziomów, która jest charakterystyczna dla każdego pierwiastka. Zachodzące zjawisko określa się fluorescencją, a promieniowanie fluorescencyjnym.



Rys. 6. Schemat powstania charakterystycznego promieniowania fluorescencyjnego.

W zależności od powłoki z której wybito elektron, linie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego przyjmują nazwę serii K, L, M itd. Przykładowo jeśli elektron został wybity z poziomu K, wówczas powstają linie serii K np. $K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$, jeżeli z poziomów L, emitowane są linie serii L np. $L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 1}$. Greckie symbole linii odnoszą się do ich energii oraz natężenia. Na Rys. 7 przedstawiono najważniejsze przejścia charakterystyczne dla wybranych linii widmowych.



Rys. 7. Przykładowe przejścia elektronowe wraz z liniami widmowymi serii K i L.

W analizie rentgenowskiej najczęściej wykorzystuje się najintensywniejszą linię K_{α} , która jest dubletem blisko położonych linii $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$. Ze względu na nieznaczną różnicę w energii, linie te nie są rozdzielane. Biorąc pod uwagę trudności we wzbudzeniu poziomu K pierwiastków ciężkich (wymagana duża energia), zazwyczaj w ich oznaczaniu stosuje się

linie $L_{\alpha 1}$ lub $L_{\beta 1}$. Ważnym parametrem wpływającym na natężenie emitowanego promieniowania fluorescencyjnego jest wydajność fluorescencji. Parametr ten określa stosunek liczby wyemitowanych fotonów promieniowania fluorescencyjnego danej serii widmowej do liczby atomów wzbudzonych na określonej powłoce. Na przykładzie serii K wydajność fluorescencji można opisać wzorem:

$$\omega_K = \frac{I_K}{N_K} \quad (4)$$

gdzie:

I_K – liczba wyemitowanych fotonów promieniowania charakterystycznego serii K;

N_K – liczba atomów wzbudzonych na powłoce K.

Atomy ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego mogą powrócić poprzez przeskok elektronu z wyższego poziomu na poziom niezapełniony i emisję fotonu (zjawisko fluorescencji) bądź emisję elektronów (zjawisko Augera). Efekt Augera występuje tylko wtedy, gdy energia wyemitowanego fotonu jest większa od energii wiązania elektronu na poziomie L. Prawdopodobieństwo tego zjawiska jest tym większe, im mniejsza jest różnica pomiędzy energią fotonu, a energią wiązania elektronu na poziomie L. Dla pierwiastków o niskiej liczbie atomowej (np. Be, B, C) prawdopodobieństwo zajścia efektu Augera jest więc największe. Związku z tym wydajność fluorescencji jest niewielka, przez co stanowi istotną przeszkodę w ich oznaczaniu.

Promieniowanie rentgenowskie podobnie jak każde inne promieniowanie ulega osłabieniu podczas przenikania przez materię. Zatem natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę o grubości t przedstawić można za pomocą równania:

$$I = I_0 \exp(-\mu_l t) \quad (5)$$

gdzie:

I_0 – natężenie promieniowania rentgenowskiego padającego na materiał;

μ_l – liniowy współczynnik osłabienia promieniowania [cm^{-1}] zależny od rodzaju, gęstości materii i długości fali.

W praktyce stosuje się masowy współczynnik osłabienia μ [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$] zamiast liniowego, którego wartość nie zależy od gęstości materiału ρ :

$$\mu = \frac{\mu_l}{\rho} \quad (6)$$

Za przyczynę osłabienia promieniowania rentgenowskiego odpowiadają dwa zjawiska: absorpcja fotoelektryczna oraz rozproszenie. Związku z tym współczynnik μ można przedstawić jako sumę masowych współczynników absorpcji fotoelektrycznej τ , rozproszenia Rayleigha σ_R oraz rozproszenia Comptona σ_C :

$$\mu = \tau + \sigma_R + \sigma_C \quad (7)$$

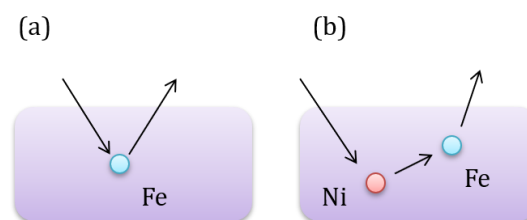
W sytuacji gdy analizowana próbka jest wielopierwiastkowa, współczynnik μ przyjmuje wartość średniej ważonej masowych współczynników μ poszczególnych pierwiastków (tzw. średni współczynniki osłabienia):

$$\mu = \sum_{i=1}^n W_i \mu_i \quad (8)$$

gdzie:

W_i – ułamek masowy i -tego pierwiastka.

Rejestrowane natężenie promieniowania analitu nie zależy więc tylko od jego stężenia, ale również od stężeń wszystkich pierwiastków matrycy (efekt absorpcji). Poza efektem absorpcji w rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej występuje także zjawisko wtórnej fluorescencji (efekt wzmocnienia). Efekt ten obserwuje się gdy w materiale obecny jest pierwiastek emitujący promieniowanie, które może wzbudzić atomy analitu (o energii większej od energii wzbudzenia analitu). Przykładowo energia linii $K\alpha$ Ni (7,48 keV) jest większa od energii progu absorpcji K Fe (7,11 keV). Zatem promieniowanie fluorescencyjne emitowane przez atomy Ni może wzbudzić atomy Fe do fluorescencji (Rys. 8). Tak więc całkowite natężenie promieniowania oznaczanego pierwiastka będzie sumą promieniowania fluorescencyjnego wywołanego przez lampę rentgenowską (fluorescencja pierwotna) oraz promieniowania fluorescencyjnego wywołanego przez pierwiastki matrycy, które mogą wzbudzić analit (fluorescencja wtórna).



Rys. 8. Efekt (a) pierwotnej i (b) wtórnej fluorescencji.

5.4.3. Natężenie promieniowania fluorescencyjnego, a efekty matrycowe

W spektrometrii rentgenowskiej możliwe jest przedstawienie matematycznej formuły stosunkowo dokładnie wyrażającej intensywność promieniowania fluorescencyjnego emitowanego przez analit. Natężenie promieniowania charakterystycznego dla analitu obecnego w wielopierwiastkowej próbce o dowolnej grubości, wzbudzonego przez polichromatyczne promieniowanie rentgenowskie można wyrazić w następujący sposób [219,220]:

$$I_i = K Q_i q_i W_i \rho t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs}} \tau_i(\lambda) A_i F_i I_0(\lambda) d\lambda \quad (9)$$

gdzie:

K – stała zależna od geometrii pomiaru;

Q_i – czułość spektrometru dla linii analitycznej pierwiastka oznaczanego i , zależna od konfiguracji instrumentu i warunków pomiarowych;

q_i – czułość linii pierwiastka oznaczanego i ;

W_i – ułamek masowy pierwiastka oznaczanego i ;

ρ i t – gęstość i grubość próbki;

λ_{min} , λ_{abs} – granica krótkofalowa promieniowania pierwotnego oraz długość fali odpowiadająca progowi absorpcji pierwiastka oznaczanego i ;

$\tau_i(\lambda)$ – współczynnik absorpcji fotoelektrycznej pierwiastka oznaczanego i ;

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

A_i i F_i – współczynniki odpowiadające za efekt absorpcji i wzmocnienia, wyrażone wzorami:

$$A_i = \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]}{\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t} \quad (10)$$

$$F_i = 1 + \sum_j W_j S_{ij} \quad (11)$$

gdzie:

$\chi(\lambda, \lambda_i)$ – całkowity współczynnik osłabienia promieniowania, uwzględniający geometrię pomiarową:

$$\chi(\lambda, \lambda_i) = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\theta_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin\theta_2} \quad (12)$$

gdzie:

\emptyset_1 – kąt padania promieniowania pierwotnego;

\emptyset_2 – kąt detekcji promieniowania charakterystycznego;

$\mu(\lambda)$ i $\mu(\lambda_i)$ – średnie masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego λ i charakterystycznego λ_i :

$$\mu(\lambda) = W_i \mu_i(\lambda) + \sum_j W_j \mu_j(\lambda) \quad (13)$$

$$\mu(\lambda_i) = W_i \mu_i(\lambda_i) + \sum_j W_j \mu_j(\lambda_i) \quad (14)$$

gdzie:

$$W_i + \sum_j W_j = 1 \quad (15)$$

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

$\mu_i(\lambda_i)$ i $\mu_j(\lambda_i)$ – masowe współczynniki osłabienia oznaczanego pierwiastka i oraz pierwiastka matrycy j promieniowania charakterystycznego.

S_{ij} w równaniu (11) odpowiada za efekt wzmocnienia:

$S_{ij} =$

$$\frac{1}{2} \frac{\tau_i(\lambda_i)}{\tau_i(\lambda)} \tau_j(\lambda) q_j \frac{\chi(\lambda, \lambda_i)}{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]} \left(\int_0^{\frac{\pi}{2}} \tan(\theta) \left[\frac{1 - \exp(-\chi_1 \rho t)}{\chi_1 \chi_2} - \frac{1 - \exp(-\chi \rho t)}{\chi_2 \chi} \right] d\theta + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \tan(\theta) \left[\frac{\exp(-\chi_2 \rho t) - \exp(-\chi \rho t)}{\chi_1 \chi_2} - \frac{1 - \exp(-\chi \rho t)}{\chi_2 \chi} \right] d\theta \right) \quad (16)$$

gdzie:

$$\chi_1 = \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \emptyset_1} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\cos \theta} \quad \text{oraz} \quad \chi_2 = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \emptyset_1} - \frac{\mu(\lambda_j)}{\cos \theta} \quad (17)$$

Jak pokazuje równanie (9), intensywność charakterystycznego promieniowania jest funkcją zależną od składu próbki oraz jej grubości. Promieniowanie pierwotne i fluorescencyjne ulega osłabieniu w wyniku absorpcji przez atomy pierwiastków wchodzących w skład próbki. Natomiast jeśli atomy pierwiastka matrycowego emitują linie charakterystyczne, które mają wystarczającą energię by wzbudzić atomy analitu, wówczas intensywność fluorescencji jest wyższa niż oczekiwana ze wzbudzenia pierwotnym promieniowaniem. Występujące efekty matrycowe (absorpcji i wzmocnienia) stanowią poważne źródło błędów w analizie ilościowej. Dlatego też powszechnie stosuje się korekcję matematyczną oraz specjalne metody przygotowania materiału do analizy. Jednym ze sposobów pozwalającym minimalizować wpływ efektów matrycowych jest zastosowanie metody cienkiej warstwy. Gdy grubość próbki dąży do zera ($t \rightarrow 0$), wówczas równanie (9) upraszcza się dzięki możliwości zaniedbania efektów wtórnej fluorescencji ($S_{ij} \rightarrow 0$) i zastosowaniu przybliżenia $\exp(-x) \approx 1 - x$, gdzie $x = \chi(\lambda, \lambda_i)\rho t$:

$$I_i = KQ_iq_iW_i\rho t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs}} \tau_i(\lambda)I_o(\lambda)d\lambda \quad (18)$$

Natężenie promieniowania fluorescencyjnego dla próbek nieskończenie cienkich zależy więc wyłącznie od masy powierzchniowej oznaczonego pierwiastka ($m = \rho t$ [g cm⁻²]). Dzięki czemu obserwuje się liniową zależność pomiędzy intensywnością promieniowania, a masą powierzchniową próbki. W praktyce nie ma nieskończenie cienkich próbek. Związku z tym stosuje się odpowiednie kryterium:

$$m < \frac{0,1}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \quad (19)$$

Spełniając powyższe kryterium, błędy wynikające z przybliżenia są mniejsze niż 0,5%. W przypadku gdy grubość próbki jest nieskończenie duża ($t \rightarrow \infty$), równanie (9) również ulega uproszczeniu:

$$I_i = KQ_iq_iW_i\rho t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs}} \frac{\tau_i(\lambda)}{\chi(\lambda, \lambda_i)} F_i I_o(\lambda) d\lambda \quad (20)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\tau_i(\lambda_i)}{\tau_i(\lambda)} \tau_i(\lambda) q_j \left[\ln \left(1 + \frac{\mu(\lambda)}{\mu(\lambda_j) \sin \phi_1} \right) \frac{\sin \phi_1}{\mu(\lambda)} + \ln \left(1 + \frac{\mu(\lambda_i)}{\mu(\lambda_j) \sin \phi_2} \right) \frac{\sin \phi_2}{\mu(\lambda_i)} \right] \quad (21)$$

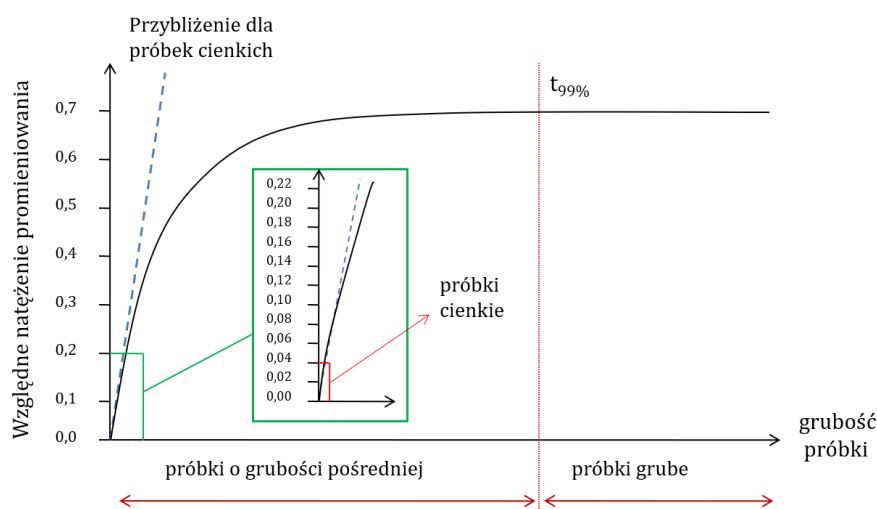
Wówczas dla próbki grubej natężenie promieniowania analitu jest zależne od stężeń wszystkich pierwiastków matrycy, lecz nie od jej grubości. Podobnie jak dla próbek cienkich w praktyce nie ma próbek nieskończenie grubych. Dlatego przyjęto następujący warunek:

$$m > \frac{4,6}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \quad (22)$$

Powyższe kryterium zakłada, że analit w próbce emituje 99% promieniowania. Próbki, których masa powierzchniowa (lub grubość po uwzględnieniu gęstości próbki) mieści się w zakresie wyrażonym równaniem (23), zalicza się do próbek o grubości pośredniej:

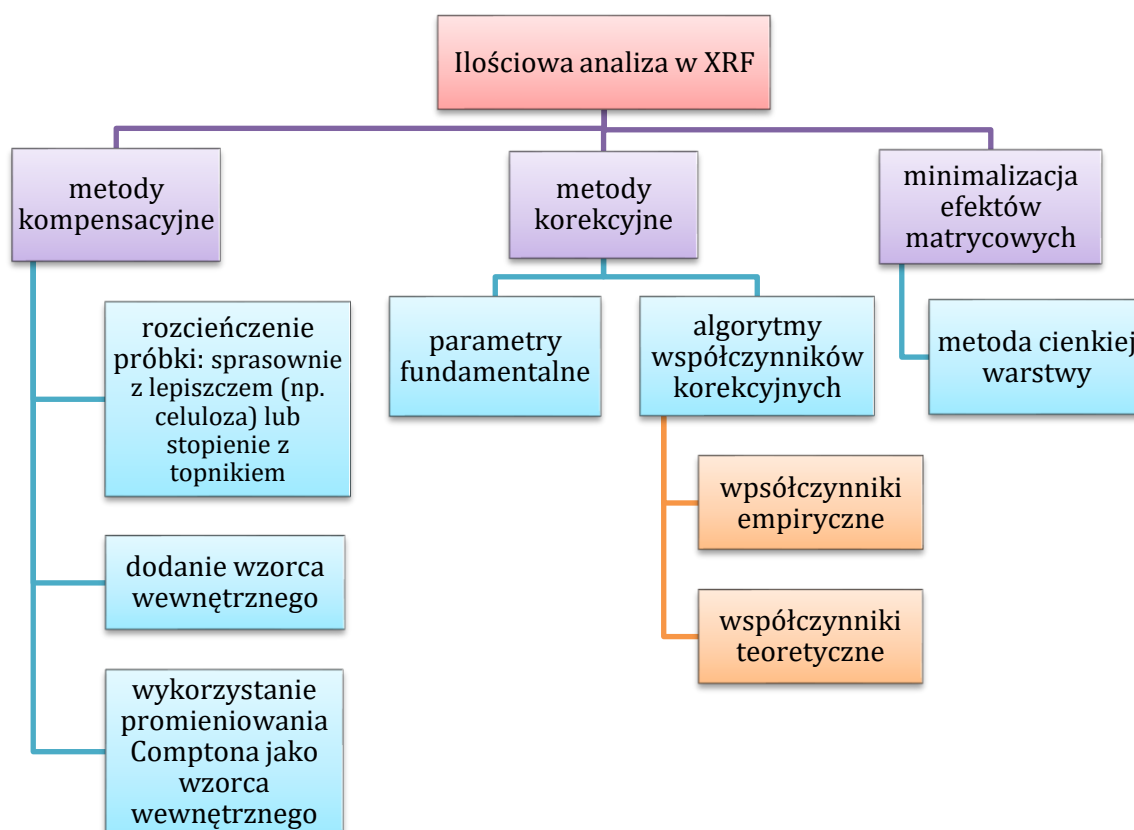
$$\frac{0,1}{\chi(\lambda, \lambda_i)} < m < \frac{4,6}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \quad (23)$$

Na Rys. 9 przedstawiono zależność natężenia promieniowania fluorescencyjnego od grubości próbki wraz z umownym podziałem na próbki cienkie, pośrednie i grube. Natężenie promieniowania wzrasta wraz ze wzrostem grubości próbek, aż do osiągnięcia wartości stałej. Powyżej grubości krytycznej (równanie 22) intensywność promieniowania pozostaje niezmienna. Próbki takie określa się próbkami grubymi. Z kolei dla próbek cienkich obserwuje się liniową zależność pomiędzy natężeniem promieniowania i grubością próbki lub masą powierzchniową pierwiastka. Zatem intensywność promieniowania fluorescencyjnego nie zależy od składu matrycy (można zaniedbać efekty matrycowe), tylko od stężenia analitu. Próbki dla których efekty matrycowe mają istotny wpływ na natężenie promieniowania są próbkami o grubości pośredniej [220].



Rys. 9. Zależność natężenia promieniowania fluorescencyjnego od grubości próbki wraz ogólnym podziałem próbek w analizie XRF.

Poza metodą cienkiej warstwy do korekcji efektów matrycowych wykorzystuje się metody kompensacyjne oraz korekcyjne [221-223]. Ogólny podział metod został przedstawiony na Rys. 10. Metody kompensacyjne (poza rozpraszaniem Comptona) dobrze są znane w innych technikach analitycznych. Jednak w spektrometrii XRF najczęściej stosuje się metody korekcyjne, dzięki możliwości zastosowania odpowiednich algorytmów opartych na wcześniej przedstawionych zależnościach teoretycznych. Aby jednak zapewnić jak największą dokładność wyników, próbki muszą spełnić kilka założeń. Powinny być jednorodne, posiadać odpowiednio małą wielkość ziaren oraz mieć gładką powierzchnię.

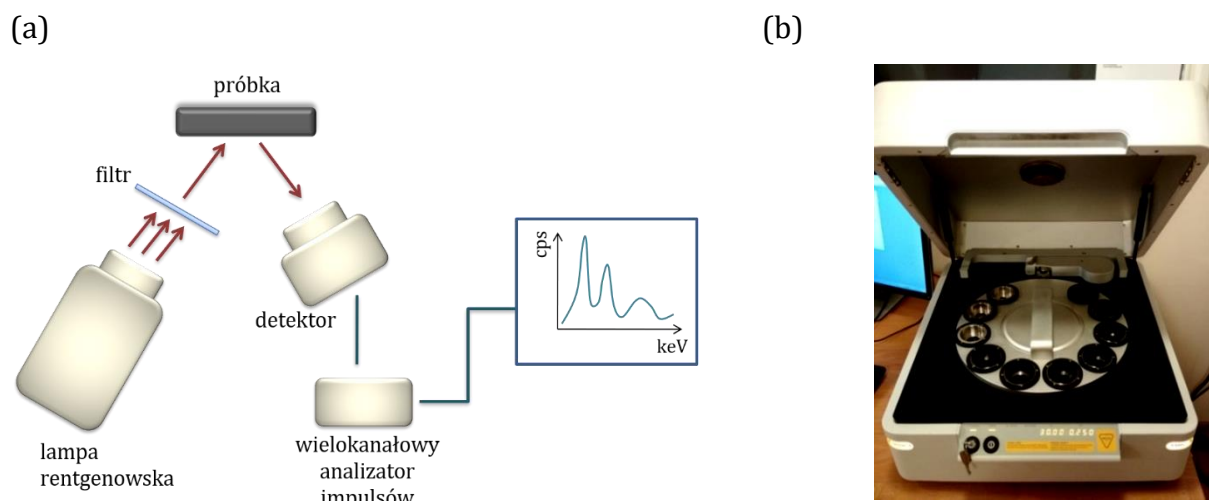


Rys. 10. Ogólny podział metod stosowanych do korekcji efektów matrycowych w analizie ilościowej XRF.

5.4.4. Technika EDXRF

W rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej ze względu na sposób analizy widm oraz konstrukcję spektrometrów wyróżnia się rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną z dyspersją długości fal (WDXRF) oraz rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną

z dyspersją energii (EDXRF). W niniejszej pracy do analizy próbek zastosowano technikę EDXRF. Na Rys. 11 przedstawiono schemat aparatury pomiarowej.



Rys. 11. (a) Schemat budowy spektrometru EDXRF; (b) spektrometr EDXRF firmy Panalytical model Epsilon 3 stosowany podczas badań.

Dzięki zastosowaniu detektorów o wysokiej rozdzielczości, konstrukcja spektrometru EDXRF jest stosunkowo prosta. Układ pomiarowy składa się z lampy rentgenowskiej (najczęściej z anodą Mo lub Rh), filtrów promieniowania (Al, Cu, Ag lub Ti), detektora półprzewodnikowego oraz wielokanałowego analizatora amplitudy impulsów. W aparaturze stosuje się lampy rentgenowskie o małej mocy (do kilkunastu, kilkudziesięciu watów), które nie wymagają chłodzenia wodą. Emitowane promieniowanie fluorescencyjne rejestrowane jest w detektorze umieszczonym blisko próbki. Detektor połączony jest z wielokanałowym analizatorem amplitudy impulsów. Układ ten umożliwia jednoczesne zliczanie i rozróżnianie energii fotonów. Otrzymane widmo przedstawia zależność mierzonej liczby zliczeń impulsów na sekundę (cps) od energii promieniowania fluorescencyjnego (keV). Obecnie spektrometry wyposażone są w detektory półprzewodnikowe o rozdzielczości 125-250 eV. Najczęściej używanymi półprzewodnikami do produkcji detektorów jest krzem, german oraz tellurek kadmu. Najpopularniejsze detektory w spektrometrach EDXRF oparte są na krzemie. Pierwszymi i wciąż stosowanymi są detektory krzemowe domieszkowane litem Si(Li). Posiadają dobrą zdolnością rozdzielczą i wydajność detekcji, jednak wymagają chłodzenia ciekłym azotem. Dlatego też coraz częściej są zastępowane przez detektory typu Si-PiN o budowie diody półprzewodnikowej oraz SDD (ang. *silica detektor drift*) chłodzone układem Peltiera. Zaletą detektora SDD jest możliwość pracy w wyższej temperaturze, bez

konieczności chłodzenia ciekłym azotem [224]. W detektorach krzemowych nośnikami ładunków są elektrony i dziury w zubożonej warstwie półprzewodnika. Fotony promieniowania rentgenowskiego docierające przez okienko berylowe (o grubości od 5 do 50 μm) do zubożonego obszaru kryształu są absorbowane przez atomy krzemu. W wyniku absorpcji powstają fotoelektrony, które przechodzą z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W konsekwencji powstające wolne pary nośników ładunku wędrują do elektrod pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Następuje wzrost przepływu prądu elektrycznego, który rejestrowany jest przez układ elektroniczny. Napięcie powstającego prądu jest proporcjonalne do energii padającego fotonu promieniowania rentgenowskiego. Największa wydajność detekcji promieniowania rentgenowskiego linii K_{α} przypada na zakres od 3 keV do 20 keV. Kwanty promieniowania o energii niższej są absorbowane przez okienko detektora. Natomiast kwanty wysokoenergetyczne w dużej mierze nie są absorbowane przez kryształ krzemu detektora półprzewodnikowego i przechodzą bez rejestracji sygnału. Za pomocą urządzenia można analizować pierwiastki od Na do U, przy czym oznaczanie pierwiastków o niskiej liczbie atomowej charakteryzują się dużą niepewnością pomiarową. Dzięki zastosowaniu coraz cieńszych okienek berylowych możliwa jest obecnie rejestracja promieniowania fluorescencyjnego pierwiastków o niższych liczbach atomowych, nawet węgla. Zaletą spektrometrów z dyspersją energii jest bezpośrednia, szybka i niedestrukcyjna analiza oraz niska cena, lecz wadą gorsza rozdzielczość w porównaniu do spektrometrów WDXRF.

Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna należy do metod analizy instrumentalnej, umożliwiającej poznanie składu pierwiastkowego wielu materiałów takich jak: stopy metali, rudy, próbki środowiskowe i geologiczne, materiały cienkowarstwowe (fotoogniwa, półprzewodniki, powłoki galwaniczne), próbki proszkowe, a nawet ciekłe (paliwa, smary, farby) w szerokim zakresie pomiarowym (od kilku ppm do 100%). Do kalibracji stosuje się wzorce zbliżone morfologią i składem chemicznym do badanej próbki. Możliwe jest również wykonanie analizy bezwzorcowej lub zastosowanie wzorców znacznie odbiegających składem od badanego materiału (wyniki są jednak obarczone większym błędem).

6. Część eksperymentalna

6.1. Aparatura i odczynniki

Wykaz aparatury

- Spektrometr rentgenowski z dyspersją energii EDXRF Epsilon 3 firmy PANalytical (Holandia), wyposażony w lampę rentgenowską z anodą Rh o maksymalnej mocy 9 W i detektor SDD o rozdzielczości 135 eV;
- Wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy z działem polowym 7600F firmy JEOL (FE-SEM) (USA) wyposażony w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii (EDS), Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego;
- Dyfraktometr rentgenowski Gemini A Ultra firmy Oxford Diffraction (Japonia) o pełnej geometrii kappa wyposażony w automatycznie przełączalne źródło rentgenowskie dla promieniowania Cu K α , Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu;
- Emisyjny spektrometr optyczny ICP-OES SPECTROBLUE firmy SPECTRO Analytical Instruments GmbH (Niemcy). Linie analityczne: Cr – 267,716 nm, As – 189,042 nm; Se – 196,090 nm;
- pH-metr ze statywem Orion 1115001 4*Star firmy Thermo Scientific wyposażony w szklaną elektrodę pH kombinowaną z podwójnym kluczem elektrolitycznym model Orion 9102DJWP (USA);
- pH-metr FiveEasy F20-Std-Kit, Mettler Toledo (Szwajcaria);
- Wytrząsarka firmy Heidolph model Unimax 1010 (Niemcy);
- Łażnia ultradźwiękowa Sonorex Typ RK 52 H (Niemcy);
- Suszarka próżniowa Memmert (Niemcy).

Wykaz odczynników chemicznych

- Roztwory wzorcowe: Cr(III), Cr(VI), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Se(IV) o stężeniu 1000 mg L⁻¹, Merck (Niemcy);
- Arsenian(III) sodu (cz.d.a.; odcz. FP), kwas azotowy(V) (65%, cz.d.a.), amoniak r-r 25% (cz.d.a.), azotan(V) sodu (cz.d.a.), siarczan(VI) sodu (cz.d.a.), chlorek sodu (cz.d.a.), wodorofosforan disodu (cz.d.a.), alkohol etylowy (96%, cz.d.a.), alkohol

etylowy bezwodny (99,8%; cz.d.a.), Avantor Performance Materials Poland S. A. (Polska);

- 7-hydrat wodor arsenian(V) disodu ($\geq 98\%$), selenian(VI) sodu ($\geq 98\%$), tetraetoksysilan (TEOS, 99%), 3-merkaptopropylotrimetoksysilan (MPTMS, 95%), 3-aminopropylotrietoksysilan (APTES, 99%), N-[3-(trimetoksysililo)propylo]etylenodiamina (TMSPEDA, 97%), N¹-(3-trimetoksysililo)propylo)dietylenotriamina (TMSPDETA), L-cysteina (97%), Sigma-Aldrich (Niemcy);
- Roztwory buforowe do kalibracji pH-metrów o pH 4,01, 7,00, 9,21, Mettler Toledo (Szwajcaria);
- Sączki membranowe firmy Whatman 3 mm o średnicy 25 mm;
- Certyfikowany materiał odniesienia BCR-610 (woda gruntowa), Institute for Reference Materials and Measurements of Joint Research Centre (Belgia);
- Certyfikowany materiał odniesienia QC3015 (woda morska) i QC1453 (woda pitna), Sigma-Aldrich (Niemcy);
- Wody rzeczywiste (morska, rzeczna i wodociągowa) przesączone przez filtr celulozowy o średnicy 0,45 μm , zakwaszone do pH ok. 2 i przechowywane w polietylenowych butelkach w temperaturze 4°C.

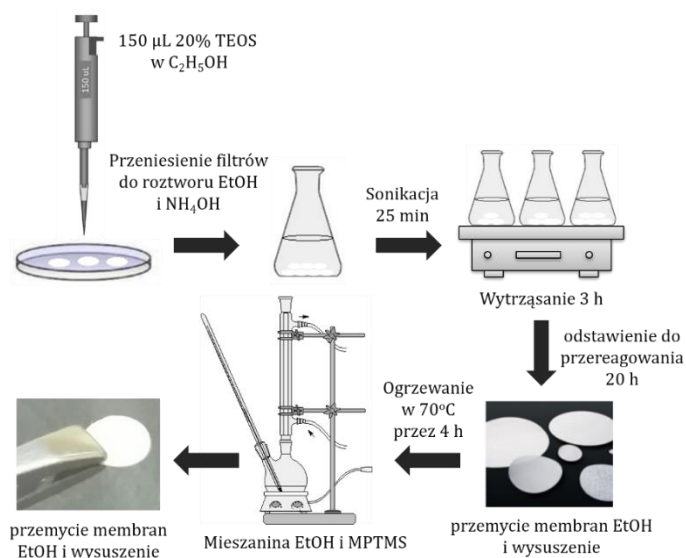
6.2. Synteza modyfikowanych membran krzemionkowo-celulozowych

Celem pracy było opracowanie metod analitycznych do oznaczania wybranych jonów metali z wykorzystaniem membran odpowiednich do bezpośredniego pomiaru techniką EDXRF. Zsyntezowane membrany powinny charakteryzować się właściwościami kompleksującymi oraz trwałością w szerokim zakresie pH, również w warunkach intensywnego wytrząsania. Zastosowana metoda syntezy membran oparta jest na pokryciu powierzchni włókien celulozowych krzemionką, uzyskaną przez hydrolizę tetraetoksyilanu w środowisku zasadowym, a następnie przeprowadzeniu modyfikacji jej przy użyciu organosilanów zawierających odpowiednie grupy funkcyjne, zdolne do kompleksowania jonów metali. Badania nad membranami wpisują się w tematykę prowadzoną przez Zespół Chemii Analitycznej w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego [225-229]. W pracy do modyfikacji krzemionki zastosowano następujące organosilany:

- MPTMS: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$
- APTES: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- TMSPEDA: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- TMSPDETA: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

Membrany modyfikowane grupami tiolowymi

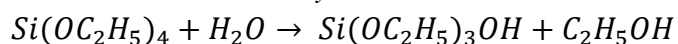
Pokrycie powierzchni włókien celulozowych krzemionką przeprowadzono na drodze hydrolizy tetraetoksyilanu (TEOS) w środowisku wody amoniakalnej [225]: 150 μL 20% TEOS (w bezwodnym etanolu) naniesiono na filtr celulozowy Whatman (klasa 3MM, średnica 25mm) i suszono w temperaturze pokojowej przez 15 min. Następnie filtry (20 sztuk) umieszczono w mieszaninie etanolu i amoniaku (50 mL 96% etanolu oraz



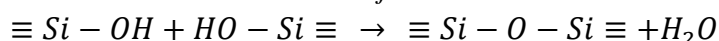
Rys. 12. Schemat syntezy membran celuloza/ SiO_2 /SH.

1,5 mL 25% wody amoniakalnej) i sonikowano przez 25 min. Kolejno mieszaninę wytrząsano przez 3 godziny i pozostawiono do całkowitego przereagowania na 20 godzin. Następnie membrany celuloza/SiO₂ przemyto etanolem i suszono przez 2 godziny w temperaturze 70°C. Reakcje zachodzące z udziałem TEOS, które prowadzą do powstawania krzemionki można przedstawić za pomocą następujących równań [230]:

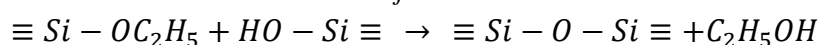
Hydroliza



Kondensacja wodna

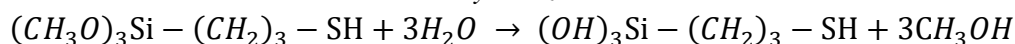


Kondensacja alkoholowa

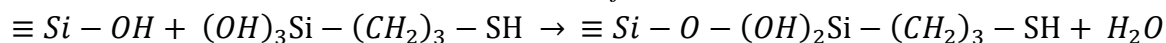


Podczas reakcji hydrolizy, grupy etoksyłowe (-OC₂H₅) pochodzące od cząsteczek TEOS są zastępowane grupami hydroksyłowymi, tworząc związek pośredni (Si(OC₂H₅)₃OH). Po reakcjach hydrolizy natychmiast zachodzą reakcje kondensacji. Grupy hydroksylowe związku pośredniego reagują zarówno z grupami etoksyłowymi od pozostałych cząsteczek TEOS (tzw. kondensacja alkoholowa) lub z innymi grupami hydroksyłowymi od związku pośredniego (tzw. kondensacja wodna), prowadząc do utworzenia mostku tlenowego pomiędzy atomami krzemu (Si - O - Si), przy czym kondensacja wodna przebiega zdecydowanie szybciej od kondensacji alkoholowej [231]. W następnym etapie membrany zmodyfikowano za pomocą 3-merkaptopropylotrimetoksylanem (MPTMS). W tym celu do kolby okrągłodennej dwuszyjnej wprowadzono membrany celuloza/SiO₂ oraz mieszaninę etanolu i MPTMS (60 mL bezwodnego etanolu i 7 mL 95% MPTMS). Całość ogrzewano pod zwrotnicą chłodną w temperaturze 70°C przez 4 godziny. Otrzymany produkt przemyto etanolem i suszono w temperaturze 70°C przez 15 min. Przeprowadzoną modyfikację ukazują poniższe równania [232]:

Hydroliza



Kondensacja

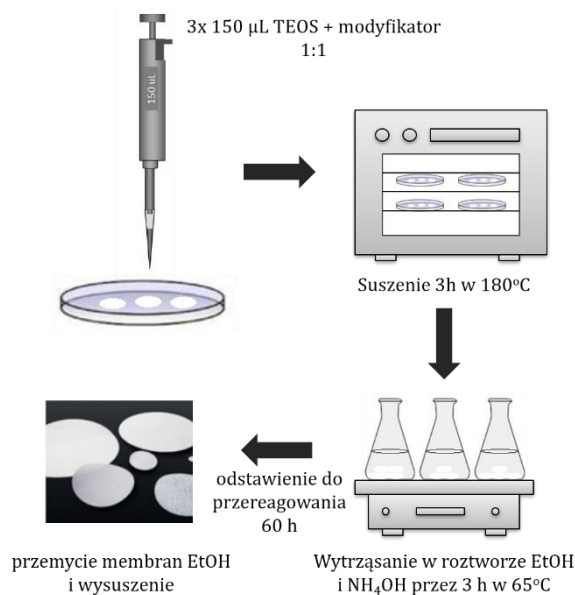


Modyfikator ulega hydrolizie, po czym grupy hydroksylowe MPTMS reagują z grupami silanolowymi na powierzchni krzemionki. Na Rys. 12 przedstawiono schemat syntezy membran celuloza/SiO₂/SH. Zminiaturyzowane membrany o średnicy 5 mm uzyskano przez

wycięcie z syntetyzowanych membran (25 mm) przy użyciu dziurkacza. Masa membrany 5 mm wynosi $4,4 \pm 0,14$ mg.

Membrany modyfikowane grupami aminowymi

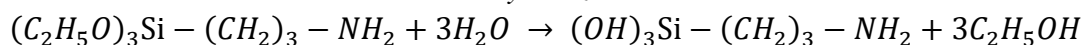
Membrany modyfikowane grupami aminowymi uzyskano w sposób zbliżony do wcześniej wspomnianych membran celuloza/SiO₂/SH [225-227]. Różnica polega na redukcji etapów syntezy membran (synteza jednoetapowa) oraz ilości użytych odczynników. Mieszaninę roztworu TEOS i aminosilanów przygotowano w następujący sposób: 20% TEOS w 96% etanolu zmieszano w stosunku 1:1 z odpowiednio 20% roztworem etanolu i 3-aminopropylotrietoksyilanu (APTES) lub N-[3-(trimetoksylopropylo)etylenodiaminy



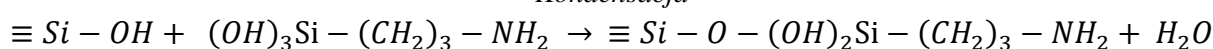
Rys. 13. Schemat syntezy membran celuloza/SiO₂/1N, /2N, /3N.

(TMSPEDA) lub N¹-(3 trimetoksylopropylo)dietylenotriaminy (TMSPDETA). Mieszaninę naniesiono na filtr celulozowy Whatman w trzech porcjach (3x 150 µL), przy czym za każdym razem suszono w temperaturze pokojowej przez 15 min. Membrany ogrzewano w temperaturze 180°C przez 3 godziny. Następnie 20 filtrów umieszczono w mieszaninie etanolu i amoniaku (100 mL 96% etanolu oraz 3 mL 25% wody amoniakalnej) i wytrząsano przez 3 godziny w temperaturze 65°C. Całość pozostawiono na 60 godzin do całkowitego przereagowania odczynników. Następnie membrany przemyto etanolem i mieszano w wodzie przez 3 godziny do usunięcia pozostałości TEOS, APTES, TMSPEDA i TMSPDETA. Na koniec suszono membrany w temperaturze 70°C przez 30 min. Przeprowadzoną modyfikację na przykładzie APTES przedstawić można za pomocą równań [233]:

Hydrolyza



Kondensacja



Podobnie jak MPTMS, modyfikator ulega hydrolyzie, a następnie grupy hydroksylowe APTES reagują z grupami silanolowymi krzemionki, która powstaje w wyniku reakcji

hydrolizy i kondensacji TEOS. Na Rys. 13 przedstawiono schemat syntezy membran celuloza/SiO₂/1N,2N,3N. Zminiaturyzowane membrany o średnicy 5 mm uzyskano przez wycięcie z syntetyzowanych membran (25 mm) przy użyciu dziurkacza. Masa membrany 5 mm wynosi 6,1±0,17 mg.

6.3. Badania struktury i składu chemicznego otrzymanych membran

Strukturę i skład chemiczny zsyntetyzowanych membran badano technikami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z mikroanalizą rentgenowską (EDS), dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF). Badania SEM/EDS wykonała prof. zw. dr hab. Ewa Talik w Pracowni Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, a analizę XRD wykonała dr hab. Anna Gągor w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Punkt zerowego ładunku wyznaczono metodą potencjometryczną.

6.3.1. Badanie punktu ładunku zerowego membran (PZC)

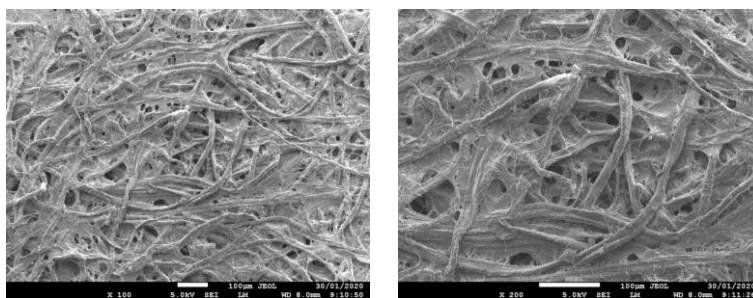
Punkt ładunku zerowego (PZC) jest jednym z parametrów, który odgrywa kluczową rolę w procesie adsorpcji. Definiowany jest jako wartość pH, przy którym ładunek powierzchniowy adsorbentu jest równy zero. Oznacza to, że ładunek elektryczny utworzony przez dodatnio naładowane grupy powierzchniowe jest równy wielkości ładunku wygenerowanemu przez ujemnie naładowane grupy. W przypadku gdy pH roztworu jest niższe od wartości pH_{PZC} adsorbentu, powierzchnia ulega protonowaniu, a tym samym zyskuje dodatni ładunek powierzchniowy. Wówczas adsorbent jest zdolny do elektrostatycznego przyciągania ujemnie naładowanych jonów. Natomiast w odwrotnej sytuacji, gdy pH roztworu jest większe niż pH_{PZC} adsorbentu, jego powierzchnia naładowana jest ujemnie i wykazuje elektrostatyczne powinowactwo do kationów [234].

Wartość pH_{PZC} membran wyznaczono za pomocą metody potencjometrycznego miareczkowania roztworów zawierających adsorbent w różnych ilościach (PTM), opisanej szczegółowo w publikacji [235]. Dla każdej membrany procedura była następująca: ślepa próba oraz trzy roztwory zawierające różne masy zanurzonych, pociętych membran (0,1 g, 0,2 g i 0,3 g) przygotowano przez zmieszanie 47,5 mL 0,03 mol L⁻¹ NaNO₃ z 2,5 mL 0,2 mol L⁻¹ NaOH w atmosferze N₂. Roztwory mieszano przez 20 godzin w celu ustalenia się stanu równowagi, a następnie miareczkowano przez dodawanie małych objętości

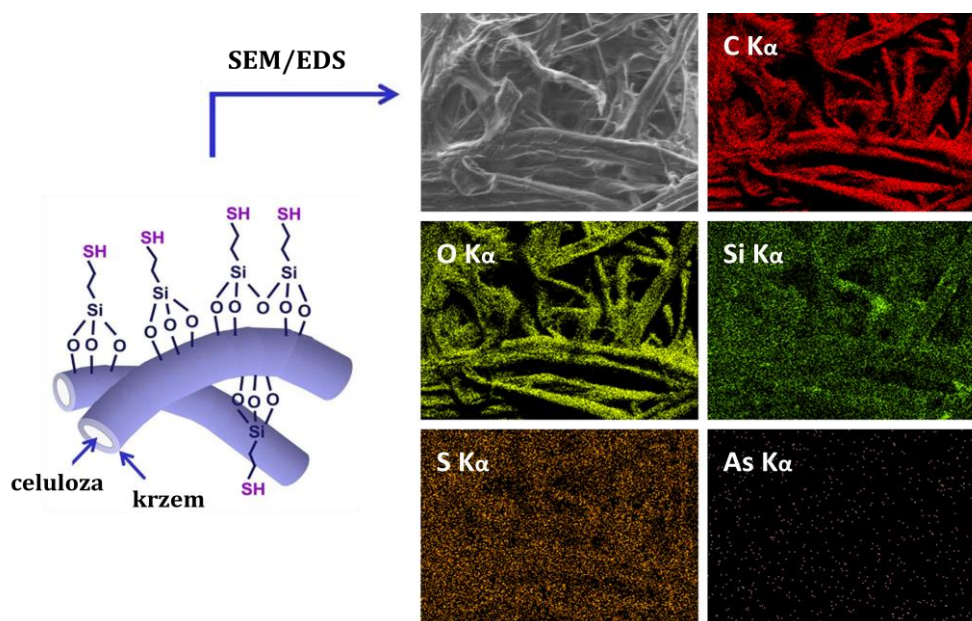
0,05 mol L⁻¹ HCl. Wartość pH_{PZC} wyznaczono na podstawie przecięcia czterech krzywych miareczkowania.

6.3.2. Charakterystyka membran celuloza/SiO₂/SH

Obraz struktury membrany celuloza/SiO₂/SH uzyskany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii (SEM/EDS), przedstawiono na Rys. 14. Rozkład pierwiastków membrany po adsorpcji jonów As(III) przedstawiano natomiast na Rys. 15. Obraz ukazuje jednorodną powłokę krzemionkową pokrywającą włókna celulozowe oraz mapę rozkładu atomów węgla, tlenu (w celulozie, krzemionce i modyfikatorze), krzemu (w krzemionce i modyfikatorze), siarki (w modyfikatorze) oraz arsenu po procesie adsorpcji jonów As(III). Co więcej zauważyć można zachodzącą korelację pomiędzy rozkładem atomów wspomnianych pierwiastków.

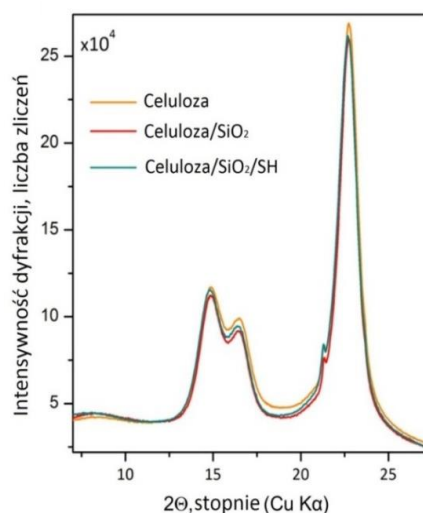


Rys. 14. Obraz SEM membrany celuloza/SiO₂/SH w powiększeniu x100 i x200.

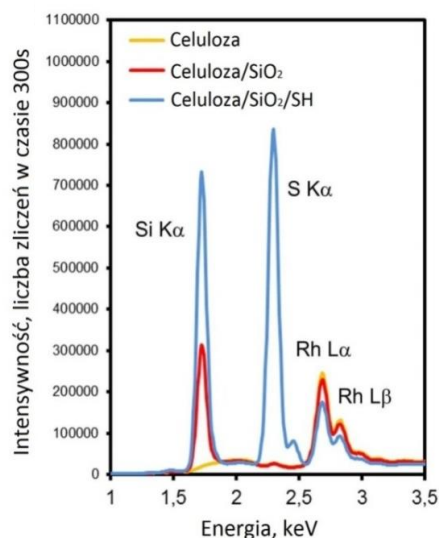


Rys. 15. Obraz SEM/EDS membrany celuloza/SiO₂/SH po procesie adsorpcji jonów As(III).

Na Rys. 16 przedstawiono dyfraktogramy membran: celuloza, celuloza/celuloza/SiO₂ oraz celuloza/SiO₂/SH. Dyfraktogram ukazuje charakterystyczne refleksy dla włókien celulozowych [236]. Obecność SiO₂ i modyfikatora pośrednio objawia się spadkiem intensywności refleksów celulozy w zmodyfikowanych membranach. Przyczyną jest zmniejszona ilość celulozy w objętości dyfrakcyjnej na rzecz krzemionki i modyfikatora. Ponadto brak dodatkowych refleksów na obrazie dyfrakcyjnym w zmodyfikowanych próbkach potwierdza amorficzny stan krzemionki. Na widmach EDXRF membran pokrytych krzemionką (Rys. 17), zaobserwować można pik linii K_α Si o energii 1,74 keV. Ponadto na widmie membrany celuloza/SiO₂/SH występuje pik linii K_α S o energii 2,31 keV, który z kolei jest nieobecny na pozostałych widmach. W celu określenia procentowej zawartości krzemu oraz siarki w syntetyzowanym materiale wykonano analizę półilościową EDXRF. Membrany przebadano z obu stron. Uzyskane wyniki jako średnie z pomiaru dwudziestu jeden membran przedstawiono w Tabeli 5.



Rys. 16. Dyfraktogram XRD celulozy, celuloza/SiO₂ oraz celuloza/SiO₂/SH [228].



Rys. 17. Widmo EDXRF celulozy, celuloza/SiO₂ oraz celuloza/SiO₂/SH [228].

Tabela 5. Procentowy skład krzemu i siarki w zsintetyzowanych membranach.

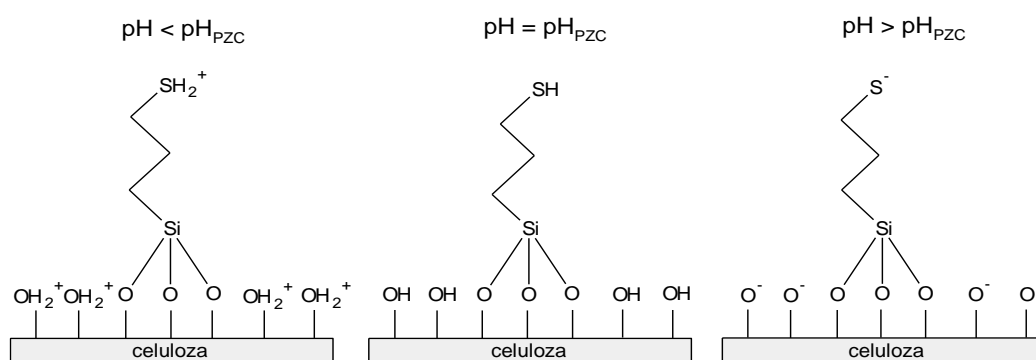
Membrana	Pierwsza strona membrany (naniesiony roztwór TEOS)		Druga strona membrany	
	Si %	S %	Si %	S %
celuloza ^a	0,032±0,01	-	0,034±0,01	-
celuloza/SiO ₂ ^b	1,40±0,40	-	0,50±0,12	-
celuloza/SiO ₂ /SH ^b	2,00±0,26	0,84±0,14	1,10±0,18	0,85±0,09

^a Liczba zmierzonych membran: 3, ^b Liczba zmierzonych membran: 21.

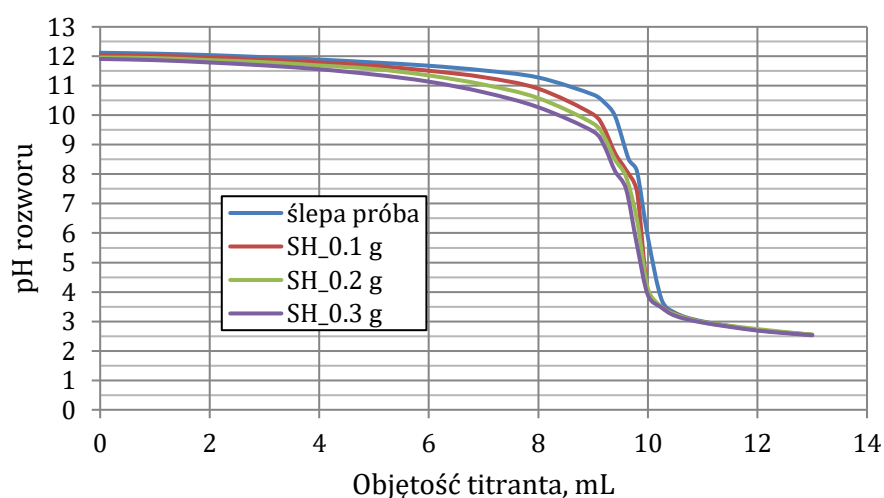
Przeprowadzona analiza potwierdza obecność krzemu w membranach po procesie silanizacji oraz zwiększoną ilość krzemu i obecność siarki po modyfikacji organosilanem MPTMS.

Uzyskane różnice pomiędzy membranami mogą wynikać nie tylko z niejednorodności membran, ale również z samego pomiaru EDXRF. Krzem oraz siarka emitują promieniowanie niskoenergetyczne (linia K_{α} Si 1,74 keV, linia K_{α} S 2,31 keV), a więc silnie absorbowane przez pierwiastki wchodzące w skład membrany. Co więcej głębokość z której rejestrowane jest promieniowanie jest bardzo niewielka, a ilość zaadsorbowanej wody na jej powierzchni może mieć znaczący wpływ na uzyskiwane wyniki.

Grupy silanolewe oraz tiolowe obecne na powierzchni membran celuloza/SiO₂/SH mogą generować zmienne ładunki elektryczne w zależności od pH roztworu (Rys. 18). Wyniki potencjometrycznego miareczkowania (Rys. 19) sugerują, że pH_{PZC} membran celuloza/SiO₂/SH jest poniżej wartości 3. Według danych literaturowych punkt PZC dla SiO₂ jak i SiO₂-SH mieści się w przedziale pH 2-3 [237-242]. Brak dużych zmian pH_{PZC} dla krzemionki i jej pochodnej, może być związany z bardzo podobnymi właściwościami kwasowymi grup silanolewych oraz tiolowych.



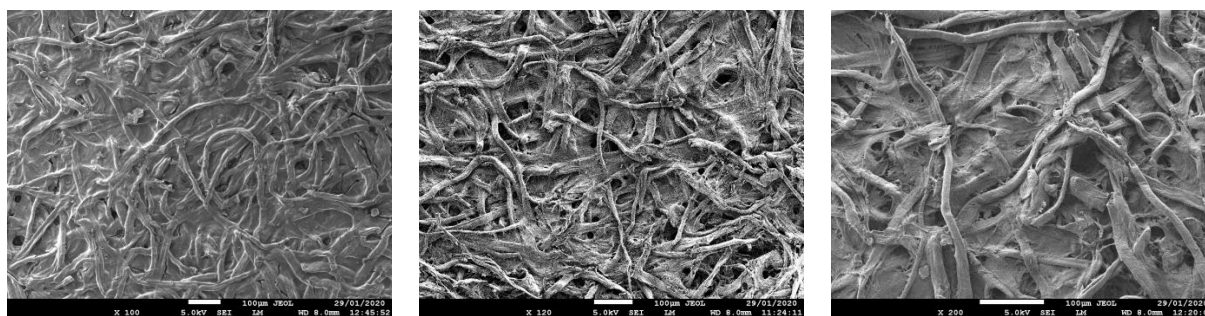
Rys. 18. Przykład zmiany ładunku elektrycznego na powierzchni krzemionki funkcjonalizowanej MPTMS w zależności od pH roztworu.



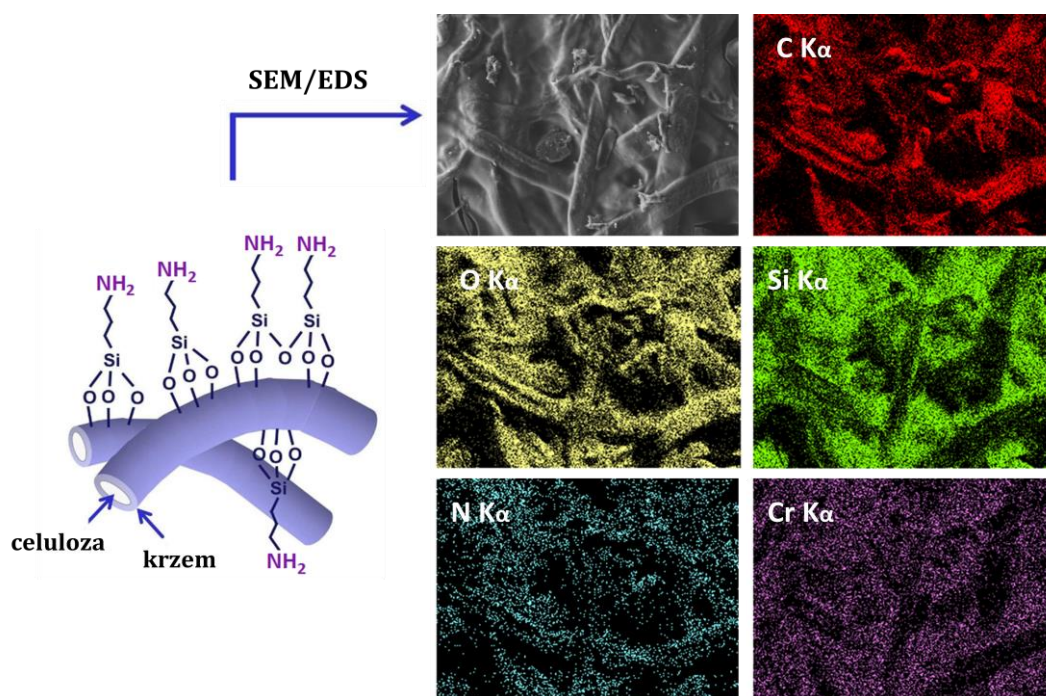
Rys. 19. Krzywa miareczkowania membrany celuloza/SiO₂/SH oraz próby ślepej.

6.3.3. Charakterystyka membran celuloza/SiO₂/1N,2N,3N

Obraz SEM/EDS włókien celulozowych pokrytych krzemionką oraz aminosilanem na przykładzie w membrany celuloza/SiO₂/3N przedstawiono na Rys. 20. Obraz pokazuje jednorodne pokrycie włókien celulozowych powłoką krzemionkową. Dodatkowo zauważyć można wysoką korelację między rozkładem atomów pierwiastków węgla, tlenu (w celulozie, krzemionce i modyfikatorze), krzemu (w krzemionce i modyfikatorze), azotu (w modyfikatorze) oraz chromu po procesie adsorpcji jonów Cr(VI) (Rys. 21).

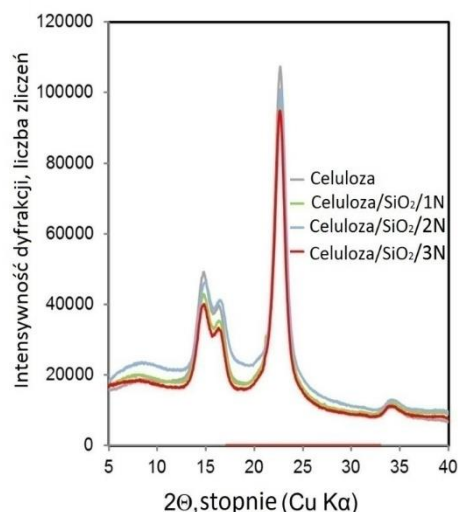


Rys. 20. Obraz SEM membrany celuloza/SiO₂/3N w powiększeniu x100, x120 i x200.

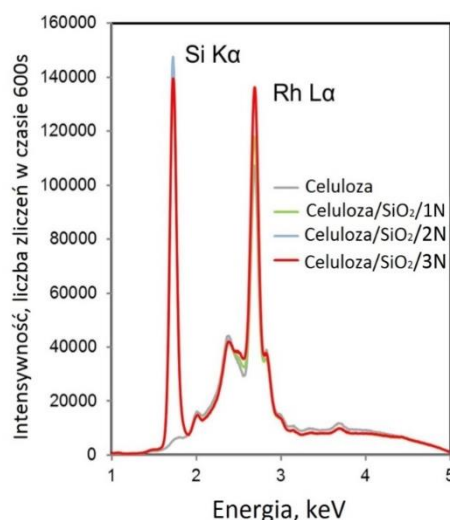


Rys. 21. Obraz SEM/EDS membrany celuloza/SiO₂/1N po procesie adsorpcji jonów Cr(VI).

Na Rys. 22 przedstawiono dyfraktogram XRD membrany celulozowej oraz modyfikowanych membran krzemionkowo-celulozowych. Zarejestrowane refleksy charakterystyczne są dla włókien celulozowych. Podobnie jak w przypadku dyfraktogramu membrany celuloza/SiO₂/SH, we wszystkich zmodyfikowanych membranach intensywność refleksów celulozy jest niższa w porównaniu do próbki niemodyfikowanej celulozy. Ponadto brak pików specyficznych dla SiO₂ na dyfraktogramie sugeruje stan amorficzny tego składnika. Obecność krzemionki potwierdzono również za pomocą analizy EDXRF. Na widmach membran celuloza/SiO₂/1N, /2N i /3N (Rys. 23) zauważyć można charakterystyczny pik linii K_α Si o energii 1,74 keV. Natomiast brak linii K_α N na widmach membran modyfikowanych aminosilanami wynika z jej bardzo niskiej energii (0,39 keV), która nie jest rejestrowana przez aparaturę. W celu wyznaczenia procentowej zawartości krzemu w syntetyzowanym materiale wykonano analizę półilościową EDXRF. Membrany przebadano z obu stron. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 6.



Rys. 22. Dyfraktogram XRD celulozy, celuloza/SiO₂ oraz celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N [229].



Rys. 23. Widmo EDXRF celulozy, celuloza/SiO₂ oraz celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N [229].

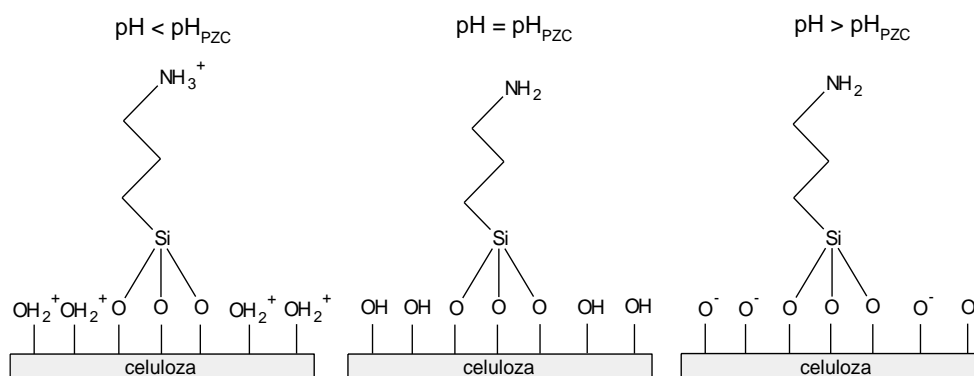
Tabela 6. Procentowy skład krzemu i siarki w zsyntetyzowanych membranach.

Membrana	Pierwsza strona membrany (naniesiony roztwór)	Druga strona membrany
	Si %	Si %
celuloza ^a	0,032±0,01	0,034±0,01
celuloza/SiO ₂ /1N ^b	2,69±0,31	1,69±0,23
celuloza/SiO ₂ /2N ^b	3,31±0,77	1,66±0,47
celuloza/SiO ₂ /3N ^b	3,21±0,91	1,62±0,31

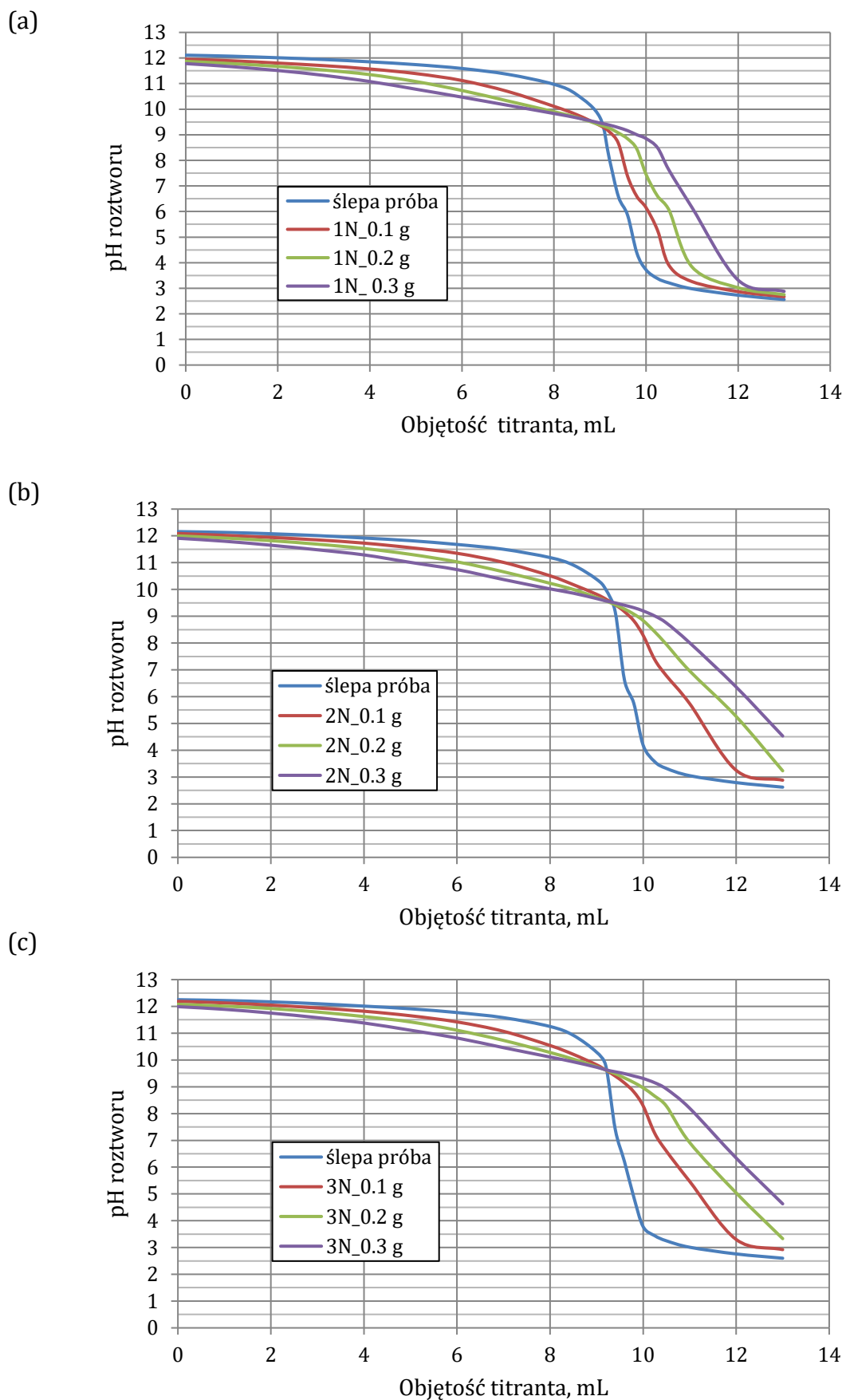
^a Liczba zmierzonych membran: 3, ^b Liczba zmierzonych membran: 35.

Analiza XRF potwierdziła obecność krzemu na modyfikowanym adsorbencie. Zaobserwowano dwukrotnie większą ilość krzemu po stronie membrany nakraplanej roztworem mieszaniny TEOS i modyfikatora. Podobnie jak w przypadku membran celuloza/SiO₂/SH uzyskane różnice pomiędzy membranami mogą wynikać nie tylko z niejednorodności membran, ale również z samego pomiaru EDXRF.

Mając na uwadze obecność grup silanowych oraz grup aminowych (Rys. 24), wyznaczono wartość pH_{PZC} dla membran modyfikowanych aminoorganosilanami. Wyniki przedstawiono na Rys. 25. Wartości pH_{PZC} wynoszą 9,36±0,08, 9,49±0,03 i 9,61±0,01 odpowiednio dla membran /1N, /2N i /3N. Zbliżone wyniki wartości punktu izoelektrycznego otrzymali również autorzy prac [243-245], którzy stosowali adsorbenty na bazie krzemionki modyfikowanej grupami aminowymi. Przeprowadzona funkcjonalizacja SiO₂, powoduje przesunięcie punktu PZC w kierunku znacznie wyższych wartości pH. Co więcej zaobserwowano, że im większa liczba grup aminowych na powierzchni membrany, tym większa jest wartość pH_{PZC}.



Rys. 24. Przykład zmiany ładunku elektrycznego na powierzchni krzemionki funkcjonalizowanej APTES w zależności od pH roztworu.



Rys. 25. Krzywe miareczkowania membran (a) celuloza/SiO₂/1N, (b) celuloza/SiO₂/2N, (c) celuloza/SiO₂/3N oraz ślepych prób.

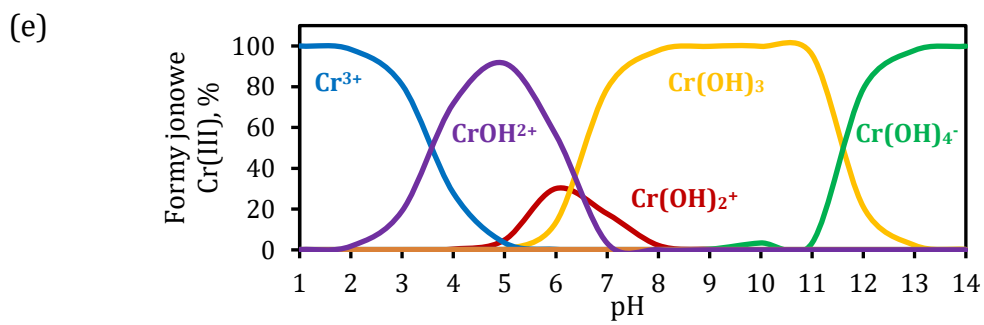
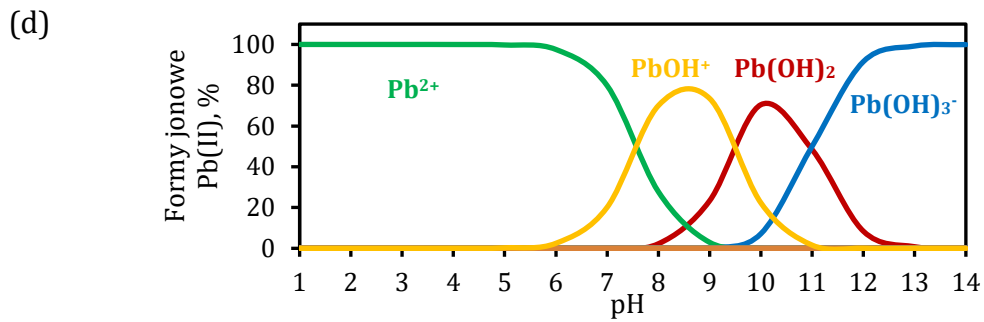
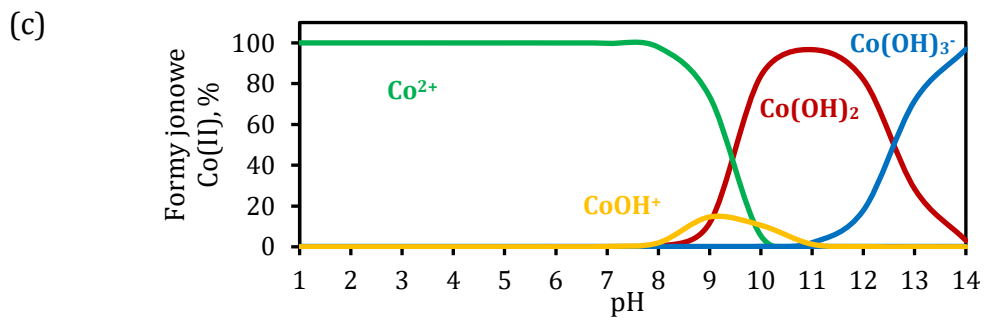
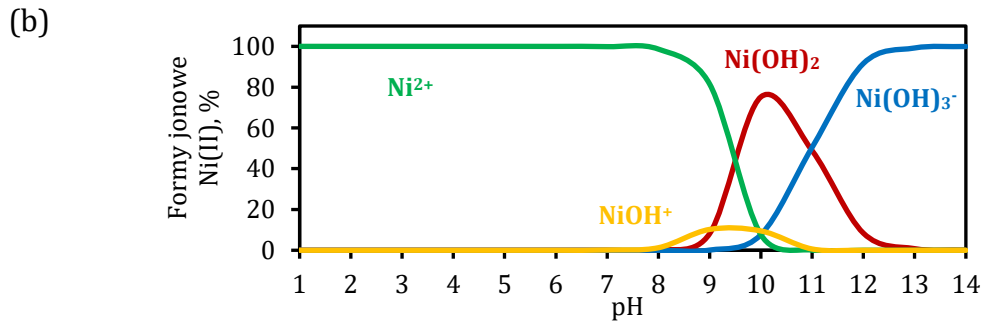
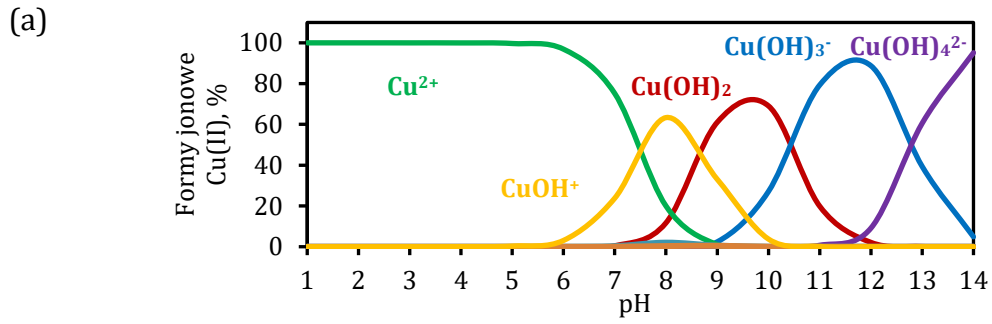
6.4. Adsorpcja jonów metali

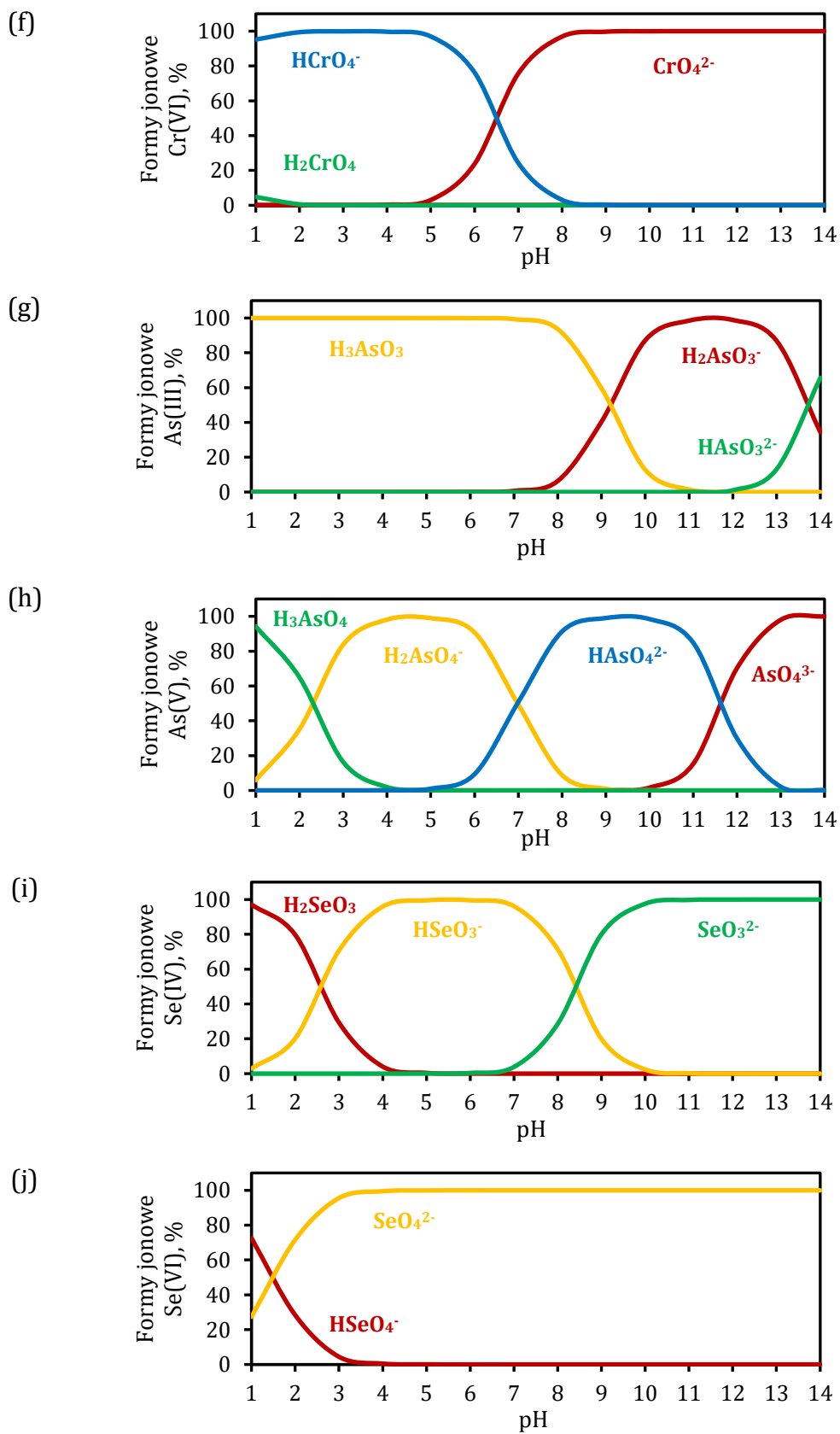
Celem pracy doktorskiej było opracowanie nowych procedur analitycznych do zateżania i oznaczania jonów pierwiastków toksycznych z wykorzystaniem zsyntezowanych membran krzemionkowo-celulozowych. W pierwszym etapie badań sprawdzono właściwości adsorpcyjne otrzymanych membran w stosunku do wybranych kationów (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+}) i anionów (CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}). Ponadto przebadano następujące czynniki wpływające na adsorpcję jonów metali oraz określono wybrane parametry:

- pH roztworu;
- czas adsorpcji i wpływ objętości próbki;
- pojemność adsorpcyjną membran;
- wpływ siły jonowej i wybranych jonów obcych.

6.4.1. Wpływ pH

Odczyn roztworu odgrywa ważną rolę w procesie adsorpcji analitów. Z jednej strony wpływa na ładunek powierzchniowy adsorbentu poprzez dysocjację lub protonowanie grup funkcyjnych, a z drugiej strony określa formę w jakiej jony pierwiastków występują w badanej próbce. W kwasowym środowisku dominującą formą dla większości metali jest kation. Natomiast stopniowy wzrost pH doprowadza do powstawania wodorotlenków i ich ewentualnego wytrącania się, jeżeli zostaną przekroczone iloczyny rozpuszczalności, aż do utworzenia anionowych kompleksów. Dlatego też dobierając właściwe pH roztworu można zmniejszyć wpływ matrycy próbki oraz zwiększyć selektywność metod analitycznych. Na Rys. 26 przedstawiono przykładowe formy jonowe dla oznaczanych pierwiastków w zależności od pH roztworu, które zostały sporządzone w oparciu o program Visual Minteq 3.0 [246].





Rys. 26. Udział procentowy formy jonowej pierwiastka w roztworze w zależności od pH roztworu dla (a) Cu(II), (b) Ni(II), (c) Co(II), (d) Pb(II), (e) Cr(III), (f) Cr(VI), (g) As(III), (h) As(V), (i) Se(IV) i (j) Se(VI).

W niniejszej pracy przebadano zdolności adsorpcyjne membran: celuloza/SiO₂/SH, celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N dla wybranych jonów pierwiastków w zakresie pH 1-10. Procedurę adsorpcji badanych jonów w zależności od pH roztworu, wykonano dla próbek o objętości 20 mL i stężeniu pierwiastka równym 0,10 mg L⁻¹, w probówkach typu *falcone*. Po ustaleniu odpowiedniego pH za pomocą roztworów NaOH i HNO₃ o stężeniach 0,001-1,0 M, próbówki wytrząsano przez 180 min, a następnie membrany suszono w temperaturze 50°C. W taki sam sposób przygotowano ślepe próby. Membrany z adsorbowanym analitem mierzono bezpośrednio za pomocą spektrometru EDXRF. W Tabeli 7 przedstawiono warunki pomiarowe dla oznaczanych pierwiastków.

Tabela 7. Warunki pomiarowe dla oznaczanych pierwiastków.

Pierwiastek	Napięcie lampy, kV	Natężenie lampy, mA	Filtr promieniowania	Atmosfera pomiaru	Czas pomiaru
Pb, Ni, Co, Cu, As, Se	30	0,300	100 μm Ag	powietrze	120 s
Cr	20	0,450	200 μm Al	powietrze	120 s

Adsorpcję badano również przez pomiar ICP-OES stężenia pierwiastka w roztworze po procesie zateżania. Procent adsorpcji zaadsorbowanego jonu pierwiastka wyznaczono na podstawie zależności:

$$\text{Adsorpcja, \%} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100\% \quad (24)$$

gdzie:

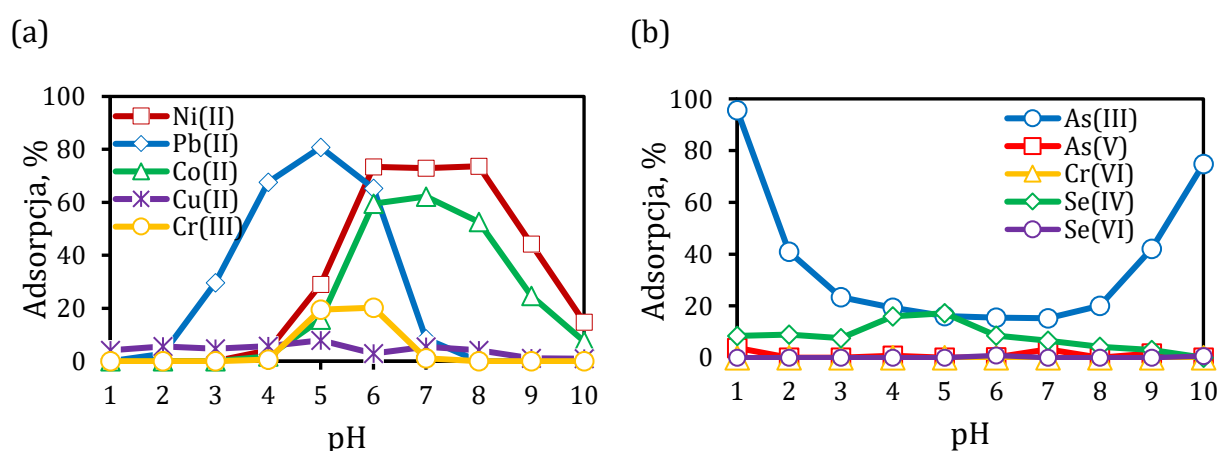
C_o – stężenie początkowe jonu metalu w roztworze,

C_e – stężenie jonu metalu w roztworze w stanie równowagi, oznaczone techniką ICP-OES.

Membrana celuloza/SiO₂/SH

Na Rys. 27a przedstawiono wpływ pH na adsorpcję kationów metali: Pb(II), Ni(II), Co(II), Cu(II) oraz Cr(III) na membranach celuloza/SiO₂/SH. Na wykresie zaobserwowano, że adsorpcja w kwasowym środowisku (pH 1-3) jest niska lub w ogóle nie zachodzi. Przyczyną jest protonowanie grup funkcyjnych obecnych na powierzchni adsorbentu (pH < pH_{PZC}). Wówczas pozytywny ładunek na powierzchni membrany odpycha dodatnio naładowane kationy. Wraz ze wzrostem pH (pH > pH_{PZC}) rośnie stopień dysocjacji grup tiolowych i silanolowych. Prowadzi to do zwiększenia zdolności kompleksujących pomiędzy

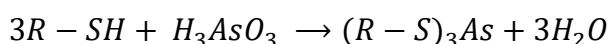
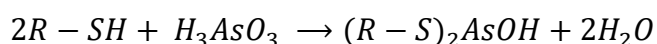
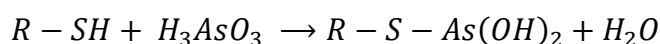
zjonizowaną powierzchnią membran, a kationowymi formami metali (w postaci Me^{2+} lub MeOH^+). W konsekwencji wzrasta adsorpcja metali z wyjątkiem Cu(II), gdzie nie zauważono wyraźniej adsorpcji w całym przebadanym zakresie pH. Najlepsze rezultaty (odzyski na poziomie ok. 80%) uzyskano dla Pb(II) w pH 5 oraz Ni(II) w pH 6. Dla Co(II) osiągnięto maksymalnie ok. 65% w zakresie pH 6-7, a dla Cr(III) 20% w zakresie pH 5-6. Powyżej pH 6 dla Pb(II) i Cr(III) oraz pH 8 dla Ni(II) i Co(II) następuje spadek adsorpcji pierwiastków. Przyczyną może być zbyt zasadowe środowisko, w którym powstają obojętne wodorotlenki (przy większych stężeniach możliwe jest ich strącanie się) lub anionowe kompleksy (Rys. 26).



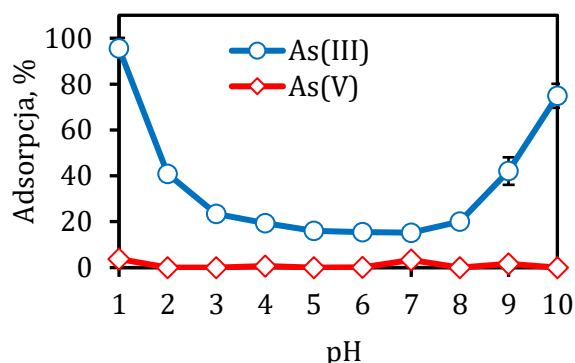
Rys. 27. Wpływ pH na adsorpcję (a) kationów metali: Pb(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(III) oraz (b) anionów pierwiastków: As(III), As(V), Cr(VI), Se(IV), S(VI) na membranach celuloza/SiO₂/SH (pH 1-10, V=20 mL, czas adsorpcji 180 minut, T=21°C).

Z odmienną sytuacją mamy do czynienia w przypadku anionowych form pierwiastków As(III), As(V), Cr(VI), Se(IV) i Se(VI) (Rys. 27b). Wyniki badań pokazały, że membrany cechuje wysoka adsorpcja do jonów As(III), przy dwóch skrajnych wartościach badanego zakresu pH. Uzyskane wyniki są podobne z danymi literaturowymi dotyczącymi krzemionki modyfikowanej grupami tiolowymi [247]. Ponadto zauważyć można niewielką adsorpcję Se(IV) w zakresie pH 4-5. Za wysoką adsorpcję jonów As(III) może odpowiadać mechanizm kompleksowania przez grupy tiolowe w pH 1. Niska adsorpcja pozostałych anionów w kwasowym środowisku, wynika ze znacznie niższego powinowactwa do grup -SH w porównaniu z As(III). Przyczynę tego zjawiska można wytłumaczyć za pomocą dwóch teorii: wiązań walencyjnych (ang. *theory of valency*) oraz twardych i miękkich kwasów i zasad (ang. *HSAB – Hard and Soft Acids and Bases*). W roztworach wodnych jony As(III), As(V), Se(IV), Se(VI) i Cr(VI) występują odpowiednio w postaci AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} (lub $\text{Cr}_2\text{O}_4^{7-}$). Zgodnie z pierwszą teorią, wiązania kowalencyjne AsO_4^{3-} ,

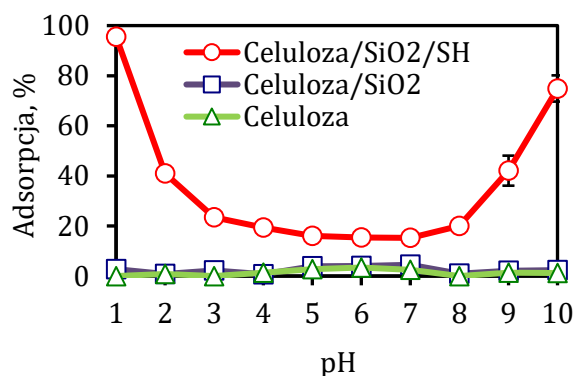
SeO_4^{2-} i CrO_4^{2-} są nasycone, podczas gdy wiązania kowalencyjne AsO_3^{3-} i SeO_3^{2-} nie są. Dlatego też tylko AsO_3^{3-} i SeO_3^{2-} mogą reagować z grupami tiolowymi $-\text{SH}$. Według drugiej teorii (HSAB) reakcje przebiegają w kierunku łączenia się twardych kwasów z twardymi zasadami, a miękkie kwasy z miękkimi zasadami [248]. Tlen i siarka są odpowiednio twardą i miękką zasadą [248-250]. Zatem As(III) jako miękki kwas ma tendencję do łączenia się z $-\text{S}$ - wymieniając atomy tlenu w strefie koordynacyjnej na atomy siarki. Ponieważ As(III) jest bardziej miękkim kwasem niż Se(IV), obserwuje się wyższe powinowactwo As(III) do $-\text{SH}$ niż Se(IV). Jony As(V), Se(VI) i Cr(VI) nie mogą łączyć się z $-\text{S}$ -, nie tylko zgodnie z teorią walencyjną, ale także z teorią HSAB. Są to twarde kwasy i będą się łączyć z twardymi zasadami tj. $-\text{O}$ -. Reakcja As(III) z grupami tiolowymi można wyrazić za pomocą następujących równań:



Podsumowując zsyntezowane membrany charakteryzują się wysoką selektywnością w stosunku do jonów As(III) w pH 1, również w obecności jonów As(V) (Rys. 28). Różnica w adsorpcji form arsenu umożliwia przeprowadzenie analizy specyjacyjnej tego pierwiastka. Dla porównania przeprowadzono również adsorpcję jonów As(III) na membranach celulozowych oraz membranach celulozowych pokrytych krzemionką (celuloza/SiO₂). Jak pokazuje Rys. 29 adsorpcja arsenu zachodzi wyłącznie na membranach celuloza/SiO₂/SH. Tym samym badania potwierdzają udział grup tiolowych w procesie adsorpcji As(III). W dalszej części badań skupiono się wyłącznie na adsorpcji wyżej wspomnianego pierwiastka, a jako optymalne pH przyjęto 1.

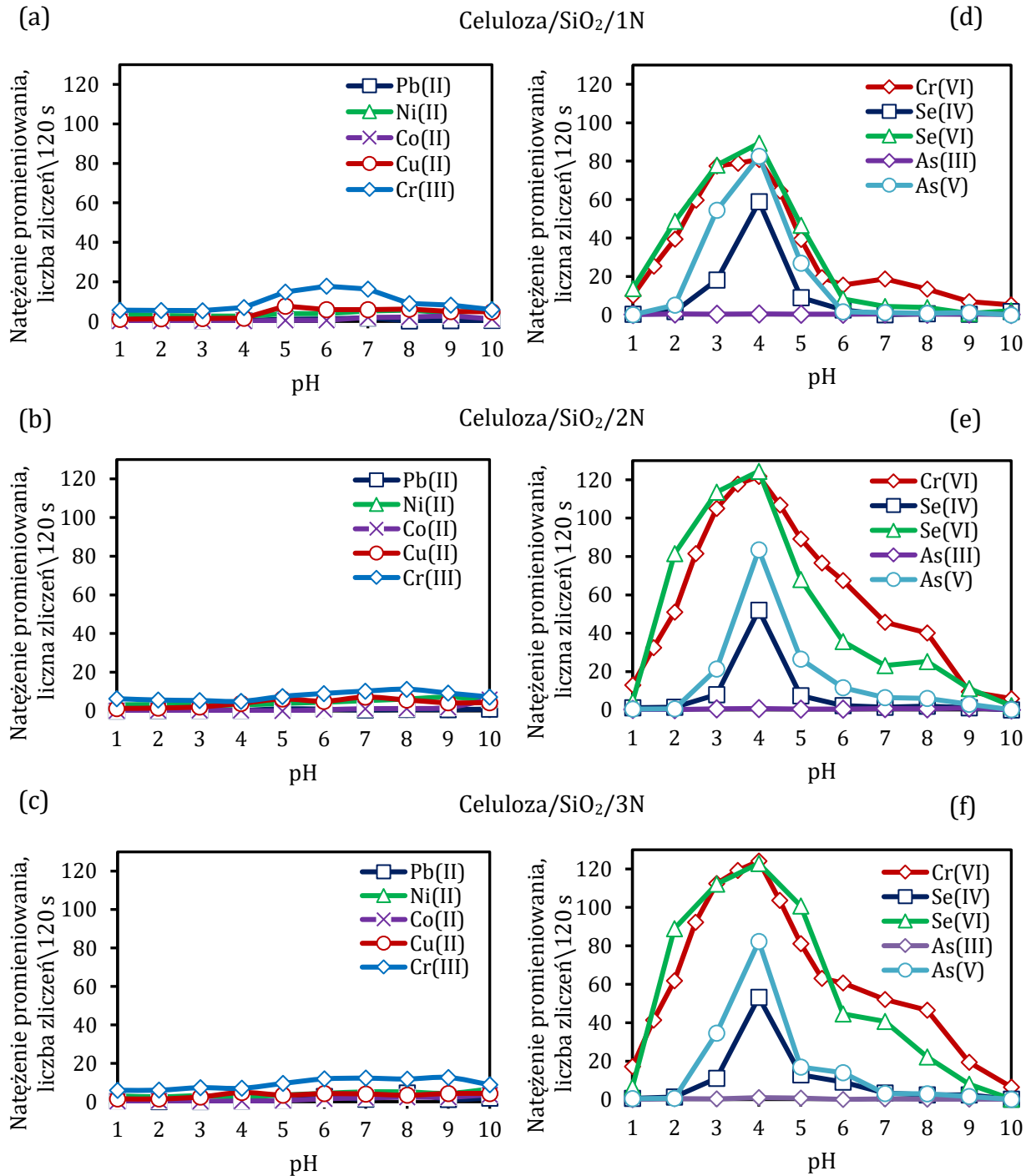


Rys. 28. Wpływ pH na adsorpcję jonów As(III) i As(V) na membranach celuloza/SiO₂/SH (pH 1-10, V=20 mL, czas adsorpcji 180 minut, T=21°C).



Rys. 29. Adsorpcja jonów As(III) na membranach: celuloza, celuloza/SiO₂ i celuloza/SiO₂/SH (pH 1-10, V=20 mL, czas adsorpcji 180 minut, T=21°C).

Na Rys. 30 przedstawiono wpływ pH na adsorpcję jonów: Pb(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Se(IV), Se(VI), As(III) i As(V) na membranach celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N oraz celuloza/SiO₂/3N.



Rys. 30. Wpływ pH na adsorpcję jonów: Pb(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Se(IV), Se(VI), As(III) i As(V) na membranach (a, d) celuloza/SiO₂/1N, (b, e) celuloza/SiO₂/2N i (c, f) celuloza/SiO₂/3N (pH 1-10, V=20 mL, czas adsorpcji 180 minut, T=21°C).

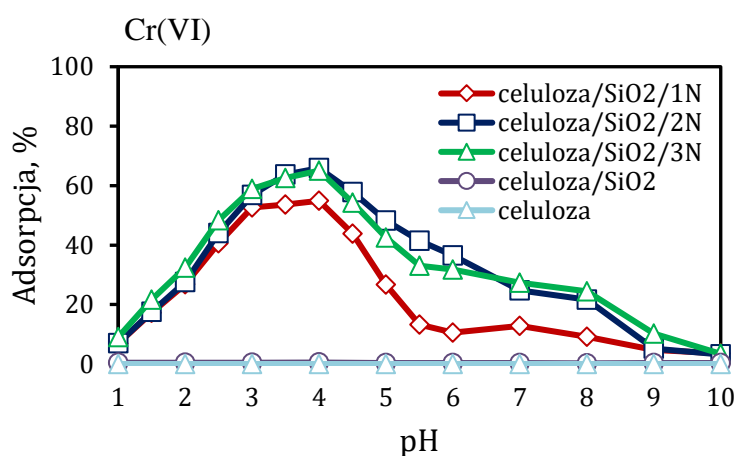
Analizując wykresy (Rys. 30a, b, c) zauważono, że adsorpcja kationów metali: Pb(II), Ni(II), Co(II), Cu(II) oraz Cr(III) w całym zakresie badanego pH jest nieznaczna lub w ogóle nie zachodzi. Wartości PZC membran celuloza/SiO₂/1N, /2N i /3N wynoszą odpowiednio ok. 9,36, 9,49 i 9,61. Zgodnie z uzyskanymi wynikami, poniżej pH_{PZC} powierzchnia adsorbentu przyjmuje ładunek dodatni. W konsekwencji zdolności sorpcyjne membran są ograniczone z powodu odpychania elektrostatycznego kationów metali. Natomiast powyżej wartości pH_{PZC} może zachodzić wytrącanie jonów w postaci wodorotlenków.

W przypadku anionów Cr(VI), Se(IV), Se(VI) i As(V) sytuacja wygląda odmiennie (Rys. 30d, e, f). Powyżej pH 2 obserwuje się intensywny wzrost sygnału adsorbowanych jonów Cr(VI) oraz Se(VI), osiągając maksimum dla Cr(VI) w przedziale pH 3-4, a dla Se(VI) w pH 4 dla wszystkich rodzajów membran. Niską adsorpcję Cr(VI) z roztworów silnie zakwaszonych można wytłumaczyć redukcją Cr(VI) do Cr(III): $HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$ i odpychaniem pomiędzy kationami Cr³⁺, a dodatnio naładowaną powierzchnią membran [251]. Podobną sytuację można zaobserwować dla jonów Se(VI), które mogą być zredukowane do Se(IV), a te z kolei nie są adsorbowane na membranach. Powyżej pH 4 ładunek dodatni wytwarzany na powierzchni membran zmniejsza się. Zatem adsorpcja wszystkich anionów spada aż do pH 10. Uzyskane wyniki znajdują odzwierciedlenie w wyznaczonych wartościach pH_{PZC} membran. Adsorpcja jonów As(V) i Se(IV) występuje w wąskim zakresie pH, osiągając maksimum w pH 4 dla trzech rodzajów membran. Poniżej pH 4 adsorpcja jonów na membranach nie zachodzi, gdyż pierwiastki występują w postaci cząsteczek obojętnych, tj. H₃AsO₄ i H₃SeO₃. Natomiast w przypadku As(III), adsorpcja nie zachodzi w całym badanym zakresie pH. Przyczyną jest dominująca forma jonu w postaci obojętnej cząsteczki H₃AsO₃ w zakresie pH 1-9. Natomiast powyżej pH 9 As(III) przyjmuje formę anionu H₂AsO₃⁻, który odpychany jest od ujemnie naładowanej powierzchni membrany. Przeprowadzone badania wskazują, że adsorpcja jonów na powierzchni membran modyfikowanych grupami aminowymi oparta jest głównie na oddziaływaniach elektrostatycznych, choć w przypadku kationów nie można wykluczyć kompleksowania przez atomy azotu.

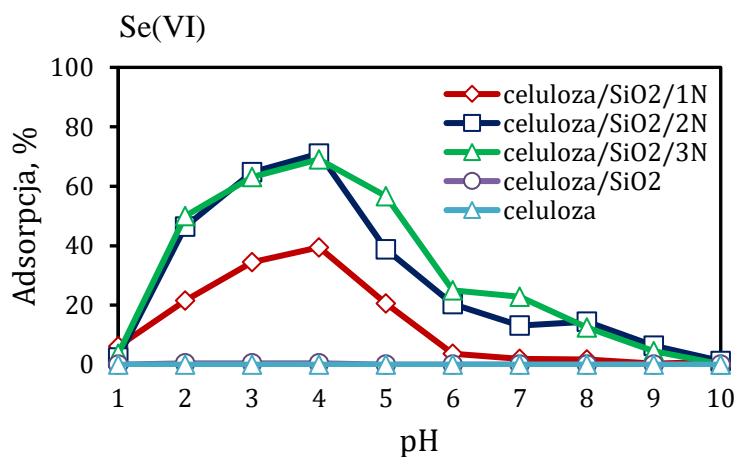
Ze względu na największą adsorpcję jonów Cr(VI) i Se(VI) na membranach modyfikowanych grupami aminowymi, w następnych etapach badań skupiono się wyłącznie na zateżaniu wspomnianych pierwiastków. Na Rys. 31 porównano odzysk jonów Cr(VI) i Se(VI) na membranach: celuloza, celuloza/SiO₂, celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N po 180 minutach wytrząsania próbek. Największy odzysk Cr(VI) sięgający ok. 65% uzyskano dla membrany celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N oraz ok. 55% dla

celuloza/SiO₂/1N w pH 4. Natomiast dla Se(VI) odzysk na poziomie 70% otrzymano dla membrany celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N, a dla celuloza/SiO₂/1N ok. 40% w pH 4. W przypadku membran celuloza oraz celuloza/SiO₂ adsorpcja wspomnianych jonów jest bliska zeru sugerując, że aminowe grupy funkcyjne mają kluczowe znaczenie w adsorpcji tychże pierwiastków. Do dalszych badań nad zateżaniem jonów Cr(VI) jako optymalne pH roztworu wybrano 4. Natomiast w przypadku jonów Se(VI) zdecydowano się na pH 3 pomimo, że przy pH 4 osiągnięto większą adsorpcję. Wybór podyktowany był niską adsorpcją jonów Se(IV) przy pH 3, a więc możliwością przeprowadzenia analizy specjacyjnej.

(a)



(b)



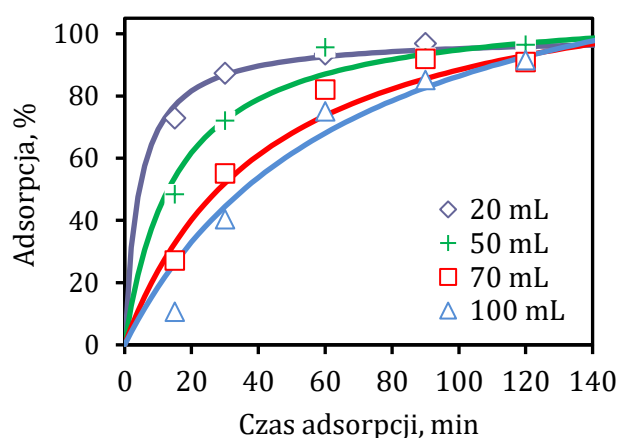
Rys. 31. Adsorpcja (a) jonów Cr(VI) i (b) Se(VI) na membranach: celuloza, celuloza/SiO₂ oraz celuloza/SiO₂/1N, /2N i /3N po 180 minutach wytrząsania próbek (pH 1-10, V=20 mL, czas adsorpcji 180 minut, T=21°C).

6.4.2. Wpływ czasu adsorpcji i objętości próbki

Czas mieszania i objętość próbki mają istotny wpływ na adsorpcję. Możliwość analizy większych objętości, pozwala na otrzymanie wyższych wartości współczynników wzbogacenia, a co za tym idzie uzyskania niższych granic wykrywalności. Można się jednak spodziewać, że większe objętości próbek będą wymagały zastosowania odpowiednio długiego czasu kontaktu adsorbentu z jonami metali.

Membrana celuloza/SiO₂/SH

W pracy przebadano zależność adsorpcji jonów As(III) na membranie celuloza/SiO₂/SH dla objętości próbek: 20, 50, 75 i 100 mL oraz czasu mieszania: 15, 60, 90 i 120 min. Próbki zostały przygotowane w taki sam sposób jak podczas badania pH. Na Rys. 32 zaprezentowano wpływ wspomnianych parametrów na adsorpcję badanego pierwiastka. Jak pokazuje wykres adsorpcja jonów As(III) znacznie wzrasta w początkowej fazie eksperymentu,



Rys. 32. Wpływ czasu mieszania i objętości próbki na adsorpcję jonów As(III) na membranie celuloza/SiO₂/SH (pH 1, V=20-100 mL, czas adsorpcji 15-120 minut, T=21°C, stężenie wprowadzonego pierwiastka 0,1 mg L⁻¹, masa adsorbentu 4,4 mg).

a następnie osiąga stan równowagi. Odzysk sięgający ok. 90% został osiągnięty po 40, 60, 100 i 110 minutach odpowiednio dla objętości próbki 20, 50, 70 i 100 mL. W badaniach nad opracowaniem procedury analitycznej oznaczania i specjacji arsenu przyjęto objętość 50 mL i czas 60 min, jako kompromis uzyskania wysokiego współczynnika wzbogacenia i niskiej granicy wykrywalności. Do opisu kinetyki adsorpcji zastosowano model równania kinetycznego pseudodrugiego rzędu [252], wyrażonego za pomocą wzoru:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (25)$$

gdzie:

q_e – ilość substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbentu w stanie równowagi [mg g⁻¹];

q_t – ilość substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbentu po czasie t [mg g⁻¹];

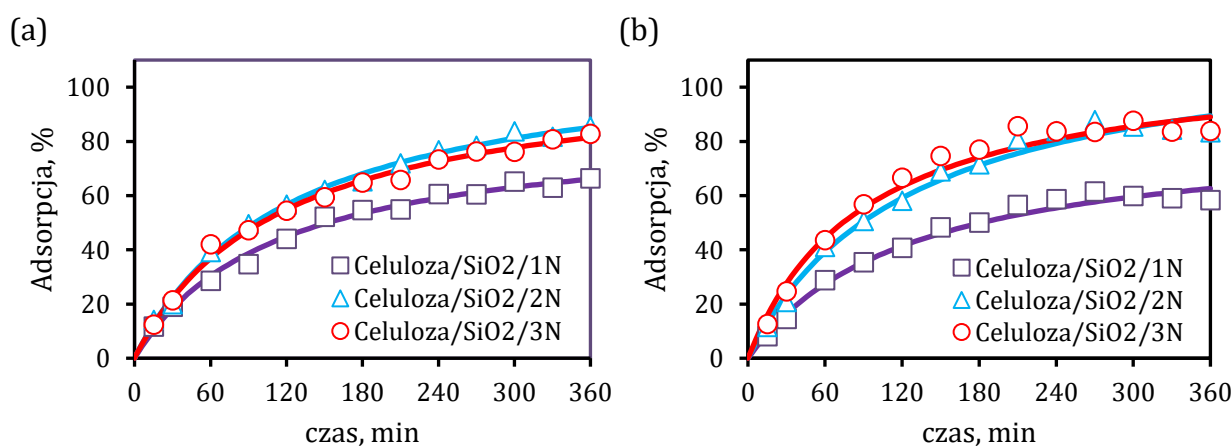
t – czas adsorpcji [min];

k_2 – stała szybkości dla kinetycznego modelu pseudo-drugiego rzędu [$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$].

Zastosowany model kinetyczny wykazuje dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych ($r=0,997$, $q_e=0,49\pm 0,016 \text{ mg g}^{-1}$, $k_2=0,13\pm 0,024 \text{ g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Ponadto wyznaczona eksperymentalnie wartość q_e ($0,45 \text{ mg g}^{-1}$) zgodna jest z obliczoną wartością q_e z modelu kinetycznego pseudodrugiego rzędu ($0,49 \text{ mg g}^{-1}$). Uzyskane dane mogą sugerować, że adsorpcja jonów As(III) na powierzchni membrany oparta jest na chemisorpcji, a więc kompleksowaniu przez grupy tiolowe. W związku z tym, pojemność adsorpcyjna jest proporcjonalna do liczby aktywnych miejsc obecnych na adsorbencie.

Membrany celuloza/SiO₂/1N,2N,3N

Wcześniejsze badania wykazały, że membrany modyfikowane grupami aminowymi charakteryzują się dużym powinowactwem do jonów Cr(VI) i Se(VI). W celu ustalenia optymalnego czasu adsorpcji wspomnianych jonów przebadano w pierwszej kolejności czas wytrząsania próbek w zakresie 15-360 minut dla objętości 20 mL. Na Rys. 33 zaprezentowano odzysk pierwiastków na membranach aminowych w zależności od czasu wytrząsania próbek.



Rys. 33. Wpływ czasu mieszania próbki na adsorpcję (a) jonów Cr(VI) na membranie celuloza/SiO₂/1N,2N,3N oraz (b) jonów Se(VI) na membranie celuloza/SiO₂/1N,2N,3N (pH 3 dla Se, pH 4 dla Cr, V=20 mL, czas adsorpcji 15-360 minut, T=21°C, stężenie wprowadzonego pierwiastka 0,1 mg L⁻¹, masa adsorbentu 6,1 mg).

Badania kinetyczne pokazują, że odzysk Cr(VI) po 300 minutach wytrząsania wynosi ok. 60%, 80% i 75% odpowiednio dla membran celuloza/SiO₂/1N, /2N i /3N. Natomiast odzysk Se(VI) po 240 minutach wynosi ok. 60% dla membrany celuloza/SiO₂/1N oraz 85% dla membran celuloza/SiO₂/2N i /3N. Wyższy procent adsorpcji pierwiastków można

osiągnąć poprzez wydłużenie czasu wytrząsania próbek. Z powodów praktycznych przyjęto czas adsorpcji 300 minut dla chromu i 240 minut dla selenu oraz objętość próbki 20 mL. Błędy wynikające z braku ilościowej adsorpcji analitu kompensowane są podczas kalibracji, ponieważ próbki rzeczywiste przygotowywane są w taki sam sposób jak próbki kalibracyjne. Należy podkreślić, że zastosowanie wielostanowiskowej wytrząsarki orbitalnej pozwala na przygotowanie w tym samym czasie wielu próbek sprawiając, że procedura jest mniej czasochłonna. W Tabeli 8 i 9 przedstawiono parametry modelu równania kinetycznego pseudodrugiego rzędu dla adsorpcji badanych pierwiastków. Biorąc pod uwagę wartości uzyskanych współczynników korelacji ($R=0,976-0,993$), model kinetyczny jest bardzo dobrze dopasowany do danych eksperymentalnych. Ponadto doświadczalna wartość q_e ($0,33 \text{ mg g}^{-1}$) zbliżona jest do wartości q_e obliczonego z modelu. Otrzymane wyniki wskazują, że pojemność adsorpcyjna membran jest proporcjonalna do liczby aktywnych miejsc obecnych na adsorbencie, a więc protonowanych grup aminowych.

Tabela 8. Parametry kinetyczne (model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu) dla adsorpcji jonów Cr(VI) na membranie celuloza/SiO₂/1N, /2N i /3N.

Adsorbent	$q_e, \text{ mg g}^{-1}$	$k_2, \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R
Celuloza/SiO ₂ /1N	0,288±0,009	0,031±0,002	0,9760
Celuloza/SiO ₂ /2N	0,380±0,010	0,022±0,001	0,9858
Celuloza/SiO ₂ /3N	0,358±0,009	0,024±0,001	0,9900

Tabela 9. Parametry kinetyczne (model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu) dla adsorpcji jonów Se(VI) na membranie celuloza/SiO₂/1N, /2N i /3N.

Adsorbent	$q_e, \text{ mg g}^{-1}$	$k_2, \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R
Celuloza/SiO ₂ /1N	0,281±0,013	0,029±0,002	0,9929
Celuloza/SiO ₂ /2N	0,401±0,019	0,020±0,002	0,9929
Celuloza/SiO ₂ /3N	0,372±0,017	0,024±0,003	0,9922

6.4.3. Pojemność sorpcyjna adsorbentu

Określenie pojemności sorpcyjnej dla nowych materiałów dostarcza informacji o możliwościach ich praktycznego zastosowania w izolowaniu i zateżaniu analitów. Do jej wyznaczenia wykorzystuje się modele izoterm adsorpcji. Izotermy wyrażają równowagę ustaloną pomiędzy stężeniem adsorbentu w fazie stałej i ciekłej. Na podstawie ich przebiegu można otrzymać informację o maksymalnej zdolności adsorpcji i powinowactwa analitu

do sorbentu oraz ilości potrzebnej do usunięcia jednostkowej masy zanieczyszczeń w badanych warunkach. W celu opisu równowagi adsorpcyjnej w układzie ciało stałe-ciecz wykorzystano następujące równania izoterm: Freundlicha, Langmuira, Elovicha oraz Temkina.

Model izoterm adsorpcji Langmuira [253, 254]:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (26)$$

gdzie:

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

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

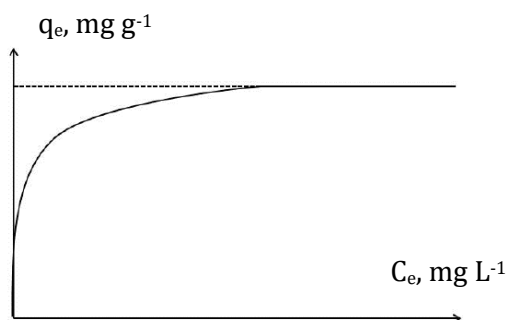
C_e – stężenie równowagowe substancji w roztworze [mg L^{-1}];

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

Model ten charakteryzuje adsorpcję chemiczną, opierając się na następujących założeniach [255]:

- na powierzchni adsorbentu znajdują się tzw. centra aktywne, na których zachodzi proces adsorpcji;
- każde centrum może zaadsorbować tylko jedną cząsteczkę adsorbatu (na powierzchni adsorbentu tworzy się monowarstwa);
- cząsteczki zaadsorbowane nie oddziałują wzajemnie na siebie;
- wszystkie miejsca aktywne są równocenne, a powierzchnia jest jednorodna;
- oddziaływanie między adsorbatem, a adsorbentem powinno być na tyle mocne, aby cząsteczki nie mogły ulegać przemieszczaniu się na powierzchni adsorbentu.

Na Rys. 34 przedstawiono postać graficzną izoterm Langmuira. Z przebiegu krzywej zauważyć można, że w obszarze małych stężeń adsorpcja analitu rośnie proporcjonalnie do stężenia, a następnie osiąga stałą wartość z powodu wysycenia centrów aktywnych adsorbentu. Stałe K_L i q_{max} wyznaczyć można na podstawie danych doświadczalnych oraz



Rys. 34. Izoterma adsorpcji Langmuira.

przekształcając równanie (26) do postaci liniowej:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (27)$$

Gdzie wartość $\frac{1}{q_{max}}$ odpowiada wyrazowi wolnemu równania regresji liniowej (punkt przecięcia z osią rzędnych), a wartość stałej K_L obliczona jest z nachylenia krzywej regresji liniowej $\frac{1}{q_{max}K_L C_e}$, w oparciu o znajomość wartości q_{max} .

W przypadku modelu izotermy Freundlicha do czynienia mamy z adsorpcją fizyczną, a równanie opisujące model jest równaniem empirycznym [256]:

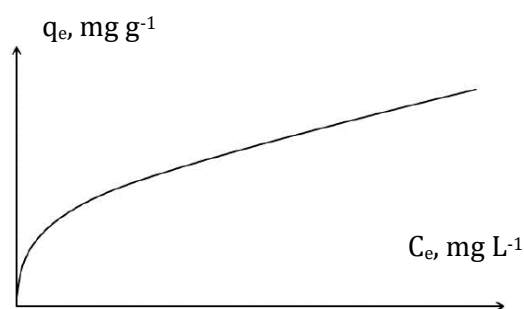
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (28)$$

gdzie:

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

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

Z przebiegu izotermy (Rys. 35) zauważyć można, że wysycenie powierzchni adsorbentu nie następuje. Zaadsorbowane cząstki pierwszej warstwy oddziałują wzajemnie ze sobą oraz z cząstkami tworzącymi kolejne warstwy za pomocą oddziaływań typu Van der Waalsa czy wiązań wodorowych. Możliwe jest wyznaczenie stałych izoterm Freundlicha po przekształceniu równania (28) do postaci liniowej przez obustronne zlogarytmowanie:



Rys. 35. Izoterma adsorpcji Freundlicha.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (29)$$

Otrzymana wartość $\log K_F$ równa jest wyrazowi wolnemu w równaniu regresji liniowej, natomiast wartość $\frac{1}{n}$ odpowiada współczynnikowi kierunkowemu w równaniu.

Równanie definiujące model Elovicha [257] oparte jest na zasadach kinetycznych zakładających, że miejsca adsorpcji wzrastają wykładniczo wraz z adsorpcją, przez co dochodzi do adsorpcji wielowarstwowej:

$$\frac{q_e}{q_{max}} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_{max}}\right) \quad (30)$$

gdzie:

K_E – stała izotermy Elovicha [$L \text{ mg}^{-1}$].

Jeśli adsorpcja jest zgodna z równaniem Elovicha, maksymalną pojemność adsorpcyjną i stałą Elovicha można obliczyć na podstawie współczynnika nachylenia i wyrazu wolnego wykresu $\ln(q_e/C_e)$ versus q_e :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_{max} - \frac{q_e}{q_{max}} \quad (31)$$

Izoterma Temkina zakłada, że ciepło adsorpcji wszystkich cząsteczek w warstwie zmniejsza się liniowo na skutek interakcji adsorbent – adsorbat, a adsorpcja charakteryzuje się równomiernym rozkładem energii wiązania. Model Temkina opisuje następujące równanie:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 C_e \quad (32)$$

gdzie:

θ – pokrycie powierzchni adsorbentu;

R – uniwersalna stała gazowa [$\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$];

T – temperatura [K];

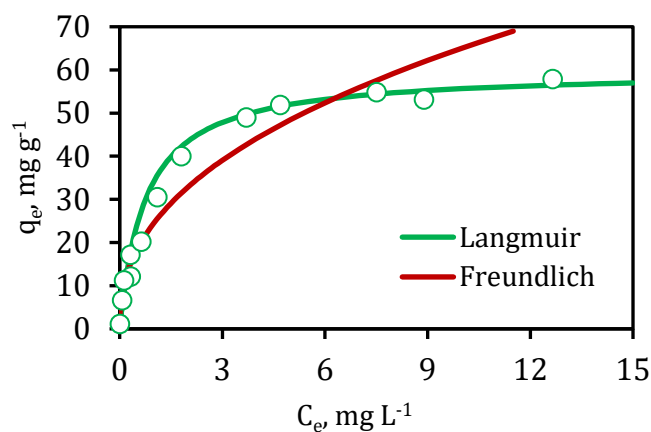
ΔQ – zmiana energii adsorpcji [kJ mol^{-1}];

K_0 – stała izotermy Temkina [$L \text{ mg}^{-1}$].

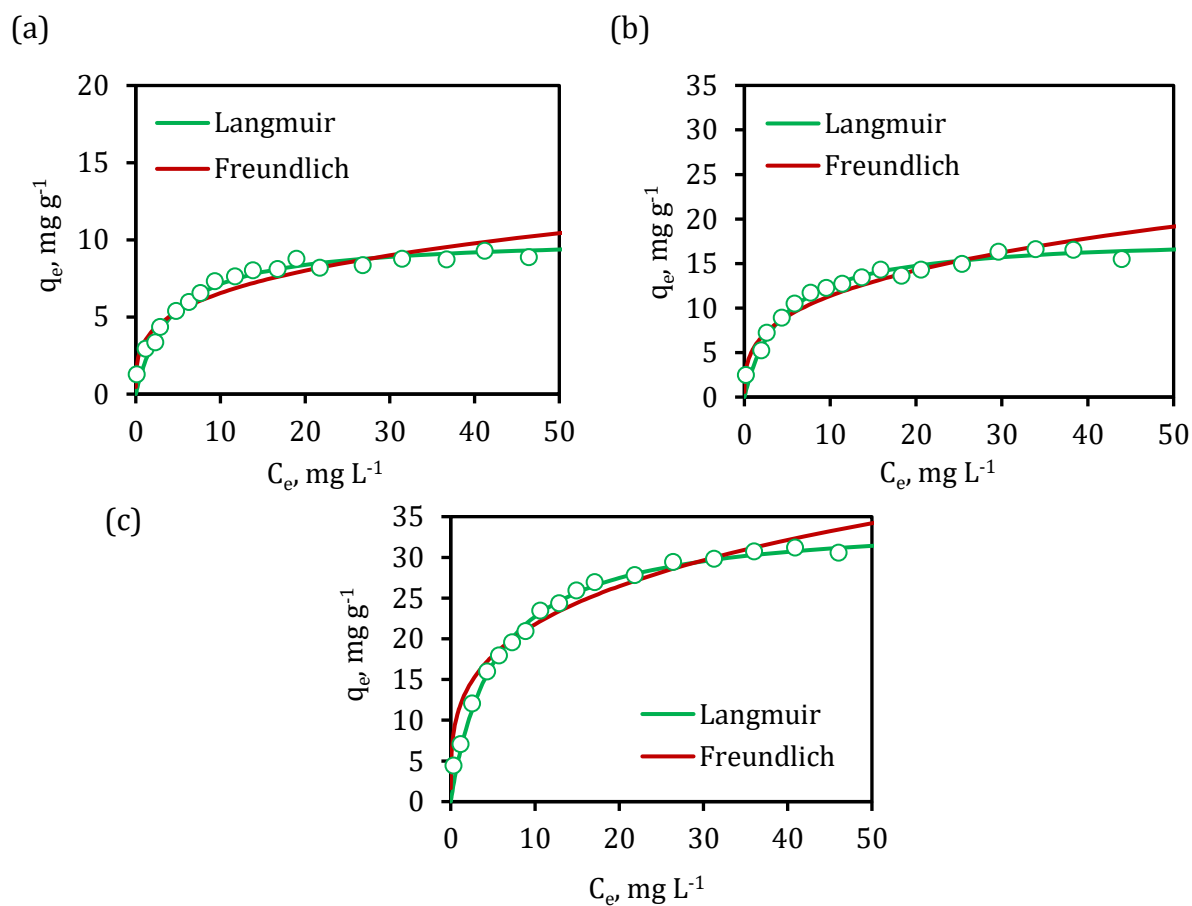
Jeśli adsorpcja jest zgodna z równaniem Temkina, zmiana energia adsorpcji i stała równowagi Temkina mogą być obliczone na podstawie współczynnika nachylenia i wyrazu wolnego wykresu θ versus $\ln C_e$:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (33)$$

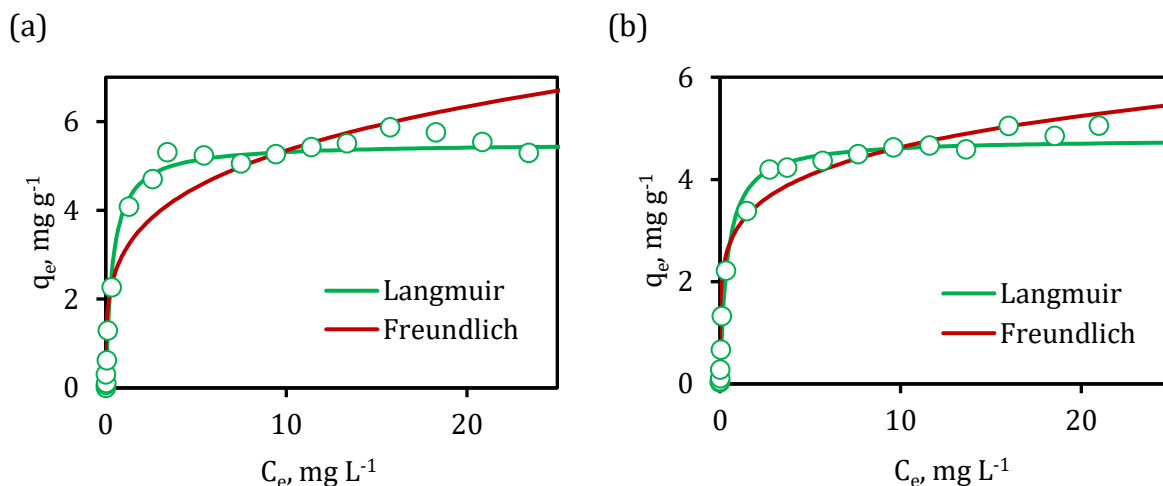
W Tabeli 10 przedstawiono wyznaczone parametry dla modeli izoterm. Natomiast na Rys. 36-38 zaprezentowano izotermy adsorpcji Langmuira i Freundlicha dla badanych pierwiastków adsorbowanych na modyfikowanych membranach.



Rys. 36. Izoterma Langmuira i Freundlicha dla jonów As(III) adsorbowanych na membranie celuloza/SiO₂/SH (pH 1, V=50 mL, czas adsorpcji 60 minut, T=21°C).



Rys. 37. Izoterma Langmuira i Freundlicha dla jonów Cr(VI) adsorbowanych na membranie: (a) celuloza/SiO₂/1N, (b) celuloza/SiO₂/2N i (c) celuloza/SiO₂/3N (pH 4, V=20 mL, czas adsorpcji 300 minut, T=21°C).



Rys. 38. Izoterma Langmuira i Freundlicha dla jonów Se(VI) adsorbowanych na membranie: (a) celuloza/SiO₂/2N, (b) i celuloza/SiO₂/3N (pH 3, V=20 mL, czas adsorpcji 240 minut, T=21°C).

Tabela 10. Wyznaczone parametry modeli izoterm adsorpcji Langmuira, Freundlicha, Temkina i Elvicha dla jonów As(III) adsorbowanych na membranie celuloza/SiO₂/SH, jonów Cr(VI) adsorbowanych na membranie celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N oraz jonów Se(VI) adsorbowanych na membranie celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N

			As(III)		Cr(VI)		Se(VI)	
			SiO ₂ /SH	SiO ₂ /1N	SiO ₂ /2N	SiO ₂ /3N	SiO ₂ /2N	SiO ₂ /3N
Langmuir	q_{max}	mg g ⁻¹	59,8	10,2	18,1	34,7	5,9	4,7
	K_L	L mg ⁻¹	1,33	0,23	0,22	0,19	2,03	3,48
	R^2		0,9958	0,9839	0,9833	0,9922	0,9862	0,9938
Freundlich	K_F	mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹	24,5	3,4	5,4	11,4	2,6	2,4
	n		2,36	3,46	3,08	3,56	3,05	3,45
	R^2		0,9507	0,8731	0,9086	0,9494	0,8713	0,9047
Temkin	ΔQ	kJ mol ⁻¹	13,3	13,9	12,8	12,9	16,6	16,3
	K_o	L mg ⁻¹	16,15	4,39	3,11	2,84	48,70	69,41
	R^2		0,9654	0,9281	0,9635	0,9739	0,9538	0,9797
Elovich	q_{max}	mg g ⁻¹	21,02	2,86	5,50	9,62	1,42	1,04
	K_e	L mg ⁻¹	4,94	2,46	1,80	2,25	19,48	41,99
	R^2		0,9227	0,8336	0,8934	0,9392	0,8620	0,9356

Na podstawie uzyskanych wyników zauważyć można, że w porównaniu do pozostałych modeli izoterma Langmuira jest najlepiej dopasowana do danych eksperymentalnych. Wysokie wartości współczynników korelacji bliskie jedności informują, że proces adsorpcji badanych jonów na powierzchni zsyntezowanych adsorbentów ma charakter jednowarstwowy, oparty na oddziaływaniach chemicznych. Ponadto maksymalna pojemność sorpcyjna membran modyfikowanych aminoorganosilanami wzrasta w następującej kolejności: /1N < /2N < /3N co sugeruje, że pojemność sorpcyjna jest proporcjonalna do liczby protonowanych grup aminowych na powierzchni adsorbentu. Dopasowanie modeli Freundlicha i Elovicha zakładających adsorpcję wielowarstwową do danych

eksperymentalnych jest znacznie gorsze. Co więcej q_{max} obliczone na podstawie modelu Elovicha jest znacząco niedoszacowana. Dodatnia zmiana energii adsorpcji $\Delta Q = -\Delta H$ jonów As(III), Cr(VI) i Se(VI) na wszystkich rodzajach membran obliczona z modelu Temkina wskazuje, że proces adsorpcji jest egzotermiczny.

W Tabelach 11-13 porównano zdolności adsorpcyjne materiałów wykorzystywanych do oznaczania As(III), Cr(VI) i Se(VI), opublikowanych w ostatnich latach. Zauważyć można, że membrana celuloza/SiO₂/SH charakteryzuje się dobrą pojemnością adsorpcyjną dla jonów As(III). W przypadku adsorpcji jonów Cr(VI), membrana celuloza/SiO₂/3N o największej pojemności adsorpcyjnej satysfakcjonująco prezentuje się na tle przedstawionych adsorbentów. Z kolei podczas badań nad pojemnością sorpcyjną w stosunku do jonów Se(VI) okazało się, że membrany celuloza/SiO₂/2N i /3N posiadają zbliżoną oraz niską pojemność sorpcyjną wobec jonów Se(VI), jak również dużą wrażliwość na siłę jonową (rozdział 6.4.4). W związku z tym nie kontynuowano dalszych badań nad membraną celuloza/SiO₂/1N pod kątem adsorpcji jonów Se(VI).

Tabela 11. Porównanie pojemności sorpcyjnej różnych adsorbentów w stosunku do jonów As(III).

Adsorbent	q_{max} , mg g ⁻¹	Literatura
RGO/Fe ₃ O ₄ ^a	10,2-13,1	[258]
RGO/Fe ₃ O ₄ /MnO ₂	14,0	[259]
Ce-CHT/PVA ^b	18,2	[260]
AN/MA/IA/nZVI ^c	46,4	[261]
MP-AAP (-NH ₂ , -SH) ^d	2,7	[247]
ACF ^e	2,1-8,7	[262]
Fe/Cu	19,7	[263]
As ³⁺ -IPs ^f	106,3	[264]
ZrO(OH) ₂ /CNTs ^g	78,2	[265]
NPs ^h	49,1	[266]
membrana celuloza/SiO ₂ /SH	60,0	własne

^aRGO/Fe₃O₄ – kompozyt zredukowanego tlenek grafenu i nanocząstek magnetytu, ^bCe-CHT/PVA – kompozytowe nanowłókna chitazon/alkohol poliwinylowy z przyłączonym cezem, ^cAN/MA/IA/nZVI – zero walencyjne żelazo (nZVI) unieruchomione na membranie poli[akrylonitrile-co-(methylacrylate)-co-(itaconic acid)], ^dMP-AAP – difunkcjonalizowana (-NH₂, -SH) mezoporowata krzemionka, ^eACF – zmodyfikowane włókna węglowe, ^fAs³⁺-IPs – polimer z nadrukiem jonów As³⁺, ^gZrO(OH)₂/CNTs – nanorurki węglowe powlekane uwodnionym tlenkiem cyrkonu, ^hNPs – nanocząstki ferrytu manganu.

Tabela 12. Porównanie pojemności sorpcyjnej różnych adsorbentów w stosunku do jonów Cr(VI).

Adsorbent	q_{\max} , mg g ⁻¹	Literatura
GO-1N,-2N,-3N ^a	13,3, 15,1, 14,3	[195]
Fe ₃ O ₄ @MnO ₂ ,Al ₂ O ₃	30,1	[267]
MCM-41 ^b	111,1	[268]
PANI-Fe ₃ O ₄ ^c	54,0	[269]
NH ₂ -UVM-7 ^d	172,0	[270]
A-M-SMNPs ^e	33,0	[271]
Fe ₃ O ₄ @GO	16,4	[272]
MWCNTs	9,8	[273]
UiO-66-NH ₂ MOFs ^f	25,9	[274]
nano UiO-66-NH ₂	32,4	[275]
CFMS ^g	56,7	[276]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @IDA ^h	2,9	[277]
celuloza/SiO ₂ /1N	10,2	własne
celuloza/SiO ₂ /2N	18,1	własne
celuloza/SiO ₂ /3N	34,7	własne

^aGO-1N,-2N,-3N – tlenek grafenu modyfikowany grupami aminowymi, ^bMCM-41 – mezoporowata krzemionka modyfikowana grupami aminowymi, ^cPANI-Fe₃O₄ – tlenek żelaza(III) modyfikowany polianiliną; ^dNH₂-UVM-7 – bimodalne mezoporowate nanocząsteczki SiO₂ funkcjonalizowane grupami aminowymi, ^eA-M-SMNPs – mezoporowate nanocząstki magnetyczne SiO₂ modyfikowane APTES, ^fMOFs – szkielet metaloorganiczny na bazie cyrkonu, ^gCFMS – mezoporowata krzemionka funkcjonalizowana grupami karboksylowymi, ^hFe₃O₄@SiO₂@IDA – magnetyczne nanocząstki funkcjonalizowane kwasem iminodioctowym.

Tabela 13. Porównanie pojemności sorpcyjnej różnych adsorbentów w stosunku do jonów Se(VI).

Adsorbent	q_{\max} , mg g ⁻¹	Literatura
nano MgO	10,28	[278]
nano TiO ₂	11,7	[279]
ZnO/CA NC ^a	160,5	[280]
MOFs	85	[281]
PAA-MGO ^b	83,7	[282]
Mg-AL LDH ^c	103	[283]
AICB ^d	20,13	[284]
celuloza/SiO ₂ /2N	5,9	własne
celuloza/SiO ₂ /3N	4,7	własne

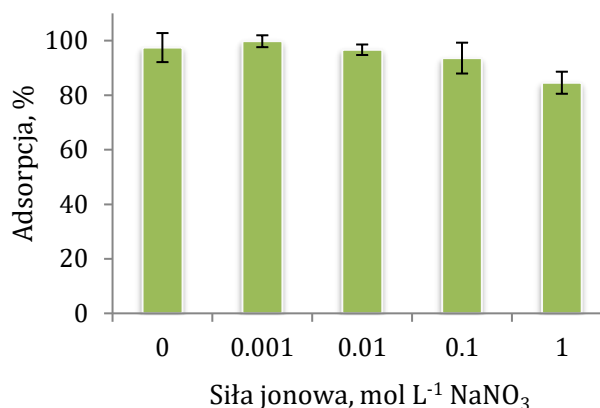
^aZnO/CA NC – nanokompozyt octanu celulozy funkcjonalizowany tlenkiem cynku, ^bPAA-MGO – magnetyczny tlenek grafenu modyfikowany poli(alliloamina), ^cMg-AL LDH – podwójna warstwa wodorotlenku Mg-Al, ^dAICB – cząsteczki chitozanu impregnowane tlenkiem glinu.

6.4.4. Siła jonowa, jony obce

Siła jonowa determinując współczynniki aktywności jonów, a tym samym ograniczając ich transfer z roztworu na adsorbent może znacząco wpływać na adsorpcję jonów metali. Ponadto centra aktywne obecne na powierzchni membrany mogą być

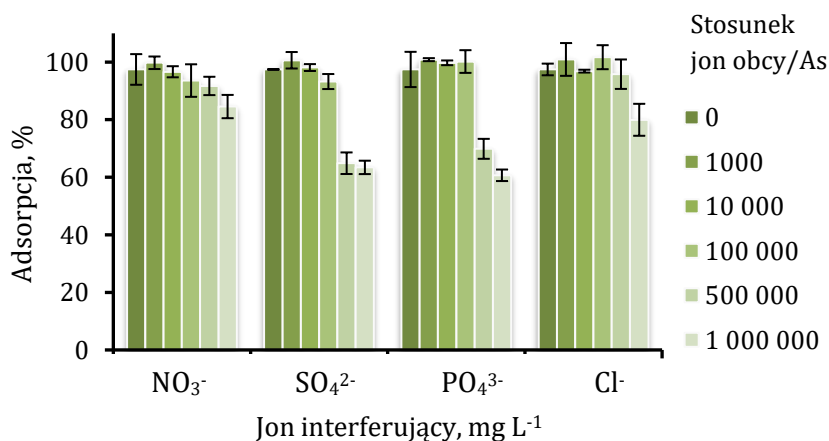
zajmowane przez obce jony w roztworze. Dlatego też sprawdzono wpływ siły jonowej (0,001-1 mol L⁻¹ NaNO₃) oraz jonów obcych (NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Cl⁻) na adsorpcję badanych pierwiastków na modyfikowanych membranach.

Na Rys. 39 przedstawiono wpływ siły jonowej na adsorpcję jonów As(III) na membranie celuloza/SiO₂/SH. Zauważyć można, że odzysk arsenianów pozostaje stały i nieznacznie maleje w wysokiej sile jonowej (1 mol L⁻¹ NaNO₃). Badania wpływu pH na adsorpcję z wykorzystaniem membran tiolowych pokazały, że odzysk kationów (Pb(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(III)) oraz anionów (chromiany, seleniny



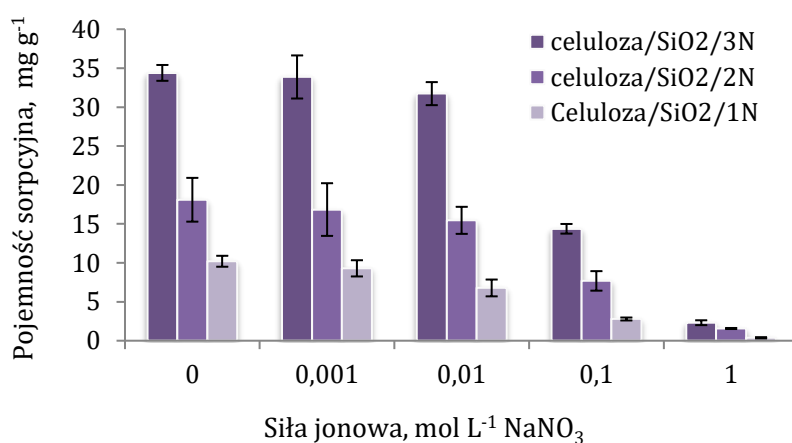
Rys. 39. Wpływ siły jonowej na adsorpcję As(III) na membranie celuloza/SiO₂/SH (pH 1, V=50 mL, czas adsorpcji 60 minut, T=21°C).

i seleniany) jest bardzo niski w zakresie pH 1-3. Związku z tym miejsca aktywne na sorbencje nie są zajmowane przez inne formy kationowe lub anionowe w pH 1. Jednak niektóre aniony obecne w naturalnych wodach, w bardzo wysokich stężeniach mogą zmniejszać właściwości adsorpcyjne membran ze względu na konkurencyjność o centra aktywne. Jak pokazuje Rys. 40, 100 000-krotny nadmiar PO₄³⁻ i SO₄²⁻ oraz 500 000-krotny nadmiar Cl⁻ i NO₃⁻ nie wpływa w znacznym stopniu na adsorpcję jonów As(III) (tj. 15 g L⁻¹ Na₂HPO₄ lub Na₂SO₄, 83 g L⁻¹ NaCl, 74 g L⁻¹ NaNO₃). Metoda zatężania jonów arsenu odznacza się więc małym wpływem matrycy próbki oraz bardzo wysoką tolerancją na obecność innych jonów w próbkach wód, w tym w wodzie o wysokim zasoleniu np. wodzie morskiej.

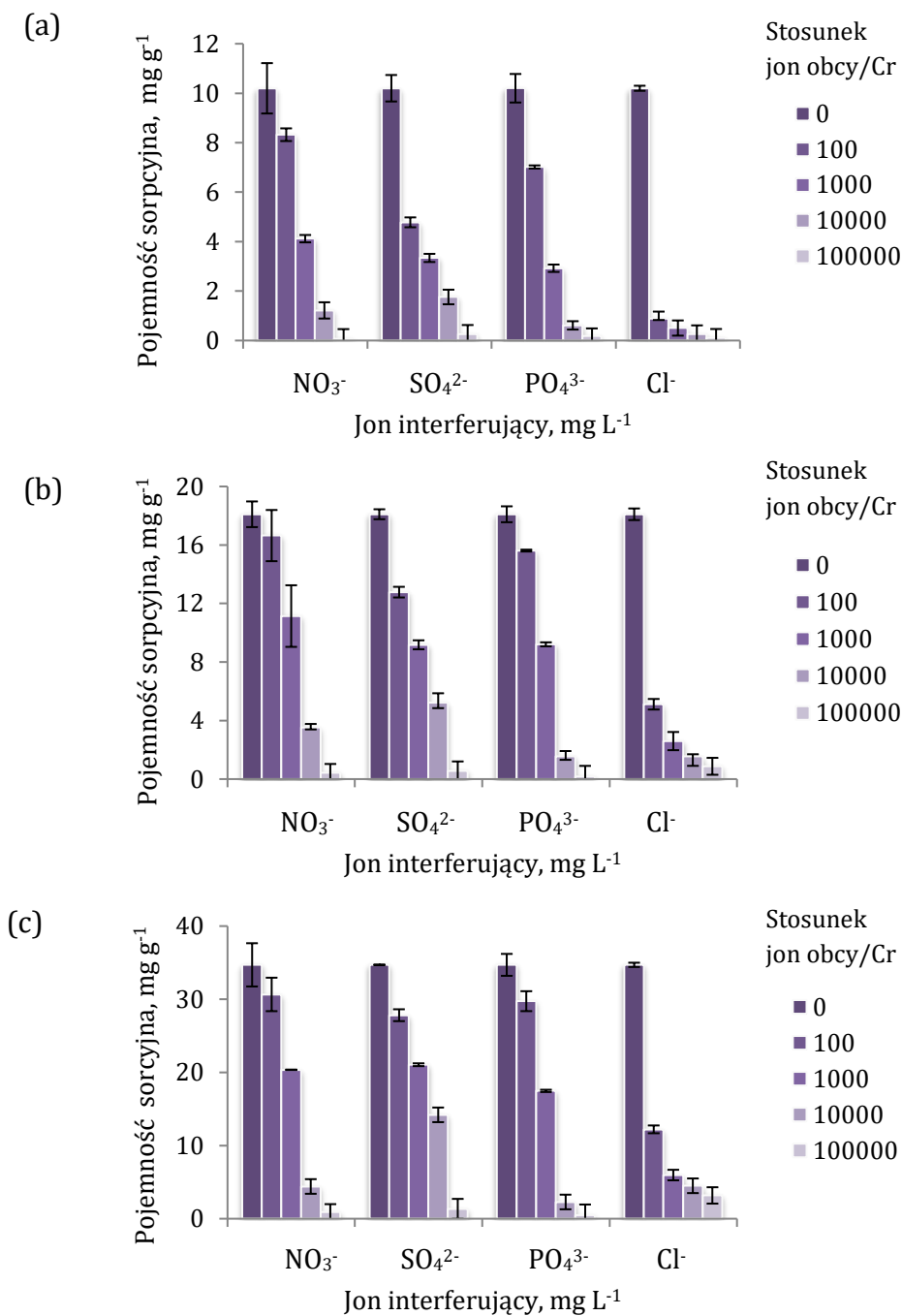


Rys. 40. Wpływ jonów obcych na adsorpcję As(III) na membranie celuloza/SiO₂/SH (pH 1, V=50 mL, czas adsorpcji 60 minut, T=21°C).

Na Rys. 41 przedstawiono wpływ siły jonowej na adsorpcję jonów Cr(VI) na membranach celuloza/SiO₂/1N, /2N i /3N. Na podstawie analizy wykresu można stwierdzić, że pojemność sorpcyjna membran powoli maleje przy niskiej sile jonowej (<0,01 mola L⁻¹ NaNO₃). Natomiast przy stężeniu 0,1 mola L⁻¹ NaNO₃ pojemność sorpcyjna zmniejsza się o połowę. Ze względu na dodatnio naładowaną powierzchnię adsorbentu w środowisku kwasowym, możliwa jest adsorpcja różnych anionów występujących w naturalnych wodach. Jak pokazuje Rys. 42 nawet 100-krotny nadmiar PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ i NO₃⁻ wpływa na zmniejszenie pojemności sorpcyjnej wszystkich trzech membran. Związku z tym podczas badań próbek rzeczywistych należy mieć na uwadze dużą konkurencyjność anionów z analitem o miejsca aktywne na membranach. Dużo większy wpływ siły jonowej oraz jonów obcych na adsorpcję jonów Cr(VI) na membranach modyfikowanych grupami aminowymi wynika z charakteru oddziaływań pomiędzy jonami, a adsorbentem (oparte na przyciąganiu elektrostatycznym). W przypadku adsorpcji jonów As(III) na membranach modyfikowanych grupami tiolowymi, oddziaływania miały charakter kowalencyjny (specyficzny), a więc wpływ siły jonowej i jonów obcych był dużo mniejszy.

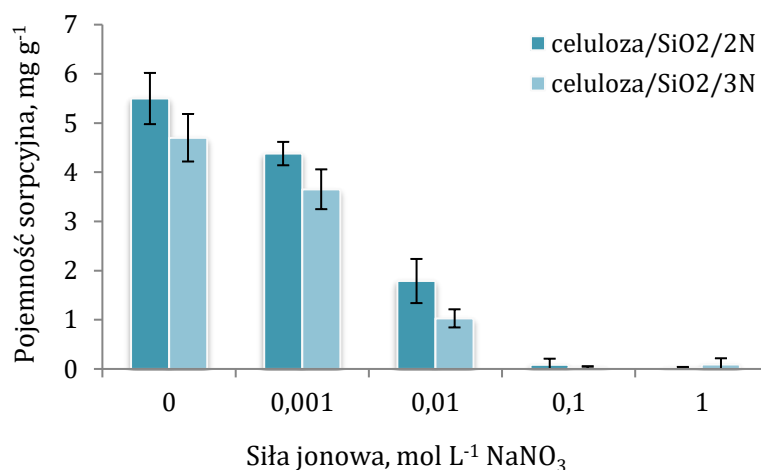


Rys. 41. Wpływ siły jonowej na pojemność sorpcyjną membran celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N podczas adsorpcji jonów Cr(VI) (pH 4, V=20 mL, czas adsorpcji 300 minut, T=21°C).



Rys. 42. Wpływ jonów obcych na pojemność sorpcyjną membranach (a) celuloza/SiO₂/1N, (b) celuloza/SiO₂/2N i (c) celuloza/SiO₂/3N podczas adsorpcji jonów Cr(VI) (pH 4, V=20 mL, czas adsorpcji 300 minut, T=21°C).

W przypadku adsorpcji jonów Se(VI) na membranach celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N obserwowany jest znaczący wpływ siły jonowej. Z wykresu (Rys. 43) zauważyć można, że nawet przy 0,001 mol L⁻¹ NaNO₃ pojemność sorpcyjna membran znacznie zmniejsza się. Badania próbek wód rzeczywistych pokazały, że obecność anionów w naturalnej wodzie ma negatywny wpływ na odzysk Se(VI). Dlatego też w dalszych badaniach zaniechano opracowania procedur analitycznych zateżenia jonów Se(VI) na modyfikowanych membranach.



Rys. 43. Wpływ siły jonowej na pojemność sorpcyjną membranach celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N podczas adsorpcji jonów Se(VI) (pH 3, V=20 mL, czas adsorpcji 240 minut, T=21°C).

6.5. Opracowanie procedur analitycznych

W niniejszej pracy opracowano procedury analityczne umożliwiające zateżanie jonów As(III) i Cr(VI) w próbkach wód rzeczywistych, z wykorzystaniem zsyntezowanych membran krzemionkowo-celulozowych oraz oznaczaniem ich za pomocą spektrometrii EDXRF.

6.5.1. Opis procedury analitycznej

Membrana celuloza/SiO₂/SH wykazuje selektywne właściwości adsorpcyjne względem jonów As(III). Związku z tym adsorbent ten zastosowano do oznaczania arsenu w próbkach wód. Proces zateżania jonów As(III) na membranie celuloza/SiO₂/SH przeprowadzono w następujący sposób: do 50 mL roztworu o pH 1 wprowadzono 5 mm membranę celuloza/SiO₂/SH i wytrząsano próbkę przez 60 min. Następnie membranę zaadsorbowanym analitem wysuszone i umieszczano między dwiema foliami mylarowymi (firmy Chemplex Industries, Inc.) o grubości 3,6 μm, po czym przeprowadzono pomiar EDXRF.

Membrany celuloza/SiO₂/1N,2N,3N wykazują selektywne właściwości adsorpcyjne względem jonów Cr(VI). Dlatego też adsorbent ten wykorzystano do oznaczania chromu w próbkach wód. Procedura zatężania jonów Cr(VI) na membranach celuloza/SiO₂/1N, /2N, /3N jest następująca: do 20 mL roztworu o pH 4 wprowadzono 5 mm membranę celuloza/SiO₂/1N lub /2N lub /3N i wytrząsano próbkę przez 300 min. Po wysuszeniu membrany zaadsorbowanym analitem umieszczono w kasetach z naciągniętą folią mylarową o grubości 3,6 μm i mierzono bezpośrednio za pomocą EDXRF.

Należy zaznaczyć, że średnica używanych membran jest dopasowana do średnicy wiązki padającego promieniowania lampy rentgenowskiej (5,9 mm). Dzięki temu możliwe jest wzbudzenie wszystkich atomów analitu zaadsorbowanych na powierzchni adsorbentu, tym samym zapewniając wysoką czułość oznaczeń.

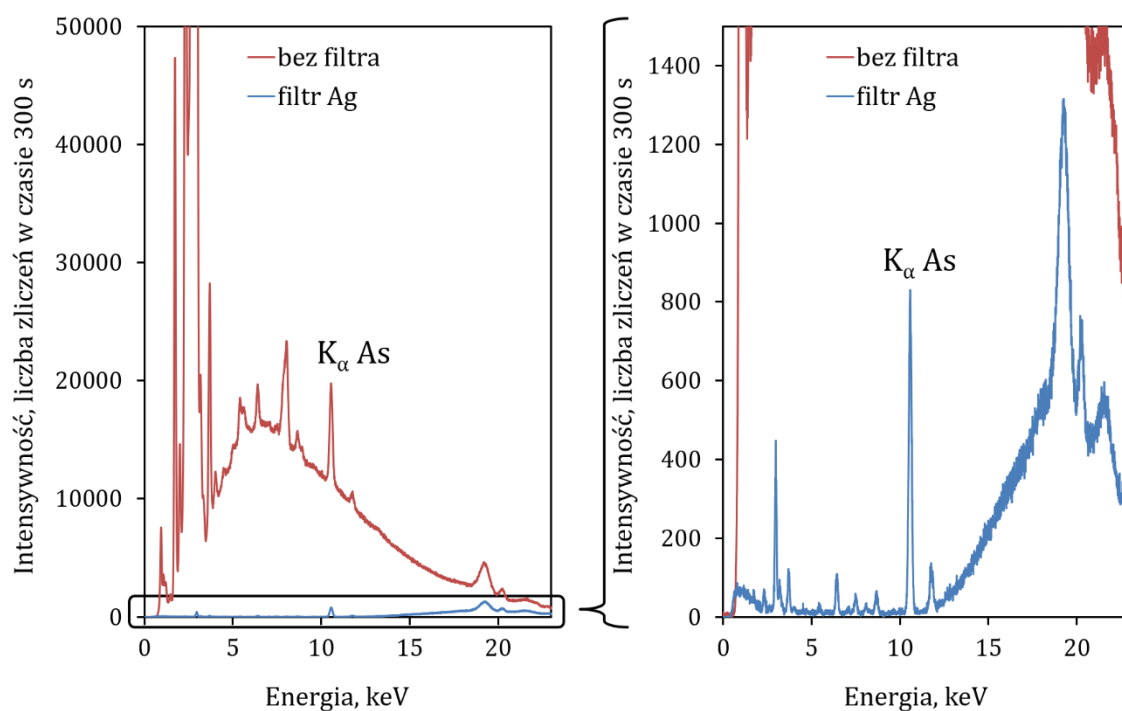
6.5.2. Warunki pomiarowe

Wybór linii analitycznych oznaczanych pierwiastków w głównej mierze podyktowany jest brakiem koincydencji oraz ich czułością. W pracy wybrano następujące linie widmowe: K_α As o energii 10,54 keV oraz K_α Cr o energii 5,41 keV. W obu przypadkach mogą wystąpić koincydencje (dla As linia L_α Pb 10,55 keV, a dla Cr linia K_β V 5,43 keV), jednakże nie powinny one wpływać na wyniki oznaczeń. Wynika to z niewielkiej zawartości V w próbkach wód oraz braku adsorpcji Pb przy pH 1. Związku z tym intensywność linii K_β V i L_α Pb jest nieznacząca. Zasadniczy wpływ na czułość linii w pomiarze EDXRF mają również warunki wzbudzenia: napięcie i natężenie prądu lampy rentgenowskiej oraz filtry promieniowania (silnie pochłaniające określony zakres promieniowania ciągłego). Na Rys. 44-47 zaprezentowano widma membrany tiolowej i aminowej zaadsorbowanym analitem, uzyskane przy różnych napięciach i natężeniach prądu lampy z zastosowaniem filtrów promieniowania, w które wyposażony jest spektrometr EDXRF (100 μm Ag, 7 μm Ti, 50 μm Al, 200 μm Al). W Tabeli 14 przedstawiono wartości stosunku sygnału analitu do tła (obliczone na podstawie liczby zliczeń impulsów w czasie 300 s), otrzymane przy różnych kombinacjach warunków wzbudzenia. Najwyższe wartości, a tym samym najlepiej dobrane warunki pomiarowe osiągnięto dla:

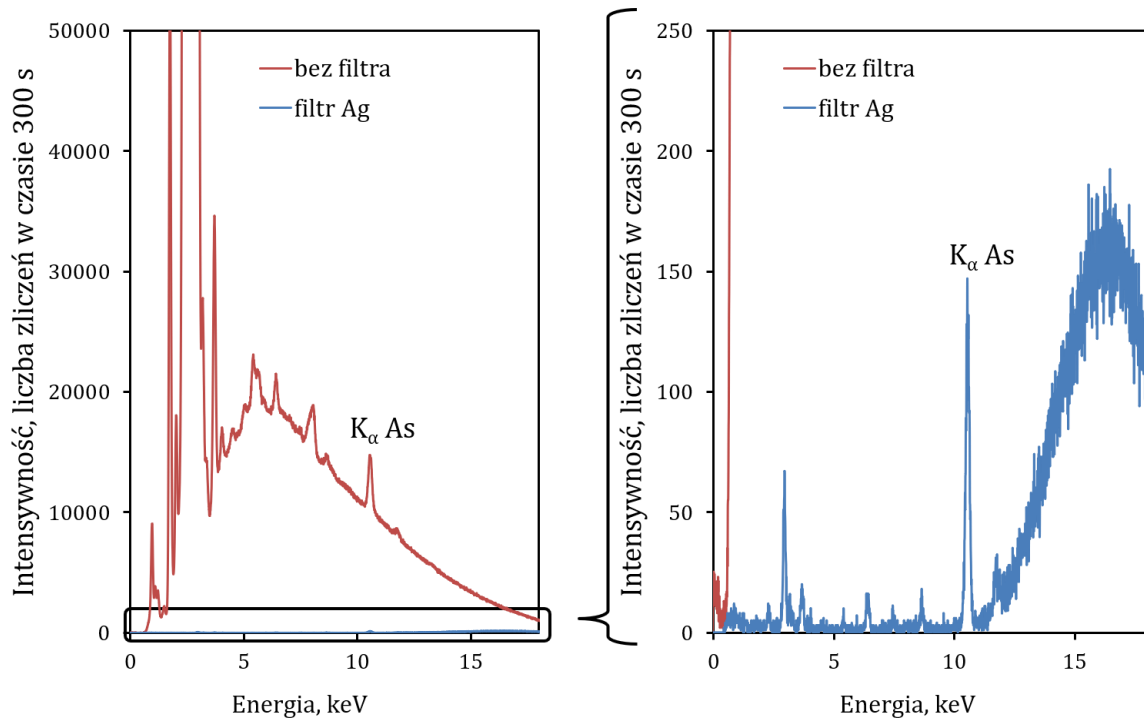
- 30 kV, 300 μA, filt 100 μm Ag – oznaczanie As(III),
- 20 kV, 450 μA, filtr 200 μm Al – oznaczanie Cr(VI).

Tabela 14. Porównanie stosunku sygnału analitu do tła przy zastosowaniu różnych warunków pracy lampy XRF i filtrów promieniowania.

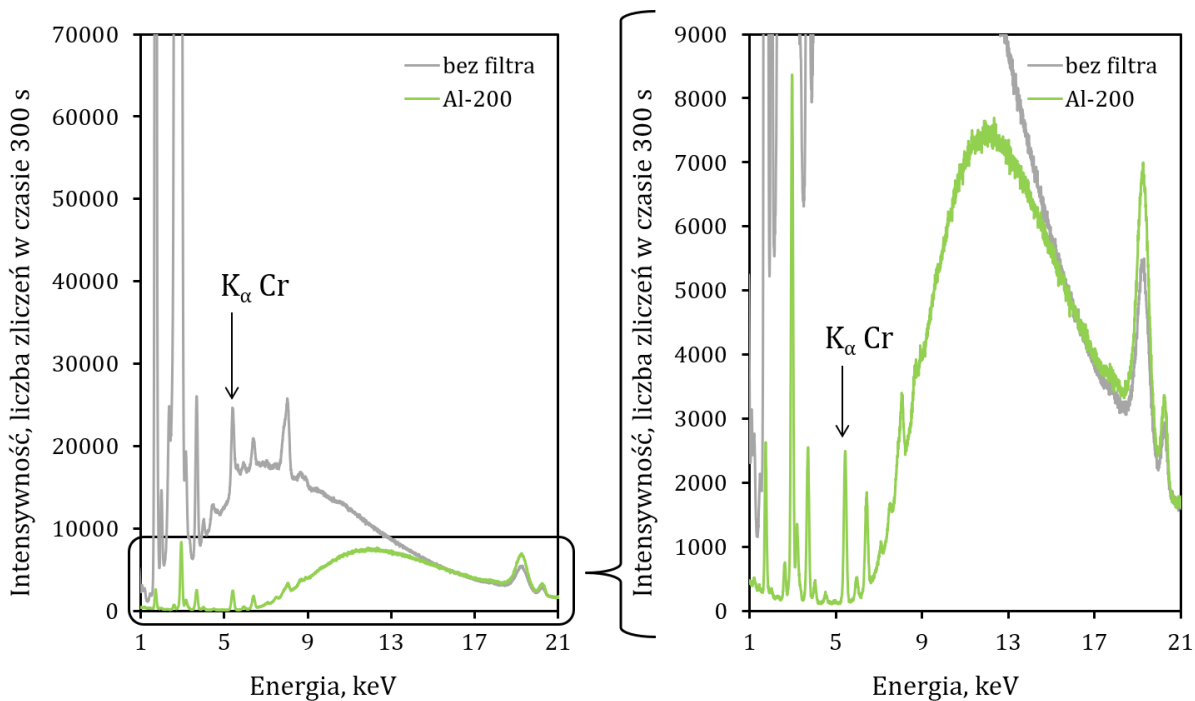
Napięcie lampy, kV	Natężenie prądu lampy, μ A	Filtr promieniowania	Sygnał/Tło	
			As	Cr
30	300	Brak	1,13	1,13
		100 μ m Ag	54,3	8,73
		7 μ m Ti	1,30	2,11
		50 μ m Al	1,30	2,25
		200 μ m Al	1,83	11,8
20	450	Brak	0,94	1,03
		100 μ m Ag	20,1	5,65
		7 μ m Ti	1,04	1,73
		50 μ m Al	1,05	1,85
		200 μ m Al	1,33	13,1



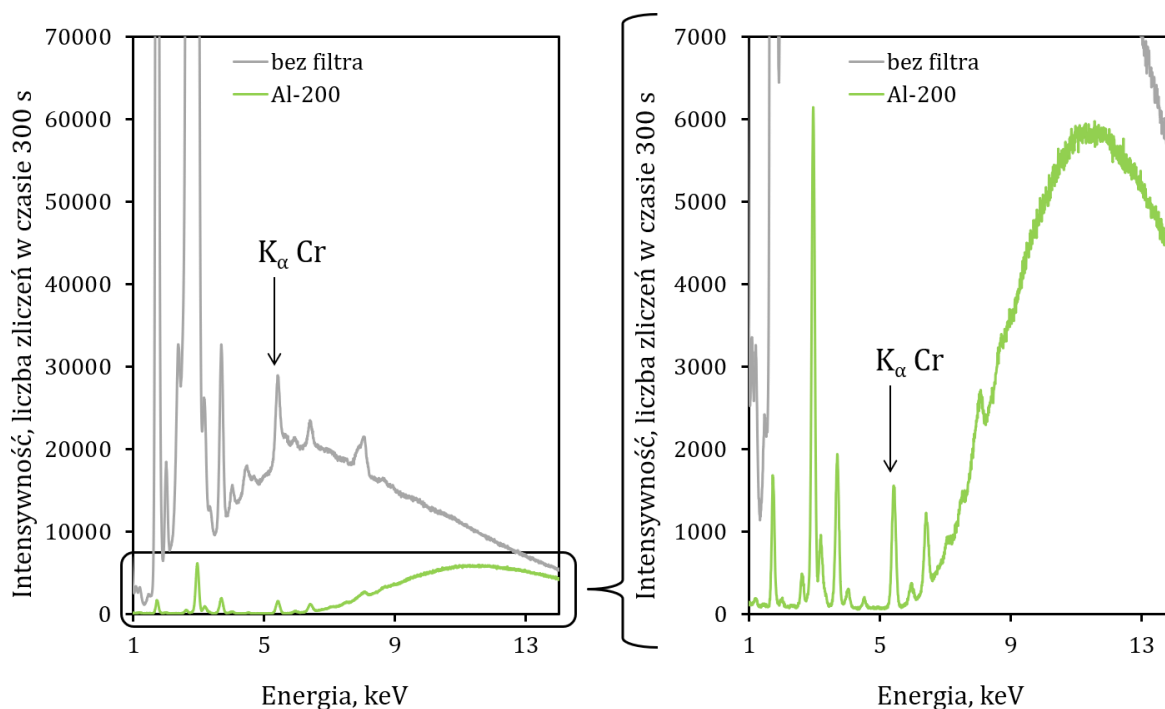
Rys. 44. Widmo EDXRF (napięcie lampy 30 kV, natężenie lampy 300 μ A) membrany celuloza/SiO₂/SH zmierzonej bez użycia filtra i z użyciem filtra 100 μ m Ag.



Rys. 45. Widmo EDXRF (napięcie lampy 20 kV, natężenie lampy 450 μ A) membrany celuloza/SiO₂/SH zmierzonej bez użycia filtra i z użyciem filtra 100 μ m Ag.

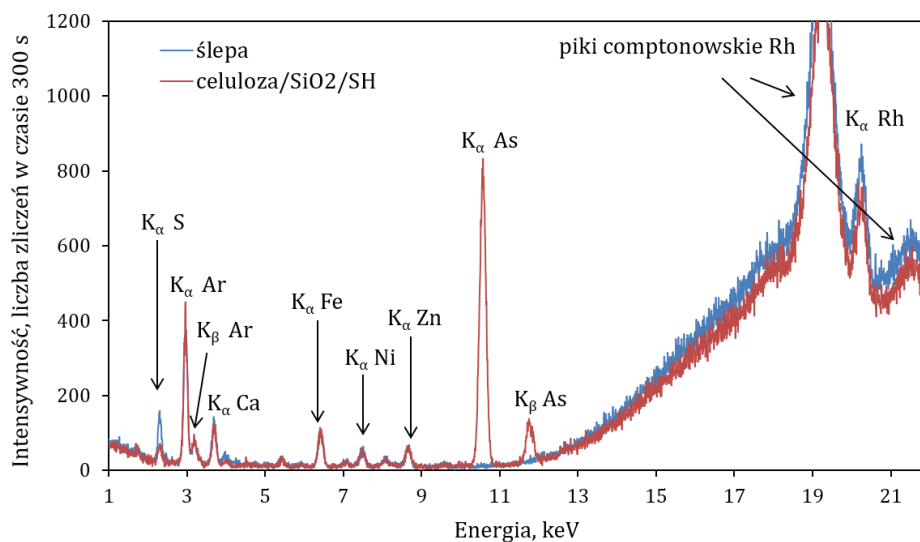


Rys. 46. Widmo EDXRF (napięcie lampy 30 kV, natężenie lampy 300 μ A) membrany celuloza/SiO₂/3N zmierzonej bez użycia filtra i z użyciem filtra 200 μ m Al.

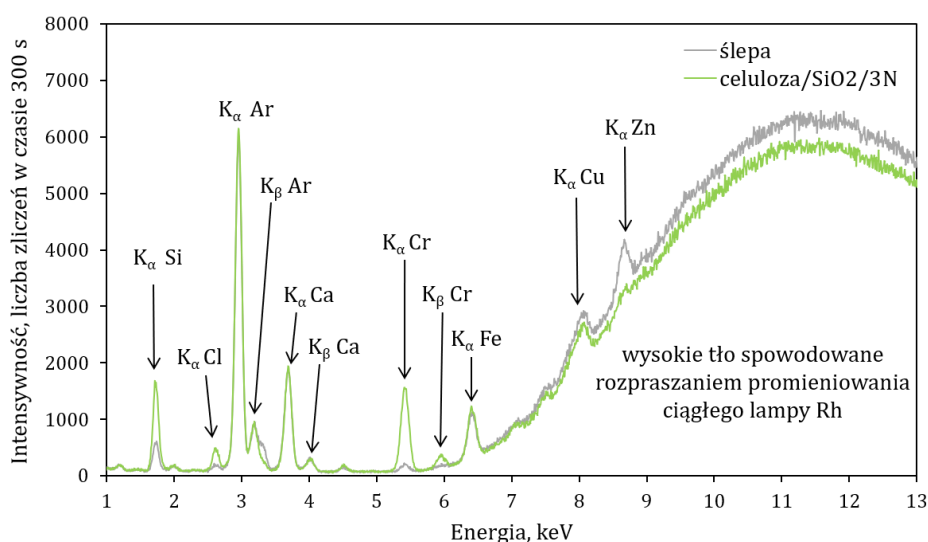


Rys. 47. Widmo EDXRF (napięcie lampy 20 kV, natężenie lampy 450 μ A) membrany celuloza/SiO₂/3N zmierzonej bez użycia filtra i z użyciem filtra 200 μ m Al.

Na Rys. 48 i 49 przedstawiono widma uzyskane przy zastosowaniu optymalnych warunków pomiarowych. Zauważyć można charakterystyczne linie K_α i K_β wzbudzanych pierwiastków wchodzących w skład matrycy (Si – pochodzący od użytych silanów, S – jeśli dotyczy membrany tiolowej) jak i folii mylarowej (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn), oznaczanego analitu (Cr lub As) oraz Ar (K_α 2,96 keV) zawartego w powietrzu. Ponadto widoczne są również piki powstałe od rozproszenia koherentnego promieniowania charakterystycznego lampy rodowej (L_α 2,70 keV, K_α 20,21 keV, K_β 22,72 keV) i rozpraszania niekoherentnego, tzw. piki Comptonowskie przy 19,0 keV oraz 21,2 keV, których położenie jest zależne od geometrii pomiaru.



Rys. 48. Widmo membrany celuloza/SiO₂/SH (napięcie lampy 30 kV, natężenie lampy 300 μA, filtr 100μ Ag) z adsorbowanym analitem.



Rys. 49. Widmo membrany celuloza/SiO₂/3N (napięcie lampy 20 kV, natężenie lampy 450 μA, filtr 200 μm Al) z adsorbowanym analitem.

6.5.3. Grubość warstwy krytycznej (metoda E-T)

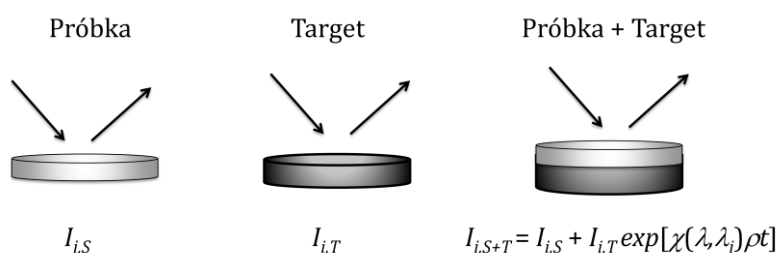
Po adsorpcji jonów membrany mierzono bezpośrednio techniką EDXRF, bez konieczności elucji analitów. Promieniowanie charakterystyczne emitowane przez oznaczane pierwiastki ulega adsorpcji przez pierwiastki wchodzące w skład membran (H, C, O, Si, S lub N). Dlatego też sprawdzono czy badane próbki spełniają tzw. kryterium cienkiej warstwy (rozdział 5.4.3):

$$m < \frac{0,1}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \quad (19)$$

Przedstawione kryterium wynika z zaniedbania efektów absorpcji i założenia liniowej zależności pomiędzy natężeniem promieniowania, a stężeniem pierwiastka (lub jego masą powierzchniową). Założenie linowej zależności oparte jest na przybliżeniu $\exp(-x) \approx 1 - x$, a błąd z nim związany wyraża się wzorem:

$$E(\%) = \frac{\exp[\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t] - [1 - \chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]}{\exp[\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]} * 100\% \quad (34)$$

Jeżeli kryterium (19) jest spełnione, wówczas błędy $E(\%)$ wynikające z zaniedbania absorpcji promieniowania nie przekraczają 0,5%. Przy założeniu większych błędów np. 5 lub 10%, licznik równania przybiera odpowiednio wartości 0,4 lub 0,7. Określenie czy próbki spełniają kryterium próbek cienkich wymaga obliczenia całkowitego współczynnika osłabienia promieniowania $\chi(\lambda, \lambda_i)$, zależnego od składu próbki oraz energii promieniowania wzbudzającego i fluorescencyjnego. W przypadku wzbudzenia lampą rentgenowską emitującą promieniowanie charakterystyczne i ciągłe, konieczny jest wybór tak zwanej energii efektywnej promieniowania wzbudzającego. Zazwyczaj dla uproszczenia zakłada się, że pierwiastki wzbudzane są najintensywniejszą linią lampy np. K_{α} Rh. Przybliżenie takie może być jednak obarczone zbyt dużym błędem, szczególnie gdy promieniowanie ciągłe ma duży wkład we wzbudzenie pierwiastka. Dlatego też w niniejszej pracy wyznaczono eksperymentalnie całkowity współczynnik osłabienia promieniowania $\chi(\lambda, \lambda_i)$, stosując metodę emisyjno-transmisyjną (E-T). Metoda ta polega na pomiarze promieniowania fluorescencyjnego emitowanego z próbki $I_{i,S}$ (w tym przypadku z membrany), z próbki z targetem umieszczonym w pozycji przylegającej bezpośrednio do tylnej części próbki $I_{i,S+T}$ oraz z samego targetu $I_{i,T}$. Na Rys. 50 przedstawiono sposób pomiaru metodą E-T.



Rys. 50. Sposób pomiaru próbek w metodzie E-T [223].

Całkowity współczynnik osłabienia promieniowania (traktowany tutaj jako współczynnik efektywny) oblicza się z zależności:

$$\chi(\lambda, \lambda_i) = \frac{1}{m} \left(-\ln \frac{I_{i,S+T} - I_{i,S}}{I_{i,T}} \right) \quad (35)$$

W Tabeli 15 zamieszczono dla różnych warunków pomiarowych całkowite współczynniki osłabienia promieniowania $\chi(\lambda, \lambda_i)$, maksymalne masy powierzchniowe membran zgodnie z kryterium $0,1/\chi(\lambda, \lambda_i)$ oraz błędy E(%). Zsyntezowane membrany mają masę powierzchniową ok. 20 mg cm⁻¹, czyli większą od tej wynikającej z kryterium (19). Absorpcja promieniowania nie jest więc zanedbywalnie mała, a próbki nie spełniają kryterium cienkiej warstwy. W przypadku As błędy wynikające z absorpcji promieniowania są jednak bardzo niewielkie, natomiast dla Cr znaczące. Wynika to z różnicy energii promieniowania K α As (10,54 keV) i K α Cr (5,41 keV) oraz zdecydowanie większej absorpcji promieniowania chromu (o mniejszej energii) przez pierwiastki matrycy. Należy podkreślić, że w opracowanych procedurach analitycznych zarówno próbki badane jak i kalibracyjne są przygotowywane w ten sam sposób. Tak więc znaczące efekty absorpcji dla chromu są kompensowane. Zarówno w przypadku próbek badanych jak i wzorcowych matrycę próbek stanowią pierwiastki membrany, a ich stężenie praktycznie pozostaje niezmienne. W ostatniej kolumnie Tabeli 15 zamieszczono również poprawkę na absorpcję promieniowania A_i (rozdział 5.4.3). W przypadku As poprawka na absorpcję jest bliska jedności (0,923 dla membrany celuloza/SiO₂/SH i warunków pomiarowych stosowanych do oznaczania tego pierwiastka tzn. 30 kV, 100 μ m Ag). Dla Cr poprawka osiąga wartości znacznie mniejsze od jedności (0,61-0,70). Jednak jak wspomniano wcześniej matryca wszystkich próbek pozostaje niezmienna, więc poprawki na absorpcję nie stosowano w obliczeniach.

Tabela 15. Całkowite współczynniki osłabienia promieniowania fluorescencyjnego wraz z obliczonymi błędami, przy zastosowaniu różnych warunków pomiarowych.

Pierwiastek	Membrana	Warunki pomiarowe		Całkowity współczynnik osłabienia, cm g^{-1}	$0,1/\chi(\lambda, \lambda_i)$, mg cm^{-1}	E(%)	A_i	
		Napięcie lampy, kV	Filtr promieniowania					
As	Celuloza	30	100 μm Ag	8,8±0,40	11,3	1,3	0,920	
	Celuloza/SiO ₂	30	100 μm Ag	8,5±0,11	11,8	1,4	0,923	
	Celuloza/SiO ₂ /SH	30	100 μm Ag	8,5±0,35	11,8	1,5	0,923	
	Celuloza/SiO ₂ /1N	30	100 μm Ag	11,0±0,61	9,1	2,8	0,901	
	Celuloza/SiO ₂ /2N	30	100 μm Ag	11,2±0,88	9,0	3,4	0,900	
	Celuloza/SiO ₂ /3N	30	100 μm Ag	10,2±0,10	9,8	2,5	0,908	
	Celuloza	20	200 μm Al	10,2±0,43	9,8	1,8	0,908	
	Celuloza/SiO ₂	20	200 μm Al	9,7±0,23	10,4	1,8	0,913	
	Celuloza/SiO ₂ /SH	20	200 μm Al	10,6±0,71	9,5	2,4	0,905	
	Celuloza/SiO ₂ /1N	20	200 μm Al	12,3±0,51	8,1	3,6	0,891	
	Celuloza/SiO ₂ /2N	20	200 μm Al	12,8±0,83	7,8	4,6	0,886	
	Celuloza/SiO ₂ /3N	20	200 μm Al	11,7±0,22	8,5	3,4	0,895	
	Celuloza	12	50 μm Al	9,8±0,57	10,2	1,7	0,912	
	Celuloza/SiO ₂	12	50 μm Al	9,1±0,10	11,0	1,6	0,917	
	Celuloza/SiO ₂ /SH	12	50 μm Al	16,7±0,30	6,0	6,3	0,856	
	Celuloza/SiO ₂ /1N	12	50 μm Al	18,7±0,95	5,3	9,3	0,839	
	Celuloza/SiO ₂ /2N	12	50 μm Al	17,5±1,02	5,7	9,1	0,849	
	Celuloza/SiO ₂ /3N	12	50 μm Al	13,3±0,14	7,5	4,5	0,883	
	Cr	Celuloza	30	100 μm Ag	34,9±0,22	2,9	29	0,720
		Celuloza/SiO ₂	30	100 μm Ag	35,0±0,44	2,9	33	0,719
		Celuloza/SiO ₂ /SH	30	100 μm Ag	39,5±0,35	2,5	48	0,691
		Celuloza/SiO ₂ /1N	30	100 μm Ag	38,3±0,10	2,6	50	0,698
		Celuloza/SiO ₂ /2N	30	100 μm Ag	41,4±0,40	2,4	73	0,680
		Celuloza/SiO ₂ /3N	30	100 μm Ag	37,4±0,44	2,7	50	0,704
Celuloza		20	200 μm Al	37,7±0,14	2,7	34	0,703	
Celuloza/SiO ₂		20	200 μm Al	37,3±0,56	2,7	38	0,705	
Celuloza/SiO ₂ /SH		20	200 μm Al	42,1±0,88	2,4	57	0,676	
Celuloza/SiO ₂ /1N		20	200 μm Al	41,7±0,10	2,4	62	0,678	
Celuloza/SiO ₂ /2N		20	200 μm Al	44,8±0,52	2,2	90	0,661	
Celuloza/SiO ₂ /3N		20	200 μm Al	40,2±0,30	2,5	61	0,687	
Celuloza		12	50 μm Al	46,0±0,39	2,2	57	0,654	
Celuloza/SiO ₂		12	50 μm Al	45,2±0,70	2,2	63	0,658	
Celuloza/SiO ₂ /SH		12	50 μm Al	52,2±0,44	1,9	100	0,620	
Celuloza/SiO ₂ /1N		12	50 μm Al	50,3±0,13	2,0	103	0,631	
Celuloza/SiO ₂ /2N		12	50 μm Al	54,6±0,47	1,8	156	0,609	
Celuloza/SiO ₂ /3N		12	50 μm Al	48,8±0,50	2,1	101	0,639	

6.6. Walidacja metody analitycznej

Według normy ISO/IEC 17025:2005, p. 5.4.5 *walidacja jest potwierdzeniem, przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione szczególne wymagania dotyczące konkretnego zamierzonego zastosowania*. Przeprowadzenie walidacji metody pozwala stwierdzić, czy sposób analizy przebiega w sposób rzetelny i umożliwia uzyskanie wiarygodnych wyników. Do podstawowych parametrów walidacyjnych zalicza się: zakres liniowości, czułość, granicę wykrywalności i oznaczalności, współczynnik zateżenia, odzysk, precyzję i poprawność metody [285].

6.6.1. Zakres liniowości, czułość metody

Zakres liniowości jest przedziałem zawartości analitu, w którym sygnał emitowany przez aparaturę pomiarową jest proporcjonalny do jego zawartości. Wyznaczenie zakresu liniowości metody analitycznej przeprowadza się na podstawie pomiaru serii próbek wzorcowych o różnym stężeniach analitu. Wzorce należy tak dobierać, aby spodziewana zawartość analitu w badanym materiale mieściła się w zakresie stężeń wzorców. Do opisu liniowości wykorzystuje się równanie regresji liniowej:

$$y = bx + a \quad (36)$$

gdzie:

y – wartość sygnału analitycznego zmierzona przez detektor;

x – stężenie oznaczanego analitu;

a – wyraz wolny;

b – współczynnik kierunkowy prostej charakteryzujący czułość metody.

Współczynniki prostej oblicza się metodą najmniejszych kwadratów według następujących wzorów:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (37)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i - n \sum_{i=1}^n x_i y_i}{(\sum_{i=1}^n x_i)^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (38)$$

gdzie:

y_i – wartość zapisanego sygnału dla analitu w i -tym wzorcu;

x_i – stężenie analitu w i -tym wzorcu;

n – liczba wzorców.

Natomiast do wyznaczenia odchyłeń standardowych współczynników stosuje się równania:

$$S_a = S_{xy} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} \quad (39)$$

$$S_b = \frac{S_{xy}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} \quad (40)$$

gdzie:

S_{xy} – tzw. reszkowe odchylenie standardowe określające rozrzut punktów wokół prostej, obliczane z następującego równania:

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{obl,i})^2}{n-2}} \quad (41)$$

gdzie:

$y_{obl,i}$ – wyliczone na podstawie znalezionej równania regresji.

Do oceny liniowej zależności pomiędzy uzyskanym sygnałem analitycznym, a stężeniem analitu w roztworze wzorcowym korzysta się ze współczynnika korelacji liniowej R , obliczanego zgodnie z poniższym wzorem:

$$R = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2][n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]}} \quad (42)$$

Jeśli wartość współczynnika regresji R jest równa co najmniej 0,995, można uznać liniowość metody w danym zakresie stężeń roztworów wzorcowych. Dla większych stężeń pierwiastka w analizowanym materiale często obserwuje się odstępstwa od liniowej zależności pomiędzy natężeniem promieniowania, a stężeniem analitu (m. in. w wyniku samoabsorpcji promieniowania). Dlatego też warto porównać dopasowanie funkcji liniowej i kwadratowej do wartości doświadczalnych [286]. W tym celu porównuje się reszkowe odchylenie standardowe dla prostej S_1 i funkcji kwadratowej S_2 :

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - I_{obl,i})^2}{n-2}} \quad (43)$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - I_{obl,i})^2}{n - 3}} \quad (44)$$

gdzie:

n – liczba próbek wzorcowych;

I_i – zmierzone natężenie promieniowania analitu w i -tej próbce;

$I_{obl,i}$ – obliczone natężenie promieniowania analitu z funkcji liniowej lub kwadratowej.

Następnie oblicza się różnicę wariancji:

$$DS = (n - 2)S_1^2 - (n - 3)S_2^2 \quad (45)$$

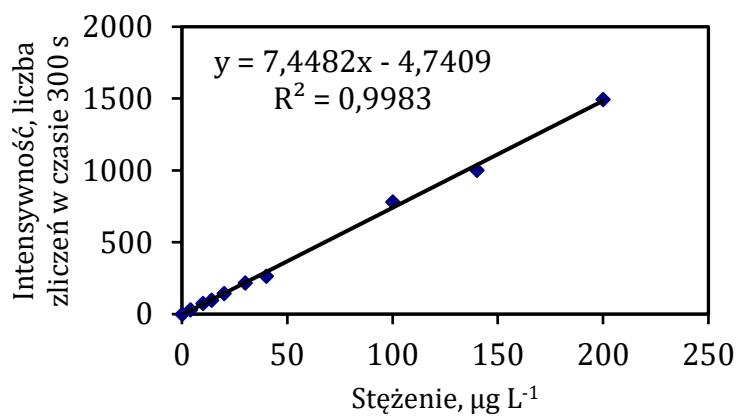
dla liczby stopni swobody $f = 1$. Natomiast wartość parametru testu F wyznacza się ze wzoru:

$$F = \frac{DS^2}{S_2^2} \quad (46)$$

Wartość F porównuje się z wartością krytyczną F_{kryt} dla przyjętego poziomu istotności $\alpha=0,01$ i liczb stopni swobody: $f_1 = 1$, $f_2 = n - 3$. Jeżeli $F > F_{kryt}$, wówczas korzystniej jest użyć funkcji kwadratowej ze względu na znaczący udział w poprawie wyników. Natomiast w sytuacji odwrotnej tzn. gdy $F < F_{kryt}$, zależność pomiędzy natężeniem promieniowania, a stężeniem pierwiastka można uznać za liniową. W Tabeli 16 przedstawiono porównanie obliczonych wartości S_1 i S_2 oraz uzyskane parametry F . Otrzymane wyniki potwierdzają dobre dopasowanie do funkcji liniowej. Do wykreślenia krzywych kalibracyjnych przygotowano szereg roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach: 4, 10, 14, 20, 30, 40, 100, 140 i 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dla As oraz 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 i 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dla Cr. Wszystkie próbki przygotowano zgodnie z wcześniej opisanymi procedurami. Na Rys. 51 i 52 przedstawiono uzyskane krzywe kalibracyjne dla jonów As(III) i Cr(VI) z wykorzystaniem modyfikowanych membran krzemionkowo-celulozowych.

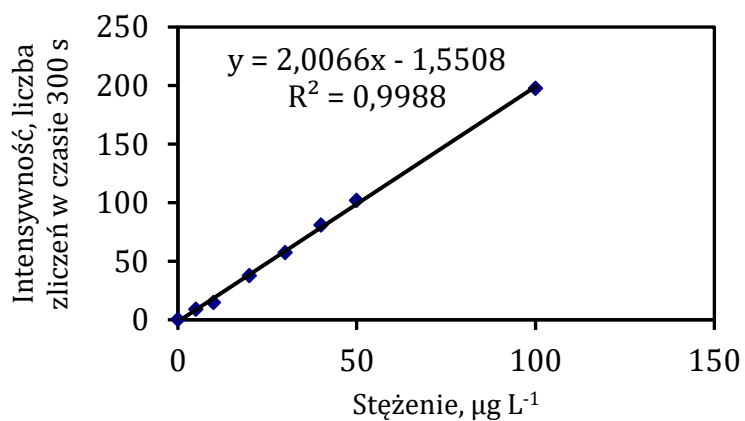
Tabela 16. Porównanie resztkowych odchyleń standardowych wyznaczonych dla funkcji liniowej i kwadratowej.

Pierwiastek	n	S_1	S_2	DS^2	F	F_{kryt}
As	10	22,35	23,54	116	0,16	12,25
Cr-1N	8	2,43	2,51	3,98	0,63	16,26
Cr-2N	8	3,05	2,63	21,26	3,08	16,26
Cr-3N	8	4,03	3,29	43,19	3,99	16,26

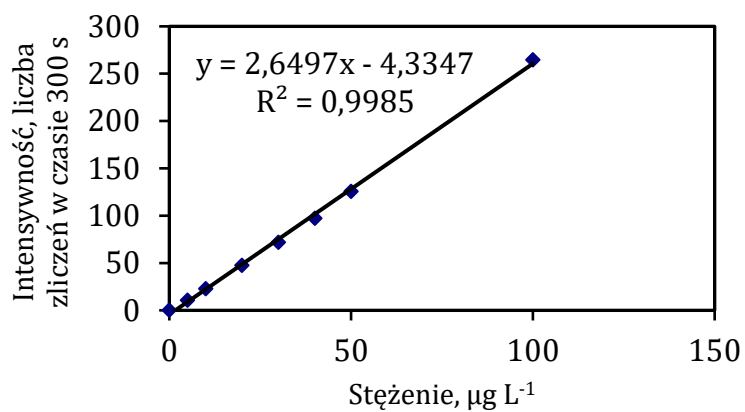


Rys. 51. Krzywa kalibracyjna dla As(III). Warunki pomiaru: linia K α As, lampa Rh o maksymalnej mocy 9 W, napięcie lampy 30 kV, natężenie lampy 300 μ A, filtr 100 μ m Ag, czas zliczania impulsów 300 s.

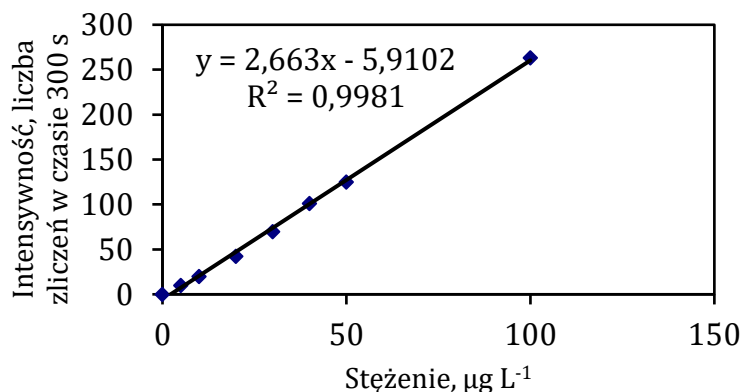
(a)



(b)



(c)



Rys. 52. Krzywe kalibracyjne dla Cr(VI) z wykorzystaniem membrany (a) celuloza/SiO₂/1N, (b) celuloza/SiO₂/2N i (c) celuloza/SiO₂/3N. Warunki pomiaru: linia K α Cr, lampa Rh o maksymalnej mocy 9 W, napięcie lampy 20 kV, natężenie lampy 450 μA , filtr 200 μm Al, czas zliczania impulsów 300 s.

We wszystkich przypadkach uzyskano bardzo dobrą korelację ($R = 0,998$) pomiędzy mierzonym sygnałem analitycznym, a stężeniem analitu oznaczanego w próbkach wodnych. W oparciu o otrzymane zależności kalibracyjne wyznaczono zakres linowości, który wyniósł dla As: 0,2-200 $\mu\text{g L}^{-1}$, a dla Cr: 5-100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

6.6.2. Granice wykrywalności i oznaczalności

Granica wykrywalności (LOD) charakteryzuje najmniejszą ilość analitu, jaką można wykryć daną procedurą analityczną z określonym prawdopodobieństwem. Natomiast granica oznaczalności (LOQ) wyraża najmniejsze stężenie analitu jakie można oznaczyć ilościowo daną procedurą analityczną z założoną dokładnością i precyzją. Wartość LOD ustala się najczęściej przez dodanie do średniej wartości wyznaczonego tła x_{sr} potrójnej wartości odchylenia standardowego s . W przypadku LOQ zakłada się kryterium dziewięciu odchylen standardowych:

$$LOD = x_{\text{sr}} + 3s \quad (47)$$

$$LOQ = x_{\text{sr}} + 9s \quad (48)$$

W rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej odchylenie standardowe próby ślepej obliczone jest jako pierwiastek kwadratowy ze średniej wartości zliczonych impulsów, stąd równania (47) i (48) przyjmują formę:

$$LOD = N_B + 3\sqrt{N_B} \quad (49)$$

$$LOQ = N_B + 9\sqrt{N_B} \quad (50)$$

gdzie:

N_B – liczba impulsów dla próby ślepej.

Wyznaczone w ten sposób granice wykrywalności i oznaczalności wyrażone są w jednostkach natężenia promieniowania rentgenowskiego. Jednakże w praktyce analitycznej korzystniej jest je przedstawiać w jednostkach stężenia analitu. W tym celu do obliczeń wykorzystuje się czułość metody, a liczbę impulsów zastępuje się prędkością zliczania impulsów:

$$LOD = \frac{3}{b} * \sqrt{\frac{R_B}{t}} \quad (51)$$

$$LOD = \frac{9}{b} * \sqrt{\frac{R_B}{t}} \quad (52)$$

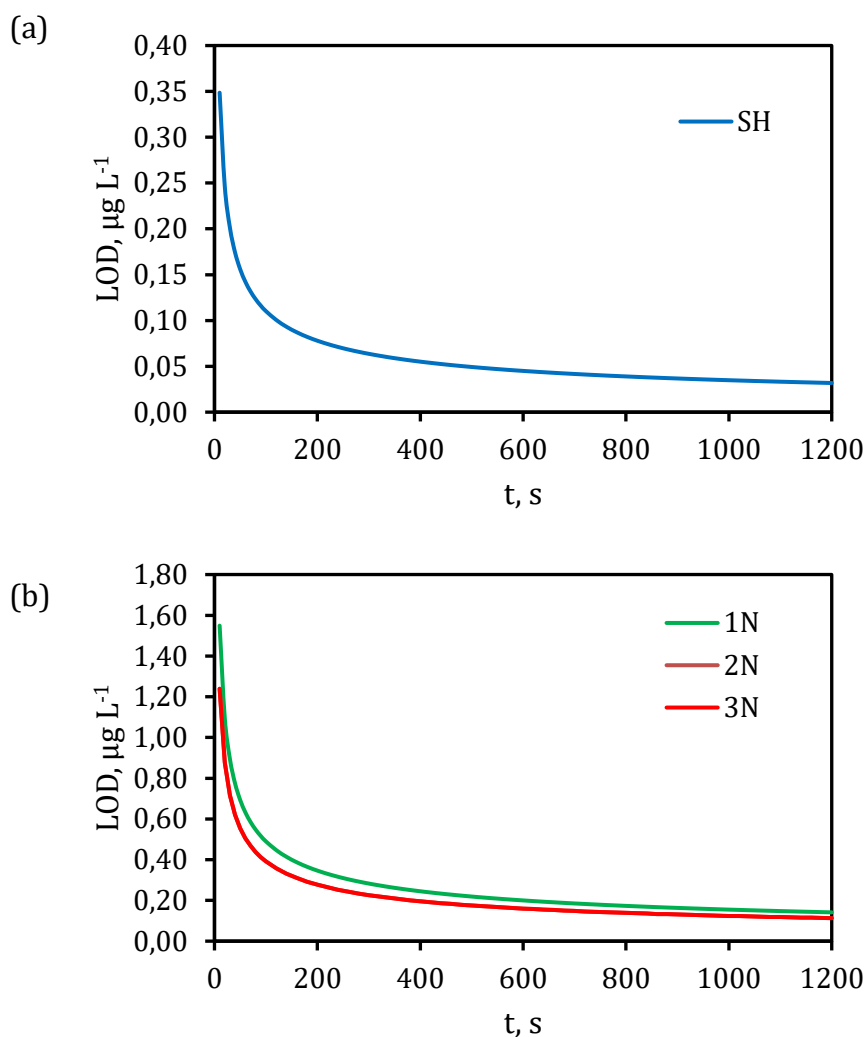
gdzie:

b – czułość metody (współczynnik kierunkowy prostej) [$\text{mL s}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$];

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

t – czas zliczania impulsów.

Z powyższego równania wynika, że niską granicę wykrywalności można osiągnąć przy dużej czułości metody, niskim tle oraz odpowiednio długim czasie pomiaru. Dla opracowanych procedur analitycznych sprawdzono jak granice wykrywalności As(III) i Cr(VI) zmieniają się przez wydłużenie czasu pomiaru do 1200 s. Na Rys. 53 zaprezentowano wykresy zmiany granic wykrywalności w zależności od czasu pomiaru. We wszystkich przypadkach zauważyć można, że wraz ze wzrostem czasu zliczania impulsów granice ulegają znacznemu obniżeniu. Początkowo spadek jest bardzo wyraźny, lecz powyżej 300 s wartości LOD podlegają nieznacznym zmianom. Związku z tym w niniejszej pracy czas pomiaru EDXRF ustalono na 300 s. Dalsze wydłużanie czasu pomiaru nie wpływa znacząco na poprawę granic wykrywalności.



Rys. 53. Wpływ czasu wykonania pomiaru na wartość granicy wykrywalności dla (a) membrany celuloza/SiO₂/SH i (b) membrany celuloza/SiO₂/1N, /2N i /3N (wykres membrany celuloza/SiO₂/2N pokrywa się z wykresem membrany celuloza/SiO₂/3N).

Opracowana procedura pozwala wykryć jony As(III) na poziomie 0,045 µg L⁻¹ oraz jony Cr(VI) na poziomie 0,16 µg L⁻¹. Należy zaznaczyć, że uzyskana granica wykrywalności jest ponad 200 razy niższa, niż maksymalnie dopuszczalny poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej dla As oraz blisko 300 razy niższy dla Cr ustanowiony przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) [287].

6.6.3. Współczynnik wzbogacenia

Współczynnik wzbogacenia (EF) to wielkość analityczna określająca stosunek zawartości analitu w próbce przed i po etapie zateżenia. W technice EDXRF współczynnik wzbogacenia można przedstawić jako stosunek czułości uzyskany po zateżeniu oznaczanego

pierwiastka do czułości wyznaczonej w bezpośredniej analizie próbki ciekłej (pominięty etap zatężania):

$$EF = \frac{b_1}{b_2} \quad (53)$$

gdzie:

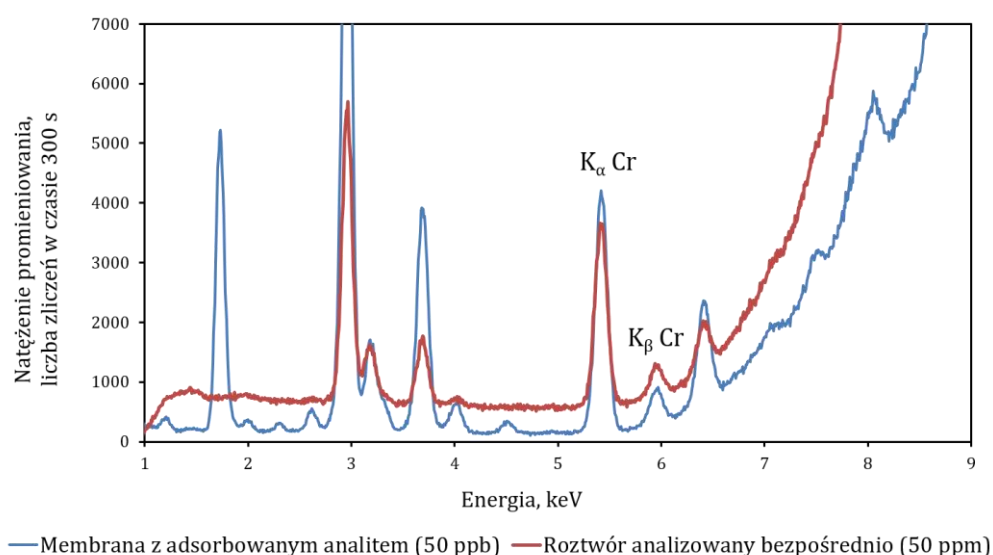
b_1 – czułość metody po zatężeniu analitu;

b_2 – czułość metody przed zatężeniem analitu.

W Tabeli 17 przedstawiono wyznaczone współczynniki wzbogacenia dla opracowanych procedur. Natomiast na Rys. 54 porównano widma EDXRF uzyskane dla analizy bezpośredniej (próbka ciekła o stężeniu analitu 50 mg L^{-1} umieszczona w kuwecie pomiarowej) oraz analizy po etapie zatężania (membrana celuloza/SiO₂/3N po zatężeniu analitu z roztworu zawierającego $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) na przykładzie oznaczenia jonów Cr(VI).

Tabela 17. Współczynnik wzbogacenia dla arsenu i chromu.

Pierwiastek	Membrana	EF
As	Celuloza/SiO ₂ /SH	972
Cr	Celuloza/SiO ₂ /1N	489
	Celuloza/SiO ₂ /2N	646
	Celuloza/SiO ₂ /3N	650



Rys. 54. Porównanie widm EDXRF próbki ciekłej bezpośrednio analizowanej oraz membrany celuloza/SiO₂/3N po etapie zatężania jonów Cr(VI).

Dla próbki roztworowej zaobserwowano wysokie tło, które wynika z większego rozproszenia promieniowania ciągłego lampy rentgenowskiej w porównaniu do membrany. Warto zaznaczyć, że wysokość pików dla membrany z adsorbowanym analitem jest nieznacznie wyższa od pików uzyskanych dla analizy bezpośredniej, przy czym stężenie pierwiastka zateżonego jest 1000-krotnie niższe ($50 \mu\text{g L}^{-1}$), niż stężenie pierwiastka w próbce poddanej analizie bezpośredniej (50mg L^{-1}). Dlatego też granice wykrywalności uzyskane z wykorzystaniem opracowanych procedur są poniżej $1 \mu\text{g L}^{-1}$, podczas gdy granice wykrywalności dla analiz bezpośrednich są rzędu kilku mg L^{-1} .

6.6.4. Odzysk

Kolejnym parametrem walidacyjnym jest odzysk, który charakteryzuje wiarygodność danej metody analitycznej. Oblicza się go ze wzoru:

$$\text{Odzysk, \%} = \frac{x_i}{\mu} * 100\% \quad (54)$$

gdzie:

x_i – oznaczona ilość analitu w badanej próbce;

μ – rzeczywista ilość analitu w próbce.

Odzysk pozwala określić czy nie występują straty analitu w trakcie prowadzenia badań oraz czy nie zachodzi kontaminacja próbki podczas wykonywanej analizy. Parametr ten wyznaczono na podstawie siedmiu pomiarów identycznie przygotowanych próbek, wzbogaconych o znane stężenie badanego pierwiastka ($125 \mu\text{g L}^{-1}$). W Tabeli 18 przedstawiono otrzymane wyniki. Wartość odzysku dla oznaczenia As(III) oscyluje w granicy 100%, natomiast dla Cr(VI) osiągnięto w granicach 80% dla membran celuloza/SiO₂/2N i /3N oraz 52% dla /1N. Brak 100% odzysku dla Cr(VI) kompensowany jest podczas kalibracji, gdyż próbki rzeczywiste przygotowywane są w analogiczny sposób jak próbki kalibracyjne.

Tabela 18. Odzysk As(III) i Cr(VI) na modyfikowanych membranach. Niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe, n=7.

Pierwiastek	Membrana	Odzysk, %
As	Celuloza/SiO ₂ /SH	95±4,8
Cr	Celuloza/SiO ₂ /1N	52±4,6
	Celuloza/SiO ₂ /2N	80±1,0
	Celuloza/SiO ₂ /3N	78±3,1

6.6.5. Precyzja

Precyzja wyraża stopień zgodności pomiędzy pojedynczymi wynikami (rozrzut wyników) uzyskanymi podczas analizy danej próbki względem wartości średniej. Najczęściej miarą tej wielkości jest:

- odchylenie standardowe s (SD):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{sr}})^2}{n - 1}} \quad (55)$$

gdzie:

x_i – wartość uzyskanego wyniku w i -tym powtórzeniu,

x_{sr} – średnia wartość uzyskanego wyniku pomiaru.

- lub względne odchylenie standardowe (RSD):

$$RSD = \frac{s}{x_{\text{sr}}} \quad (56)$$

- lub współczynnik zmienności (CV):

$$CV = RSD * 100\% \quad (57)$$

W niniejszej pracy jako miarę precyzji przyjęto względne odchylenie standardowe, wyznaczone na podstawie 7 pomiarów próbek zawierających $5 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) oraz 10 próbek zawierających 10 i $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI), przygotowanych zgodnie z procedurą zateżania. Precyzja metody przedstawiona w Tabeli 19 wyniosła 2,0-5,9%, przy czym nieco wyższą wartość RSD osiągnięto dla niższego stężenia Cr(VI). Z danych wynika, że proponowane procedury analityczne można zastosować do analizy śladowej omawianych pierwiastków.

Tabela 19. Względne odchylenie standardowe charakteryzujące precyzję metody analitycznej oznaczania jonów As(III) i Cr(VI).

Membrana:	RSD, %		
	$5 \mu\text{g L}^{-1}$	$10 \mu\text{g L}^{-1}$	$100 \mu\text{g L}^{-1}$
celuloza/SiO ₂ /SH ^a	5,6	-	-
celuloza/SiO ₂ /1N ^b	-	5,9	4,4
celuloza/SiO ₂ /2N ^b	-	4,7	2,0
celuloza/SiO ₂ /3N ^b	-	4,5	3,6

^a liczba powtórzeń: 7, ^b liczba powtórzeń: 10.

6.6.6. Poprawność

Poprawność charakteryzuje stopień zgodności między wartością rzeczywistą, a wartością uzyskaną ze średniej wyników wyznaczonych z serii pomiarów. W celu sprawdzenia poprawności walidowanej metody stosuje się:

- ocenę analizy certyfikowanych materiałów odniesienia;
- metodę dodatku wzorca (dodanie znanej ilości wzorca) do badanej próbki;
- porównanie uzyskanych wyników analizy z wynikami otrzymanymi metodą odniesienia, której poprawność jest znana.

Poprawność procedury oznaczania jonów As(III) zbadano metodą dodatku wzorca dla próbek: woda wodociągowa, ścieki, woda morską oraz analizą certyfikowanego materiału odniesienia BCR-610 (woda gruntowa). Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 20. Wysokie wartości odzysków w granicach 92÷106% potwierdzają, że opracowana metoda analityczna może być zastosowana w analizie śladowej próbek wód rzeczywistych. Co więcej metodę tą można wykorzystać do badania wód o wysokim zasoleniu, których analiza jest znacznie utrudniona przy użyciu innych technik spektroskopowych. Jako przykład można podać oznaczanie arsenu w wodzie morskiej techniką ICP-MS, często stosowaną w analizie śladowej. Poważne trudności w oznaczeniu tego pierwiastka wynikają z zakłóceń niespektralnych (tłumienie sygnału ze powodu wpływu łatwo jonizowanych pierwiastków matrycowych oraz dryf sygnału wywołany nagromadzeniem soli na stożku i soczewce instrumentu), jak i z interferencji spektralnych spowodowanych obecnością form wieloatomowych $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, których sygnał analityczny nakłada się z sygnałem $^{75}\text{As}^+$ [288,289].

Tabela 20. Oznaczanie As(III) w zubożonych próbkach wód. Niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe, n=3.

Próbka	Wprowadzona ilość, $\mu\text{g L}^{-1}$	Oznaczona ilość, $\mu\text{g L}^{-1}$	Odzysk, %
woda wodociągowa	0	<LOD	
	2,5	$2,3 \pm 0,2$	92
	5,0	$4,9 \pm 0,2$	98
ścieki	0	<LOD	
	25	$24 \pm 1,3$	96
	50	$51 \pm 1,7$	102
woda morska	0	<LOD	
	25	$26 \pm 2,0$	104
	50	$48 \pm 2,6$	96
BCR-610 ^a	$10,8 \pm 0,4$	$11,4 \pm 0,6$	106

^a stężenie certyfikatu.

W przypadku oznaczania jonów Cr(VI) wiarygodność procedury została zweryfikowana na podstawie analizy czterech różnych rodzajów wód. Eksperymenty przeprowadzono metodą wzbogacenia o znanym stężeniu Cr(VI) (10 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$) dla wody wodociągowej i wody średnio mineralnej oraz analizy certyfikowanych materiałów odniesienia QC1453 (woda pitna) i QC3015 (woda morska). Ze względu na znaczący wpływ siły jonowej na adsorpcję jonów Cr(VI), próbka QC3015 była 40-krotnie rozcieńczona przed analizą. Wyniki przedstawione w Tabeli 21 pokazują, że najlepszy odzysk (96-117%) uzyskano dla membrany celuloza/SiO₂/3N, dla wszystkich typów zbadanej wody. W przypadku pozostałych membran, uzyskano znacznie niższe odzyski (32-90%) z wyjątkiem analizy próbki QC1453 (106-111%). Dobra zgodność między uzyskanymi i certyfikowanymi stężeniami świadczy o dobrej dokładności proponowanej metody przy użyciu membrany celuloza/SiO₂/3N, nawet dla próbek wody morskiej.

Tabela 21. Oznaczanie Cr(VI) w zbożonych próbkach wód. Niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe, n=7.

Membrana	Próbka	Wprowadzona ilość, $\mu\text{g L}^{-1}$	Oznaczona ilość, $\mu\text{g L}^{-1}$	Odzysk, %
Celuloza/SiO ₂ /1N	Woda wodociągowa	0	<LOD	
		10	3,5±0,3	35
		20	6,3±0,35	32
	Woda średnio-mineralizowana	0	<LOD	
		10	5,6±0,8	56
		20	12±1,5	60
	QC1453 ^a	18±10,4	19±3,2	106
	QC3015 ^a	450±14	260±23	58
	Celuloza/SiO ₂ /2N	Woda wodociągowa	0	<LOD
10			6,5±0,69	65
20			13±1	65
Woda średnio-mineralizowana		0	<LOD	
		10	8,8±0,7	88
		20	18±1,6	90
QC1453 ^a		18±10,4	20±1,8	111
QC3015 ^a		450±14	406±53	90
Celuloza/SiO ₂ /3N		Woda wodociągowa	0	<LOD
	10		9,9±0,4	99
	20		19,1±0,9	96
	Woda średnio-mineralizowana	0	<LOD	
		10	11,7±0,9	117
		20	22±1	110
	QC1453 ^a	18±10,4	18±1,8	100
	QC3015 ^a	450±14	446±25	99

^a stężenie certyfikatu.

6.6.7. Analiza specjacyjna chromu i arsenu

Badania wykazały, że membrany tiolowe selektywnie adsorbują jony As(III) w obecności jonów As(V). Sprawia to możliwość przeprowadzenia analizy specjacyjnej nieorganicznych form arsenu w próbkach roztworowych. W tym celu sprawdzono odzyski po wzbogaceniu wody wodociągowej jonami As(III) i As(V). Analizowano także wodę bez dodatku analitu. Całkowita zawartość As oznaczana była po uprzedniej redukcji As(V)

do As(III) za pomocą L-cysteiny [290]. Stężenie As(V) oznaczono z różnicy pomiędzy wynikami uzyskanymi bez i z redukcją As(V) do As(III). Wyniki przedstawione w Tabeli 22 wskazują, że proponowana metoda może być z powodzeniem stosowana do specjacji nieorganicznych form arsenu w rzeczywistych próbkach wód, z dobrym odzyskiem i precyzją.

Tabela 22. Oznaczenie As(III) i As(V) w zubożonej próbce wody wodociągowej. Niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe, n=3.

Dodana ilość, $\mu\text{g L}^{-1}$		Oznaczona ilość, $\mu\text{g L}^{-1}$		Odzysk, %	
As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
2,5	0	2,6±0,2	<LOD	104	-
0	2,5	<LOD	2,3±0,2	-	92
2,5	2,5	2,5±0,1	2,6±0,2	100	106
0	0	<LOD	<LOD	-	-

Ostatnim etapem badań było przeprowadzenie analizy specjacyjnej Cr, możliwe dzięki selektywnym właściwościom membran aminowych w stosunku do jonów Cr(VI), przy jednoczesnym braku powinowactwa do jonów Cr(III). W celu oznaczenia całkowitej zawartości Cr, przed adsorpcją jony Cr(III) utleniono za pomocą KMnO_4 do Cr(VI) [291]. Odzyski Cr(III) po utlenieniu i oznaczeniu opracowaną metodą wyniosły ok. 22%, 43% i 37% odpowiednio dla membran celuloza/ SiO_2 /1N, /2N i /3N. Niski poziom uzyskanych wyników spowodowany jest najprawdopodobniej niewystarczającym utlenieniem wszystkich jonów Cr(III) obecnych w roztworze. Związku z tym zaniechano dalszych prób utlenienia. Ilościowe oznaczenie jonów Cr(III) jest możliwe poprzez obliczenie różnicy pomiędzy całkowitą zawartością Cr (wyznaczoną np. techniką ICP-OES), a jonami Cr(VI) zaadsorbowanymi na membranach aminowych.

7. Podsumowanie i wnioski

- Zsyntezowano nowe adsorbenty (membrany) na bazie celulozy, pokrytej modyfikowaną powłoką krzemionkową, zawierającą grupy tiolowe lub aminowe tj. celuloza/SiO₂/SH, celuloza/SiO₂/1N, celuloza/SiO₂/2N i celuloza/SiO₂/3N.
- Membrany celuloza/SiO₂/SH selektywnie adsorbują jony As(III) w obecności jonów As(V), kationów (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺) oraz anionów (CrO₄²⁻, SeO₃²⁻, SeO₄²⁻). Adsorpcja na powierzchni membran oparta jest na kompleksowaniu jonów As(III) przez grupy tiolowe, a maksymalna zdolność adsorpcyjna przy pH 1 wynosi 60 mg g⁻¹. Chemiczny charakter adsorpcji jonów As(III) decyduje o małym wpływie siły jonowej oraz wysokich stężeń anionów zwykle występujących w naturalnych wodach (NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Cl⁻).
- Membrany celuloza/SiO₂/1N, /2N i /3N wykazują selektywność w stosunku do jonów Cr(VI) w obecności jonów Cr(III) oraz pozostałych przebadanych kationów metali ciężkich (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺) w pH 4. Adsorpcja jonów Cr(VI) na powierzchni membrany oparta jest na elektrostatycznym przyciąganiu jonów chromianowych przez dodatnio naładowaną powierzchnię membran. Maksymalna pojemność adsorpcyjna membran dla adsorpcji jonów Cr(VI) rośnie w następującej kolejności: celuloza/SiO₂/1N < celuloza/SiO₂/2N < celuloza/SiO₂/3N (odpowiednio 10,2, 18,1, 34,7 mg g⁻¹). Tym samym wskazuje, że zdolność adsorpcyjna jest proporcjonalna do liczby protonowanych grup aminowych na powierzchni membrany. Elektrostatyczny charakter oddziaływań determinuje znacznie większy wpływ m.in. siły jonowej na adsorpcję jonów Cr(VI), niż w przypadku adsorpcji jonów As(III) na membranach modyfikowanych grupami tiolowymi.
- Opracowano proste metody analityczne oznaczania śladowych ilości jonów As(III) i Cr(VI) oparte na zminiaturyzowanych membranach celuloza/SiO₂/SH i celuloza/SiO₂/3N o średnicy 5 mm oraz bezpośrednim pomiarze techniką EDXRF.
- Procedura oznaczania As(III) z wykorzystaniem membran celuloza/SiO₂/SH charakteryzuje się prostotą i szybkością oznaczeń. Umożliwia przeprowadzenie specjacji nieorganicznych form arsenu oraz analizę wód naturalnych, w tym próbek o wysokim zasoleniu. Dzięki wysokiemu współczynnikowi wzbogacenia wynoszącemu 972 oraz niskiemu tłu (niskie rozpraszanie promieniowania pierwotnego w cienkiej membranie) uzyskano bardzo niską granicę wykrywalności

(0,045 $\mu\text{g L}^{-1}$), ponad 200 razy niższą od dopuszczalnego poziomu zanieczyszczeń w wodzie pitnej ustanowionego przez WHO.

- Spośród membran modyfikowanych grupami aminowymi, membrany celuloza/SiO₂/3N umożliwiają uzyskanie najwyższych odzysków i współczynnika wzbogacenia (650) oraz najniższej granicy wykrywalności (0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$), niemal 300 razy niższej od dopuszczalnego poziomu zanieczyszczeń w wodzie pitnej zalecanego przez WHO. Metoda pozwala na selektywne oznaczanie śladowych ilości jonów Cr(VI) w próbkach wód naturalnych. Próbkę o wysokim zasoleniu wymagają jednak odpowiedniego rozcieńczenia przed etapem adsorpcji.
- Opracowane metody pozwalają na obniżenie granic wykrywalności arsenu i chromu o 3-4 rzędy wielkości w porównaniu do bezpośredniej analizy próbek ciekłych techniką EDXRF. Tak znaczne obniżenie granic wykrywalności wynika z bardzo wysokich współczynników wzbogacenia oraz wysokiej czułości oznaczeń, dzięki zastosowaniu membran o rozmiarze dopasowanym do średnicy wiązki promieniowania lampy rentgenowskiej. Ponadto zastosowanie cienkowarstwowych membran umożliwia uzyskanie znacznie niższego tła, dzięki słabemu rozpraszaniu promieniowania pierwotnego lampy rentgenowskiej. Opracowane metody poszerzają możliwości zastosowania spektrometrii EDXRF o analizę śladową i ultraśladową próbek ciekłych.
- Zaletą obu opracowanych procedur analitycznych jest brak konieczności wymywania zaadsorbowanych jonów, co pozwala na uniknięcie etapu elucji wymaganego np. w technikach AAS, ICP-OES lub ICP-MS. Ponadto cechuje je niski koszt analizy ze względu na niewielkie zużycie odczynników chemicznych, przeprowadzenie pomiarów przy użyciu instrumentu o niskiej mocy bez zużycia gazów. Tym samym opracowane metody mogą być alternatywą dla innych technik spektroskopowych oraz można je uznać za zgodne z zasadami „zielonej chemii”.

-
- [1] R. J. C. Brown, M. J. Milton, Analytical techniques for trace element analysis: an overview, *Trac-Trend Anal. Chem.* 24 (2005) 266-274.
- [2] R. Djingova, I. Kuleff, Chapter 5 Instrumental techniques for trace analysis, *Trace Metals Environ.* 4 (2000) 137-185.
- [3] C. Huang, Z. Jiang, B. Hu, Mesoporous titanium dioxide as a novel solid-phase extraction material for flow injection micro-column preconcentration on-line coupled with ICP-OES determination of trace metals in environmental samples, *Talanta* 73 (2007) 274-281.
- [4] F. Kitagawa, K. Otsuka, Recent applications of on-line sample preconcentration techniques in capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A* 1335 (2014) 43-60.
- [5] S. Cerutti, M.F. Silva, J. AGásquez, R. A Olsina, L. D Martinez, On-line preconcentration/determination of cadmium in drinking water on activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer, *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 43-50.
- [6] T. Prasada Rao, R. Kala, On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides, *Talanta* 63 (2004) 949-959.
- [7] P. Pohl, B. Prusisz, Pre-concentration of Cd, Co, Cu, Ni and Zn using different off-line ion exchange procedures followed by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection, *Anal Chim Acta* 502 (2004) 83-90.
- [8] K. Liu, X. Gao, L. Li, C.A. Chen, Q. Xing, Determination of ultra-trace Pt, Pd and Rh in seawater using an off-line pre-concentration method and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Chemosphere* 212 (2018) 429-437.
- [9] M. G. Pereira, M. A. Z. Arruda, Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques, *Microchim. Acta* 141 (2003) 115-131
- [10] J. P. Matouseka, K. J. Powell, Direct analysis of reference biofluids by coupled in situ electrodeposition-electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 2105-2113.
- [11] N. M. Najafi, N. Manouchehri, Development of a new microelectrolysis system for in-situ electrodeposition of ultra-traces of gold prior to measurement by ETAAS, *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (2003) 460-466.
- [12] J. Komarek, P. Krasensky, J. Balcar, P. Rehulka, Determination of palladium and platinum by electrothermal atomic absorption spectrometry after deposition on a graphite tube, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 739-743.
- [13] J. Komárek, P. Houserová, Determination of gold by electrothermal atomic absorption spectrometry after electrodeposition on a graphite tube, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 1525-1530.
- [14] F. Cacho, L. Jankuv, L. Lauko, M. Kroliak, A. Manova, E. Beinrohr, Determination of ultratrace concentrations of selenium using the GFAAS technique following on-line electrochemical pre-concentration on a gold-coated porous carbon electrode, *Talanta* 116 (2013) 195-198.
- [15] M. A. Baldo, A. M. Stortini, P. Oliveri, R. Leardi, L. M. Moretto, P. Ugo, Electrochemical preconcentration coupled with spectroscopic techniques for trace lead analysis in olive oils, *Talanta* 210 (2020) 120667.
- [16] J. Knápek, J. Komárek, P. Krásensky, Determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry using electrochemical separation in a microcell, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 393-398.

-
- [17] F. Cacho, L. Lauko, A. Manova, E. Beinrohr, On-line electrochemical pre-concentration of arsenic on a gold coated porous carbon electrode for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At Spectrom.* 27 (2012) 695-699.
- [18] E. Bulska, M. Wałcerz, W. Jędral, A. Hulanicki, On-line preconcentration of lead and cadmium for flame atomic absorption spectrometry using a flow-through electrochemical microcell, *Anal. Chim. Acta* 357 (1997) 133-140.
- [19] M. A. Saito, D. L. Schneider, Examination of precipitation chemistry and improvements in precision using the Mg(OH)₂ preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for high-throughput analysis of open-ocean Fe and Mn in seawater, *Anal. Chim. Acta* 565 (2006) 222-233.
- [20] D. Taicheng, C. Hangting, Z. Xianjin, Determination of rare and rare earth elements in soils and sediments by ICP-MS using Ti(OH)₄-Fe(OH)₃ co-precipitation preconcentration, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 410-413.
- [21] D. Citak, M. Tuzen, M. Soylak, Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination, *Food Chem. Toxicol.* 47 (2009) 2302-2307.
- [22] V. N. Bulut, C. Duran, A. Gundogdu, M. Soylak, N. Yildirim, L. Elci, A new approach to separation and pre-concentration of some trace metals with co-precipitation method using a triazole, *Talanta* 76 (2008) 469-474.
- [23] B. Feist, B. Mikula, Preconcentration of some metal ions with lanthanum-8-hydroxyquinoline co-precipitation system, *Food Chem.* 147 (2014) 225-229.
- [24] E. Koosha, M. Shamsipur, F. Salimi, M. Ramezani, A microextraction method based on precipitation for the simultaneous separation and preconcentration of cadmium and lead before their determination by FAAS: experimental design methodology, *Sep. Sci. Technol.*, <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1788597>.
- [25] P. Yuan-Zhen, H. Yong-Ming, Y. Dong-Xing, L. Yan, G. Zhen-Bin, Rapid Analysis of Heavy Metals in Coastal Seawater Using Preconcentration with Precipitation/Co-precipitation on Membrane and Detection with X-Ray Fluorescence, *Chin. J. Anal. Chem.* 40(6) (2012) 877-882.
- [26] I. Komjarova, R. Blust, Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater, *Anal. Chim. Acta* 576 (2006) 221-228.
- [27] J. L. Burguera, M. Burguera, C. Rondón, P. Carrero, M. R. Brunetto, Y. Petit de Peña, Determination of beryllium in natural and waste waters using on-line flow-injection preconcentration by precipitation/dissolution for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 52 (2000) 27-37.
- [28] X. Tang, Z. Xu, J. Wang, A hydride generation atomic fluorescence spectrometric procedure for selenium determination after flow injection on-line co-precipitate preconcentration, *Spectro. Chim. Acta B* 60 (2005) 1580-1585.
- [29] M. Rezaee, Y. Yamini, M. Faraji, Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method, *J. Chromatogr. A*, 1217 (2010) 2342-2357.
- [30] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 1-15.
- [31] X. Wen, Q. Deng, J. Wang, S. Yang, X. Zhao, A new coupling of ionic liquid based-single drop microextraction with tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta A* 105 (2013) 320-325.

-
- [32] E. Margu, M. Sagu, I. Queral, M. Hidalgo, Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for the determination of low amounts of inorganic antimony species in waters, *Anal. Chim. Acta* 786 (2013) 8-15.
- [33] K. Pytlakowska, R. Sitko, Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry combined with dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of zinc and copper in water samples, *Anal. Methods* 5 (2013) 5 6192-6199.
- [34] C. Karadař, D. Kara, Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry, *Food Chem.* 220 (2017) 242-248.
- [35] L. Ranjbar, Y. Yamini, A. Saleh, S. Seidi, M. Faraji, Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental water samples, *Microchim. Acta* 177 (2012) 119-127.
- [36] K. Kocot, K. Pytlakowska, B. Zawisza, R. Sitko, How to detect metal species preconcentrated by microextraction techniques?, *TrAC Trend Anal. Chem.* 82 (2016) 412-424
- [37] E. Yilmaz, M. Soylak, Latest trends, green aspects, and innovations in liquid-phase-based microextraction techniques: a review, *Turk. J. Chem.* 40 (2016) 868-893.
- [38] V. Camel, Review Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochim Acta B* 58 (2003) 1177-1233.
- [39] A. wir-Ferenc, M. Biziuk, Review Solid Phase Extraction Technique - Trends, Opportunities and Applications, *Polish J. Environ. Stud.* 15 (2006) 677-690.
- [40] P. Stepnowski, E. Synak, B. Szafranek, Z. Kaczyski, Techniki separacyjne, https://dioksyny.pl/wp-content/uploads/Techniki_separacyjne.pdf, dostp 30.07.2020.
- [41] S. Rodriguez-Mozaz, M.J. Lopez de Alda, D. Barcel, Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water, *J. Chromatogr. A* 1152 (2007) 97-115.
- [42] C. Oellig, W. Schwack, Planar solid phase extraction-A new clean-up concept in multi-residue analysis of pesticides by liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 6540-6547.
- [43] L. Mijangos, E. Bizkarguenaga, A. Prieto, L. A. Fernndez, O. Zuloaga, Simultaneous determination of a variety of endocrine disrupting compounds in carrot, lettuce and amended soil by means of focused ultrasonic solid-liquid extraction and dispersive solid-phase extraction as simplified clean-up strategy, *J. Chromatogr. A* 1389 (2015) 8-18.
- [44] J. Bundt, W. Herbel, H. Steinhart, S. Franke, W. Francke Structure-type separation of diesel fuels by solid phase extraction and identification of the two- and three-ring aromatics by capillary GC-mass spectrometry, *J. High Resolut. Chromatogr.* 14 (1991) 91-98.
- [45] C. Adelhelm, R. Niessner, U. Poschl, T. Letzel, Analysis of large oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons formed under simulated diesel engine exhaust conditions (by compound fingerprints with SPE/LC-API-MS), *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (2008) 2599-2608.
- [46] T. Dařbař, ř. Samacı, N. ankaya, C. Soykan, Synthesis, characterization and application of a new chelating resin for solid phase extraction, preconcentration and determination of trace metals in some dairy samples by flame atomic absorption spectrometry, *Food Chem.* 211 (2016) 68-73.
- [47] M. Pedrouzo, S. Revert, F. Borrull, E. Pocurull, R. M. Marc, Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry, *J. Sep. Sci.* 30 (2007) 297-303.

-
- [48] M. J. Telepchak, T. F. August, G. Chaney, *Forensic and Clinical Applications of Solid Phase Extraction*, Humana Press, Totowa, NJ, 2004.
- [49] C. Baggiani, L. Anfossi, C. Giovannoli, Solid phase extraction of food contaminants using molecular imprinted polymers, *Anal. Chim. Acta* 591 (2007) 29-39.
- [50] I. Liška, Fifty years of solid-phase extraction in water analysis - historical development and overview, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 3-16.
- [51] N. V. Heuett, C. E. Ramirez, A. Fernandez, P. R. Gardinali, Analysis of drugs of abuse by online SPE-LC high resolution mass spectrometry: communal assessment of consumption, *Sci. Total Environ.* 511 (2015) 319-330.
- [52] K. Li, H. Li, L. Liu, Y. Hashi, T. Maeda, J.-M. Lin, Solid-phase extraction with C30 bonded silica for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1154 (2007) 74-80.
- [53] P. A. Blackwell, H.-C. Holten Lützhøft, H.-P. Ma, B. Halling-Sørensen, A.B.A. Boxall, P. Kay, Ultrasonic extraction of veterinary antibiotics from soils and pig slurry with SPE clean-up and LC-UV and fluorescence detection, *Talanta* 64 (2004) 1058-1064.
- [54] US EPA, *Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS*, 2007.
- [55] B. Buszewski, M. Szultka, Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review, *Crit Rev Anal Chem*, 42 (2012) 198-213.
- [56] A. Andrade-Eiroa, M. Canle, V. Leroy-Cancellieri, Víctor Cerdà, Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I), *Trac-Trend Anal Chem* 80 (2016) 641-654.
- [57] M. A. Obando, J. M. Estela, V. Cerdà, Multi-syringe chromatography (MSC) system for the on-line solid-phase extraction and determination of hydrochlorothiazide and losartan potassium in superficial water, groundwater and wastewater outlet samples, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 48 (2008) 212-217.
- [58] C. L. Arthur, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2145-2148.
- [59] A. Spietelun, M. Pilarczyk, A. Kloskowski, J. Namieśnik, Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4524-4537.
- [60] K. Murtada, Trends in nanomaterial-based solid-phase microextraction with a focus on environmental applications - A review, *Trends Envi Anal Chem* 25 (2020), e00077 <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00077>.
- [61] B. J. G. Silva, F. M. Lanças, M. E. C. Queiroz, In-tube solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography (in-tube SPME/LC) analysis of nontricyclic antidepressants in human plasma, *J. Chromatogr. B* 862 (2008) 181-188.
- [62] Y. Jabali, M. Millet, M. El-Hoz, Optimization of a DI-SPME-GC-MS/MS method for multi-residue analysis of pesticides in waters, *Microchem. J.* 147 (2019) 83-92.
- [63] J. Nawala, K. Czupryński, S. Popiel, D. Dziedzic, J. Beldowski, Development of the HS-SPME-GC-MS/MS method for analysis of chemical warfare agent and their degradation products in environmental samples, *Anal. Chim. Acta* 933 (2016) 103-116.
- [64] R. Domínguez, L. Purriños, C. Pérez-Santaescolástica, M. Pateiro, F. J. Barba, I. Tomasevic, P. C. B. Campagnol, J.M. Lorenzo, Characterization of Volatile Compounds of Dry-Cured Meat Products Using HS-SPME-GC/MS Technique, *Food Anal Methods* 12 (2019) 1263-1284.
- [65] S. Wang, S. Hu, H. Xu, Analysis of aldehydes in human exhaled breath condensates by in-tube SPME-HPLC, *Anal Chim Acta* 900 (2015) 67-75.
- [66] T. A. Ferreira, J. F. Flores-Aguilar, E. M. Santos, J. A. Rodriguez, I. S. Ibarra, New Poly(Ionic Liquid) Based Fiber for Determination of Oxytetracycline in Milk Samples by Application of SPME-CE Technique, *Molecules* 24(3) (2019) 430.

-
- [67] M. Ghorbani, M. Aghamohammadhassan, M. Chamsaz, H. Akhlaghi, T. Pedramrad, Dispersive solid phase microextraction, *TrAC Trends Anal. Chem.* 118 (2019) 793-809.
- [68] K. Murtada, Trends in nanomaterial-based solid-phase microextraction with a focus on environmental applications - A review, *Trends Envi Anal Chem* 25 (2020), e00077 <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00077>.
- [69] J. Xu, J. Zheng, J. Tian, F. Zhu, F. Zeng, C. Su, G. Ouyang, New materials in solid-phase microextraction, *Trend Anal. Chem.* 47 (2013) 68-83.
- [70] J. Płotka-Wasyłka, N. Szczepanska, M. de la Guardia, J. Namiesnik, Miniaturized solid-phase extraction techniques, *Tred Anal. Chem.* 73 (2015) 19-38.
- [71] 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.
- [72] K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Matussek, M. Pilch, B. Hachuła, K. Kocot, Glycine modified graphene oxide as a novel sorbent for preconcentration of chromium, copper and zinc ions from water samples prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination, *RSC Adv.* 6 (2016) 42836-42844.
- [73] Z. A. ALOthman, E. Yilmaz, M. A. Habila, I. H. Alsohaimi, A. M. Aldawsari, N.M. AL-Harbi, M. Soylak, Triethylenetetramine modified multiwalled carbon nanotubes for the efficient preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) before FAAS detection, *RSC Adv.* 5 (2015) 106905-106911.
- [74] B. Feist, R. Sitko, Fast and sensitive determination of heavy metal ions as batophenanthroline chelates in food and water samples after dispersive micro-solid phase extraction using graphene oxide as sorbent, *Microchem J.* 147 (2019) 30-36.
- [75] N. Tavakkoli, S. Habibollahi, S. A. Tehrani, Separation and preconcentration of Arsenic(III) ions from aqueous media by adsorption on MWCNTs, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3682-S3686.
- [76] 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.
- [77] M.B. Gholivand, M. Shamsipur, M. Shamizadeh, R. Moradian, B. Astinchap, Cobalt oxide nanoparticles as a novel high-efficiency fiber coating for solid phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene from aqueous solutions, *Anal. Chim. Acta* 822 (2014) 30-36.
- [78] S. Bahar, Z. Es'haghi, A. Nezhadali, A. Banaei, S. Bohlooli, An innovative method for analysis of Pb(II) in rice, milk and water samples based on TiO₂ reinforced caprylic acid hollow fiber solid/liquid phase microextraction, *Food Chem.* 221 (2017) 1904-1910.
- [79] E. Hosseini, M. Chamsaz, M. Ghorbani, Eurasian, A Novel Ultrasonic Assisted Dispersive Solid Phase Microextraction for Preconcentration of Beryllium Ion in Real Samples Using CeO₂ Nanoparticles and its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. Chem.* 13 (2018) em01.
- [80] H. Liu, F. Ran, X. Wang, N. He, Y. Guo, A chromium(III) oxide-coated steel wire prepared by arc ion plating for use in solid-phase microextraction of aromatic hydrocarbons, *Microchim. Acta* 185 (2018) 82-90.
- [81] 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.
- [82] Y. Li, Y. Yang, H. Liu, X. Wang, X. Du, Fabrication of a novel Ti-TiO₂-ZrO₂ fiber for solid-phase microextraction followed by high-performance liquid chromatography for

sensitive determination of UV filters in environmental water samples, *Anal. Methods* 6 (2014) 8519-8525.

[83] S. Dadfarnia, F. Shakerian, A. M. H. Shabani, Suspended nanoparticles in surfactant media as a microextraction technique for simultaneous separation and preconcentration of cobalt, nickel and copper ions for electrothermal atomic absorption spectrometry determination, *Talanta* 106 (2013) 150-154.

[84] N. Baghban, E. Yilmaz, M. Soylak, A magnetic MoS₂-Fe₃O₄ nanocomposite as an effective adsorbent for dispersive solid-phase microextraction of lead(II) and copper(II) prior to their determination by FAAS, *Microchim. Acta* 184 (2017) 3969-3976.

[85] A. Gutiérrez-Serpa, P. Rocío-Bautista, V. Pino, F. Jiménez-Moreno, A.I. Jiménez-Abizanda, Gold-Nanoparticles-based solid-phase microextraction coatings for determining organochlorine pesticides in aqueous environmental samples, *J. Sep. Sci.* 40 (2017) 2009-2021.

[86] Y. Zhang, Y. Yang, Y. Li, M. Zhang, X. Wang, X. Du, Growth of cedar-like Au nanoparticles coating on an etched stainless steel wire and its application for selective solid-phase microextraction, *Anal. Chim. Acta* 876 (2015) 55-62.

[87] A. Gutiérrez-Serpa, P.I. Napolitano-Tabares, V. Pino, F. Jiménez-Moreno, A.I. Jiménez-Abizanda, Silver nanoparticles supported onto a stainless steel wire for direct-immersion solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons prior to their determination by GC-FID, *Microchim. Acta* 185 (2018) 341 .

[88] M. Krawczyk, E. Stanisz, Silver nanoparticles as a solid sorbent in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for the atomic absorption spectrometric determination of mercury in water samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 2353-2358.

[89] T. M. Li, Z. A. Lin, L. Zhang, G. Chen, Controllable preferential-etching synthesis of ZnO nanotube arrays on SiO₂ substrate for solid-phase microextraction, *Analyst*. 135 (2010) 2694-2699.

[90] Z. Shanshan, J. Panxia, W. Ziyi, W. Xuemei, D. Xinzhen, Preparation of phenyl-modified silica nanoflakes fibers and the solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chin. J. Chromatogr.* 36 (2018) 100-106.

[91] Y. Moliner-Martinez, Y. Vitta, H. Prima-García, R. A. González-Fuenzalida, A. Ribera, P. Campíns-Falcó, E. Coronado, Silica supported Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction and magnetic in-tube solid-phase microextraction: application to organophosphorous compounds microextraction techniques, *Anal. Bioanal. Chem.* 406 (2014) 2211-2215.

[92] J. Feng, M. Sun, Y. Bu, C. Luo, Development of a cheap and accessible carbon fibers-in-poly (ether ether ketone) tube with high stability for online in-tube solid-phase microextraction, *Talanta*. 148 (2016) 313-320.

[93] S. Y. Li, I. Petrikovics, Development of magnetic carbon nanotubes for dispersive micro solid phase extraction of the cyanide metabolite, 2-aminothiazoline-4-carboxylic acid, in biological samples, *J. Chromatogr. B* 1109 (2019) 67-75.

[94] K. M. Dimpe, L. Nyaba, C. Magoda, J. Ngila, P. N. Nomngongo, Synthesis, modification, characterization and application of AC@Fe₂O₃@MnO₂ composite for ultrasound assisted dispersive solid phase microextraction of refractory metals in environmental samples, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 169-176.

[95] S. Chen, X. Zhan, D. Lu, C. Liu, L. Zhu, Speciation analysis of inorganic arsenic in natural water by carbon nanofibers separation and inductively coupled plasma mass spectrometry determination, *Anal. Chim. Acta* 634 (2009) 192-196.

-
- [96] F. Zarea, M. Ghaedia, A. Daneshfar, The headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples using modified silica fiber by self-assembled gold nanoparticles, *Anal. Methods* 7 (2015) 8086-8093.
- [97] B. Parodi, A. Londonio, G. Polla, M. Savio, P. Smichowski, On-line flow injection solid phase extraction using oxidised carbon nanotubes as the substrate for cold vapour-atomic absorption determination of Hg(II) in different kinds of water, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 880-885.
- [98] N. Tavakkoli, S. Habibollahi, S. A. Tehrani, Separation and preconcentration of Arsenic(III) ions from aqueous media by adsorption on MWCNTs, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3682-S3686.
- [99] M. Krawczyk, M. Jeszka-Skowron, Multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction for the sequential determination of cadmium and lead in water samples, *Microchem. J.* 126 (2016) 296.
- [100] X. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, H. Zhang, M. Liu, Oxidized multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase microextraction fiber for determination of phenols in aqueous samples, *J. Chromatogr. A* 1165 (2007) 10-17.
- [101] M. Ghorbani, M. Esmaelina, M. Aghamohammadhasan, H. Akhlaghi, O. Seyedin, Z. A. Azari, Preconcentration and Determination Of Fluoxetine and Norfluoxetine in Biological and Water Samples with β -cyclodextrin Multi-walled Carbon Nanotubes as a Suitable Hollow Fiber Solid phase Microextraction Sorbent and High Performance Liquid Chromatography, *J. Anal. Chem.* 74 (2019) 540-549.
- [102] H. Shir Khanloo, K. Merchant, M. D. Mobarake, Ultrasound-assisted Solid-liquid Trap Phase Extraction based on Functionalized Multi Wall Carbon Nanotubes for Preconcentration and Separation of Nickel in Petrochemical Waste Water, *J. Anal. Chem.* 74 (2019) 865-876.
- [103] Z. A. AL-Othman, E. Yilmaz, M. A. Habila, I. H. Alsohaimi, A. M. Aldawsari, N.M. AL-Harbi, M. Soylak, Triethylenetetramine modified multiwalled carbon nanotubes for the efficient preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) before FAAS detection, *RSC Adv.* 5 (2015) 106905-106911.
- [104] M. A. Karimi, S. Z. Mohammadi, A. Hatefi-Mehrjardi, A. Mohadesi, J. Yarahmadi, A new sorbent based on MWCNTs modification for separation/preconcentration of trace amounts of Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) and their determination by flame atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Sci. Technol.* (2015) 6-25.
- [105] 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.
- [106] H. R. Nodeh, W. A. Wan 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. Res.* 23 (2016) 9759-9773.
- [107] B. Feist, M. Pilch, J. Nycz, Graphene oxide chemically modified with 5-amino-1,10-phenanthroline as sorbent for separation and preconcentration of trace amount of lead(II), *Microchim. Acta* 186 (2019) 91.
- [108] 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.
- [109] S. Nazaril, A. Mehril, A.S. Hassannia, Fe₃O₄-modified graphene oxide as a sorbent for sequential magnetic solid phase extraction and dispersive liquid phase microextraction of thallium, *Microchim. Acta* 184 (2017) 3239-3246.

-
- [110] 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. Inter.* 6 (2014) 20144-20153.
- [111] L. Cheng, S. Pan, C. Ding, J. He, C. Wang, Dispersive solid-phase microextraction with graphene oxide based molecularly imprinted polymers for determining bis(2-ethylhexyl) phthalate in environmental water, *J. Chromatogr. A* 1511 (2017) 85-91.
- [112] J. Namieśnik, A. Rabajczyk, Speciation Analysis of Chromium in Environmental Samples, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 327-377.
- [113] World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality. Dostępne z: http://www.unicef.org/cholera/Chapter_4_prevention/01_WHO_Guidelines_for_drinking_water_quality.pdf 18.12.2020 r.
- [114] A. Pechova, L. Pavlata, Chromium as an essential nutrient: a review, *Vet. Med.*, 52 (2007) 1-18.
- [115] R. Rakhunde, L. Deshpande, H. D. Juneja, Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 776-810.
- [116] B. Vincent, Is the pharmacological mode of action of chromium(III) as a second messenger?, *Biol. Trace Elem. Res.*, 166 (2015) 7-12.
- [117] M. Bissen, F. H. Frimmel, Arsenic - a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility, *Acta hydrochim. hydrobiol.* 31 (2003) 9-18.
- [118] K. Majewska-Nowak, J. Dziubek, Chemiczne i elektrochemiczne strącanie arsenu występującego w wysokich stężeniach w ściekach z przemysłu metali kolorowych. Conference Eko-Dok IV. Szklarska Poręba (2012).
- [119] M. Marcinkowska, D. Barańkiewicz, Multielemental speciation analysis by advanced hyphenated technique - HPLC/ICP-MS: A review, *Talanta* 161 (2016) 177-204.
- [120] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V. Pratap Singh, S. M. Prasad, Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112 (2015) 247-270.
- [121] A. Kot, J. Namieśnik, The role of speciation in analytical chemistry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 19 (2000) 69-79.
- [122] J. Palucha, J. Kozak, M. Wieczorek, M. Kozak, J. Kochana, K. Widurek, M. Konieczna, P. Kościelniak, Novel approach to two-component speciation analysis. Spectrophotometric flow-based determinations of Fe(II)/Fe(III) and Cr(III)/Cr(VI), *Talanta* 171 (2017) 275-282.
- [123] X. Y. Zhu, Y. Deng, P. C. Li, D. X. Yuan, J. Ma, Automated syringe-pump-based flow-batch analysis for spectrophotometric determination of trace hexavalent chromium in water samples *Microchem. J.* 145 (2019) 1135-1142.
- [124] S. C. Yang, L. Q. Chen, Z. R. Lei, K. Hu, X. D. Wen, Investigation of media influence on the non-aqueous phase hydride generation-atomic fluorescence spectrometric determination of arsenic *Microchem. J.* 146 (2019) 771-775.
- [125] C. Cerveira, D. Pozebon, D. P. de Moraes, J. C. S. de Fraga, Speciation of inorganic arsenic in rice using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS), *Anal. Methods* 7 (2015) 4528-4534.
- [126] S. L. C. Ferreira, W. N. L. dos Santos, I.F. dos Santos, M. M. S. Junior, L. O. B. Silva, U. A. Barbosa, F. A. de Santana, A. F. D. Queiroz Strategies of sample preparation for speciation analysis of inorganic antimony using hydride generation atomic spectrometry *Microchem. J.* 114 (2014) 22-31.
- [127] M. Pettine, T. J. McDonald, M. Sohn, G. A. K. Anquandah, R. Zboril, V. K. Sharma, A critical review of selenium analysis in natural water samples *Trends Environ. Anal. Chem.* 5 (2015) 1-7.

-
- [128] C. Zheng, Y. Li, Y. He, Q. Ma, X. Hou, Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: Potential application to mercury speciation in water, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 20 (2005) 746-750.
- [129] S. N. Ronkart, V. Laurent, P. Carbonnelle, N. Mabon, A. Copin, J. P. Barthélemy, Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAAV, DMAAV and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS, *Chemosphere* 66 (2007) 738-745.
- [130] J. Kösters, R. A. Diaz-Bone, B. Planer-Friedrich, B. Rothweiler, A. V. Hirnera, Identification of organic arsenic, tin, antimony and tellurium compounds in environmental samples by GC-MS, *J. Mol. Struct.* 661-662 (2003) 347-356.
- [131] Markiewicz B., Komorowicz I., Sajnog A., Belter M., Baralkiewicz D., Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS - technique establishing metrological traceability: A review since 2000, *Talanta* 132 (2015) 814-828.
- [132] 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 microcolumn solid phase extraction and ICP-MS, *Talanta* 131 (2015) 266-272.
- [133] X. Z. Cheng, X. F. Sun, C. J. Hu, C. Chang, Arsenic Speciation Analysis in Environmental Water by HG-AFS after Solid-Phase Extraction Using Multiwalled Carbon Nanotubes, *Adv. Mat. Res.* 113-116 (2010) 76-80.
- [134] Q. Zhu, L. Zhao, D. Sheng, Y. Chen, X. Hu, H. Lian, L. Mao, X. Cui, Speciation analysis of chromium by carboxylic group functionalized mesoporous silica with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta* 195 (2019) 173-180.
- [135] S. Saidi, M. Majd, Polyaniline-functionalized magnetic graphene oxide for dispersive solid-phase extraction of Cr(VI) from environmental waters followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Iran. Chem. Soc.* 14 (2017) 1195-1206.
- [136] E. Margui', R. Van Grieken, C. Fonta'S, M. Hidalgo, I. Queralt, Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques, *Appl. Spectrosc. Rev.* 45 (2010) 179-205.
- [137] M. Moradi, Y. Yamini, J. Kakehmam, K. Ahmadi, A review in the sample preparation of aqueous solutions combined with X-ray fluorescence detection, *J. Iran. Chem. Soc.* 12 (2015) 831-838.
- [138] G. Zhang, X. Hu, H. Ma, A gel sample preparation method for the analysis of zinc concentrates by WD-XRF, *Mineral Eng.* 22 (2009) 348-351.
- [139] L. P. Eksperiandova A. B. Blank Y. N. Makarovskaya, Analysis of waste water by x-ray fluorescence spectrometry, *X Ray Spectrom.* 31 (2002) 259-263.
- [140] N. Zhang, T. Li, Z. Meng, C. Wang, L. Ke, Y. Feng, X-ray fluorescence spectrometry analysis for minerals with agarose gel for sample preparation, *Microchem. J.* 91 (2009) 59-62
- [141] R. M. Rousseau, Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results, *Rigaku J.* 18 (2001) 33-47.
- [142] I. De La Calle, N. Cabaleiro, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho, Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review, *Spectrochim. Acta B* 90 (2013) 23-54.
- [143] S. Kunimura, J. Kawai, Trace Elemental Analysis of Commercial Bottled Drinking Water by a Portable Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer, *J. Anal. Sci.* 23 (2007) 1185-1188.
- [144] M. Dogan, M. Soylak, Determination of some trace elements in mineral spring waters by total reflection x-ray fluorescence spectrometry (TXRF), *J. Trace Microprobe Tech.* 20 (2002) 261-268.

-
- [145] H. Miesbauer, Multielement determination in sediments, pore water and river water of Upper Austrian rivers by total-reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta B* 52 (1997) 1003-1007.
- [146] E. Marguía, B. Zawisza, R. Sitko, Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry, *Trac-Trend Anal. Chem.* 53 (2014) 73-83.
- [147] R. Van Grieken, Preconcentration methods for the analysis of water by x-ray spectrometric techniques, *Anal. Chim. Acta* 143 (1982) 3-34.
- [148] A. Turner, A. Taylor, On site determination of trace metals in estuarine sediments by field-portable-XRF, *Talanta* 190 (2018) 498-506.
- [149] B. Zawisza, R. Sitko, Determination of trace elements in suspensions and filtrates of drinking and surface water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 1600-1604.
- [150] L. S.G Teixeira, R. B.S. Rocha, E. V. Sobrinho, P. R.B., Guimarães, L. A.M. Pontes, J. S.R Teixeira, Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper. *Talanta* 72 (2007) 1073-1076.
- [151] T. C. Miller, G. J. Harvilla, Nanodroplets: A new method for dried spot preparation and analysis, *X-Ray Spectrom.* 33 (2004) 101-106.
- [152] D. D. Link, H. M. Kingston, G. J. Havrilla, L. P. Colletti, Development of Microwave-Assisted Drying Methods for Sample Preparation for Dried Spot Micro-X-ray Fluorescence Analysis, *Anal. Chem.* 74 (2002) 1165-1170.
- [153] M. Czuban, S. Blasig, L. Schomburgn, Analysis of selenium status from dried blood spots by total-reflection X-ray fluorescence analysis, *Perspect. Sci.* 3 (2015) 32-33.
- [154] S. Dhara, K. Sanyal, S. Paul, N. L. Misra, A direct and safe method for plutonium determination using total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *J. Anal. At Spectrom.* 34 (2019) 366-374.
- [155] N.V. Alov, K.V. Oskolok, Formation of binary and ternary metal deposits on glass-ceramic carbon electrode surfaces: electron-probe X-ray microanalysis, total-reflection X-ray fluorescence analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy study, *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 735-740.
- [156] A. Ritschel, P. Wobrauschek, E. Chinea, F. Grass, Ch. Fabjan, An electrochemical enrichment procedure for the determination of heavy metals by total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 54 (1999) 1449-1454.
- [157] S. Griesel, U. Reus, A. Prange, Electro-deposition as a sample preparation technique for total-reflection X-ray fluorescence analysis, *Spectrochim. Acta B* 56 (2001) 2107-2115.
- [158] B. Zawisza, R. Sitko, Determination of Te, Bi, Ni, Sb and Au by X-ray fluorescence spectrometry following electroenrichment on a copper cathode, *Spectrochim. Acta B Atom Spectros.* 62 (2007) 1147-1152.
- [159] Q. Li, H. Zheng, Z. Zhu, Z. Tang, Electrodeposition as a Preconcentration and Sample Preparation Technique for Trace Selenium and Tellurium Determination by X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Anal. Let.* 47 (2014) 843-854.
- [160] B. Zawisza, R. Sitko, Micro-electrodeposition in the presence of ionic liquid for the preconcentration of trace amounts of Fe, Co, Ni and Zn from aqueous samples, *Spectrochim. Acta Part B* 82 (2013) 60-64.
- [161] R. Van Grieken, Preconcentration methods for the analysis of water by x-ray spectrometric techniques, *Anal. Chim. Acta* 143 (1982) 3-34.
- [162] O. W. Lau, S. Y. Ho, Simultaneous determination of traces of iron, cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino-1,4-bis(dithiocarbamate) complexes, *Anal. Chim. Acta* 280 (1993) 269-277.

-
- [163] F. L. Melquiades, P. S. Parreira, M. J. Yabe, M. Z. Corazza, R. Funfas, C. R. Appoloni, Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system, *Talanta* 73 (2007) 121-126.
- [164] V. P. Gordeeva, M. A. Statkus, G. I. Tsysin, Y. A. Zolotov, X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters, *Talanta* 61 (2003) 315-329.
- [165] S. Taguchi, M. Asaoka, E. Hirokami, N. Hata, H. Kuramitz, T. Kawakami, R. Miyatake, A simple and rapid method for simultaneous pre-concentration of eight trace-heavy-metals in water using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and yttrium for X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Methods* 7 (2015) 6545-6551.
- [166] T. D. Hettipathirana, L. H. Smith, K. Norrish, Simultaneous determination of low parts-per-billion level Pb and As in waters using energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 298-306.
- [167] Y. Z. Pen, G. M. Huan, G. X. Yuan, Y. LI, Z. B. Gong, Rapid Analysis of Heavy Metals in Coastal Seawater Using Preconcentration with Precipitation/Co-precipitation on Membrane and Detection with X-Ray Fluorescence, *Chinese J. Anal. Chem.* 40 (2012) 877-882.
- [168] S. Savvin, A. Mikhailova, V. Kuznetsov, V. Savvina, Chemofiltration - new way of analytical concentration, *Anal. Sci.*, 11 (1995) p. 327.
- [169] I. E. De Vito, R. A. Olsina, A. N. Masi, Preconcentration and elimination of matrix effects in XRF determinations of rare earth elements by preparing a thin film through chemofiltration, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 275-278.
- [170] I. E. De Vito, R. A. Olsina, A. N. Masi, Enrichment method for trace amounts of rare earth elements using chemofiltration and XRF determination, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 392-396.
- [171] A. Takahashi, S. Igarashi, Y. Ueki, H. Yamaguchi, X-ray fluorescence analysis of trace metal ions following a preconcentration of metal-diethyldithiocarbamate complexes by homogeneous liquid-liquid extraction, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 607-610
- [172] S. Igarashi, A. Takahashi, Y. Ueki, H. Yamaguchi, Homogeneous liquid-liquid extraction followed by X-ray fluorescence spectrometry of a microdroplet on filter-paper for the simultaneous determination of small amounts of metals, *Analyst.* 125 (2000) 797-798.
- [173] F. L. Melquiades, P. S. Parreira, M. J. Yabe, M. Z. Corazza, R. Funfas, C. R. Appoloni, Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system, *Talanta* 73 (2007) 121-126.
- [174] F. L. Melquiades, P. S. Parreira, C. R. Appoloni, W. D. Silva, F. Lopes, Quantification of metals in river water using a portable EDXRF system, *Appl. Radiat. Isot.* 69 (2011) 327-333.
- [175] T. D. Rathoda, M. Tiwaria, S. Maitya, S. K. Sahoo, G. G. Panditab, Multi-element detection in sea water using preconcentration procedure and EDXRF technique, *Appl. Radiat. Isot.* 135 (2018) 57-60.
- [176] R. Sitko, K. Kocot, B. Zawisza, B. Feist, K. Pytlakowska, Liquid-phase microextraction as an attractive tool for multielement trace analysis in combination with X-ray fluorescence spectrometry: an example of simultaneous determination of Fe, Co, Zn, Ga, Se and Pb in water samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 1979-1985.
- [177] K. Kocot, B. Zawisza, R. Sitko, Dispersive liquid-liquid microextraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 73 (2012) 79-83.

-
- [178] O. N. Almeida, F. H. M. Luzardo, F. A. C. Amorim, F. G. Velasco, L. N. González, Use of fiberglass support in the application of dried-spot technique with dispersion liquid-liquid microextraction for the determination of Co, Cr, Cu, Ni and Pb by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 150 (2018) 92-98.
- [179] Z. Bahadira, V. N. Bulut, M. Hidalgo, M. Soylak, E. Marguí, Cr speciation in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 115 (2016) 46-51.
- [180] K. V. Oskolok, O. V. Monogarova, N. V. Alov, Determination of Mercury(II) in Drinking Water by Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry and Liquid-Liquid Microextraction, *Envi. Let.* 51 (2018) 2457-2467.
- [181] E. Margui, M. Sague, I. Queralt, M. Hidalgo, Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for the determination of low amounts of inorganic antimony, *Anal. Chim. Acta* 786 (2013) 8-15.
- [182] V. Kumar, S. S. Dhara, N. L. Mishra, Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of ultra-trace uranium in natural water samples using a dispersive liquid-liquid micro-extraction method, *J. Anal. At Spectrom.* 35 (2020) 1632-1640.
- [183] Y. Yamini, N. Amiri, M. Karimi, Determination of trace elements in natural water using X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with powdered silica gel, *X-Ray Spectr.* 38 (2009) 474-478.
- [184] N. Nagata, P. G. Peralta-Zamora, L. T. Kubota, M. I. M. S. Bueno, Extraction Properties of Modified Silica Gel for Metal Analysis by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, *Anal. Let.* 33 (2000) 2005-2020.
- [185] M. Alcalde-Molina, J. Ruiz-Jimenez, M.D. Luque de Castro, Automated determination of mercury and arsenic in extracts from ancient papers by integration of solid-phase extraction and energy dispersive X-ray fluorescence detection using a lab-on-valve system, *Anal. Chim. Acta* 652 (2009) 148-153.
- [186] V. A. Lemos, M. S. Santos, E. S. Santos, M. J. S. Santos, W. N. L dos Santos, A.S. Souza, D.S. de Jesus, C.F. Das Viergens, M.S. Carvalho, N. Oleszczuk, M. G. R. Vale, B. Welz, S. L. C. Ferreira, Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal preconcentration-a review, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 4-12.
- [187] Z. Li, J. Li, Y. Wang, Y. Wei, Synthesis and application of surface-imprinted activated carbon sorbent for solid-phase extraction and determination of copper(II), *Spectrochim. Acta. A* 117 (2014) 422-427.
- [188] R. Sitko, M. Musielak, B. Zawisza, E. Talik, A. Gagor, Graphene oxide/cellulose membranes in adsorption of divalent metal ions, *RSC Advances*, 6 (2016) 96595-96605.
- [189] M. Musielak, A. Gagor, B. Zawisza, E. Talik, R. Sitko, Graphene oxide/carbon nanotubes membranes for highly efficient removal of metals ions from water, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 28582-28590.
- [190] A. Baranik, A. Gagor, I. Queralt, E. Margui, R. Sitko, B. Zawisza, Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminum oxide supported on graphene oxide, *Talanta* 185 (2018) 264-274.
- [191] A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, I. Queralt, E. Margui, 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.
- [192] 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.

-
- [193] A. Baranik, A. Gagor, I. Queralt, E. Margui, 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.
- [194] K. Kocot, R. Leardi, B. Walczak, R. Sitko, Determination and speciation of trace and ultratrace 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.
- [195] P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, R. Sitko, Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino-silanes, *Microchimica Acta* 185 (2018) 117-185.
- [196] 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.
- [197] R. Skorek, E. Turek, B. Zawisza, E. Marguí, I. Queralt, M. Stempin, P. Kucharski, R. Sitko, Determination of selenium by X-ray fluorescence spectrometry using dispersive solid-phase microextraction with multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1688-1693.
- [198] K. Pytlakowska, K. Kocot, B. Hachuła, M. Pilch, R. Wrzalik, M. Zubko, Determination of heavy metal ions by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using reduced graphene oxide decorated with molybdenum disulfide as solid adsorbent, *Spectrochim. Acta B* 167 (2020) 105846.
- [199] A. Laza, E. Orozco, M. Fernández, B. Julio, R. Pedro, R. Aranda, Determination of arsenic (V) in cannabis oil by adsorption on multiwall carbon nanotubes thin film using XRF technique, *Microchem. J.* 158 (2020) 105265, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105265>.
- [200] P. R. Aranda, I. Llorens, E. Perino, I. DeVito, J. Raba, Removal of arsenic(V) ions from aqueous media by adsorption on multiwall carbon nanotubes thin film using XRF technique, *Environ. Nanotechnol. Monit.* (2016) 21-26.
- [201] 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.
- [202] W. Abe, S. Isaka, Y. Koike, K. Nakano, T. Fujita, T. Nakamura, X-ray Fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with an iminodiacetate extraction disk, *X-Ray Spectrom.* 35 (2006) 184-189.
- [203] E. Marguí, C. Fontàs, K. Van Meel, M. Hidalgo, I. Queralt, X-ray fluorescence trace metal analysis of environmental liquid sample after membrane preconcentration, *Spectrosc. Eur.* 20 (2008) 11-14.
- [204] X. Hou, H. L. Peters, Z. Yang, K. A. Wagner, J. D. Batchelor, M. M. Daniel B. T. Jones, Determination of trace metals in drinking water using solid-phase extraction disks and X-ray fluorescence spectrometry. *Appl. Spectros.* 57 (2003) 338-342.
- [205] W. Abe, S. Isaka, Y. Koike, K. Nakano, K. Fujita, T. Nakamura, X-ray fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with an iminodiacetate extraction disk, *X-Ray Spectrom.* 35 (2006) 184-189.
- [206] M. Pouzar, T. Černohorský, A. Krejčová, Determination of metals in drinking, surface and waste water by XRF spectrometry after preconcentration of the sample on the ion-exchange filter, *Chem. Anal.* 48 (2003) 55-59 .
- [207] R. Sitko, B. Zawisza, Z. Mzyk, Chemofiltration of mercury water samples through zinc sulfide layer and determination by wavelength-dispersive X-ray fluorescence, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 13-18.

-
- [208] E. Marguí, M. Hidalgo, I. Queralt, K. Van Meel, C. Fontàs, Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks, *Spectrochim. Acta B* 67 (2012) 17-23.
- [209] C. Fontàs, I. Queralt, M. Hidalgo, Novel and selective procedure for Cr(VI) determination by X-ray fluorescence analysis after membrane concentration, *Spectrochim. Acta B* 61 (2006) 407-413.
- [210] E. Marguí, C. Fontàs, K. V. Meel, R. V. Grieken, I. Queralt, M. Hidalgo, High-Energy Polarized-Beam Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis Combined with Activated Thin Layers for Cadmium Determination at Trace Levels in Complex Environmental Liquid Samples, *Anal. Chem.* 80 (2008) 2357-2364.
- [211] E. Margui, C. Fontas, K. Van Meel, M. Hidalgo, I. Queralt, XRF trace metal analysis of environmental liquid samples after membrane preconcentration, *Spectros. Eur.* 20 (2008) 18-21.
- [212] C. Fontas, E. Margui, M. Hidalgo, I. Queral, Improvement approaches for the determination of Cr(VI), Cd(II), Pd(II) and Pt(IV) contained in aqueous samples by conventional XRF instrumentation, *X-Ray Spectrom.* 38 (2009) 9-17.
- [213] K. Van Meel, C. Fontas, R. Van Grieken, I. Queralt, M. Hidalgo, E. Margui, Application of high-energy polarised beam energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry to cadmium determination in saline solutions, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 23 (2008) 1034-1037.
- [214] P. E. Koulouridakis, N. G. Kallithrakas-Kontos, Selective mercury determination after membrane complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis, *Anal. Chem.* 76 (2004) 4315-4319.
- [215] V. Hatzistavros, P. Koulouridakis, N. G. Kallithrakas-Kontos, Complexing membrane for uranium detection by total reflection X-ray fluorescence, *Anal. Sci.* 21 (2005) 823-826.
- [216] N. Kallithrakas-Kontos, TXRF heavy metal analysis after immobilization as PAN complexes. *X-Ray Spectrom.* 33 (2004) 12-15.
- [217] N. Kallithrakas-Kontos, V. Hatzistavros, TXRF cation analysis by anionic membrane collection. *X-Ray Spectrom.* 38 (2009) 229-233.
- [218] N. Kallithrakas-Kontos, P. Koulouridakis, V. Hatzistavros, I. N. Aretaki, Chromium speciation by TXRF analysis, *X-Ray Spectrom.* 38 (2009) 152-156.
- [219] J. Sherman, Theoretical Derivation of Fluorescent X-ray Intensities from Mixtures, *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 283-306.
- [220] R. Sitko, Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than 'infinite thickness': Difficulties and possibilities, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 1161-1172.
- [221] A. Markowicz, R. E. Van Grieken, Quantification in XRF analysis of intermediate thickness samples, w: *Handbook of X-Ray Spectrometry*, red.: R. Van Grieken, A. Markowicz, (2002) str. 407-431.
- [222] B. A. R. Vrebos, X-Ray Detectors and XRF Detection Channels, w: *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, red.: B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, (2006) str. 358-363.
- [223] R. Sitko, B. Zawisza, Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry, w: *X-Ray Spectroscopy*, red.: S. K. Sharma, (2012) str. 138-144, 147-148.
- [224] F. Scholze, X-Ray Detectors and XRF Detection Channels, w: *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, red.: B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, (2006) str. 199-203.
- [225] M. Łach, Adsorpcja jonów metali na filtrach zmodyfikowanych grupami tiolowymi, praca magisterska, 2015.

-
- [226] P. Kucharzyk, Zastosowanie membran modyfikowanych grupami aminowymi w sorpcji jonów metali ciężkich, praca magisterska, 2015.
- [227] E. Łukojko, modyfikowane membrany celulozowe w adsorpcji wybranych jonów toksycznych, praca magisterska, 2016.
- [228] E. Lukojko, E. Talik, A. Gagor, R. Sitko, Highly selective determination of ultratrace inorganic arsenic species using novel functionalized miniaturized membranes, *Anal. Chim. Acta* 1008 (2018) 57-65.
- [229] E. Jamroz, K. Kocot, B. Zawisza, E. Talik, A. Gagor, R. Sitko, A green analytical method for ultratrace determination of hexavalent chromium ions based on micro-solid phase extraction using amino-silanized cellulose membranes, *Microchem. J.* 149 (2019) 104060.
- [230] I. Ab Rahman, V. Padavettan, Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites - A Review, *J. Nanomater.* (2012), doi:10.1155/2012/132424.
- [231] I. A. M. Ibrahim, A. A. F. Zikry, M. A. Sharaf, Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica, *J. Amer. Sci.* 6 (11) (2010) 985-989.
- [232] J. Wu, L. Ling, J. Xie, G. Ma, B. Wang, Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane: Experimental and theoretical study on the surface interaction, *Chem. Phys. Lett.* 591 (2014) 227-232.
- [233] B. Qiao, T. J. Wang, H. Gao, Y. Jin, High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 646-654
- [234] G. Sposito, On Points of Zero Charge, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2815-2819.
- [235] K. Bourikas, J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Potentiometric mass titrations: experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9441-9451.
- [236] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan, Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron Fiber diffraction, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14300-14306.
- [237] M. S. Kang, Y. J. Choi, H. J. Lee, S .H. Moon, Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes: I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol, *J. Colloid Interf. Sci.* 273 (2004) 523-532.
- [238] U. Farooq, M.T. Tweheyo, J. Sjoblom ,G. Oye, Surface characterization of model, outcrop, and reservoir samples in low salinity aqueous solutions, *J. Dispers. Sci. Technol.* 32 (2011) 519–531.
- [239] P. Nedeljko, M. Turel, A. Košak, A. Lobnik, A. Lobnik, Synthesis of hybrid thio-functionalized SiO₂ particles used for agametine determination, *J. Sol-Gel Sc. Technol.* 79 (2016) 487-496.
- [240] M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Deryło-Marczewska, R. B. Kozakevych, Silica nanocomposites based on silver nanoparticles-functionalization and pH effect, *Applied Nanosci.* 8 (2018) 7 1649-1668.
- [241] S. Zhang, Y. Zhang, J. Liu, Q. Xu, Hu. Xiao, X. Wang, H. Xu, J. Zhou, Thiol modified Fe₃O₄@SiO₂ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 30-38.
- [242] A. Penkova, J. M. Martínez Blanes, S. A. Cruz, M. A. Centeno, K. Hadjiivanov, J. A. Odriozola, Gold nanoparticles on silica monospheres modified by amino groups, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 530-534.
- [243] M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Deryło-Marczewska, R. B. Kozakevych, Silica nanocomposites based on silver nanoparticles-functionalization and pH effect, *Applied Nanoscience* 8 (2018) 7 1649-1668.

-
- [244] S. H. Araghia, M. H. Entezari, Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution, *Applied Surf. Sci.* 333 (2015) 68-77.
- [245] J. Ikhsan, S. Sulastri, E. Priyambodo, Phosphate and nitrate sorption by amine-modified silica as the study of slow release fertilizer, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1097 (2018) 012048
- [246] Visual Minteq 3.0 – program komputerowy symulujący obecność form jonów w wodzie w zależności od pH środowiska. <https://vminteq.lwr.kth.se/download/>. Dostęp: 06.05.2020r.
- [247] E. Boyaci, A. Çair, T. Shahwan, A.E. Eroğlu, Synthesis, characterization and application of a novel mercapto- and amine-bifunctionalized silica for speciation/sorption of inorganic arsenic prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination, *Talanta* 85 (2011) 1517-1525.
- [248] G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, fourth ed., W.H. Freeman and Company, New York, USA, 2010, pp. 156-162.
- [249] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, fourth ed., Pearson Education Limited, Harlow, England, (2012) 234-236.
- [250] C. Huang, W. Xie, X. Liu, J. Zhang, H. Xu, X. Li, Z. Liu, Highly sensitive method for speciation of inorganic selenium in environmental water by using mercapto-silica-FeO₄ nanoparticles and ICP-MS, *Anal. Methods* 4 (2012) 3824-3829.
- [251] W. Chen, X. Zhang, M. Mamadiev, C. Zhao, Z. Wang, H. Xu, Synthesis of interstratified graphene/montmorillonite composite material through organics-pillared, delamination and co-stacking and its application in hexavalent chromium removal from aqueous solution, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 521-533.
- [252] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [253] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295.
- [254] I. Langmuir, Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [255] P. W. Atkins, *Chemia fizyczna*, Wyd. PWN, Warszawa 2001, s. 826-834.
- [256] H. M. F. Freundlich, Uber die Adsorption in Lasugen, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.
- [257] O. Hamdaouia, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *J. Hazardous Materials* 147 (2007) 381-394.
- [258] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J.W. Lee, I.-C. Hwang, K.S. Kim, Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal, *ACS Nano* 4 (2010) 3979-3986.
- [259] X. Luo, C. Wang, S. Luo, R. Dong, X. Tu, G. Zeng, Adsorption of As(III) and As(V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide-MnO₂ nanocomposites, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 45-52.
- [260] R. Sharma, N. Singh, A. Gupta, S. Tiwari, S.K. Tiwari, S., R. Dhakate, Electrospun chitosan-polyvinyl alcohol composite nanofibers loaded with cerium for efficient removal of arsenic from contaminated water, *J. Mater. Chem.* 2 (2014) 16669-16677.
- [261] V. V. T. Padil, J. Filip, K.I. Suresh, S. Waclawek, M. Cernik, Electrospun membrane composed of poly[acrylonitrile-co-(methyl acrylate)-co-(itaconic acid)] terpolymer and ZVI nanoparticles and its application for the removal of arsenic from water, *RSC Adv* 6 (2016) 110288-110300.

-
- [262] J. Shi, Z. Zhao, J. Zhou, T. Sun, Z. Liang, Enhanced adsorption of As(III) on chemically modified activated carbon fibers, *Appl. Water Sci.* (2019) 9-41.
- [263] Y. Babae, C. N Mulligan, Md S. Rahaman, Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions through adsorption by Fe/Cu nanoparticles, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018) 63-71.
- [264] M. S. Jagirani, A. Balouch, S. A. Mahesar, A. Kumar, Abdullah, F. A. Mustafai, M. I. Bhangar, Preparation of novel arsenic-imprinted polymer for the selective extraction and enhanced adsorption of toxic As³⁺ ions from the aqueous environment, *Polymer Bulletin* (2019) 1–19.
- [265] D. Liu, S. Deng, A. Maimaiti, B. Wang, J. Huang, Y. Wang, G. Yu, As(III) and As(V) adsorption on nanocomposite of hydrated zirconium oxide coated carbon nanotubes, *J. Colloid Interf. Sci.*, 511 (2018) 277-284.
- [266] S. Martinez-Vargas, A. I. Martínez, E. E. Hernández-Beteta, O. F. Mijangos-Ricardez, V. Vázquez-Hipólito, C. Patiño-Carachure, J. López-Luna, As(III) and As(V) adsorption on manganese ferrite nanoparticles, *J. Mol. Struct.* 1154 (2018) 524-534.
- [267] T. S. Munonde, N. W. Maxakato, P. N. Nomngongo, Preconcentration and speciation of chromium species using ICPOES after ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction with an amino-modified magnetic nanocomposite prepared from Fe₃O₄, MnO₂ and Al₂O₃, *Microchim. Acta* 184 (2017) 1223-1232.
- [268] S. A. Idris, K. Alotaibi, T. A. Peshkur, P. Anderson, L. P. Gibson, Preconcentration and selective extraction of chromium species in water samples using amino modified mesoporous silica, *J. Colloid Interf. Sci.* 386 (2012) 344-349.
- [269] M. Rezvani, A. A. Asgharinezhad, H. Ebrahimzadeh, N. Shekari, A polyaniline-magnetite nanocomposite as an anion exchange sorbent for solid-phase extraction of chromium(VI) ions, *Microchim. Acta* 181 (2014) 1887-1895.
- [270] H. Shir Khanloo, A. Khaligh, F. Golbabaei, Z. Sadeghi, A. Vahid, A. Rashidi, On-line micro column preconcentration system based on amino bimodal mesoporous silica nanoparticles as a novel adsorbent for removal and speciation of chromium(III, VI) in environmental samples, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* (2015) 13-47.
- [271] S. H. Araghi, M. H. Entezari, M. Chamsaz, Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Micropor. Mesopor. Mat.* 218 (2015) 101-111.
- [272] A. Islam, H. Ahmad, N. Zaidi, S. A. Kumar, graphene oxide decorated with triethylene-tetramine-modified magnetite for separation of chromium species prior to their sequential speciation and determination via FAAS, *Microchim. Acta* 183 (2016) 289-296.
- [273] H. Peng, N. Zhang, H. 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 microcolumn solid phase extraction and ICP-MS, *Talanta* 131 (2015) 266-272.
- [274] S. P. Tripathy, S. Subudhi, R. Acharya, R. Acharya, M. Das, K. Parida, Adsorptive removal of Cr(VI) onto UiO-66-NH₂ and its determination by radioanalytical techniques, *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 322 (2019) 983-992.
- [275] S. Wu, Y. Ge, Y. Wang, X. Chen, F. Li, H. Xuan, X. Li, Adsorption of Cr(VI) on nano UiO-66-NH₂ MOFs in water, *Environ. Technol. (UK)* 39 (2018) 1937-1948.
- [276] Q. Y. Zhu, L. Y. Zhao, D. Sheng, Y.-J. Chen, X. Hu, H.-Z. Lian, L. Mao, X.-B. Cui, Speciation analysis of chromium by carboxylic group functionalized mesoporous silica with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta* 195 (2019), 173-180.

-
- [277] W. Y. Wei, B. S. Zhao, M. He, B. B. Chen, B. Hu, Iminodiacetic acid functionalized magnetic nanoparticles for speciation of Cr(III) and Cr(VI) followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection, *RSC Adv.* 7 (2017) 8504-8511.
- [278] W. Cui, P. Li, Z. Wang, S. Zheng, Y. Zhang, Adsorption study of selenium ions from aqueous solutions using MgO nanosheets synthesized by ultrasonic method, *J. Hazardous Materials* 341 (2018) 268-276.
- [279] S. Li, N. Deng, Separation and preconcentration of Se(IV)/Se(VI) species by selective adsorption onto nanometer-sized titanium dioxide and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 374 (2002) 1341-1345.
- [280] P. Gurunathan, S. Hari, S. B. Suseela, R. Sankararajan, A. Mukannan, Production, characterization and effectiveness of cellulose acetate functionalized ZnO nanocomposite adsorbent for the removal of Se (VI) ions from aqueous media, *Environ. Sci. Pollut. R.* 26 (2019) 528-543.
- [281] A. J. Howarth, M. J. Katz, T. C. Wang, A. E. Platero-Prats, K.W. Chapman, J. T. Hupp, O. K. Farha, High efficiency adsorption and removal of selenate and selenite from water using metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 7488-7494.
- [282] Z. Lu, J. Yu, H. Zeng, Q. Liu, Polyamine-modified magnetic graphene oxide nanocomposite for enhanced selenium removal, *Sep. Sci. Technol.* 183 (2017) 249-257.
- [283] N. Chubar, M. Szlachta, Static and dynamic adsorptive removal of selenite and selenate by alkoxide-free sol-gel-generated Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide: effect of competing ions, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 885-896.
- [284] J. S. Yamani, A. W. Lounsbury, J. B. Zimmerman, Adsorption of selenite and selenate by nanocrystalline aluminum oxide, neat and impregnated in chitosan beads, *Water Res.* 50 (2015) 373-381.
- [285] R. Schmidt, D. Michna, Walidacja metod analitycznych, chemicznych i mikrobiologicznych, http://www.ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2007_017.pdf.
- [286] B. W. Wenclawiak, M. Koch, E. Hadjicostas (2004), *Quality Assurance In Analytical Chemistry- training and teaching*, Springer.
- [287] *Guidelines for Drinking-water Quality*, fourth edition, World Health Organization, 2011, http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/, dostęp: 23.12.2019.
- [288] J. Sondergaard, G. Asmund, M.M. Larsen, Trace elements determination in seawater by ICP-MS with on-line pre-concentration on a Chelex-100 column using a 'standard' instrument setup, *MethodsX* 2 (2015) 323-330.
- [289] I. Komorowicz, D. Barańkiewicz, Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry-Last decade review, *Talanta* 84 (2011) 247-261.
- [290] B. Staniszewski, P. Freimann, A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 1333-1337.
- [291] Z. Tahmasebi, S. S. H. Davarani, Selective and sensitive speciation analysis of Cr(VI) and Cr(III) at sub- $\mu\text{g L}^{-1}$ levels in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after electro membrane extraction, *Talanta* 161 (2016) 640-646.