

# **Zastosowanie materiałów typu SBA-15 do wzbogacania i oznaczania wybranych pierwiastków metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej**

Joanna Dobrzyńska

Streszczenie pracy doktorskiej

Szerokie zastosowanie technologiczne wielu pierwiastków śladowych prowadzi do szybkiego wzrostu ich zawartości w wielu składnikach ekosystemu. Wysokie ich zawartości w środowisku naturalnym mogą prowadzić do zaburzeń rozwojowych u roślin i zwierząt, jak również przyczyniają się do wystąpienia wielu chorób u ludzi. Z tego powodu konieczne jest kontrolowanie zawartości pierwiastków śladowych w poszczególnych składnikach ekosystemu. Zadanie to realizowane jest najczęściej dzięki wykorzystaniu technik spektroskopowych opartych na zjawisku absorpcji atomowej, ze szczególnym uwzględnieniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (GF AAS). Niskie zawartości wielu pierwiastków w próbkach rzeczywistych oraz występujące w technice GF AAS interferencje wynikające z obecności towarzyszącej analitom złożonej matrycy sprawiają, że konieczne staje się wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wydzielania/wzbogaceni analitu. Zadanie to może zostać osiągnięte dzięki zastosowaniu metod ekstrakcyjnych, a zwłaszcza ekstrakcji do fazy stałej (SPE) opartej na adsorpcji obecnych w fazie ciekłej jonów pierwiastków śladowych na powierzchni stałego sorbentu. Spośród szerokiego grona sorbentów wykorzystywanych w technice SPE na szczególną uwagę zasługują uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkooorganiczne typu SBA-15 cechujące się wysoką odpornością termiczną i hydrotermiczną, wąskim rozkładem wielkości porów, dużą powierzchnią właściwą oraz prostą metodyką syntezy, umożliwiającą wprowadzanie do struktury syntezowanych materiałów grup funkcyjnych wykazujących powinowactwo względem określonych pierwiastków śladowych.

Celem niniejszej pracy była synteza i charakterystyka fizykochemiczna krzemionkooorganicznych materiałów typu SBA-15 modyfikowanych za pomocą alkoksylanów zawierających grupy tiolowe i aminowe oraz ocena możliwości ich zastosowania do wydzielania i wzbogacania platyny, palladu, chromu, selenu i arsenu z próbek wodnych lub roztworów uzyskanych po mineralizacji próbek rzeczywistych różnego pochodzenia.

W ramach objętych tematem pracy badań dzięki wykorzystaniu metody zol-żel przeprowadzono jednoetapową syntezę materiałów typu SBA-15 modyfikowanych za pomocą 3-merkaptopropylotrimetoksylanu, N-[3-(trimetoksyl)propyl]-etylenodiaminy oraz aminopropylotrietoksylanu. Zsyntezowane materiały scharakteryzowano poprzez wyznaczenie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu oraz badania z wykorzystaniem technik XRD, XPS, SEM oraz TEM, co umożliwiło określenie wpływu ilości i rodzaju monomeru modyfikującego na parametry strukturalne oraz morfologię finalnych materiałów.

W celu określenia możliwości wykorzystania zsyntezowanych materiałów w procesach wzbogacania/wydzielania jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI) i As(V) z roztworów uzyskanych w wyniku kwasowej mineralizacji próbek środowiskowych przeprowadzono szereg badań modelowych. W szczególności wyznaczono wartości pH początkowego i równowagowego roztworu zapewniającego możliwie najwyższe wielkości adsorpcji badanych jonów na modyfikowanych SBA-15. Dzięki zebraniu widm XPS materiałów przed adsorpcją oraz po adsorpcji jonów badanych pierwiastków opisano sposób wiązania jonów Pt(IV), Cr(VI), Se(VI) oraz As(V) z powierzchnią zastosowanych modyfikowanych materiałów typu SBA-15. Badania wpływu czasu kontaktu fazy stałej z roztworem zawierającym adsorbowane jony na wielkość adsorpcji pozwoliły na określenie minimalnego czasu wymaganego do osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej w układach złożonych z syntezowanych materiałów SBA-15 oraz roztworów jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI) i As(V). Stwierdzono, że w układach adsorpcyjnych zawierających jony Cr(VI), Se(VI) oraz As(V) równowagi adsorpcyjne osiągnęte były znacznie szybciej aniżeli w przypadku zawiesin zawierających jony Pt(IV), Pt(II) i Pd(II). Czas wymagany do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej w przypadku jonów Cr(VI), Se(VI) oraz As(V) nie przekraczał 2 godzin, podczas gdy dla jonów Pt(IV), Pt(II) i Pd(II) był on najczęściej rzędu 24 godzin. Badania dotyczące wpływu stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) na wielkość adsorpcji Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI) i As(V) wykazały, że selektywność modyfikowanego SBA-15 w stosunku do adsorbowanych jonów uzależniona była od rodzaju alkoksylsilanu stosowanego do modyfikacji powierzchni. Najwyższą selektywnością w stosunku do jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI) cechował się materiał modyfikowany 3-merkaptopropylotrimetoksylsilanem, zaś w przypadku As(V) najwyższą selektywność stwierdzono dla SBA-15 modyfikowanego N-[3-(trimetoksylsilyl)propyl]-etylenodiaminą. Dzięki wyznaczeniu przebiegu izoterm adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI) i As(V) na powierzchni modyfikowanych SBA-15 określono pojemności adsorpcyjne zsyntezowanych materiałów oraz możliwość ich zastosowania w celach analitycznych do wydzielenia i wzbogacania pierwiastków śladowych z próbek rzeczywistych. Stwierdzono, że wszystkie badane materiały wykazywały bardzo wysokie pojemności adsorpcyjne w stosunku do adsorbowanych jonów. W przypadku platyny i palladu maksymalne pojemności adsorpcyjne wynosiły odpowiednio 230 mg/g oraz 285 mg/g, co stwarza możliwość praktycznej aplikacji modyfikowanych SBA-15 w układach projektowanych do odzyskiwania omawianych platynowców. Stwierdzono również, że w większości badanych układów adsorpcyjnych uzyskane wartości maksymalnych pojemności adsorpcyjnych wykazywały korelację z ilością grup funkcyjnych obecnych w strukturze stosowanych sorbentów. Badania desorpcji platyny, palladu, chromu, selenu i arsenu z powierzchni modyfikowanych SBA-15 do fazy ciekłej, którą stanowił kwas chlorowodorowy lub azotowy(V) pozwoliły stwierdzić, że dla większości badanych materiałów nie jest możliwe uzyskanie ilościowej desorpcji pierwiastków.

Uzyskane wyniki badań adsorpcyjnych pozwoliły na wytypowanie materiałów przeznaczonych do wzbogacania pierwiastków śladowych z próbek rzeczywistych. Do wzbogacania platyny i palladu zaproponowano materiały A2, zaś w przypadku arsenu - materiał L4.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano schemat postępowania analitycznego umożliwiającego oznaczenie platyny i palladu w próbkach geologicznych, biologicznych i środowiskowych obejmujący wspomagane promieniowaniem mikrofalowym roztwarzanie próbek w wodzie królewskiej, odparowanie nadmiaru kwasów użytych do roztwarzania, przeprowadzenie platyny i palladu w postaci kompleksów chlorkowych poprzez niewielki dodatek kwasu chlorowodorowego, adsorpcję jonów Pt(IV/II) i Pd(II) na powierzchni modyfikowanych SBA-15, oddzielenie sorbentu od fazy ciekłej na drodze sączenia, wysuszenie sorbentu do stałej masy oraz przygotowanie zawiesiny sorbentu w środowisku kwasu fluorowodorowego oraz PTFE, a następnie pomiar techniką GF AAS z dozowaniem zawiesiny. Opracowano również procedurę dedykowaną oznaczaniu śladowych stężeń arsenu w próbkach wodnych obejmującą etap wzbogacania jonów As(V) na modyfikowanych materiałach typu SBA-15, oddzielenie sorbentu od fazy ciekłej na drodze sączenia, wysuszenie sorbentu do stałej masy oraz oznaczanie arsenu techniką GF AAS w roztworze uzyskanym po jego desorpcji z SBA-15. Współczynnik wzbogacania podobnie jak dla poprzednich procedur wynosił 25.